

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Avaliação da utilização de diferentes materiais para diminuição da tendência de colagem  
de pelotas durante o processo de redução direta”

Autor: José Geraldo Pereira

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Fevereiro/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

José Geraldo Pereira

“Avaliação da utilização de diferentes materiais para diminuição da tendência de colagem  
de pelotas durante o processo de redução direta”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2012

Dedico esse trabalho a meus filhos, Ana, João, José, Luís e Pedro,  
à mãe dos meus filhos, Vicentina,  
a meus pais, José e Maria (em memória),  
a meus irmãos, João, Márcio e Flávio,  
a meus avós, João (em memória), Josélia (em memória), Otávio (em memória) e Maria,  
e à tia Eva.  
Eu o ofereço a Deus.

## Agradecimentos

Agradeço à Samarco Mineração S/A pela oportunidade de crescimento profissional.

Agradeço à Virgem Maria por sua poderosa intercessão e à Trindade Santa pelas bênçãos derramadas sobre a minha vida.

O zelo de Deus se manifesta através das pessoas e, por isso, eu agradeço a:

Luiz Fernando A. Castro pela orientação e ensino durante todo o período do curso e desenvolvimento do trabalho;

Thiago Marchesi Doelinger pelo incentivo e apoio constante e irrestrito;

Henrique Dias Gatti Turrer pelas orientações, revisões, discussões e disponibilidade;

Maurício Cota Fonseca e Maurício Marcos Otaviano pelas orientações e discussões;

Nemer Saib, Marcus Valeriano Peres Cancela, Ramiro Angulo Blacut, Adail Mendes, Fernando Boechat, Marcos V. S. Cavalcante, Renato Gonçalves, Oliver Ross e Luís Sfalsin pelo companheirismo, incentivo e apoio técnico, dia a dia;

Denilson Rodrigues Araújo pela oportunidade, incentivo e disponibilidade.

Flávio Lopes e Alyson Pereira pela oportunidade e incentivo;

Plínio Gomes Bueno, Anderson Lúcio, Clarissa Pereira, Douglas Soares Batista, Gustavo Barros pelo companheirismo e apoio;

Camila Fassarela Cassaro, Fernanda Fernandes, Glasiela Freire Ferreira, Herta Corradi, Ingrid Matos e Pietra Strutz pelo apoio logístico, a atenção e a disponibilidade;

Alaécio Meschiatti, João Luís Moreira, Grasiel Freire Ferreira, Sanderson Battestin Bernardes, Adilson Bernardo da Silva, Vinícius Perim e todos os técnicos e laboratoristas pela preparação das amostras e realização das análises físicas, químicas e metalúrgicas, com todo o zelo, profissionalismo e dedicação extra;

Ana Maria Bailon, Heidy Oliveira Ferreira e Priscila Belarmino pela preparação das amostras, acompanhamento das análises de microscopia eletrônica de varredura, organização dos dados e a interpretação dos resultados;

e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

## Sumário

<b>1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2 - Objetivos.....</b>	<b>3</b>
<b>3 – Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
3.1 – <i>Redução direta e o efeito da colagem.....</i>	4
3.2 – <i>Qualidade de pelotas para redução direta.....</i>	9
3.2.1 - Avaliação de sistemas de medição.....	11
3.2.2 - Análise microestrutural das pelotas.....	14
3.3 – <i>Influência do Ca e Mg na colagem.....</i>	15
3.4 – <i>Mecanismos de formação e crescimento do ferro fibroso.....</i>	20
3.5 - <i>O ferro fibroso e o inchamento.....</i>	27
3.6 – <i>Efeito da degradação das pelotas e a colagem.....</i>	30
3.7 – <i>Medidas industriais para minimização do efeito de colagem.....</i>	32
3.7 – <i>Materiais com características potenciais para minimização do efeito de colagem.....</i>	34
3.7.1 – Calcário calcítico.....	34
3.7.2 – Calcário dolomítico.....	34
3.7.3 – Serpentinó.....	35
3.7.4 – Olivina.....	35
3.7.5 – Talco.....	36
3.7.6 – Bauxita.....	36
3.7.7 – Bentonita.....	37
3.7.8 – Dunito.....	38
3.7.9 – Carbonato de magnésio.....	38
3.7.10 – Rejeito da concentração de itabirito.....	38
3.8 – <i>Prática da Samarco e alguns estudos.....</i>	39
<b>4 - Materiais e Métodos.....</b>	<b>43</b>
4.1 - <i>Materiais.....</i>	43
4.2 - <i>Metodologia.....</i>	44
4.2.1 – Preparação da amostra de pelota.....	45
4.2.2 – Preparação e aplicação da solução de recobrimento.....	46
4.2.3 – Simulação de manuseio de pelotas.....	48
4.2.4 - Ensaio de redução sob carga para avaliação do índice de colagem.....	49
4.2.5 - Análise microestrutural das pelotas.....	50
<b>5 – Resultados e discussão.....</b>	<b>52</b>
5.1 – <i>Caracterização dos insumos para recobrimento da pelota.....</i>	52
5.2 – <i>Ensaio de determinação do índice de colagem.....</i>	53
5.3 – <i>Análise microestrutural.....</i>	59
5.3.1 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de calcário calcítico.....	60
5.3.2 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de calcário dolomítico.....	66
5.3.3 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de serpentinito.....	73

5.3.4 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de talco .....	75
<b>6 – Conclusões .....</b>	<b>78</b>
<b>7 – Relevância dos resultados.....</b>	<b>80</b>
<b>8 – Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>81</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>82</b>

## Lista de figuras

FIGURA 3.1 – FLUXOGRAMA PROCESSO MIDREX, (MIDREX, 2002).....	4
FIGURA 3.2: A) FOTO DE BICOS INJETORES DE UM REATOR DE REDUÇÃO; B) AGLOMERADO DE PELOTAS PRÉ-REDUZIDAS, RETIRADO DOS BICOS INJETORES APÓS UMA PARADA DO REATOR PARA REFORMA (BUENO ET AL., 2010).....	8
FIGURA 3.3 – COMPONENTES DE VARIAÇÃO DE UM SISTEMA DE MEDIÇÃO (BELARMINO, 2011) .....	14
FIGURA 3.4 – GRÁFICO DE PARETO MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DOS FATORES ESTUDADOS (A: HEMATITA ESPECULAR, B: MGO, C: TEMPERATURA, D: BASICIDADE BINÁRIA E AS INTERAÇÕES ENTRE ELES) NO ÍNDICE DE COLAGEM (LOPES, 2004). .....	20
FIGURA 3.5 – CRESCIMENTO DE PRECIPITADOS DE FERRO FIBROSO, (WONG ET AL., 1999). .....	21
FIGURA 3.6 – VÁRIAS FORMAS DO FERRO FIBROSO NA SUPERFÍCIE DO MINÉRIO DE FERRO REDUZIDO (KOBAYASHI ET AL., 1985). .....	21
FIGURA 3.7 – ANÁLISE DE MEV COM AUMENTO DE 2000 VEZES, UTILIZANDO ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS, MOSTRANDO UMA ESTRUTURA FIBROSA CARCATERÍSTICA E PRESENÇA DE ESCÓRIA NAS ELIPSES, (LOPES, 2004). .....	26
FIGURA 3.8 – FORMAS DE PRECIPITADOS DE FERRO FIBROSO NO INTERIOR DO FERRO-ESPONJA DE ALTO ÍNDICE DE INCHAMENTO (PONTHEKANDATH, 2007).....	28
FIGURA 3.9 – EVOLUÇÃO CRESCIMENTO DE PRECIPITADOS DE FERRO FIBROSO (PONTHEKANDATH, 2007). .....	29
FIGURA 3.10 – MORFOLOGIA DOS PRECIPITADOS DE FERRO: A) CONES COM BASE LARGA E TOPO PONTIAGUDO; B) FIBRAS FINAS E ALONGADAS (SIMÕES ET AL, 2011).....	30
FIGURA 3.11 – MECANISMO DE DEGRADAÇÃO: A) DURANTE MANUSEIO E TRANSPORTE; B) DURANTE REDUÇÃO (BAILON ET AL, 2011).....	30
FIGURA 3.12 – INTENSIDADE DE UNIÃO ENTRE AS PARTES COLADAS, DA MENOR PARA A MAIOR (BAILON ET AL, 2011) .....	31
FIGURA 3.13: SISTEMA INDUSTRIAL DE ASPERSÃO DO RECOBRIMENTO COM CALCÁRIO E BENTONITA EM PELOTAS DE REDUÇÃO DIRETA . .....	39
FIGURA 3.14 – SUPERFÍCIE DE UMA PELOTA DE MINÉRIO DE FERRO REDUZIDA ONDE DESTACA-SE A PRESENÇA DE FERRO (ESTRUTURA CLARA – DESTAQUE 1) E ALUMÍNIO (ESTRUTURA CINZA – DESTAQUE - 2), (LOPES, 2004). .....	40
FIGURA 3.15: ETAPAS DE MANUSEIO DAS PELOTAS ATÉ O CONSUMO NO CLIENTE, (BUENO ET AL., 2010). .....	41
FIGURA 3.16: EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO ÍNDICE DE COLAGEM DE PELOTAS SAMARCO. ....	42
FIGURA 4.1 – CORTADOR DE AMOSTRAS. ....	45
FIGURA 4.2 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO. ....	47
FIGURA 4.3 – ASPERSÃO DA SOLUÇÃO COM USO DE PISTOLA DE AR COMPRIMIDO E DISCO DE PELOTAMENTO... ..	48
FIGURA 4.4 – ENSAIO DE SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE MANUSEIO DAS PELOTAS, UTILIZANDO UM TAMBOR DE ABRASÃO. ....	49
FIGURA 4.5 – CONJUNTO E MONTAGEM UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE COLAGEM. ....	50
FIGURA 5.1: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO ÍNDICE DE COLAGEM.....	54
FIGURA 5.2: ÍNDICE DE COLAGEM DAS PELOTAS POR AGENTE DE RECOBRIMENTO E DOSAGENS UTILIZADOS, A 850°C .....	55
FIGURA 5.3 - ÍNDICE DE COLAGEM DAS PELOTAS POR AGENTE DE RECOBRIMENTO E DOSAGENS UTILIZADOS, A 950°C .....	56
FIGURA 5.4: EFEITO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO CALCÁRIO DOLOMÍTICO NO ÍNDICE DE COLAGEM. ....	59
FIGURA 5.5: REGIÃO DE CONTATO ENTRE DUAS PELOTAS COLADAS.....	60
FIGURA 5.6: ANÁLISE DE EDS SOBRE OS PONTOS COM PRESENÇA DE RECOBRIMENTO.....	61
FIGURA 5.7: A) IMAGEM DA BORDA DA PELOTA; B) ANÁLISE DE EDS SOBRE OS SILICATOS.....	62
FIGURA 5.8: A) MEV DO CENTRO DA PELOTA; B) ANÁLISE DE EDS SOBRE O SILICATO. ....	62
FIGURA 5.9: ANÁLISE DE MEV, UTILIZANDO ELÉTRONS RETRO ESPALHADOS, MOSTRANDO SILICATO REAGINDO COM O FERRO (ELIPSES): A) AUMENTO DE 1.500 VEZES; B) AUMENTO DE 5.000 VEZES.....	63

FIGURA 5.10: ANÁLISE DE MEV MOSTRANDO COLAGEM ONDE NÃO SE DISTINGUE A SUPERFÍCIE DE CONTATO ENTRE ELAS: A) AUMENTO DE 30 VEZES; B) AUMENTO DE 100 VEZES.....	63
FIGURA 5.11: A) ANÁLISE DE MEV MOSTRANDO A PRESENÇA DE WUSTITA PRÓXIMA AO AGENTE DE RECOBRIMENTO; B) ANÁLISE DE EDS DO SILICATO. ....	64
FIGURA 5.12: ANÁLISE DE MEV MOSTRANDO GRANDES GRÃOS DE FERRO CONTORNADOS PELO AGENTE DE RECOBRIMENTO A) AUMENTO 1.500 VEZES; B) AUMENTO 2.500 VEZES.....	64
FIGURA 5.13: IMAGENS DE MEV, COM AUMENTO DE 1.500 VEZES, MOSTRANDO GRANDES GRÃOS DE FERRO CONTORNADOS PELO AGENTE DE RECOBRIMENTO (ELIPSES); A) DOSAGEM DE 2,5KG/T; B) DOSAGEM DE 3,5KG/T.....	65
FIGURA 5.14: DISTRIBUIÇÃO DO TEOR DE CA NA GANGA E NA WUSTITA, SEGUNDO DETERMINAÇÃO SEMI-QUANTITATIVA POR EDS. ....	66
FIGURA 5.15: A) IMAGENS DE MEV DA BORDA DA PELOTA RECOBERTA COM CALCÁRIO DOLOMÍTICO, COM DOSAGEM DE 2,5KG/T; B) EDS SOBRE UM GRÃO DE CALCÁRIO. ....	67
FIGURA 5.16: A) IMAGENS DE MEV DA REGIÃO DE COLAGEM DE PELOTA RECOBERTA COM CALCÁRIO DOLOMÍTICO, COM DOSAGEM DE 2,5KG/T; B) EDS SOBRE SILICATO.....	67
FIGURA 5.17: A) IMAGENS DE MEV DA SUPERFÍCIE DE UMA PELOTA NÃO EMBUTIDA, RECOBERTA COM CALCÁRIO DOLOMÍTICO, COM DOSAGEM DE 2,5KG/T, MOSTRANDO GRÃO DE FERRO METÁLICO E MUITOS SILICATOS REAGIDOS EM FORMA DE FIBRAS; B) EDS SOBRE PARTÍCULA DE SILICATO. ....	68
FIGURA 5.18: IMAGENS DE MEV DA SUPERFÍCIE DE UMA PELOTA NÃO EMBUTIDA, RECOBERTA COM CALCÁRIO, COM DOSAGEM DE 2,5KG/T, MOSTRANDO MUITOS SILICATOS EM FORMA DE FIBRAS. ....	69
FIGURA 5.19: IMAGENS DE MEV DA SUPERFÍCIE DE UMA PELOTA NÃO EMBUTIDA, RECOBERTA COM CALCÁRIO, COM DOSAGEM DE 2,5KG/T, MOSTRANDO UMA MORFOLOGIA DEFORMADA DO FERRO. ....	69
FIGURA 5.20: IMAGENS DE MEV DA REGIÃO DE COLAGEM, MOSTRANDO A EXATA FRONTEIRA ENTRE DUAS PELOTAS RECOBERTAS COM CALCÁRIO DOLOMÍTICO, COM DOSAGEM DE 3,5KG/T. ....	70
FIGURA 5.21: A) IMAGEM DE MEV DA REGIÃO DE COLAGEM, MOSTRANDO A PRESENÇA DO CALCÁRIO DOLOMÍTICO, COM DOSAGEM DE 3,5KG/T. B) ANÁLISE DE EDS, SEMI-QUANTITATIVA, IDENTIFICANDO ELEMENTOS CONSTITUINTES DESSE RECOBRIMENTO. ....	71
FIGURA 5.22: IMAGEM DE MEV, MOSTRANDO GRÃOS DE DOLOMITA NÃO REAGIDOS, COM DOSAGEM DE 3,5KG/T: A) BORDA DE AMOSTRA EMBUTIDA; B) SUPERFÍCIE DE PELOTA REDUZIDA. ....	71
FIGURA 5.23: IMAGENS DE MEV DA SUPERFÍCIE DE PELOTAS REDUZIDAS, COMPARANDO O DESEMPENHO DE DIFERENTES DOSAGENS DE CALCÁRIO DOLOMÍTICO: A) FIBRAS DE SILICATOS, A 2,5KG/T; B) GRÃO DE DOLOMITA PARCIALMENTE REAGIDO, A 3,5KG/T; C) GRÃOS DE DOLOMITA INTEIRAMENTE NÃO REAGIDOS, A 3,5KG/T; D) ANÁLISE DE EDS, SEMI-QUANTITATIVA.....	72
FIGURA 5.24: IMAGENS DE MEV DA BORDA DE AMOSTRA EMBUTIDA: A) EXTENSA CAMADA DE RECOBRIMENTO DE SERPENTINITO; B) PORÇÃO DA CAMADA DE RECOBRIMENTO E SUA RESPECTIVA ANÁLISE QUÍMICA SEMI QUANTITATIVA, VIA EDS. ....	73
FIGURA 5.25: IMAGENS DE MEV DE AMOSTRA EMBUTIDA E A DIFERENCIAÇÃO DOS SILICATOS POR ANÁLISE DE EDS: A) SILICATOS DA BORDA; B) SILICATOS DO CENTRO. ....	74
FIGURA 5.26: A) IMAGEM DE MEV DA SUPERFÍCIE AMOSTRA, MOSTRANDO VÁRIOS GRÃOS DO SERPENTINITO SOLTOS; B) ANÁLISE QUÍMICA SEMI QUANTITATIVA, VIA EDS. ....	75
FIGURA 5.27: IMAGEM DE MEV DE UMA AMOSTRA EMBUTIDA, MOSTRANDO VÁRIOS GRÃOS SOLTOS E NÃO REAGIDOS NA EXTENSA CAMADA DE RECOBRIMENTO COM TALCO.....	76
FIGURA 5.28: IMAGENS DE MEV DA SUPERFÍCIE DE UMA AMOSTRA DE PELOTA REDUZIDA, MOSTRANDO VÁRIOS GRÃOS SOLTOS E NÃO REAGIDOS NA CAMADA DE RECOBRIMENTO COM TALCO. ....	77



## Lista de Tabelas

TABELA III.1: PROGRESSIVOS GANHOS DE PRODUTIVIDADE A PARTIR DO AUMENTO DA TEMPERATURA DOS GASES REDUTORES, (GRISCOM, 2000).....	6
TABELA V.1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS INSUMOS.....	52
TABELA V.2 – ÍNDICE DE COLAGEM DAS PELOTAS REDUZIDAS.....	53

## Lista de Notações

% - Porcentagem

DR – Redução Direta

g/cm<sup>3</sup> - Gramas por centímetros cúbicos

MEV – Microscopia de Varredura Eletrônica

G° - Energia Livre Padrão

°C – Graus Celsius

ISO – Organização Internacional de Normalização

DRI – Ferro Diretamente Reduzido

(g) - Gasoso

(s) - Sólido

kg - Kilograma

LMT - Linder Midrex Test

mm - Milímetro

GM - Grau de Metalização de um dado ferro-esponja

Fe<sub>MET</sub> - Percentual de Ferro Metalizado

Fe<sub>TOT</sub> - Percentual de Ferro Total

g – Gramas

Cl<sub>i</sub> – Índice de colagem

## Resumo

O processo de obtenção de ferro metálico por redução direta de minério de ferro possui grande importância no cenário siderúrgico e tem evoluído tecnologicamente de forma expressiva nas últimas décadas. Um grande entrave a essa evolução é, reconhecidamente, a formação de cachos por colagem das pelotas durante redução, que diminui a permeabilidade dos gases através do leito, afetando o desempenho do reator. Vários estudos abordaram o tema e se complementam na descrição do fenômeno de colagem.

O presente trabalho avaliou diferentes materiais para diminuição da tendência de colagem de pelotas durante o processo de redução direta. A avaliação compreendeu o recobrimento da pelota de minério de ferro, após a queima, com uma suspensão composta por água e por cada material selecionado, e a posterior realização de um teste de redução em forno de laboratório, segundo procedimento descrito em norma ISO, que mede o índice de colagem do ferro esponja. Os materiais submetidos à avaliação, em escala de laboratório, foram essencialmente fontes de MgO, como dunito, serpentinito, calcário dolomítico, carbonato de magnésio, olivina e talco. Além desses foram testados também calcário calcítico, bentonita e rejeito de concentração de itabirito, todos considerados potenciais agentes de redução do fenômeno de colagem.

As fontes de MgO tiveram melhor desempenho a 950°C, destacando-se o serpentinito, principalmente na condição de menor nível de dosagem dos insumos.

## Abstract

The process for obtaining metallic iron by direct reduction of iron ore is very important for the iron making and its technology has developed significantly in recent decades. The formation of clusters by sticking the pellet during reduction is considered a substantial obstacle to this evolution, which decreases the permeability of gases through the burden, thus affecting the reactor performance. Several studies have addressed the issue and are complementary in describing the sticking phenomenon.

This paper evaluated the use of different materials to decrease the tendency of pellets sticking together during reduction. Pellets were submitted to laboratorial tests that consist of spraying them with a suspension of selected materials and water, followed by reducing them in a direct reduction reactor, according to the 11256 ISO standard. Mostly of the selected materials were MgO sources, as dunite, serpentinite, dolomite, magnesite, talc and olivine. Other ones were limestone, bentonite and itabirite tailing.

MgO sources showed better figures, mainly serpentinite and olivine. Dolomite has a good potential for replacing limestone.

## 1 - Introdução

Uma das rotas de produção de ferro metálico em grande escala, e amplamente empregada como matéria-prima para a aciaria nas regiões onde se tem abundância de gás natural, é o processo de redução direta. O minério de ferro aglomerado em forma de pelotas é o principal componente da carga metálica do reator de redução direta.

A evolução tecnológica desse processo nas últimas quatro décadas trouxe progressivos ganhos de produtividade, obtidos através do aumento da temperatura do gás redutor (GRISCOM, 2000). Essa elevação da temperatura de operação do reator de redução direta pode causar impactos significativos na tendência à colagem de pelotas, formando cachos que afetam o bom funcionamento desse equipamento. A formação de cachos representa um enorme inconveniente para a operação dos fornos de redução direta, ocasionando problemas tais como: diminuição da permeabilidade do leito à passagem de gases, formação de canais preferenciais para esse fluxo, aderência do material nas paredes do reator e da descarga, interrupções da operação, redução da produtividade e da qualidade do ferro esponja (LOPES, 2004).

O artifício mais utilizado industrialmente para redução da tendência de colagem é o recobrimento de pelotas com uma camada de óxido denominada agente de recobrimento, que atua como uma barreira física entre uma pelota e outra, quando estas estão expostas ao ambiente redutor.

O recobrimento é aplicado pelo produtor de pelotas e alguns siderurgistas também o fazem antes de carregar o reator. No caso do mercado transoceânico, a pelota recoberta no pátio do produtor é submetida a um intenso manuseio para estocagem, transporte marítimo, descarregamento do navio, transporte terrestre ou fluvial e consumo no reator de redução (BUENO *et al*, 2010). Esse esforço agressivo gera desgastes por abrasão e impacto que retira parte do recobrimento aplicado, restringindo o efeito de proteção contra a colagem das pelotas durante o processo de redução.

Uma redução gradativa do índice de colagem das pelotas produzidas pela Samarco tem sido observada ao longo dos anos, diante de melhorias implantadas no sistema industrial de aplicação do recobrimento. O nível atual atende às especificações requeridas pelos clientes, mas a busca por temperaturas maiores de operação dos reatores ainda representa um desafio.

O consumidor de pelotas usualmente utiliza no reator uma composição de carga metálica de mais de uma fonte, para segurança comercial de fornecimento e adequação das características de cada matéria-prima. Uma mudança de patamar no índice de colagem atual das pelotas Samarco pode representar seu aumento de participação na composição da carga metálica em reatores que operam com temperaturas mais altas. Com menor tendência à formação de cachos, o aumento da participação das pelotas Samarco, que possui características de alto índice de metalização, aliado à alta temperatura de operação, convergiria para o aumento da produtividade desses reatores.

O presente trabalho de pesquisa motiva-se por essa necessidade de preservar a proteção aplicada sobre as pelotas e o consequente efeito de diminuição da colagem durante redução e a oportunidade de aumento de participação na composição da carga metálica. O trabalho pretende identificar, dentre os diferentes tipos de óxidos refratários considerados na bibliografia, aquele que produza o melhor efeito de proteção contra o fenômeno de colagem das pelotas Samarco destinadas aos processos de redução direta.

## 2 - Objetivos

- Avaliar a utilização de diferentes materiais para diminuição da tendência de colagem de pelotas durante o processo de redução direta;
- Identificar um agente de recobrimento que produza o melhor efeito de proteção contra o fenômeno de colagem das pelotas da Samarco destinadas aos processos de redução direta.

### 3 – Revisão Bibliográfica

#### 3.1 – Redução direta e o efeito da colagem

Os principais processos de redução direta, dentre uma grande variedade existente, são Midrex e HyL, responsáveis por aproximadamente 75% da produção mundial de ferro esponja.

Esses dois processos HyL e Midrex, considerados de alta inovação, surgiram no século passado em 1937 e 1960, respectivamente e baseiam-se na redução direta do ferro pela passagem de um gás redutor em contracorrente ao fluxo descendente da carga ferrífera (granulados e pelotas). Entre esses dois processos a participação do Midrex corresponde a 80% e pela importância sua descrição resumida encontra-se a seguir.

O processo Midrex foi desenvolvido na década de 60, pela Midland-Ross, em Portland, Oregon, EUA. A Figura 3.1 mostra um fluxograma simplificado do processo.

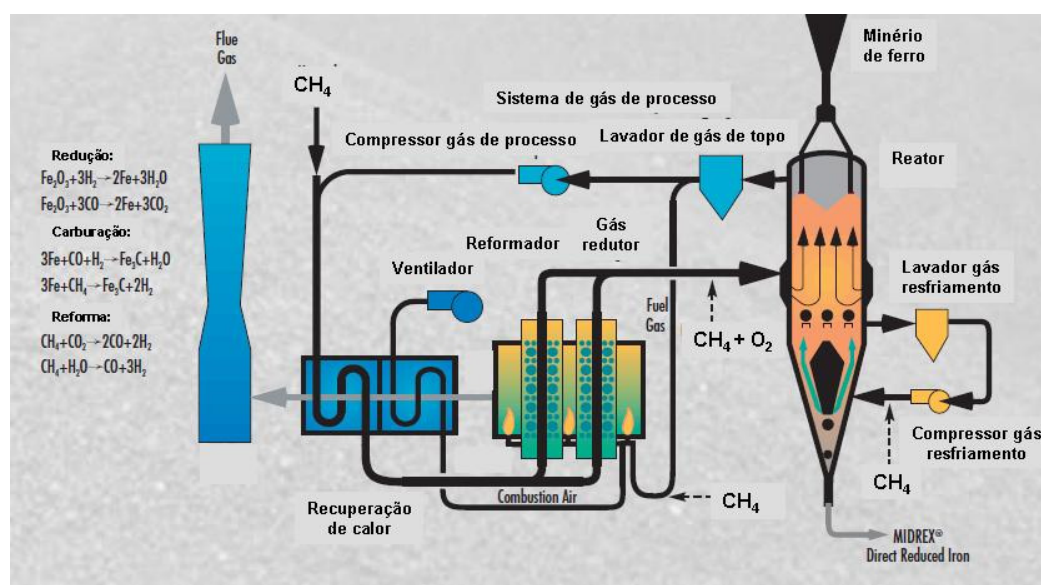


Figura 3.1 – Fluxograma Processo Midrex, (Midrex, 2002)



A carga metálica (minério ou pelotas) é carregada num forno de cuba contendo as zonas de preaquecimento, redução e resfriamento, através de tubos de descida que, para eliminar a fuga de gases do processo, utilizam a injeção de gás inerte evitando as válvulas de vedação.

Os gases redutores, constituídos de 95% de  $H_2$  e CO, a uma temperatura entre 760° e 930°C, penetram no forno de cuba através de orifícios na parte inferior da zona de redução, subindo em contracorrente à carga, retirando o oxigênio do minério.

O gás de topo, parcialmente exaurido e contendo 70% de  $CO_2$  e hidrogênio, ao sair do forno, passa por um lavador onde é resfriado para condensar a água e separar a poeira arrastada. A maior parte desse gás é comprimida, misturada com gás natural, pré-aquecida a 400°C e levada à unidade de regeneração (*reforming*), onde é aquecida a uma temperatura de 900°C. Pela ação do catalisador, é formada uma mistura de gases redutores contendo em torno de 95% de CO e  $H_2$ , a qual é reconduzida para os fornos de redução.

O gás natural deve conter menos de 15 ppm de enxofre, para evitar o “envenenamento” do catalisador e o excesso de gás de goela é queimado para aquecer a unidade de regeneração, preaquecer o ar de combustão dos queimadores da unidade de reforma e para aquecer os gases reformados até a temperatura de processo.

O forno de cuba tem duas zonas independentes:

- Redução, onde o óxido de ferro é aquecido e reduzido pelos gases contendo hidrogênio e monóxido de carbono;
- Resfriamento, onde, o ferro-esponja é resfriado por uma mistura de gases contendo basicamente  $CH_4$ , CO e  $H_2O$ . Esta mistura promove também a carburação “superficial” do pré-reduzido evitando sua reoxidação pelo contato com ar atmosférico, após a descarga.

São características principais do processo MIDREX:

- Tecnologia comprovada comercialmente.
- Baixo consumo de combustível na indústria.
- Alta produtividade unitária sem o uso de altas pressões de operação.
- Mínima quantidade de equipamentos auxiliares.
- Boa qualidade do ferro de redução direta (DRI) devido à alta metalização e teor de carbono balanceado.
- Possibilidade da obtenção de ferro briquetado à quente.
- Capacidade de se usar combustíveis alternativos, como gás de coqueria, gás de carvão, etc.

A produtividade é função da cinética dessa redução, que é favorecida pelo aumento da temperatura do gás redutor. A tabela 3.1 mostra progressivos ganhos de produtividade através do aumento da temperatura do gás redutor, obtida pelos saltos tecnológicos ao longo dos anos (GRISCOM, 2000).

**TABELA III.1: PROGRESSIVOS GANHOS DE PRODUTIVIDADE A PARTIR DO AUMENTO DA TEMPERATURA DOS GASES REDUTORES. (GRISCOM, 2000)**

Situação	Produção ferro esponja (t/h)	Enriquecimento gás natural (%)	Temperatura gás redutor (°C)	Temperatura leito (°C)	Adição oxigênio (Nm <sup>3</sup> /t)	Fluxo gás natural (Nm <sup>3</sup> /t)	Consumo eletricidade (kWh/t)
1	88,8	4,5	780	789	0	268,6	135
2	100,3	3,5	850	814	0	262,3	120
3	110,2	3,5	918	834	0	257,9	109
4	121,5	4,5	1050	860	17,5	260,3	99
5	129,2	3,0	961	857	30,2	265,8	93
6	133,6	3,0	1050	898	41,2	264,6	90

Situação 1 Prática original, 1970 a 1980

Situação 2 Uso de minério de ferro granulado, 1980 a 1990

Situação 3 Uso de *coating* de pelotas, 1990 a 2000

Situação 4 Injeção de oxigênio, final da década de 90

Situação 5 Prática OXY+, 2000

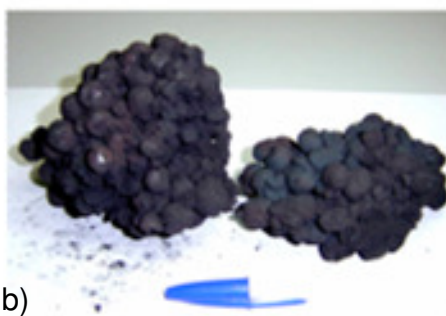
Situação 6 Combinação das práticas de injeção de oxigênio e OXY+, atualmente

A elevação da temperatura está diretamente relacionada com a tendência à colagem de pelotas, formando cachos que geram problemas para a operação dos fornos de redução direta tais como: diminuição da permeabilidade do leito à passagem de gases, formação de canais preferenciais para esse fluxo, aderência do material nas paredes do reator e da descarga, interrupções da operação, redução da produtividade e da qualidade do ferro esponja (LOPES, 2004).

Os efeitos descritos acima são observados industrialmente e a influência do aumento de temperatura na tendência à colagem já foi estatisticamente comprovada. A formação dos cachos se dá, na maioria das vezes, na linha de entrada do gás redutor, visto que essa é a zona de maior temperatura. Portanto, ocasionalmente, pode ocorrer a obstrução dos bicos injetores, bloqueando parcialmente a passagem do gás redutor e formando uma massa compacta que sustenta o crescimento dos cachos para as regiões superiores do forno. O problema de formação de cachos é mais frequente após uma parada inesperada do forno, ao reiniciá-lo. Na figura 3.2 é possível observar a foto de bicos injetores de um reator de redução direta e um aglomerado de pelotas pré-reduzidas, retirado deles após uma parada do reator para reforma (BUENO et al., 2010).



a)



b)

Figura 3.2: a) Foto de bicos injetores de um reator de redução; b) aglomerado de pelotas pré-reduzidas, retirado dos bicos injetores após uma parada do reator para reforma (BUENO et al., 2010).

O processo de colagem e formação de cachos em minérios granulados ou pelotas de minério de ferro é um fenômeno superficial, sendo resultado da reação de sinterização das partículas de ferro metálico, evidenciada a partir do entrelaçamento entre precipitados de ferro fibroso de duas pelotas sob redução.

Ao longo das últimas quatro décadas muitos estudos foram conduzidos com o objetivo de conhecer o fenômeno de colagem de pelotas e minérios sob redução e identificar formas de contê-lo ou minimizá-lo.

### 3.2 – Qualidade de pelotas para redução direta

Uma adequada operação dos reatores de redução direta requer pelotas com características químicas, físicas e metalúrgicas específicas. O entendimento do processo, adequando suas necessidades às exigências do cliente, é a base primordial para o controle de qualidade das matérias-primas. Para tal, uma aproximação estreita e aberta entre fornecedores e clientes com referência aos critérios de qualidade é a condição prática e necessária. Em vista disto, métodos e ensaios são utilizados rotineiramente para avaliar a qualidade das pelotas produzidas em concordância com os usuários de redução direta.

A composição química das pelotas tem uma grande importância na produção de ferro esponja como matéria-prima para a fabricação de aço em fornos elétricos. Apenas o oxigênio é retirado dos óxidos de ferro, ficando todas as impurezas e ganga presentes no produto reduzido; por esta razão o conteúdo de ferro deveria ser o mais alto possível e particularmente os componentes ácidos deveriam ser os mais baixos possíveis ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), assim como elementos tais quais o fósforo, enxofre e outros considerados nocivos ao aço (CANO, 1987).

Outro constituinte químico dos óxidos de ferro de relevante importância para alguns consumidores no processo Midrex é o enxofre liberado no gás de processo do reformador. O valor recomendado seria 5,5ppm máximo; valores mais altos de  $\text{S}_2$  envenenariam gradualmente o catalisador provocando uma menor reforma e conseqüentemente gás menos redutor e menor produção de ferro esponja (CANO, 1987).

Com referência às propriedades físicas, o tamanho das pelotas é um fator importante para que elas mantenham sua forma durante a redução, devendo manter satisfatória estabilidade no reator. A faixa usual está entre 6,3 e 16mm de diâmetro. Sua resistência mecânica à abrasão deve ser suficiente para prevenir a degradação e a formação de finos durante o manuseio e transporte (CANO, 1987).

Outro ensaio importante é a determinação da resistência à compressão de pelotas queimadas de minério de ferro e consiste em submetê-las, individualmente, numa faixa granulométrica específica, a uma carga mecânica até a ruptura, por meio de prensagem. O ensaio de resistência à compressão a frio torna possível a avaliação da integridade física das pelotas nas etapas de manuseio, isto é, estocagem e transporte.

A integridade estrutural das pelotas, para resistir a esforços de compressão e de tração está relacionada a fatores de natureza química e físico-química, pois, as pelotas de minério de ferro são produzidas a partir da adição de alguns insumos ao minério de ferro propriamente dito. No balanço total, após a etapa de queima, a composição química das pelotas estudadas é de cerca de 95% de minério de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e 5% de outros compostos que podem ser resumidos em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ . Com esta composição química, a estrutura morfológica interna das pelotas, após a etapa de queima nos fornos de pelotização, constitui-se basicamente de três porções distintas: grãos de minério sinterizados, fases escorificadas e poros.

A resistência mecânica das pelotas, em termos de resistência à compressão a frio, expressa em kgf/pelota, é, então, função direta da coesão da massa global das pelotas, dada:

- pela eficiência da sinterização e do crescimento dos grãos de hematita;
- pela quantidade e composição das fases escorificadas presentes entre os grãos e no interior de alguns poros;
- pela quantidade e tamanho dos poros e cavidades não preenchidas. LOPES (2004)

São de primordial importância nos processos de redução as características metalúrgicas das pelotas para produção de ferro esponja como matéria-prima na fabricação do aço. A qualidade metalúrgica é medida através de testes de laboratório e testes industriais em cestas. Os testes em cestas são realizados nos reatores das diferentes usinas em condições normais de operação para comparar as características do produto da cesta com a carga total do reator. A determinação do grau de metalização e degradação de pelotas sob redução

direta e a determinação do índice de colagem são medidas no laboratório por meio de testes simulando o processo Midrex e HyL (CANO, 1987).

O índice de colagem, padronizado pela ISO 11256 (2007), é um ensaio cujo número exprime uma tendência de formação de cachos de pelotas no interior de um reator de redução direta, sob condições que se assemelham ao processo. Essas condições são temperatura, passagem de uma mistura gasosa contendo  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $N_2$  pelo leito de pelotas, pressão mecânica e grau de redução definido.

Os processos de redução direta têm por objetivo reduzir parcialmente ou quase totalmente, pelotas, sínteres ou minérios granulados para a utilização nos processos subsequentes de produção de aço. Com isso, para determinar a índice de metalização que os minérios de ferro podem alcançar, que dependerá da composição química que estes possuem, sua composição mineralógica e as condições aplicadas durante a redução, foram determinadas condições operacionais em diversos reatores no mundo para se obter um procedimento padrão, sendo este descrito na norma (ISO 11257, 2007).

### **3.2.1 - Avaliação de sistemas de medição**

A garantia da qualidade é obtida mediante rigoroso controle de processo e os sistemas de medição, por serem a referência para sua orientação, demandam periódica aferição para influenciarem o mínimo possível nos resultados reportados. É desejável que a variação desses resultados seja devida, na maior parte, à variabilidade inerente às unidades do produto ou peças (resultante do processo produtivo).

Segundo WERKEMA (2006), a técnica de análise usada na avaliação de um sistema de medição é definida de acordo com a natureza da grandeza medida, ou seja, se é uma variável (que pode assumir valores em uma escala contínua) ou um atributo (que somente pode assumir um valor único de um conjunto finito de possíveis categorias – categoria perfeita ou defeituosa, por exemplo).

Os termos e grandezas normalmente empregados na avaliação de sistemas de medição são repetibilidade (capacidade de um operador repetir os resultados obtidos por ele mesmo), reprodutibilidade (um operador reproduzir os mesmos resultados que outro operador obteve) e o percentual de contribuição (quanto da variação é devida ao sistema de medição). Segundo WERKEMA (2006), a repetibilidade de um sistema de medição é a variação nas medidas obtidas quando um avaliador utiliza o instrumento para medir repetidas vezes a característica de interesse dos mesmos itens. A quantificação da repetibilidade pode ser identificada pelo símbolo  $\sigma_{\text{repe}}$ .

A reprodutibilidade é outra componente da variabilidade de um sistema de medição e representa a variação na média das medidas obtidas quando diferentes avaliadores utilizam o instrumento para medir repetidas vezes a característica de interesse dos mesmos itens e é identificada pelo símbolo  $\sigma_{\text{repro}}$  (WERKEMA, 2006).

Segundo WERKEMA (2006), o percentual de contribuição da medição ( $PC_{\text{medição}}$ ) é a relação entre a variabilidade do sistema de medição ( $\sigma^2_{\text{medição}}$ ) e a variabilidade total ( $\sigma^2_{\text{total}}$ ), dada por:

$$PC_{\text{medição}} = (\sigma^2_{\text{medição}} / \sigma^2_{\text{total}}) \times 100$$

Dado que:

$$\sigma^2_{\text{total}} = \sigma^2_{\text{peças}} + \sigma^2_{\text{repe}} + \sigma^2_{\text{repro}}$$

Desta forma, o critério para avaliação de sistemas de medição, com base na percentagem da contribuição é mostrado na tabela 3.2.



Tabela 3.2 - Critério para avaliação de sistemas de medição com base na porcentagem da contribuição da medição. Fonte: WERKEMA, 2006

Valor da porcentagem da contribuição da medição ( $PC_{\text{medição}}$ )	Classificação do sistema de medição
$PC_{\text{medição}} \leq 1\%$	Aceitável
$1\% < PC_{\text{medição}} \leq 10\%$	Marginal
$PC_{\text{medição}} > 10\%$	Inaceitável

BELARMINO (2011) avaliou o sistema de medição da Samarco utilizado para determinação do índice de colagem (ISO11256) e mostrou que ele gera resultados confiáveis e com pouca interferência do operador durante a condução do ensaio. Foi utilizada a ferramenta “Total Gage R&R” do Minitab 15, para realizar os testes de repetibilidade e reprodutibilidade. O gráfico Componentes de Variação, da figura 3.3, representa graficamente os resultados obtidos. Cada grupo de barras representa uma fonte de variação. A barra % S V, que aparece no gráfico, é um resultado padrão do Minitab, mas não foi foco do estudo realizado por Belarmino. O percentual de contribuição do sistema de medição, utilizado na validação do método no laboratório, apresentou valor de 2,36%, classificado como marginal, segundo o critério de avaliação de WERKEMA e, portanto, o sistema foi considerado confiável. 97,64% da variabilidade total das análises foram devidas então à variação natural existente entre os itens (item a item).

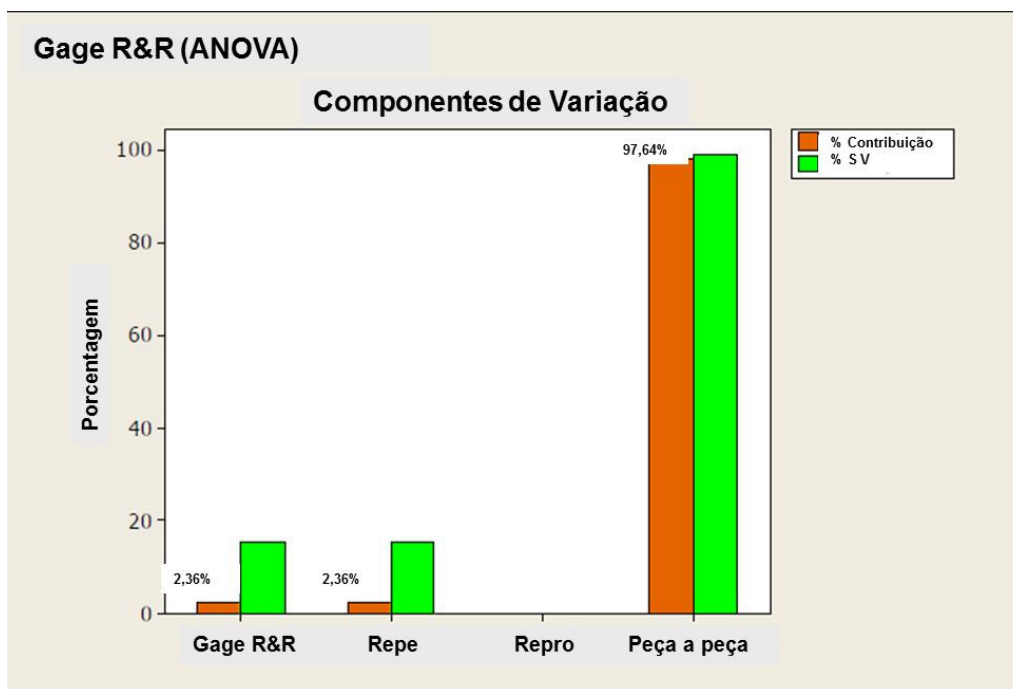


Figura 3.3 – Componentes de variação de um sistema de medição (BELARMINO, 2011)

### 3.2.2 - Análise microestrutural das pelotas

A análise microestrutural das pelotas e do ferro esponja é muito útil para identificação de fases, morfologia dos constituintes, análise semi quantitativa dos constituintes presentes, para entendimento dos fenômenos da queima e da redução do minério de ferro.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento imprescindível à caracterização de minérios e materiais que, acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS, ou EDX), permite determinação de elementos químicos em pontos de até 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro. O funcionamento do MEV é baseado na interação de um feixe de elétrons finamente colimado com a amostra. O MEV fornece, basicamente, imagens em níveis de cinza proporcionais a algum sinal gerado pela interação do feixe com a superfície da amostra (GOLDSTEIN et al. apud NEUMANN, 2004). Para aplicações gerais, as imagens mais comuns são as de elétrons secundários, produzidos pela interação do feixe com os

átomos presentes na amostra. Estas imagens detectam diferenças de relevo e permitem verificar a morfologia de minerais, podendo atingir magnificações muito elevadas (resolução da ordem de poucos nm) (NEUMANN, 2004).

As imagens mais importantes são as de elétrons retroespalhados (no inglês *backscattered electrons* - *BSD*), que são os elétrons do feixe que se chocam com as eletrosferas dos átomos e são arremessadas de volta, e detectados num detector que circunda a abertura inferior da coluna de elétrons. Nestas imagens, o nível de cinza é proporcional ao número de elétrons, e conseqüentemente ao peso atômico médio em cada pixel da imagem, o que a torna, de maneira indireta, uma imagem composicional. Dessa forma é possível separar as fases de acordo com seu nível de cinza. Com o EDS acoplado, a identificação dos minerais é imediata pela sua composição química, eventualmente complementada pelo conhecimento prévio da amostra (dados de microscopia óptica e/ou difração de raios X, por exemplo), facilitando muito o trabalho de identificar a mineralogia da amostra (NEUMANN, 2004).

Apesar de resultados muito melhores em secções devidamente embutidas em resina epóxi e polidas, as imagens do detector de elétrons retroespalhados também são úteis para análises diretamente nos grãos. Nesse caso, os grãos são geralmente colados em suportes de amostra com fita adesiva dupla face. A relação dos níveis de cinza com o número atômico médio ainda é preponderante, mas já há uma forte influência topográfica, de superfície, na composição do sinal (NEUMANN, 2004).

### **3.3 – Influência do Ca e Mg na colagem**

NICOLE e RIST (1979) mostraram que o CaO e o MgO influenciam a formação de ferro fibroso, quando produzem uma solução sólida com a wustita. O MgO ainda é mais eficiente, pois os íons de magnésio ( $Mg^{+2}$ ), por terem um tamanho menor que o  $Ca^{+2}$  e o  $Fe^{+2}$  (0.60, 0.74 e 0.99Å respectivamente), distribuem-se mais uniformemente na rede da

wustita, influenciando sua distorção durante a redução e formando uma barreira para o crescimento do ferro fibroso.

KASABGY (1980) testou a influência da adição de CaO e MgO no pó de wustita para o aumento do crescimento de ferro fibroso, em três níveis de temperatura. O teste de redução foi feito com uma mistura de gases característica de atmosfera de alto forno sobre amostras de pó de wustita pura, mistura de pó de wustita com CaO ou MgO ou com os dois, simultaneamente, além de uma solução sólida de wustita e esses óxidos. Ainda, foi avaliado o comportamento de uma placa de wustita recoberta previamente por um filme de CaO ou MgO.

i. pó de wustita pura – apresentou pequena formação de fibras de ferro metálico ao ser reduzido;

ii. mistura de pó de wustita com CaO e/ou MgO – quanto maior a quantidade de CaO misturada na wustita, maior a presença de ferro fibroso a 900°C. Ao contrário, a mistura de pó de wustita com MgO não formou fibras de ferro em nenhum dos 3 níveis de temperatura. No entanto, quando esses dois óxidos estavam presentes juntos na mistura submetida à redução, houve formação de fibras, indicando que o efeito do CaO era preponderante.

iii. CaO ou MgO em solução sólida com wustita, obtida pela fusão da mistura de hematita, CaO ou MgO a 1400°C e posterior redução à wustita - percebeu-se a nucleação e o crescimento de ferro fibroso sobre os locais que continham CaO em solução sólida com a wustita, em contrapartida quando a adição foi de MgO. Ainda, dopar cálcio-wustita com MgO não tinha efeito sobre a formação de ferro fibroso e nem inibia os efeitos do CaO.

A porção de CaO que se encontrava em solução sólida com a wustita, antes da metalização iniciar, foi a responsável pela formação de whiskers e não a quantidade total de CaO presente no sistema. Importante também seria o grau de homogeneização do CaO nesta

solução sólida com a wustita, sendo que o fenômeno de formação de ferro fibroso foi observado apenas quando a distribuição era irregular.

Placas de wustita recobertas com filme de CaO, depositado com auxílio de uma tela de 12 $\mu$ m de diâmetro, apresentaram alta metalização em forma de uma camada fina e porosa de ferro esponja sobre ela, após redução. A fase de ferro cresceu externamente à superfície original da wustita e pode-se sugerir que esse crescimento seria mais acentuado se a espessura do filme de CaO fosse menor. Concluiu-se ser razoável considerar que pontos de alto teor de CaO na superfície seriam origem da nucleação e crescimento para formação do ferro fibroso.

Placa similar recoberta por um filme de MgO, embora também tenha promovido uma metalização significativa, se mostrou sob a forma de uma camada de ferro esponja mais espessa e menos porosa. O grau de porosidade seria, em parte, a diferença a favor do CaO pela promoção de maior metalização da wustita. A melhor distribuição do MgO na rede cristalina da wustita poderia ser atribuída ao tamanho do íon de Mg<sup>++</sup> em comparação ao de Ca<sup>++</sup> e de Fe<sup>++</sup> (NICOLE e RIST, 1979). Pela mesma razão esperava-se que o MgO, ainda que irregularmente distribuído, não tivesse efeito significativo sobre a formação de ferro fibroso ou sobre a taxa de metalização, devido a menor distorção que promoveria na rede cristalina da wustita.

KASABGY (1980) propôs uma sequência para o mecanismo de formação do ferro fibroso devido a distribuição não uniforme do CaO na calcio-wustita:

- 1) o primeiro passo seria a nucleação do ferro sobre os pontos da superfície com alto CaO, o que significaria ser mais representativo o efeito da diminuição da barreira de energia do que da diminuição do controle termodinâmico;
- 2) os íons de Ca<sup>+2</sup> teriam tendência de difusão para fora do núcleo, devido ao seu gradiente de concentração, formando uma segunda fase de calcio-wustita, que impediria a propagação radial do ferro e forçaria a formação e crescimento da fibra de ferro. Ou então o fluxo do Ca<sup>+2</sup> pra fora do centro seria eletricamente

compensado pelo fluxo oposto do  $\text{Fe}^{+2}$ , gerando um efeito combinado que saturaria o núcleo recentemente formado. Agregando a consideração de WAGNER (1975) quanto à barreira formada pelos íons de oxigênio presentes próximo ao núcleo, o súbito fluxo de ferro encontraria espaço para crescimento apenas em forma de fibra alongada para fora da superfície da wustita.

Fazendo um paralelo do trabalho de KASABGY (1980) com o de NICOLE E RIST (1979), pode-se dizer que a nucleação do ferro metálico ocorre primeiramente sobre os pontos onde há CaO, porque o seu efeito de diminuir a barreira de energia superaria o de diminuir as forças de controle termodinâmico.

NICOLE e RIST (1979) evidenciaram a reação de CaO com a wustita, predominante a partir de 900°C, durante redução de pelotas de cura a frio, corroborando o trabalho de (KASABGY, 1980). Até essa temperatura, CaO e magnetita permaneciam praticamente inertes entre si, mas quando a wustita predominava, ela dissolvia rapidamente o CaO. Quando o ferro metálico aparecia, aparecia também a formação de várias fibras. Se essa pelota fosse previamente submetida à queima, haveria formação de cristais de calcioferrita que, durante a redução, capturariam o CaO, indisponibilizando-o para a contaminação da wustita. KASABGY (1980) tinha entendimento diferente, acreditando que havendo excesso de CaO, além daquele que é capaz de combinar com a sílica na pelota, a cálcio ferrita se formaria durante a queima, mas seria decomposta durante a redução, contribuindo para o aumento do CaO disponível para a contaminação da wustita.

Pesquisas realizadas na planta piloto da Samarco e em outros laboratórios mostraram que o aumento do conteúdo de MgO na pelota melhorava o comportamento metalúrgico das pelotas destinadas para o mercado de redução direta nos seguintes aspectos (CANO, 1993):

- Aumento da redutibilidade na faixa de temperatura de 800° a 1000°C;
- Aumento da temperatura de amolecimento, diminuindo a contração da camada de amolecimento e fusão e a subsequente perda de permeabilidade da carga ao gás;

- Diminuição da tendência à formação de aglomerados de pelotas reduzidas.

Mas a demanda crescente de produtividade pelos aciaristas forçou sistematicamente as usinas de redução direta a aumentarem a temperatura dos fornos para garantir o fornecimento de ferro esponja. Após sucessivas tentativas de aumento de temperatura verificou-se que o fator limitante a esse aumento era a colagem, mesmo quando a carga do forno era constituída de pelotas com alto MgO (CANO, 1993).

Nova pesquisa realizada na Samarco identificou um inconveniente do uso de MgO na formulação das pelotas. A combinação da adição de MgO com o acréscimo de basicidade binária na formulação das pelotas e o recobrimento superficial da pelota queimada com bauxita trouxeram ganhos significativos em relação ao decréscimo do índice de colagem, medido através da ISO 11256, onde o teste é realizado a uma temperatura de 850°C. Dentre esses três fatores, a cobertura do produto (pelota) com bauxita foi o fator que mais contribuiu positivamente para o decréscimo da colagem das pelotas. Esse estudo, porém, identificou um efeito secundário negativo do uso de MgO na formulação das pelotas, pois essas apresentaram resistência à compressão significativamente menor (LOPES *et al.*, 2003).

FANG (2001) verificou, em seus experimentos com adição de carvão ao minério no processo de redução em leito fluidizado, que o aumento da participação de carbono levou a uma menor formação de cachos, mesmo a altas temperaturas.

LOPES (2004) avaliou, em um projeto de experimento, a influência da temperatura de redução, da composição química da pelota através da variação dos teores de CaO e MgO, além da mineralogia do minério, no índice de colagem das amostras de pelotas de minério de ferro da Samarco. Como resultado, verificou-se que a temperatura de redução e a basicidade binária, relação entre %CaO e %SiO<sub>2</sub> (formadores de escória), foram os fatores que mais influenciaram na colagem das pelotas, sendo a temperatura com uma contribuição negativa e a basicidade binária com uma contribuição positiva. Essas conclusões são

ilustradas em um gráfico de Pareto na figura 3.4, onde A é hematita especular (tipo mineralógico característico), B é MgO, C é temperatura, D é a basicidade binária e os conjuntos (AA, AB, AC, AD, BB, BC, BD, CC, CD e DD) são as interações entre eles.

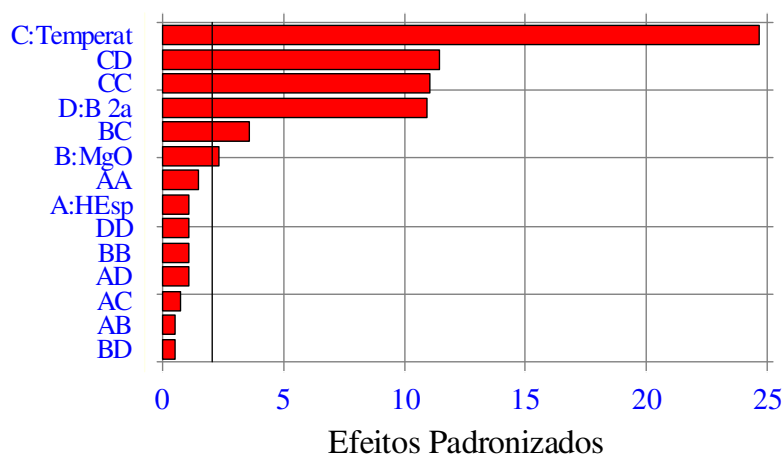


Figura 3.4 – Gráfico de Pareto mostrando a influência dos fatores estudados (A: hematita especular, B: MgO, C: temperatura, D: basicidade binária e as interações entre eles) no índice de colagem (LOPES, 2004).

### 3.4 – Mecanismos de formação e crescimento do ferro fibroso

A colagem ocorre quando dois precipitados de ferro fibroso ficam bem enganchados uns nos outros e finalmente cristalizam. A Figura 3.5, mostra a estrutura do precipitado fibroso de ferro na superfície. A tendência de o minério de ferro colar durante a redução tem se mostrado bastante relacionada à formação de ferro fibroso ou precipitado de ferro. Acredita-se que o entrelaçamento dessas fibras é a causa da colagem das pelotas (WONG *et al.*, 1999).



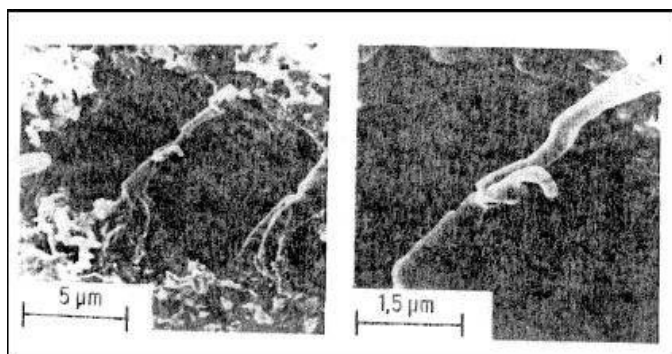


Figura 3.5 – Crescimento de precipitados de ferro fibroso, (Wong *et al.*, 1999).

KOBAYASHI (1985) e os autores citados por ele em seu trabalho observaram as diversas estruturas do ferro fibroso na superfície do minério de ferro reduzido, registradas na figura 3.6. A estrutura intitulada “A” é tipicamente fibrosa, sendo seu corte quase um círculo perfeito de aproximadamente  $\varnothing 2\mu\text{m}$ . Tal estrutura cresce a partir da superfície do corpo de prova em direção ao espaço livre, que possui como características porosidade e coloração preta. As denominadas “B” e “C” possuem um aspecto cônico, diferindo uma da outra pelo fato da estrutura “B” ser lisa e a “C” apresentar sulcos no sentido longitudinal. No caso das intituladas “D” e “E”, a extremidade do cone apresenta um aspecto cilíndrico e comprido, sendo que “F” se assemelha à estrutura “D”, tendo a base esponjosa. Esta última foi observada nos casos onde se utilizou a redução a uma temperatura relativamente elevada.

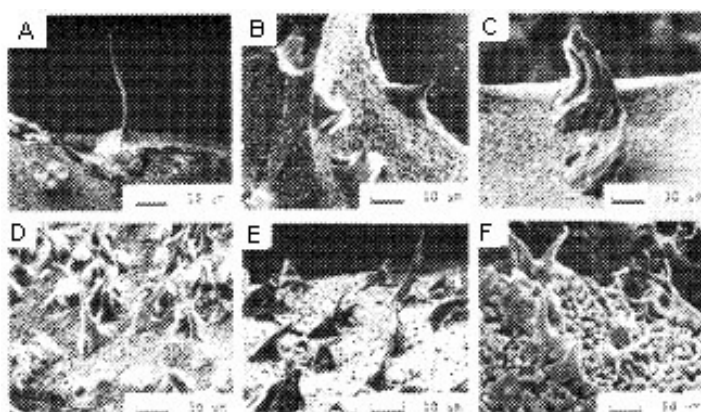


Figura 3.6 – Várias formas do ferro fibroso na superfície do minério de ferro reduzido (KOBAYASHI *et al.*, 1985).

Ao contrário da afirmação acima, LOPES (2004) não evidenciou em seus experimentos, através de análises de imagem em MEV, a formação de colagem pelo entrelaçamento de whiskers. Relata que o fenômeno predominante teria sido o de difusão de ferro no estado sólido.

Segundo HASS (1980), apud LOPES (2004), quando se tem uma alta concentração de gás redutor, o crescimento do ferro fibroso no sentido horizontal se torna dominante. Com a redução do minério de ferro, e conseqüente redução na concentração de CO, ocorre uma diminuição na reação de redução com a predominância do crescimento do ferro fibroso no sentido vertical. Substituindo o CO pelo H<sub>2</sub>, notou-se a formação de ferro fibroso, difundindo-se sob a forma de camadas.

KOBAYASHI (1985) confirmou a suposição da influência da composição do gás redutor, quando modificou a condição de redução, observando alterações na superfície e na formação do ferro fibroso. Quando foi utilizada uma composição gasosa de 100% de H<sub>2</sub> toda a superfície do corpo de prova apresentou um brilho metálico, sem a ocorrência do ferro fibroso. Ao passo que, ao utilizar uma relação de  $CO/CO_2 = 7/3$ , observou-se a formação intensa de ferro fibroso metálico. Note-se que a condição de redução foi alterada de altamente redutor para um nível de redução menor observando-se a tendência de formação de ferro metálico mudar da forma de camadas para fibroso.

NICOLLE e RIST (1979) baseou seu trabalho no mecanismo não estequiométrico para a redução de óxidos e sulfetos proposto na década de 60 por WAGNER (1975). De acordo com esse mecanismo um cristal de wustita é reduzido, resumidamente, da seguinte forma:

- a) A reação química na superfície de um cristal de wustita envolve a transferência de um íon de oxigênio desde a sua sub-rede para o gás, a conversão de dois íons férricos para íons ferrosos e a migração da vacância associada, que vai do retículo cristalino do ferro para a superfície, onde esta desaparece.

- b) Como resultado, a relação Fe/O da wustita é aumentada na superfície e um gradiente é formado, causando a difusão de ferro para dentro e a difusão da vacância para fora, junto com as cargas positivas associadas.
- c) A atividade do ferro é mais alta na superfície e aumenta à medida que a redução prossegue, eventualmente podendo exceder a de precipitação, o que implica na formação de uma região supersaturada abaixo da superfície.
- d) Quando a atividade na superfície do ferro alcança um valor crítico, sendo esta alta o bastante para uma nucleação localizada, um núcleo de ferro é formado (usualmente em alguns defeitos da superfície).
- e) A atividade do ferro no núcleo é unitária e o ferro pode difundir de volta por força de um novo gradiente, da wustita supersaturada para o núcleo, assim fazendo com que o mesmo cresça. A remoção do oxigênio pelo gás continua nesse intervalo e pode fornecer ferro para a nova fase, assim como para a zona supersaturada vazia e para a wustita virgem.

Considerando os processos de redução existentes, qualquer que seja o estágio por ele alcançado, esses podem ser divididos em dois mecanismos (NICOLLE e RIST, 1979):

- a) remoção do oxigênio, envolvendo transporte na fase gasosa para fora da partícula e a reação na superfície;
- b) transporte de ferro na wustita, baseado na difusão das vacâncias.

Esses mecanismos normalmente operam em série, a prévia liberação de íons ferrosos na superfície e a posterior alimentação deles na wustita, diminuindo o gradiente de Fe/O que é formado. Entretanto, depois do surgimento de alguns núcleos e na região vizinha a esses, os dois mecanismos operam em paralelo com a reação e difusão simultaneamente alimentando

ferro para o crescimento dos núcleos. Alguns fatores governam a pré-nucleação do ferro fibroso, sendo três abordados abaixo.

#### **Controle por Transporte de Ferro, ou difusão:**

A capacidade de transporte de íons de ferro para a porção interna é desprezível em relação à capacidade de produção de tais íons na superfície da partícula de wustita. Com isso há, predominantemente, uma supersaturação na superfície. Um núcleo de metal é formado no local de menor atividade crítica de ferro, cujo crescimento se dá através da remoção do oxigênio em volta do mesmo, de modo que mais íons de ferro possam contribuir para o aumento do volume. Os muitos núcleos que aparecem em vários outros pontos em curto espaço de tempo crescem radialmente nas suas periferias, sob a forma de placas, até que esses assumam a forma de camada de ferro.

#### **Controle por Remoção de Oxigênio:**

Nesse caso a capacidade de transporte para a superfície externa da partícula de wustita é muito superior à de produção de íons de ferro na superfície. A formação de ferro ocorre na presença de pequeno gradiente de redução e é praticamente uniforme em todo volume da partícula de wustita, que atua como um reservatório. A nucleação inicia e o ferro é alimentado por esse reservatório a um elevado gradiente, reforçando a suposição de velocidade de transporte muito superior à de redução. O crescimento então acontece sem nenhuma remoção significativa de oxigênio ao redor do núcleo, sendo esta uma condição que não deixa nenhuma outra possibilidade além do crescimento para fora da superfície. Um único ferro fibroso cilíndrico é formado e a supersaturação mantida em baixo nível, pois a nova fase funciona como um dreno.

**Controle Misto:**

A formação de íons de ferro na superfície da partícula é comparável à capacidade de transporte desses íons para o interior da mesma. Desta forma, o crescimento dos íons acontece em uma zona limitada e a supersaturação engloba somente uma fração do volume da partícula. A atividade do ferro na superfície pode alcançar um valor crítico local em muitos pontos em um determinado período de tempo, onde muitos núcleos podem aparecer. O crescimento desses núcleos pode ocorrer por meio de duas fontes: o ferro crescendo na zona de supersaturação e a contínua reação de superfície. O oxigênio sendo removido nesses pontos, o núcleo cresce radialmente assumindo uma forma cônica.

BLUNDELL (2005) acrescenta às considerações de NICOLLE e RIST (1979) que o controle da taxa de pré-nucleação do ferro fibroso por difusão, formando uma camada de ferro esponja por toda a superfície da wustita, possibilita o estabelecimento de um modelo topoquímico de redução.

NICOLLE e RIST (1979) ainda utilizaram um modelo matemático baseado no mecanismo de WAGNER (1975) para descrever a uniformidade da distribuição do ferro na wustita supersaturada. Identificou que a morfologia do ferro é fortemente dependente das características da superfície, sendo esta influenciada pela história mecânica, química e térmica da amostra que antecede a nucleação do ferro. Esforços, como o esmagamento, produzem numerosos defeitos na superfície fraturada, que apontam condições favoráveis à formação de ferro fibroso quando se utiliza a condições típicas de controle misto. Alguns autores citados por NICOLLE e RIST (1979) observaram o crescimento de ferro fibroso em fissuras geradas durante a redução.

LOPES (2004) observou que a estrutura fibrosa necessita de área livre para crescimento. Com isso, uma estrutura porosa ou com uma distorção na rede causada por uma transformação durante a redução (inchamento), criam regiões propícias para crescimento do ferro fibroso. Outra evidência é que nas regiões onde há presença de escória, não existe a

formação de “whiskers” (agulhas, fibras), conforme as áreas demarcadas pelas elipses da figura 3.7.

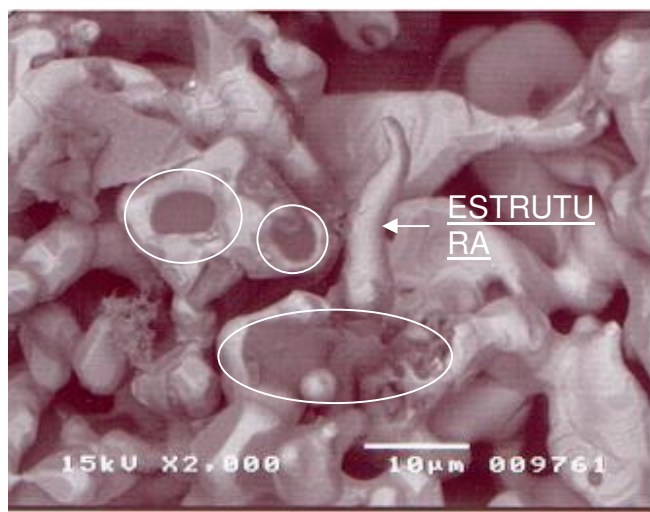


Figura 3.7 – Análise de MEV com aumento de 2000 vezes, utilizando elétrons retro-espalhados, mostrando uma estrutura fibrosa característica e presença de escória nas elipses, (LOPES, 2004).

KHODAK (1990) mostrou em suas pesquisas que a resistência da zona de contato entre as pelotas aumenta com o aumento da temperatura, do grau de redução do minério e da carga externa aplicada, sendo acompanhada pelo fenômeno de coalescência das pelotas que obstruem a passagem dos gases.

HAYASHI & IGUCHI (1992) estudaram os fatores que afetam a colagem, sendo esses a forma externa do minério, a morfologia dos grãos e a energia de superfície do minério. Tais fatores estão diretamente ligados com o tipo de minério, temperatura de redução e o gás de redução, além do teor de  $Al_2O_3$  no minério de ferro, potencial de redução e a relação Fe/FeS no leito.

### 3.5 - O ferro fibroso e o inchamento

Segundo NICOLLE E RIST (1979), é bastante conhecida a relação entre o inchamento catastrófico das pelotas de minério de ferro com o crescimento de ferro fibroso (whisker) na wustita. Muitos, citados em seus documentos, estudaram o fenômeno de formação do whisker. FUWA e BAN-YA (1969), mostraram que whiskers podem crescer nos óxidos quimicamente puros ou preparados, onde enfatizaram o efeito favorável de uma partícula de pequeno tamanho.

Como já foi discutido anteriormente, a influência de alguns elementos podem determinar a formação ou não de whiskers. Vários autores citados por NICOLLE e RIST (1979) mostraram que a adição de óxidos básicos foi responsável pela promoção do crescimento de ferro fibroso, podendo destacar CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, devido ao maior diâmetro dos seus cátions em relação aos do Fe. O deslocamento dos íons de Fe causaria uma distorção em sua rede cristalina, promovendo rupturas e expansão, propícias a maior difusão das vacâncias descritas por WAGNER (1975). NICOLLE e RIST (1979), então, investigaram a adição de MgO, cujo diâmetro do cátion de Mg é ligeiramente menor que o do Fe, constatando não haver crescimento do ferro fibroso.

Muitas das idéias formuladas por esses pesquisadores foram testadas em laboratório, mostrando que as variáveis existentes na composição dos sólidos não poderiam sozinhas esclarecer as grandes diferenças no comportamento do inchamento, observadas em condições de operação diferenciadas. O artigo de ENDE et al (1970), apud NICOLLE e RIST (1979), sugerem os seguintes fatores como sendo significativos:

- a natureza e a vazão dos gases redutores utilizados;
- a temperatura ou o programa de temperatura durante a realização do teste;
- tipo de reator utilizado (para uma simples partícula, pelotas, leito fixo ou forno de contra-corrente gasosa).

PONTHENKANDATH (2007) realizou um estudo com uma amostra de DRI de elevado índice de inchamento, buscando identificar em qual etapa da redução de hematita para ferro metálico o fenômeno de inchamento ocorria, investigando a estrutura interna do ferro esponja e fazendo observações *in situ* da superfície do minério durante redução. Foi constatado que o fenômeno de inchamento ocorre na fase de redução da wustita para ferro metálico e que é causado pelo crescimento de ferro fibroso (whiskers) das minúsculas partículas de óxido que compõem a pelota, conforme também é mencionado por NICOLLE e RIST (1979). Esse crescimento do ferro fibroso empurra as partículas umas contra as outras, aumentando o volume e causando o inchamento. Imagens de MEV da estrutura interna de uma pelota reduzida de alto índice de inchamento retratam as várias formas do ferro fibroso (1 - curvos, 2 - similar a anêmonas marinhas, 3 – como estalagmites e 4 – aparência de vermes) que se formam na figura 3.8.

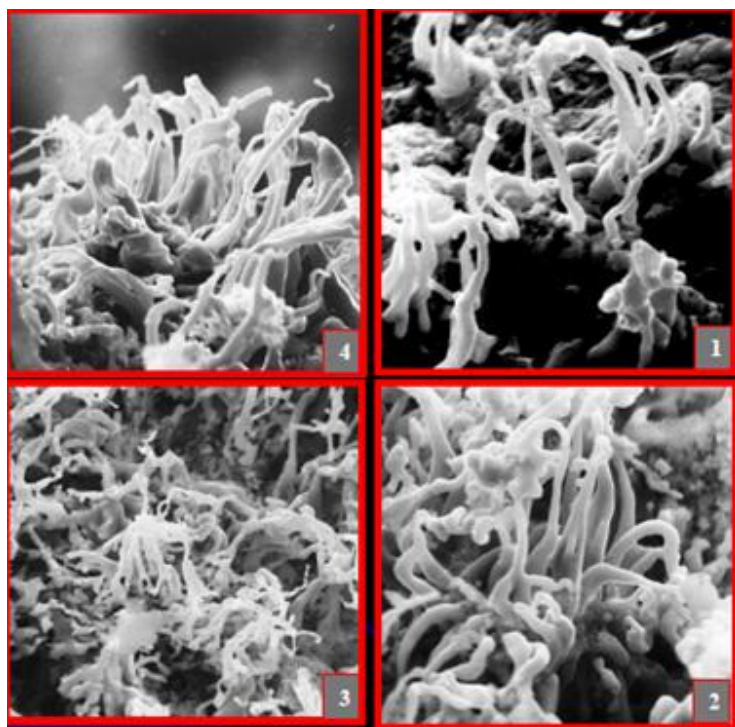


Figura 3.8 – Formas de precipitados de ferro fibroso no interior do ferro-esponja de alto índice de inchamento (PONTHENKANDATH, 2007).



O monitoramento visual da redução da wustita em ferro metálico, através do uso de um microscópio com sistema de estágios de aquecimento adaptado para injeção de CO e H<sub>2</sub>, mostrou o surgimento abrupto de fendas na superfície da amostra, conforme figura 3.9 dando início ao aparecimento e crescimento do ferro fibroso de vários tamanhos e formas. Após 10 minutos de redução, formou-se uma camada de ferro metálico sobre toda a superfície e cessou o crescimento do ferro fibroso.

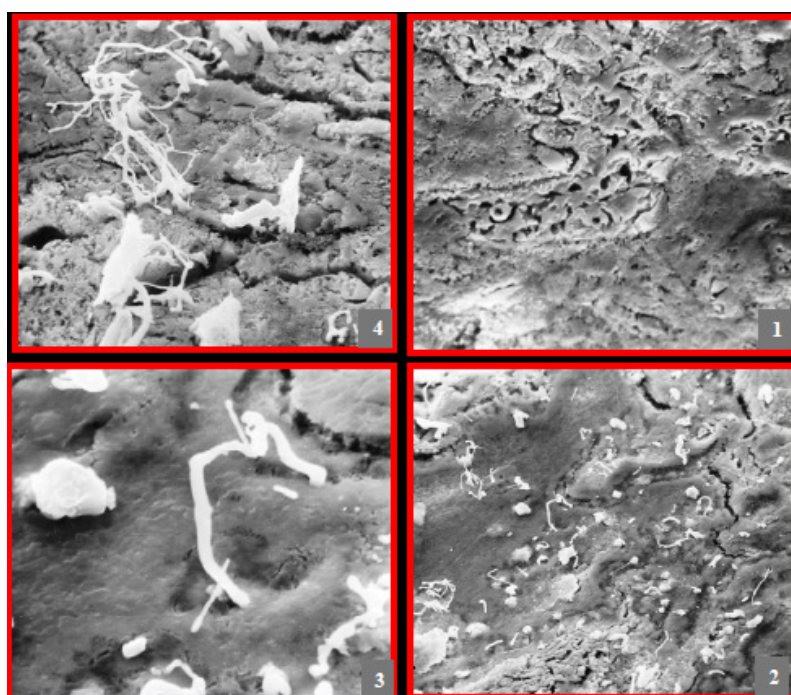


Figura 3.9 – Evolução Crescimento de precipitados de ferro fibroso (PONTHEKANDATH, 2007).

SIMÕES et al (2011) avaliaram a formação e morfologia do ferro fibroso em pelotas de minério de ferro sob uma atmosfera redutora com 100% de CO a 1050°C. Quanto maior o inchamento da pelota mais elevada a quantidade de fibras observadas. Quanto maior o contato entre o gás e a superfície das pelotas, a redução foi mais homogênea, acarretando em maior grau de redução e inchamento. A morfologia do ferro precipitado diferiu-se no sentido de pelotas com menor inchamento apresentarem ferro no formato de cones, com

base larga e topo pontiagudo, enquanto os maiores inchamentos apresentaram ferro na forma de fibras finas e alongadas, figura 3.10.

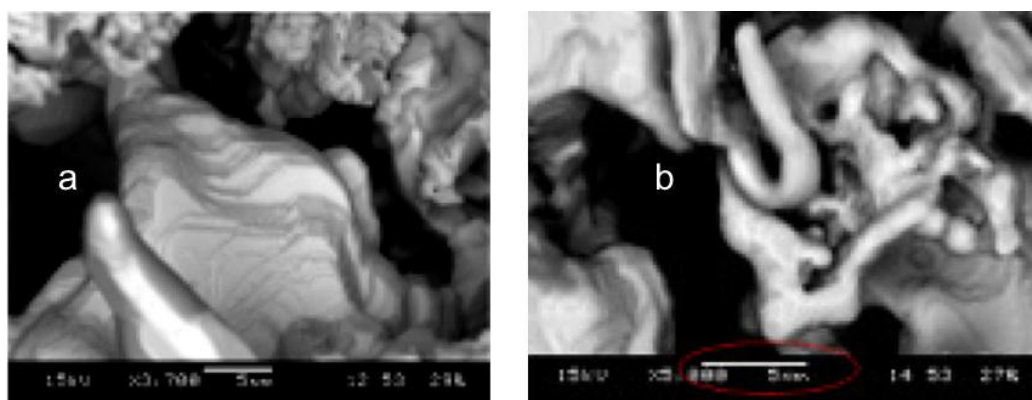


Figura 3.10 – Morfologia dos precipitados de ferro: a) cones com base larga e topo pontiagudo; b) fibras finas e alongadas (SIMÕES et al, 2011)

### 3.6 – Efeito da degradação das pelotas e a colagem

A degradação das pelotas, em função de sua menor resistência à compressão e à abrasão durante as etapas de manuseio e transporte e devido aos esforços mecânicos e estruturais a que são submetidas durante o processo de redução, expõe faces internas e gera finos que contribuem para a colagem. A figura 3.11 mostra um dos exemplos que estão relacionados com esses dois mecanismos de degradação BAILON et al (2011).

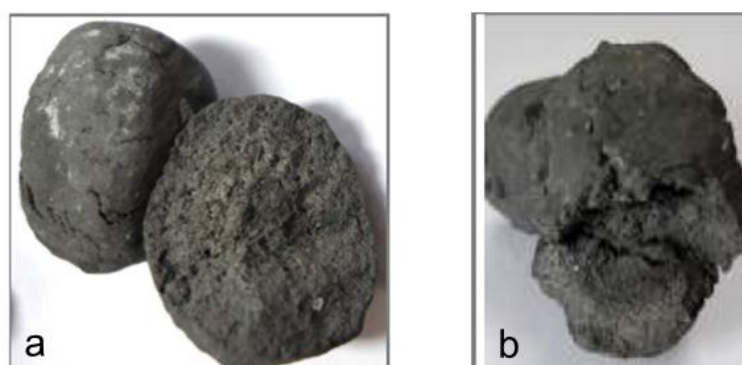


Figura 3.11 – Mecanismo de degradação: a) durante manuseio e transporte; b) durante redução (BAILON et al, 2011)

BAILON et al (2011) investigaram os mecanismos de formação de cachos, através da avaliação macro e microscópica das estruturas envolvidas na colagem de ferro esponja. Para isto foram avaliados cachos de ferro esponja onde diferentes tipos de degradação do material foram identificados como principais fatores para ocorrência de colagem. A intensidade da união entre as partes coladas foi avaliada comparativamente. Identificou-se maior intensidade de colagem entre as situações caco-caco, depois caco-pelota e de forma mais branda para o caso pelota-pelota. As três situações de colagem são ilustradas na figura 3.12.

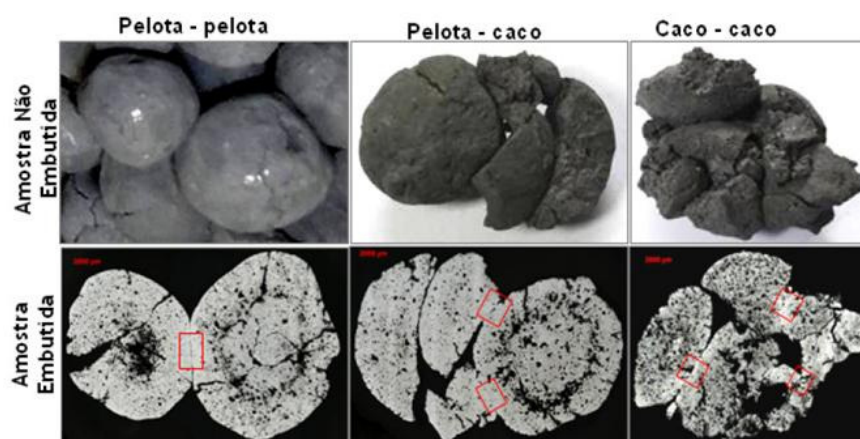


Figura 3.12 – Intensidade de união entre as partes coladas, da menor para a maior (BAILON et al, 2011)

Segundo WRIGHT (1984) a resistência ao esmagamento das pelotas sob redução diminui nos estágios iniciais do processo, quando ocorrem alterações microestruturais e cinéticas na redução de óxidos de ferro. Estas alterações são responsáveis por fenômenos relacionados com o inchamento, a degradação e a sinterização do ferro metálico. As propriedades das estruturas envolvidas nestas transformações determinarão o comportamento do material quanto a suportar ou não as pressões e esforços de abrasão durante a redução, o que influencia na formação de cachos.

### 3.7 – Medidas industriais para minimização do efeito de colagem

Como forma de diminuir a força adesiva ou a área de contato dos finos de minério, algumas ações já foram testadas, tais como: reduzir a formação de ferro fibroso atuando na redução da temperatura, inserir no leito de carga minérios que melhorem a fluidez do leito, recobrir os minérios com carbono ou algum tipo de óxido refratário e misturar coque ao leito de minério (FANG et al, 2001; KHODAK et al, 1990; HAYASHI & IGUSHI, 1992; GRANSDEN & SHEASBY, 1974).

No caso de pelotas, algumas características do produto podem influenciar na diminuição da formação de ferro fibroso e, conseqüentemente, na redução da tendência à colagem. Mas foram conduzidos estudos sobre o recobrimento de pelotas com uma camada de óxido denominada agente de recobrimento e esse tem sido o artifício mais utilizado industrialmente para controlar o fenômeno de colagem. Esse material tem como única finalidade atuar como uma barreira física entre uma pelota e outra, quando estas estão expostas ao ambiente redutor.

AKZO (1995) registrou patente sobre o recobrimento superficial de minério de ferro com uma suspensão de bauxita ou qualquer argila aluminosa, para reduzir o índice de colagem durante redução direta. Outras patentes já existiam para o mesmo fim, como recobrimento com cimento antes do reator de redução, recobrimento com solução de metais alcalinos e dos grupos V e VIB antes da redução, adição do pó seco de óxidos de magnésio e de cálcio diretamente à carga metálica sob redução, recobrimento da pelota com pó de cal, calcário ou dolomita no disco de pelotamento, antes da queima e finalmente recobrimento com pó de cerâmica antes do reator de redução.

COLLINS e NORRMAN (2001) investigaram o efeito do uso de diferentes materiais para o recobrimento de pelotas no índice de colagem. Quartizito, sílica, talco, dolomita, olivina, cal, calcário, bentonita, magnesita, cimento e misturas de bentonita/olivina, de

bentonita/dolomita, de dolomita/cimento e de olivina/cimento foram avaliados. Bentonita, cimento, olivina, magnesita e as misturas apresentaram bons resultados segundo o padrão HYL de ensaio para determinação de colagem. O padrão HYL difere do padrão ISO pela temperatura mais alta, maior pressão sobre a carga e a composição dos gases redutores. A mistura dos materiais bentonita com dolomita foi selecionada para os testes industriais, pela imediata disponibilidade daqueles insumos na região. Segundo COLLINS e NORRMAN (2001), os resultados satisfatórios foram determinantes para construção de uma instalação permanente de dosagem da respectiva mistura, em Kiruna, na LKAB. O sistema de dosagem foi inicialmente composto por um tanque de mistura para a água, a bentonita e a dolomita, sendo essa suspensão bombeada para os pontos de adição nos transportadores de correia. COLLINS e NORRMAN (2001) relatou também que melhorias foram realizadas no sistema automatizado e os índices de colagem das pelotas LKAB evoluíram de 78% para 28%.

WONG (1999) avaliou o comportamento da colagem diante do recobrimento ou não das pelotas com uma polpa de escória de alto-forno com carboximetilcelulose de sódio. Variando a relação escória/água obteve bons resultados de redução da colagem. Através de análise microestrutural identificou que o crescimento do ferro fibroso ocorria preferencialmente através da camada de recobrimento, não se entrelaçando com os da pelota vizinha, tornando a colagem frágil e permitindo a redução da colagem.

Usualmente são empregados óxidos de Al, Ca ou Mg, sendo o recobrimento feito a seco, mediante a pulverização do agente sobre o leito de pelotas em uma correia transportadora ou a úmido, pela aspersão (sob pressão ou não) de uma solução/suspensão do agente com água sobre as pelotas na correia transportadora.

### **3.7 – Materiais com características potenciais para minimização do efeito de colagem**

Há vários materiais na natureza com características potenciais para formação de uma barreira física e superficial de pelotas contra a colagem durante redução, conforme descrito e experimentado pelos autores de trabalhos anteriores (AKZO, 1995, FONSECA et al, 2011). Alguns desses materiais são apresentados a seguir.

#### **3.7.1 – Calcário calcítico**

O calcário calcítico é uma rocha sedimentar que tem como principal mineral a calcita, que pertence ao grupo dos carbonatos e é matéria prima da cal virgem. Sua fórmula química é  $\text{CaCO}_3$ , com 50% de CaO, dureza 3 (escala Mohs) e densidade 2,72. Os cristais desse mineral pertencem ao sistema cristalino hexagonal de simetria, com boa clivagem romboédrica (TESOUROS DA TERRA, 1995).

#### **3.7.2 – Calcário dolomítico**

O calcário dolomítico forma-se quando soluções que contém magnésio entram em contato com o calcário. O principal mineral é a dolomita que é composta por 21,7% de cálcio e 13,3% de magnésio, o restante desse mineral consiste de carbono e oxigênio, apresentando fórmula química  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , carbonato duplo de cálcio e magnésio. O Mg pode ser substituído pelo  $\text{Fe}^{2+}$ . Os cristais desse mineral pertencem ao sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza de 3,5 a 4,0 (escala Mohs) e densidade 2,87 (TESOUROS DA TERRA, 1995).

### 3.7.3 – Serpentinito

O serpentinito é uma rocha ígnea composta essencialmente de óxido de magnésio e óxido de sílica, além de várias outras espécies minerais, mas também costuma ser encontrado em dobras que foram alteradas pelo calor e pressão (rochas metamórficas). Sua fórmula química mais aproximada pode ser representada por  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

O serpentinito encontra uma de suas principais aplicações na indústria siderúrgica, sendo um fundente básico, escorificante e desulfurante por conter magnésio.

Ele se forma a partir da peridotita rica em olivina. A peridotita, originada na parte mais baixa da crosta oceânica e no manto superior da Terra, é em seguida alterada por calor e pressão, resultando no serpentinito. Entre outros minerais, o serpentinito pode conter cromita, espinélio de cromo, crisotila, granada, hornblenda, mica e vários membros do grupo dos piroxênios (TESOUROS DA TERRA, 1995).

### 3.7.4 – Olivina

A olivina é um mineral do grupo dos silicatos de ferro e magnésio. Os minerais desse grupo se diferenciam pela alternância do percentual de participação desses elementos. Cada molécula é formada por dois átomos de magnésio ou ferro, junto com um átomo de silício e quatro de oxigênio. Entre a forsterita, que não contém ferro e a faialita, que é um silicato de ferro, está a olivina, que tem aproximadamente quantidades iguais de magnésio e ferro.

Seus cristais pertencem ao sistema ortorrômbico de simetria, no qual as três faces diferem na largura e na altura, mas formam ângulos retos entre si. Bons cristais são raros, e os que ocorrem são classificados como peridotitos. O mineral olivina geralmente assume a forma de grãos isolados ou de agregados granulares (TESOUROS DA TERRA, 1995).

### 3.7.5 – Talco

O talco é um mineral secundário que se forma pela alteração da olivina, do piroxênio e do anfibólio preexistentes (primários). É um silicato hidratado de magnésio –  $Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$ . Encontrado principalmente em rochas que se formaram por atividade vulcânica nas profundezas terrestres, o talco também pode se originar de alterações metamórficas (TESOUROS DA TERRA, 1995).

Mineral mais dúctil da escala de dureza de Mohs, o talco tem uma grande variedade de usos industriais, também pelas suas outras características como alta superfície específica, inércia química, lisura e boa retenção como carga (ROBERT, 1985 apud ALMEIDA, 1991). O talco é bastante resistente ao calor e serve a uma grande variedade de aplicações práticas. Segundo ALMEIDA (1991), o talco apresenta uma superfície anisotrópica, ou seja, as partículas contêm superfície hidrofílica e hidrofóbica. A fração hidrofóbica pode representar dificuldade de manuseio em solução com água e afetar a eficiência de recobrimento das pelotas.

### 3.7.6 – Bauxita

A bauxita é uma formação rochosa de característica argilosa. Entre os numerosos minerais que se encontram em qualquer jazida de bauxita estão os óxidos hidratados de alumínio boemita, diaspório e gibbsita. Além desses, outros minerais podem estar presentes na bauxita: anatásio, quartzo, rutílio e zircão e óxidos de ferro como goethita, hematita, magnetita e siderita.

A bauxita é uma jazida sedimentar que se desenvolve por erosão de rochas portadoras de silicatos de alumínio. Ou como produto de alteração de estratos preexistentes (primários).

O alumínio da bauxita se apresenta combinado com oxigênio: a fórmula química básica desse composto ( $Al_2O_3$ ) é a mesma do coríndon, mas, ao contrário deste, a bauxita também



possui água (é hidratada) e atinge apenas 1-3 na escala de dureza de Mohs (o coríndon alcança 9 nessa escala).

Cada mineral existente na bauxita revela sua própria simetria: a magnetita é cúbica; a gibbsita, monoclínica; a boemita, o diaspório e a goethita são ortorrômbicos; o anatásio, o rutílio e o zircão, tetragonais; o quartzo e a siderita, trigonais. Contudo, a cristalografia de agregados indiferenciados, maciços, é muito variável, por isso diz-se que ela não pertence a nenhum sistema cristalino (TESOUROS DA TERRA, 1995).

### **3.7.7 – Bentonita**

Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área de superfície (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos.

Dentro do grupo das argilas bentoníticas, destacam-se as de composição sódica, que formam géis tixotrópicos e têm maior aproveitamento industrial, e as cálcicas (terras fuller ou argilas descorantes). A cálcica com adição de 2,5 a 3% em peso de barrilha pode também adquirir propriedades similares à sódica (COELHO, 2010).

É conhecido que, para uso como viscosificante mineral na perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem apresentar um alto grau de inchamento, característica presente preferencialmente nas bentonitas do tipo sódica. O íon Na<sup>+</sup> tem maior facilidade de hidratação do que o Ca<sup>2+</sup>. Além disso, quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, apresentam-se mais afastadas devido à menor energia de

interação, de modo a permitir a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica. Para o uso de bentonitas do tipo cálcica, predominantes no Brasil, deve-se realizar uma etapa denominada de ativação com barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), onde os íons  $\text{Ca}^{2+}$  são trocados por íons  $\text{Na}^+$ . Esse processo foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, no ano de 1933, pela empresa Erblosh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural (ARANHA, 2007; ARANHA et. al, 2002; LUZ e OLIVEIRA, 2008; MENEZES, 2009, apud TONNESEN et al, 2010).

### **3.7.8 – Dunito**

O dunito é uma rocha magmática, rica em ferro e magnésio e pobre em sílica e alumínio. O principal componente é a olivina e os acessórios são a magnetita, a cromita e piroxênios monoclinicos (TESOUROS DA TERRA, 1995).

### **3.7.9 – Carbonato de magnésio**

Sua principal fonte é a magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), que contém 28,8% de Mg. O magnésio, às vezes, é parcialmente substituído pelo ferro. Os cristais de magnesita são raros e delicados, sendo facilmente danificados pelo calor, mas as massas não cristalinas do mineral são empregadas na fabricação de tijolos refratários. Sua dureza varia de 3 a 4 graus na Escala de Mohs (TESOUROS DA TERRA, 1995).

### **3.7.10 – Rejeito da concentração de itabirito**

Produto sem valor comercial, proveniente das operações de beneficiamento do minério de ferro itabirito, da Samarco Mineração em Germano e Alegria, constitui grandes massas depositadas em barragem e cava de mina exaurida. É um passivo ambiental que tem sido alvo de estudo de alternativas de reaproveitamento. Sua composição básica é de 85% de

sílica, sendo o restante  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e as impurezas do minério. O rejeito da concentração é constituído do fluxo sobrenadante da última etapa da concentração mecânica através das células convencionais e das células de grande volume e da última etapa do circuito de colunas de flotação e planta de recuperação de finos (VIEIRA, 2008).

### 3.8 – Prática da Samarco e alguns estudos

A Samarco aplicava um revestimento de minério de alumínio, a bauxita, basicamente composta por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , para minimizar a colagem e já testou vários outros insumos como cal, caulim, bentonita, cimento, etc. Atualmente recobre as pelotas com uma camada de calcário e bentonita suspensos em água. O papel da bentonita é aumentar a fixação do calcário na superfície da pelota, para resistir aos esforços de abrasão impostos pelas etapas de manuseio e transporte até o pátio de matéria-prima do siderurgista (FONSECA et al, 2011). O processo de dosagem industrial é realizado através de uma instalação que prepara a suspensão do material em água e de um sistema de bombeamento e aspersão sobre as pelotas nos pontos de transferência entre transportadores de correia.

O ponto de aspersão está representado na figura 3.13, mostrando o fluxo de pelotas em queda e o jato da solução direcionado sobre ele, para garantia de maior área de revestimento. Mostra também a pelota recoberta sobre a correia transportadora e estocada no pátio.



Figura 3.13: Sistema industrial de aspersão do revestimento com calcário e bentonita em pelotas de redução direta .

No entanto, a medida de controle utilizada tem sua aplicabilidade e seu efeito limitados pelas quantidades máximas de ganga permitidas na carga metálica (ARAÚJO, 2007), pela eficiência do processo de recobrimento e pela intensidade de manuseio posterior.

LOPES (2004) mostrou a influência da camada de recobrimento na formação do ferro fibroso, constatando através de análises químicas feitas com o auxílio do EDS que, mesmo em escala de laboratório, a eficiência de recobrimento não é total, pois existem áreas nas pelotas testadas com alta concentração de ferro. A Figura 3.14 ilustra na parte mais clara a presença do ferro, cuja pureza analisada foi de 95,53%. A estrutura encontrada, onde não evidenciamos a formação da estrutura fibrosa característica, é muito diferente das pelotas sem recobrimento. A superfície apresentou uma coloração cinza, que caracteriza a presença de alumínio cujo teor foi de 60,27%.

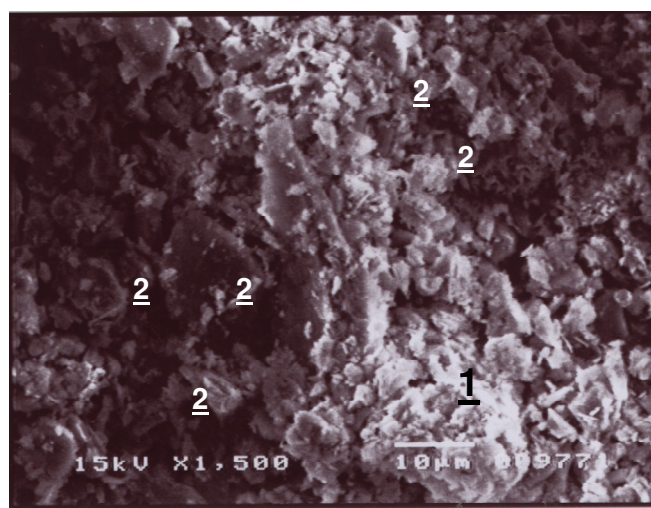


Figura 3.14 – Superfície de uma pelota de minério de ferro reduzida onde destaca-se a presença de ferro (estrutura clara – destaque 1) e alumínio (estrutura cinza – destaque - 2), (LOPES, 2004).

Além da possibilidade de um recobrimento superficial incompleto, as operações posteriores de manuseio podem afetar o desempenho do processo de recobrimento. Após o

recobrimento, as pelotas são submetidas a um intenso manuseio na estocagem, transporte transoceânico e consumo no reator de redução, conforme representado no esquema da figura 3.15 (BUENO *et al.*, 2010). Esse esforço agressivo gera desgastes por abrasão e impacto que retiram parte do recobrimento aplicado, restringindo o efeito de proteção contra a colagem das pelotas durante o processo de redução.

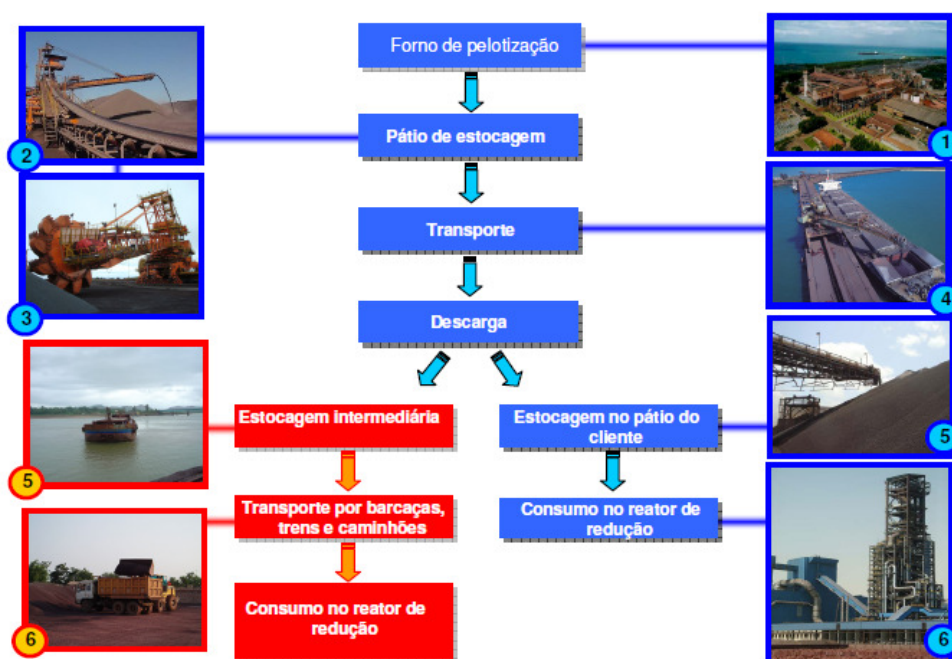


Figura 3.15: Etapas de manuseio das pelotas até o consumo no cliente, (BUENO *et al.*, 2010).

A Samarco explora e aglomera um itabirito com aproximadamente 30% de hematita porosa que garante alta metalização a suas pelotas de baixa ganga e consequentemente alto teor de ferro. Estas são condições muito favoráveis à colagem e consequente formação de cachos (ARAÚJO, 2007).

Historicamente, observa-se uma evolução na redução do índice de colagem das pelotas produzidas pela Samarco, baseada na melhoria tecnológica de suas instalações industriais, mais robustas e com melhor nível de automação. O índice de colagem, padronizado pela

ISO (2007), é um ensaio cujo número exprime uma tendência de formação de cachos de pelotas no interior de um reator de redução direta, sob condições que se assemelham ao processo. A figura 3.16 ilustra a evolução desse índice na Samarco. No entanto, conforme comentado no capítulo 1 e nas considerações sobre o fenômeno de colagem, descritas acima, romper a barreira inferior de aproximadamente 10% do índice de colagem tem se mostrado um desafio que extrapola os esforços industriais.

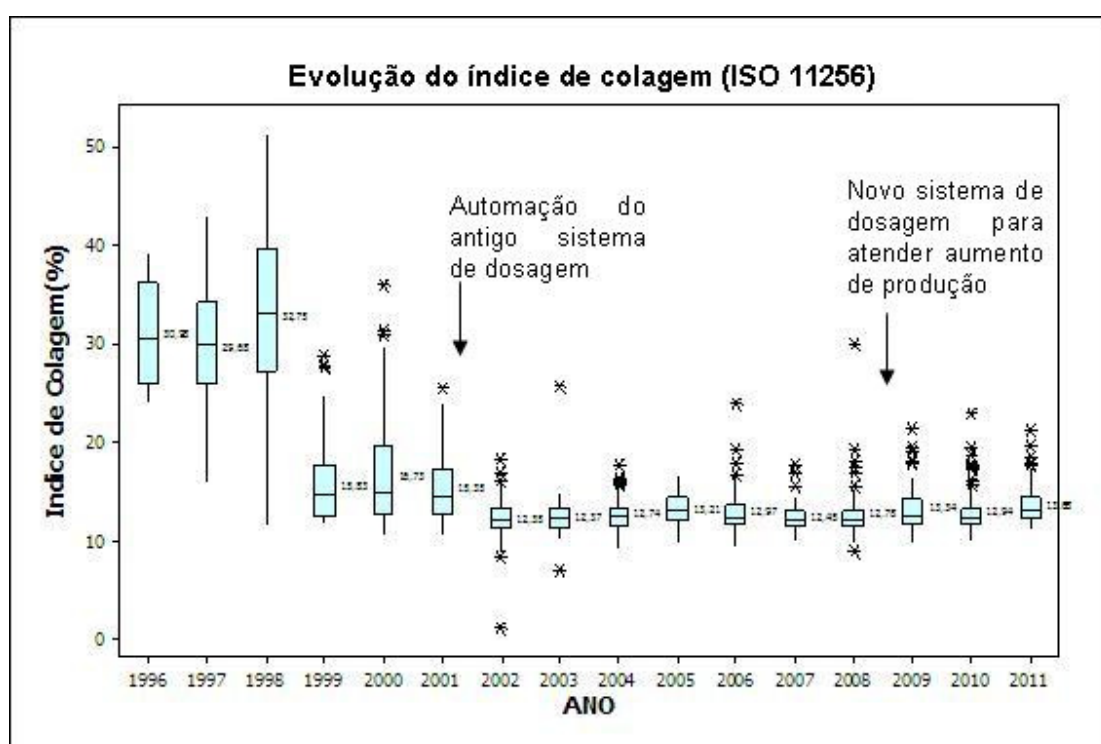


Figura 3.16: Evolução histórica do índice de colagem de pelotas Samarco.

## 4 - Materiais e Métodos

### 4.1 - Materiais

Os materiais submetidos à avaliação foram essencialmente fontes de MgO, como dunito, serpentinito, calcário dolomítico, carbonato de magnésio, olivina e talco, além de calcário calcítico, bentonita e rejeito de concentração de itabirito, considerados todos como potenciais agentes de redução do fenômeno de colagem (AKZO, 1995, FONSECA et al, 2011).

A bentonita foi empregada numa proporção de 10:90 em mistura com os outros materiais, para conferir maior aderência desses à superfície da pelota, devido a suas propriedades aglomerantes (FONSECA et al, 2011).

A origem dos materiais é distinta, de acordo com a disponibilidade comercial e a logística. O rejeito da concentração é proveniente das operações da Samarco em Minas Gerais, a bentonita e o carbonato de magnésio são da Bahia, o talco é de Gramado (RS), o dunito é da região de Astúria (Espanha), o serpentinito é de Nova Lima (MG), os calcários calcítico e o dolomítico são de Cachoeiro do Itapemirim (ES) e a olivina é da Noruega. A quantidade obtida de cada um dos materiais foi de aproximadamente 3kg, muito além das pequenas porções necessárias para os ensaios, com o objetivo de permitir posteriores avaliações ambientais, que não são foco desse trabalho.

A caracterização dos materiais descritos acima foi feita por análises químicas, para determinar os elementos e óxidos presentes e por análises físicas, para determinar a superfície específica, o peso específico, umidade e a granulometria.

As análises químicas foram realizadas pelo laboratório químico da Samarco, seguindo-se as normas e procedimentos padronizados. A análise química por via úmida foi utilizada para determinação do FeO e do Fe<sub>total</sub>. Os demais elementos e óxidos foram analisados por espectrometria de emissão atômica, no plasma de acoplamento indutivo (ICP), da marca Ciro.

As análises granulométricas dos insumos para recobrimento da pelota foram realizadas por peneiramento a úmido, com peneiras circulares, de 8” (203mm) de diâmetro por 2” (50mm) de altura, com telas fabricadas em aço inox.

O peso específico dos materiais foi determinado através de procedimento interno, com a utilização de picnômetro a hélio. A superfície específica foi determinada com o emprego de permeabilímetro do tipo Blaine.

As amostras de pelotas foram obtidas do processo produtivo da Samarco Mineração, em Ponta Ubu, Anchieta, Espírito Santo, de acordo com a metodologia descrita no próximo capítulo.

## **4.2 - Metodologia**

Foram testados em laboratório diferentes tipos de agentes inibidores de colagem. O índice de colagem das pelotas submetidas aos diferentes tipos de recobrimento foi avaliado para temperaturas de 850 e 950°C e dosagens de 2,5 e 3,5kg de insumo/t de pelotas.

Amostras de pelota de minério de ferro para redução direta foram aspergidas com uma suspensão aquosa de 90% de sólidos. O soluto foi composto de uma mistura de cada um dos materiais listados acima e a bentonita, na proporção 90:10, respectivamente. Exceção foi feita para o talco que não foi misturado à bentonita na preparação da suspensão aquosa. A pelota recoberta foi submetida a uma simulação de manuseio em uma betoneira e, posteriormente, ao ensaio de determinação do índice de colagem (norma ISO 11256).



O procedimento detalhado para a coleta, preparação e caracterização de amostras, para o preparo da suspensão, o ensaio de aplicação dos insumos e testes para determinação do índice de colagem está descrito a seguir.

#### 4.2.1 – Preparação da amostra de pelota

Um lote de 400kg de pelotas destinadas à redução direta, quantidade necessária para se realizar o estudo com réplica, foi coletado nos amostradores, tipo corta fluxo, das linhas de escoamento da produção das usinas para o pátio, conforme figura 4.1. O ponto de coleta encontra-se após a descarga do forno e as instalações de peneiramento e antes da etapa de recobrimento industrial das pelotas. As pelotas foram coletadas quando as condições de operação estavam normais, durante um período de 3 dias. Após o corte, uma das frações do quarteamento foi retirada para controle de produção e outra separada como incremento para compor o lote.



Figura 4.1 – Cortador de amostras.

Após o lote de pelotas ser formado, ele foi homogeneizado, quarteado e separado para realizar os testes com cada agente de recobrimento.

As amostras foram então classificadas nas faixas granulométricas 16,0 a 12,5mm e 12,5 a 10,0mm (cada teste foi elaborado com 20 kg de pelotas, sendo 50% na faixa granulométrica superior e 50 % na faixa inferior).

Alíquotas para caracterização física (resistência à compressão e tamboramento) e análise química foram separadas.

#### **4.2.2 – Preparação e aplicação da solução de recobrimento**

As amostras foram colocadas já homogeneizadas por faixa granulométrica em estufa por 01 hora, para que as pelotas atingissem a temperatura em torno de 100 °C (temperatura medida com auxílio de um pirômetro óptico digital).

Foi preparada uma suspensão com concentração de 10% em peso do agente de recobrimento em relação à água, utilizando balança de precisão e um béquer, conforme figura 4.2. A massa do agente de recobrimento foi calculada em relação à da amostra, para obter as dosagens de 2,5 e 3,5kg de insumo por tonelada de pelotas (dois níveis testados).



Figura 4.2 – Preparação da solução.

A suspensão foi transferida para uma pistola de ar comprimido com pressão de linha de 3,0 kgf/cm<sup>2</sup>. A pistola utilizada para aplicação de recobrimento possui 1 litro de volume, pois permite dosagens diferentes sem interromper os ensaios.

A amostra de cada faixa granulométrica foi transferida da estufa para o disco piloto, operando com a rotação de 5rpm.

Acionado o disco piloto, a aspersão da suspensão foi feita sobre as pelotas em rolagem, com a pistola de ar comprimido, com o jato aberto e em movimentos longitudinais (para cima e para baixo) a uma distância de 20cm, em relação à amostra, conforme figura 4.3. Todo o conteúdo da pistola foi aspergido. Ao desligar o disco, a amostra foi recolhida e deixada resfriar até a temperatura ambiente.



Figura 4.3 – Aspersão da solução com uso de pistola de ar comprimido e disco de pelotamento.

O mesmo procedimento foi repetido para a amostra da outra faixa granulométrica. As faixas granulométricas foram submetidas à aspersão em separado, pois há segregação das mesmas quando estão juntas no disco em movimento.

#### **4.2.3 – Simulação de manuseio de pelotas**

A amostra foi submetida a dez voltas no tambor de abrasão a 15rpm, conforme mostrado na figura 4.4, para simular as operações de manuseio das pelotas desde o pátio do produtor até o pátio do cliente.

Em seguida a amostra foi enviada para testes de colagem, segundo a norma ISO 11256. Uma alíquota da amostra também foi enviada para análises químicas.



Figura 4.4 – Ensaio de simulação das operações de manuseio das pelotas, utilizando um tambor de abrasão.

#### **4.2.4 - Ensaios de redução sob carga para avaliação do índice de colagem**

O índice de colagem, padronizado pela ISO (2007), é um ensaio cujo número exprime uma tendência de formação de cachos de pelotas no interior de um reator de redução direta, sob condições que se assemelham ao processo.

O ensaio é conduzido em uma retorta vertical medindo 125mm de diâmetro, no interior da qual a amostra é aquecida durante o ensaio, conforme figura 4.5, atingindo temperaturas da ordem de 850°C (Midrex), segundo a norma ISO 11256 (Determination of colagem of feedstock for direct reduction by gas reforming processes) ou 950°C (HyL). Em seguida é submetida a condições de redução e a uma pressão mecânica durante certo período, até a amostra atingir certo grau de redução, que é acompanhado pela perda de peso da amostra que, por sua vez, é registrado por uma balança acoplada à retorta.

Tais condições de redução são conseguidas através da passagem de uma mistura gasosa contendo  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $N_2$  pelo leito de pelotas.

Ao final do ensaio, obtém-se um aglomerado de partículas que, quando coladas umas às outras, definem um cluster (cacho).

O índice de colagem consiste basicamente em submeter o aglomerado reduzido à desintegração por tamboramento (ISO 3271), onde a cada número de rotações avalia-se a massa do material colado.

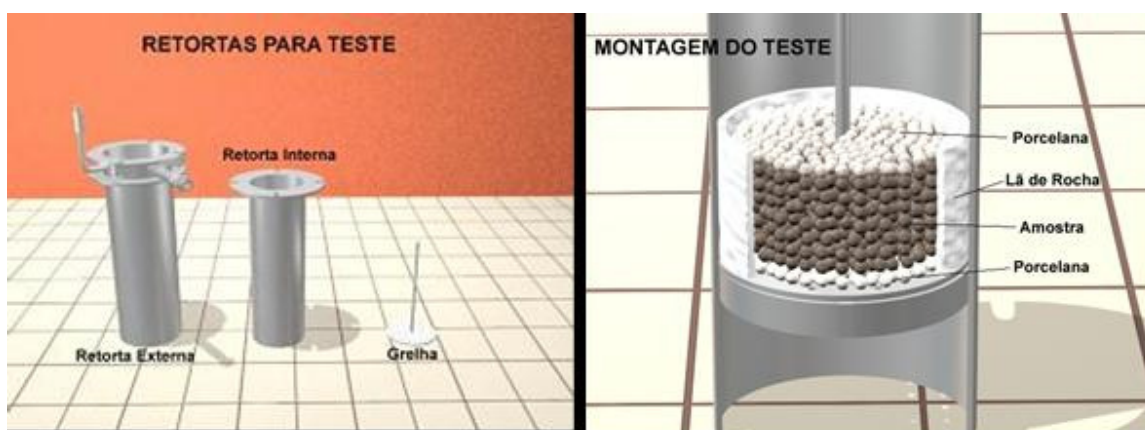


Figura 4.5 – Conjunto e montagem utilizada para a determinação do índice de colagem.

#### 4.2.5 - Análise microestrutural das pelotas

A análise microscópica das pelotas reduzidas foi feita em dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – um da marca JEOL modelo JSM-6360LV, com espectrômetro por dispersão de raio-X (EDS) acoplado, marca Thermo NORAN, modelo Quest e outro da marca FEI, modelo Quanta 200, com EDS marca EDAX, modelo Pegasus. A análise através do MEV mostrou o crescimento do ferro fibroso, a formação de poros, as regiões de colagem das pelotas, a formação de fases

silicatadas, a presença de grãos reagidos e não reagidos e a presença do agente de recobrimento. A utilização da microsonda fez a determinação pontual da composição química, que evidencia a presença do agente de recobrimento e contribui para o entendimento das reações e mudanças de morfologia.

As pelotas separadas para a análise de imagens foram cortadas ao meio e, em seguida, embutidas em resina epóxi para facilitar o manuseio. Cada amostra foi preparada cuidadosamente para obter uma superfície plana e polida, através da utilização de lixas e de uma politriz, para polimento com pasta de alumina e diamante. As pelotas inteiras, sem tratamento de superfície, também foram selecionadas para análise.

## 5 – Resultados e discussão

### 5.1 – Caracterização dos insumos para recobrimento da pelota

A tabela V.1 apresenta as características físicas e químicas dos materiais investigados. A análise química dos diferentes materiais utilizados como recobrimento das pelotas mostra a diversidade e o percentual dos elementos que compõem cada tipo de agente inibidor de colagem avaliado. Há também uma diferença física entre os materiais, com destaque para a superfície da amostra de olivina, a granulometria grosseira típica do rejeito da concentração e a alta superfície específica natural do talco.

**TABELA V.1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS INSUMOS**

SOLICITAÇÃO 0188/11 - CARACTERIZAÇÃO DE INSUMOS									
DESCRIÇÃO	Calcário Calcítico	Bentonita	Dunito	Serpentinito	Calcário Dolomítico	Talco	Carbonato de Magnésio	Rejeito da concentração	Olivina
<b>ANÁLISES QUÍMICAS</b>									
FeT	--	5,4	5,58	4,04	--	0,28	--	8,28	--
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	7,72	2,69	--	--	0,4	--	11,84	--
SiO <sub>2</sub>	4,20	57,40	39,70	41,40	1,42	60,30	1,80	85,40	41,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	15,49	2,71	1,79	--	0,67	0,2	0,20	0,44
CaO	51,60	1,02	2,39	0,39	39,48	0,01	13,10	0,03	0,1
MgO	3,01	2,41	33,95	36,58	15,05	32,35	35,10	0,01	49,64
PPC	39,30	8,31	9,17	12,27	42,02	5,01	48,40	--	1,2
P	--	--	0,010	--	--	--	--	0,020	--
K <sub>2</sub> O	--	0,800	0,073	0,030	--	0,040	--	0,063	--
TiO <sub>2</sub>	--	1,00	0,080	0,070	--	0,060	--	0,205	--
Na <sub>2</sub> O	--	--	1,390	--	--	--	--	--	--
<b>TESTES FÍSICOS</b>									
<b>GRANULOMETRIA (%)</b>									
+100#	10,6	--	1,2	0,0	0,0	0,0	--	12,4	1,2
-100# +200#	14,4	--	20,2	0,2	0,0	1,0	--	50,8	4,2
-200# +325#	8,2	--	20,4	0,5	0,4	4,5	--	19,6	11,2
-325#	66,8	--	58,2	99,3	99,6	94,5	--	17,2	83,4
TOTAL	100,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	100,0
--									
Superfície Específica (cm <sup>2</sup> /g)	3871	5115	3440	15932	2680	11904	3250	700	618
Peso Específico (g/cm <sup>3</sup> )	2,72	--	2,813	2,690	2,870	2,800	2,830	--	--
Umidade (%)	0,20	13,69	0,95	2,75	1,15	1,40	0,75	--	--



## 5.2 – Ensaios de determinação do índice de colagem

Após a conclusão de todos os ensaios de determinação do índice de colagem, os resultados foram organizados na tabela V.2, que mostra os valores obtidos para cada agente de recobrimento, dosagem e temperatura utilizados.

**TABELA V.2 – ÍNDICE DE COLAGEM DAS PELOTAS REDUZIDAS**

Agente de recobrimento	Dosagem ( kg/t)	T (850°C)			T (950°C)		
		Teste	Cli (%)	Média	Teste	Cli (%)	Média
Serpentinito	2,5	1º	11,1	11,2	1º	22,1	21,2
		2º	11,3		2º	20,2	
	3,5	1º	10,1	9,9	1º	16,8	17,7
		2º	9,7		2º	18,7	
Talco	2,5	1º	11,5	11,7	1º	69,0	69,6
		2º	11,9		2º	70,3	
	3,5	1º	8,6	9,6	1º	19,5	20,5
		2º	10,5		2º	21,4	
Calcário Dolomítico	2,5	1º	12,1	12,3	1º	76,1	73,7
		2º	12,5		2º	71,2	
	3,5	1º	10,8	11,1	1º	28,3	27,3
		2º	11,3		2º	26,3	
Carbonato de Magnésio	2,5	1º	12,1	12,7	1º	74,7	72,2
		2º	13,3		2º	69,7	
	3,5	1º	11,6	11,8	1º	35,4	31,2
		2º	12,0		2º	27,0	
Dunito	2,5	1º	12,4	12,3	1º	61,2	54,2
		2º	12,2		2º	47,2	
	3,5	1º	11,6	11,6	1º	53,7	47,5
		2º	11,5		2º	41,4	
Calcário Calcítico	2,5	1º	13,2	12,6	1º	74,6	74,8
		2º	12,0		2º	74,9	
	3,5	1º	11,9	11,6	1º	84,0	84,5
		2º	11,3		2º	85,1	
Olivina	2,5	1º	11,9	12,0	1º	39,2	40,1
		2º	12,2		2º	41,0	
	3,5	1º	9,3	9,6	1º	11,7	11,5
		2º	9,8		2º	11,3	
Rejeito da concentração	2,5	1º	34,2	34,6	1º	90,7	91,1
		2º	34,9		2º	91,5	
	3,5	1º	24,0	24,5	1º	93,6	94,0
		2º	25,1		2º	94,4	

Percebe-se, pelos resultados na tabela, que os ensaios realizados à temperatura padrão do teste ISO 11256, de 850°C, não evidenciaram grandes diferenças.

Uma análise gráfica dos dados dessa tabela mostra que há realmente uma forte influência da temperatura no aumento do índice de colagem, figura 5.1, confirmando a tendência verificada anteriormente (LOPES, 2004). No entanto, o recobrimento das pelotas com alguns dos materiais utilizados nesse trabalho reduziu consideravelmente o efeito da temperatura sobre a colagem.

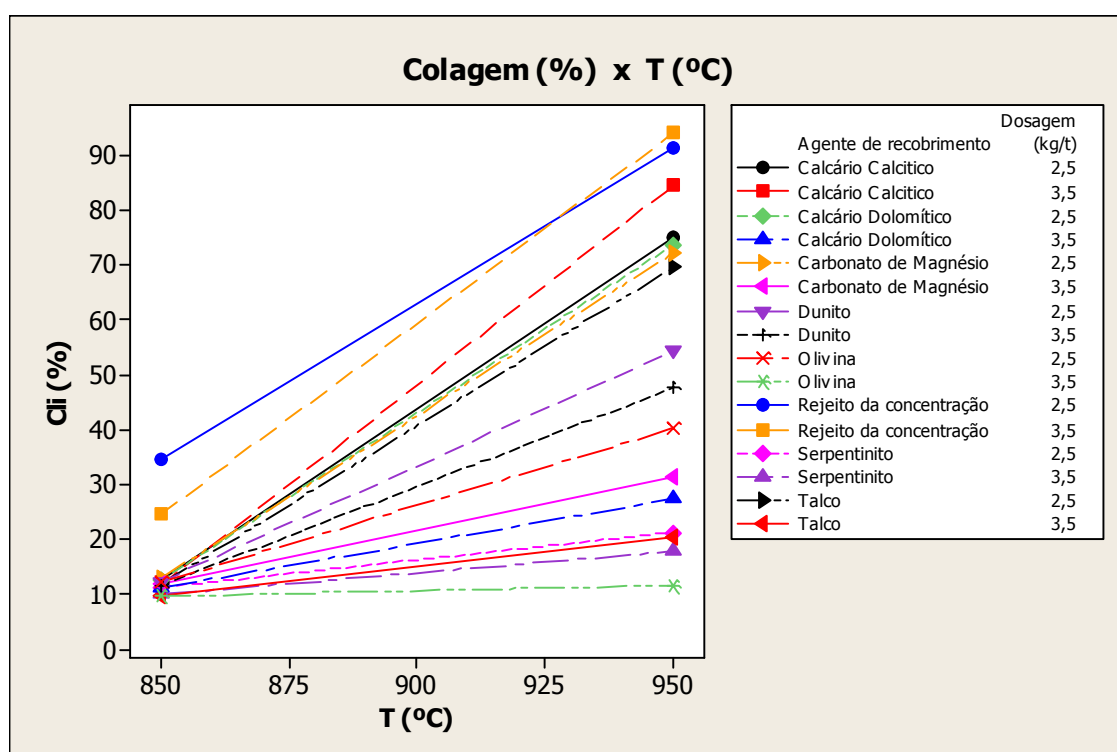


Figura 5.1: Influência da temperatura no índice de colagem

Estes resultados podem ser também visualizados nas figuras 5.2 e 5.3 que mostram para 850°C e 950°C, respectivamente, a média do índice de colagem das pelotas para cada agente de recobrimento e dosagem utilizados.

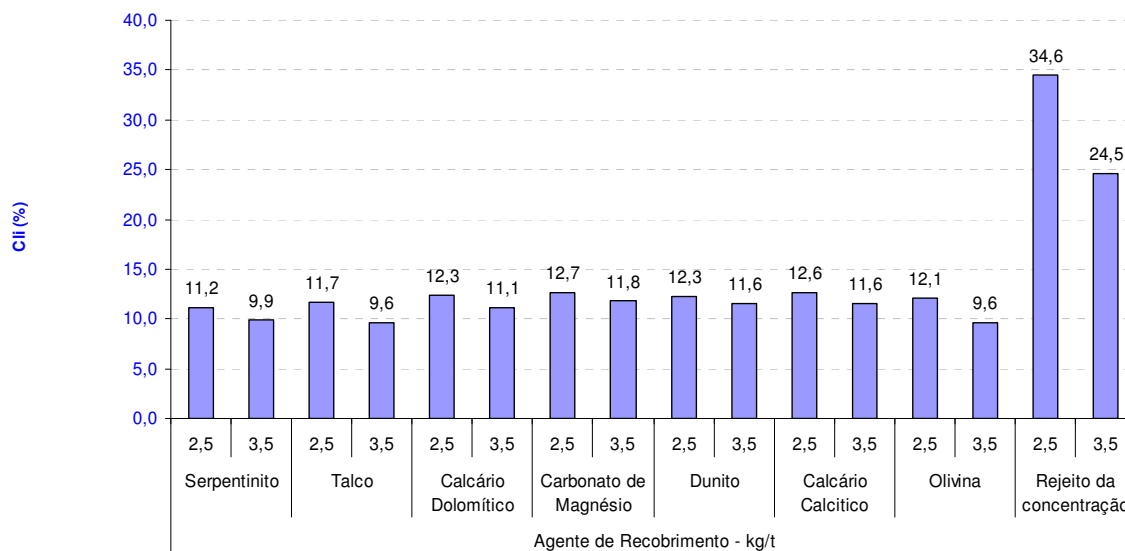


Figura 5.2: Índice de colagem das pelotas por agente de recobrimento e dosagens utilizados, a 850°C

A 850°C, temperatura padrão do teste ISO 11256, todos os insumos empregados como agente de recobrimento tiveram resultado de colagem semelhante, no mesmo nível da média histórica das pelotas Samarco, com exceção do rejeito de concentração. Neste trabalho, a eficiência de recobrimento e permanência dos insumos sobre a superfície da pelota não foi medida após o ensaio de simulação de manuseio. No entanto, supõe-se que a granulometria mais grosseira do rejeito tenha prejudicado a eficiência de recobrimento, o que seria a causa do alto valor de colagem.

O resultado dos ensaios realizados à temperatura de 950°C, que se aproxima da condição real de trabalho dos reatores de redução direta na última década, foi também lançado no gráfico da figura 5.3.

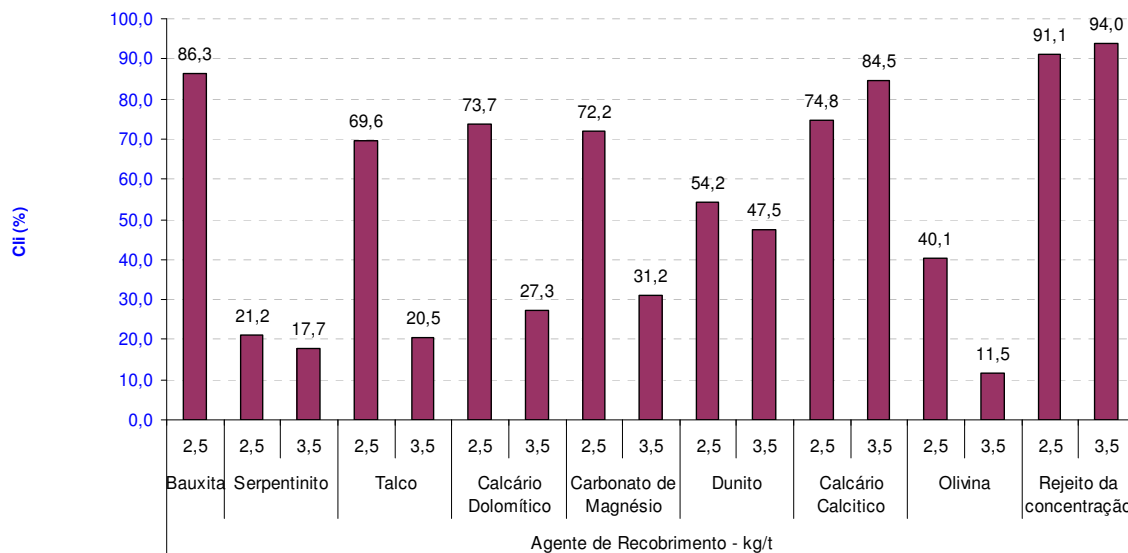


Figura 5.3 - Índice de colagem das pelotas por agente de recobrimento e dosagens utilizados, a 950°C

Não há uma referência histórica para os índices de colagem a essa temperatura, pois esse teste, que é uma modificação inserida no teste padrão da ISO 11256, não é realizado rotineiramente. Mas, o trabalho de LOPES (2004) mostrou que, para temperaturas elevadas, são comuns valores entre 60 a 100% de índice de colagem. Adicionalmente, realizou-se um ensaio com pelotas recobertas com bauxita, antigo insumo utilizado pela Samarco, para ilustrar essa elevada tendência de colagem a altas temperaturas. Esse valor foi lançado no gráfico da figura 5.3, como referência. Nesta condição, nota-se grande diferença de comportamento entre os insumos de recobrimento, pois as fontes de MgO, como preconizado pela literatura, propiciaram a obtenção de menores índices de colagem.

Um comportamento não desejado foi o do calcário calcítico quando se aumentou a dosagem, pois o índice de colagem aumentou de 74,8 para 84,5%. Apesar de indesejado, esse fato encontra respaldo no trabalho de KASABGY (1980), que diz ser o excesso de CaO responsável pelo aumento da formação do ferro fibroso.

A olivina apresentou o resultado mais baixo de índice de colagem (11,5%) com a dosagem de 3,5kg/t. No entanto, na dosagem usual de 2,5kg/t, o comportamento foi intermediário, obtendo 40,1% de índice.

O recobrimento com serpentinito mostrou o melhor resultado, pois, nos dois níveis de dosagem, os valores obtidos foram muito próximos entre si e bem baixos, 21,2% a 2,5kg/t e 17,7% a 3,5kg/t.

Todo o processo de avaliação de novos insumos na Samarco é acompanhado de uma análise da presença de elementos que possam ter efeito tóxico ao meio ambiente. Uma caracterização adicional de elementos traços mostrou a presença de teores de cromo, variando de 0,2 a 1% nas rochas dunito e serpentinito e no mineral olivina, que é o principal constituinte dessas rochas. A possibilidade de impacto ao meio ambiente pela presença do cromo demandará uma investigação de ecotoxicidade dos insumos e, provavelmente, a procura por outras minas/origens desses mesmos insumos que possuam menor teor do elemento Cr.

Talco, calcário dolomítico e carbonato de magnésio apresentaram comportamento muito similar, 69,6%, 73,7% e 72,2% de índice de colagem, respectivamente, com dosagem de 2,5kg de insumo/t de pelota. No entanto, quando se aumentou a dosagem para 3,5kg/t, o índice de colagem baixou para 20,5%, 27,3% e 31,2%, valores que sugerem boa diminuição da tendência de formação de cachos no reator durante redução.

O talco não foi misturado à bentonita, para formar a suspensão aspergida na pelota, como os demais materiais testados. Essa decisão foi porque se acreditava que ele teria por si só uma boa aderência à superfície da pelota, devido à alta superfície específica da amostra e sua textura e aspecto grosso e nacarado, que lhe confere propriedade lubrificante (ROBERT, 1985 apud ALMEIDA, 1991). A ausência da bentonita, que auxilia a fixação do agente de recobrimento na superfície da pelota (FONECA, 2011), pode ter sido a

responsável pelo elevado índice de colagem, quando se utilizou a dosagem do talco em 2,5kg/t. Outro provável motivo para a ineficácia da camada de talco formada com a dosagem de 2,5kg/t é o tamanho das fibras desse composto. O talco é um mineral secundário e nas análises em MEV verificou-se que possuía fibras muito finas. Pode-se inferir que com 2,5kg/t de dosagem essas fibras pequenas não tenham conseguido recobrir os grãos de ferro e com o aumento da quantidade de talco esse recobrimento tenha sido mais efetivo. Outra característica do talco que poderia ter diminuído a eficiência de recobrimento da pelota é a anisotropia de suas partículas, que contêm superfície hidrofílica e hidrofóbica. A fração hidrofóbica do talco pode ter dificultado seu manuseio em suspensão com água e afetado a eficiência de recobrimento das pelotas.

A capacidade atual do sistema de dosagem da Samarco impede o aumento imediato do consumo específico do agente de recobrimento, sem que adequações sejam implementadas. Por isso, adicionalmente, avaliou-se o efeito do aumento da superfície específica do calcário dolomítico no índice de colagem. Um novo lote de pelotas foi preparado para receber a aspersão com 3 níveis diferentes de superfície específica do agente de recobrimento, 3.000, 5.000 e 10.000cm<sup>2</sup>/g. Os resultados obtidos podem ser vistos na figura 5.4. Novamente, não se percebe diferenças quando o teste é conduzido à 850°C de temperatura. A principal observação é que não há vantagem em se aumentar a cominuição do calcário dolomítico, para elevar a superfície específica, com o objetivo de obter melhor comportamento desse insumo no índice de colagem com menor nível de dosagem. Há um leve aumento do índice de colagem à medida que se aumenta a superfície específica, na dosagem de 2,5kg/t. Na dosagem de 3,5kg/t o efeito é ainda pior.

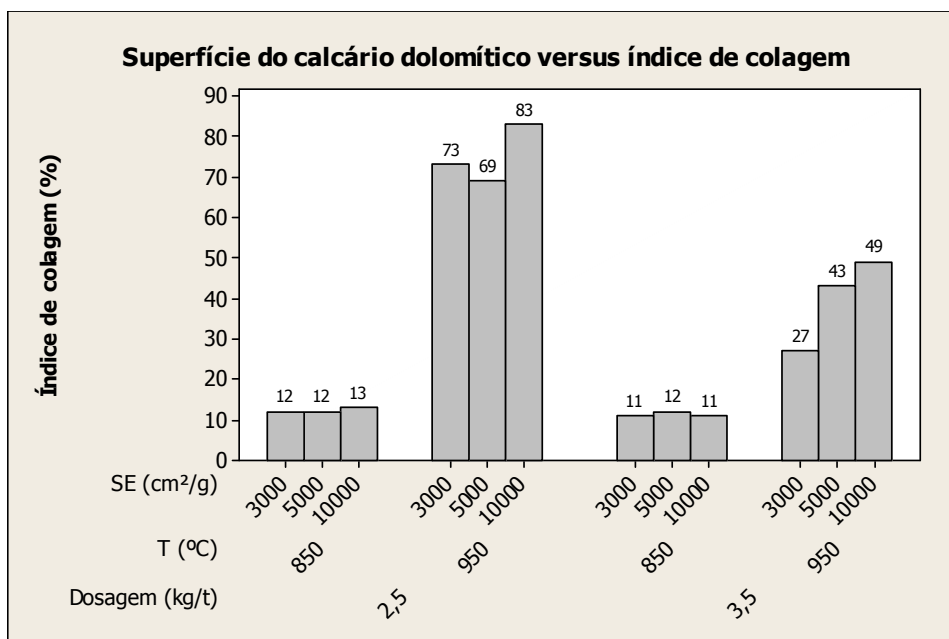


Figura 5.4: Efeito da superfície específica do calcário dolomítico no índice de colagem.

### 5.3 – Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada apenas com amostras dos testes realizados a 950°C, pois foi nessa condição que se conseguiu distinguir o comportamento diferenciado dos diversos insumos de recobrimento. As amostras de pelotas recobertas por calcário calcítico, calcário dolomítico, serpentinito e talco foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução MEV-FEG.

A escolha dos tipos de recobrimento a se avaliar microscopicamente foi fundamentada na variação do índice de formação de cachos apresentado quando se elevou a dosagem do agente inibidor de colagem. Em dois casos, ao elevar-se a dosagem do recobrimento, o índice de colagem aumentou, em outros casos este índice diminuiu e houve casos onde não foram observadas variações significativas.

### 5.3.1 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de calcário calcítico

Ao utilizar o calcário calcítico como agente de recobrimento, pode-se observar que, na temperatura de teste de 950°C, à medida que se elevou a dosagem de 2,5 para 3,5kg/t, o índice de colagem das pelotas aumentou de 74,8 para 84,5%. Espera-se que um agente inibidor de colagem tenha desempenho melhor com o aumento da dosagem. Por ter tido um comportamento inverso, foram selecionadas amostras de pelotas reduzidas nas duas dosagens desse insumo para investigação por imagem.

Amostras embutidas destas pelotas com a dosagem de 2,5kg/t de calcário calcítico apresentaram acentuada formação de colagem, atestando o alto valor obtido acima (74,8%), como pode ser visto na figura 5.5. A influência do Ca será discutida nas imagens a seguir.

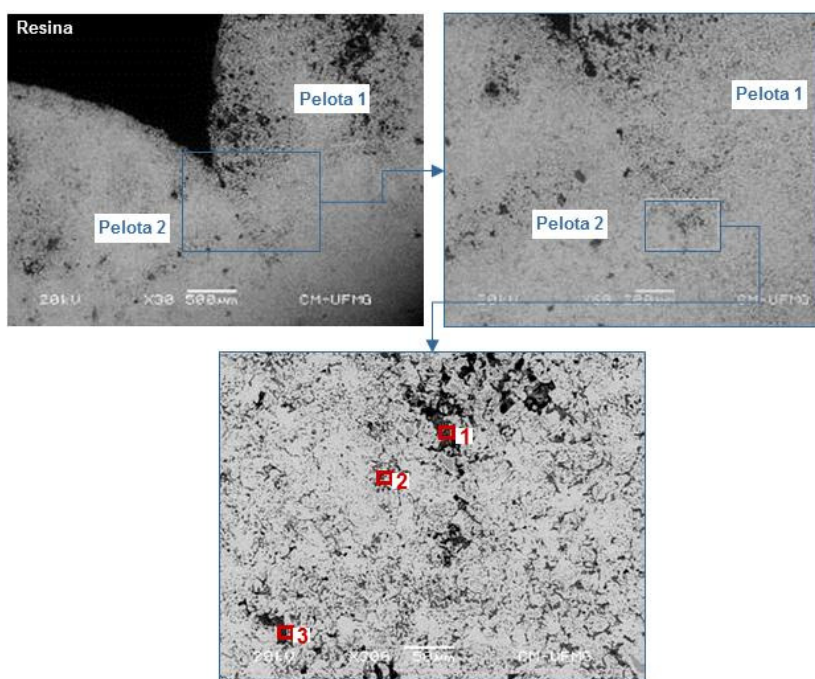


Figura 5.5: Região de contato entre duas pelotas coladas.



Análises de EDS, figura 5.6, foram realizadas nos pontos 1 e 3 da região de colagem da imagem acima e mostraram grande percentual de elementos como Al, Si e Ca, que confirmam a presença do agente de recobrimento, mas que não foi efetivo para evitar a união das pelotas.

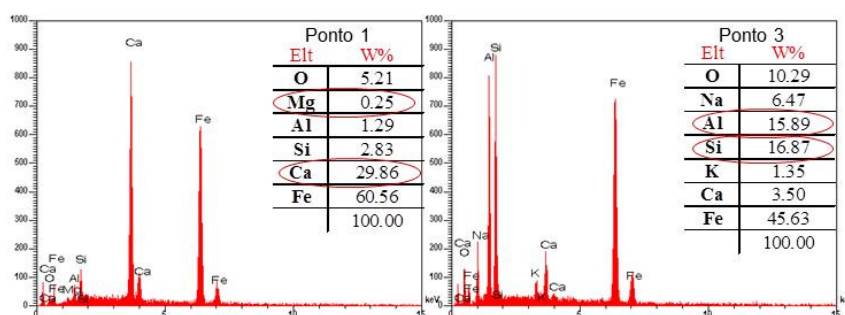


Figura 5.6: Análise de EDS sobre os pontos com presença de recobrimento.

A escória da pelota reduzida foi investigada em pontos da borda e do centro. Verificou-se a presença de elevados níveis de Ca nos silicatos da borda da pelota, figura 5.7, em comparação com a composição dos silicatos do centro dessa mesma pelota, figura 5.8. A proporcionalidade entre os teores de cálcio e silício nos silicatos da borda (Ca = 40,29%, Si = 11,21% e Ca/Si = 3,59) e nos silicatos do centro da pelota (Ca = 10,99%, Si = 11,49% e Ca/Si = 0,96) mostrou que o cálcio do recobrimento estava reagindo com a pelota e migrando para a fase de escória.

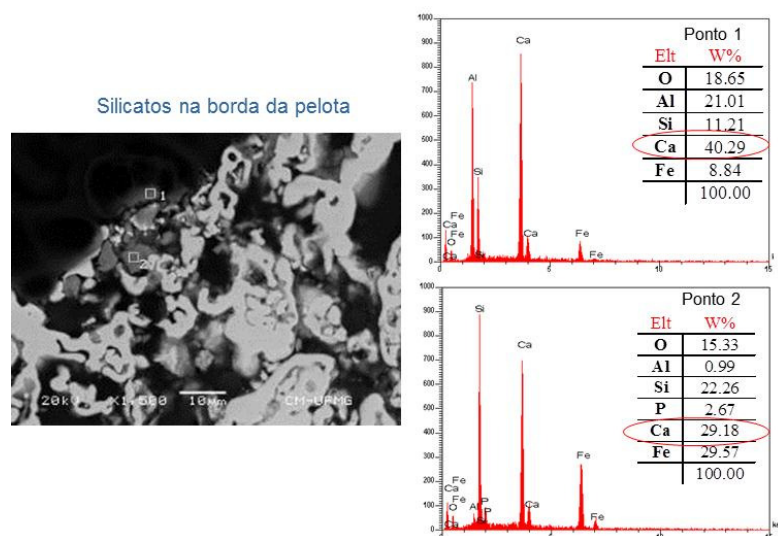


Figura 5.7: a) Imagem da borda da pelota; b) análise de EDS sobre os silicatos.

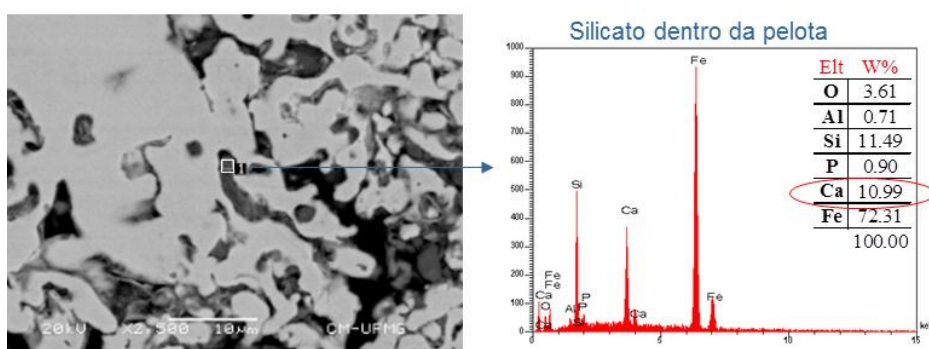


Figura 5.8: a) MEV do centro da pelota; b) análise de EDS sobre o silicato.

Nas regiões onde foram encontrados silicatos formados por elementos constituintes do agente de recobrimento observou-se reação do ferro com esses silicatos, conforme figura 5.9. Tais regiões apresentaram-se com morfologia modificada e grãos maiores de ferro ligados a finos fios de silicato em volta da partícula de ferro (aumento de 1500 vezes). Em maiores magnificações (5000 vezes) é possível observar com maior nitidez a interação entre finas fibras dos silicatos e as partículas de ferro.

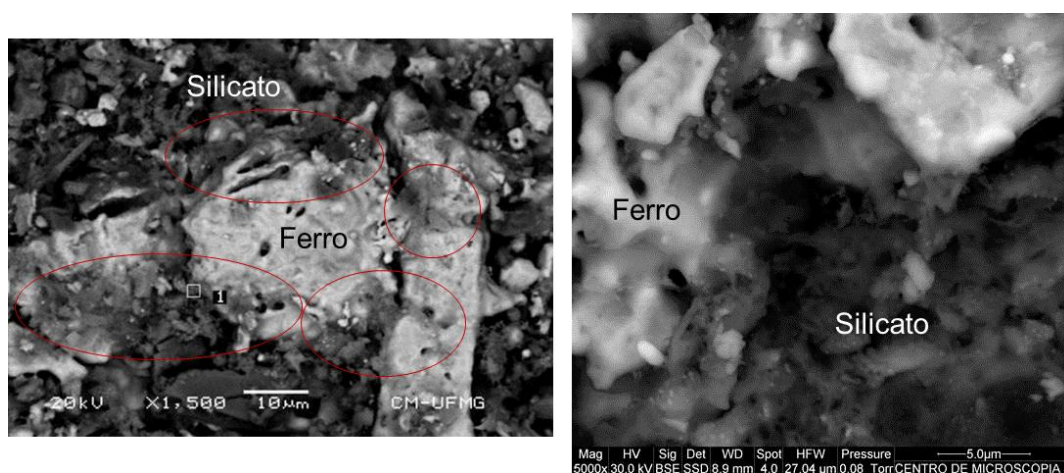


Figura 5.9: Análise de MEV, utilizando elétrons retro espalhados, mostrando silicato reagindo com o ferro (elipses): a) aumento de 1.500 vezes; b) aumento de 5.000 vezes.

A colagem das pelotas recobertas pela mistura de calcário e bentonita, a 950°C, foi ainda mais intensa do que as imagens acima mostram, quando se elevou a dosagem para 3,5kg/t. Em algumas regiões de colagem não foi possível nem distinguir uma pelota da outra, figura 5.10. Nas regiões de colagem onde foi encontrado o agente de recobrimento e mesmo assim houve a união das pelotas, observou-se também wustita ao redor do silicato, figura 5.11. É possível que tenha havido interrupção ou inibição da redução do ferro nesses pontos.

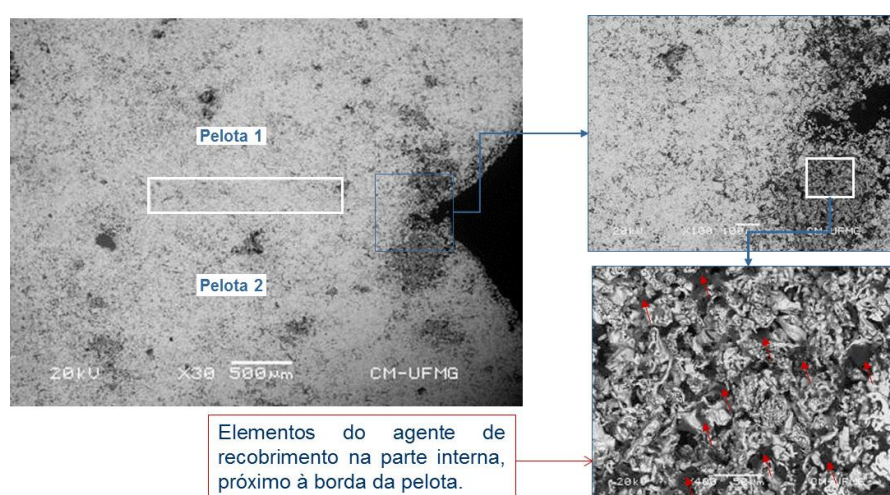


Figura 5.10: Análise de MEV mostrando colagem onde não se distingue a superfície de contato entre elas: a) aumento de 30 vezes; b) aumento de 100 vezes.

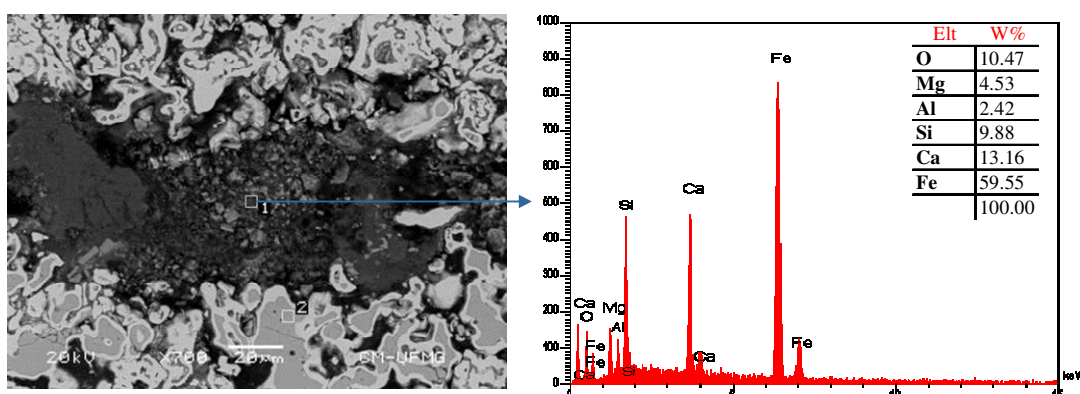


Figura 5.11: a) Análise de MEV mostrando a presença de wustita próxima ao agente de recobrimento; b) Análise de EDS do silicato.

A morfologia do ferro metálico apresentou-se bastante deformada, em grãos de grande tamanho e com a superfície erodida, possivelmente devido à reação com o Ca, durante o crescimento, que expulsou o agente de recobrimento para as bordas. Recordando os trabalhos anteriores de NICOLLE e RIST (1979) e KASAGBY (1980), defeitos de superfície e a presença do Ca favorecem a nucleação do ferro metálico que cresce por difusão. Alguns núcleos próximos se ligariam, formando um grande grão. A figura 5.12 mostra imagens aumentadas em 1.500 e 2500 vezes com a presença de compostos ricos em elementos característicos do agente de recobrimento, em forma de fibras, no contorno de grandes grãos de ferro. Análise de EDS dessa amostra não embutida confirmou que essas fibras são ricas em cálcio.

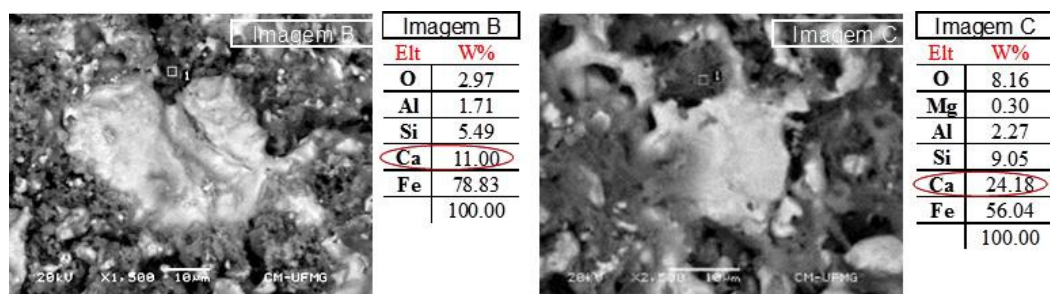


Figura 5.12: Análise de MEV mostrando grandes grãos de ferro contornados pelo agente de recobrimento a) aumento 1.500 vezes; b) aumento 2.500 vezes.



Finalizando a análise das pelotas recobertas com calcário, pode-se perceber a nítida diferença entre o tamanho de grãos obtido com as dosagens de 2,5kg/t e 3,5kg/t. Para uma mesma magnificação, pode se observar que o tamanho do grão de ferro é maior na amostra com dosagem de 3,5kg/t, indicando que o maior teor de cálcio disponível pode ter influenciado na morfologia do ferro, conforme a figura 5.13.

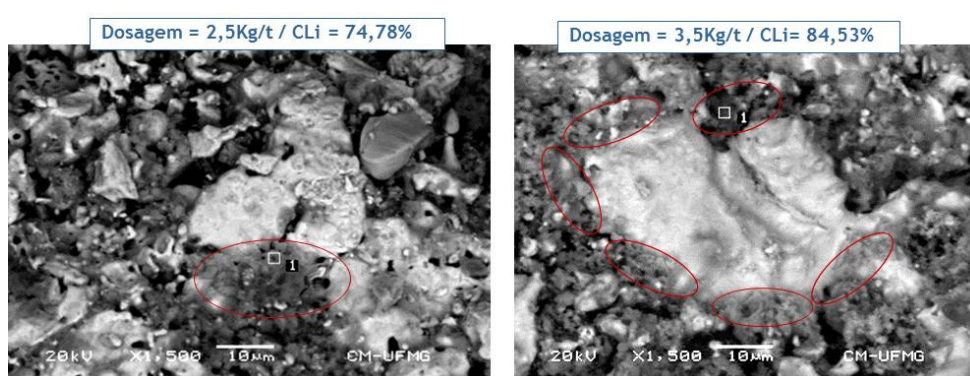


Figura 5.13: Imagens de MEV, com aumento de 1.500 vezes, mostrando grandes grãos de ferro contornados pelo agente de recobrimento (elipses); a) dosagem de 2,5kg/t; b) dosagem de 3,5kg/t.

Outra forma comparativa de analisar o efeito das duas dosagens da mistura de calcário e bentonita na redução do ferro é reunir todas as análises semi-quantitativas de EDS realizadas sobre pontos da ganga e da wustita. No gráfico da figura 5.14 percebe-se que houve aumento do teor de Ca na ganga, sob a dosagem de 2,5 kg/t, em quantidade superior quando sob dosagem de 3,5kg/t. Em contrapartida, na wustita, esse aumento foi maior sob a dosagem de 3,5kg/t, o que sugere, nessa condição ter havido maior reação do CaO com a wustita do que com a escória da pelota, promovendo maior crescimento dos grãos de ferro, conforme a figura 5.13.

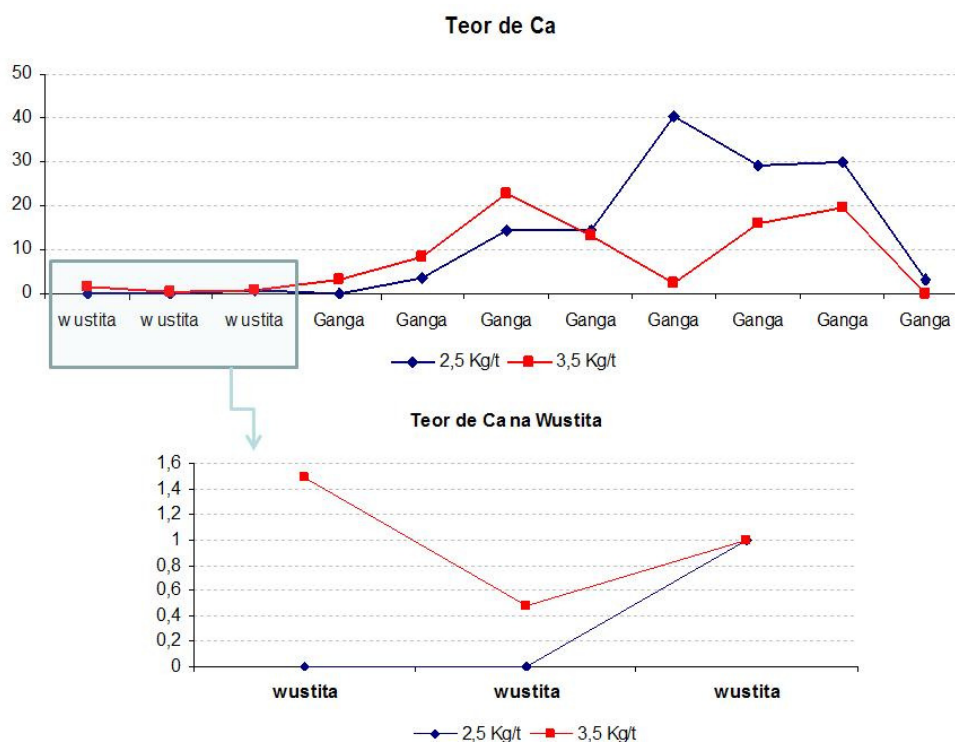


Figura 5.14: Distribuição do teor de Ca na ganga e na wustita, segundo determinação semi-quantitativa por EDS.

### 5.3.2 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de calcário dolomítico

Ao utilizar o calcário dolomítico como agente de recobrimento percebeu-se que, para a dosagem de 2,5 kg/t havia elevada formação de colagem ( $Cl_i = 73,7\%$ ). Já em pelotas que receberam uma dosagem maior desse recobrimento observou-se menor índice de colagem ( $Cl_i = 27,3\%$ ). Portanto, foram analisadas amostras reduzidas sob as duas dosagens.

Com recobrimento de calcário dolomítico, dosado a 2,5kg/t, mesmo obtendo elevado índice de colagem, já foi possível distinguir as pelotas na região de contato. Nessa região e nas bordas da pelota o insumo de recobrimento estava presente, bem como wustita nas proximidades. Análises de EDS indicaram a presença de grãos não reagidos (ponto1), ricos

em magnésio na borda da pelota, onde também foi encontrada wustita (ponto2), conforme a figura 5.15. Na região de colagem, figura 5.16, foram encontrados silicatos provenientes de grãos reagidos de calcário dolomítico com maior teor de Ca que os grãos da borda da pelota.

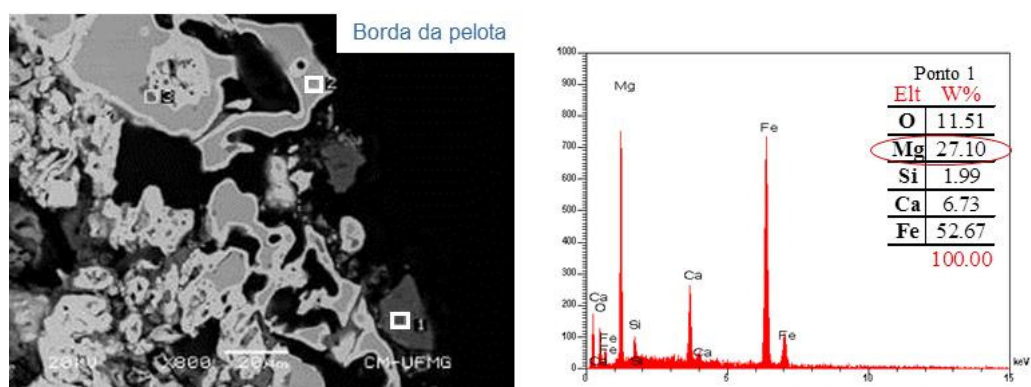


Figura 5.15: a) Imagens de MEV da borda da pelota recoberta com calcário dolomítico, com dosagem de 2,5kg/t; b) EDS sobre um grão de calcário.

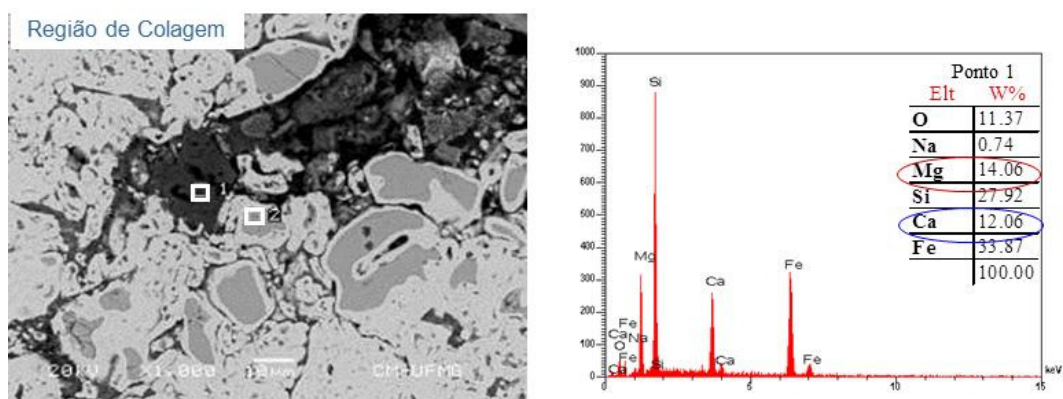


Figura 5.16: a) Imagens de MEV da região de colagem de pelota recoberta com calcário dolomítico, com dosagem de 2,5kg/t; b) EDS sobre silicato.

Investigando a superfície de uma pelota não embutida, observa-se um grão de ferro de grandes dimensões, coberto por silicatos que continham elementos químicos pertencentes ao agente de recobrimento. O elemento Ca, detectado pelo EDS, presente mais uma vez

sobre o grão de ferro, teria sitiado a nucleação, promovendo o aumento da difusão do metal. Os silicatos formados pelos grãos do agente de recobrimento também foram encontrados ao redor das partículas de ferro, conforme figura 5.17.

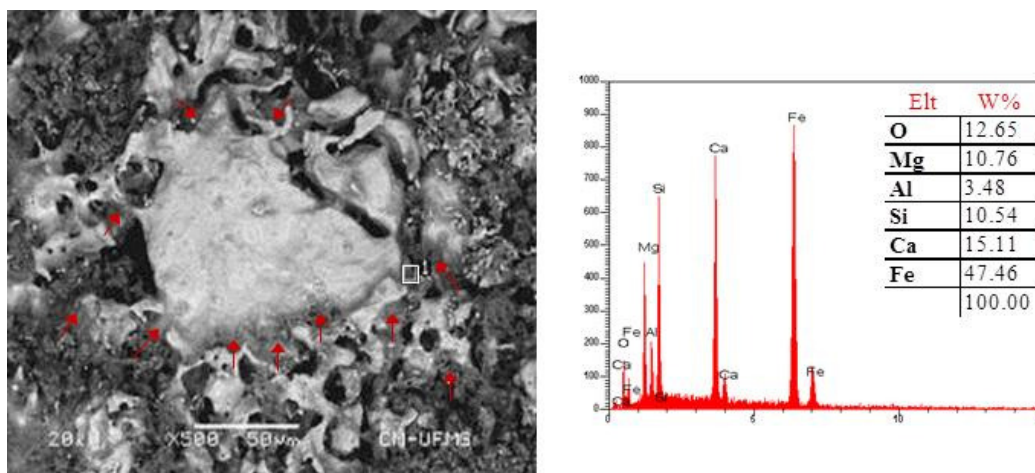


Figura 5.17: a) Imagens de MEV da superfície de uma pelota não embutida, recoberta com calcário dolomítico, com dosagem de 2,5kg/t, mostrando grão de ferro metálico e muitos silicatos reagidos em forma de fibras; b) EDS sobre partícula de silicato.

Imagens com um aumento de 3000 vezes mostram muitos silicatos em forma de fibras. O recobrimento com calcário dolomítico tem se mostrado rico em grãos de dolomita, porém nestas amostras não foram encontrados grãos com sua forma original preservada, ou seja, não reagidos. Percebe-se que o insumo reagiu formando muitos silicatos, como mostra a figura 5.18.



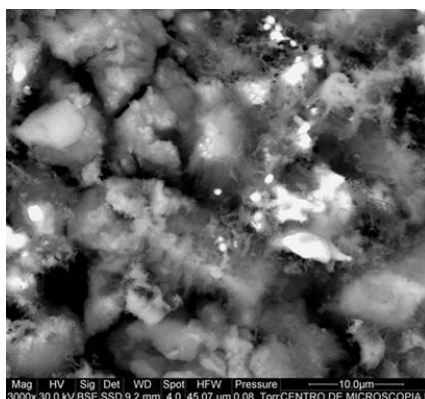


Figura 5.18: Imagens de MEV da superfície de uma pelota não embutida, recoberta com calcário, com dosagem de 2,5kg/t, mostrando muitos silicatos em forma de fibras.

As fibras da figura acima foram avaliadas qualitativamente e observaram-se picos dos elementos característicos do recobrimento. Observou-se ainda que havia ferro dentro das fibras de silicatos, mostrando que ocorreu interação entre a pelota e o recobrimento.

Outra observação feita nessa amostra e também naquelas recobertas com calcário calcítico foi uma aparente erosão nos grãos de ferro, figura 5.19. Esses grãos provavelmente sofreram influência do cálcio na modificação de sua morfologia.

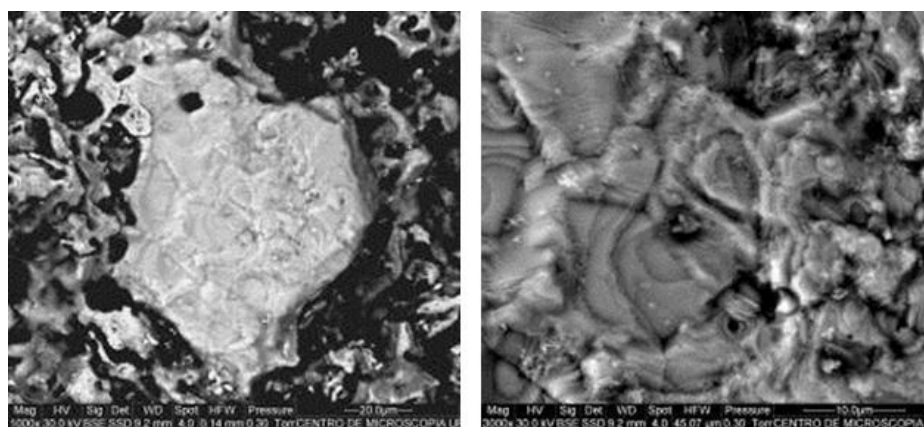


Figura 5.19: Imagens de MEV da superfície de uma pelota não embutida, recoberta com calcário, com dosagem de 2,5kg/t, mostrando uma morfologia deformada do ferro.

O outro conjunto de amostras, agora com a dosagem de 3,5kg/t e resultado de colagem mais baixo ( $Cli = 27,3\%$ ) teve uma análise de imagens similar, mostrando que, diante de maior quantidade de MgO disponível, muitos de seus grãos permaneceram intactos, não reagidos, gerando uma barreira física para impedir a união das pelotas ou tornando essa união frágil. Na borda da pelota também foram encontrados grãos ainda não reagidos, pertencentes ao recobrimento. Esses grãos estavam soltos na borda da pelota e serviram como barreira física para evitar a colagem. A região de colagem possui uma linha de contato bem nítida, distinguindo-se facilmente as duas pelotas. Houve união em apenas alguns pontos dessa linha, como pode ser visto na figura 5.20.

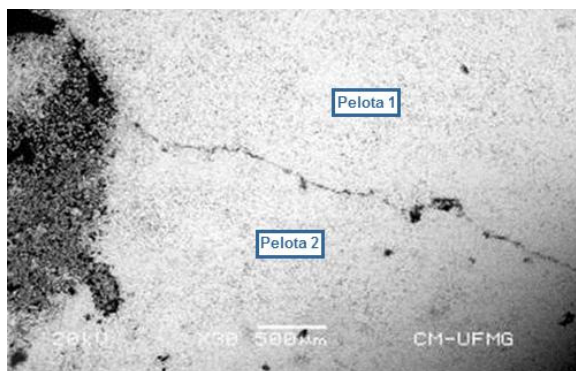


Figura 5.20: Imagens de MEV da região de colagem, mostrando a exata fronteira entre duas pelotas recobertas com calcário dolomítico, com dosagem de 3,5kg/t.

Dentro da região de colagem foram encontrados grãos ricos em Mg (ponto 1), conforme gráficos das análises de EDS abaixo, figura 5.21. Também foram observados silicatos ricos em cálcio (ponto 2) com formato diferente do silicato onde havia mais Mg, confirmando a maior característica reativa do primeiro elemento. Nos pontos onde foram encontrados grãos ricos em Mg não houve colagem e isso pode ser atribuído à presença do agente de recobrimento. Essa afirmação pode ser comprovada quando se observa que o ferro das duas pelotas se uniu em uma região onde o recobrimento de calcário dolomítico não foi encontrado.

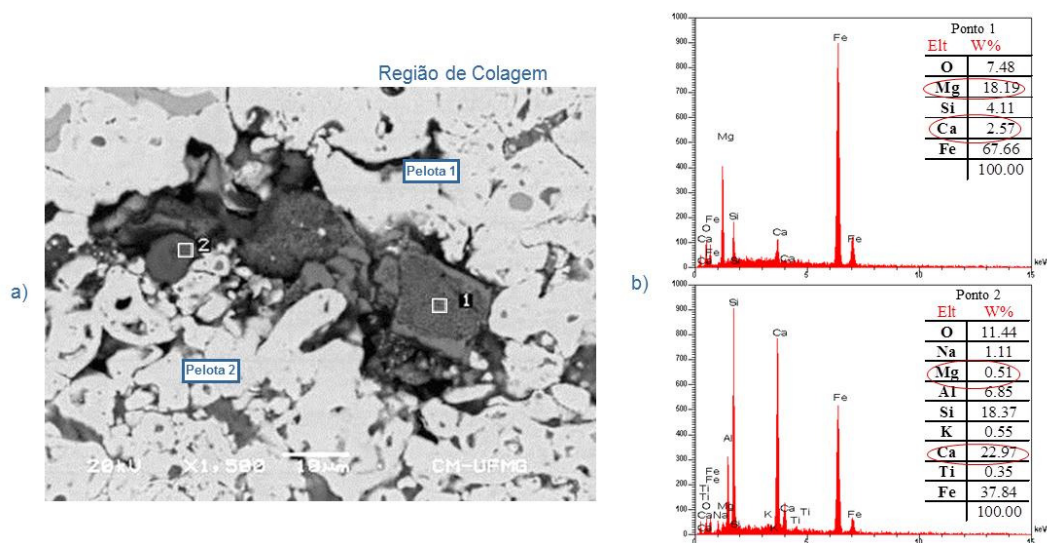


Figura 5.21: a) Imagem de MEV da região de colagem, mostrando a presença do calcário dolomítico, com dosagem de 3,5kg/t. b) Análise de EDS, semi-quantitativa, identificando elementos constituintes desse recobrimento.

Analisando a região externa da pelota reduzida, tanto na borda de uma face embutida quanto na superfície da amostra, são encontradas áreas ricas em recobrimento de calcário dolomítico com muitos cristais de dolomita não reagidos, figura 5.22. A morfologia desses grãos foi preservada indicando que não houve reação deles com outras partículas.

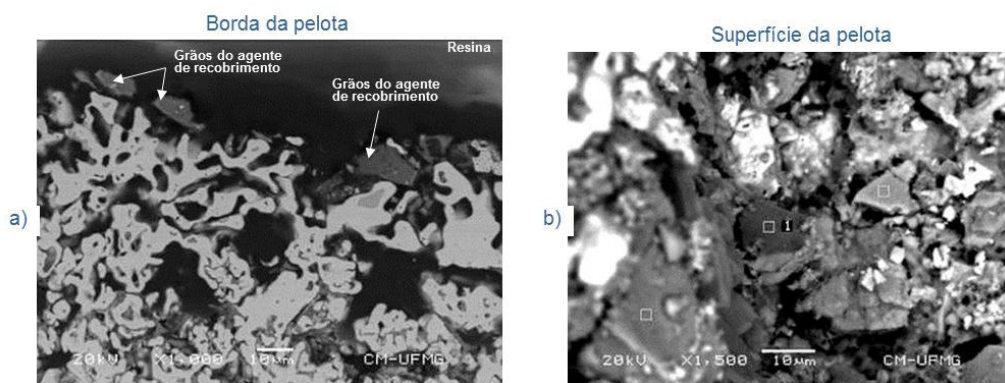


Figura 5.22: Imagem de MEV, mostrando grãos de dolomita não reagidos, com dosagem de 3,5kg/t: a) borda de amostra embutida; b) superfície de pelota reduzida.

Fazendo uma comparação entre a superfície da pelota com a dosagem de 2,5 e a superfície da pelota com dosagem de 3,5kg/t de recobrimento de calcário dolomítico foram observadas diferenças. Na dosagem menor houve intensa reação dos grãos, pois esses perderam sua morfologia original e formaram silicatos espalhados sobre a pelota em forma de fibras como observado na imagem 5.23(a). Na dosagem de 3,5kg/t grande parte dos grãos não reagiu completamente, permanecendo com sua morfologia praticamente inalterada e funcionando como uma barreira física que impedia a colagem. Na imagem 5.23(b) pode-se observar um grão de dolomita parcialmente reagido. Na imagem 5.23(c) observam-se grãos do agente de recobrimento não reagidos. Além disso, nessa imagem (c) a formação de silicatos não é evidente como pode ser comprovado pelos baixos teores de Si encontrado na análise semi-quantitativa de EDS 5.23(d), onde se percebe que o grão avaliado é formado principalmente por Mg e Ca.

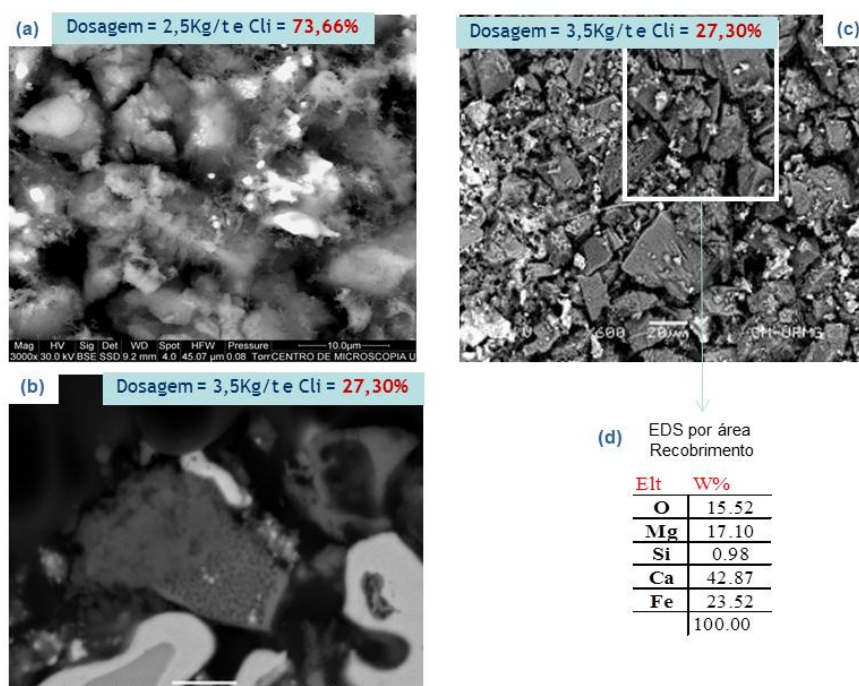


Figura 5.23: Imagens de MEV da superfície de pelotas reduzidas, comparando o desempenho de diferentes dosagens de calcário dolomítico: a) fibras de silicatos, a 2,5kg/t; b) grão de dolomita parcialmente reagido, a 3,5kg/t; c) grãos de dolomita inteiramente não reagidos, a 3,5kg/t; d) Análise de EDS, semi-quantitativa.

### 5.3.3 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de serpentinito

Pelotas recobertas com solução de serpentinito e bentonita mostraram resultados de 21,2% e 17,7% de índice de colagem, respectivamente para as dosagens de 2,5 e 3,5kg/t. As amostras que obtiveram 21,2% de índice de colagem foram selecionadas para avaliação microscópica, pois nelas foi empregada a dosagem usual do insumo e porque esse já é um resultado muito bom para o nível de temperatura de 950°C.

A primeira observação feita constatou, na borda de uma amostra embutida de pelota reduzida, a presença de uma extensa camada de recobrimento. Nas imagens da figura 5.24, abaixo, é nítida a barreira física formada pelo serpentinito, pois o insumo de recobrimento obteve completa adesão à superfície da pelota e permaneceu nestas regiões durante todas as etapas de manuseio da pelota, desde sua aplicação até as análises em microscopia eletrônica de alta resolução. Os elementos químicos que compõem o serpentinito (Mg e Si) formam fases que exigem muita energia para reagirem e não se combinam facilmente com o ferro. Essa cobertura preservada e efetiva das pelotas pelo serpentinito foi a responsável por impedir a colagem das mesmas.

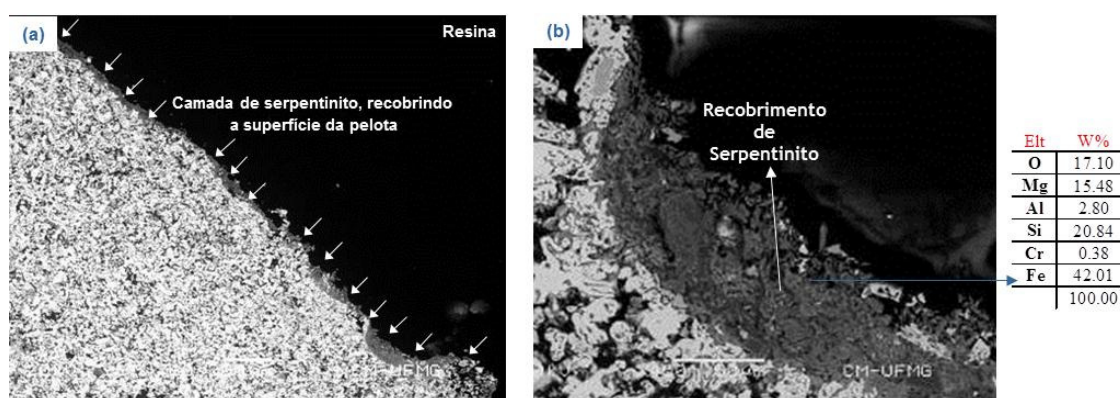


Figura 5.24: Imagens de MEV da borda de amostra embutida: a) extensa camada de recobrimento de serpentinito; b) porção da camada de recobrimento e sua respectiva análise química semi quantitativa, via EDS.



A diferença entre os silicatos que formam a escória da pelota, presentes na região central e intermediária e aqueles outros encontrados na borda, provenientes do agente de recobrimento, pode ser mais uma vez comprovada nas imagens e análises de EDS abaixo, figura 5.25. Percebem-se elementos como Mg e Cr apenas nos silicatos da borda da pelota enquanto, no centro, destaca-se o Ca, proveniente do calcário adicionado na linha de mistura quando a pelota foi formada. Outro elemento característico dos silicatos do centro, formados durante a queima da pelota, é o P, proveniente do minério de ferro. Portanto, essa diferenciação comprovada sustenta as afirmações feitas a respeito dos silicatos da borda, dos quais fora dito referirem-se realmente ao agente de recobrimento empregado.

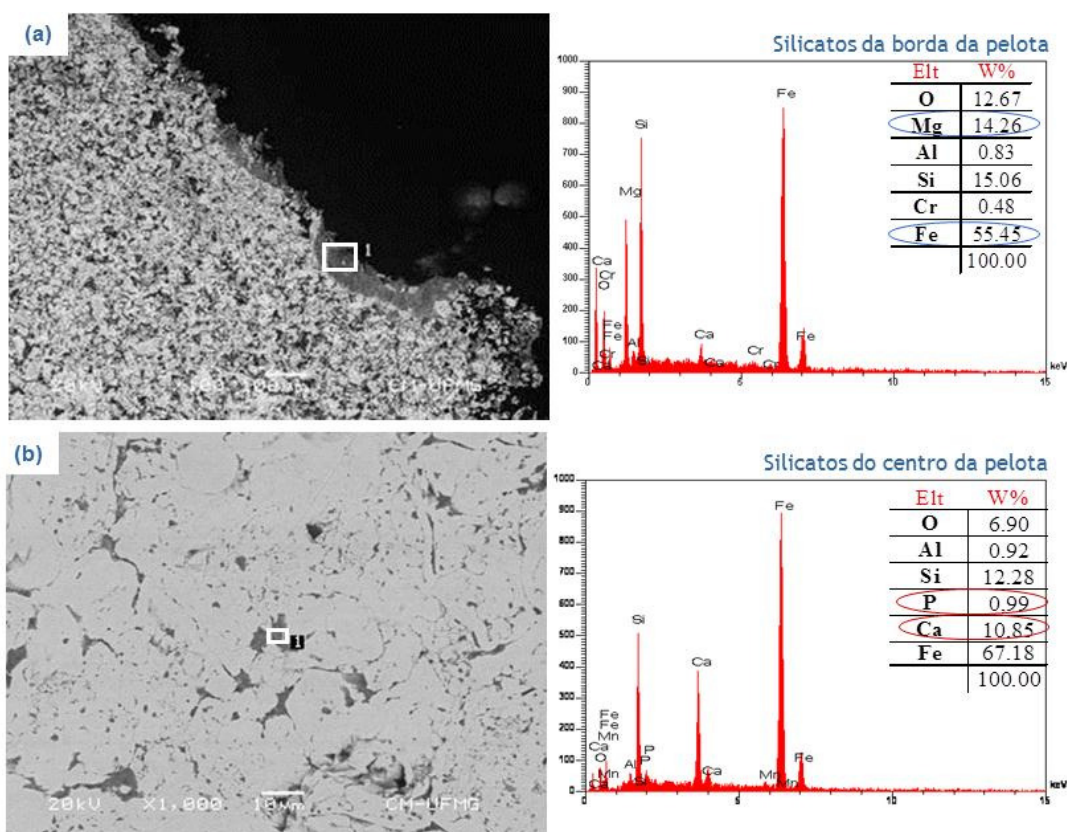


Figura 5.25: Imagens de MEV de amostra embutida e a diferenciação dos silicatos por análise de EDS: a) silicatos da borda; b) silicatos do centro.

Observando, agora, a superfície da amostra é possível identificar muitos grãos soltos, que preservaram a morfologia inicial do mineral, sem reagir com a pelota. Depois do processo de redução das pelotas, os grãos do serpentinito permaneceram sobre a sua superfície sem reagirem, criando uma barreira física que dificultou a formação de pontes de ferro metálico causadoras da colagem. Por isso, mesmo em condição de elevada temperatura, 950°C, o índice de colagem foi relativamente tão baixo. A análise dos grãos por EDS, figura 5.26, mostra os elementos característicos da camada de serpentinito.

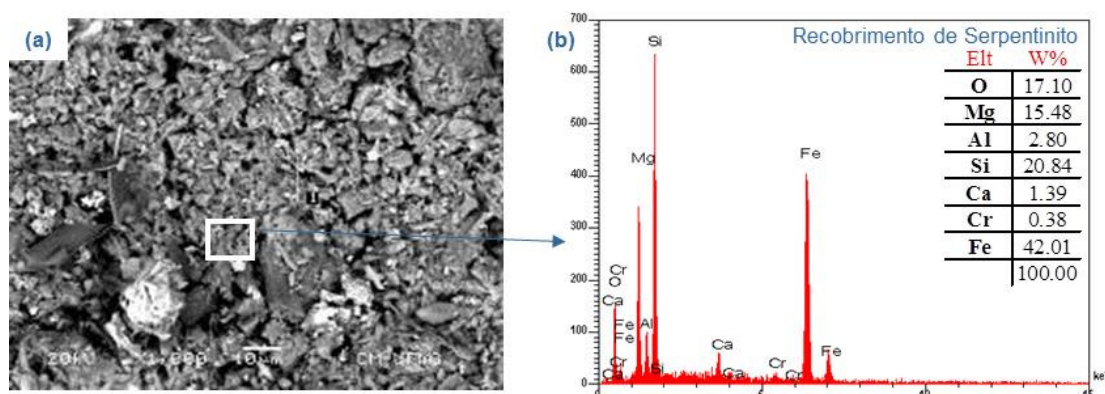


Figura 5.26: a) Imagem de MEV da superfície amostra, mostrando vários grãos do serpentinito soltos; b) análise química semi quantitativa, via EDS.

### 5.3.4 – Análise microestrutural da pelota reduzida com recobrimento de talco

Outro agente de recobrimento de pelotas que apresentou resultado muito bom ( $Cl_i = 20,5\%$ ) foi o talco, quando utilizado em uma dosagem de 3,5kg/t. A imagem de MEV da figura 5.27 em uma amostra embutida mostra um fino e extenso filme de recobrimento em toda a superfície da pelota. De maneira similar ao serpentinito, mas apenas em uma dosagem mais alta, esse insumo também exibiu grãos não reagidos após o teste de redução. A camada permaneceu aderida e intacta sobre a superfície, mesmo após o ensaio que simula o manuseio da pelota. Esta característica conferiu a estas pelotas bons índices de colagem sob a temperatura de 950°C.

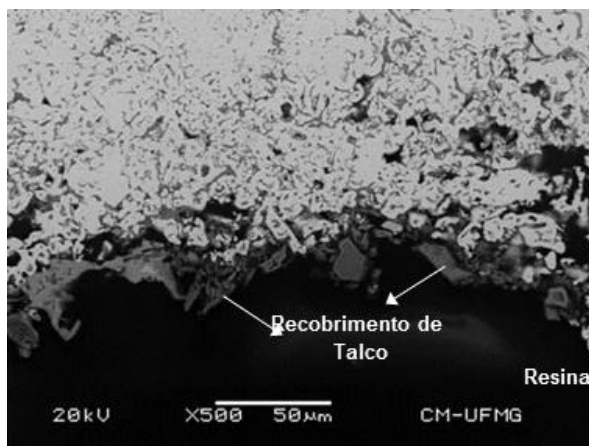


Figura 5.27: Imagem de MEV de uma amostra embutida, mostrando vários grãos soltos e não reagidos na extensa camada de recobrimento com talco.

A morfologia dos grãos encontrados na superfície da pelota, como foi visto também nas imagens da amostra embutida, estava preservada mesmo depois da redução. Alguns pontos foram avaliados e confirmou-se a presença do talco, conforme a imagem de superfície e a análise de EDS da figura 5.28. O Si encontrado em alto teor no talco precisaria do Ca para que fosse necessária uma temperatura menor para a formação de silicatos de Ca e/ou Mg. Como o cálcio praticamente não existe nesse tipo de recobrimento os grãos de talco não reagiram e bloquearam efetivamente a formação da colagem.



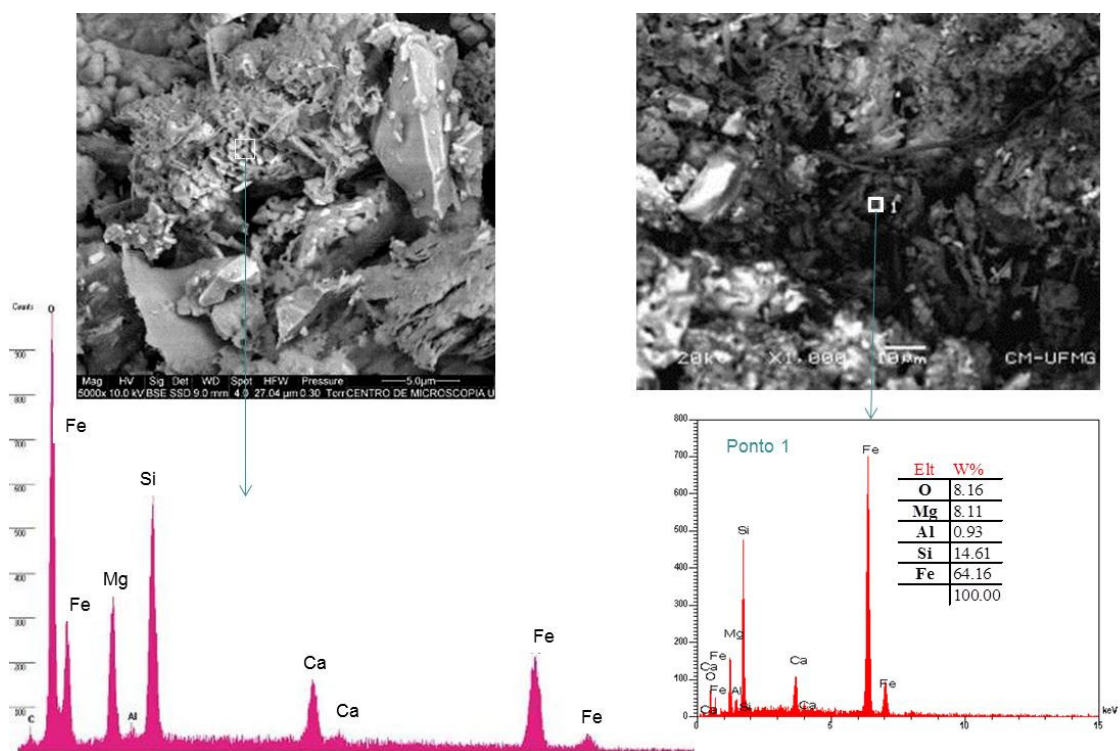


Figura 5.28: Imagens de MEV da superfície de uma amostra de pelota reduzida, mostrando vários grãos soltos e não reagidos na camada de recobrimento com talco.

## 6 – Conclusões

Ao avaliar diferentes agentes de recobrimento foi possível observar que a sua composição química tem forte influência no comportamento metalúrgico das pelotas, conforme discutido também na revisão bibliográfica.

Compostos ricos em magnésio, pertencentes ao agente de recobrimento, permaneceram em forma de grãos não reagidos sobre a superfície das pelotas durante a redução. Esses grãos comportaram-se como uma barreira física que impediu a formação de pontes de ferro entre pelotas, diminuindo a tendência à colagem.

De todos os agentes de recobrimento avaliados, os ricos em Mg apresentaram tendência à diminuição da colagem com a elevação da dosagem de 2,5 para 3,5kg/t. Os melhores resultados foram obtidos com o serpentinito e com a olivina.

O talco somente apresentou um bom desempenho como agente de recobrimento na dosagem de 3,5kg/t, quando sua adesão à superfície da pelota foi eficiente e sua função como barreira física para impedir a colagem foi cumprida.

O serpentinito, utilizado como agente de recobrimento, proporcionou uma eficiente cobertura da pelota, tanto com 2,5kg/t quanto com 3,5kg/t. Esse insumo manteve sua estrutura preservada na superfície do ferro esponja, pois não houve reação e nem modificação da morfologia inicial dos grãos da camada de recobrimento.

O calcário calcítico e o rejeito da mina mostraram elevação da tendência à colagem, na temperatura de 950°C, à medida que se aumentou a dosagem.

A granulometria grosseira e a baixa superfície específica originais do rejeito contribuíram pela pior eficiência desse insumo como agente de recobrimento.

Pelotas recobertas com calcário calcítico tiveram grande formação de colagem e foi possível observar que o agente de recobrimento reagiu com a superfície da pelota, formando silicatos ricos em cálcio na extremidade das pelotas, na dosagem de 2,5kg/t e com intensidade ainda maior na dosagem de 3,5kg/t.

Em contrapartida, quando o recobrimento de calcário dolomítico foi utilizado, percebeu-se que, com a elevação da dosagem de 2,5 para 3,5kg/t houve considerável diminuição no índice de colagem. As análises em microscopia mostraram que com 2,5kg/t havia reação entre o agente de recobrimento e o ferro esponja. No nível de dosagem de 3,5kg/t havia maior quantidade de partículas de MgO disponíveis, formando uma barreira de grãos não reagidos na superfície da pelota, garantindo a eficiência do recobrimento.

Diante do que foi dito nos dois últimos parágrafos, pode-se fazer a seguinte constatação: os dois tipos de calcário têm desempenho idêntico, na dosagem praticada hoje pela Samarco, mas, acima de 2,5kg/t, o dolomítico tem potencial para diminuir a tendência de colagem enquanto o calcítico piora essa tendência. Portanto, a substituição do calcário calcítico pelo dolomítico é recomendável, pois reduz o risco diante das variabilidades normais do processo de dosagem e reduz a quantidade total do elemento Ca disponível na pelota após a etapa de recobrimento com cal que é feita nas instalações de alguns clientes. A origem do fornecimento e o preço dos dois tipos de calcário são os mesmos. A possibilidade de mudança na lavra, no beneficiamento e na mistura com a bentonita é imediata. Portanto, a substituição do calcário calcítico pelo dolomítico é viável.

## **7 – Relevância dos resultados**

Os resultados obtidos com o presente trabalho trazem boas possibilidades para a diminuição da tendência de colagem das pelotas Samarco quando submetidas a uma condição de maior temperatura nos reatores de redução direta.

Algumas ações podem ser implantadas de imediato pela Samarco e outras, de maior potencial, demandarão mais algum esforço de desenvolvimento.

## 8 – Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Avaliar a influência da basicidade quaternária no índice de colagem em diversas temperaturas.
- ✓ Avaliar a influência da utilização de diferentes composições gasosas redutoras e a temperatura no índice de colagem.
- ✓ Avaliar a fração mais fina da amostra de rejeito da concentração de itabirito Samarco como agente inibidor de colagem. Industrialmente o rejeito poderia ser ciclonado na descarga do espessador para separar a fração mais fina.
- ✓ Avaliar o impacto da camada de recobrimento na briquetabilidade do ferro esponja.
- ✓ Avaliar maior nível de ganga na pelota como uma forma de redução da colagem.
- ✓ Avaliar os efeitos do índice de tamboramento e de abrasão das pelotas no índice de colagem.
- ✓ Avaliar o índice de colagem de pelotas em faixas diferentes de granulometria e temperatura.
- ✓ Avaliar o efeito do uso de produtos para supressão de poeira na fixação da camada de recobrimento e no índice de colagem das pelotas.

## Referências Bibliográficas

AKZO NOBEL N. V., Arnhem, Netherlands, Harry. R. G. STEEGHS, Englewood, Colo. Method for producing reducible iron-containing material having less clustering during direct reduction and products thereof. C22B 1/24. US 277844. 5476532. 20 jul. 1994; 19 dez. 1995.

ALMEIDA, S. L. M. Talco do Paraná: Flotação em Usina Piloto. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq. 1991.

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; LUZ, A. B. (2002) Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 1, Recife, 2002 apud TONNESEN, D. A., LUZ, A.B, BERTOLINO, L. C. Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada-PB. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, 2010, Campina Grande. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p. 31-38.

ARANHA, I. B. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. 2007. 155 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro apud TONNESEN, D. A., LUZ, A.B, BERTOLINO, L. C. Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada-PB. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, 2010, Campina Grande. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p. 31-38.

ARAÚJO, D. R. Desenvolvimento de um Programa Computacional para Otimização e Predição de Valor de Uso Relativo à Pelotas de Minério de Ferro na Rota RD-FEA. Rio de

Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2007. p.74-78. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. ABNT NBR ISO 3271; Pelotas de minério de ferro como insumo para alto-forno e redução direta – Determinação dos índices de tamboramento e abrasão. 1ª Edição. Rio de Janeiro, 2009. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. ABNT NBR ISO 4700 – Pelotas de minério de ferro como insumo para alto-forno e redução direta – Determinação da resistência à compressão. 1ª Edição. Rio de Janeiro, 2010. 6p.

BAILON, A. M. G., SIMÕES, H. O., BUENO, P. G., PEREIRA, J. G., DOELLINGER, T. M., BIANCHI, M. R. R. Determinação de metodologia para avaliação das causas de colagem em reatores de redução direta. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 41, 2011, Vitória. Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, 12, 2011, Vitória.

BELARMINO, P, MESCHIATTI, A, DOELLINGER, T. M. Avaliação do sistema de medição referente ao teste de colagem ISO 11256. Anchieta: Samarco Mineração S. A., 2011. [Relatório interno].

BUENO, P. G., PEREIRA, J. G., MESCHIATTI, A., OTAVIANO, M. M., FONSECA, M. C. Avaliação da utilização de supressores de poeira para redução do índice de colagem em pelotas de redução direta. Anchieta: Samarco Mineração S/A., jun, 2010. [Relatório interno]

BLUNDELL, L. D. The Agglomeration of Fine Iron Particles in a Fluidised Bed Cascade. Dubai. Department of Mechanical, Material and Mechatronics, University of Wollongong. 2005. (Thesis, Doctor of Philosophy, in the Department of Mechanical, Material and Mechatronics).

CANO, J. A. M., WENDLING, F. Development of Direct Reduction Pellets Containing MgO by Samarco Mineração S/A. Mining Engineering, jun., 1993, p.633-636.

CANO, J. A. M., MILANEZ, J. J. Evolução da produção e da qualidade das pelotas de redução direta na Samarco Mineração. II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral / XII Encontro Nacional de Minérios e Hidrometalurgia, 1987, Rio de Janeiro, p. 684 – 702 apud LOPES, F. S. Estudo do Fenômeno de Colagem das Pelotas Samarco Durante o Processo de Redução Direta. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2004. 136p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

COELHO, J. M., JUNIOR, M. C. Estudo Prospectivo da Bentonita: Tendências de Mercado. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, 2010, Campina Grande. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p. 9-21.

COLLINS, R., NORRMAN, L. Direct Reduction Pellets for the 21<sup>st</sup> century – a Case Study, Direct From Midrex, 2<sup>nd</sup> Quarter 2001, p. 4.

ENDE, H. V., GREBE, K., THOMALLA, S., HOFMANN, E. Stahl Eisen, 1970, vol. 90, n° 13, p. 667-676 apud NICOLLE, R., RIST, A. The Mechanism of Whiskers Growth in the Reduction. Metallurgical Transactions, 1979, v. 10B, p. 429-438.

FANG, J., FARIA, R. J., CARVALHO, C. E. R., ASSIS, P. S. Research on sticking during reduction in a mixed fluidized bed. 1st International Meeting on Ironmaking, 2001, p.285-292.

FONSECA, M. C., OTAVIANO, M. M., MESCHIATTI, A., PEREIRA, J. G., DOELINGER, T. M., ARAÚJO, D. R. Development of alternative inputs to the process of coating. In: 8th Ironmaking Conference/ Cleaner Production and Environmental Seminar '11. IAS, 2011, Rosario, Santa Fe, Argentina.



FUWA, T., BAN-YA, S. Swelling of iron ore pellets during reduction. Transactions ISIJ, Vol. 9, 1969.

GOLDSTEIN, J. I, NEWBURY, D. E., ECHLIN, P., JOY, D. C., ROMING, A. D., LYMAN, C. E., FIORI, C., LIFSHIN, E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Biologist, Materials Scientists, and Geologists. 2ª edição. Plenum Press. 820 apud NEUMANN, R., SCHENEIDER, C. L., NETO, A. A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: Tratamento de Minérios. 4ª Edição. Rio de Janeiro: Cetem, 2004. Cap. 3, p.55-109.

GRISCOM, F.N., METIUS, G. E., KOPFLE, J. T., Ironmaking Technology for the New Millenium. Direct from Midrex, 2nd Quarter, 2000. p.3-6.

GRANSDEN, J. F., SHEASBY, J. B. The Sticking of Iron Ore during Reduction by Hydrogen in a Fluidized Bed. Canadian Metallurgical Quarterly, 1974, v. 13, n. 4, p.649-657.

HASS, H., GREBE, K. and OETES, F. Arch, Eisenhüttenwers, 51 (1980), p.167 apud LOPES, F. S. Estudo do Fenômeno de Colagem das Pelotas Samarco Durante o Processo de Redução Direta. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2004. 136p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

HAYASHI, S., IGUSHI, Y. Factors Affecting the Sticking of Fine Iron Ores During Fluidized Bed Reduction. ISIJ International, 1992, v. 32, n. 9, p.962-971.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Genebra. ISO 11256 – Iron ore pellets for shaft direct-reduction feedstocks - Determination of the clustering index. Second edition. Genebra, 2007. 13p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Genebra. ISO 11257 – Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks – Determination of the low-temperature reduction-disintegration index and degree of metallization. Second edition. Genebra, 2007. 8p.

KASABGY, T.E., LU, W-K. The Influence of Calcia and Magnesia in Wustite on the Kinetics of Metalization and Iron Whisker Formation. American Society for Metals and the Metallurgical Society of Aime. Vol. 11B, September, 1980, 409p.

KOBAYASHI, M., GUDENAU, H. W., BURCHARD, W. G. e SCHAEFER, H. C. Fibrous Growth of Iron Precipitates during Reduction of iron Ores by CO Gas. ISIJ International, 1985, v. 71, n. 9, p.1102-1109.

KHODAK, L. Z., BORISOV, Yu. I., MASHKOV, V. M. Conglomeration of Iron-ore Pellets under a Load in the Course of Reduction by Hydrogen. Russian Metallurgy, 1990, v. 3, p.9-12.

LOPES, F. S., ARAÚJO, D. R., OTAVIANO, M. M., FONSECA, M. C., FONSECA, V. O. Estudo da influência da basicidade binária e MgO no índice de colagem e compressão a frio das pelotas. Anchieta: Samarco Mineração S/A., 2003, 10 p. [Relatório interno]

LOPES, F. S. Estudo do Fenômeno de Colagem das Pelotas Samarco Durante o Processo de Redução Direta. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2004. 136p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. Argilas – Bentonita. In: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações. Adão B. Luz.; Lins e Fernando F. Lins. (Editores), CETEM-MCT, p.239-253, 2008 apud TONNESEN, D. A., LUZ, A.B, BERTOLINO, L. C. Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada-PB. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, 2010, Campina Grande.

Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p. 31-38.

MIDREX, The World of Direct Reduction, 2002. Disponível em [www.midrex.com](http://www.midrex.com), cujo acesso foi em 18/01/2012.

MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., SANTANA, L.N. L., NEVES, G. A., KIMINAMI, R. H. G. A., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. In.: Cerâmica, vol. 55, n. 334, p.163-169, 2009 apud TONNESEN, D. A., LUZ, A.B, BERTOLINO, L. C. Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada-PB. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, 2010, Campina Grande. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p. 31-38.

NEUMANN, R., SCHENEIDER, C. L., NETO, A. A. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: Tratamento de Minérios. 4ª Edição. Rio de Janeiro: Cetem, 2004. Cap. 3, p.55-109.

NICOLLE, R., RIST, A. The Mechanism of Whiskers Growth in the Reduction. Metallurgical Transactions, 1979, v. 10B, p. 429-438.

OTAVIANO, M. M. Estudo Fenomenológico da Deposição de Carbono no Ferro-esponja Produzido a Partir de Pelotas de Minério de Ferro. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2003. p.25-26. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

PONTHENKANDATH, M. Mysteries of reduction swelling of iron ores. In: CVRD DR SEMINAR, 6, 2007, Belo Horizonte.

ROBERT, A. Talc and pirophylite. Washington, Bureau of Mines, 1985. Mineral Facts and Problems, 675 apud ALMEIDA, S. L. M. Talco do Paraná: Flotação em Usina Piloto. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq. 1991.

SIMÕES, H. O., BAILON, A. M. G., PEREIRA, B. C. E., CAMPANHARO, V., DOELLINGER, T. M. Avaliação da formação e morfologia do ferro fibroso em atmosfera com 100% de CO. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 41, 2011, Vitória. Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, 12, 2011, Vitória.

TESOUROS DA TERRA, Minerais e Pedras Preciosas, Editora Globo e Editora Planeta S/A, Vol. 1, 2 e 3, 1995.

TONNESEN, D. A., LUZ, A.B, BERTOLINO, L. C. Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada-PB. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, 2010, Campina Grande. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p. 31-38.

VIEIRA, M. G. Produção de um Pellet-feed a partir da Concentração do Rejeito da Flotação Mecânica da Samarco. Ouro Preto: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. p.20-21. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

WAGNER, C. J. Metals, 1975. P. 214-216 apud NICOLLE, R., RIST, A. The Mechanism of Whiskers Growth in the Reduction. Metallurgical Transactions, 1979, v. 10B, p. 429-438.

WERKEMA, M. C. C. Avaliação de Sistemas de Medição. Belo Horizonte: Werkema, 2006.

WONG, P. L. M., KIM, H. S., CHOI, C. H. Sticking Behavior in Direct Reduction of Iron Ore. *Ironmaking and Steelmaking*, 1999, v. 26, n. 1, p. 53-57.

WRIGHT, J. K., MORRISON, A. L. Test methods for the laboratory evaluation of iron burdens for garow direct reduction process: Current practice and recommendations for future standards. FAISI, 1984, p. 51-67 apud BAILON, A. M. G., SIMÕES, H. O., BUENO, P. G., PEREIRA, J. G., DOELLINGER, T. M., BIANCHI, M. R. R. Determinação de metodologia para avaliação das causas de colagem em reatores de redução direta. In: *Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas*, 41, 2011, Vitória. *Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro*, 12, 2011, Vitória.