

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA POROSIDADE DE PELOTAS
DE MINÉRIO DE FERRO PARA ALTOS-FORNOS
ATRAVÉS DE ADSORÇÃO FÍSICA**

Autor: Vinícius de Moraes Oliveira
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Julho/2010

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

Vinícius de Moraes Oliveira

**ESTUDO DA POROSIDADE DE PELOTAS
DE MINÉRIO DE FERRO PARA ALTOS-FORNOS
ATRAVÉS DE ADSORÇÃO FÍSICA**

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

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2010

À minha mãe, a meu pai (*in
memorium*) e aos meus irmãos.
À minha esposa, Simone e ao
meu filho, Gabriel.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS.

A toda minha família pelo apoio e compreensão. A minha Mãe e a meu Pai (*in memorium*) pela educação, valores e incentivo. Aos meus irmãos Nádia e Norval. Em especial a minha mãe pela luta, força, serenidade e lucidez demonstrada nos momentos de maior dificuldade.

A Simone e ao Gabriel por compreenderem a necessidade de muitos finais de semana e dias de ausência dedicados a este trabalho.

Ao prof. Wander pelo apoio e orientação.

A ArcelorMittal Inox Brasil pelo apoio e pela oportunidade de crescimento profissional. Em especial a Gerência de Redução e aos colegas do Centro de Pesquisa.

Aos profissionais do laboratório de caracterização de materiais cerâmicos. Em especial ao Eduardo, Lecino e Paulo.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 O processo de produção de ferro gusa em alto-forno	04
3.1.1 Aspectos internos do alto-forno	04
3.1.2 Princípio de funcionamento do alto-forno	05
3.2 Matérias primas carregadas no topo – carga metálica	08
3.3 Pelotas de minério de ferro para alto-forno: características químicas, físicas e metalúrgicas	13
3.4 Fatores que afetam as propriedades metalúrgicas de pelotas de minério de ferro – redutibilidade e inchamento	18
3.5 Abordagem através dos conceitos de ciências dos materiais	22
3.6 Métodos de avaliação da porosidade e área superficial	23
3.7 Adsorção gasosa	25
3.7.1 Isotermas de adsorção	28
3.7.2 Modelos de adsorção	37
3.8 Determinação da densidade volumétrica e verdadeira	44
3.9 Caracterização microestrutural	46
3.9.1 Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV)	46
3.9.2 Análise das imagens obtidas no MEV	49
3.9.3 Difração de raios X	50
4 METODOLOGIA	54
4.1 Coleta de amostras de pelotas de minério de ferro	54
4.2 Caracterização das pelotas de minério de ferro	55

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Ensaio de adsorção física de N ₂	59
5.2 Picnometria de Mercúrio e Hélio	68
5.3 Imagens obtidas no MEV e análise quantitativa da porosidade	69
5.4 Difratação de raios X e análise química de micro região (EDS)	74
5.5 Relação entre a porosidade e as propriedades metalúrgicas típicas	75
6 CONCLUSÕES	82
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema da região interna do alto-forno, mostrando suas zonas	05
Figura 3.2 - Ação das forças capilares sobre as partículas	11
Figura 3.3 - Formação dos aglomerados	12
Figura 3.4 - Processo de queima das pelotas verdes - planta de pelotização	13
Figura 3.5 - Características químicas das pelotas de minério de ferro para altos-fornos e para redução direta	16
Figura 3.6 - Perfil de carga dentro do alto-forno 2 da ArcelorMittal Inox Brasil, medida através de um perfilometro	17
Figura 3.7 – Principais variáveis que afetam a redutibilidade. (a) Efeito do diâmetro das partículas de minério de ferro granulado e (b) efeito do grau de redução do aglomerado. (c) Efeito da porosidade. (d) Efeito da composição do gás	20
Figura 3.8 – (a) Relação entre porosidade e inchamento e (b) fotomicrografia obtida no MEV do minério de ferro granulado reduzido (porosidade de 6 %), pelota (porosidade 20 %) e briquete (porosidade de 20%)	21
Figura 3.9 – Relação entre estrutura, processo e propriedades	23
Figura 3.10 - Ilustração do processo de adsorção física e a respectiva isoterma	27
Figura 3.11 – Isotermas de adsorção segundo a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), onde W é a quantidade de gás adsorvida, P é a pressão de equilíbrio e P_0 é a pressão de vapor de equilíbrio	30
Figura 3.12 – Isotermas de adsorção – dessorção com N_2 a 77 k de tipologias diferentes de <i>pellet feed</i>	33
Figura 3.13 – Isotermas de adsorção – dessorção com N_2 a 77 k de tipologias diferentes de <i>pellet feed</i>	34
Figura 3.14 – Isotermas de adsorção-dessorção com N_2 para alumina: (a) como preparada, e tratada termicamente a (b) 500 °C, (c) 900 °C e (d) 1200 °C	35
Figura 3.15 – Classificação da histerese segundo De Boer	36

Figura 3.16 – Classificação da histerese adaptada pela IUPAC baseada nas isotermas de De Boer	36
Figura 3.17 – Curva típica obtida no ensaio de BET	38
Figura 3.18 – Esquema do mecanismo de evaporação/condensação no interior do poro	42
Figura 3.19 - Imagem típica de fratura observada no MEV. Material U_3O_8 com aumento de 10.000 vezes	48
Figura 3.20 – Princípio de funcionamento de um MEV. ES: elétrons secundários; ER: elétrons retroespalhados; EA: elétrons absorvidos	48
Figura 3.21 – Exemplos de seleção de grades para contagem de interseções com partículas em microestruturas esquemáticas	50
Figura 3.22 – Difração de raios X por um cristal	51
Figura 3.23 – Difratometro de raios X esquemático	52
Figura 3.24 - Espectro típico característico de um material cristalino, de um líquido ou sólido amorfo e de um gás monoatômico	53
Figura 5.1 – Fotografia do aparelho utilizado para os ensaios de adsorção com N_2	59
Figura 5.2 - Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro fragmentadas	60
Figura 5.3 - Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro A, B e C, fragmentadas	61
Figura 5.4 - Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro pulverizadas	62
Figura 5.5- Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro A, B e C, pulverizadas	63
Figura 5.6 – Curva BET para as amostras de pelotas de minério de ferro A, B e C, fragmentadas (AM-A, B e C) e pulverizadas (AM-A1, B1 e C1)	64
Figura 5.7 – Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a adsorção para as amostras de pelotas A, B e C	65

Figura 5.8 – Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a dessorção para as amostras de pelotas A, B e C	65
Figura 5.9 - Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a adsorção para as amostras de pelotas A1, B1 e C1	66
Figura 5.10 - Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a dessorção para as amostras de pelotas A1, B1 e C1	66
Figura 5.11 – imagens obtidas no MEV para a pelota A. (a) Imagem da superfície da pelota inteira com aumento de 800 x, (b) imagem do interior da pelota com aumento de 50 x, (c) 100x, (d) 200 x, (e) 400 x e (f) 800 x	70
Figura 5.12 – imagens obtidas no MEV para a pelota B. (a) Imagem da superfície da pelota inteira com aumento de 800 x, (b) imagem do interior da pelota com aumento de 50 x, (c) 100x, (d) 200 x, (e) 400 x e (f) 800 x	71
Figura 5.13 – Imagens obtidas no MEV para a pelota C. (a) Imagem da superfície da pelota inteira com aumento de 800 x, (b) imagem do interior da pelota com aumento de 50 x, (c) 100x, (d) 200 x, (e) 400 x e (f) 800 x	72
Figura 5.14 – Imagens obtidas no MEV para a sinter de minério de ferro. Sendo, (a) imagem com aumento de 100 x, (b) imagem com aumento de 500 x	73
Figura 5.15 – Difratoograma das amostras de pelotas A, B e C	75
Figura 5.16 - Distribuição de tamanho de poros para as pelotas de minério de ferro estudadas	76
Figura 5. 17 – Relação entre o Grau de Inchamento (GI) típico e a porosidade total para a pelotas de minério de ferro estudadas	77
Figura 5. 18 – Relação entre o Grau de Redução (GR) típico e a porosidade total para a pelotas de minério de ferro estudadas	78
Figura 5. 19 – Relação entre o Índice de Degradação a Baixas Temperaturas (LTD) típico e a porosidade total para a pelotas de minério de ferro estudadas	78
Figura 5. 20 – Relação entre o Grau de Inchamento (GI) típico e a porosidade menor 170 nm ($P < 170$ nm) para as pelotas de minério de ferro estudadas	79

Figura 5. 21 – Relação entre o Grau de Redução (GR) típico e a porosidade menor 170 nm ($P < 170$ nm) para as pelotas de minério de ferro estudadas	80
Figura 5. 22 – Relação entre o Índice de Degradação a Baixas Temperaturas (LTD) típico e a porosidade menor 170 nm ($P < 170$ nm) para a pelotas de minério de ferro estudadas	80

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Composição química típica do ferro gusa utilizado na produção de aço carbono	05
Tabela III. 2 - Especificação requerida para pelotas de minério de ferro utilizadas em altos-fornos	14
Tabela III.3 – Relação entre o tipo de isoterma, tamanho médio de poro e calor de adsorção	33
Tabela III.4 - Principais informações obtidas com a técnica de MEV	47
Tabela IV.1 – Técnicas utilizadas para caracterização das pelotas de minério de ferro	57
Tabela IV.2 – Característica química típica das pelotas estudadas	58
Tabela IV.3 – Características de resistência mecânica típica das pelotas estudadas	58
Tabela IV.4 – Características metalúrgica típica das pelotas estudadas	58
Tabela IV.5 – Características granulométrica típica das pelotas estudadas	58
Tabela V.1 - Área superficial, volume de poros, diâmetro médio de poro obtidos pelos modelos de BET e BJH e a constante C de BET	68
Tabela V.2 - Resultados de densidade volumétrica e verdadeira, e porosidade total para cada um dos tipos de pelotas estudadas, pelota A, B e C	69
Tabela V.3 – Resultados da porosidade obtida através do método da contagem de pontos das imagens obtidas no MEV	74
Tabela V.4 - Análise química de microrregião (EDS) medida no MEV	75

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

Al_2O_3	– Óxido de alumínio (alumina)
SiO_2	– Óxido de silício (silica)
P_2O_5	– Óxido de fósforo
CO_2	– Gás carbônico (dióxido de carbono)
CO	– Monóxido de carbono
C	– Átomo de carbono
O_2	– Gás oxigênio
N_2	– Gás nitrogênio
H_2	– Gás hidrogênio
H_2O	– Molécula da água
Fe_2O_3	– Trióxido de ferro (hematita)
Fe_3O_4	– Quadrióxido de ferro (magnetita)
FeO	– Monóxido de ferro (wustita)
Fe	– Átomo de ferro
P	– Átomo de fósforo
Mn	– Átomo de manganês
Ti	– Átomo de titânio
$n(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$	– Ferritas de cálcio
CaO	– Óxido de cálcio
CaO/SiO_2	– Basicidade binária
MgO	– Óxido de magnésio

RESUMO

As pelotas de minério de ferro são utilizadas como uma das matérias-primas para produção de ferro gusa em alto-fornos juntamente com o sinter de minério de ferro e o minério de ferro granulado. Esses materiais constituem a carga metálica desses reatores. O redutor utilizado no processo é o coque metalúrgico ou carvão vegetal. Por se tratar de um processo bastante complexo com inúmeras reações químicas, presença de materiais em três estados da matéria (sólido, líquido e gasoso) e ocorrência de elevados gradientes de temperatura com trocas térmicas constantes ao longo de todo o corpo do reator, o conhecimento das propriedades físicas, químicas e metalúrgicas das matérias-primas enforadas é de vital importância para o controle e otimização do processo. Sendo assim, o presente trabalho busca estudar e caracterizar a estrutura de poros de pelotas de minério de ferro através das técnicas de adsorção física de nitrogênio, picnometrias de hélio e mercúrio, e microscopia quantitativa de imagens obtidas no MEV, bem como compreender a relação dessa propriedade com as características químicas, físicas e metalúrgicas típicas destes materiais. Como complemento a essa caracterização realizou-se análise química de micro região (EDS) e difratometria de raios X.

ABSTRACT

Iron ore pellets, sinter and lump ore are used as raw materials charged in the blast furnace to produce pig iron. These materials together constitute the metallic burden. The fuel used in that process is the metallurgical coke or charcoal. In face of this complex process, given many chemical reactions, presence of materials in three states of matter (solid, liquid and gas), high temperature gradients with constant heat exchanges over blast furnace body, the knowledge of physical, chemical and metallurgical properties of raw materials used are essential for control and process optimization. So, the present work has the main objective to study and characterize the pore structure of iron ore pellets with nitrogen physical adsorption, helium and mercury picnometry, and quantitative metallography of images from SEM, and its relationship with their typical properties, metallurgical, chemical and physical. As complement of this characterization, there's been made XDR chemical analysis and x ray difratometry.

1 INTRODUÇÃO

A ArcelorMittal Inox Brasil S.A. (antiga Acesita S.A.) possui dois altos-fornos que operam com pelotas de minério de ferro e minério de ferro granulado como constituinte da carga metálica. A proporção de cada constituinte é diferente para cada alto-forno em função das suas características de equipamento, processo, tipo de redutor e produtividade. No Alto-Forno 2 o percentual de pelotas chega a 75 % da carga e no Alto-Forno 1 a 40 %. A operação do alto-forno com elevados níveis de pelotas de minério de ferro na carga metálica tem constituído um grande desafio tecnológico.

Este processo ainda não é bem dominado, principalmente quando analisado sob o aspecto do controle da distribuição de carga e das perdas térmicas. Devido à sua geometria, as pelotas tendem a rolar para o centro, podendo levar à diminuição do fluxo gasoso nessa região e a ocorrência de distúrbios no reator (colapso da zona coesiva, percolação das pelotas nas camadas de coque, etc.). Além disso, quando submetidas a elevadas temperaturas sob redução, esses materiais sofrem inchamento (*swelling*) gerando uma estrutura frágil que dentro do reator causa grandes variações nas perdas térmicas e distúrbios na descida de carga, dentre outros efeitos. Portanto, à medida que a proporção dessa matéria prima na carga de altos-fornos aumenta é de fundamental importância o conhecimento de suas características químicas, físicas e metalúrgicas.

Segundo DeHOFF (1999), a estrutura é o coração da ciência dos materiais e esta conecta o processo com propriedades. Sob esse aspecto, as propriedades requeridas para as matérias-primas ferríferas utilizadas no processo de produção de ferro gusa em alto-forno se relacionam intimamente com o processamento a que esses materiais são submetidos, em especial, aos processos de sinterização e pelletização onde os finos de minério de ferro são unidos em aglomerados que possuem uma série de características químicas e estruturais que afetam o seu comportamento sob redução dentro do reator.

Essa abordagem, normalmente, tem sido utilizada para relacionar estrutura, processo e propriedades a produtos manufaturados que já estão quase prontos para o uso final. O presente trabalho objetiva tratar a matéria-prima utilizada para a produção de ferro gusa - pelotas de minério ferro - com a mesma importância de um produto manufaturado

pronto para o consumo. Sendo assim, estes materiais devem atender a uma série de requisitos de qualidade físicas, químicas e metalúrgicas para a sua utilização no alto-forno, que neste caso é o consumidor final.

2 OBJETIVOS

- Caracterizar a estrutura de poros de pelotas de minério de ferro utilizadas em altos-fornos através do método de adsorção física, picnometria de hélio e mercúrio e microscopia quantitativa de imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura;
- Estudar a relação entre a porosidade e as propriedades metalúrgicas típicas das pelotas de minério de ferro (inchamento, redutibilidade e resistência a baixa temperatura).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O processo de produção de ferro gusa em alto-forno

3.1.1 Aspectos internos do alto-forno

De acordo com CAMPOS (1984) e OMORI *et al.*(1987), a estrutura interna dos alto-fornos só ficou bem conhecida a partir da década de 70 com a experiência de dissecação destes equipamentos realizada pelos russos e japoneses. Reatores, em final de campanha, foram resfriados e depois dissecados. A partir destas experiências o alto-forno foi dividido em cinco zonas distintas, conforme se observa na Figura 3.1. As diversas zonas observadas podem ser descritas como:

- Zona granular: região onde toda carga se encontra no estado sólido. A carga metálica granulada (minério de ferro e/ou sinter e/ou pelota), o redutor (carvão vegetal ou coque) e os fundentes descem sólidos em contra corrente com os gases.
- Zona de amolecimento e fusão (zona coesiva): região onde os componentes da carga metálica e fundentes passam por um estado de amolecimento e se fundem.
- Zona de gotejamento: região onde o metal e a escória, já na forma líquida, escoam em contra corrente com os gases através de um empilhamento de coque (ou carvão vegetal) parcialmente reagido, logo abaixo da zona coesiva, que fornece coque para a combustão na ventaneiras (zona de coque ativo) e para o homem-morto (zona de coque estagnado).
- Zona de combustão (*raceway*): região onde ocorre a combustão do coque da zona ativa com o oxigênio do ar de sopro. Trata-se de uma cavidade formada pelo efeito do jato de ar, no qual as partículas granuladas de coque tem um movimento circular.
- Zona do cadinho: essa região é formada pelo empilhamento de coque do homem morto junto com o gusa e a escória que gotejam da zona de amolecimento e fusão.

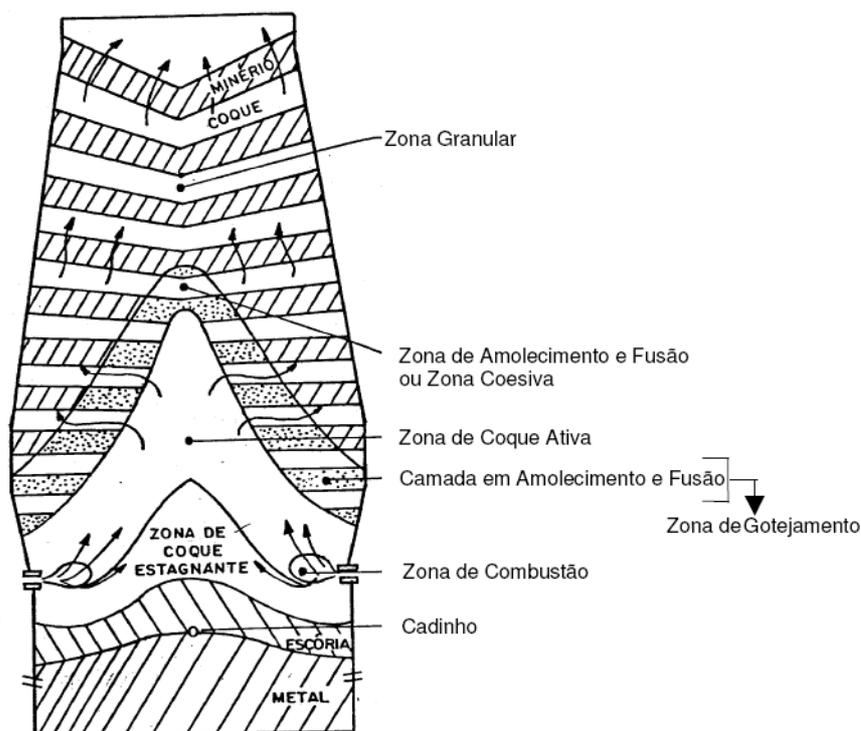


Figura 3.1 – Esquema da região interna do alto-forno, mostrando suas zonas, segundo CAMPOS (1984).

3.1.2 Princípio de funcionamento do alto-forno

Os alto-fornos são equipamentos utilizados para a produção de ferro gusa líquido. A composição química típica pode variar em função do tipo de utilização deste material, matéria-prima para a produção de aço carbono ou ferro fundido. A Tabela III.1, mostra a composição química típica do ferro gusa utilizado na produção de aço carbono.

TABELA III. 1 – Composição química típica do ferro gusa utilizado na produção de aço carbono.

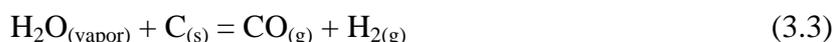
Composição química típica do ferro gusa					
% Fe	% C	% Si	% Mn	% P	% S
92 à 95	3,0 à 4,5	0,20 à 0,60	0,20 à 0,60	< 0,120	< 0,100

O ferro é introduzido no processo sob a forma de Fe_2O_3 através da carga metálica (minério de ferro e/ou sinter e/ou pelotas). Além do óxido de ferro estes materiais possuem em sua composição uma série de outros óxidos, tais como óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de silício (SiO_2) e óxido de fósforo (P_2O_5). Estes óxidos possuem elevado ponto de fusão e que irão formar, durante o processamento no alto-forno, a escória em conjunto com os fundentes (quartzo, calcário, dolomita, minério de manganês). Como carga redutora granulada utiliza-se o coque metalúrgico ou o carvão vegetal. Estes materiais são transportados até o topo do equipamento através de correias transportadoras ou carros tipo *skip* e carregados para dentro do reator através do sistema de carregamento do tipo duplo cone ou topo sem cone – *bell less top*. Antes de serem enforadas as matérias-primas são peneiradas e os finos são reaproveitados em outros processos (sinterização, coqueria, planta de injeção de finos, etc.) e/ou disponibilizados para venda. Além da escória e dos finos gerados no *stock house*, os demais subprodutos gerados no processo são gás de alto-forno, o pó de coletor, lama do sistema de lavagem dos gases e pó proveniente do sistema de desempoeiramento.

O oxigênio é fornecido pelo ar atmosférico através de turbo-sopradores e também através de oxigênio puro (~ 90 % de pureza). O ar de sopro é pré-aquecido em regeneradores de calor, atingindo temperatura de sopro entre 1100 °C e 1200 °C. Estes equipamentos possuem uma câmara de combustão onde o próprio gás de alto-forno é queimado para gerar gases quentes que passam por um empilhamento de tijolos refratários os aquecendo. Após o ciclo de aquecimento o ar atmosférico passa por este empilhamento refratário sendo conduzido para o alto-forno com os níveis de temperatura já mencionados.

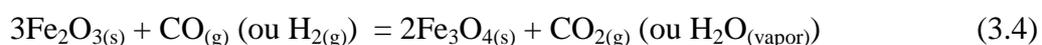
O ar quente é soprado pelas ventaneiras reagindo com o carbono do coque e do combustível auxiliar injetado, formando o gás CO_2 (reação exotérmica) que imediatamente reage com o carbono gerando o gás CO (*solution loss*, reação endotérmica). Além dessas reações, a umidade presente no ar quente e no combustível auxiliar reage com o carbono gerando os gases CO e H_2 . Apesar de ocorrerem estas duas reações endotérmicas (ocorrem com consumo de energia) o resultado final é uma grande geração de energia que servirá de aporte térmico para a seqüência do processo.

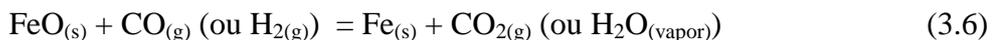
A mistura gasosa resultante, N₂, CO e H₂, deixa a região do *raceway* a uma temperatura superior a 2000 °C (temperatura adiabática de chama). As reações 3.1 a 3.3 são as principais reações que ocorrem no *raceway*. Este gás ascendente suprirá o calor necessário para as diversas etapas do processo e deixará o reator com temperaturas entre 100 °C e 150 °C.



De acordo com BISWAS (1981), os gases ascendentes assumem uma forma característica: uma zona superior de pré-aquecimento (0-800 °C) e separada de uma zona inferior de fusão (900 – 1500 °C), por uma zona vertical de reserva térmica cuja temperatura situa-se na faixa de 800 – 1000 °C. A zona de reserva térmica chega a ocupar 40 % a 50 % da altura total do forno.

A natureza do processo de contra corrente permite que um gás altamente redutor entre em contato com a wustita (FeO), que apresenta o menor teor de oxigênio dos três óxidos de ferro, e, posteriormente, faz com que a magnetita e hematita sejam reduzidas, na zona superior, por um gás de menor potencial redutor. O CO₂ representa o final da combustão, a utilização das energias térmica e química deste composto químico será tão mais completa quanto maior for a quantidade de oxigênio removida pelas reações mostradas nas equações 3.4 a 3.6. Estas reações são conhecidas como a redução indireta, sendo a reação global levemente exotérmica. Se alguma wustita (FeO) ainda existir ela será reduzida por redução direta nas regiões onde as temperaturas excedem 1000 °C, equação 3.7. Nestas regiões qualquer CO₂ produzido, devido a temperatura superior a 1000 °C será convertido em CO através da reação 3.2, conhecida como reação de *Boudouard* ou *solution loss*.





3.2 Matérias-primas carregadas no topo – carga metálica

As matérias-primas granuladas carregadas no topo do reator têm fundamental importância para o processo de produção de ferro gusa. As propriedades destes materiais é que definem a eficiência da redução indireta do óxido de ferro e como consequência a quantidade de combustível necessária para o processo. Além desse aspecto, a permeabilidade da cuba e da zona coesiva são extremamente dependentes de sua resistência mecânica a baixa e a elevadas temperaturas, afetando sensivelmente a distribuição gasosa dentro do reator.

Em termos qualitativos, GEERDES *et al* (2004) definiram os seguintes requisitos para a carga metálica utilizada em alto-fornos:

- Qualidade química: após redução e fusão, a qualidade do gusa e escória produzidos devem atender a uma determinada qualidade pré-estabelecida e isso será determinado pela qualidade da carga enforada.
- Permeabilidade para passagem dos gases: deverá ter boa resistência a degradação (resistência mecânica) e sem inchamento quando submetida a elevada temperatura.
- Propriedades de amolecimento e fusão: requer uma rápida transição entre a fase sólida e líquida.

A carga metálica ou ferrífera normalmente é composta de minério de ferro e/ou aglomerado, sinter e/ou pelota, e os fundentes. Estes materiais, além do óxido de ferro, estão associados a uma série de outros compostos que formam a ganga.

Minério de ferro granulado

BISWAS (1981) definiu as principais características físicas dos minérios de ferro para alto-forno como sendo, o tamanho médio e distribuição granulométrica, resistência

mecânica a baixa e a elevada temperatura. As principais características metalúrgicas destes materiais são a resistência mecânica sob redução, a temperatura de fusão e faixa de amolecimento, o inchamento e variação volumétrica, a redutibilidade e a crepitação. Com relação a qualidade química destaca-se o teor de ferro, umidade e quantidade de ganga (em especial teores de SiO_2 , Al_2O_3 e P). GEERDES *et al.* (2004) também definiram as mesmas características já mencionadas, relacionado-as com as necessidades de cada fase do processo. Durante o manuseio dos minérios da mina até o alto-forno, a resistência mecânica a frio é muito importante. As propriedades relacionadas a resistência mecânica sob redução são importantes na região da cuba do reator. Já as propriedades de amolecimento impactarão na formação da zona coesiva (amolecimento e fusão).

Com relação às propriedades metalúrgicas, a redutibilidade, a crepitação e o RDI são as mais importantes. A redutibilidade mostra a capacidade do minério de ferro de reagir com o gás redutor dentro do alto-forno, ou seja, mede a eficiência da redução indireta do minério e ferro. A crepitação é um indicativo da quantidade de finos gerada devido à vaporização de H_2O presente na estrutura dos minérios (água de hidratação) quando estes atingem temperaturas acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Já o RDI mostra a quantidade de finos gerados durante o processo de redução indireta do minério de ferro.

O tamanho médio e a distribuição granulométrica afetam a distribuição gasosa, a permeabilidade, as temperaturas de amolecimento e fusão e também a eficiência de redução dentro do reator. O material não pode ser muito fino para não afetar a passagem dos gases e também não pode ser muito grosso para não afetar a eficiência de redução. Para manter o mesmo tamanho quando carregado no reator, o minério de ferro deve possuir elevada resistência mecânica, à abrasão e à compressão, tanto à temperatura ambiente quanto em elevadas temperaturas. A resistência mecânica permite que o minério mantenha a mesma distribuição granulométrica à medida que a carga desce pelo reator e é reduzida pelo gás ascendente.

A umidade irá depender do processamento e das condições temporais da região de manuseio do mesmo, podendo impactar severamente o consumo de combustível do

reator. Com relação a qualidade química, especial atenção deverá ser dada a presença dos elementos residuais (P, Mn e Ti). A composição química da ganga deverá ser bem conhecida para a formação de uma escória de baixo ponto de fusão.

Sinter de minério de ferro

O sinter de minério de ferro para alto-forno é obtido através do processo de aglomeração, a elevadas temperaturas, de finos de minério de ferro (2,0 mm a 4,0 mm), conhecidos como *sinter feed*, obtendo como produto um material de maior granulometria (15 – 25 mm), de elevada resistência mecânica, isento de água de hidratação, com os fundentes necessários ao processamento no reator, pequena faixa de amolecimento e fusão, baixa umidade e grande porosidade.

Para o processo de sinterização são utilizados ar, finos de coque (ou finos de carvão vegetal), fundentes, água e outros aditivos. A resistência mecânica do corpo é obtida devido a fusão de uma parte da escória formada pelos fundentes e pela ganga do minério.

O calor necessário é fornecido pela combustão do coque ou de carvão vegetal contido na carga com o oxigênio do ar, que é normalmente sugado pela parte de baixo da carga. Uma vez iniciada a combustão (ignição) na parte superior da carga esta prossegue à medida que o ar entra em contato com o combustível formado a “frente de combustão”. O ar frio que é sugado esfria o sinter e este pré-aquece o ar antes da queima. O processo requer uma boa permeabilidade da carga de modo que o ar e os gases formados passem de forma homogênea pelo leito.

MOURÃO (2007) definiu os seguintes mecanismos básicos da sinterização de minério de ferro:

- A combustão dos finos de coque ou carvão vegetal com o ar eleva localmente a temperatura para 1300 °C a 1400 °C o que faz com que a mistura de particulados finos – aderentes (óxido de ferro e adições de cal ou calcário) – forme ferritas de

cálcio, que se fundem parcialmente e, a seguir, dissolvam os componentes silicosos da ganga do minério.

- Durante o aquecimento, a fusão parcial e o resfriamento, há reações de formação de fases de ferritas de cálcio ($n\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) assim como de fases vítreas contendo SiO_2 , Al_2O_3 , CaO .
- O ar quente sugado deixa porosidade nesta fase líquida antes de solidificá-la, resultando em um produto típico com grande porosidade interconectada.

Pelotas de minério de ferro

As pelotas de minério de ferro para alto-forno são produzidas a partir da aglomeração de ultrafinos de minério de ferro ($< 2,0$ mm), conhecidos como *pellet feed*. Estes ultrafinos podem ser aglomerados em discos ou tambores rotativos com a adição de água e outros aditivos como bentonita, cal, etc. As pelotas formadas, conhecidas como “pelotas verdes” possuem tamanho que varia entre 10 mm e 15 mm e são posteriormente queimadas.

De acordo com GEERDES *et al.* (2004) o processo baseia-se no princípio da geração contínua de núcleos que crescem até o tamanho desejado. A coesão das partículas se dá pela força capilar do conjunto material-água, em que a água atua como agente de ligação entre as partículas. A Figura 3.2 mostra um esquema da ação das forças capilares sobre as partículas, segundo SILVA (2003). No modelo capilar admite-se que as partículas extremamente finas formem uma solução coloidal que age como aglomerante e pode superar a coesão dada pela força capilar. Além deste aspecto, durante a secagem, outras forças começam a atuar para manter a coesão do aglomerado, tais como: ligação mecânica pela acomodação e entrelaçamento entre partículas resultantes das irregularidades das superfícies; ligações pela formação de pontes de fases sólidas, sendo decorrentes da presença de alguns sais ou aditivos dissolvidos na água (ligações formadas por aglomerantes, bentonita ou cal); e ligações pelas forças de *Van der Waals* e eletrostáticas.

Segundo SILVA (2003), o estágio A, Figura 3.3, apresenta as partículas envolvidas por uma película de água. No estágio B, elas estão em contato, formando o primeiro capilar. À medida que mais pontos de contato são formados e os aglomerados crescem, os mesmos passam pelo estado pendular (C) e funicular (D), antes de atingirem o estado capilar (E), as partículas estão completamente envelopadas e somente a tensão interfacial da superfície convexa de uma gota contínua de líquidos unirá as partículas (F).

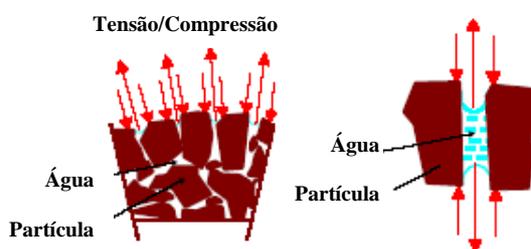


Figura 3.2 - Ação das forças capilares sobre as partículas, segundo SILVA (2003).

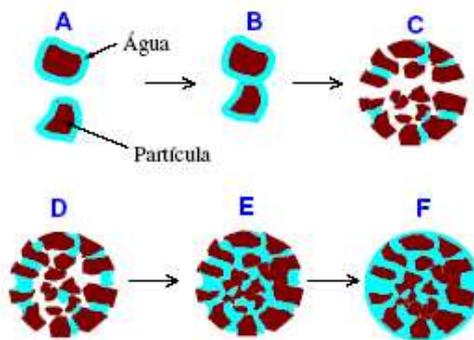


Figura 3.3 – Formação dos aglomerados, segundo SILVA (2003).

As “pelotas verdes” são queimadas (sinterizadas) em fornos do tipo contínuo de esteira a temperaturas que variam entre 1200 °C e 1300 °C. Estes fornos são divididos em zona de secagem, pré-aquecimento, queima, pós-queima e resfriamento. Neste processo dois mecanismos são importantes: formação de novas fases com recristalização e formação de novas fases com fusão parcial. Após este tratamento as “pelotas queimadas” apresentam elevada resistência mecânica e porosidade típica entre 22 % e 30%. A Figura 3.4 ilustra o processo de queima das pelotas verdes – planta de pelotização.

GEEDDES *et. al.* (2004), dividiu o processo de queima das pelotas verdes em:

- Secagem: As pelotas verdes são carregadas, após peneiramento, em um forno de esteira caminhante. Neste estágio a água é secada e a força de união capilar entre as partículas devido à presença da água é substituída por uma ligação química. As pelotas são aquecidas gradualmente até 300–350 °C, que permite ao agente ligante (bentonita ou outro agente orgânico), presente na mistura que formou a pelota, reagir.
- Queima: As pelotas secas são pré-aquecidas até 600–900 °C, onde a água quimicamente adsorvida é removida. O estágio seguinte ocorre a temperaturas bastante elevadas entre 1250-1350 °C, onde ocorre a fusão parcial de parte da ganga e aditivos da mistura que formou a pelota verde. A energia para este processo vem de queimadores e do próprio combustível adicionado a mistura.
- Resfriamento: Nesta etapa as pelotas queimadas são resfriadas de maneira controlada para consolidar suas propriedades físicas e evitar a sua degradação.

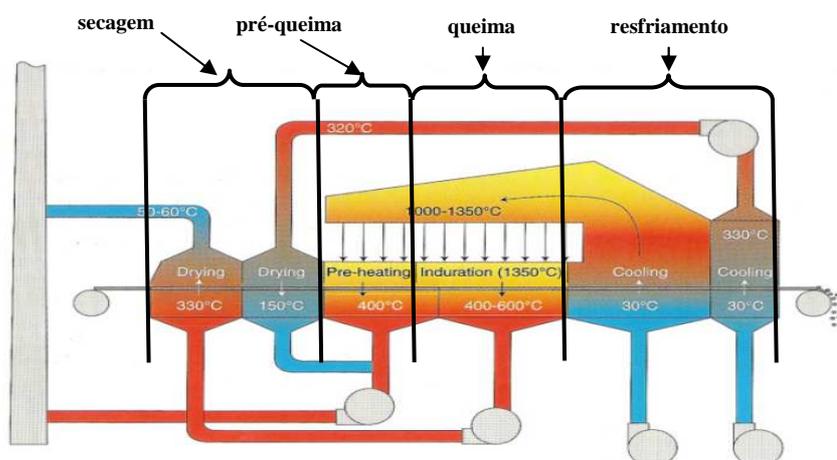


Figura 3.4 – Processo de queima das pelotas verdes em uma planta de pelotização, segundo GEERDES *et al.*(2004).

3.3 Pelotas de minério de ferro para alto-forno: características químicas, físicas e metalúrgicas

As características das pelotas de minério de ferro estão relacionadas com as matérias-primas, inclusive aditivos (orgânicos e inorgânicos), combustíveis e fundentes,

utilizadas para a produção das pelotas verdes. O processamento que ocorrerá na sequência, queima das pelotas, afetará as características físicas (forças de ligação entre partículas) e metalúrgicas (redutibilidade, inchamento) devido a intensidade da formação de ligações vítreas entre as partículas formadoras das pelotas.

Segundo GEERDES *et al.*(2004), o volume de escória, a composição e a força de ligação determinam a qualidade das pelotas. As pelotas ácidas possuem elevada resistência mecânica (elevada resistência a compressão), porém propriedades metalúrgicas moderadas (baixa redutibilidade). Pelotas cuja basicidade binária (CaO/SiO_2) seja maior que 0,30 tendem a sofrer grande inchamento dentro do alto-forno prejudicando a sua marcha. Pelotas básicas e auto-fundentes possuem ótima qualidade metalúrgica para a operação do alto-forno, porém possuem menor resistência mecânica quando comparadas as pelotas ácidas. Contudo, essa grande diferença na resistência mecânica não é percebida quando iniciado o processo de redução dentro do alto-forno.

A Tabela III. 2 mostra a especificação requerida para pelotas de minério de ferro para utilização em alto-fornos, segundo GERDES *et al.*(2004) e BISWAS (1981).

Tabela III. 2 - Especificação requerida para pelotas de minério de ferro utilizadas em alto-fornos, segundo GERDES *et al.*(2004) e BISWAS(1981).

Índice	Valor sugerido	Faixa de aceitação	Norma de referência
Tamanho médio	8 - 16 mm	> 90 %	ISO 4701
Fração fina	% < 6,3 mm	< 5%	
Resistência mecânica a frio	Média kg/p *	> 150 **	ISO 4700
	% < 60 kg/p	< 4 %	ISO 3271 ou ASTM
	% > 6,3 mm	> 95 %	
	% < 0,5 mm	< 5 %	
Desintegração a baixa temperatura	% > 6,3 mm	> 80 %	ISO 13930
	% < 0,5 mm	< 15 %	
Redutibilidade	% / min (dR/dt) 40	> 0,8 %	ISO 4695
	70–80 % (grau de redução)	> 70 %	ISO 7215
Inchamento	10 - 15 %	< 20 %	ISO 4698

* kg/p corresponde a daN/p: Decanewton por pelota

** Depende do tipo de pelota varia entre 150 e 300 kg/p

Para BISWAS (1981), as forças de ligação entre as partículas formadoras das pelotas dependem do teor de óxido de ferro inicial, do teor de sílica e do processo de queima. As forças de ligação para pelotas ácidas, na ausência de uma reação exotérmica, ocorrem devido ao processo de recristalização envolvendo coalescência das partículas de óxido de ferro dos grãos. Esse processo necessita de elevadas temperaturas, 1300 – 1350 °C, e elevado tempo de permanência nesta condição. A resistência mecânica pode ser aumentada através da diminuição do tamanho das partículas que formam a pelota e através do aumento da recristalização (utilização de materiais pré-reduzidos, maior tempo de permanência dentro do forno de queima, maior temperatura de queima). A escória formada pela presença da sílica, cal e outros óxidos se funde abaixo de 1200 °C e contribui como ligante. Quanto maior o teor de sílica maior a contribuição deste mecanismo na formação das ligações das pelotas. Estas ligações têm característica vítrea conferindo elevada resistência a pelota, porém, reduzindo a sua redutibilidade.

Propriedades químicas

A qualidade química das pelotas está intimamente ligada às características do *pellet feed*, dos aditivos e fundentes que foram utilizados na formação das pelotas verdes. Normalmente o teor de ferro das pelotas é maior que do sinter, possui menor volume de escória e menor basicidade. A Figura 3.5 mostra as características químicas das pelotas de minério de ferro para alto-forno e para reatores de redução direta, segundo MOURÃO (2008).

Propriedades físicas

As principais características físicas das pelotas de minério de ferro são a sua distribuição granulométrica e estabilidade, e pequena geração de finos quando manuseada. Essa característica permite a formação de um leito de elevada permeabilidade, contribuindo para uma distribuição mais homogênea dos gases dentro do alto-forno. Outro fator positivo é com relação a área superficial disponível para as reações de redução, que é bem maior para as pelotas quando comparado ao sinter e ao

minério granulado. O tamanho médio das pelotas varia entre 8–16 mm (tamanho médio > 90 % na faixa).

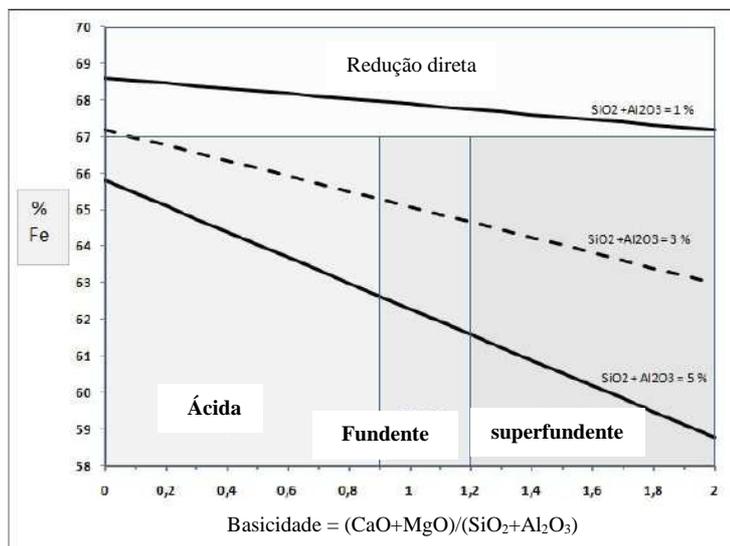


Figura 3.5 - Características químicas das pelotas de minério de ferro para alto-fornos e para redução direta, segundo MOURÃO (2008).

Devido a sua forma, esferoidal, as pelotas tendem a rolar quando descarregadas dentro do reator afetando consideravelmente a distribuição de carga, mesmo utilizando os recursos do sistema *bell less top* (Paul Wurth). Este fenômeno torna-se crítico a medida que se aumenta a participação de pelotas na carga metálica (% de participação > 50 %).

Devido a este problema é necessário o carregamento de grande quantidade de coque no centro do reator (~ 20 % da base de coque) de modo que o fluxo central seja mantido de forma controlada mantendo-se a estabilidade operacional. A Figura 3.6 mostra a medição do perfil de carga dentro do Alto-Forno 2 da ArcelorMittal Inox Brasil, através de um perfilômetro. Este alto-forno possui o sistema de carregamento *bell less top* e se pode observar a concentração de coque no centro do reator com o objetivo de evitar o acúmulo de pelotas nesta região.

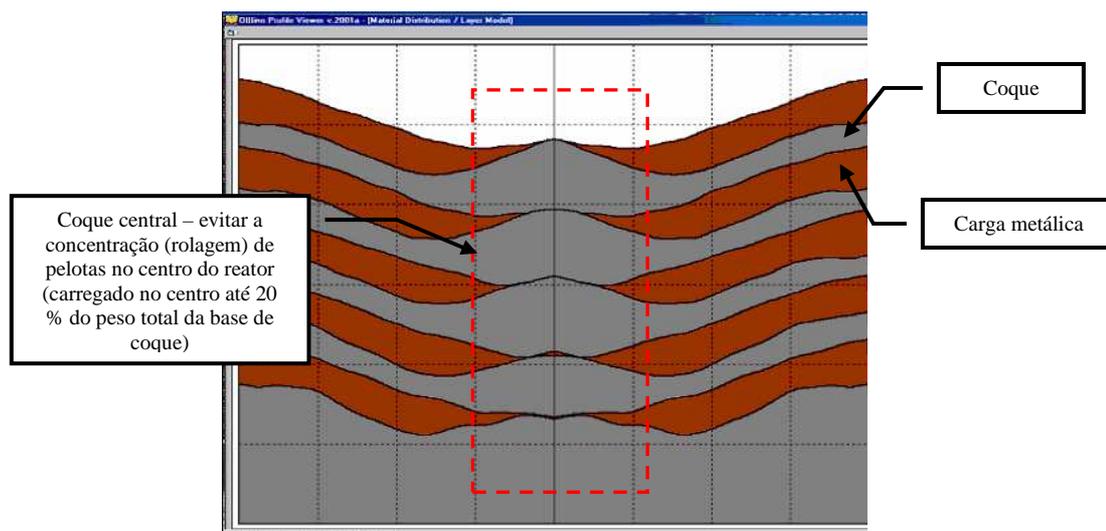


Figura 3.6 - Perfil de carga dentro do alto-forno 2 da ArcelorMittal Inox Brasil, medida através de um perfilômetro.

A porosidade é uma outra característica bastante importante relacionada aos componentes da carga metálica, uma vez que, este fator está relacionado a capacidade do material de reagir com o gás redutor presente na região da cuba do alto-forno.

Propriedades Metalúrgicas

Dentre as diversas propriedades metalúrgicas possíveis de serem medidas em laboratório será dada especial atenção à redutibilidade e ao inchamento (*swelling*), que tem mostrado, para o caso de pelotas de minério de ferro, serem parâmetros críticos para operação e desempenho dos alto-fornos. A Tabela III. 2, mostra os valores sugeridos, faixa de aceitação e norma dos testes de redutibilidade e inchamento. Além destas duas propriedades, para pelotas utilizadas nos processos de redução direta, deve-se também dar especial atenção ao fenômeno de *clustering*, formação de cachos.

Existem vários testes para determinação da redutibilidade de pelotas de minério de ferro. A redutibilidade é a medição da facilidade da saída de oxigênio combinado com o ferro (óxido de ferro) através da redução indireta. De acordo com BISWAS (1981), não existe um norma universalmente aceita sobre este tema, uma vez que, diversos fatores

afetam esta propriedade. O teste de redutibilidade é caracterizado pela fração de oxigênio removida na presença de uma atmosfera redutora. A quantidade de oxigênio removida é medida pela perda de massa da amostra ou através da análise do gás.

O inchamento, ou *swelling* é a modificação do volume das pelotas de minério de ferro quando estas são reduzidas em uma atmosfera redutora e a temperatura elevada. SHARMA *et al* (1992) associaram essa variação volumétrica com modificações estruturais, sinterização dos óxidos e do ferro e modificações na concentração de oxigênio na estrutura cristalina. Estas modificações, que geralmente estão associadas ao crescimento do ferro fibroso (*iron whisker*), levam à diminuição da resistência mecânica e até a desintegração das pelotas durante a redução causando diversas irregularidades dentro do alto-forno. Segundo BISWAS (1981), a variação máxima de volume para pelotas de minério de ferro ocorre na faixa de temperatura entre 900 – 1000 °C e grau de redução da ordem de 45 – 50 %. Em algumas situações pode ocorrer inchamento catastrófico, cuja variação de volume pode chegar até 400 %.

3.4 Fatores que afetam as propriedades metalúrgicas de pelotas de minério de ferro – Redutibilidade e Inchamento

Redutibilidade

Para BISWAS (1981) e PROCTOR *et al.* (1992), a redutibilidade das pelotas de minério de ferro é afetada pelos seguintes fatores:

- Porosidade inicial (micro e macro poros, poros abertos e/ou fechados) e a que acompanham o processo de redução. AKIYAMA *et al.* (1992) estudaram o efeito do grau de redução sobre a porosidade de pelotas de minério de ferro queimadas, pelotas verdes de minério de ferro e de sinter. A porosidade estimada para a hematita, magnetita, wustita e ferro metálico foram de, 20-25, 30-32, 42-50 e 48-62 %, respectivamente. A Figura 3.7 (c) mostra alguns dos dados obtidos.
- Qualidade física da pelota através da variação volumétrica da ganga, variação volumétrica sob redução, influência do tempo, da temperatura de queima da

pelota e inchamento; e influência química devido a cinética das reações de redução, influência da ganga sobre a atividade da wustita a elevadas temperaturas, basicidade elevada favorece este parâmetro, potencial de oxigênio da pelota.

- Distribuição granulométrica (tamanho médio, quanto menor o tamanho da partícula maior a velocidade de reação). A Figura 3.7 (a) mostra a variação da redutibilidade com o diâmetro das partículas de minério de ferro.
- Grau de oxidação dos aglomerados, tanto para o sinter quanto para pelota. A Figura 3.7 (b) mostra a relação entre o grau de redução e o grau de oxidação para sinter de diferentes basicidades.
- Características do gás redutor (potencial redutor, velocidade, temperatura, composição química e pressão) e tempo de contato da mistura gás/sólido. CHOMING, *et al.* (1985) relacionaram a taxa de redução e a composição do gás redutor variando-se os teores de CO e H₂ da mistura, os resultados obtidos para a redução da wustita até ferro metálico encontra-se na Figura 3.7 (d).

Inchamento

SHARMA *et al.* (1991) e (1992) relacionaram o inchamento de pelotas de minério de ferro com diversos parâmetros, tais como:

- Porosidade. Os poros funcionam como sítios para nucleação e crescimento do ferro fibroso, *iron whisker*, que é o principal causador do inchamento em pelotas de minério de ferro. A porosidade possui uma relação linear com o inchamento máximo obtido durante a redução de acordo com a equação 3.8:

$$S_M = mP + S_T, \quad (3.8)$$

onde, m : inclinação da curva, para o óxido de ferro puro $m = 3,96$.

P: porosidade (% volume)

S_M : inchamento máximo

S_T : inchamento térmico

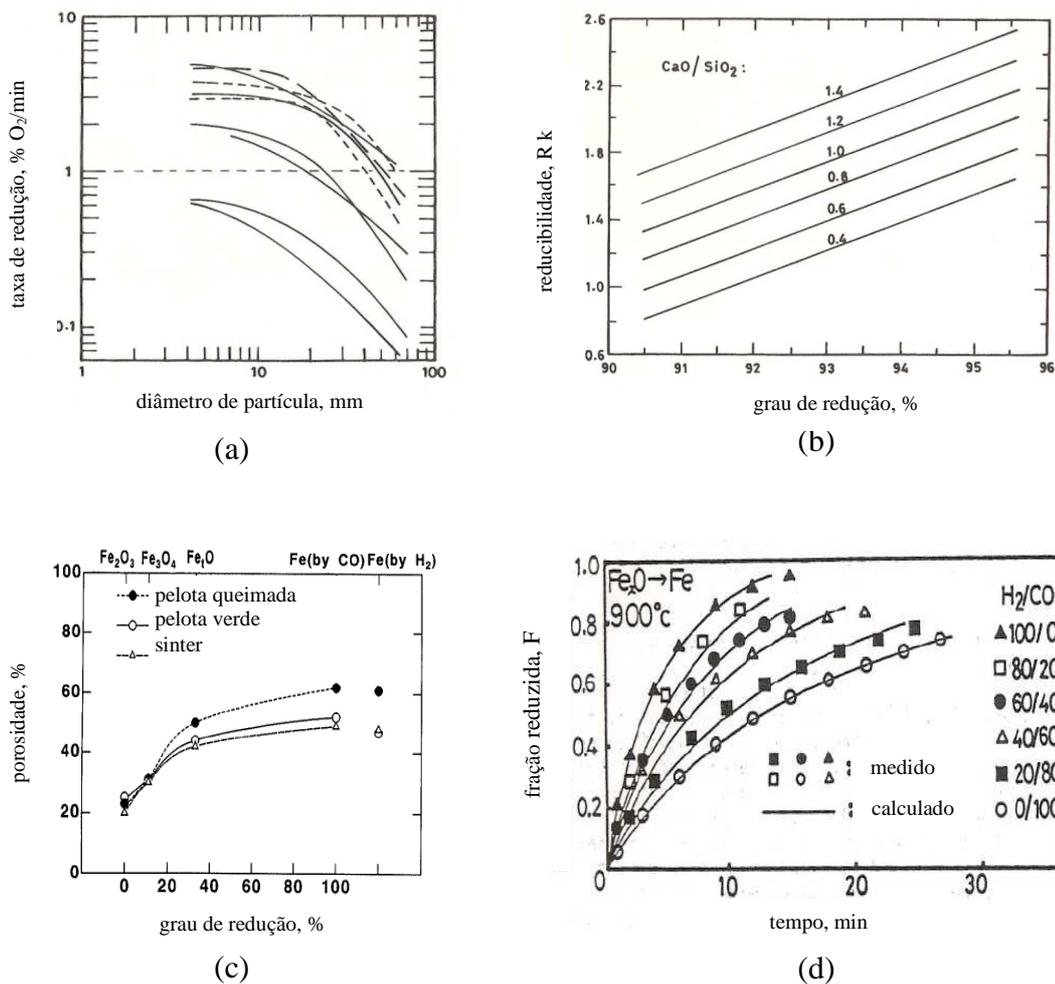


Figura 3.7 – Principais variáveis que afetam a redutibilidade. (a) Efeito do diâmetro das partículas de minério de ferro granulado e (b) efeito do grau de redução do aglomerado, segundo BISWAS (1981). (c) Efeito da porosidade, segundo AKIYAMA, *et al.* (1992). (d) Efeito da composição do gás, segundo CHOMING, *et al.* (1985).

A Figura 3.8, (a), mostra a relação entre o inchamento e a porosidade para o minério de ferro granulado (*Bailadila ore* – teor de Fe : 68,0 %, teor de SiO_2 : 0,70, teor de Al_2O_3 : 1,26 %; e *Noamundi ore* – teor de Fe : 64,0 %, teor de SiO_2 : 2,00, teor de Al_2O_3 : 3,60 %;), óxido de ferro puro (teor de Fe: 69,9 %), pelotas e briquetes (fabricados com estes três materiais). A medida que a porosidade aumenta observa-se um aumento do inchamento em uma relação linear.

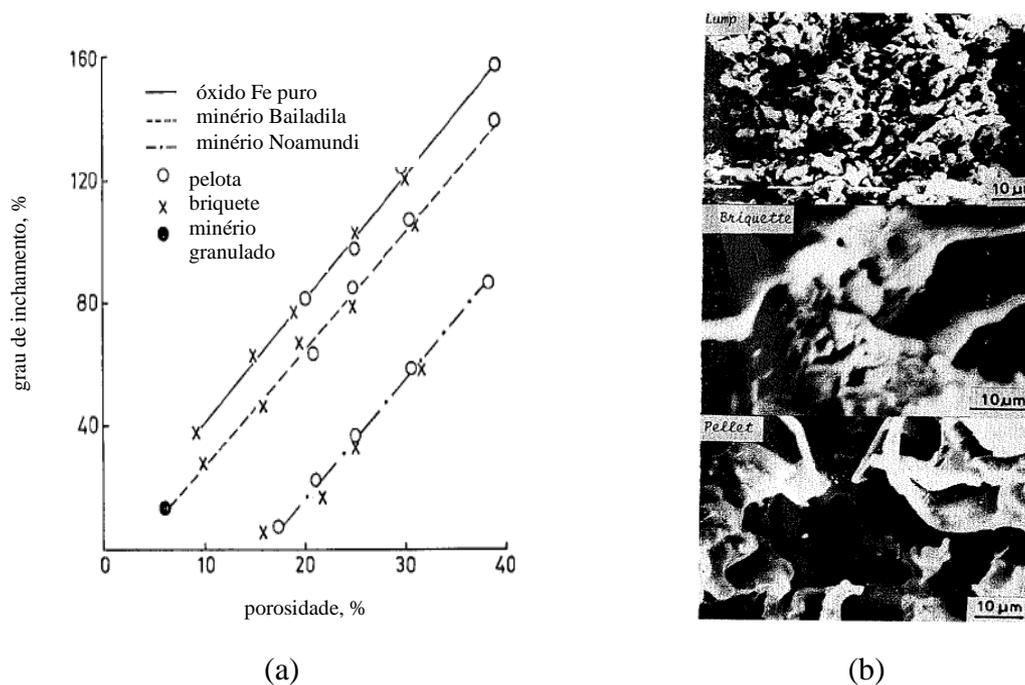


Figura 3.8 – (a) Relação entre porosidade e inchamento e (b) fotomicrografia obtida no MEV do minério de ferro granulado reduzido (porosidade de 6 %), pelota (porosidade 20 %) e briquete (porosidade de 20%), segundo SHARMA, *et al.* (1991).

A Figura 3.8, (b), mostra a foto micrografia dos materiais estudados. Nota-se que para o minério de ferro granulado após a redução formou-se uma estrutura esponjosa, enquanto que nas pelotas e briquetes formou-se o ferro fibroso (*iron whisker*).

- O efeito da composição química também foi estudado. A relação obtida entre o inchamento e os aditivos SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e MgO encontra-se a seguir:

$$Y = 62,626 - 5,875X1 - 6,625X2 - 6,375X3 - 0,625X4, \quad (3.9)$$

onde, Y: inchamento

X1: % CaO

X2: % SiO_2

X3: % MgO

X4: % Al_2O_3

Nota-se que, para a equação acima, os coeficientes negativos indicam que estes elementos diminuem o inchamento. Além disso, os coeficientes para o CaO, MgO e SiO₂ são maiores do que o coeficiente para a Al₂O₃. Portanto, a alumina é menos eficiente para a redução do inchamento das pelotas. A faixa de composição química aplicável para essa equação está entre 0,0 e 3,0 %. A explicação para o efeito destes elementos é devido a formação de escória que participa das ligações entre as partículas de hematita e reduz sensivelmente o crescimento e formação do ferro fibroso.

3.5 Abordagem através dos conceitos de ciências dos materiais

Segundo DeHOFF, *et al.* (1999), a estrutura é o coração da ciência dos materiais e esta conecta o processo com propriedades. A Figura 3.9 ilustra o elo entre processo, propriedades e estrutura. Para alcançar o máximo de desempenho de um produto é necessário compreender as microestruturas e como elas se desenvolvem sob uma combinação de processos. A estruturologia é a ciência que estuda as descrições das estruturas e de suas correlações com o processo de fabricação e o comportamento em serviço dos materiais. Essa abordagem, normalmente, tem sido utilizada para relacionar o triângulo (estrutura, processo e propriedades) a produtos manufaturados que já estão prontos para o uso final. O presente trabalho objetiva tratar um produto “intermediário”, ou seja, uma matéria-prima utilizada para a fabricação de ferro gusa, que sob a óptica do processo de alto-forno (consumidor) é um produto “final”, manufaturado a partir dos finos de minério de ferro. Logo, as pelotas de minério de ferro devem atender a uma série de requisitos de qualidade física, química e metalúrgica para atender as necessidade do seu consumidor.

Sob este aspecto, as propriedades requeridas para as matérias primas ferríferas utilizadas no processo de produção de ferro gusa em alto-forno relacionam-se intimamente com o processamento a que estes materiais são submetidos, em especial, aos processos de sinterização e pelletização onde os finos de minério de ferro são unidos em aglomerados que possuem uma série de características químicas e estruturais que afetam o seu comportamento sob redução dentro do reator.

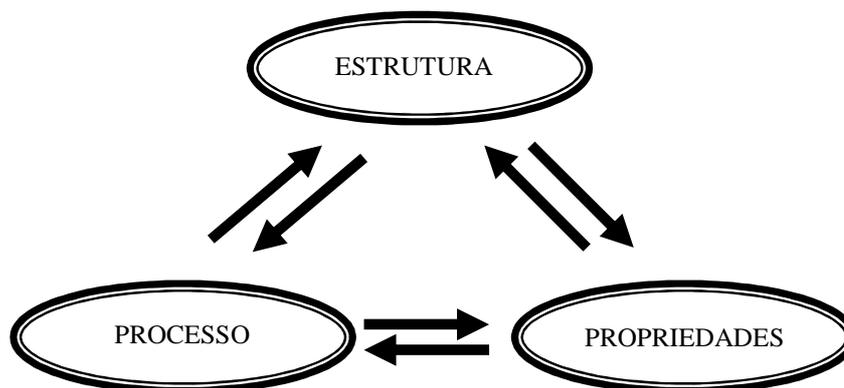


Figura 3.9 – Relação entre estrutura, processo e propriedades, de acordo com DeHOFF, *et al.* (1999).

Um dos aspectos estruturais mais importantes, quando considerado o fenômeno da redução indireta do óxido de ferro na cuba do alto-forno, é a porosidade destes materiais. Para as pelotas de minério de ferro, além da eficiência de redução, esta propriedade afeta também a sua resistência mecânica que está relacionada com o inchamento, formação do ferro fibroso (*iron whiskers*) à medida que ocorre o processo de redução.

3.6 Métodos de avaliação da porosidade e área superficial

KINGERY, *et al.* (1976) propuseram que a porosidade pode ser descrita como a fração volumétrica de poros presentes, seu tamanho, forma e distribuição comparadas com outras fases presentes. Uma das formas de se caracterizar a porosidade é a determinação da porosidade volumétrica – poros conectados com a superfície e poros abertos. A porosidade total inclui os poros abertos e os poros fechados – estes últimos não conectados com a superfície. Portanto, uma forma eficaz de determinar a porosidade total de um sólido é medir a sua densidade volumétrica e a sua densidade verdadeira.

A grande maioria dos materiais possui, em sua microestrutura, poros internos, microfissuras, microporos e poros. Estes tipos de defeitos variam bastante com relação ao seu tamanho, estrutura e acessibilidade (se são acessíveis pela superfície analisada -

porosidade interna). Em geral, detalhes da porosidade superficial e interna podem ser obtidos através de microscopia óptica e/ou microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo o tamanho aproximado dos poros obtidos através da análise das imagens. Entretanto, uma descrição quantitativa da distribuição e estrutura dos poros através de imagens em duas ou três dimensões é bem mais complexa. Como complemento a análise de imagens são utilizadas outras técnicas para complementar essas informações, tais como a porosimetria de mercúrio, adsorção física, adsorção química, dentre outras.

Com relação à determinação da área superficial, de modo geral, o estudo de imagens obtidas por microscopia (óptica ou eletrônica) associada a técnicas computacionais de análise de imagens têm sido largamente utilizadas. Além desta técnica os modelos de adsorção também têm fundamental importância quando trata-se de materiais cujo tamanho de poro são bem pequenos, da ordem de nanômetros.

Para LOWELL, *et al.* (1984) o conceito matemático clássico da área superficial de um sólido cúbico de aresta, l (cm), define que sua área superficial é dada por $6l^2$ (cm²). Entretanto, este conceito clássico não considera as imperfeições microscópicas reais da superfície. Em termos gerais, pode-se afirmar que a superfície real, considerando as imperfeições da superfície do sólido, será sempre maior que a área superficial calculada através do conceito clássico geométrico. Dentre os fatores que afetam a área superficial de um sólido destacam-se:

- O tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas maior a área superficial disponível.
- Formato das partículas: por exemplo, partículas de um mesmo peso cúbicas terão área superficial (S) maior que partículas esféricas ($S_{\text{cubo}} / S_{\text{esfera}} = 2r_{\text{esfera}}/l_{\text{cubo}}$).
- Distribuição de tamanho e forma dos poros: de modo geral, a presença de poros em um sólido aumenta a sua área superficial. Assim como para o tamanho das partículas, quanto maior a quantidade de poros pequenos sobre a superfície maior será a área superficial.

Segundo SING, *et al.* (1985), no contexto da adsorção física, é possível classificar os poros de acordo com seu tamanho como:

- i. Poros cuja largura exceda 50 nm (0,05 μm) são chamados de macroporos;
- ii. poros cuja largura esteja entre 2 nm (0,002 μm) e 50 nm (0,05 μm) são chamados de mesoporos;
- iii. poros cuja largura não exceda 2 nm (0,002 μm) são chamados de microporos.

A estrutura e a reatividade de materiais sólidos determinam a maneira na qual suas superfícies interagem com as moléculas gasosas. A quantificação das interações através da geração de isotermas de adsorção permite avaliações rotineiras de propriedades que controlam o desempenho dos materiais sólidos, tais como: área superficial, tamanho médio de poro, e distribuição de tamanho e forma dos poros, sítios quimicamente ativos e muitas outras.

Os modelos que serão descritos mais adiante serão utilizados para obtenção da área superficial, bem como, do tamanho médio de poros, volume total de poros e distribuição de tamanho de poros. Dentre os diversos modelos de avaliação dos dados obtidos em ensaios de adsorção física existentes será dada especial atenção ao modelo BET (modelo de Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (modelo de Barret, Joyner e Halenda).

3.7 Adsorção gasosa

A adsorção gasosa é o fenômeno resultante de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície de um sólido. De acordo com LOWELL, *et al.* (1984), o método de adsorção gasosa permite analisar as imperfeições ou irregularidades de uma superfície cuja dimensão extrapola a resolução da microscopia eletrônica. Além disso, permite obter informações sobre a estrutura interna de poros, desde que conectados à superfície, seu formato e dimensões, seu volume e distribuição assim como a sua contribuição para incremento da área superficial. A resolução desta

técnica permite caracterizar imperfeições na superfície e estrutura de poros internos até mesmo da ordem do nível atômico.

Assim sendo, segundo LOWELL, *et al.* (1984) e SING, *et al.* (1985), o processo de adsorção pode ser dividido de acordo com as interações gás – sólido em adsorção química (*chemisorption*) e a adsorção física (*physisorption*).

A adsorção química ocorre quando têm-se interações de natureza química entre vapor – sólido caracterizada por elevada potencial de interação que leva a elevados calores de adsorção. Em função desta característica o fenômeno se restringe as moléculas localizadas na superfície do adsorvente formando ligações químicas em uma camada única, neste caso as moléculas do adsorbato não terão mobilidade pela superfície do adsorvente. Normalmente podem-se observar modificações na superfície do sólido devido às interações de natureza química. Este fenômeno é observado nos processos de catálise.

Já para a adsorção física a natureza das interações apresentam características reversíveis, ou seja, às interações vapor-sólido são de natureza física, ligações do tipo *van der Waals* sem a formação de ligações químicas que modifiquem a superfície. Neste caso ocorre a formação de mono e multi camadas permitindo obter dados do volume de poros do sólido. Além disso, a sua natureza reversível permite obter histerese das isotermas de adsorção/dessorção que nos fornece dados sobre o formato dos poros que formam o sólido em questão.

Adsorção Física

PENA *et al.* (2006), apresentaram a definição de adsorção física como o fenômeno de acúmulo de moléculas gasosas na interface gás-sólido quando uma superfície sólida limpa se encontra em contato com uma fase gasosa ou vapor, como resultado das forças de *van der Waals* entre as moléculas de gás e a superfície sólida.

O processo de adsorção física pode ser esquematizado conforme a Figura 3.10. Após a limpeza da superfície através da aplicação de vácuo e elevação da temperatura a amostra está pronta para o início do ensaio de adsorção física.

LOWELL, *et al.* (1984) definiram as forças que atuam na interface adsorbato-adsorvente contribuindo para adsorção física como sendo:

- Forças de dispersão: movimento dos elétrons em um átomo ou molécula gera um “momento dipolo”, atraindo as moléculas/átomos da vizinhança até que este se equilibre.
- Força do tipo íon-dipolo: ligação entre um sólido iônico e um adsorbato eletricamente neutro, porém polar.
- Força do tipo Íon-dipolo induzido: ligação entre um sólido polar e um adsorbato polarizado.
- Força do tipo dipolo-dipolo: ligação entre um sólido polar e um adsorbato polar.
- Força do tipo interações de quadripolos: moléculas simétricas com átomos de diferentes eletronegatividades, como por exemplo o CO_2 que tem o quadripolo ($\text{O}^- - \text{C}^{++} - \text{O}^-$), que pode interagir com superfícies polares.

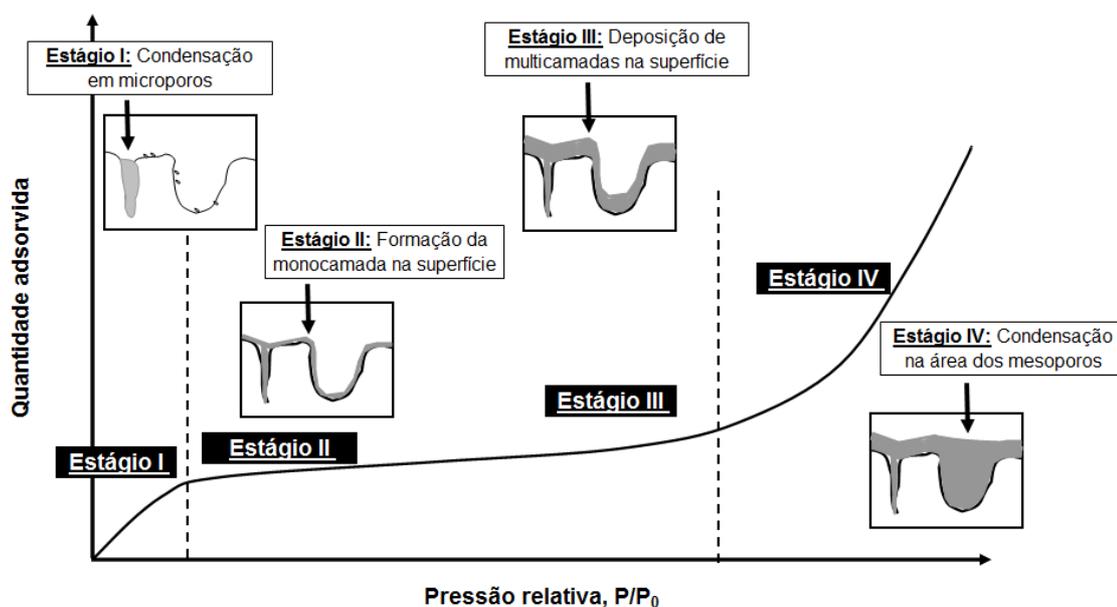


Figura 3.10 - Ilustração do processo de adsorção física e a respectiva isoterma, segundo PENA, *et al.* (2006).

3.7.1 Isotermas de adsorção

A utilização da adsorção física para caracterização da porosidade e área superficial de sólidos porosos tem sido bastante utilizada nos últimos anos como técnica para controle de qualidade e para caracterização de novos materiais. Em especial através do uso do gás N₂ como agente a ser adsorvido (adsorbato).

O trabalho desenvolvido por Langmuir (modelo de Langmuir) e posteriormente por Brunauer, Emmett e Teller (modelo BET), nos anos 30, foram de fundamental importância para o desenvolvimento da adsorção física por N₂. Os estudos inicialmente realizados para determinação da área superficial de sólidos porosos foram rapidamente normatizados e o método BET tornou-se popular.

Posteriormente, em meados dos anos 40, com a aplicação da equação desenvolvida por Kelvin com uma correção para a formação das multicamadas sobre as paredes dos poros, foi possível obter informações sobre a porosidade dos materiais estudados. Um dos primeiros modelos computacionais propostos foi de Shull, porém o método derivado dos estudos de Barret, Joyner e Halenda (BJH) em 1951 continua sendo a forma mais popular de obtenção da distribuição de tamanho de poros a partir de uma isoterma de adsorção.

De acordo com SANTILLI, *et al.* (1993), para um sólido de composição e textura definidas cuja superfície esteja limpa, o volume (V) adsorvido a temperatura constante (T) depende somente da pressão parcial de equilíbrio (P), de tal forma que:

$$V = f(P/P_0)_{T, \text{ gás, sólido},} \quad (3.8)$$

sendo P₀ pressão de saturação do gás. LOWELL, *et al.* (1984) acrescentam ainda o termo E, que é a energia potencial de interação entre o vapor adsorbato e a superfície adsorvente, portanto, que será constante e função de cada tipo de material analisado. Assim a equação corrigida é dada por:

$$V = f(P/P_0, E)_{T, \text{gás, sólido}} \quad (3.9)$$

A equação 3.9 representa uma isoterma de adsorção, que pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$), onde todo gás é condensado. Fazendo se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Em muitos casos essas curvas não são coincidentes, resultando em uma histerese. Se as interações sólido-gás são exclusivamente de natureza física, a forma das isotermas de adsorção ou dessorção e da histerese será determinada pela textura do sólido. O formato de uma isoterma de adsorção física pode ser observada na Figura 3.10.

O método para determinação da isoterma consiste nas seguintes etapas:

- Preparação da amostra: Em termos gerais, consiste na realização de vácuo na amostra por um determinado período a temperaturas superiores a 100 °C com objetivo de livrar a superfície dos sólidos da presença de impurezas fisicamente adsorvidas tais como gases que estejam adsorvidos, umidade excessiva, materiais voláteis, etc.
- Adsorção: nesta fase uma determinada quantidade de gás é colocada em um recipiente confinado contendo a amostra, mantendo a temperatura constante (~ 77 K). À medida que a adsorção ocorre a pressão do sistema decresce até que o equilíbrio seja reestabelecido, neste ponto têm-se a quantidade de gás adsorvida e a pressão de equilíbrio. Esse processo se repete aumentando a quantidade de gás até que seja atingida a condensação.
- Dessorção: Trata-se do processo inverso ao da adsorção. Muitas vezes ocorre a formação de uma histerese, ou seja, nesta fase nem sempre os pontos de pressão de equilíbrio e quantidade de gás adsorvida são coincidentes com a adsorção. A histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros.

A Figura 3.11 mostra a classificação das isotermas de adsorção segundo LOWELL, *et al.* (1984).

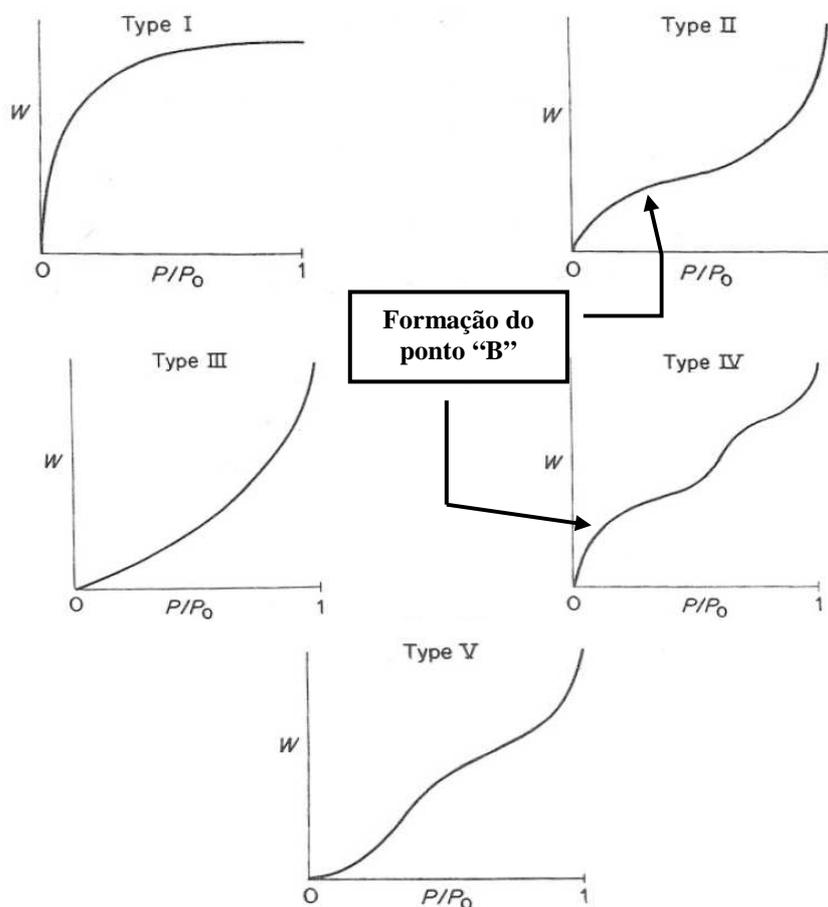


Figura 3.11 – Isotermas de adsorção segundo a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), onde W é a quantidade de gás adsorvida, P é a pressão de equilíbrio e P_0 é a pressão de vapor de equilíbrio, de acordo com LOWELL, *et al.* (1984).

Isotermas do tipo I

Este tipo de isoterma é encontrado quando a adsorção limita-se a apenas uma camada de moléculas. Curva típica de adsorção química. No caso da adsorção física este tipo de isoterma é obtida quando analisa-se materiais microporosos, cujo tamanho de poro não excede o diâmetro de algumas moléculas do adsorbato. A molécula de gás quando estão dentro destes poros tão pequenos encontram a energia potencial das paredes destes poros que permite aumentar à quantidade de gás adsorvido a baixíssima pressão relativa. A pressões mais elevadas os poros são totalmente preenchidos pelo adsorbato

ou condensado indicando a formação de um região plana na curva, demonstrando que o fenômeno de adsorção é mínimo ou nulo depois que os microporos foram preenchidos.

Como exemplo de materiais que apresentam este comportamento temos o carvão ativado e peneiras moleculares de zeólitas.

Isotermas do tipo II

Essa isoterma é característica de materiais não porosos ou macroporosos. Esse tipo de isoterma representa a adsorção de monocamada-multicamada irrestrita. O ponto B (Figura 3.11), que é o início da seção central linear da isoterma, é geralmente tomado para indicar a pressão relativa quando uma monocamada está completa.

O ponto de inflexão da isoterma normalmente ocorre quando há a formação da primeira camada de gás adsorvida e com o aumento da pressão relativa, a segunda e demais camadas são completadas até, no ponto de saturação, que o número de camadas adsorvidas torne-se infinita.

Isotermas do tipo III

Isotermas características de sólidos cujo calor de adsorção é menor que o calor de liquefação do adsorbato. Enquanto ocorre o processo, adsorção adicional é facilitada porque as interações adsorbato com uma camada adsorvida é maior que a interação com a superfície do adsorvente. A ausência de ponto B (Figura 3.11) distinguível na isoterma do Tipo III é provocada pelas interações adsorbato-adsorbato mais fortes que interações adsorbato-adsorvente. Um exemplo bem conhecido é o da adsorção de vapor d'água sobre materiais carbonosos denso.

Segundo SANTILLI, *et al.* (1993) este tipo de isoterma é característica de sistemas com calor de adsorção praticamente nulo, envolvendo pequenos volumes de gás, sendo frequentemente observadas em corpos sinterizados com área de superfície inferior a 5 m²/g.

Isotermas do tipo IV

As isotermas do tipo IV estão associadas à condensação capilar em mesoporos, indicada pela inclinação (degrau) em pressões relativas mais altas. A parte inicial da isoterma do tipo IV segue o mesmo caminho da isoterma do tipo II.

De acordo com LOWELL, *et al.* (1984) este tipo de isoterma é obtido quando tem-se sólidos cuja superfície porosa varia entre 15-1000 Angstroms (Å). O primeiro joelho da curva está associado à formação completa da primeira monocamada.

Isotermas do tipo V

As isotermas do Tipo V são incomuns, correspondendo ao tipo III, exceto quando ocorre a presença de materiais mesoporosos. Para LOWELL, *et al.* (1984) este tipo de isoterma é resultado de pequeno potencial de interação entre o adsorbato-adsorvente, similar a isoterma do tipo III. Entretanto, este tipo de isoterma está associado a estrutura de poros similar a das isotermas do tipo IV.

Isotermas de adsorção do tipo I, II e III são geralmente reversíveis, mas materiais microporosos tendo isotermas do tipo I podem exibir histerese. As isotermas do tipo IV e V, associadas à mesoporosidade, geralmente exibem histerese entre os ramos de adsorção e dessorção.

A Tabela III.3 mostra a classificação proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller – BDDT, que associa a forma das isotermas de adsorção ao calor de adsorção e à dimensão característica dos poros presentes no sólido.

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram isotermas de adsorção obtidas por PENA, *et al.* (2006) para diferentes tipologias de *pellet feed*. Trata-se de isotermas do tipo II, segundo a IUPAC, com histerese do tipo H3, indicativa da presença de microporos mais largos e principalmente de mesoporos/macroporos na forma de fendas ou placas paralelas.

Tabela III.3 – Relação entre o tipo de isoterma, tamanho médio de poro e calor de adsorção, segundo SANTILLI, *et al.* (1993).

Tipo de Isotherma	Raio do poro, R_p (nm)	Energia de adsorção, E (J)
I	$R_p < 1,3$ nm	$E < 0$
II	$R_p > 50$ nm	$E > 0$
III	$R_p > 50$ nm	$E = 0$
IV	$1,3 < R_p < 50$ nm	$E > 0$
V	$1,3 < R_p < 50$ nm	$E = 0$

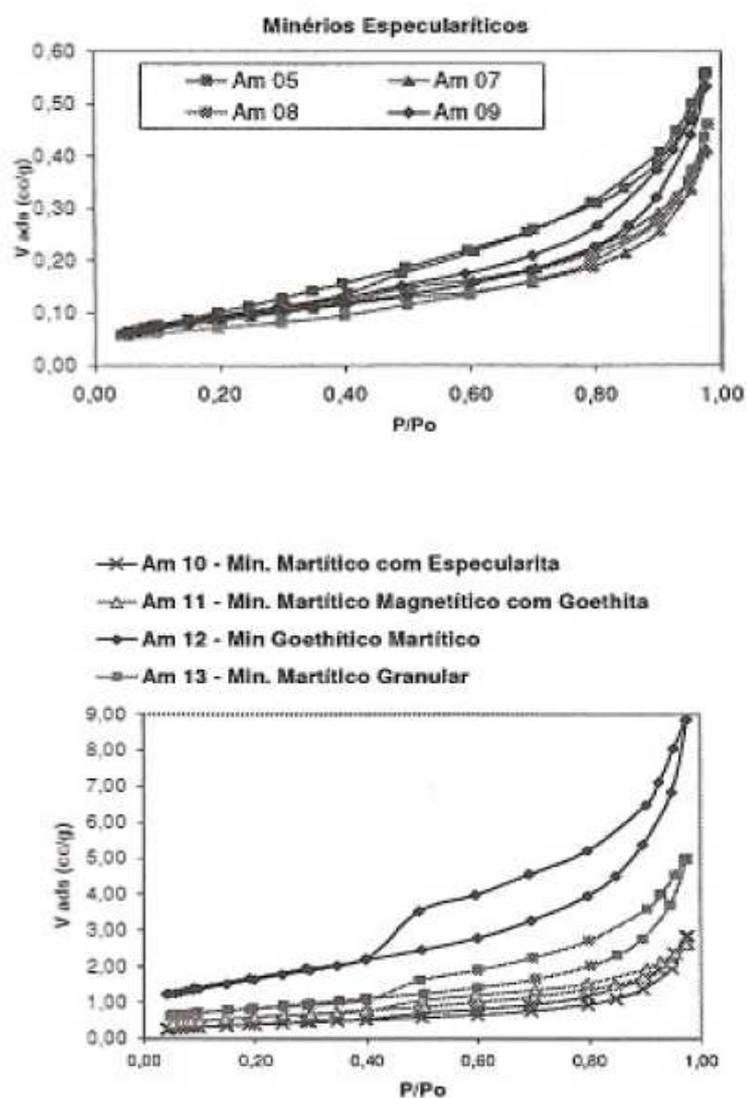


Figura 3.12 – Isothermas de adsorção – dessorção com N_2 a 77 K de tipologias diferentes de *pellet feed*, obtidas por PENA, *et al.* (2006).

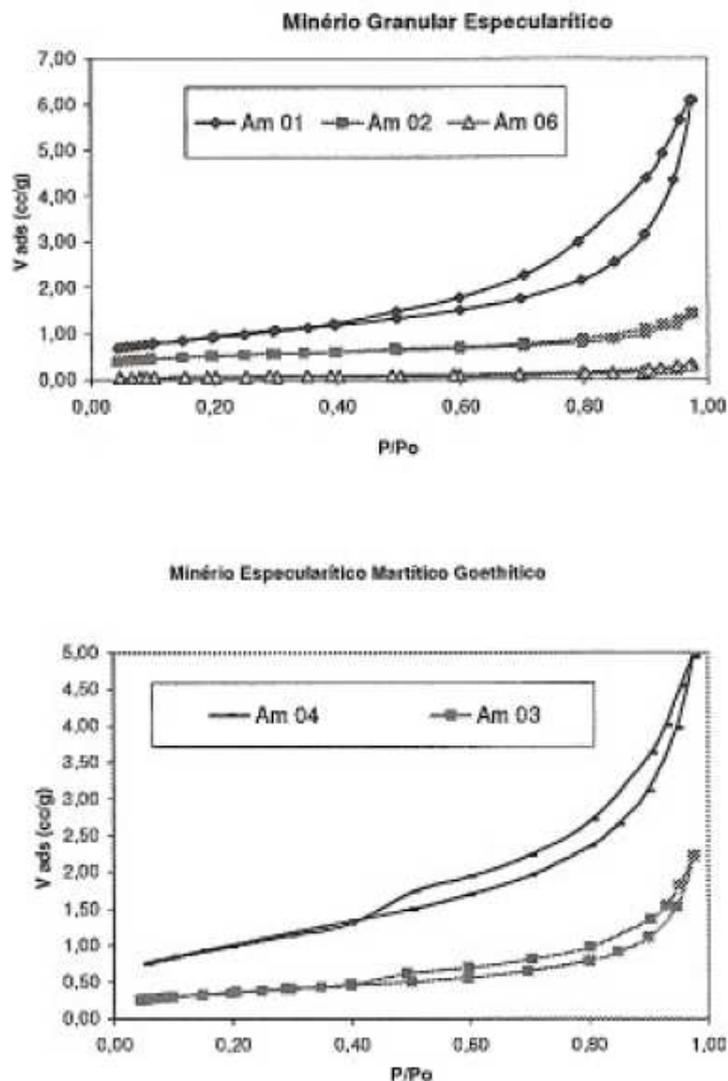


Figura 3.13 – Isotermas de adsorção – dessorção com N_2 a 77 K de tipologias diferentes de *pellet feed*, obtidas por PENA, *et al.* (2006).

DINIZ, *et al.* (2007), também utilizaram a técnica de adsorção física de N_2 para caracterização da alumina obtendo curvas semelhantes a de materiais macroporosos do tipo III segundo a IUPAC. A Figura 3.14 mostra as isotermas obtidas para alumina tratada termicamente em diversas temperaturas.

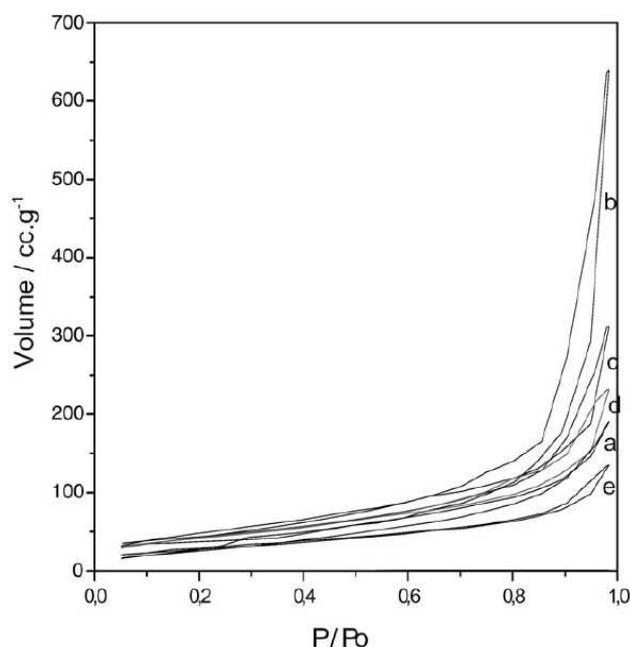


Figura 3.14 – Isothermas de adsorção-dessorção obtidas por com N_2 para alumina: (a) como preparada, e tratada termicamente a (b) 500 °C, (c) 900 °C e (d) 1200 °C, segundo DINIZ, *et al.* (2007).

Histerese de adsorção

A histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros. Coube a de Boer a identificação e classificação dos tipos de histerese características de materiais porosos, Figura 3.15.

A histerese do tipo A é atribuída a poros cilíndricos enquanto a do tipo B é está associada à poros na forma de fenda, já a histerese do tipo C é produzida por poros na forma de cunha com as extremidades abertas, a histerese do tipo D resulta de poros na forma de cunha com gargalo em uma ou em ambas as extremidades e a histerese do tipo E é atribuída a poros do tipo tinteiro. De modo característico, a histerese, em todas as isothermas, fecha antes de atingir a pressão relativa de 0,3 no processo de dessorção exceto quando há a presença de microporos.

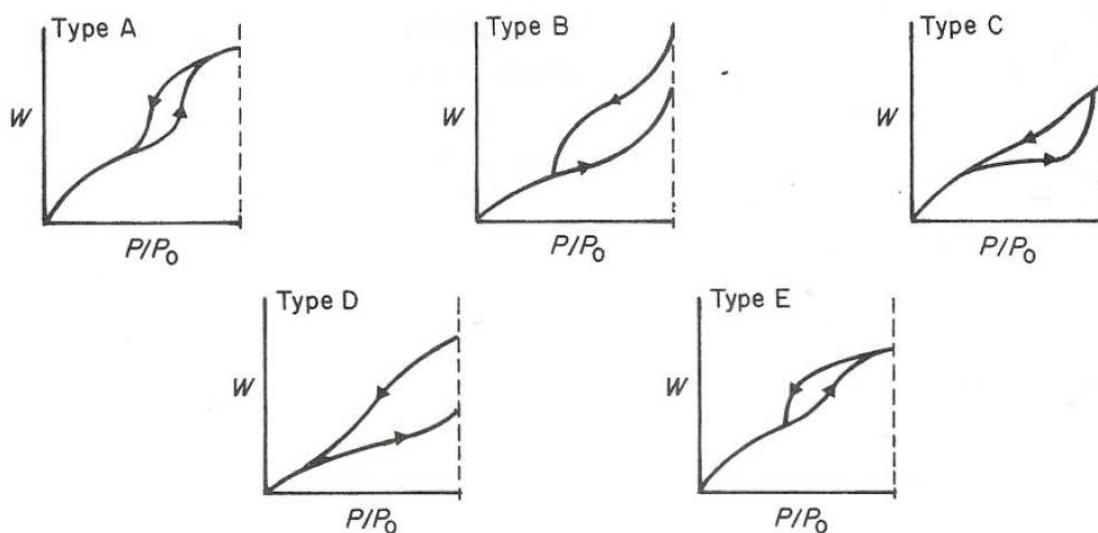


Figura 3.15 – Classificação da histerese segundo De Boer, segundo LOWELL, *et al.* (1984).

Tal classificação foi resumida pela IUPAC que propõe que a histerese usualmente observada nos sólidos enquadra-se em um dos quatro tipos ilustrados na Figura 3.16.

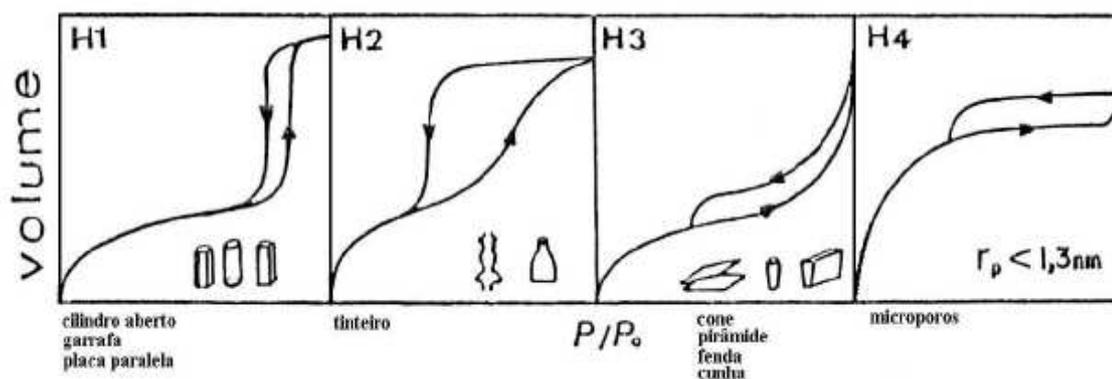


Figura 3.16 – Classificação da histerese adaptada pela IUPAC baseado nas isotermas de De Boer, segundo SANTILLI, *et al.* (1993).

As histereses tipos H₁, H₂, H₃ e H₄ foram associadas a diversas morfologias de poros, conforme proposição feita por De Boer. Essas morfologias são importantes, pois o nitrogênio (N₂) penetra nos poros como gás (adsorção), onde se liquefaz. Portanto, ele

precisa vaporizar para sair do poro (dessorção). Então, na dessorção, os aspectos de tensão interfacial e de formação de menisco influem na cinética. Isso causa um retardo, em relação à adsorção. Assim surge a histerese.

3.7.2 Modelos de adsorção

Para SANTILLI, *et al.* (1993), vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção resultando em expressões matemáticas distintas da equação 3.9.

Modelo Brunauer Emmett e Teller (BET)

O modelo BET é o mais utilizado para determinação da área superficial total. De acordo com SANTILLI, *et al.* (1993), LOWELL, *et al.* (1984) e SING, *et al.* (1985), o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o procedimento mais usado para determinação da área superficial de materiais sólidos e envolve a utilização da equação de BET.

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + C - \frac{1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) , \quad (3.10)$$

onde, W: peso do gás adsorvido na pressão relativa P/P₀;

W_m: É o peso da monocamada de adsorbato que cobre a superfície;

C: constante de BET.

A constante C de BET está relacionada à energia de adsorção na primeira camada adsorvida e conseqüentemente seu valor é uma indicação da magnitude das interações adsorvente/adsorbato, isto é, o parâmetro C é uma medida da reatividade adsorvente/adsorbato.

$$C = e^{\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT} \right]} , \quad (3.11)$$

onde, E_1 : calor de adsorção da 1ª camada: relaciona-se à componente normal da adsorção;

E_L : calor de liquefação do gás adsorvido: relaciona-se à componente lateral da Adsorção;

R: constante dos gases ideal;

T: temperatura absoluta

A equação de BET é uma equação de uma reta que no gráfico de $1/[W(P_0/P) - 1]$ versus P/P_0 para a maioria dos sólidos, usando o nitrogênio como adsorvato, está restrita a uma região limitada da isoterma de adsorção, geralmente na faixa de P/P_0 entre 0,05 a 0,30. A Figura 3.17 mostra essa relação.

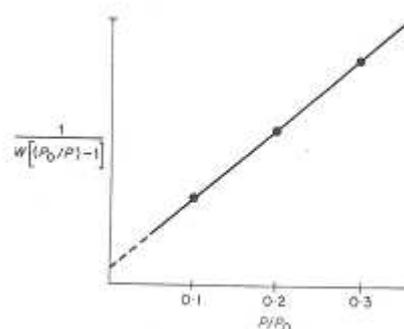


Figura 3.17 – Curva típica obtida no ensaio de BET, de acordo com LOWELL, *et al.* (1984).

O procedimento padrão de multiponto BET requer um mínimo de três pontos na faixa de pressões relativas apropriadas. O peso da monocamada de adsorbato, W_m pode ser obtido da inclinação da curva, s , e o intercepto, i , da curva de BET.

$$s = \frac{c-1}{W_m c} \quad , \quad (3.12)$$

$$i = \frac{1}{W_m c} \quad , \quad (3.13)$$

Assim, o peso de uma monocamada W_m pode ser obtido pela combinação das equações acima:

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad , \quad (3.14)$$

Em seguida, a área superficial pode ser obtida através da aplicação do método de BET. Isso requer o conhecimento da área da seção transversal, A_{cs} , da molécula do adsorbato. A área da superfície total, S_t , da amostra pode ser expressa como:

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad , \quad (3.15)$$

onde, N: número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas /mol);

M: peso molecular do adsorbato.

O nitrogênio é o gás mais amplamente utilizado para determinações de área superficial desde que ele exibe valores intermediários para a constante C (50-250) para a maioria das superfícies sólidas, evitando que seja a adsorção localizada ou comportamento bidimensional do gás. Desde que foi estabelecido que a constante C influencia o valor da área da seção transversal do adsorbato, a faixa aceitável para a constante C do nitrogênio torna possível calcular sua área da seção transversal das propriedades de seu volume líquido. Para um empacotamento hexagonal de uma monocamada de nitrogênio a 77K, a área da seção transversal A_{cs} , para o nitrogênio é $16,2 \text{ \AA}^2$.

A área da superfície específica, S, do sólido pode ser calculada da área superficial total, S_t , e do peso da amostra W, de acordo com a equação.

$$S = \frac{S_t}{W} \quad , \quad (3.16)$$

De forma geral, a validade do modelo BET está condicionada aos seguintes fatores:

- Presença do ponto B, conforme a Figura 3.11, é um indicativo da formação da monocamada na superfície do sólido.
- O valor do coeficiente de correlação, R, da relação entre $1/[W(P_0/P) - 1]$ versus P/P_0 equação deverá ser o mais próximo possível de 1.

- Valores de $C > 0$, variando até 300.
- Usando o nitrogênio como adsorvato, está restrita a uma região limitada da isoterma de adsorção, geralmente na faixa de P/P_0 entre 0,05 a 0,30.

Modelo ou Método-t (*De Boer*)

Através deste modelo obtém-se o volume de total de poros de materiais microporosos e não-microporosos ou área superficial externa pela comparação com experimentos similares em sólidos não-porosos. Além destas informações é possível obter o tamanho médio de poros considerando que os poros são cilíndricos e que a área obtida pelo modelo BET corresponde as paredes dos poros.

Segundo SANTILLI, *et al.* (1993), LOWELL, *et al.* (1984) e SING, *et al.* (1985), um dos importantes resultados dos estudos de adsorção é o tamanho e distribuição de poros de um sólido. Geralmente, utiliza-se a equação formulada por Kelvin, a seguir, que relaciona a pressão de vapor de equilíbrio gás-líquido em uma superfície curva com uma superfície plana.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}, \quad (3.17)$$

onde, γ : tensão superficial do N_2 no seu ponto de ebulição ($8,85 \text{ ergs/cm}^2$ a 77 K);

V_m : volume molar do nitrogênio líquido ($34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$);

R : constante dos gases ($8,314 \times 10^7 \text{ ergs/grau/ mol}$);

T : ponto de ebulição do N_2 (77 K);

P/P_0 : pressão relativa do N_2 ;

r_k : raio de kelvin do poro.

Para o caso mais comum que utiliza como adsorbato o nitrogênio, usando as constantes apropriadas para este gás, a equação (3.17) reduz-se a:

$$r_k = \frac{4,15}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)}, \quad (3.18)$$

O raio de Kelvin r_k é o raio do poro no qual ocorre a condensação na pressão relativa P/P_0 . Desde que, antes de ocorrer a condensação, ocorreu alguma adsorção nas paredes do poro, r_k não representa o raio do poro real. Do mesmo modo, durante a dessorção uma camada adsorvida permanece nas paredes do poro quando ocorre a evaporação. O raio do poro real r_p é dado por:

$$r_p = r_k + t \quad , \quad (3.19)$$

onde, t : é a espessura da camada adsorvida.

Essa espessura estatística, t , pode ser considerada como $3,54 (V_{ads}/V_m)$ na qual $3,54 \text{ \AA}$ é a espessura de uma camada molecular de nitrogênio e V_{ads}/V_m é a razão entre o volume de nitrogênio adsorvido numa dada pressão relativa e o volume adsorvido numa monocamada completa para uma amostra de um sólido denso de mesma composição da amostra porosa.

Um método mais conveniente foi proposto por De Boer na forma da equação (3.20) e para cálculo da distribuição de tamanho de poros:

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0,034} \right]^{1/2} \quad , \quad (3.20)$$

Modelo Barret, Joyner e Halenda (BJH)

Este modelo é utilizado para o cálculo da distribuição de tamanho de mesoporos e assume que todos os poros são de forma cilíndrica. Para obtenção destes dados utiliza a região da dessorção da curva para realização dos cálculos.

A base para os modelos para análise da distribuição do tamanho de poros fundamenta-se na idéia de que a condensação e evaporação do adsorbato ocorrem primeiramente no centro do poro com a formação de uma camada ou filme de adsorbato sobre as paredes

do poro, conforme pode-se observar na Figura 3.18 que mostra um esquema dos processos envolvidos.

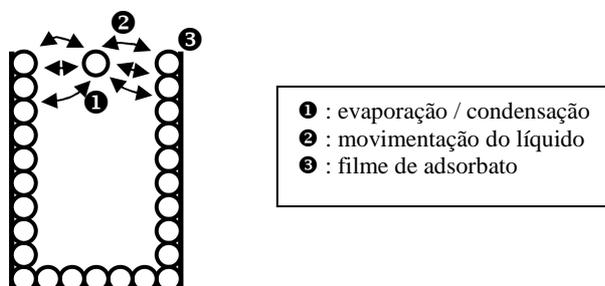


Figura 3.18 – Esquema do mecanismo de evaporação/condensação no interior do poro.

Para SANTILLI, *et al.* 1993, LOWELL, *et al.* 1984 e SING, *et al.* (1985), assumindo que a pressão relativa inicial $(P/P_0)_1$ é próxima da unidade, todos os poros estão preenchidos com líquido. O maior poro de raio r_{p1} tem uma camada de moléculas de nitrogênio adsorvida fisicamente de espessura t_1 . Dentro dessa espessura está um capilar interior com raio r_k do qual a evaporação acontece quando P/P_0 é abaixada (reduzida). A relação entre o volume do poro V_{p1} e o volume capilar (Kelvin) V_K é dada por:

$$V_{p1} = V_{k1} r_{p1}^2 / r_{k1}^2, \quad (3.21)$$

Quando a pressão é abaixada de $(P/P_0)_1$ a $(P/P_0)_2$ um volume V_1 irá dessorver da superfície. Esse volume líquido V_1 representa não somente o espaço vazio do maior poro de seu condensado, mas também uma redução na espessura de sua camada adsorvida fisicamente por uma quantidade Δt_1 . Através desse decremento na pressão relativa a variação média na espessura é $\Delta t_1/2$. Quando a pressão relativa é abaixada novamente para $(P/P_0)_3$ o volume de líquido dessorvido inclui não apenas o condensado do maior tamanho de poro seguinte mas também o volume de uma segunda redução da camada fisicamente adsorvida deixada nos poros de maior tamanho. Volume V_{p2} dessorvido dos poros de menor tamanho é dado pela equação (3.22):

$$V_{p2} = \left(\frac{r_{p2}}{r_{k2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right)^2 (V_2 - V \Delta t_2), \quad (3.22)$$

Podemos representar qualquer passo de dessorção em etapas sendo escrita na forma:

$$V\Delta t_n = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad , \quad (3.23)$$

onde A_{c_j} é a área exposta pelos poros previamente esvaziados dos quais o gás fisicamente adsorvido é dessorvido.

A relação entre estas duas últimas equações é a soma da área média de poros não preenchidos abaixo de, mas não incluindo, os poros que foram esvaziados na dessorção. Daí essa relação resulta na expressão exata para o cálculo do volume de poros em várias pressões relativas.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \left(V\Delta t_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \right) \quad , \quad (3.24)$$

Desde que a área (A_c) para qualquer um tamanho de poro vazio não é constante, mas varia com cada decremento de pressão relativa P/P_0 esse termo deve ser avaliado.

A área de cada poro A_p é uma constante e pode ser calculada do volume de poro, assumindo a geometria cilíndrica para o poro. Ou seja

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad , \quad (3.25)$$

Então as áreas dos poros podem ser cumulativamente somadas de modo que para qualquer etapa no processo de dessorção A_p é conhecida.

É assumido que todos os poros esvaziados de seu condensado durante um decremento de pressão relativa têm um raio médio r_p calculado da equação de kelvin, equação (3.17), valores de raios em e altas e baixas pressões relativas na etapa de dessorção. O raio médio de capilaridade é expresso como:

$$R_c = r_p - t_T \quad , \quad (3.26)$$

onde t é a espessura da camada adsorvida no raio médio no intervalo do decremento da pressão é calculada da expressão (3.20).

O termo “ c ” na equação (3.23 e 3.24) então é dado por:

$$c = \frac{rc}{rp} = \frac{rp - tr}{rp} \quad , \quad (3.27)$$

A equação (3.24) agora pode ser usada juntamente com a equação (3.27) como uma expressão exata para o cálculo da distribuição de tamanho de poro.

O método BJH considera a multicamada do filme do adsorbato tem espessura, t , e ocorre na parede dos poros quando ocorre condensação ou evaporação sendo que essa espessura seria a mesma espessura de um filme de adsorbato sobre uma superfície não porosa.

3.8 Determinação da densidade volumétrica e verdadeira

Segundo DINIZ *et al.* (2007), a porosidade total de um sólido pode ser obtida pela diferença entre a densidade volumétrica e a densidade verdadeira deste sólido em questão. Nesse estudo as medidas de densidade volumétrica e verdadeira, para alumina sintetizada em laboratório, foram obtidas por picnometria e essa definição foi empregada como complemento aos resultados obtidos através de ensaios de adsorção física por Nitrogênio.

Densidade volumétrica

A densidade volumétrica de um sólido pode ser obtida utilizando-se a técnica de picnometria de mercúrio. O mercúrio, por possuir elevada tensão superficial,

praticamente não penetra nos poros e trincas existentes no sólido, daí o motivo da sua utilização como principal ator deste ensaio.

Inicialmente pesa-se o picnômetro (vidro com volume conhecido) vazio e com a tampa, essa última possui um orifício por onde será retirado do excesso de mercúrio. Em seguida, adiciona-se o mercúrio ao recipiente fechando com a tampa. O furo da tampa funciona como nivelador por onde sai o excesso de mercúrio. A etapa seguinte é a da pesagem do sistema picnômetro tampado e cheio de mercúrio.

Com estas medidas em mãos inicia-se o processo de medição do peso do conjunto picnômetro, mercúrio e amostra. Quando a amostra é introduzida no picnômetro cheio de mercúrio, uma parte do líquido, pelo princípio de Arquimedes, é deslocado. Em seguida, tampa-se o picnômetro e nivelando-se o nível de líquido do recipiente. Daí, basta realizar a pesagem do conjunto.

Geralmente são realizadas cinco repetições deste procedimento com objetivo de minimizar os erros. Com os dados disponíveis e sabendo-se a densidade do mercúrio a temperatura que foi realizada o ensaio pode-se calcular a densidade volumétrica do material.

Densidade verdadeira

A densidade verdadeira é o real volume ocupado por uma determinada massa de material excluindo-se os vazios existentes (poros) em sua estrutura. Este parâmetro pode ser obtido através da picnometria de hélio. Para isso utiliza-se equipamento conhecido como picnômetro de hélio.

De acordo com SARAVANAPAVAN *et al.* (2007), para a obtenção da densidade verdadeira utiliza-se do princípio de Arquimedes de deslocamento do fluido e da lei de Boyle para determinar o volume. O gás deslocado é muito pequeno e capaz de penetrar nos poros mais pequenos e todos os vazios existentes para obter a máxima confiança. O

hélio é comumente utilizado para esse experimento devido a sua dimensão bem pequena garantindo que este penetre em poros da ordem de angstroms em sua dimensão.

O equipamento picnômetro de hélio possui operação bem simples, sendo necessária especial atenção com relação a sua calibração e a medição dos dados requeridos. A amostra em forma de pó é colocada em um porta amostra e depois pesada. Em seguida coloca-se o porta amostra com material no equipamento e inicia-se o processo de medição. São realizadas duas leituras que posteriormente são utilizadas no cálculo da densidade do material.

3.9 Caracterização microestrutural

3.9.1 Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

De acordo EXNER, *et al.* (2004), o MEV (microscópio eletrônico de varredura) é um instrumento bastante versátil para investigação da microestrutura de diversos materiais. Através do bombardeamento de elétrons sobre a amostra, uma grande variedade de sinais são gerados (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e radiação de ondas longas nas regiões do espectro ultravioleta e da faixa visível). Estes sinais são utilizados para caracterização de materiais. Utilizando os elétrons secundários pode-se expandir a resolução do MEV para alguns nanômetros, cobrindo o *gap* existente entre a resolução obtida na microscopia óptica e a microscopia eletrônica de transmissão. Adicionalmente à grande resolução lateral, o MEV possui um campo de visão mais profundo quando comparado à microscopia óptica devido ao diâmetro final de abertura das lentes que leva a uma pequena distância de trabalho. Além disso, permite observar superfícies não planas e obter imagens topográficas da superfície em análise. Este equipamento permite obter imagens fáceis de interpretar e revela figuras claras tanto de superfícies polidas e atacadas quanto de superfícies rugosas ou partículas. Os raios X gerados podem ser coletados por detectores laterais anexados ao equipamento permitindo obter a análise química quantitativa e qualitativa do material. A Tabela III.4 mostra as principais informações obtidas com este tipo de técnica.

Neste tipo de microscópio os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 kV a 30 kV. Estas lentes obrigam um feixe de elétrons (5 nm a 20 nm de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. No MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com fina camada de material condutor.

Tabela III.4 - Principais informações obtidas com a técnica de MEV.

Sinal detectado	Informação	Resolução lateral	Profundidade
Elétrons secundários	Topografia da superfície e composição de contraste	5 – 100 nm	5 – 50 nm
Elétrons retroespalhados	Composição de contraste, topografia da superfície, orientação cristalográfica, domínio magnético	50 – 1000 nm	30 – 1000 nm
raios X característicos	Composição dos elementos, distribuição dos elementos	0,5 – 2,0 μm	0,1 – 1,0 μm

A Figura 3.19 mostra uma imagem típica de fratura observada no MEV para o U_3O_8 com aumento de 10.000 vezes.

A Figura 3.20 ilustra o modo de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

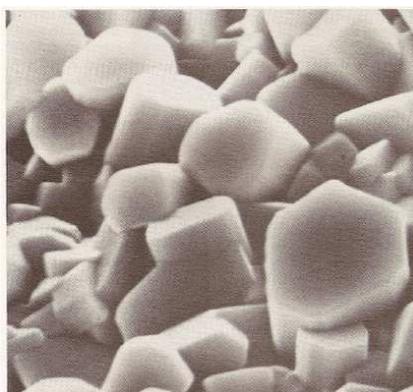


Figura 3.19 - Imagem típica de fratura observada no MEV, segundo PADILHA *et al.* (1985). Material U_3O_8 com aumento de 10.000 vezes.

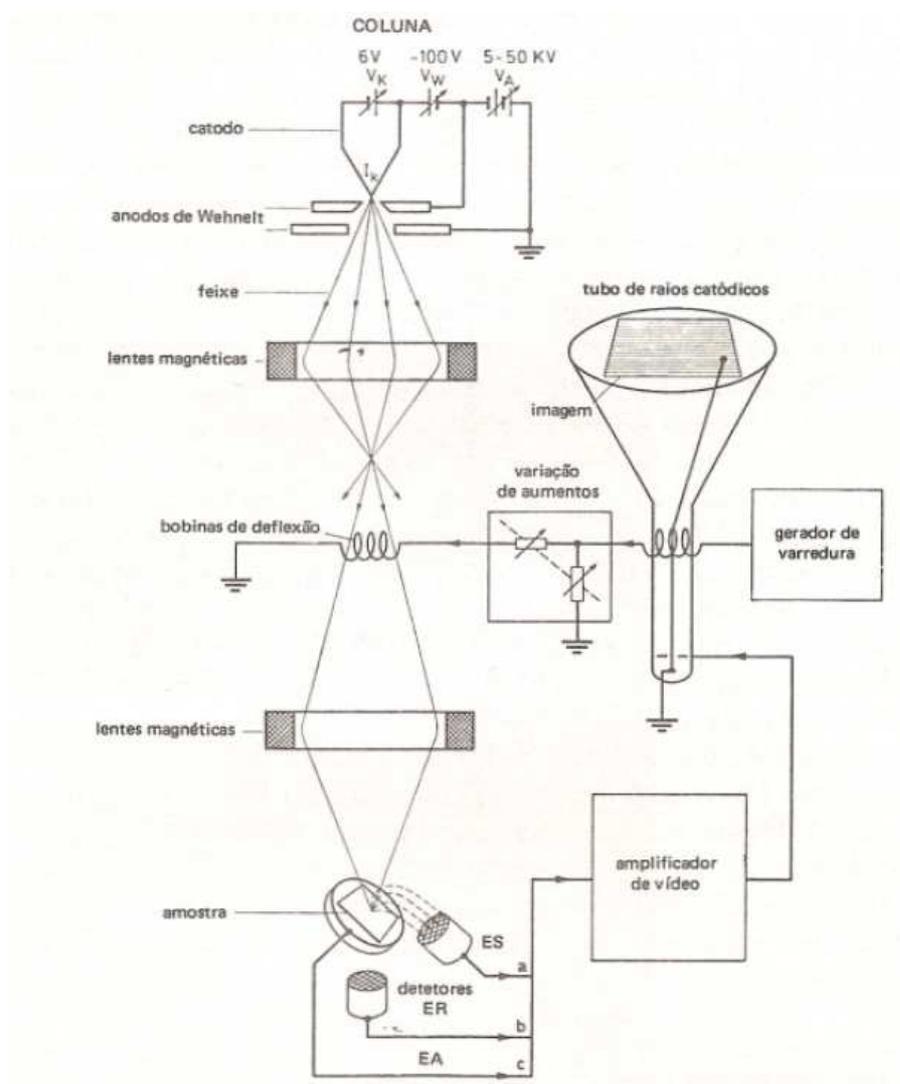


Figura 3.20 – Princípio de funcionamento de um MEV, segundo PADILHA *et al.* (1985). ES: elétrons secundários; ER: elétrons retroespalhados; EA: elétrons absorvidos.

3.9.2 Análise das imagens obtidas no MEV

As imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura permitem avaliar quantitativamente os constituintes microestruturais presentes na imagem.

Segundo PADILHA *et al.* (1985), ao se observar uma microestrutura no microscópio tem-se uma descrição qualitativa dos diferentes microconstituintes e dos defeitos presentes. Sabe-se que as propriedades dos materiais dependem de sua microestrutura, podendo-se citar como exemplo as influências do tamanho de grão e da dispersão de uma segunda fase sobre as propriedades mecânicas. São necessários parâmetros que quantifiquem de alguma maneira a microestrutura e então correlacioná-los com as propriedades do material. A microscopia quantitativa fornece meios de quantificar a microestrutura. Para EXNER, *et al.* (2004), a técnica clássica da microscopia quantitativa permite obter uma estimativa eficiente da fração volumétrica, da área específica total por unidade de volume, e o comprimento total por unidade de volume para o constituinte microestrutural de interesse em qualquer tipo de material.

O método da contagem de pontos consiste em se dispor uma rede de pontos sobre uma determinada área de microestrutura. As maneiras mais usuais são colocar essa rede de pontos na ocular de um microscópio ou então sobre uma micrografia. O número de pontos que estão sobre as áreas de interesse (por exemplo, uma fase A) dividido pelo número de pontos totais fornece o valor de PP (relação entre o número de pontos incidente sobre o objeto de interesse pelo número total de pontos da grade). O processo deverá ser repetido em diferentes regiões da amostra.

PADILHA, *et al.* (1985) listou as seguintes recomendações básicas:

- Os pontos que parecem estar em um contorno devem ser contados como $\frac{1}{2}$.
- Deve ser selecionada, quando possível, uma rede de pontos, na qual em média não mais que um ponto incida sobre um mesmo objeto de interesse e que o espaçamento da rede seja próximo do espaçamento entre os objetos de interesse.

A Figura 3.21, a seguir, mostra uma representação esquemática do método de pontos.

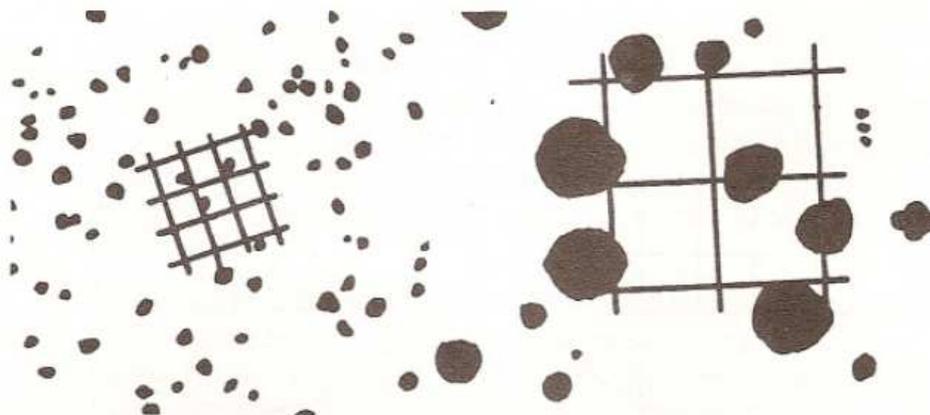


Figura 3.21 – Exemplos de seleção de grades para contagem de interseções com partículas em microestruturas esquemáticas, de acordo com PADILHA, *et al.* (1985).

3.9.3 Difração de raios X

Trata-se de um método bastante empregado para a caracterização de materiais. Fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado com detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da origem dos cristais. Os raios X foram descobertos em 1895 por Roentgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha. Já nessa época as seguintes características foram identificadas:

- Propagam-se em linha reta.
- Tem ação sobre emulsões fotográficas.
- Produzem fluorescência e fosforescência em certas substâncias.
- Não são afetados por campos elétricos e magnéticos.
- Possuem velocidade de propagação características.

Lei de Bragg

Se um feixe de raios X incidirem sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um

reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

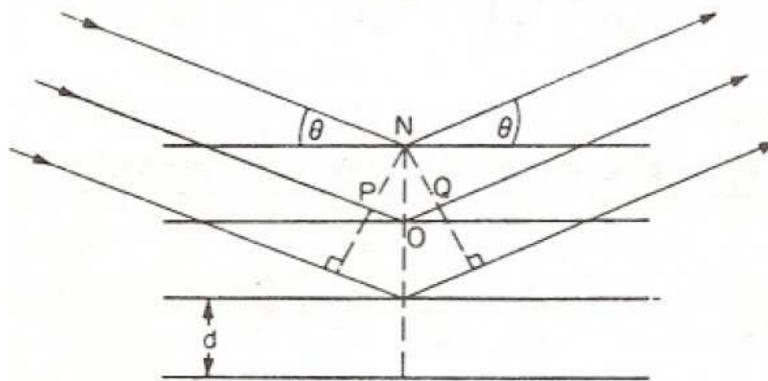


Figura 3.22 – Difração de raios X por um cristal, PADILHA *et al.* (1985).

A Figura 3.22, PADILHA *et al.* (1985), acima mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo com ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d . Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $PO + OQ$ a mais que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2 \times d \sin\theta \quad , \quad (3.28)$$

Essa equação é conhecida como a lei de *Bragg* e os ângulos θ para os quais ocorre a difração são chamados ângulos de *Bragg*. Fica claro, a partir da equação acima, que as direções para as quais ocorre a difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado.

Difratometria de raios X

Através da difratometria de raios X é possível a identificação de constituintes microestruturais, a determinação de diagramas de fase, identificação da formação de soluções sólidas, efeito da deformação, dentre outras.

A Figura 3.23, PADILHA *et al.* (1985), mostra esquematicamente o funcionamento de um difratômetro de raios X. Uma fonte, S, gera os raios X que em seguida passa pelo colimador, A, e incide sobre a amostra C, a qual está no suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide sobre o detector G, o qual está o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. O contador pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo contador, o qual pode ser um contador proporcional, Geiger, de cintilação ou ainda um semiconductor. A amostra deve ter uma superfície plana. No caso de pós deve-se utilizar um aglomerante amorfo.

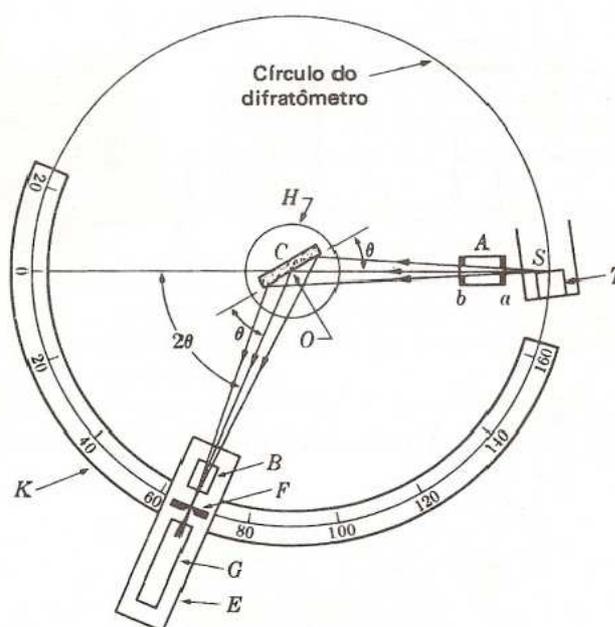


Figura 3.23 – Difratômetro de raios X esquemático, segundo PADILHA, *et al.* (1985).

A Figura 3.24, PADILHA *et al.* (1985), apresenta um espectro típico característico de um material cristalino, de um líquido ou sólido amorfo e de um gás monoatômico.



Figura 3.24 - Espectro típico característico de um material cristalino, de um líquido ou sólido amorfo e de um gás monoatômico, de acordo com PADILHA, *et al.* (1985).

Análise química de micro regiões

A análise química de micro regiões é uma outra informação que pode ser obtida por detectores de raios X em um MEV. Os elétrons incidentes sobre a amostra sólida geram os raios X que são coletados e fornecem informações sobre a amostra. A microanálise por raios X faz uso do fato de que átomos, na interação com feixe de elétrons provenientes de uma fonte externa, originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incidiu. Esses raios X são analisados ou por seus comprimentos de onda (WDS) ou por suas energias (EDS).

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta de amostras de pelotas de minério de ferro

Foram coletadas amostras de três tipos diferentes de pelotas de minério de ferro comerciais (A, B e C) no *stock house* do Alto-Forno 2 da ArcelorMittal Inox Brasil. Estes materiais foram utilizados em períodos diferentes no reator em função da disponibilidade de fornecimento. As características típicas de cada uma das pelotas estudadas encontra-se nas Tabelas IV.2 a IV.5.

As amostras foram divididas e separadas para as seguintes caracterizações experimentais:

- Ensaio de adsorção física por nitrogênio;
- Determinação da densidade volumétrica (picnometria de mercúrio) e verdadeira (picnometria de hélio);
- Obtenção de imagens no MEV e microscopia quantitativa;
- Análise por difratometria de raios X e análise química de microrregião.

Foram, também, consideradas informações providas pelo fornecedor sobre estas matérias-primas:

- Análise química;
- Resistência mecânica;
- Análise metalúrgica.

As amostras coletadas foram utilizadas para realização dos ensaios de adsorção física, picnometria de hélio, picnometria de mercúrio e microscopia quantitativa no MEV. Os resultados obtidos foram utilizados para caracterizar a estrutura de poros típica de cada um dos três tipos de pelota em função do nível de resolução que cada uma das técnicas permite analisar.

Em paralelo a caracterização da porosidade das pelotas realizou-se também a caracterização das fases presentes através da difratometria de raios X e análise química de microrregião (EDS) no MEV .

Por fim, realizou-se o estudo das interrelações entre os dados de porosidade obtidos com as características metalúrgicas típicas destas pelotas que são o Grau de Inchamento (GI), Grau de Redução (GR) e o Índice de Degradação a Baixas Temperaturas (LTD).

4.2 Caracterização das pelotas de minério de ferro

Para caracterização das pelotas de minério de ferro foram preparadas, no laboratório de matérias-primas da ArcelorMittal Inox Brasil, amostras dos três tipos de pelotas em seu tamanho natural, na forma de pó e na forma de fragmentos em quantidade suficiente para a realização das caracterizações propostas neste trabalho.

Ensaio de adsorção física por nitrogênio

Para essa caracterização foi utilizada uma parte das amostras preparadas dos três tipos de pelota (fragmentada e pulverizada). O equipamento utilizado foi o ASAP 2020 V (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*) do fabricante Micromeritics Instrument Corporation e o *software* para aquisição e tratamento dos dados utilizado foi o ASAP 2020 V. 3.03. Estes ensaios foram realizados no LMC (Laboratório de Materiais Cerâmicos) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Picnometria de hélio e mercúrio

Uma parte das amostras pulverizadas dos três tipos de pelotas foi separada para realização do ensaio de picnometria de hélio. Foi utilizado o equipamento *Multipycnometer* do fabricante Quantachrome Instruments Corporation disponível no LMC (Laboratório de Materiais Cerâmicos) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A partir dos resultados obtidos nestes ensaios foi possível obter a densidade verdadeira para cada um dos tipos de pelota A, B e C.

Uma outra parte das amostras em seu tamanho natural, de cada uma das pelotas A, B e C, foi separada para realização da picnometria de mercúrio obtendo-se a densidade volumétrica para os três tipos de pelotas mencionados. Este ensaio também foi realizado no LMC (Laboratório de Materiais Cerâmicos) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Obtenção de imagens no MEV e microscopia quantitativa

Uma parte das amostras também foi separada para a realização de imagens no MEV. Algumas porções destas amostras foram fragmentadas, sendo uma de cada tipo de pelota, com o objetivo de obter imagens de seu interior na região da fratura.

Foram realizadas imagens tanto da superfície das pelotas inteiras quanto da região fraturada das pelotas. Porém, para microscopia quantitativa foi utilizada apenas as imagens das pelotas fragmentadas onde foi possível identificar com mais clareza os poros presentes na estrutura. Para isso foram selecionadas 2 imagens de cada uma das pelotas nos aumentos de 50 X e 100 X, totalizando 4 imagens por tipo de pelota para a quantificação através do método de contagem de pontos do volume de poros observáveis nestas resoluções.

Para obtenção destas imagens utilizou-se MEV existente no centro de pesquisa da ArcelorMittal Inox Brasil.

Análise por difratometria de raios X e análise química de microrregião

Para essa caracterização utilizou-se apenas uma parte das amostras no formato de pó, dos três tipos de pelotas. Daí realizou-se a difratometria de raios X e posteriormente análise química de microrregião (EDS) no MEV.

Para realização destes ensaios utilizou-se um difratometro de raios X e MEV existentes no centro de pesquisa da ArcelorMittal Inox Brasil.

A Tabela IV.1 mostra um resumo das técnicas utilizadas para a caracterização das pelotas de minério de ferro estudadas.

Tabela IV. 1 – Técnicas utilizadas para caracterização das pelotas de minério de ferro.

Técnica	Equipamento	Modelo	Local	Observações
Ensaio de adsorção física por nitrogênio	Micromeritics Instrument Corporation	ASAP 2020 V	LMC	Caracterização da estrutura de poros das pelotas de minério de ferro
Picnometria de hélio	Quantachrome Instruments	Multypicnometer	LMC	Obtenção da densidade verdadeira das pelotas de minério de ferro
Picnometria de mercúrio			LMC	Obtenção da densidade volumétrica das pelotas de minério de ferro
Microscopia eletrônica de varredura	MEV / Philips	XL-30	AMIB	Caracterização da estrutura de poros das pelotas de minério de ferro
Difratometria de raios X	Philips		AMIB	Determinação das fases presentes nas pelotas de minério de ferro
Análise química de microrregião	MEV / Philips	XL-30	AMIB	Obtenção da composição química das pelotas de minério de ferro

Características típicas das pelotas estudadas

As Tabelas, a seguir, mostram as características típicas das pelotas de minério de ferro informadas pelo fornecedor destas matérias-primas.

A Tabela IV.2 mostra a composição química típica dos três tipos de pelotas estudadas. Já as Tabelas IV.3, IV.4 e IV.5, mostram respectivamente, a resistência mecânica típica destas pelotas, as suas características metalúrgicas típicas e a granulometria típica das pelotas estudadas.

Tabela IV.2 – Característica química típica das pelotas estudadas.

Tipo de pelota	Fe _T %	Mn %	P %	SiO ₂ %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	Álcalis* %	CaO/SiO ₂
A	64,98	0,215	0,035	3,04	2,37	0,87	0,035	0,032	0,78
B	65,61	0,095	0,041	2,38	2,51	0,96	0,045	0,030	1,05
C	65,73	0,053	0,030	2,46	2,61	0,64	0,033	-	1,06

* K₂O + Na₂O

Tabela IV.3 – Características de resistência mecânica típica das pelotas estudadas.

Tipo de pelota	Índice		Resistência a compressão dNa/p
	Abrasão % < 0,5 mm	Tamboramento % > 6,35 mm	
A	6,2	92,9	288
B	6,5	-	250
C	4,6	94,8	291

Obs.: dNa/p: Decanewton por pelota

Tabela IV.4 – Características metalúrgica típica das pelotas estudadas.

Tipo de pelota	G.I. %	G.R. %	LTD % > 6,35 mm	RDI % < 2,8 mm	d _p mmH ₂ O
A	18,3	73,0	81,0	-	14,7
B	14,7	73,7	78,7	4,6	3
C	12,4	68,8	92,3	5,1	-

G.I. : Grau de Inchamento

G.R.: Grau de redução

LTD : Degradação em baixa temperatura

RDI: Índice de degradação sob redução

dp: Diferença de pressão

Tabela IV.5 – Características granulométrica típica das pelotas estudadas.

Tipo de pelota	% Retido							
	25,40 mm	19,05 mm	15,90 mm	12,70 mm	9,52 mm	6,35 mm	4,76 mm	< 4,76 mm
A	0,00	0,03	0,44	21,83	73,74	3,44	0,28	0,22
B	0,00	0,13	6,95	55,12	34,05	3,07	0,37	0,28
C	0,00	0,23	9,15	59,29	26,81	3,85	0,34	0,30

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Ensaio de Adsorção física de N₂

Os ensaios de adsorção física com N₂ foram realizados em um equipamento do fabricante Micromeritics Instrument Corporation modelo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2020. O software para aquisição e tratamento dos dados utilizado foi o ASAP 2020 V. 3.03. A Figura 5.1 mostra uma fotografia do aparelho utilizado para os ensaios de adsorção com N₂.



Figura 5.1 – Fotografia do aparelho utilizado para os ensaios de adsorção com N₂ (manual de operação do modelo ASAP 2020).

A Figura 5.2 mostra as isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro fragmentadas. Foram realizados ensaios para três tipos de pelotas de minério de ferro comerciais para utilização em altos-fornos, pelotas A, B e C. Nota-se pequeno volume de gás adsorvido para todos os três tipos de pelotas estudadas, quando comparado a outros tipos de materiais.

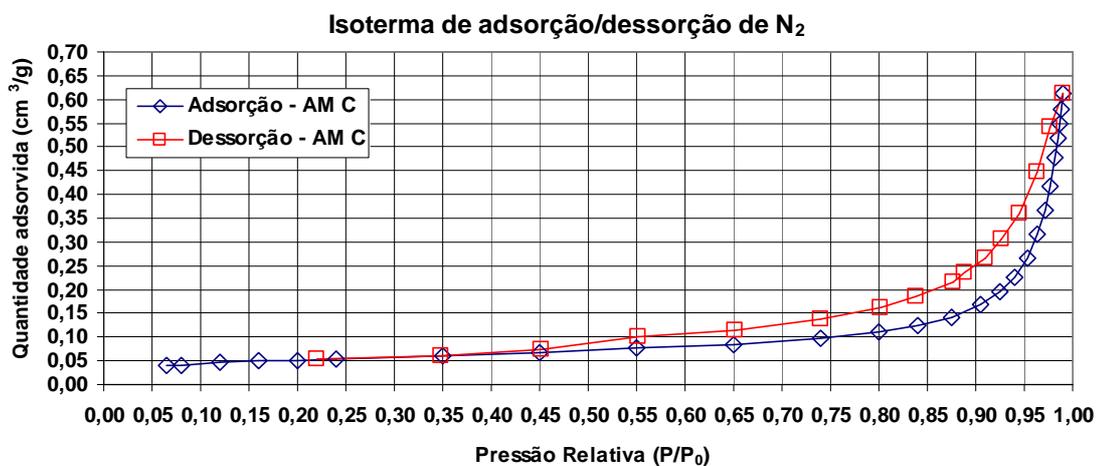
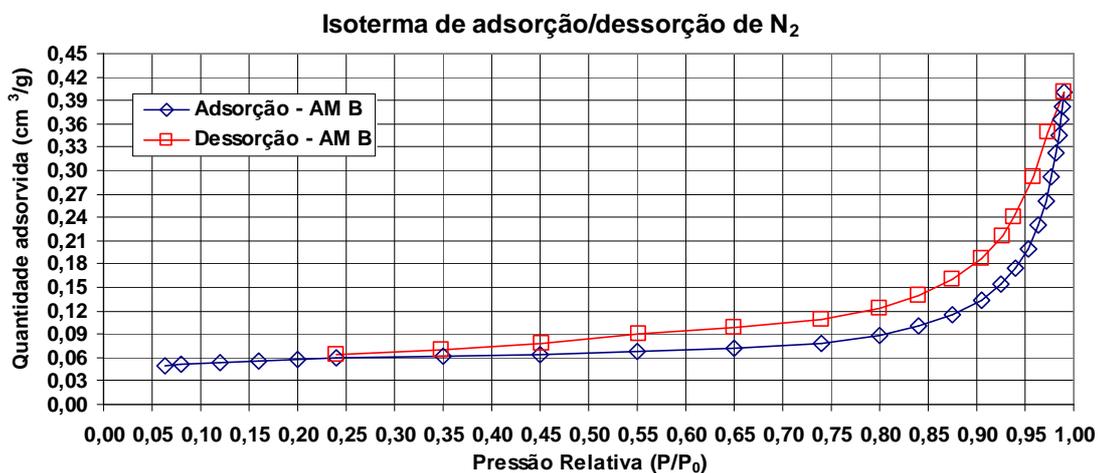
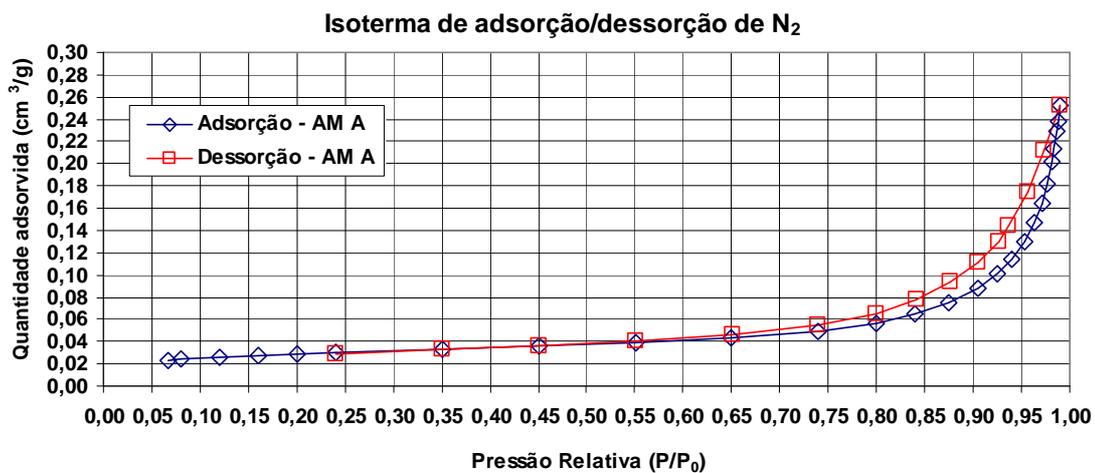


Figura 5.2 - Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro fragmentadas.

A diferença entre o volume total adsorvido para os três tipos de pelotas pode ser melhor observada na Figura 5.3. Dentre as três pelotas a pelota C foi a que adsorveu o maior volume total de gás, seguida da pelota B e da pelota A, respectivamente. A partir dessa informação pode-se afirmar que o volume de poros possíveis de caracterizar com essa técnica, micro e mesoporos, é maior na pelota C, seguida da B e por último a A, respectivamente.

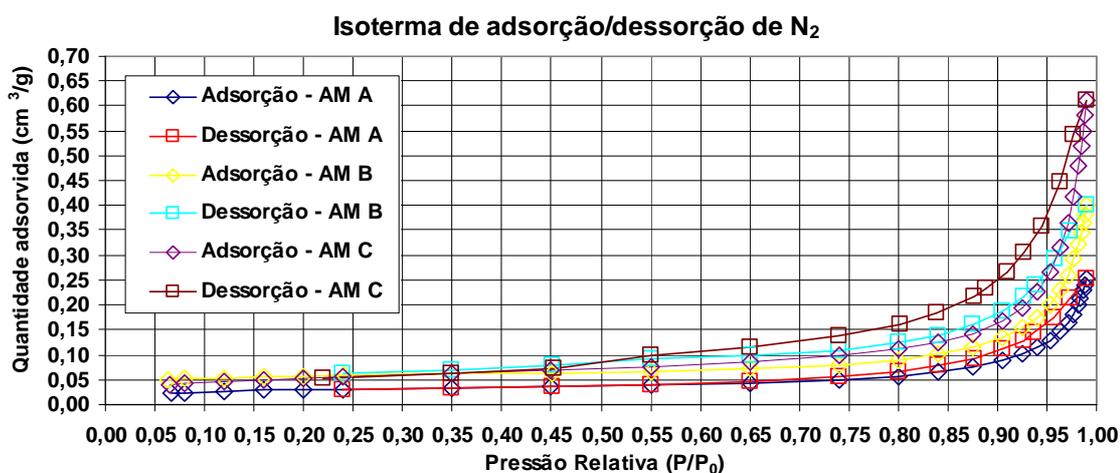


Figura 5.3 - Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro A, B e C, fragmentadas.

Além dos ensaios realizados com as pelotas fragmentadas, realizou-se, o mesmo ensaio com as pelotas pulverizadas. As isotermas de adsorção obtidas para os três tipos de pelotas, A, B e C na forma pulverizada encontra-se na Figura 5.4. Nota-se que para os três tipos de pelota obteve-se praticamente o mesmo volume total adsorvido e que este volume foi maior quando comparada com as amostra das pelotas apenas fragmentadas. Isso pode ser explicado pela maior área superficial das amostras em forma de pó. A Figura 5.5 mostra os resultados obtidos para os três tipos de pelotas na forma pulverizada agrupados em apenas um gráfico.

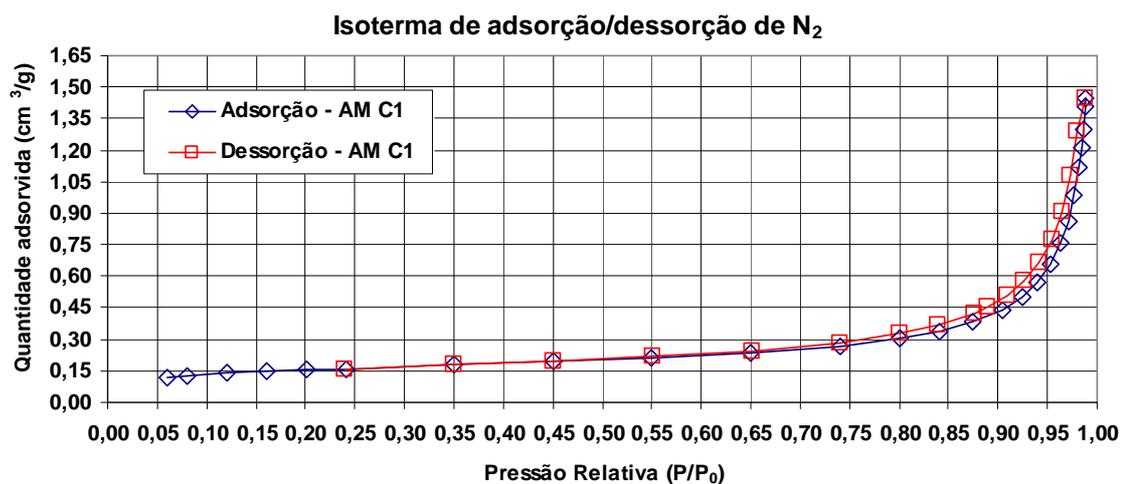
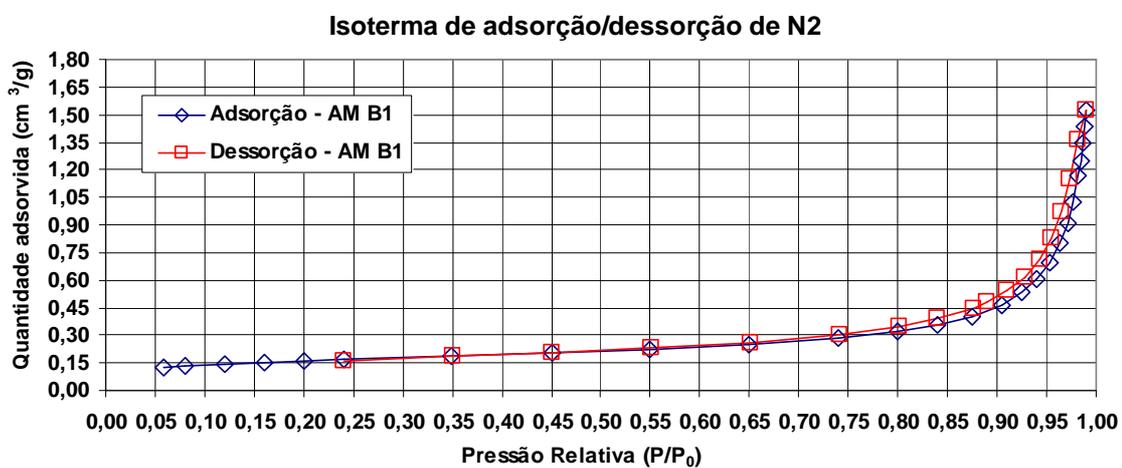
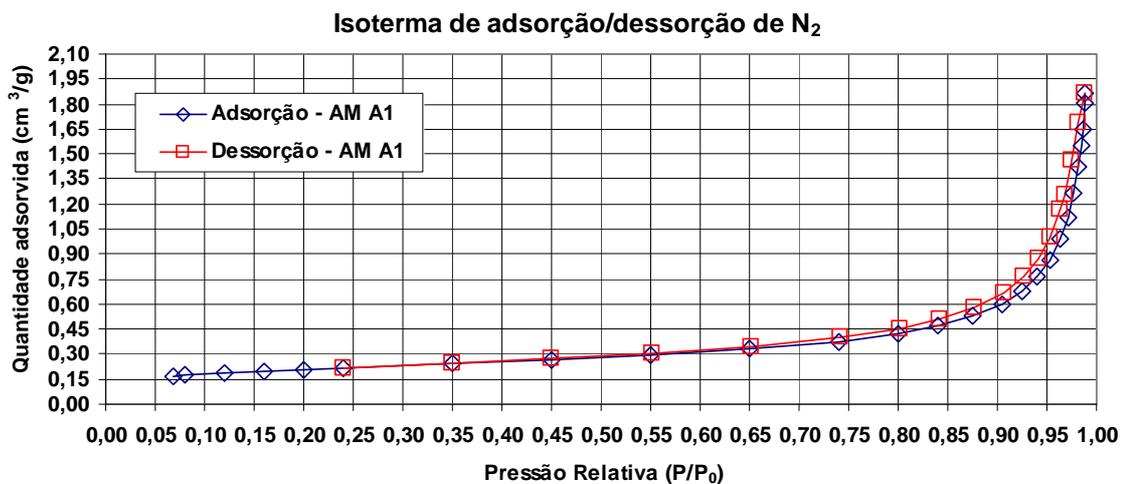


Figura 5.4 - Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro pulverizadas.

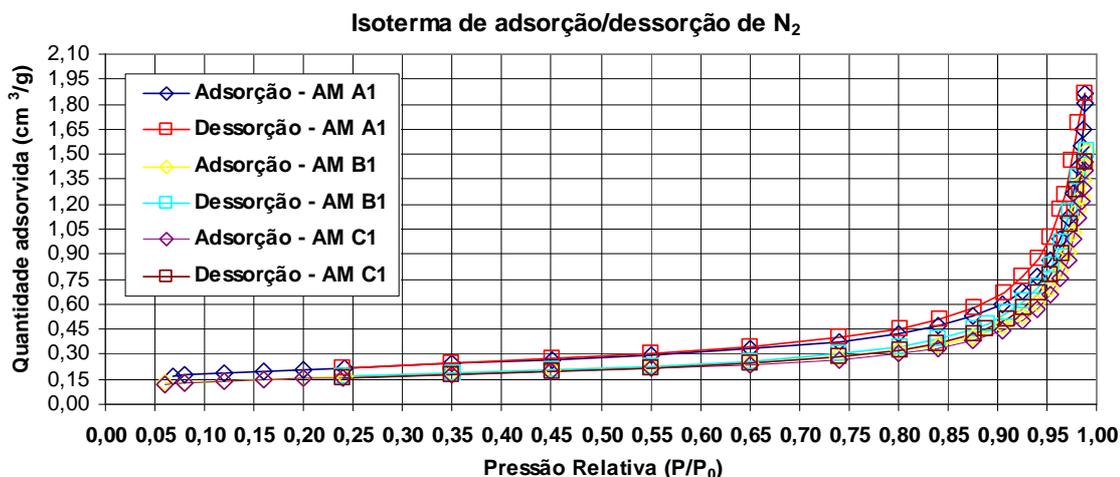


Figura 5.5- Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro A, B e C, pulverizadas.

Com relação ao formato das curvas, tanto para as amostras fragmentadas como para as amostras pulverizadas, observa-se um formato típico e característico que pode ser atribuído ao tipo de material estudado e as interrelações entre a superfície e o gás utilizado no ensaio, no caso o N₂. De acordo com a IUPAC as curvas obtidas assemelham-se ao formato da curva do tipo III que é uma característica de materiais macroporosos, ou seja, com tamanho de poros maiores do que 50 nm (0,05 μm), conforme SING, *et al.* (1985).

A histerese obtida para as amostras fragmentadas ficou bem evidenciada, porém, para as amostras pulverizadas praticamente não se pode observar essa característica. Quando se compara aos padrões propostos por De Boer e adaptados pela IUPAC, conforme SING *et al.*(1985), pode-se afirmar que o formato da histerese é do tipo H3. Além disso, o formato dos poros é do tipo “slit-shaped”. SANTILLI *et al.*(1993), associaram este tipo de histerese a presença de poros no formato de fenda, cone e/ou pirâmides. Já PENA *et al.*(2008), associaram o formato dessa isoterma a presença de poros no formato de fenda e placas paralelas.

A Figura 5.6 mostra a curva obtida para o modelo BET para os dados obtidos no ensaio de adsorção por N₂. Os valores de R² obtidos foram bem próximos de 1 (apresentaram

valores inferiores a 9 apenas na quarta casa decimal depois do zero) indicando uma boa validade dos dados obtidos nos ensaios.

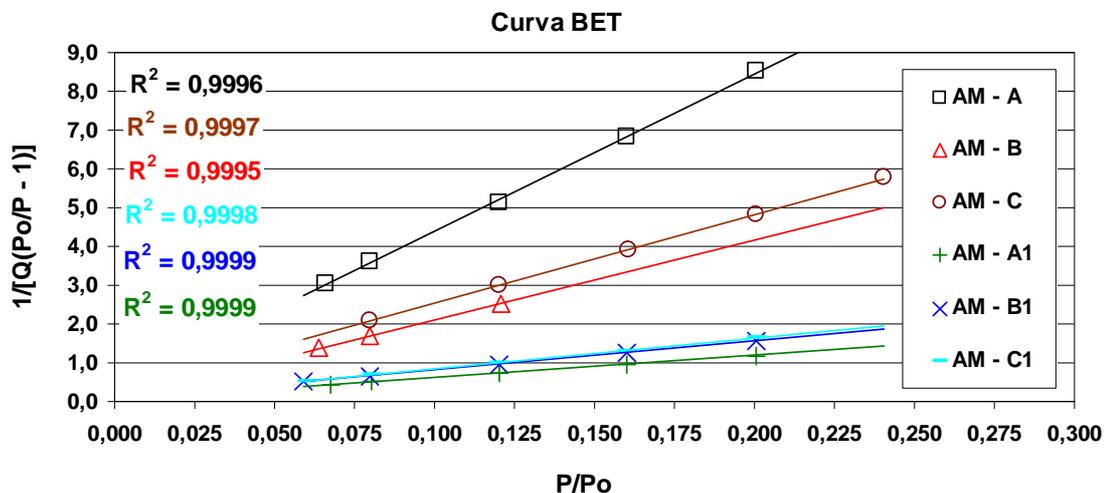


Figura 5.6 – Curva BET para as amostras de pelotas de minério de ferro A, B e C, fragmentadas (AM-A, B e C) e pulverizadas (AM-A1, B1 e C1).

Para análise da distribuição de tamanho de poros utilizou-se o modelo de BJH (Barret, Joyner e Halenda). Este modelo é indicado para análise de materiais mesoporosos (tamanho de poro entre 2 nm e 50 nm) e macroporosos (> 50 nm). A Figura 5.7 mostra a distribuição de tamanho de poros a partir dos dados medidos durante o processo de adsorção. Neste caso o tamanho máximo de poro para as amostras A, B e C, foram respectivamente 172 nm, 171 nm e 170 nm. Nas amostras A e B observa-se a formação de um vale atingindo o valor mínimo próximo ao diâmetro de poro de 4 nm. A partir daí ocorre um aumento da quantidade de poros atingindo o máximo próximo a 10 nm. Para a amostra C observa-se a queda gradativa do volume de poros com o aumento do diâmetro estabilizando, também, próximo ao diâmetro de 10 nm e continuando a trajetória de queda até o valor máximo de diâmetro de poro. Já a Figura 5.8 mostra a distribuição de tamanho de poros a partir dos dados medidos durante o processo de dessorção. Neste caso o tamanho máximo de poro para a amostra A, B e C, foram respectivamente 90 nm, 90 nm e 103 nm. Neste caso as três amostras apresentaram um pico próximo ao diâmetro de poro de 4 nm. Um segundo pico pode ser observado nas amostras A e B próximo a 10 nm, já para a amostra C tem-se a formação de um platô entre 6 nm e 18 nm.

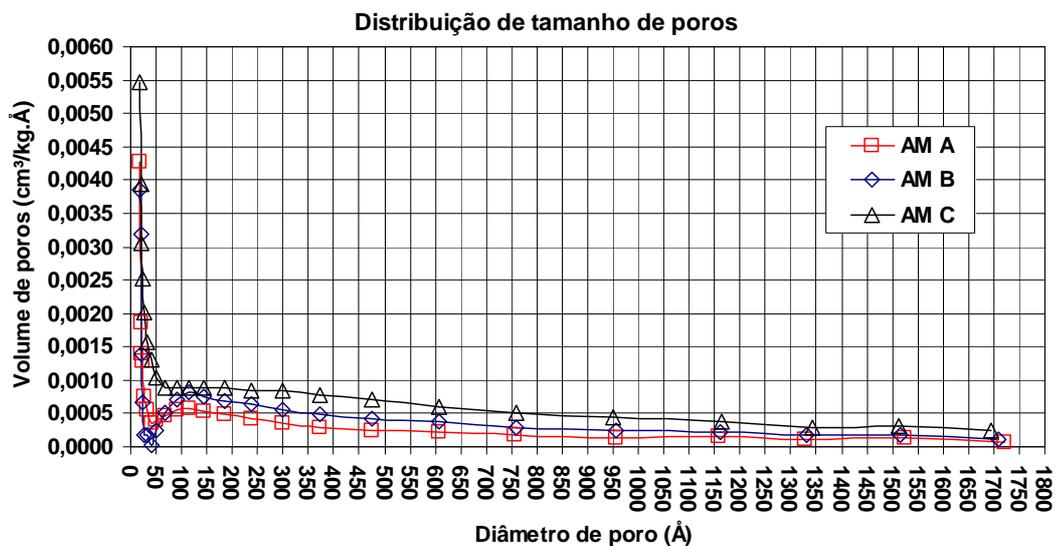


Figura 5.7 – Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a adsorção para as amostras de pelotas A, B e C.

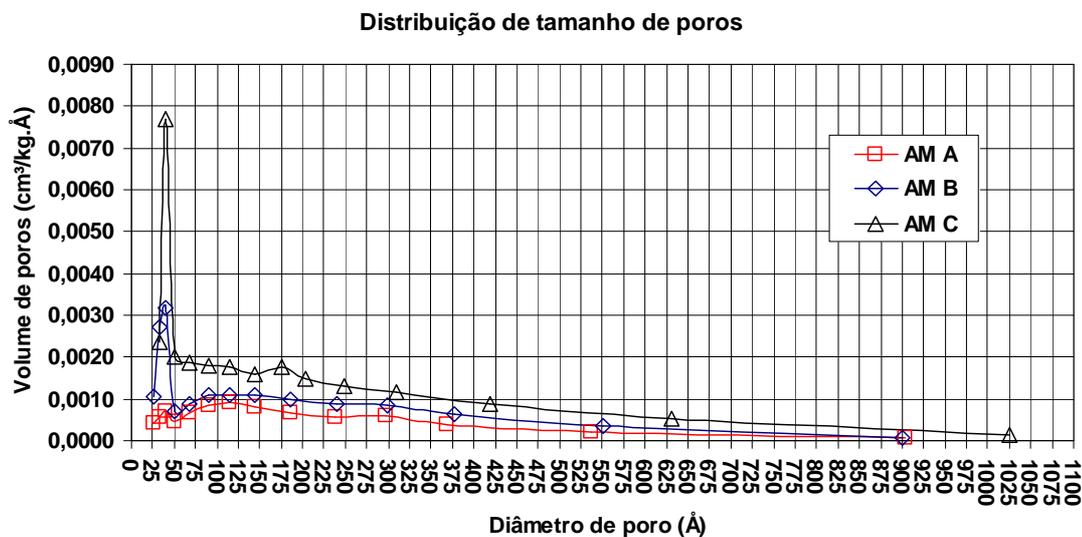


Figura 5.8 – Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a dessorção para as amostras de pelotas A, B e C.

A distribuição de tamanho de poros para as amostras pulverizadas encontra-se nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente, para os dados obtidos durante a adsorção e durante a dessorção. Para todas as amostras observa-se uma redução gradativa do volume de poros a medida que aumenta-se o diâmetro de poro, apresentando um comportamento diferente do observado para as amostras fragmentadas. O diâmetro de poro máximo

observado durante a adsorção foi de 171 nm, 170 nm e 170 nm, respectivamente para as amostras A1, B1 e C1.

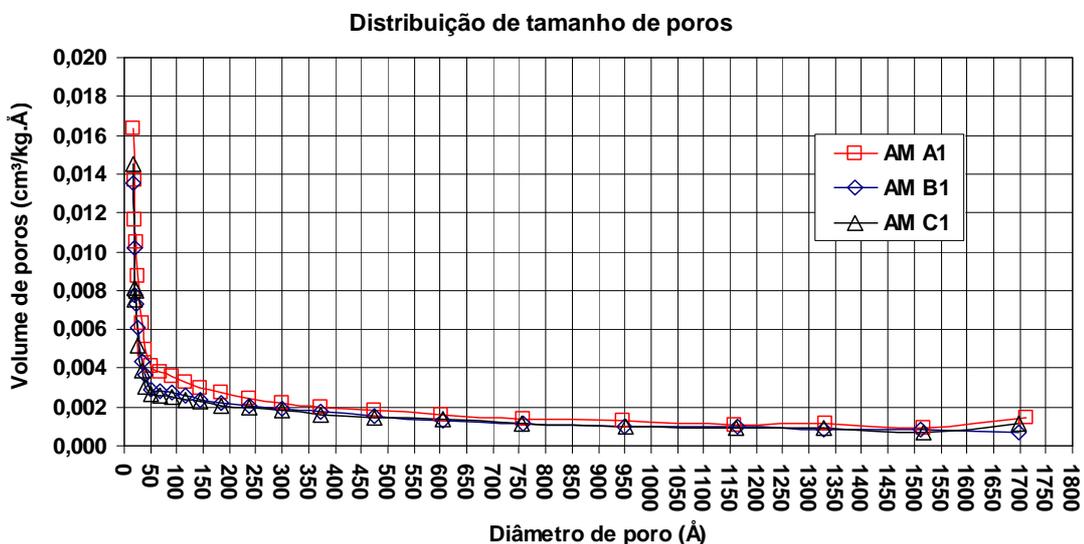


Figura 5.9 - Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a adsorção para as amostras de pelotas A1, B1 e C1.

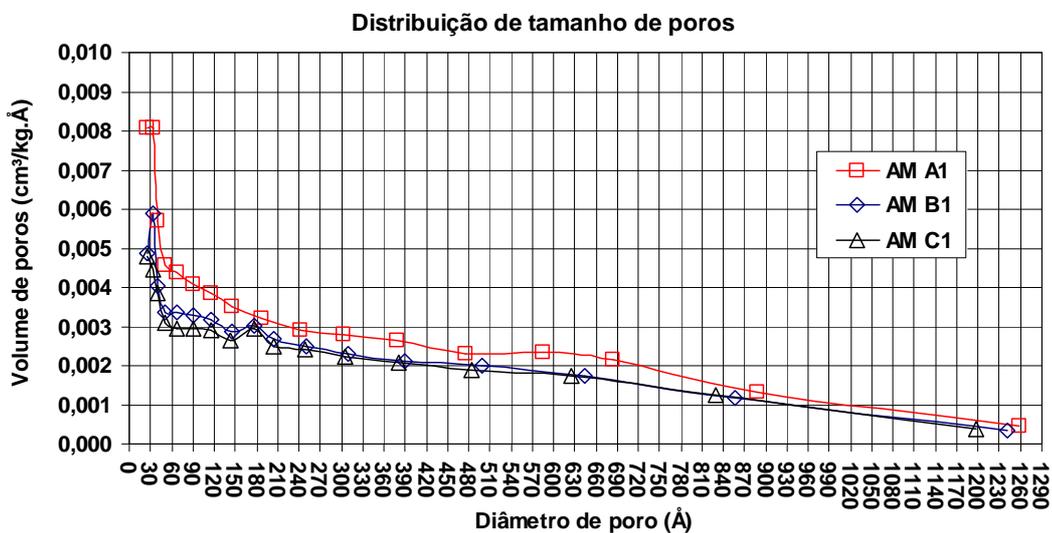


Figura 5.10 - Distribuição de tamanho de poros obtida pelo modelo BJH utilizando os dados obtidos durante a dessorção para as amostras de pelotas A1, B1 e C1.

A distribuição de tamanho de poros obtida a partir dos dados da dessorção apresentou comportamento semelhante a adsorção, contudo, assim como na curva de dessorção para as amostras fragmentadas, o diâmetro máximo de poros obtido também foi menor, 126 nm, 124 nm e 120 nm, respectivamente para as amostras A1, B1 e C1.

A diferença observada entre a adsorção e dessorção está relacionada aos mecanismos e energias envolvidas durante o processo de condensação e evaporação que geralmente não são as mesmas. É importante ressaltar que o processo de dessorção é termodinamicamente mais estável, uma vez que, as interações entre as moléculas do próprio gás já praticamente são inexistentes, mostrando, com melhor precisão as interações gás – sólido.

É importante ressaltar que o modelo BJH considera o formato dos poros como sendo cilíndricos. Em função dessa limitação, pode-se utilizar o modelo DFT (Teoria de Densidade Funcional) como uma alternativa para análise da distribuição de tamanho de poros.

A Tabela V.1 mostra os resultados obtidos para a área superficial, volume de poros, diâmetro médio de poro e a constante C de BET. Com relação a área superficial, tanto para os valores obtidos pelo modelo de BET quanto os valores obtidos para o modelo BJH, as amostras pulverizadas apresentaram maior área superficial do que as amostras fragmentadas. Para as amostras fragmentadas, a que apresentou maior área superficial foi a amostra C, seguida da B e depois a A. Para as amostras pulverizadas a que apresentou maior área superficial foi amostra A1, seguida da B1 e da C1.

Tabela V.1- Área superficial, volume de poros, diâmetro médio de poro obtido pelos modelos de BET e BJH e a constante C de BET.

Amostra	Área superficial (m ² /g)		Volume total adsorvido (Volume de poros), (cm ³ /kg)		Diâmetro de poro (nm)		Constante de B.E.T.
	B.E.T.	B.J.H.	B.E.T.	B.J.H.	B.E.T.	B.J.H.	C
AM A	0,106	0,084	0,329	0,387	12	19	128
AM B	0,211	0,160	0,540	0,604	10	15	324
AM C	0,188	0,261	0,839	1,002	18	15	99
AM A1	0,753	0,597	2,612	2,835	14	19	146
AM B 1	0,568	0,459	2,103	2,333	15	20	137
AM C1	0,547	0,422	1,670	2,208	12	21	163

Com relação ao volume de poros, observa-se que este parâmetro é maior também para as amostras pulverizadas. A amostra A1 foi que apresentou maior volume de poros seguida da amostra B1 e por último a amostra C1. Para as amostras fragmentadas o volume de poros foi maior para a amostra C, seguida da amostra B e depois amostra A.

A mesma relação obtida para a área superficial e volume de poros também pode ser observada para o diâmetro médio de poros. Ou seja, o diâmetro médio de poro para as amostras pulverizadas foi maior que o diâmetro médio de poro obtido para as amostras fragmentadas. Contudo, apenas para o diâmetro médio de poros obtido pelo método BJH é que essa relação pode ser observada com maior clareza. Para este modelo a amostra A apresentou maior diâmetro médio de poro sendo que as amostras B e C praticamente apresentaram mesmos valores. Para as amostras pulverizadas, observa-se praticamente o mesmo diâmetro médio de poro para os três tipos de pelotas.

5.2 Picnometria de mercúrio e hélio

As técnicas de picnometria de mercúrio e hélio foram utilizadas, respectivamente, para obtenção das densidades volumétrica e verdadeira das pelotas A, B e C. A partir destes dados foi possível calcular a porosidade total dos três tipos de pelotas.

A Tabela V.2 mostra os resultados de densidade obtidos e a porosidade total para cada um dos tipos de pelotas estudadas. A pelota A foi a que apresentou maior porosidade

total, seguida da pelota B e depois a pelota C. As pelotas A e B apresentaram porosidade bem parecida podendo ser atribuída essa semelhança ao tipo de *pellet feed* que deu origem a estes dois tipos de pelota, que são de minas de uma mesma região geológica, mesmo apresentando valores do teor de sílica bem diferentes (Tabela IV. 2).

Tabela V.2 - Resultados de densidade volumétrica e verdadeira, e porosidade total para cada um dos tipos de pelotas estudadas, pelota A, B e C.

Pelota	Densidade aparente (g/cm ³) *	Densidade verdadeira (g/cm ³) **	Porosidade total (%)
A	3,18	5,13	37,9%
B	3,34	5,09	34,4%
C	3,69	5,05	26,9%

* Picnometria de Hg

** Picnometria de He

5.3 Imagens obtidas no MEV e análise quantitativa da porosidade

A partir das pelotas fragmentadas realizou-se análise de imagens no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 mostram imagens obtidas no MEV para as pelotas A, B e C.

As imagens obtidas para as pelotas A e B são semelhantes o que pode indicar a origem geológica similar do *pellet feed* que as deu origem bem como do processamento a que foram submetidas, desde a formação das pelotas verdes até a fase de queima das pelotas. Já para a pelota C pode-se observar o formato dos poros bem arredondados indicando um processo de crescimento de poros termicamente ativado, uma vez que, a superfície ao redor dos poros mostra partículas que se fundiram para formar o corpo sólido. Este processo termicamente ativo seria possível pela presença de maior quantidade de combustível na mistura que formou a pelota verde, quando comparada aos outros dois tipos de pelotas, ou devido a maiores temperaturas de trabalho e/ou maior tempo de permanência em elevadas temperaturas durante o processo de queima das pelotas. Outro fator que pode afetar significativamente o formato dos poros é o formato das partículas de *pellet feed* utilizados para confecção das pelotas.

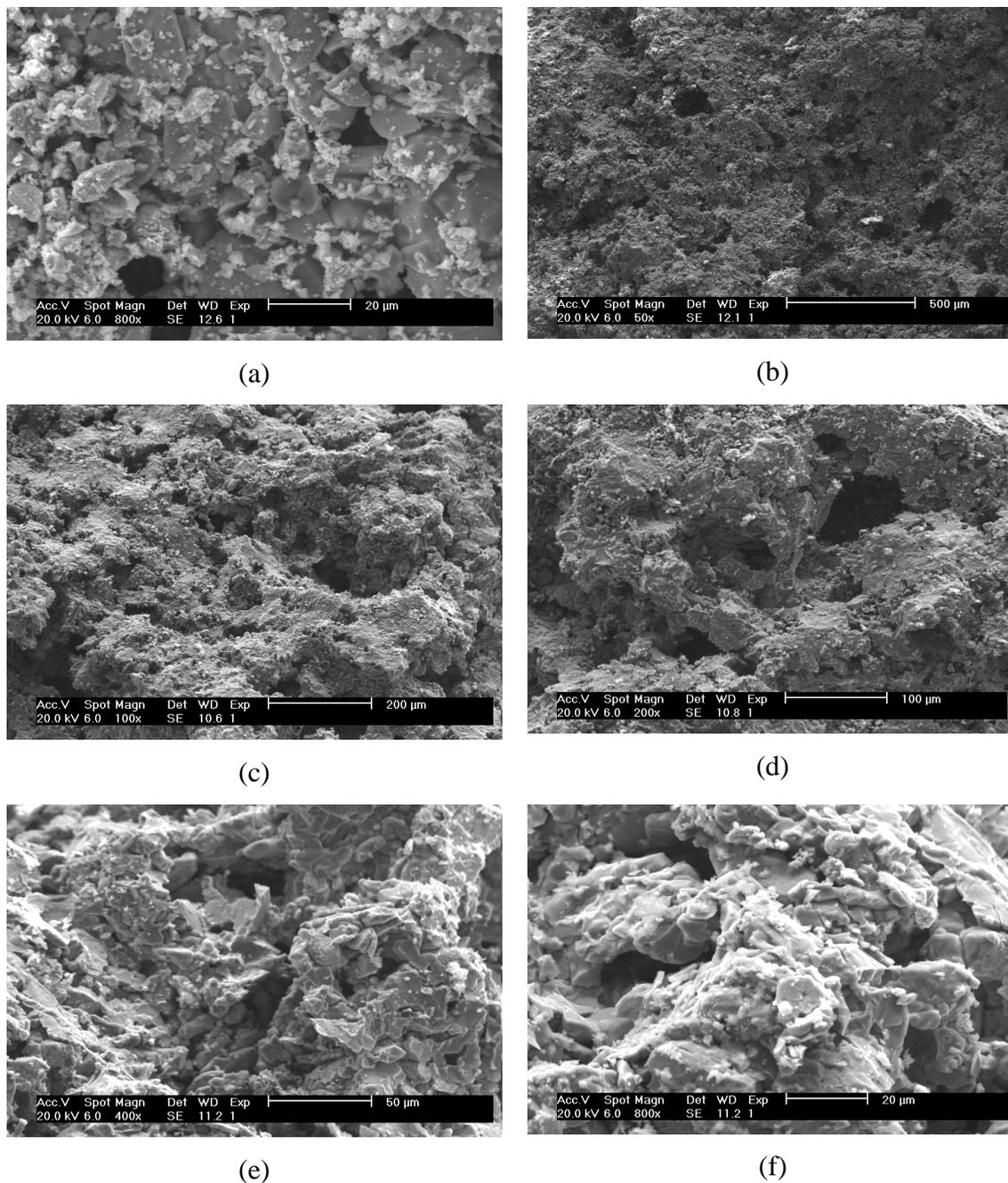


Figura 5.11 – imagens obtidas no MEV para a pelota A. Sendo, (a) imagem da superfície da pelota inteira com aumento de 800 x, (b) imagem do interior da pelota com aumento de 50 x, (c) 100x, (d) 200 x, (e) 400 x e (f) 800 x.

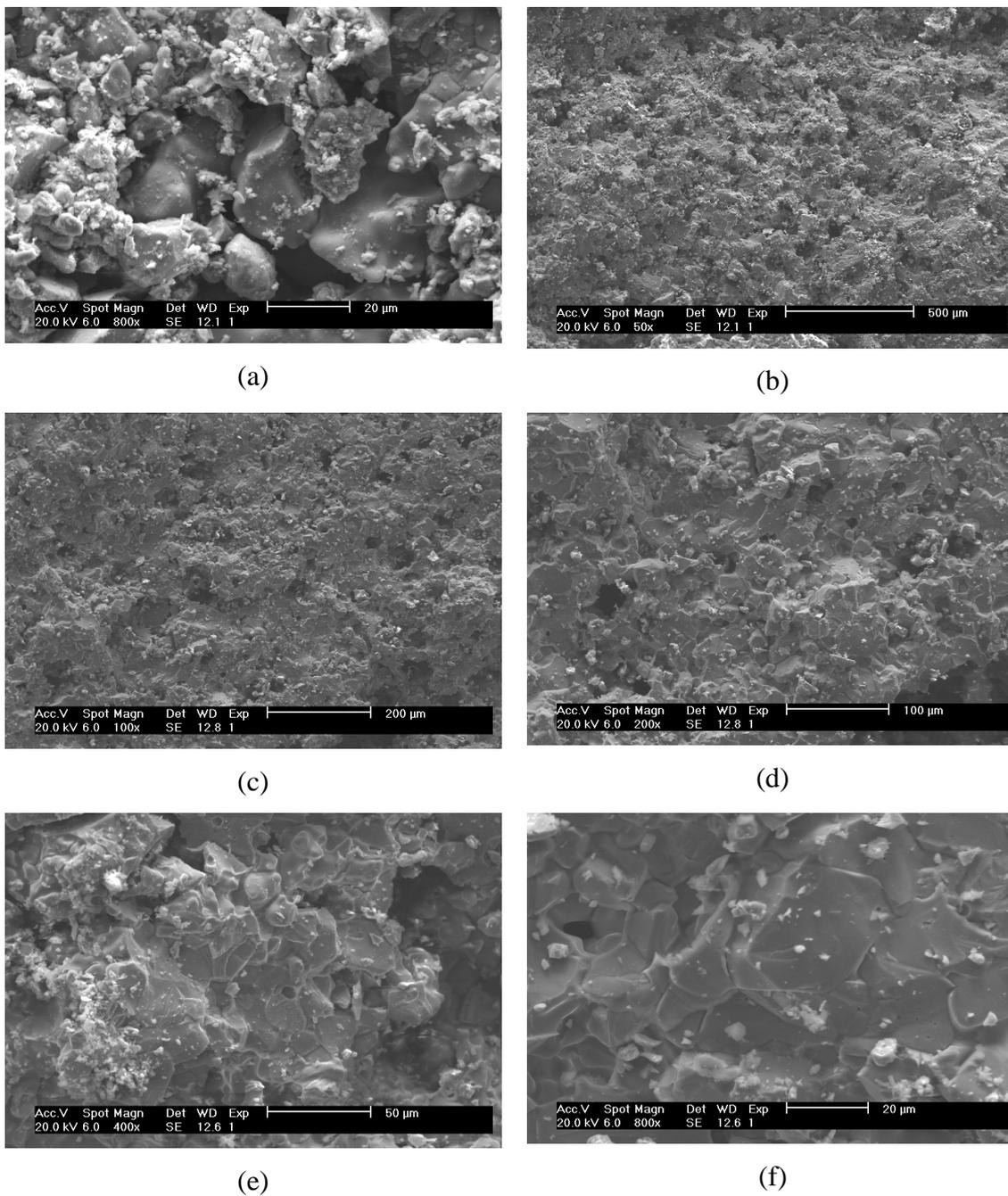


Figura 5.12 – imagens obtidas no MEV para a pelota B. Sendo, (a) imagem da superfície da pelota inteira com aumento de 800 x, (b) imagem do interior da pelota com aumento de 50 x, (c) 100x, (d) 200 x, (e) 400 x e (f) 800 x.

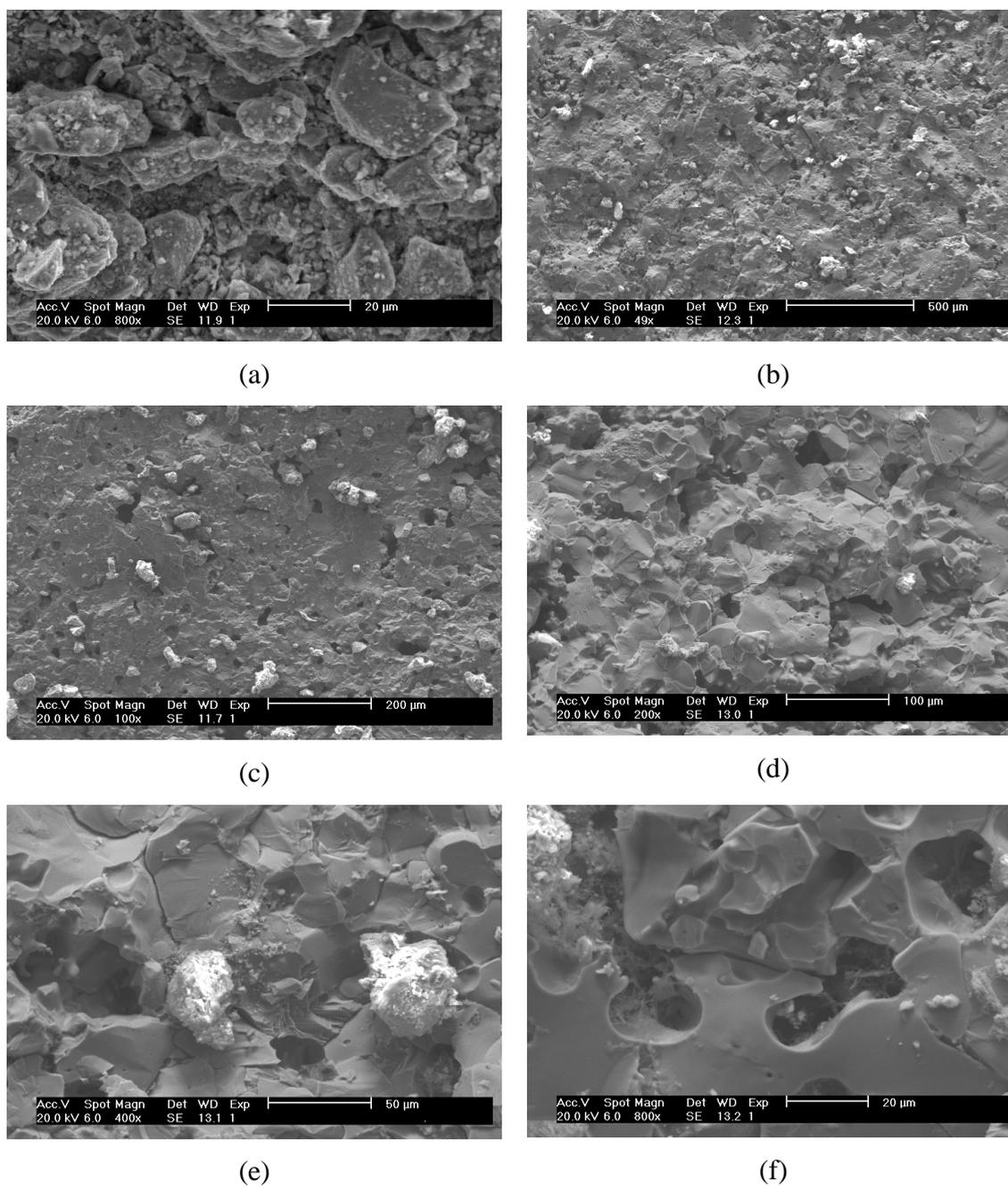


Figura 5.13 – Imagens obtidas no MEV para a pelota C. Sendo, (a) imagem da superfície da pelota inteira com aumento de 800 x, (b) imagem do interior da pelota com aumento de 50 x, (c) 100x, (d) 200 x, (e) 400 x e (f) 800 x.

A Figura 5.14 mostra imagens obtidas no MEV para sinter de minério de ferro. Para este tipo de aglomerado nota-se a presença de uma estrutura compacta, sendo que praticamente não observa-se presença de poros nestas dimensões. Essa característica está relacionada ao processo de sinterização onde ocorre a fusão da ganga do minério de ferro em conjunto com os fundentes adicionados. A resistência mecânica deste material, que uma importante propriedade, é obtida pelas ligações fortes que são obtidas durante essa etapa do processo.

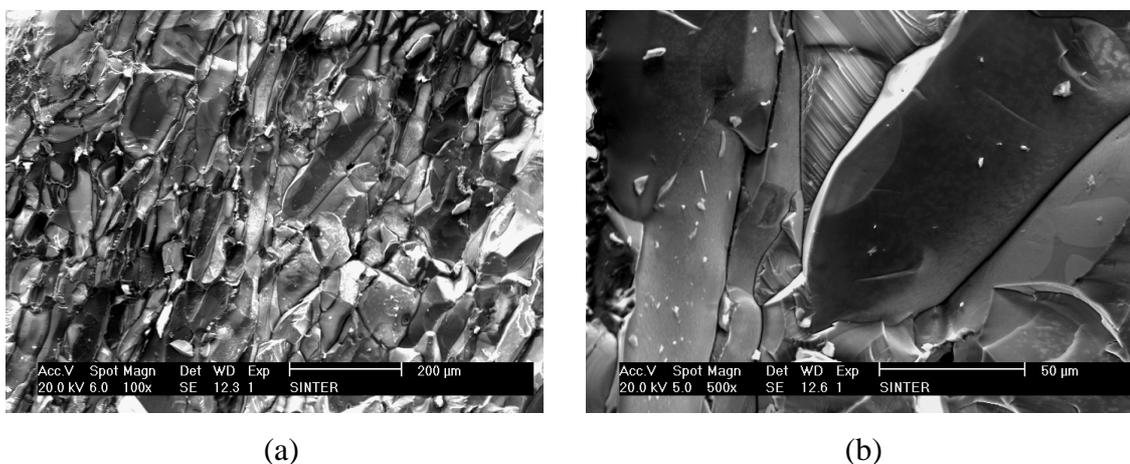


Figura 5.14 – Imagens obtidas no MEV para a sinter de minério de ferro. Sendo, (a) imagem com aumento de 100 x, (b) imagem com aumento de 500 x.

Para análise quantitativa da porosidade das pelotas A, B e C, foram selecionadas 4 imagens com os aumentos de 50 x e 100 x e uma malha com vários pontos foi sobreposta a estas imagens e os poros foram contados manualmente obtendo-se os resultados apresentados na Tabela V.3. Para cada um dos sistemas imagem e malha de pontos repetiu-se a contagem de poros por 5 vezes.

A pelota A foi a que apresentou maior porosidade, seguida da pelota B e depois a C. De acordo com a análise das imagens obtidas pode-se afirmar que foi possível contar poros de tamanho maiores do que 20.000 nm ou 20 µm para as imagens dos três tipos de pelotas analisados.

Tabela V. 3 – Resultados da porosidade obtida através do método da contagem de pontos das imagens obtidas no MEV.

Porosidade Média (%)		
Metalografia quantitativa - método da contagem de pontos		
Pelota	Aumento	Média
A	50 x	26,9%
	100 x	29,7%
Média	-	28,3%
Desvpad*	-	2,8%
B	50 x	20,3%
	100 x	21,5%
Média	-	20,9%
Desvpad*	-	1,8%
C	50 x	15,3%
	100 x	11,6%
Média	-	13,4%
Desvpad*	-	1,9%

* desvio padrão entre as 5 medidas

5.4 Difractometria de raios X e análise química de microrregião (EDS)

A Figura 5.15 mostra o difratograma obtido para os três tipos de pelotas estudadas, pelota A, B e C. Na pelota A observou-se presença de hematita e quartzo (possível presença), na amostra B presença apenas de hematita e na amostra C presença de hematita, magnetita e quartzo (possível presença). A presença de magnetita na amostra C pode ser um indicativo de uma temperatura maior de processamento desta pelota, uma vez que, a magnetita é o primeiro estágio de redução da hematita, que é um processo termicamente ativado, sendo que todas as três pelotas foram fabricadas com minérios hematíticos.

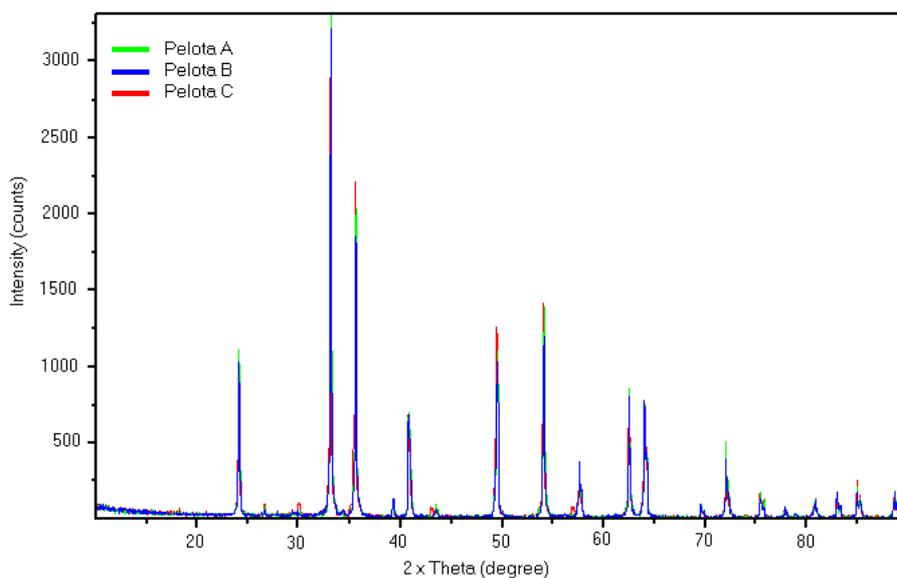


Figura 5.15 – Difratoograma das amostras de pelotas A, B e C.

Outra caracterização realizada foi a análise química de microrregião (EDS) no MEV. A Tabela V.4 mostra os resultados obtidos para os três tipos de pelotas. Quando comparada a análise química típica das pelotas observa-se uma pequena diferença no teor de ferro. Já para os teores de SiO_2 e Al_2O_3 essa diferença encontrada foi bem maior.

Tabela V.4 - Análise química de microrregião (EDS) medida no MEV.

Tipo de pelota	Fe _T %	SiO ₂ %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	CaO / SiO ₂
A	63,17	4,40	4,05	1,23	0,92
B	63,17	3,83	5,13	0,72	1,34
C	62,81	3,87	5,42	0,90	1,40

5.5 Relação entre a porosidade e as propriedades metalúrgicas típicas

A Figura 5.16 mostra a distribuição de tamanho de poros para as três pelotas de minério de ferro estudadas. Através dos ensaios de adsorção pode-se observar a presença de poros nas dimensões de até aproximadamente 170 nm para os três tipos de pelotas estudadas, sendo que a quantidade de poros com essa dimensão é praticamente a mesma

para as pelotas A e B e quase o dobro para a pelota C, resultados coerentes com as curvas de adsorção apresentadas anteriormente. A quantidade de gás adsorvido nesses ensaios indica que a quantidade de poros dessa dimensão é muito pequena. Na microscopia quantitativa pôde-se mensurar poros maiores que 20.000 nm. A quantidade de poros maiores que 170 nm e menores do que 20.000 nm foi obtida pela diferença entre a quantidade de poros medida por estas duas técnicas e a porosidade total obtida pelas técnicas de picnometria.

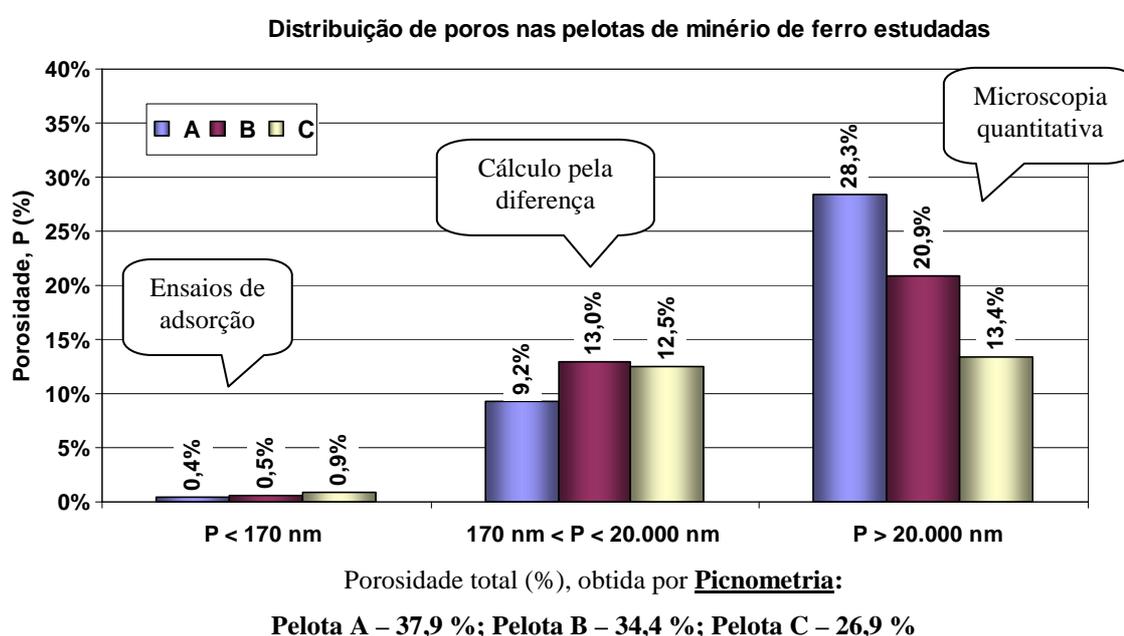


Figura 5.16 - Distribuição de tamanho de poros para as pelotas de minério de ferro estudadas.

Para a faixa de diâmetro de poros entre 170 nm e 20.000 nm observa-se uma menor quantidade de poros na pelota A e uma diferença muito pequena entre as pelotas B e C. Já para diâmetro de poro maior que 20.000 nm observa-se uma diferença maior entre as três pelotas, sendo a maior quantidade de poros na pelota A, seguida da B e por último a pelota C.

As Figuras a seguir, mostram a relação da porosidade total com as características metalúrgicas típicas, Grau de Inchamento (GI), Grau de Redução (GR) e Índice de degradação a baixa temperatura, para os três tipos de pelotas estudadas.

A Figura 5.17 mostra a relação entre o Grau de Inchamento (GI) típico e a porosidade total para os três tipos de pelotas estudadas. Nota-se uma relação linear entre estes parâmetros sendo que a medida que aumenta-se o Grau de Inchamento (GI) aumenta-se também a porosidade. Resultados semelhantes foram observados por SHARMA, *et al.* (1991), inclusive com formato da curva bem parecido conforme pode-se observar na Figura 3.8 (a).

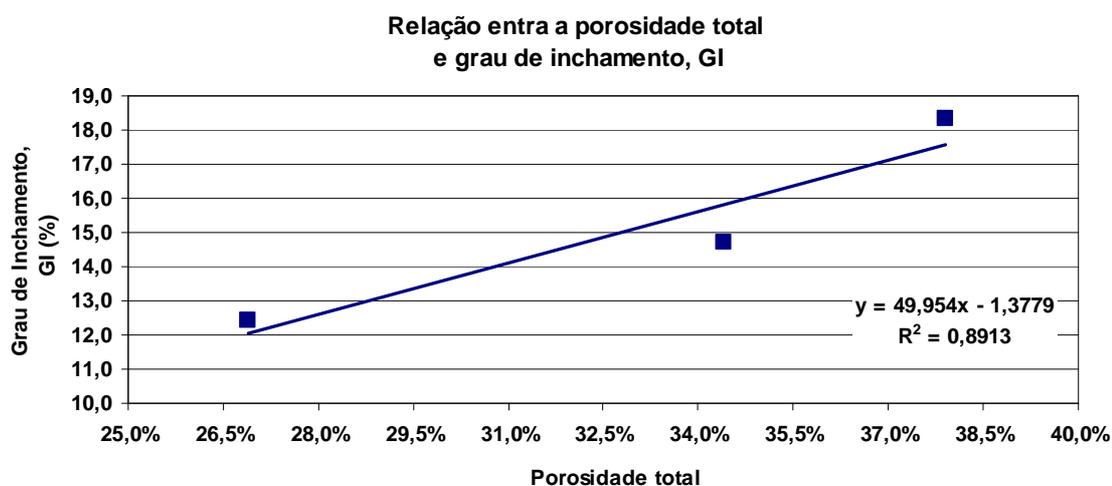


Figura 5. 17 – Relação entre o Grau de Inchamento (GI) típico e a porosidade total para a pelotas de minério de ferro estudadas.

A relação entre o Grau de Redução (GR) típico das pelotas com a porosidade total pode ser observada na Figura 5.18. Assim como para a figura anterior, observa-se uma relação linear entre estes parâmetros, sendo que a medida que aumenta-se o Grau de Redução aumenta-se também a porosidade total. AKIYAMA, *et al.* (1992) também obtiveram resultados semelhantes, para pelotas e para sínter, porém com formato da curva um pouco diferente, conforme pode-se observar na Figura 3.7 (b) .

A Figura 5.19 mostra a relação entre o Índice de Degradação a Baixas Temperaturas (LTD) típico das pelotas com a porosidade total. Observa-se uma relação inversa da encontrada para os demais parâmetros estudados. Fisicamente é de se esperar que quanto maior a quantidade de poros menor a resistência mecânica do sólido, entretanto, não é o que se observa para as pelotas de minério de ferro estudadas. Essa discrepância

pode estar relacionada com o processo de queima das pelotas verdes, que é a principal etapa do processo responsável pela resistência mecânica das pelotas.

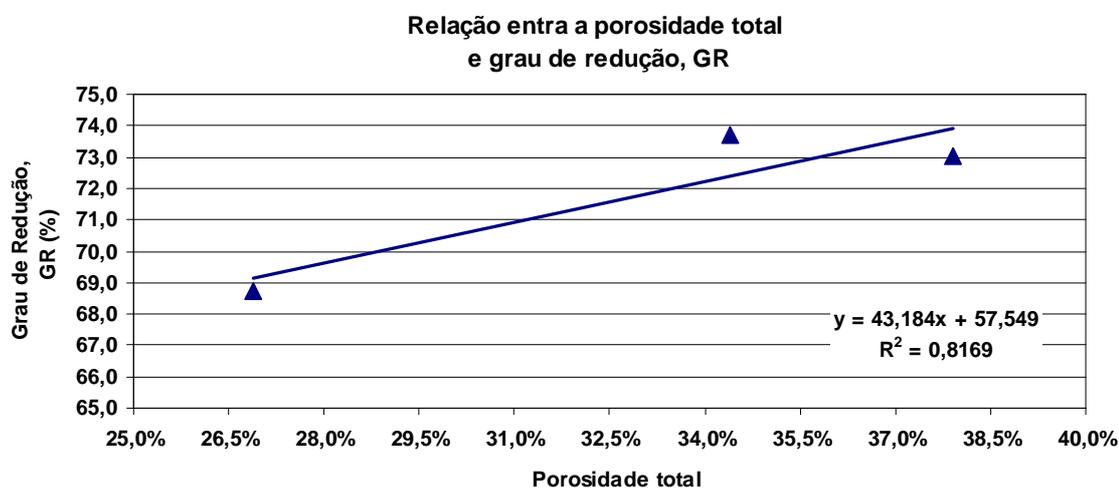


Figura 5. 18 – Relação entre o Grau de Redução (GR) típico e a porosidade total para a pelotas de minério de ferro estudadas.

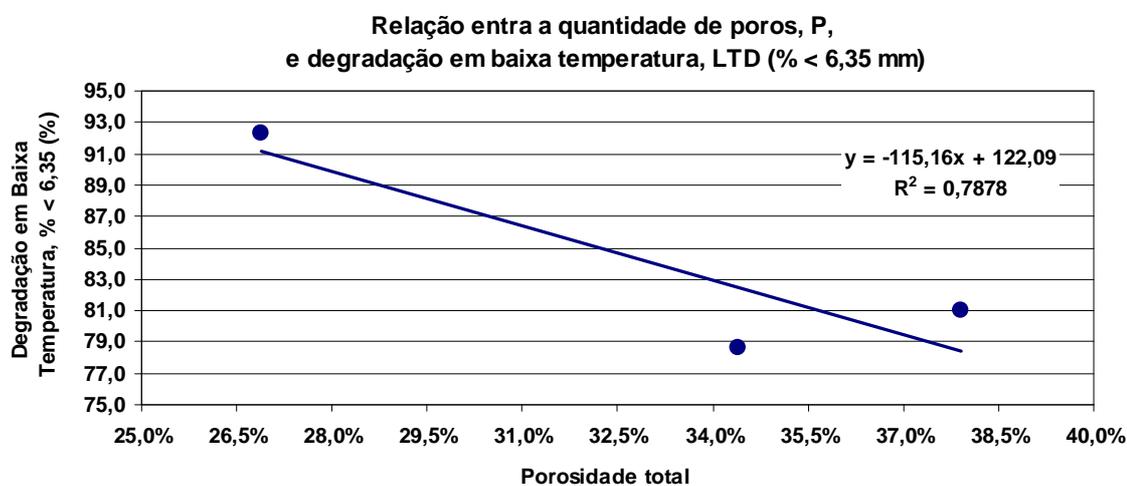


Figura 5. 19 – Relação entre o Índice de Degradação a Baixas Temperaturas (LTD) típico e a porosidade total para a pelotas de minério de ferro estudadas.

Analisando separadamente a quantidade de poros em cada faixa de tamanho, observa-se a mesma tendência mostrada nas figuras acima para os poros maiores que 20.000 nm. Para os poros entre 170 nm e 20.000 nm não foi possível chegar a nenhuma conclusão a respeito da relação entre essa faixa de poros com as propriedades metalúrgicas típicas

das pelotas estudadas. Já para os poros com tamanho inferior a 170 nm, pode-se observar uma relação deste parâmetro com as propriedades metalúrgicas das pelotas, conforme observa-se nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22, porém com comportamento diferente.

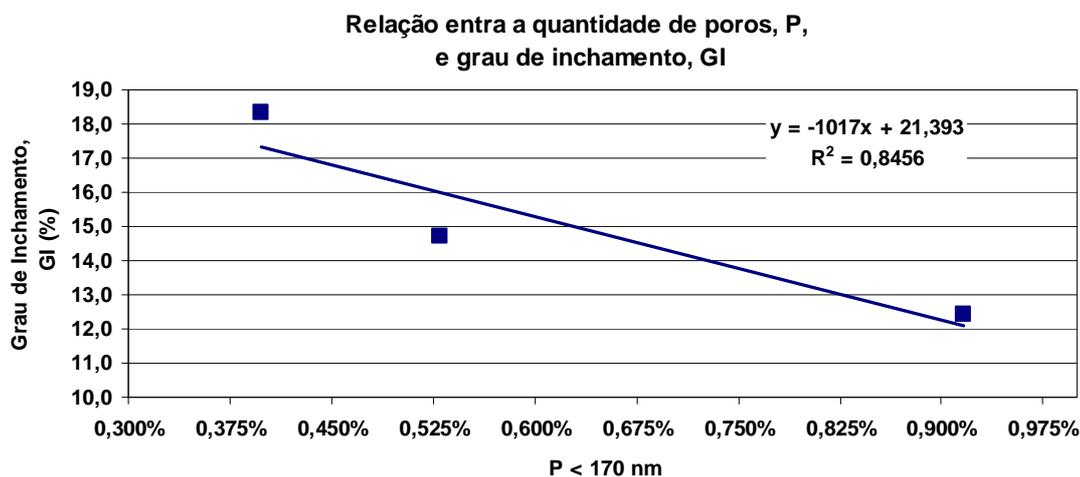


Figura 5. 20 – Relação entre o Grau de Inchamento (GI) típico e a porosidade menor 170 nm ($P < 170$ nm) para as pelotas de minério de ferro estudadas.

A Figura 5.20 mostra a relação entre o Grau de Inchamento (GI) típico e a fração de poros menor do que 170 nm para os três tipos de pelotas estudadas. Nota-se uma relação linear inversa ao obtida para a porosidade total e porosidade maior do que 20.000 nm. A medida que aumenta-se a quantidade de poros menores do que 170 nm observa-se uma queda no Grau de Inchamento (GI). Uma hipótese que poderia justificar este comportamento seria de que os poros muito pequenos funcionariam como obstáculos para o crescimento do ferro fibroso (*Iron whiskers*), que, conforme já mencionado na revisão da literatura, SHARMA *et al.* (1991) e BISWAS (1981), é o principal mecanismo causador do inchamento.

Já na Figura 5.21, observa-se a relação entre o Grau de Redução (GR) típico das pelotas e a fração de poros menor do que 170 nm para os três tipos de pelotas estudadas. Assim como para o comportamento descrito para a figura anterior, observa-se uma relação linear inversa quando comparada aos resultados obtidos para a porosidade total e fração de poros maior que 20.000 nm, sendo que a medida que diminui-se o Grau de Redução (GR) aumenta-se a fração e poros menores que 170 nm. Neste caso, uma hipótese

provável para compreensão deste fenômeno seria de que o poros muito pequenos, assim como para a formação do ferro fibroso, funcionariam como obstáculo (devido ao seu tamanho) para a continuidade das reações de redução do minério de ferro daí a sua relação inversa como o Grau de Redução (GI).

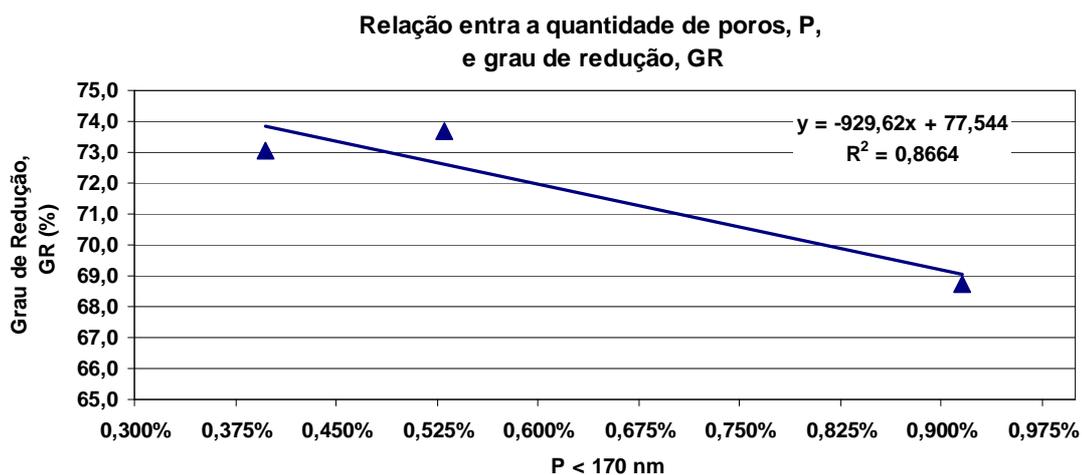


Figura 5. 21 – Relação entre o Grau de Redução (GR) típico e a porosidade menor 170 nm ($P < 170$ nm) para as pelotas de minério de ferro estudadas.

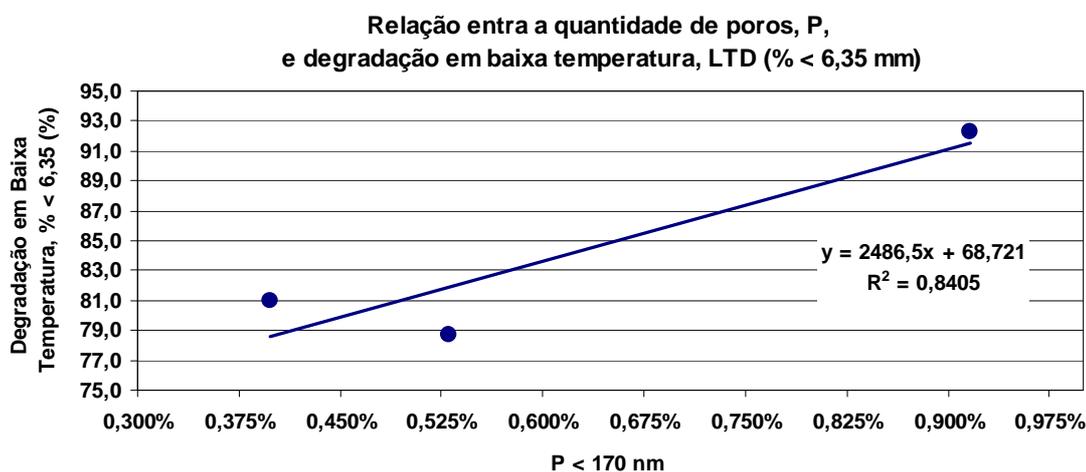


Figura 5. 22 – Relação entre o Índice de Degradação a Baixas Temperaturas (LTD) típico e a porosidade menor 170 nm ($P < 170$ nm) para a pelotas de minério de ferro estudadas.

A Figura 5.22 mostra a relação entre o Índice de Degradação a Baixas Temperaturas (LTD) típico das pelotas e a fração de poros menores do que 170 nm para o três tipos de pelotas estudadas. Neste caso, quanto maior quantidade de poros pequenos maior a resistência das pelotas a baixas temperaturas. Neste caso, os poros pequenos funcionam como mecanismo de aumento de resistência mecânica da pelotas, mecanismo semelhante ao refino de grão nos aços. Assim como para as relações anteriores, também obteve-se relação linear inversa quando comparada com a relação com a porosidade total e fração de poros maiores que 20.000 nm .

6 CONCLUSÕES

O estudo da porosidade de pelotas comerciais de minério de ferro para alto-fornos realizada neste trabalho utilizando-se diferentes técnicas experimentais permitiu caracterizar a estrutura de poros destes materiais em diferentes níveis de resolução. Técnicas complementares foram utilizadas com o objetivo de compreender as diferenças observadas entre a estrutura de poros dos três tipos de materiais estudados. Além disso, realizou-se estudo das relações entre a porosidade nos diferentes níveis estudados e propriedades metalúrgicas típicas destes materiais. Através da análise dos resultados obtidos é possível concluir que:

- A técnica de BET utilizada para caracterização da estrutura de poros de pelotas de minério de ferro comerciais mostrou-se bastante eficaz, o que pode ser constatado com o valores obtidos para a da constante de BET “C” e para os valores R^2 da curva de BET. Trata-se de uma caracterização inovadora, uma vez que, não observou-se trabalhos na literatura associando a técnica a esses tipos de materiais.
- As isotermas de adsorção obtidas, segundo a classificação da IUPAC, foram do tipo III que são características de materiais mesoporosos (tamanho de poros maiores do que 50 nm). O tipo de histerese é um indicativo do formato dos poros, segundo de Boer, aproximando-se do tipo H3. Este tipo de histerese é caracterizada pela presença de poros no formato de fenda, cone e/ou pirâmides.
- Para a distribuição de tamanho de poros utilizou-se o modelo BJH, verificando-se que o tamanho máximo de poros obtido foi de aproximadamente 170 nm para os três tipos de pelotas estudadas. O tamanho médio de poros obtido para as amostras de pelotas fragmentadas foram 19 nm, 15 nm e 16 nm, respectivamente, para as pelotas A, B e C.
- Com relação ao volume de poros, observa-se que este parâmetro é maior para as amostras pulverizadas quando comparada aos resultados obtidos para as amostras apenas fragmentadas. A quantidade de poros menores que 170 nm, para amostras fragmentadas, foi de 0,4 %, 0,5 % e 0,9 %, respectivamente para as pelotas A, B e C. De modo geral, o volume de poros é muito pequeno quando comparado a outros materiais que apresentaram isotermas semelhantes. Porém, os estudos realizados por PENA *et. al.* (2006), em amostras de *pellet feed*, também apresentaram volume de

poro bem pequeno. O *pellet feed* é utilizado como matéria-prima para a fabricação de pelotas de minério de ferro.

- Através da pcinometria de mercúrio e hélio obteve-se as densidades volumétrica e verdadeira para os três tipos de pelotas. A porosidade total foi obtida pela diferença entre estes dois parâmetros, obtendo-se, respectivamente para as pelotas A, B e C a porosidade total “P” de 38 %, 34 % e 27 %.
- A técnica de microscopia quantitativa foi utilizada para determinação da porosidade observável em micrografias obtidas no MEV de amostras dos três tipos de pelotas fragmentadas. Através das imagens foi possível mensurar poros maiores do que 20.000 nm (20 μ m). A porosidade obtida para essa resolução para as pelotas A, B e C foram, respectivamente, de 28 %, 21 % e 13 %. Por diferença, a quantidade de poros entre 170 nm e 20.000 nm foi de 8 %, 12 % e 12 %, respectivamente.
- Os resultados de difratometria indicaram a presença de magnetita apenas na pelota C. A magnetita é o 1^o estágio da redução da hematita e ocorre a temperaturas elevadas. Portanto, a sua presença pode explicar a menor porosidade desta pelota decorrente de uma maior temperatura de processamento ou maior tempo a elevadas temperaturas desta pelota durante a fase de queima.
- A relação entre a porosidade total e maior que 20.000 nm e as propriedades metalúrgicas típicas foi semelhante ao observado na literatura por SHARMA *et. al.* (1992) e CHOMING *et. al.* (1985) para o Grau de Inchamento (GI) e para o Grau de Redução (GR). À medida que aumenta a porosidade aumenta-se também o Grau de Inchamento (GI) e o Grau de Redução (GR). A relação ente a porosidade e Resistência a Baixa Temperatura (LTD) foi inversa, ou seja, quanto maior a porosidade menor será a resistência a baixa temperatura das pelotas estudadas.
- Analisando separadamente para as três diferentes dimensões de porosidade caracterizadas observa-se comportamento semelhante ao da porosidade total para a fração de poros maior que 20.000 nm. Para a fração de poros entre 170 nm e 20.000 nm não foi possível afirmar se existe uma relação entre essa fração de porosidade e as propriedades metalúrgicas do material. Já para a fração de poros menor que 170 nm obteve-se uma relação inversa ao que foi obtido para relação entre porosidade total e as propriedades metalúrgicas típicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIYAMA, T., OHTA, H., TAKAHASHI, R., WASEDA, Y. AND YAGI, J. **Measurement and modeling of thermal conductivity for dense iron oxide and porous iron ore agglomerates in stepwise reduction.** ISIJ International, vol. 32 (1992), N° 7, p. 829 – 837.

BISWAS, A. K. **Principles of Blast Furnace Ironmaking.** Austrália: Cootha Publishing House, 1981. 528p.

CAMPOS, V. F. **Tecnologia da fabricação de ferro gusa em alto-forno.** Curso UFMG/Fundação Cristiano Ottoni, Belo horizonte, MG, Maio, 1984.

CHOMING, C., TAKAYUKI, M., TAKEAKI, M. AND YOCHI, O. **Reduction rate of iron oxide pellets with CO–H₂ gas mixtures.** Transactions ISIJ, Vol. 25 (1985), p. B330.

DeHOFF, R. T. **Engineering of microstructures.** Materials Research, v.2, n.3, p.111-126, Mar. 1999.

DINIZ, C. F., BALZUWEIT, K., MOHALLEM, N. D. S. **Alumina nanotubes: preparation and textural, structural and morphological characterization.** Journal of Nanoparticle Research, vol. 9 (2007), p. 293-300.

EXNER, H. E., WEINBRUCH, S., VANDERVOORT, G.F. **Scanning Electron Microscopy.** In: (Ed.). ASM Handbook, Vol. 9: Metallography and Microstructures. Materials Park: ASM International, 2004, p. 402-427.

GEERDES, M., TOXOPEUS, H., VAN DER VLIET, C. **Modern Blast Furnace Ironmaking.** Germany: Verlag Stahleisen GmbH, 2004. 118 p.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMAN, D.R. **Introduction to Ceramics**. New York: John Willey & Sons, 1976. 1032p.

LOWELL, S., SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity**. New York: Chapman and Hall, 2nd ed., 1984. 232p.

MOURÃO, J. M. **The growing importance of pelletizing for iron ore mining and iron production**. 3rd INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING AND 2nd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON IRON ORE, Set/2008, São Luiz, MA, Brasil. *Anais...* São Paulo: ABM, 2008. p. 428 – 439.

MOURÃO, M. B. **Introdução a Siderurgia**. São Paulo: ABM, 2007. Cap. 2. p. 21 – 54.

OMORI, Y.; NIHON, T.K. **Blast Furnace Phenomena and Modeling**. London: Elsevier, 1987. 631p.

PENA, E. Q., VIEIRA, C. B., SILVA, C. A., SILVA, F. G. **Aplicação do método de adsorção de nitrogênio para caracterização dos parâmetros de porosidade de pellet feed de minérios de ferro**. VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, Ouro Preto, MG, Brasil. *Anais...* São Paulo: ABM, 2006. p. 473 – 482.

PADILHA, A. F., FILHO, F.A. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo, 1985, Ed. Hemus Ltda.

PROCTOR, M.J., HAWKINS, J.R. AND SMITH J.D. **Reduction of iron ore pellets in CO-CO₂-H₂-H₂O mixtures**. *Ironmaking and steelmaking*, vol. 19 (1992), N^o 3, p. 194 – 200.

SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. **Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases**. *Cerâmica*, vol. 39 (1993). p. 11 – 16.

SARAVANAPAVAN, P., HENCH, L. L. **Mesoporous calcium silicate glasses. II. Textural characterisation.** Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 318 (2007), p. 14-23.

SHARMA, T., GUPTA R.C. AND PRAKASH B. **Effect of porosity on the swelling behaviour of iron ore pellets and briquettes.** ISIJ International, vol. 31 (1991), N° 3, p. 312 – 314.

SHARMA, T., GUPTA R.C. AND PRAKASH B.. **Effect of reduction rate on the swelling behaviour of iron ore pellets.** ISIJ International, vol. 32 (1992), N° 7, p. 812 – 818.

SHARMA, T., GUPTA R.C. AND PRAKASH B. **Swelling of iron ore pellets by statistical design of experiments.** ISIJ International, vol. 32 (1992), N° 12, p. 1268 – 1275.

SILVA, C. E. A. **Estudo dos fatores que influenciam a formação e a qualidade de pelotas cruas de minérios de ferro hematíticos.** IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, Set/2003, Ouro Preto, MG, Brasil. *Anais...* São Paulo: ABM, 2003. p. 654 – 663.

SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity..** Pure & Applied Chemistry (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), vol. 57 (1985), N° 4. p. 603 – 619.