

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**  
**E DE MATERIAIS**

**TRABALHO DE FORMATURA**

*CARACTERIZAÇÃO POR MEV E DIFRAÇÃO DE RAIO-X  
DE ALGUMAS MATÉRIAS-PRIMAS DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS  
E DE PELOTAS CURADAS À FRIO*

NOME: Emerson R. Takase

ORIENTADOR: Prof. Dr. Cyro Takano

SÃO PAULO - 1999

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço às seguintes pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho:

- ao Prof. Dr. Cyro Takano, orientador deste trabalho, pela sua paciência e profissionalismo, contribuindo para minha formação acadêmica e como pessoa.
- aos técnicos Márcia Ribeiro, Danilo Augusto de Almeida Filho, pelos auxílios na parte experimental.
- às bibliotecárias Clélia de L. B. Meguerditchian e Cláudia Fernanda de Lima pela ajuda prestada.
- ao Márcio "Bauru" Takizawa, irmão e amigo.

## **RESUMO**

Atualmente estão em andamento vários estudos sobre métodos alternativos na produção de ferro gusa, objetivando diminuição de custos de produção bem como amenizar a agressão ao meio ambiente. Um desses métodos aproveita a grande quantidade de finos de carvão (reductor) e de minério de Ferro, gerada das respectivas minerações, aglomerando-os na forma das chamadas pelotas auto-redutoras (PAR), que podem sofrer um pré-aquecimento (pelotas sinterizadas) ou não (pelotas curadas à frio).

Um dos pontos importantes nas pesquisas de pelotas curadas à frio é quanto a sua resistência mecânica: à frio (relativo ao manuseio, estocagem e empilhamento no forno) e à quente (relativo à pelota não se desintegrar (crepitação) bem como não inchar no decorrer do processo de redução).

O presente trabalho se situa no primeiro aspecto, isto é, caracterizar as morfologias e elementos químicos presentes em pelotas curadas à frio de várias composições através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da difração de Raio-X.

Inicialmente caracterizou-se duas matérias-primas: finos de minério de Ferro e de carvão (vegetal e mineral). Observou-se que as partículas de minério de Ferro e de carvão mineral apresentam formato bem irregular enquanto o carvão vegetal tem morfologia denominada em “colméia”. A análise por difração de Raio-X indicou impurezas de sílica, Cálcio e aluminatos no carvão vegetal e mineral.

A observação das pelotas foi dividida em três conjuntos de aumentos: 20 e 50 (aspecto geral); 100 (grau de aglomeração e compactação); 500 vezes (detalhes microestruturais).

Nas pelotas com boa resistência mecânica à frio verificou-se que há boa aglomeração das partículas (a despeito de certa porosidade); em particular, nas pelotas com altos teores de cimento Portland e misturas do mesmo cimento (teores acima de 4%) mais escória de alto-forno constatou-se a presença de uma microestrutura contínua e compacta. No entanto, em pelotas feitas com carvão vegetal, a baixa densidade deste contribuiu, provavelmente, para a diminuição da resistência.

Em pelotas com baixa resistência mecânica à frio observou-se exatamente o contrário, isto é, a presença de regiões sem ligações entre partículas (pobre em aglomerantes) e baixa compactação.

Porém, a correlação microestrutura x resistência mecânica não foi verificada em duas pelotas, ou seja, identificou-se regiões pobres e ricas em aglomerantes em cujas pelotas apresentavam alta e baixa resistência respectivamente. Além desta singularidade, pelotas de mesma composição resultaram em microestruturas bem diferenciadas. Tais fatos advém do processo de mistura dos componentes da pelota.

A análise por difração de Raio-X revelou a presença de impurezas de sílica, Cálcio, aluminatos e Fósforo.

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
-------------------	---

ÍNDICE DE TABELAS	iv
-------------------	----

## I. INTRODUÇÃO

I.1. Obtenção de ferro primário	01
I.2. Processo de auto-redução	02
I.3. Objetivos	04

## II. REVISÃO TEÓRICA

II.1. Métodos de caracterização	05
II.1.1. Amostragem	05
II.1.2. Peneiramento	06
II.1.3. Adsorção de gás	07
II.1.4. Picnometria	08
II.1.5. Porosímetro de Mercúrio	10
II.1.6. Microscopia óptica	12
II.1.7. Microscopia eletrônica	13
II.1.7.1. de varredura (SEM)	15
II.2. Caracterização das matérias-primas	16
II.3. Caracterização das pelotas auto-redutoras curadas à frio	24

## III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais	33
III.2. Métodos	33

IV.	<u>APRESENTAÇÃO DOS DADOS E DISCUSSÃO</u>	
IV.1.	Matérias-primas	34
IV.2.	Pelotas curadas à frio	45
V.	<u>CONCLUSÕES</u>	61
VI.	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Peneiras padronizadas <sup>(14)</sup>	06
Figura 2 – Esquema do equipamento BET <sup>(17)</sup>	07
Figura 3 – Dispositivo de enchimento de um típico porosímetro <sup>(19)</sup>	11
Figura 4 – Formas comuns de partículas <sup>(15)</sup>	14
Figura 5 – Exemplos de micrografias de MEV <sup>(15)</sup>	15
Figura 6 – Método por Dispersão de Energia <sup>(15)</sup>	16
Figura 7 – Curva acumulada e histograma de PAE-R2 <sup>(26)</sup>	17
Figura 8 – PAE-R2, nota-se o vazio no interior da partícula (aum. 160x) <sup>(27)</sup>	17
Figura 9 – PAE-R2, partícula com microestrutura dendrítica (aum. 200x) <sup>(28)</sup>	18
Figura 10 – PAE-R2, partícula esférica (aum. 1090x) <sup>(29)</sup>	18
Figura 11 – Análise por dispersão de energia (EDS) da região marcada na foto (1) <sup>(30)</sup>	19
Figura 12 – Espectro de difração de Raio-X: a) PAE-R1 b) PAE-R2 <sup>(31)</sup>	20
Figura 13 – Distribuição granulométrica do carvão vegetal cuja pelota apresentou melhora na resistência mecânica à frio <sup>(22)</sup>	21
Figura 14 – Evolução da resistência à compressão à frio de pelotas com o tempo de cura <sup>(22)</sup>	22
Figura 15 – Análise granulométrica da lama <sup>(34)</sup>	23
Figura 16 – Análise por dispersão de energia (EDS) da lama <sup>(34)</sup>	23
Figura 17 – Máquina Dieter Universal <sup>(5)</sup>	24
Figura 18 – Micrografia de PAR- microestrutura cúbica de cristais de carbonato de Cálcio (aum. 2000x) <sup>(32)</sup>	26
Figura 19 – Micrografia de PAR- microestrutura cúbica de cristais de carbonato de Cálcio (aum. 10000x) <sup>(32)</sup>	26
Figura 20 – Micrografia de PAR- microestrutura prismática, provável Etringita (aum. 2000x) <sup>(32)</sup>	27
Figura 21 – Micrografia de PAR- microestrutura prismática, provável Etringita (aum. 20000x) <sup>(32)</sup>	27
Figura 22 – Micrografia de PAR- microestrutura em gel entrelaçado, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 2000x) <sup>(32)</sup>	28
Figura 23 – Micrografia de PAR- microestrutura em gel entrelaçado, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 15000x) <sup>(32)</sup>	28

Figura 24 – Micrografia de PAR- microestrutura em gel denso, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 2000x) <sup>(32)</sup>	29
Figura 25 – Micrografia de PAR- microestrutura em gel denso, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 20000x) <sup>(32)</sup>	29
Figura 26 – Micrografia de PAR- microestrutura em gel somente, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 10000x) <sup>(32)</sup>	30
Figura 27 – EDS mostrando picos predominantes de Cálcio e Silício, correspondendo respectivamente ao carbonato de Cálcio e à sílica <sup>(33)</sup>	31
Figura 28 – EDS mostrando pico predominante de Cálcio, correspondendo ao carbonato de Cálcio <sup>(33)</sup>	32
Figura 29 – Micrografia de carvão mineral (aum. 101x). Fixação: embutimento	36
Figura 30 – Micrografia de carvão mineral (aum. 51,6x). Fixação: fita adesiva	36
Figura 31 – Micrografia de carvão mineral (aum. 516x). Fixação: fita adesiva	37
Figura 32 – EDS da fig. 31, mostrando picos de Silício e de Cálcio, correspondendo à impurezas de sílica e de carbonato de Cálcio respectivamente	37
Figura 33 – Micrografia de carvão vegetal (aum. 100x). Fixação: embutimento	38
Figura 34 – Micrografia de carvão vegetal (aum. 251x), cuja morfologia é denominada em colméia. Fixação: fita adesiva	38
Figura 35 – Micrografia de carvão vegetal (aum. 485x) com a mesma morfologia da partícula anterior. Fixação: fita adesiva	39
Figura 36 – EDS da fig. 35, mostrando impurezas de sílica (Si), aluminatos (Al) e de carbonato de Cálcio (Ca)	40
Figura 37 – Micrografia de minério de Ferro (aum. 31,8x). Fixação: embutimento	41
Figura 38 – Micrografia de minério de Ferro (aum. 511x). Fixação: embutimento	41
Figura 39 – Micrografia de minério de Ferro (aum. 109x). Fixação: fita adesiva	42
Figura 40 – Micrografia de cimento ARI (aum. 111x). Fixação: embutimento	43
Figura 41 – Micrografia de EAF (aum. 120x). Fixação: fita adesiva	43
Figura 42 – Micrografia de EAF (aum. 501x). Fixação: fita adesiva	44



Figura 43 – EDS da fig. 42, mostrando a presença de compostos à base de Silício, Cálcio e de Fósforo	44
Figura 44 – Micrografia de PAR-IV (aum. 40,9x)	47
Figura 45 – Micrografia de PAR-VI (aum. 26,0x)	47
Figura 46 – Micrografia de PAR-base laboratorial (aum. 126x)	48
Figura 47 – Micrografia de PAR-base laboratorial (aum. 123x)	48
Figura 48 – Micrografia de PAR-base industrial (aum. 104x)	49
Figura 49 – Micrografia de PAR-IV (aum. 102x)	50
Figura 50 – Micrografia de PAR-IV (aum. 112x)	50
Figura 51 – Micrografia de PAR-VI (aum. 104x)	51
Figura 52 – Micrografia de PAR-VI (aum. 100x)	51
Figura 53 – Micrografia de PAR-XXI (aum. 101x)	52
Figura 54 – Micrografia de PAR-XXIV (aum. 118x)	52
Figura 55 – Micrografia de PAR-XXV (aum. 108x)	53
Figura 56 – Micrografia de PAR-XXVII (aum. 250x)	53
Figura 57 – Micrografia de PAR-base laboratorial (aum. 518x)	54
Figura 58 – Micrografia de PAR-base industrial (aum. 427x)	54
Figura 59 – EDS da Figura 58, mostrando picos de minério de Ferro e Impurezas de sílica, de compostos de Cálcio e de aluminatos	55
Figura 60 – Micrografia de PAR-1.1 (aum. 513x)	56
Figura 61 – Micrografia de PAR-I (aum. 512x)	56
Figura 62 – Micrografia de PAR-II (aum. 513x)	57
Figura 63 – Micrografia de PAR-IV (aum. 502x)	57
Figura 64 – Micrografia de PAR-VI (aum. 501x)	58
Figura 65 – Micrografia de PAR-XXIV (aum. 518x)	58
Figura 66 – EDS da fig. 65, mostrando picos de minério de Ferro (Fe) e Impurezas de sílica (Si) e de compostos de Cálcio (Ca)	59
Figura 67 – Micrografia de PAR-XXV (aum. 511x)	60
Figura 68 – Micrografia de PAR-XXVII (aum. 495x)	60

## **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Propostas de caracterização de material particulado	05
Tabela 2 – Nomenclatura de peneiras segundo ASTM E11 <sup>(14)</sup>	07
Tabela 3 – Técnicas de micro-análise <sup>(10)</sup>	14
Tabela 4 – Composições químicas das matérias-primas (%-base seca) <sup>(22)</sup>	21
Tabela 5 – Distribuição granulométrica das matérias-primas (% retida) <sup>(24)</sup>	24
Tabela 6 – Composições químicas das matérias-primas (%-base seca) <sup>(25)</sup>	25
Tabela 7 – Correlação entre o teor de cimento, microestrutura e a resistência mecânica à frio em pelotas auto-redutoras	25
Tabela 8 – Resultado quantitativo do EDS da fig. 27 <sup>(37)</sup>	31
Tabela 9 – Resultado quantitativo do EDS da fig. 28 <sup>(37)</sup>	32
Tabela 10 – Composição de pelotas (% em peso) e resistência mecânica à frio (R. FRIO em Newton/pelota)	45

## **I. INTRODUÇÃO**

### **I.1. Obtenção de ferro primário**

Atualmente na siderurgia mundial, o desenvolvimento tecnológico atingiu tal nível que a produção de ferro primário (da ordem de cem milhões de toneladas por ano) se dá essencialmente através das chamadas usinas integradas (alto-forno, coqueria e sinterização), constituindo 60% da produção mundial, e 40% pelas usinas semi-integradas (fornos elétricos à arco). As primeiras usam como matéria-prima básica o coque e o minério de Ferro, já as segundas se utilizam de sucata e os produtos pré-reduzidos (*Direct Reduced Iron* – DRI ou *Hot Briquetted Iron* – HBI).

À despeito do conhecimento tecnológico adquirido e aplicado, as usinas integradas já operam quase com 100% da capacidade instalada (com garantias de continuar produzindo por um bom tempo – pelo menos mais 10 anos no caso do Japão) e têm como principal elemento redutor o carvão coqueificável.

Em contra-partida, a demanda por ferro primário tende a crescer para o próximo século, tornando necessária a aplicação de investimentos na ampliação das usinas existentes e/ou construção de novas, bem como haverá a necessidade por maiores quantidades de matérias-primas.

No entanto, estes dois pontos constituem fatores fundamentais, pois:

- o investimento num alto-forno e/ou sua ampliação é muito elevado, o que compromete a competitividade futura
- as reservas de carvão coqueificável são limitadas, restritas a alguns países, além de seu beneficiamento ser visivelmente danoso ao meio ambiente

Num mundo onde se objetiva vantagens econômicas – preços competitivos – através da redução de custos (de investimentos e de operação), atreladas à não agressão ambiental (processos limpos e ecológicos), o atual modo tradicional de se produzir ferro primário é posto em xeque. Neste caso, as usinas semi-integradas se encontram numa posição favorável, pois se utilizam da energia elétrica e da sucata (reciclagem do que já existe).

Tais aspectos fomentaram o início de pesquisas de métodos alternativos, os chamados métodos de redução direta (que se utiliza da sucata), redução-fusão

e a auto-redução (que consistem na obtenção de ferro via redutor sólido e/ou gasoso, havendo ou não a fusão do produto, além do que as matérias-primas utilizadas são eminentemente finos gerados das respectivas minerações).

## **1.2. Processo de auto-redução**

Destacam-se dois processos de auto-redução: o chamado TECNORED (desenvolvido pelo grupos CAEMIS e LOGOS) que se baseia no *forno de auto-redução* (FAR) e o chamado FASTMET.

O primeiro processo se baseia num forno especial, tipo cuba, em que há três regiões distintas: superior (onde há a alimentação das pelotas e o pré-aquecimento); redução (onde ocorre injeção de ar frio para a combustão de CO, proveniente da região inferior, que é fonte de energia térmica para as reações endotérmicas de redução); inferior (injeção do combustível sólido e ar quente, havendo a separação metal líquido/escória).<sup>(12)</sup>

O segundo processo é similar ao TECNORED, sendo a redução feita num forno circular de esteira onde são alimentadas duas a três camadas de pelotas auto-redutoras. O produto obtido é um pré-reduzido briquetado à quente (HBI).<sup>(28)</sup>

### **1.2.1. Pelotas auto-redutoras**

Este método prevê o uso de pelotas de finos de minérios de ferro e de finos de alguma fonte de carbono (não necessariamente mineral) com ou sem aglomerantes e aditivos.

As vantagens oferecidas são<sup>(1)</sup>:

- uso de diversas fontes de ferro (finos de minério, resíduos de aciarias, resíduos de piritosos ustulados)
- uso de diversas fontes de carbono (carvão vegetal/mineral, biomassa ou coque)
- melhor aproveitamento dos finos gerados da mineração e reciclagem de finos de aciarias
- devido ao íntimo contato entre as partículas, pode-se prever um menor consumo de redutor e uma maior velocidade do processo em relação aos métodos tradicionais, otimizando a produção

- uso de equipamentos de menor porte (em relação ao tradicional), bem como o produto pode ser tratado imediatamente após o processo ou servir de matéria-prima para as usinas semi-integradas

No Brasil constata-se que:

- as reservas de carvão coqueificáveis são baixíssimas, sendo a sua quase totalidade proveniente da importação
- há grande potencial para a produção de carvão vegetal
- há grande produção de finos de minérios
- é alta a demanda por ferro e aço

Percebe-se que o Brasil tem todos os quesitos para tentar dominar a tecnologia de auto-redução por pelotas.

Tanto que, o estudo sobre pelotas auto-redutoras teve início na década de 60 com um trabalho conjunto entre o Departamento de Engenharia Metalúrgica e o IPT na parte de aglomeração de finos (processo de pelletização), destacando-se o Prof. Carlos Dias Brosch, considerado o idealizador. Entre os anos de 64 à 70 este pesquisador continuou seus trabalhos juntamente com TAKANO<sup>(2)</sup> e SILVA<sup>(3)</sup> com pelotas auto-redutoras.

Desde então surgiram dois problemas fundamentais: a resistência da pelota à degradação à frio e à quente.

A resistência à frio está relacionada ao manuseio, transporte, estocagem e empilhamento no forno de redução. A cura da pelota (estudada por TAKANO<sup>(4)</sup>), após formada, não poderia ser feita via sinterização, pois as elevadas temperaturas da operação consumiriam o elemento redutor, surgindo a necessidade do uso de aglomerantes para a efetiva união das partículas à temperatura ambiente.

A resistência à quente está relacionada ao comportamento da pelota durante o processo de redução propriamente dito, que ocorre em elevadas temperaturas.

Destes aspectos, temos os trabalhos de MARCHEZE<sup>(5)</sup> e MANTOVANI<sup>(6)</sup>.

Com relação ao processo em si, de como se efetua a redução em pelotas auto-redutoras, há o trabalho sobre a cinética da redução de MOURÃO<sup>(1)</sup>.

No final da década de 80 houve um estudo conclusivo denominado "Projeto 459" do Prof. Wainer (EPUSP) e do Prof. Dr. Pinheiro (C.V.R.D.). Neste projeto

obteve-se uma pelota com boas características mecânicas à frio e à quente, além de um bom grau de redução.<sup>(7)</sup>

No entanto, no decorrer dos trabalhos, aparecem dois fenômenos degradativos nas pelotas em trabalho: o inchamento catastrófico (já observado por MOURÃO<sup>(1)</sup>) e a crepitação (estudado por MARCHEZE<sup>(5)</sup>), fomentando mais ainda as pesquisas no Departamento.

O inchamento consiste no significativo crescimento da pelota, provocando o esboroamento da mesma, e é atribuído ao crescimento de ferrita acicular durante o processo de redução.

A crepitação é ocasionada pela evolução de gases no interior da pelota durante o processo de redução, o que gera alta pressão interna até que haja a desintegração da mesma.

Já NASCIMENTO<sup>(7)</sup> e MANTOVANI<sup>(8)</sup> concentraram esforços para o aspecto microestrutural das pelotas auto-redutoras. O primeiro enfocando todas as etapas da redução e o segundo a influência do uso de resíduos de aciaria na confecção das pelotas e seu posterior comportamento.

### **I.3. Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo (servindo como mais uma coletânea de dados às pesquisas em andamento no Departamento) a caracterização microestrutural e química:

- das matérias-primas (carvão mineral/vegetal e finos de minério de ferro) na produção dos vários tipos de pelotas auto-redutoras
- de pelotas curadas à frio

## **II. REVISÃO TEÓRICA**

### **II.1. Métodos de caracterização**

Um material particulado pode ser descrito ou caracterizado segundo vários itens, como por exemplo o tamanho, composição química e microestrutura. Cada característica do material terá maior ou menor importância de acordo com as necessidades próprias que a respectiva aplicação requer. Sendo assim, os finos podem ser caracterizados basicamente por:

- distribuição granulométrica
- tamanho
- forma
- área superficial
- densidade real
- porosidade
- composição química
- microestrutura

A tabela a seguir mostra 4 propostas de caracterização:

<b>"AUTOR"</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>APLICAÇÃO DE ÊNFASE</b>
Metals Handbook <sup>(14)</sup>	DG, T, F, CQ, AS, DR, P, PE	Metalurgia do Pó
Terence Allen <sup>(20)</sup>	CG, T, F, AS, P	Geral
Vicente Chiaverini <sup>(21)</sup>	DG, T, F, CQ, AS, DA, ESC, ME, CO, RV	Metalurgia do Pó
Jaroslav <sup>(9)</sup>	DG, AS, ME, MO, CQ	Pelotização de finos de minérios

**Tabela 1:** DG- distribuição granulométrica; T- tamanho; F- forma; CQ- composição química; AS- área superficial; DR- densidade real; DA- densidade aparente; P- porosidade; MO- molhabilidade; ESC- escoabilidade; ME- microestrutura; CO- compressibilidade; RV- resistência à verde; PE- permeabilidade

#### **II.1.1. Amostragem**

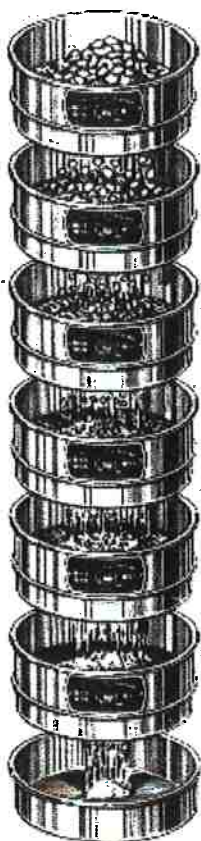
Antes de qualquer operação de caracterização deve-se tomar cuidado com a amostra que será retirada para a análise, pois ela fornecerá medidas que são representativas da fonte. Assim, por exemplo, em materiais empilhados ou estocados, devido à própria operação, podem estar com certo grau de

segregação, isto é, dependendo do local que se retira a amostra, os resultados serão diferentes<sup>(20)</sup>.

Para tanto, torna-se necessária uma boa escolha do local a ser retirada a amostra, que é, em geral, do interior da pilha (ou do recipiente de estoque). Uma vez feito isso, faz-se o chamado quarteamento<sup>(20)</sup>:

- faz-se uma pilha da amostra
- achatamento do topo e separação em 4 setores
- dois quadrantes opostos entre si são descartados, os restantes misturados
- repetição da operação até que se tenha uma pequena amostra para a análise

### II.1.2. Peneiramento<sup>(14)</sup>



Este é um dos métodos mais práticos e mais usados para se determinar a composição granulométrica e o tamanho do particulado.

Consiste em peneirar a amostra em peneiras padronizadas, colocadas uma em cima da outra (fig.1)<sup>(14)</sup>, em ordem decrescente de tamanho de abertura. O tamanho da abertura é medido em "mesh" (número de arames por polegada).

A agitação do conjunto de peneiras pode se dar por rotação, ou mais comumente, por agitação mecânica, que deve durar pelo menos 15 min, segundo a norma ASTM B214.

A fração remanescente do pó de cada peneira é pesada e relatada como porcentagem retida ou passada.

Esta técnica é conveniente para pós de tamanho entre 5 e 800  $\mu\text{m}$ .

Fig. 1



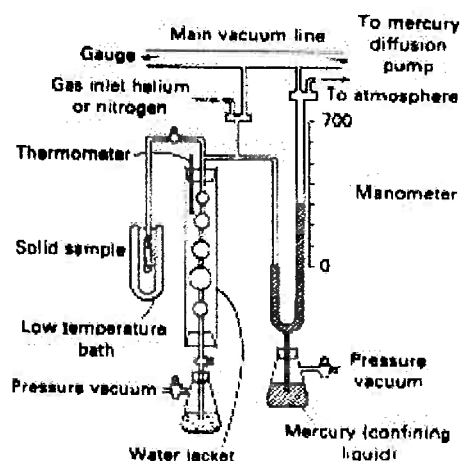
Segundo a ASTM E11, temos<sup>(14)</sup>:

NÚMERO DA PENEIRA	ABERTURA (μm)
30	600
40	425
50	300
60	250
80	180
100	150
140	106
200	75
230	63
325	45

Tabela 2 : Nomenclatura de peneiras segundo ASTM E11

### II.1.3. Adsorção de gás<sup>(20)</sup>

Este método é conhecido como BET (Brunauer-Emmet-Teller) que determina a área superficial em função da quantidade de gás que é adsorvida na superfície do particulado.



Para tanto, mede-se tal quantidade e deve-se saber de antemão qual a área que uma molécula do gás usado ocupa. Em geral é usado o nitrogênio ( $N_2$ ) pois esse valor é de  $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ .

Através de um gráfico —chamado isoterma de adsorção—  $V$ (volume adsorvido) x  $P/P_0$ (pressão relativa —  $P_0$  é a pressão de vapor do gás) obtém-se

Fig.2: Esquema do equipamento BET<sup>(17)</sup> o volume ( $V_m$ ) de gás adsorvido que cobre uma superfície com uma camada de moléculas, cujo valor corresponde ao ponto de inflexão da isoterma de adsorção.

Conhecido  $V_m$  e a massa da partícula, utiliza-se a seguinte relação para se obter a área superficial:

$$S_w = N \cdot \sigma \cdot V_m / M_v \quad (20)$$

em que:  $S_w$  – massa específica superficial

$N$  – constante de Avogadro

$\sigma$  - área ocupada por uma molécula adsorvida

$M_v$  - volume molar do gás

No caso de se usar  $N_2$  :

$$\sigma = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2, M_v = 22410 \text{ cm}^3 \Rightarrow S_w = 4,35 \times V_m (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$$

Um método analítico proposto por BET é a chamada equação de BET, que é uma descrição da isoterma:

$$P / V(P_0 - P) = 1 / V_m c + (c-1)P / V_m c P_0$$

em que  $c$ - constante que depende do gás usado

Esta equação descreve vários tipos diferentes de isotermas e pressupõe a possibilidade da existência de mais de uma camada adsorvida.

#### II.1.4. Picnometria<sup>(18, 20)</sup>

Método usado para a determinação da densidade real de materiais porosos ou particulados, baseando-se no princípio (de Arquimedes) do deslocamento do líquido pelo material analisado.

Pode-se usar para a medição um líquido ou um gás.

No caso de ser um líquido, este deve ser incompressível, capaz de penetrar em poros e cavidades, bem como não reagir com a superfície da partícula, do contrário a medida não corresponderá à realidade.

Segundo a norma NBR-9745/87 deve-se adotar o seguinte procedimento<sup>(5)</sup>:

- determinar a massa do picnômetro com capacidade para 100 mL com tampa, limpo e seco ( $m_a$ )
- transferir 10g de amostra para o picnômetro

- tampar e determinar a massa ( $m_b$ )
- adicionar água destilada ou deionizada até o nível médio do picnômetro
- agitar e aquecer a mistura à ebulição branda por 1 hora, cuidando para evitar a projeção de material
- esfriar à temperatura ambiente
- completar o volume com água (na mesma temperatura da água do picnômetro) de modo que, ao colocar a tampa, haja um pequeno transbordamento pelo capilar
- remover o excesso de água com papel absorvente e enxugar bem a superfície externa do picnômetro
- pesar o picnômetro ( $m_c$ )
- lavar o picnômetro, completar com água até pequeno transbordamento pelo capilar, secar e pesar ( $m_d$ )
- densidade real:

$$d_{\text{real}} = (m_b - m_a) / [(m_b - m_a) + (m_d - m_c)]$$

Já o gás é normalmente mais empregado, sendo o volume deslocado obtido indiretamente pela relação  $P \times V$  do gás sob condições controladas. Assim, como o líquido, é necessário que o gás picnométrico seja de alta pureza, seco, inerte e que não adsorva à superfície do particulado. O mais recomendado é o Hélio (He), pois pode penetrar em poros tão pequenos quanto 1 Angstrom e se comporta como gás ideal.

O sistema a gás é “zerado”, isto é, colocado em equilíbrio com o ambiente em pressão e temperatura, quando então a célula da amostra e o volume de referência são isolados um do outro por válvulas.

A célula da amostra pode ser descrita por  $PV = nRT$  (i); e a célula de referência (índice R) por  $PV_R = n_R RT$  (ii).

Uma amostra de volume  $V_s$  é colocada na célula de amostragem, então:

$$P(V - V_s) = n_1 RT \text{ (iii)}$$

$n_1$  – número de moles de gás que ocupa o volume remanescente

O sistema então é pressurizado a 100 KPa acima da pressão ambiente:

$$P_2(V-V_S)=n_2RT \text{ (iv)}$$

$n_2$  – número de moles de gás que ocupa o volume remanescente em  $P_2$

A válvula é aberta conectando a célula da amostra com a célula de referência, ocorrendo a queda de pressão ,para o equilíbrio, para  $P_3$ :

$$P_3(V-V_S)+ P_3V_R=n_2RT+n_RRT \text{ (v)};$$

De (ii) e de (iv):

$$V_S=V+(V_R / 1-(P_2/P_3));$$

Assim:

$$d_{\text{real}}=(\text{massa da partícula}) / V_S$$

#### II.1.5. Porosímetro de Mercúrio<sup>(19, 20)</sup>

Este método permite medir o volume de poros e a distribuição do tamanho de poros interconectados numa faixa de 500 à 0.003  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Consiste em se medir o volume de mercúrio (Hg) absorvido pelos poros em função da pressão aplicada ao Hg.

A equação básica usada é de Washburn, para o comportamento de líquidos em capilares:

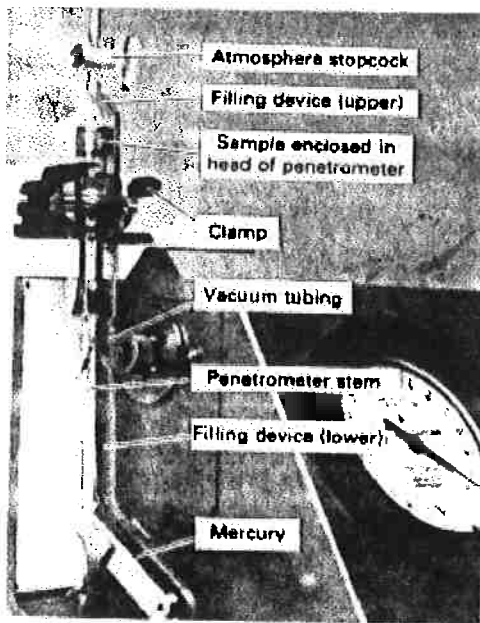
$$P = -4\gamma\cos(\theta) / D;$$

em que: P- pressão absoluta para forçar o Hg passar por um poro de diâmetro D

$\gamma$ - tensão superficial do Hg

$\theta$ - ângulo de contato Hg/material

Fig.3: Dispositivo de enchimento de um típico porosímetro<sup>(19)</sup>



O Hg é usado pois sua molhabilidade é restrita (o ângulo de contato é  $180^\circ < \theta < 90^\circ$ ).

O porosímetro é basicamente formado por:

- dispositivo de enchimento de Hg
- penetrômetro, envolvido por um tubo de vidro com haste capilar graduada em  $\text{cm}^3$  (ver Fig.3)

Colocada a amostra no topo do penetrômetro, faz-se o vácuo e enche-se o conjunto com Hg até que a amostra seja totalmente encoberta.

O volume de grandes poros (de 100 a 17  $\mu\text{m}$ ) é medido pela variação volumétrica do Hg na haste capilar, o que é consequência do aumento da pressão do estado à vácuo para a pressão atmosférica.

Feito isso, o penetrômetro é transferido a uma câmara hipobárica. O volume de pequenos poros é medido pela variação de volume do Hg de atmosférico à pressão limite do instrumento. E esta elevação da pressão pode ser feita do modo dinâmico (aumento contínuo) ou do modo estático (aumento em etapas – manualmente).

Da equação de Washburn é possível estimar que a pressão de 410 Mpa corresponde ao poro de diâmetro de 0.003  $\mu\text{m}$ , e para uma pressão de 3.5 Kpa corresponde a um diâmetro maior que 426  $\mu\text{m}$ .

O volume total de poros medidos corresponde à leitura do penetrômetro na haste capilar graduada.

Como fonte de erros de medidas, temos as seguintes causas<sup>(20)</sup>:

- os poros não são normalmente circulares
- existência de poros interconectados
- a tensão superficial do Hg não é constante
- o ângulo de contato não é constante, sendo afetado pela rugosidade
- existência de ar residual aumenta a pressão
- degradação do poro na operação de intrusão do penetrômetro

- diferença no tempo de operação(modos dinâmico x modo estático)

Apesar dos itens acima, o porosímetro de Mercúrio é importante ferramenta para se estimar a porosidade do material, bem como para o estudo da estrutura interna dos sólidos.

#### II.1.6. Microscopia óptica<sup>(20)</sup>

A microscopia óptica trabalha com partículas de diâmetro entre 100 à 0,5  $\mu\text{m}$ , sendo que, abaixo deste valor, os efeitos de difração são acentuados, prejudicando a observação.

Além disso, há duas limitações significativas ao método.

Uma é o restrito campo de visão, tornando inadequada a caracterização quanto ao tamanho e à composição granulométrica do material.

A outra é a pequena profundidade de campo, ou seja, é necessário que a amostra seja preparada em plano, impedindo sua visualização em três dimensões.

No entanto, mesmo assim, é possível realizar uma caracterização qualitativa e até, aproveitando a planicidade, realizar uma caracterização quantitativa quanto à forma do particulado, dispondo-se da técnica de “fatores de forma”, baseada em medidas de comprimento, largura e perímetro.

A preparação das amostras pode ser de duas maneiras:

##### a) embutimento

A amostra é fixada numa resina de cura à frio e posteriormente lixada e polida

##### b) lâminas

As lâminas devem ser preparadas tomando-se o cuidado para que não haja segregação e/ou aglomeração do material, de forma que a técnica varia em função do tipo de pó, tamanho e composição granulométrica.

Há basicamente três meios de preparação:

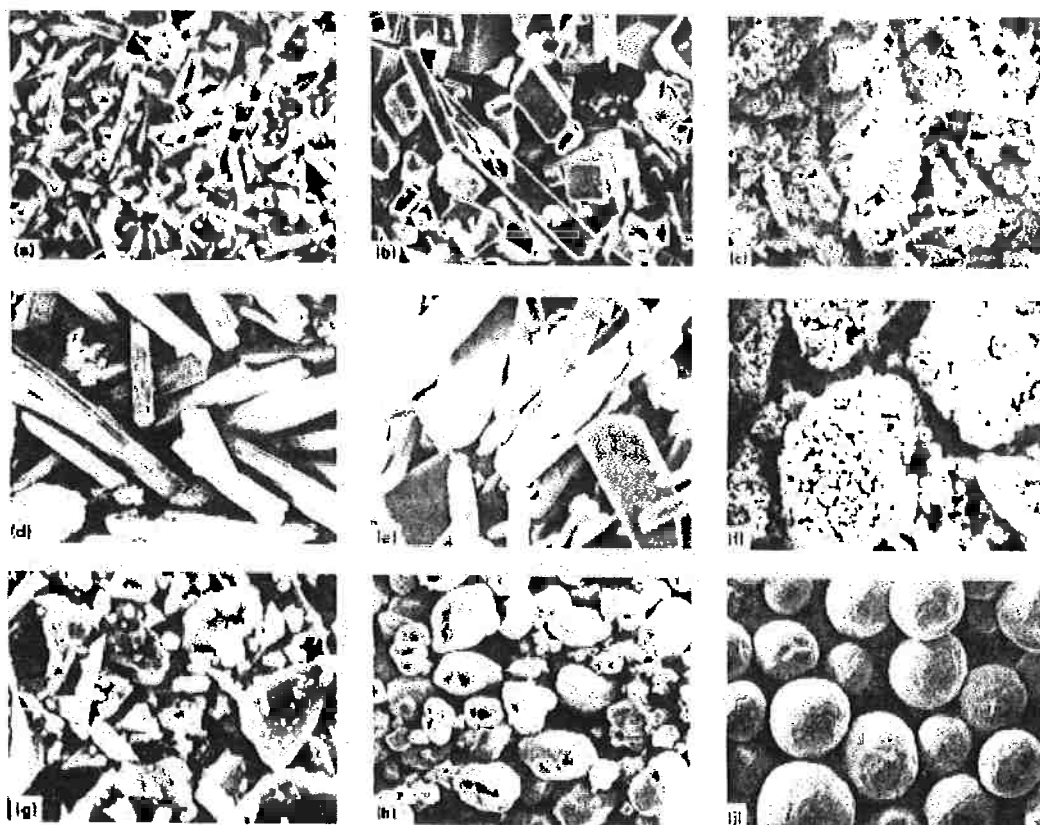
- à seco: se o pó tem bom escoamento, basta a simples deposição (seco) sobre a lâmina

- dispersão por fluidos: consiste em colocar uma quantidade da amostra sobre uma gota de óleo ou glicerol que está posta na lâmina, e em seguida coloca-se a sobre-lâmina em cima da gota
- lâminas permanentes: uma pequena quantidade da amostra é misturada num becker junto com uma solução de colóide butyl-acetato(1~2%), formando uma solução de 2 à 3 mL. Uma gota desta é posta à superfície de água destilada. Há o espalhamento da gota e, ao evaporar o solvente, se formará um fino filme, que então é colocado na lâmina e seco

#### II.1.7. Microscopia eletrônica

Neste método de microanálise utiliza-se o bombardeio de um feixe de elétrons sobre a amostra com duas finalidades básicas<sup>(10)</sup>:

- fonte luminosa- obtêm-se a imagem do material, determinado sua forma (ver Fig. 4), tamanho e o aspecto superficial (chegando a alcançar uma resolução de 10 nm –MEV e até 100 nm – MET)
- fonte de informações- através dos elétrons secundários ou raio-X que são emitidos pela amostra, determina-se a sua composição química



**Fig. 4:** Formas comuns de partículas<sup>(10)</sup>: a) acicular b) angular c) dendrítica d) fibrosa e) em flocos f) granular g) irregular h) nodular i) esférica

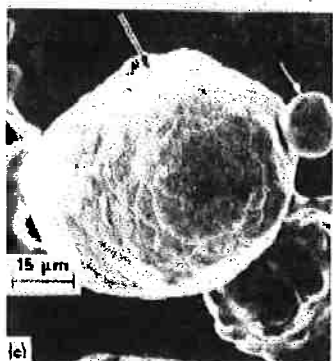
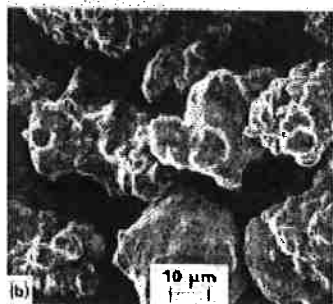
TÉCNICA	ABREVIÇÃO	PRINCIPAL USO
<i>Microscópio eletrônico</i>	MEV  MET STEM	Estrutura superficial, tamanho, forma da partícula  Estrutura interna e cristalografia da partícula
Varredura		
Transmissão	EDS  WDS  XRD	Geralmente em partículas ou agregados de número atômico em torno de 20  Identificação do composto por um agregado de partículas
Varredura/transmissão		
<i>Espectroscopia eletrônica por Raio-X</i>		
Dispersão de energia		
Dispersão de compr. Onda	XPS, ESCA	Composição superficial de um agregado de partículas
Difração		
<i>Espectroscopia fotoeletrônica</i>	XPS, ESCA	Composição superficial de um agregado de partículas
Raio-X excitado		

**Tabela 3:** Técnicas de micro-análise<sup>(10)</sup>



### II.1.7.1. de varredura (MEV)

Fig. 5: a) liga de Co b) aço baixo C  
c) Cobre <sup>(15)</sup>



Através deste instrumento é possível ter grande profundidade de campo, isto é, a imagem observada da amostra está em três dimensões. Isto se deve ao fluxo de elétrons que emergem da amostra (os elétrons secundários) formando a imagem como uma fotografia. Para tanto, é necessário que a amostra seja condutora elétrica, caso contrário é preciso realizar a operação de revestimento de um finíssimo filme de ouro ou de platina, através da aspersão destes na forma de plasma.

Além dessa visualização, há a possibilidade de se conhecer a composição química do material. Os microscópios eletrônicos são dotados de microssondas que captam a energia associada aos elétrons emitidos, bem como o Raio-X emitido da amostra.

Ao ocorrer o bombardeio do feixe de elétrons-fonte ocorre, se este tiver energia suficiente, o desprendimento do elétron da molécula da amostra, produzindo uma lacuna. Caso esta esteja numa camada eletrônica interior, haverá um rearranjo dos elétrons da camada externa no sentido de preencher o vazio. Assim ocorre o decaimento energético destes elétrons, liberando a energia em excesso na forma de um fóton (Raio-X fluorescente) ou como outro elétron se a energia for suficiente para ser emitido.

Exatamente pelo Raio-X, que é característico de cada espécie química, temos a informação quanto à composição química da amostra. Esta é a chamada análise química por difração de Raio-X.

Já pela energia do elétron emitido, que é característico de cada elemento químico, tem-se a informação quanto aos elementos químicos presentes na amostra. Esta é a chamada análise química por dispersão de energia (EDS).

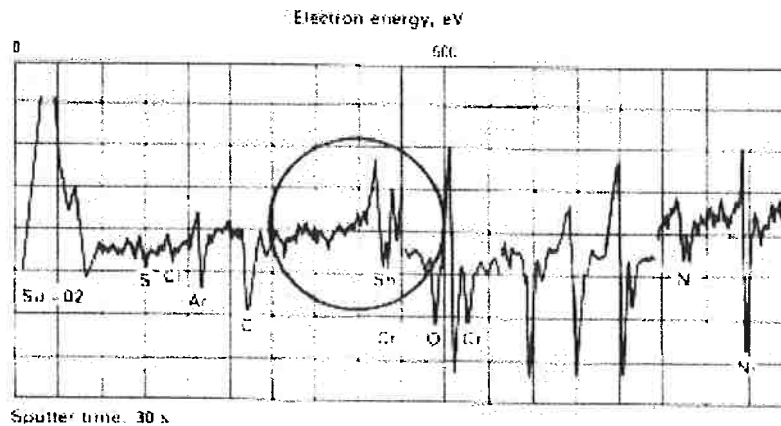


Fig. 6: Método por Dispersão de Energia<sup>(1b)</sup>

## II.2. Caracterização das matérias-primas

A caracterização das matérias-primas de pelotas auto-redutoras tem como principal finalidade a obtenção de pelotas com satisfatória resistência à frio e um bom desempenho em trabalho à quente. Para tanto, os principais pontos a serem observados no material particulado são<sup>(9)</sup>:

- composição granulométrica- em geral partículas menores que 0,04 mm devem estar presentes em pelo menos 60% em peso na mistura de pelotização, pois isto contribui para a resistência à verde da pelota
- área superficial específica- é indicativa da forma da partícula e está intimamente ligada à granulometria
- molhabilidade- material com boa molhabilidade combinada à tensão superficial do líquido adicionado à pelotização resulta em boa resistência à verde
- composição mineralógica- este fator terá maior influência no processo da auto-redução em si

Um bom exemplo da caracterização de finos é o trabalho de MANTOVANI<sup>(8)</sup>, em que há a correlação das características de poeiras de aciarias elétricas (PAE) com as respectivas pelotas auto-redutoras feitas.

Com relação à granulometria observou-se a seguinte distribuição, cujo tamanho médio de partícula é de 4,38  $\mu\text{m}$ , de PAE-R2<sup>(26)</sup> (material proveniente de um processo de recirculação da usina VIBASA):

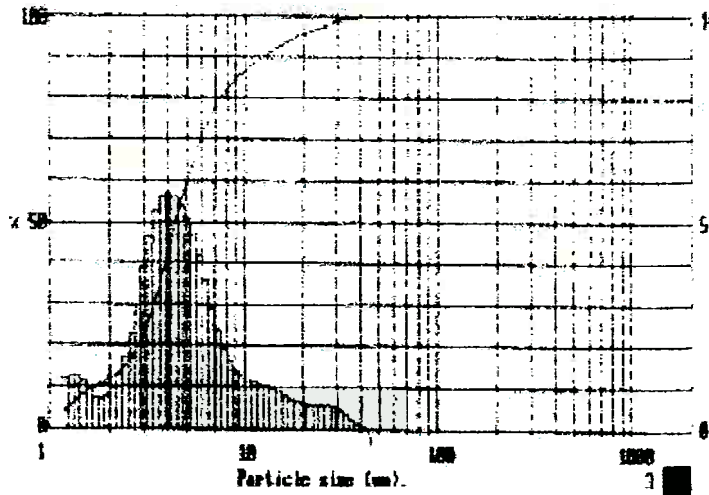


Fig. 7: Curva acumulada e histograma de PAE-R2 <sup>(26)</sup>

Através da microscopia ótica observou-se, além da forma esférica, a existência de vazio interior à partícula:



Fig. 8: PAE-R2, nota-se o vazio no interior da partícula (aum. 160x) <sup>(27)</sup>

E a presença de microestrutura dendrítica:

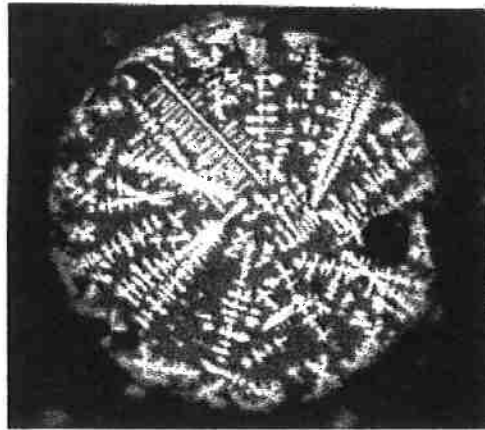


Fig. 9: PAE-R2, partícula com microestrutura dendrítica (aum. 200x)<sup>(28)</sup>

Do MEV pode-se ver nitidamente a forma esférica da PAE:

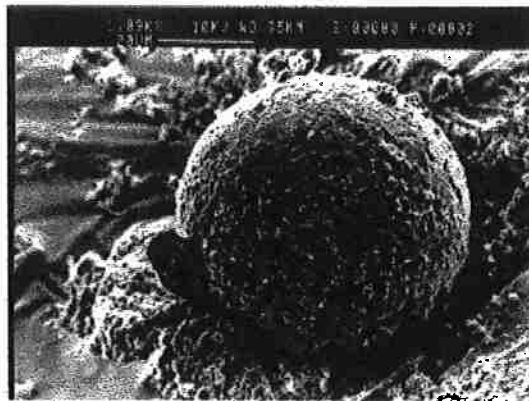


Fig. 10: PAE-R2, partícula esférica (aum. 1090x )<sup>(29)</sup>

Do MEV, foto obtida com elétrons retroespalhados, com número indicando onde foi feita a análise por dispersão de energia<sup>(30)</sup>:

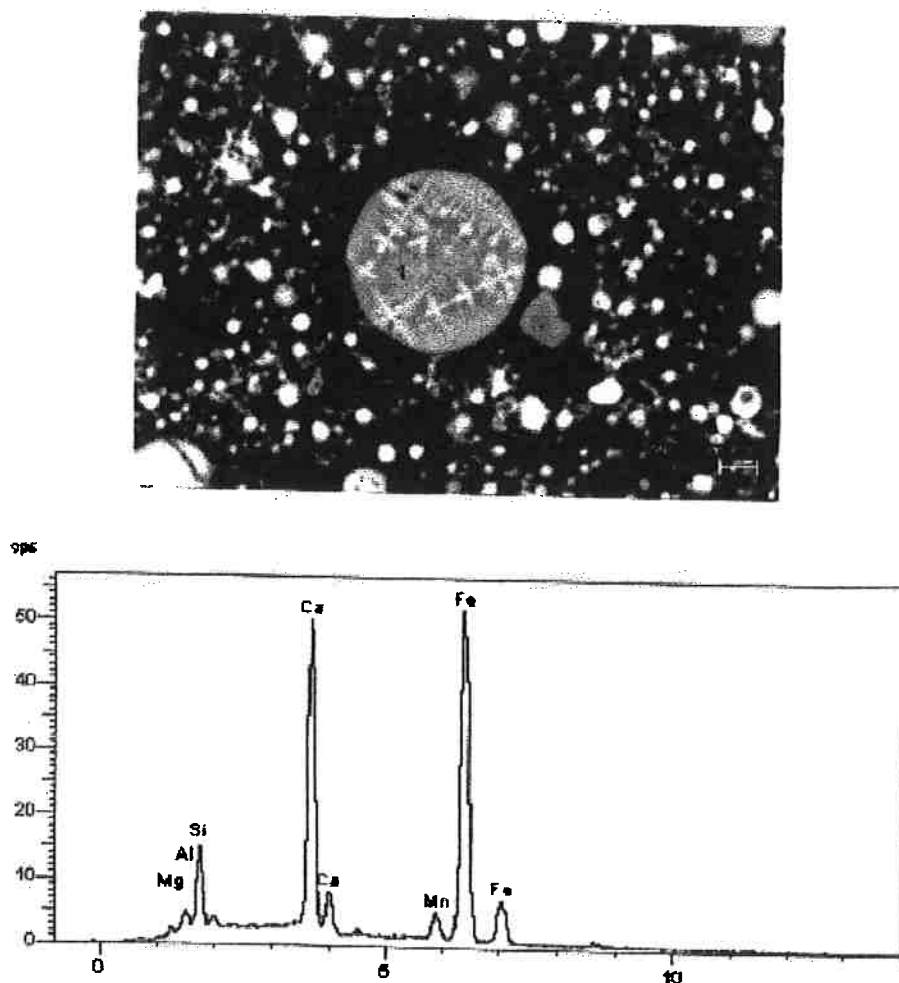


Fig. 11: Análise por dispersão de energia (EDS) da região marcada na foto(1) <sup>(30)</sup>

Segundo Mantovanni, trata-se provavelmente de um silicato de cálcio muito complexo.

A seguir é mostrado o espectro de difração de Raio-X mostrando as espécies químicas presentes nas amostras de PAE-R1 (material apenas depositado) e de PAE-R2, notando-se o aumento do teor de Zinco (na forma de ZnO) na poeira que foi recirculada:

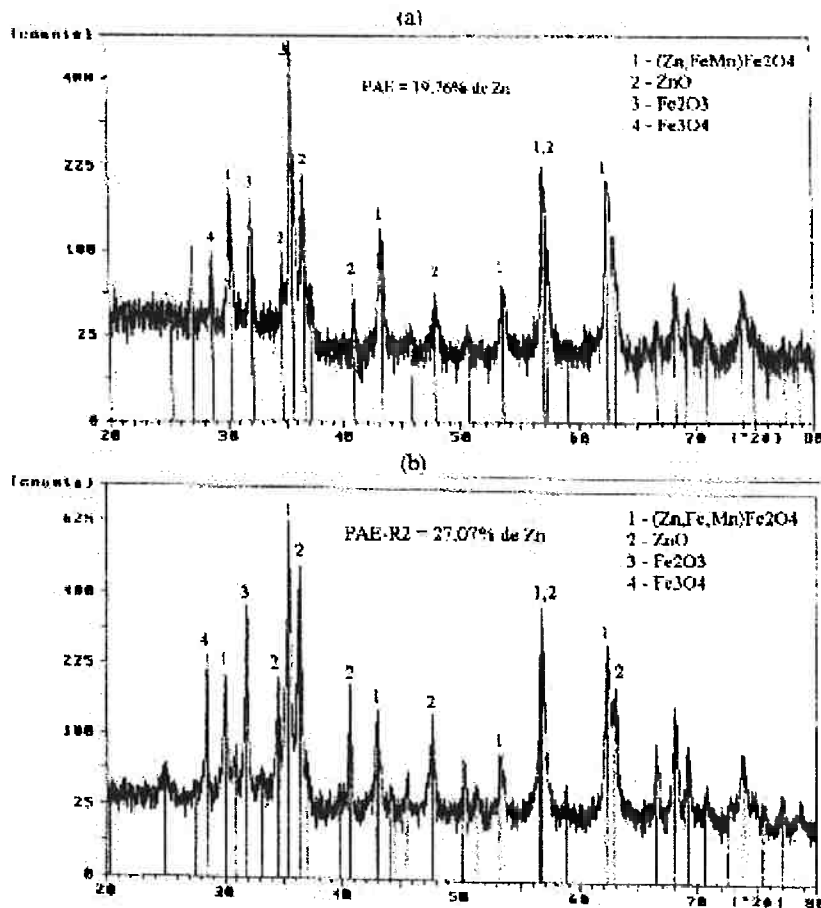


Fig.12: Espectro de difração de poeiras de aciaria elétrica: a) PAE-R1 b) PAE-R2 <sup>(31)</sup>

Já TAKANO et all. <sup>(22)</sup> correlacionaram a granulometria do elemento redutor (carvão vegetal) na resistência à frio da pelota auto-redutora.

A seguir é mostrado a composição química bem como a distribuição granulométrica do carvão vegetal utilizado.

Componentes	Minério de Ferro	Cimento ARI	Carvão vegetal
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.29	2.78	
SiO <sub>2</sub>	0.82	19.05	
FeO			
P	0.042		
CaO		64.3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	4.92	
MgO		0.55	
MnO	0.47		
C <sub>fixo</sub>			72.12
SO <sub>2</sub>		2.63	
K <sub>2</sub> O		0.73	
Na <sub>2</sub> O		0.04	
CaO (livre)		1.01	
Cinzas			5.32
Voláteis			22.56
outros	1.03	3.99	

Tabela 4 : Composições químicas das matérias-primas (%- base seca)<sup>(22)</sup>

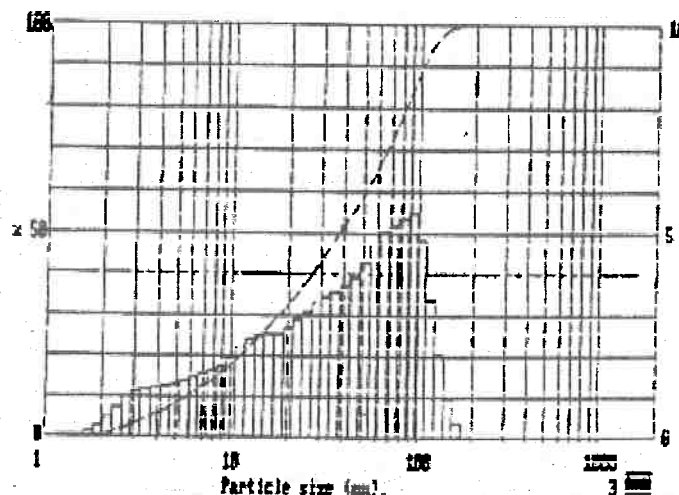


Fig. 13 : Distribuição granulométrica do carvão vegetal, em cuja pelota houve melhoria na resistência mecânica à frio<sup>(22)</sup>

Verificaram que há uma boa resistência mecânica à frio com o decorrer do tempo de cura, ou seja, com cura em 5 dias e significativa melhoria após 18 dias para uma faixa granulométrica com 80% de frações menores que 325 "mesh".

A área superficial foi obtida pelo processo BET, sendo o valor de 95,7 m<sup>2</sup>/g.

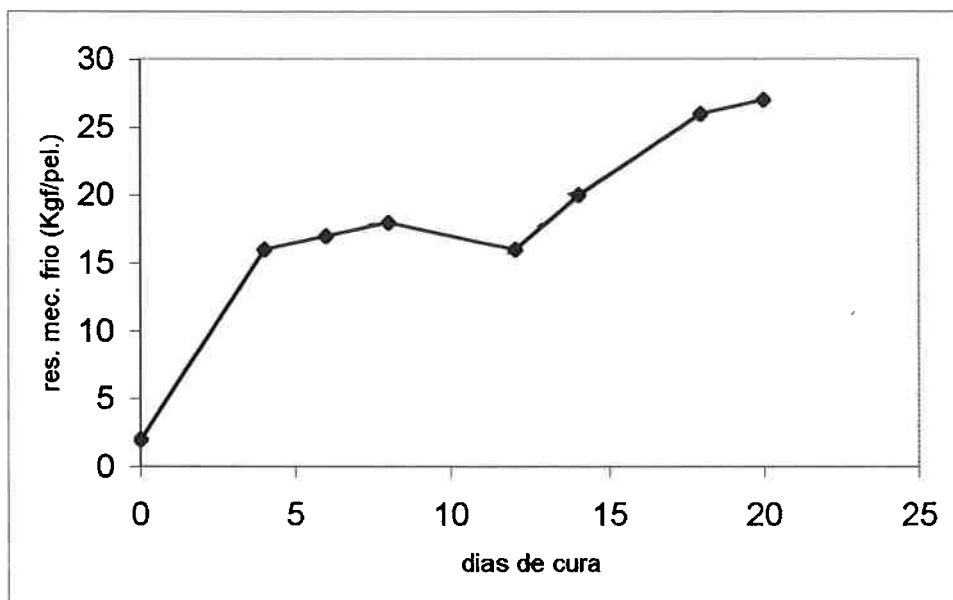


Fig. 14: Evolução da resistência à compressão à frio de pelotas com o tempo de cura<sup>(22)</sup>

NASCIMENTO, SILVA et al.<sup>(34)</sup> caracterizaram as lamas oriundas do processo de fabricação de aço da empresa COSIPA.

A princípio foi necessária uma prévia operação de desagregação, pois havia uma certa aglomeração no material, o que era imprópria para a confecção das pelotas auto-redutoras. Após tal operação foi feita a análise granulométrica (fig. 15) e a análise química por EDS (fig. 16).

Verificaram então que o resíduo estudado era viável e de interesse econômico (dado o alto teor de Fe encontrado) para a obtenção de Ferro via pelotas auto-redutoras.



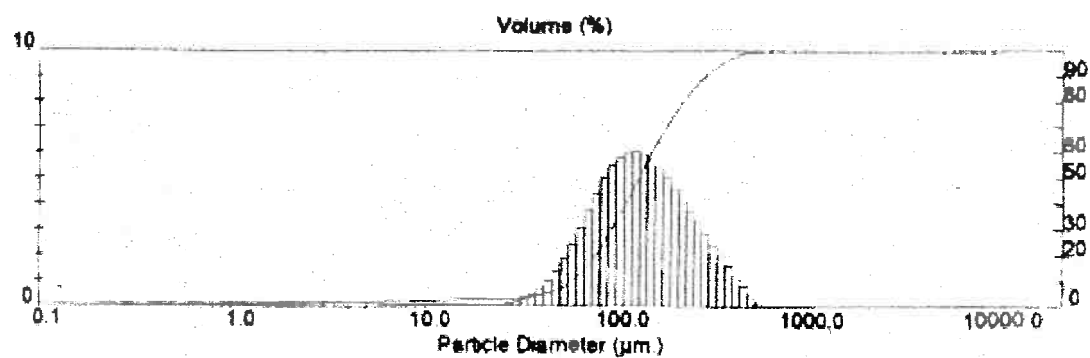


Fig. 15: Análise granulométrica da lama<sup>(34)</sup>

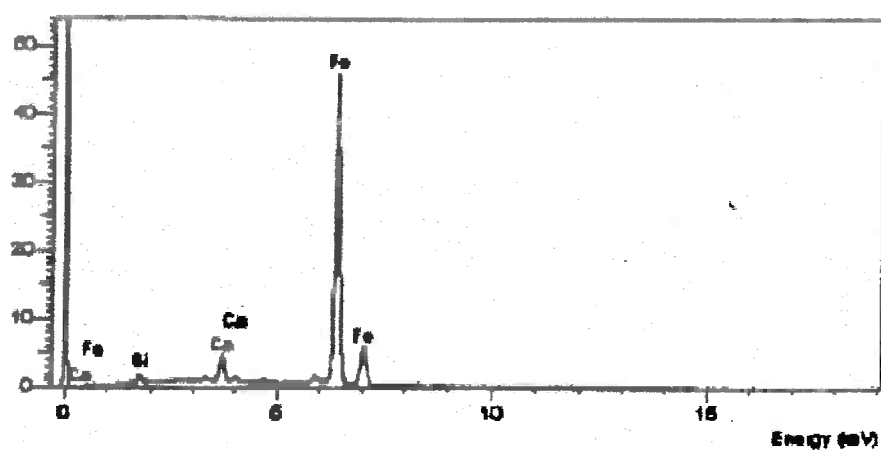


Fig. 16: Análise por dispersão de energia (EDS) da lama<sup>(34)</sup>

### II.3. Caracterização das pelotas curadas à frio

A caracterização de pelotas curadas à frio é relativa à microestrutura e à composição química existente, correlacionando tais dados à resistência mecânica à frio (medida através do instrumento da Fig 15).

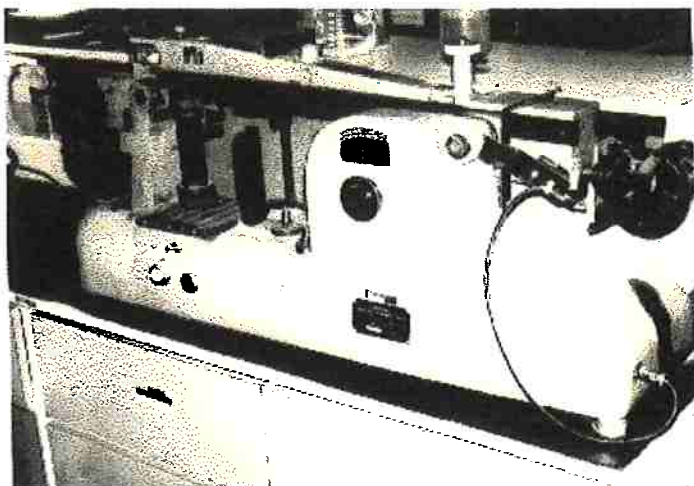


Fig.17: Máquina Dieter Universal <sup>(5)</sup>

Dessa maneira, TAKANO<sup>(23)</sup> estudou a ação de aglomerantes (ARI+EAF) no processo de cura das pelotas auto-redutoras utilizando-se de duas misturas básicas:

- minério de Ferro (~71%) + carvão vegetal (~22%): série C
- pós de sínter (~75%) + carvão mineral (~18,5%): série D

A caracterização das matérias-primas é dada a seguir.

Peneira nº ASTM	Pó de sínter	Min. De Ferro	EAF	Cal hidratada	Cimento ARI	Carvão vegetal
40		0,20				
70		1,46				0,6
100	0,72	6,83				0,9
140	1,54	9,00				0,9
200	2,69	24,79	10,10			3,7
270	11,61	9,56	30,90			3,7
325	4,40	5,81				9,2
<150					100	
<325	79,03	42,53	69,00			80,1

Tabela 5 : Distribuição granulométrica das matérias-primas (% retida)<sup>(24)</sup>

Componentes	Pó de sínter	EAF	Cal hidratada
Fe <sub>2</sub> O	72.14		
SiO <sub>2</sub>	6.28	34.08	0.10
FeO		1.89	
P			
S			
CaO	12.94	41.50	71.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47	10.50	0.62
MgO	5.46	6.50	
MnO	0.81	2.00	
C	0.80		
H <sub>2</sub> O			25.45
Outros		3.53	1.99

**Tabela 6 :** Composições químicas das matérias-primas (%- base seca)<sup>(29)</sup>

A composição do minério de Ferro, cimento ARI e do carvão vegetal é a mesma do estudo sobre o efeito da granulometria do redutor.

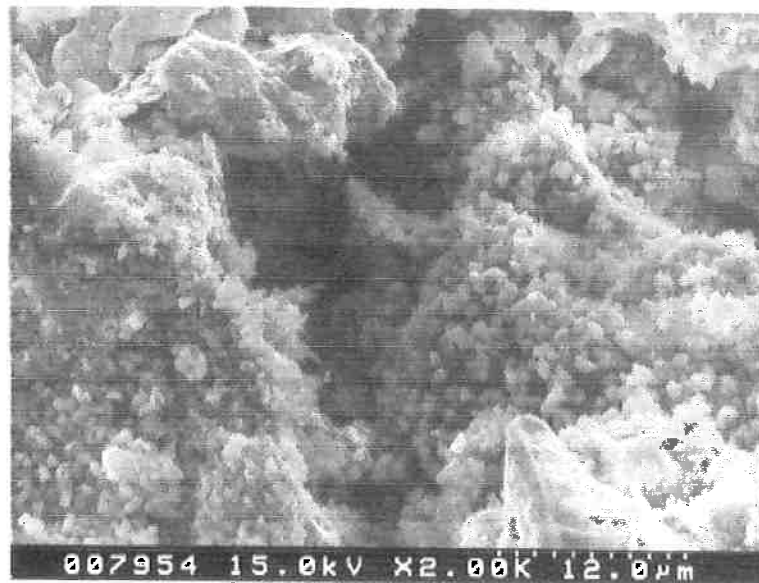
A superfície específica do minério de Ferro medida foi de 1160 cm<sup>2</sup>/g, pelo método Blaine, e de 2.35 m<sup>2</sup>/g pelo método BET.

Verificou então que, tempos maiores de cura e uma determinada faixa de teor de cimento ARI conferem boa resistência mecânica à pelota, assim:

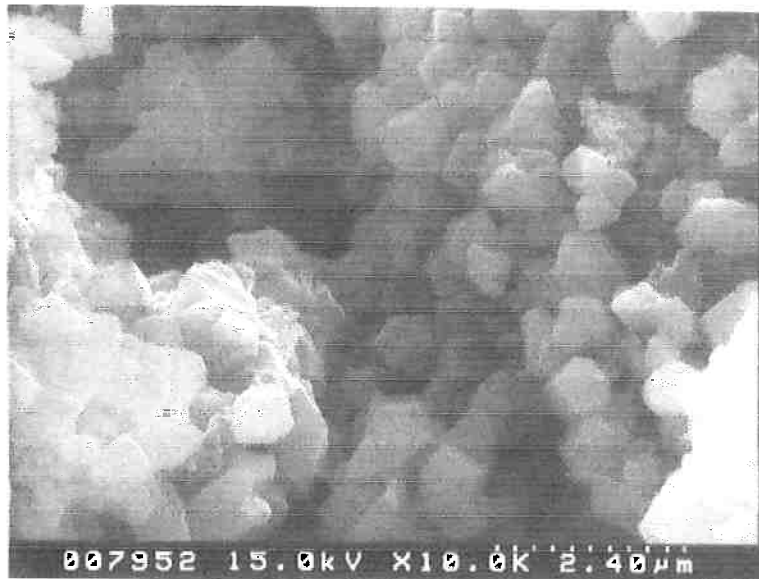
Teor de cimento ARI	Microestrutura	Resistência à frio
< 5%	Pouco recobrimento das partículas	Baixa
5% < x < 8%	Efetivo recobrimento	Boa
> 8%	Engrossamento da camada envolvente	Baixa

**Tabela 7 :** Correlação entre o teor de cimento, microestrutura e a resistência mecânica à frio em pelotas auto-redutoras.

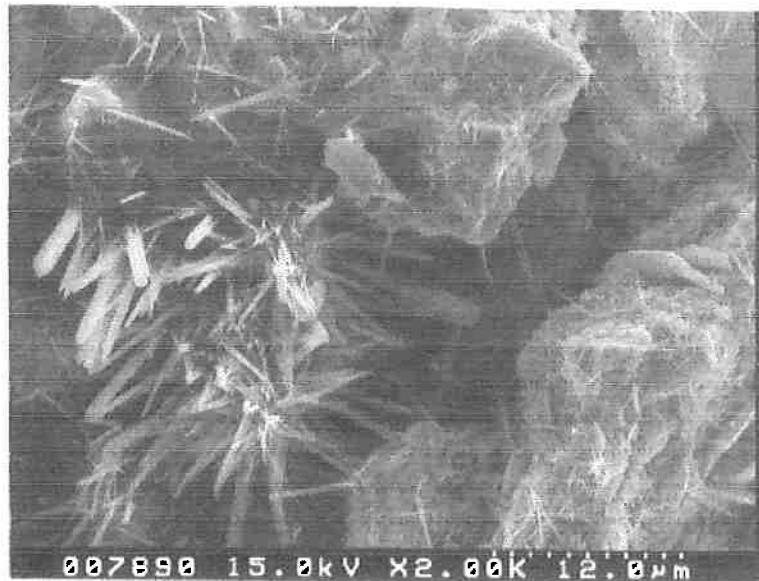
Ainda neste mesmo estudo, o autor classificou as respectivas microestruturas básicas (identificando os compostos químicos presentes) da cura das pelotas observadas. Denominou-as de: cúbica; prismática; gel entrelaçado; gel denso; gel somente.



**Fig. 18:** Micrografia de PAR- microestrutura cúbica de cristais de carbonato de Cálcio (aum. 2000 x)<sup>(32)</sup>



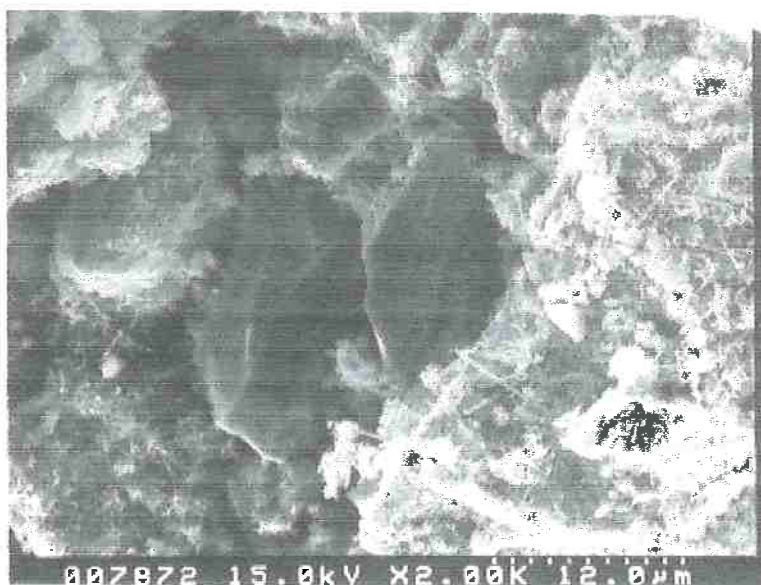
**Fig. 19:** Micrografia de PAR- microestrutura cúbica de cristais de carbonato de Cálcio (aum. 10000 x)<sup>(32)</sup>



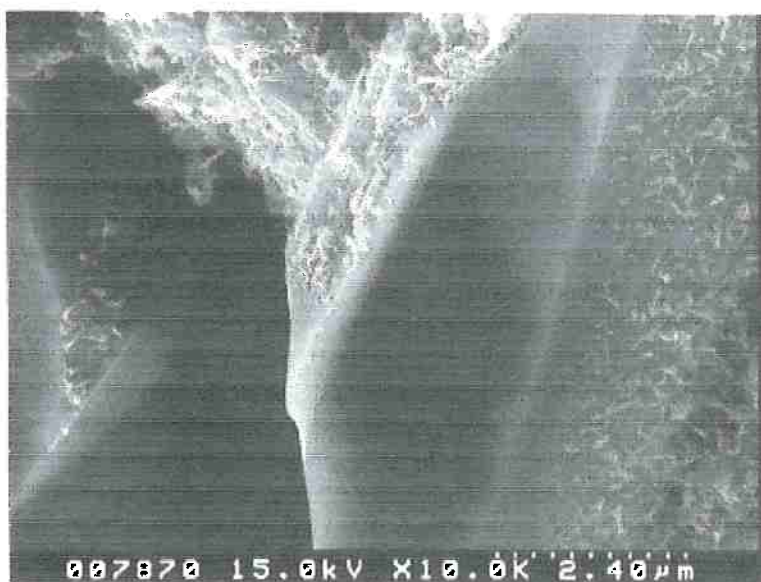
**Fig. 20:** Micrografia de PAR-microestrutura prismática, provável etringita (aum. 2000 x)<sup>(32)</sup>



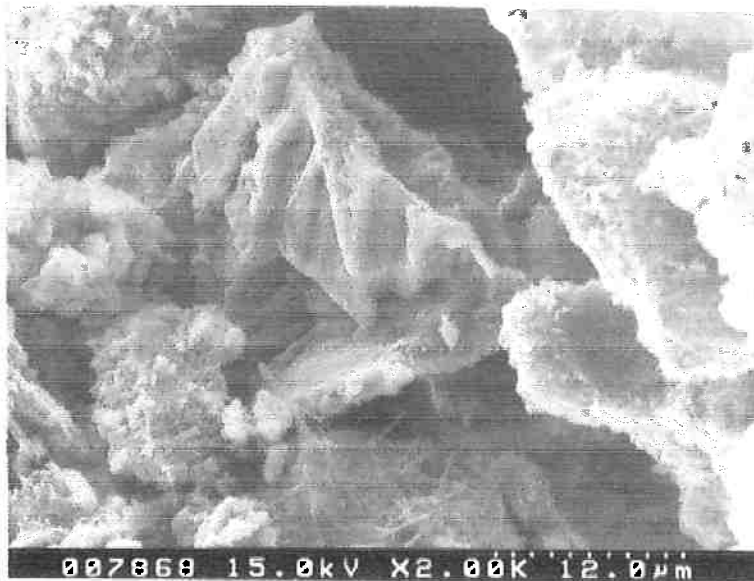
**Fig. 21:** Micrografia de PAR-microestrutura prismática, provável etringita (aum. 20000 x)<sup>(32)</sup>



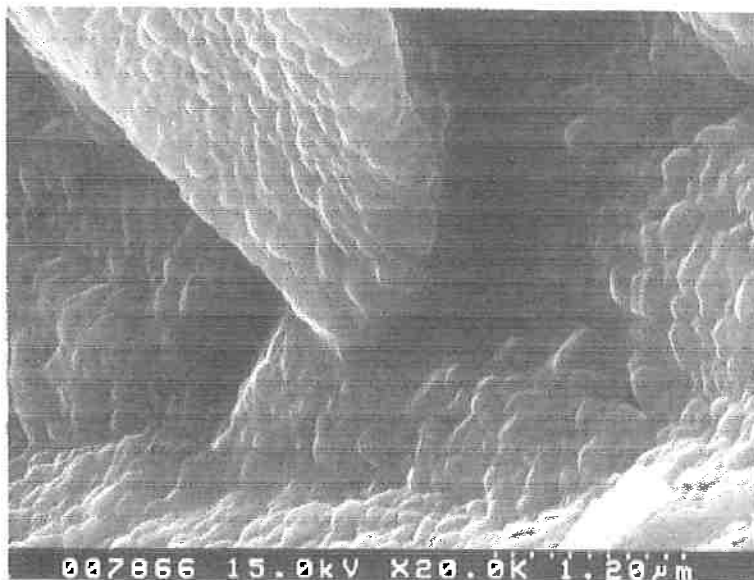
**Fig. 22:** Micrografia de PAR- microestrutura em gel entrelaçado, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 2000 x) <sup>(32)</sup>



**Fig. 23:** Micrografia de PAR- microestrutura em gel entrelaçado, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 15000 x) <sup>(32)</sup>



**Fig. 24:** Micrografia de PAR- microestrutura em gel denso, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 2000 x)<sup>(32)</sup>

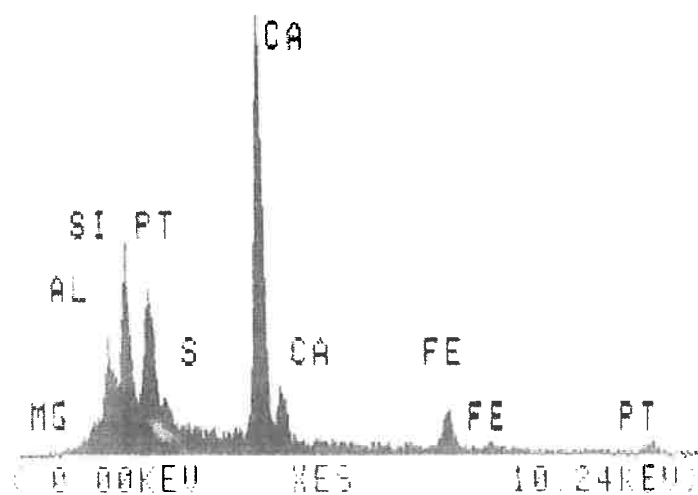


**Fig. 25:** Micrografia de PAR- microestrutura em gel denso, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 20000 x)<sup>(32)</sup>



**Fig. 26:** Micrografia de PAR- microestrutura em gel somente, gel de silicato de Cálcio hidratado (aum. 10000 x)<sup>(32)</sup>

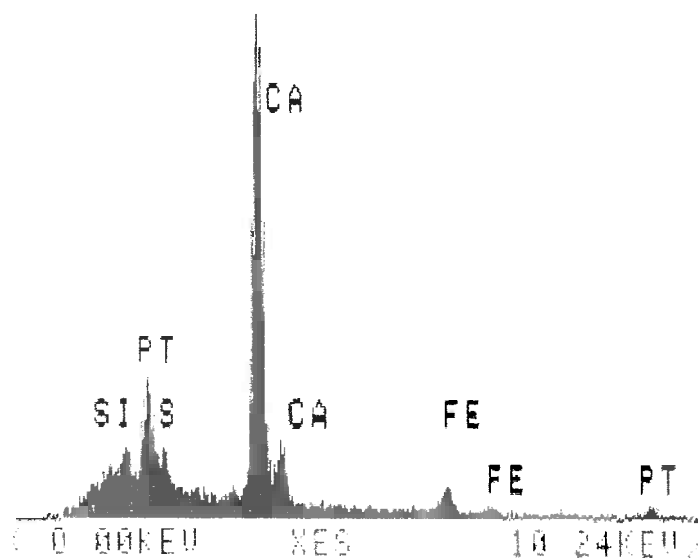




**Fig. 27:** EDS mostrando picos predominantes de Cálcio e Silício, correspondendo respectivamente ao Carbonato de Cálcio e à Sílica<sup>(33)</sup>

% ELEMENTO	% EM MASSA	FÓRM. DO ÓXIDO	% DO ÓXIDO
Mg	0,8	MgO	1,33
Al	2,59	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,89
Si	4,44	SiO <sub>2</sub>	9,50
S	0,96	S	0,96
Ca	15,90	CaO	22,25
Fe	4,18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,97
Pt	9,29	Pt	9,29

**Tabela 8:** Resultados quantitativos do EDS da fig. 27. Nota-se significativa presença de compostos de sílica, Alumínio e de Cálcio.<sup>(33)</sup>



**Fig. 28:** EDS mostrando pico predominante de Cálcio, correspondendo ao carbonato de Cálcio<sup>(33)</sup>

% ELEMENTO	% EM MASSA	FÓRM. DO ÓXIDO	% DO ÓXIDO
Mg	0,95	MgO	1,57
Al	0,94	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,78
Si	0,97	SiO <sub>2</sub>	2,07
S	0,94	S	0,94
Ca	18,50	CaO	25,88
Fe	3,23	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,61
Pt	6,68	Pt	6,68

**Tabela 9:** Resultados quantitativos do EDS da fig. 28. Nota-se o predomínio da presença de compostos de Cálcio.<sup>(33)</sup>

### **III. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **III.1. Materiais**

a) finos de minério de ferro: minério de Ferro hematítico proveniente da Mina de Águas Claras-MG (Minerações Brasileiras Reunidas)

b) finos de carvão

- mineral
- vegetal: proveniente do grupo TECNORED, obtido do eucalipto

a) pelotas curadas à frio

#### **III.2. Métodos**

Para a observação foram adotados os seguintes procedimentos:

- os finos e as pelotas curadas à frio serão previamente secos em fornos de mufla em 100<sup>0</sup>C por 24h em média para a retirada da umidade existente
- os finos e as pelotas curadas à frio, serão colocados em porta-amostras, próprios para a observação em MEV, fixados por meio de fita adesiva, ou também mediante o uso de resina de cura à frio (opcional) sem lixamento da superfície de observação
- recobrimento com plasma de Ouro
- caracterização da forma do material particulado; e caracterização da estrutura interna da pelota curada à frio através da observação pelo MEV (modelo CAMBRIDGE 240) pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP
- caracterização química através do EDS utilizando-se de uma microsonda acoplada ao MEV

## **IV. APRESENTAÇÃO DOS DADOS E DISCUSSÃO**

### **IV.1. Matérias-primas**

#### **IV.1.1. Carvão mineral**

Na figura 29 observam-se partículas de formato próximo ao esférico e algumas irregulares, o tamanho médio é de 150  $\mu\text{m}$ . A fixação foi por embutimento.

Já na figura 30 a fixação foi por fita adesiva, o que permitiu significativa melhoria na visualização individual das partículas, isto é, percebe-se que a maioria tem formato irregular. Nesta micrografia foi feita também a análise da composição química por EDS (fig. 32) na partícula maior (fig. 31), revelando impurezas de sílica, Cálcio e Zinco.

#### **IV.1.2. Carvão vegetal**

Na figura 33 (fixação por embutimento) observa-se o formato em “telhas”, que corresponderia aos canais de condução da seiva, no entanto não é possível boa visualização individual das partículas.

Já na figura 34 (fixação por fita adesiva) tem-se uma partícula de tamanho médio de 200  $\mu\text{m}$  com tais canais (estes podem conter impurezas ou voláteis que influenciariam no comportamento da pelota posteriormente), caracterizando o formato em “colmeia”.

A figura 35 mostra outra partícula de morfologia característica com o respectivo EDS (fig. 36). A análise mostra impurezas de sílica, Alumínio, Cálcio e Fósforo.

#### **IV.1.3. Minério de Ferro**

As figuras 37 e 38 mostram micrografias observadas no material fixado por embutimento, ocasionando a intensa aglomeração. Apesar deste fato, ainda assim foi possível observar o formato angular de algumas partículas.

Na figura 39 a fixação foi por fita adesiva, o que melhorou significativamente a observação, ou seja, as partículas têm tamanho médio de 150  $\mu\text{m}$  e formato bem irregular.

#### IV.1.4. Cimento Portland ARI e Escória de Alto-Forno (EAF)

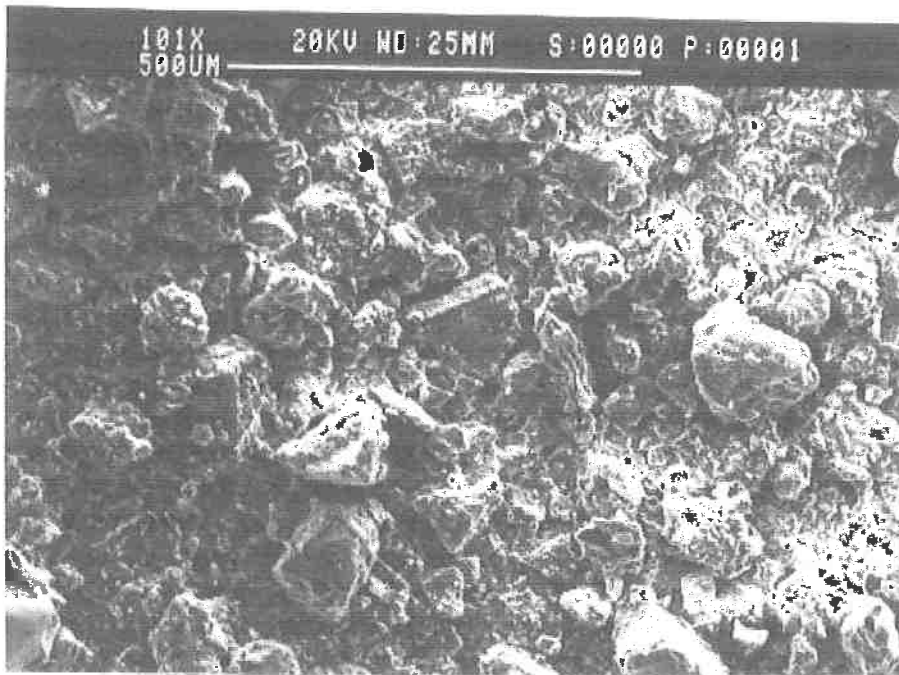
A observação destas matérias-primas foi prejudicada nos dois modos de fixação das amostras.

No caso do embutimento houve igual aglomeração do material como ocorreu com o minério de Ferro.

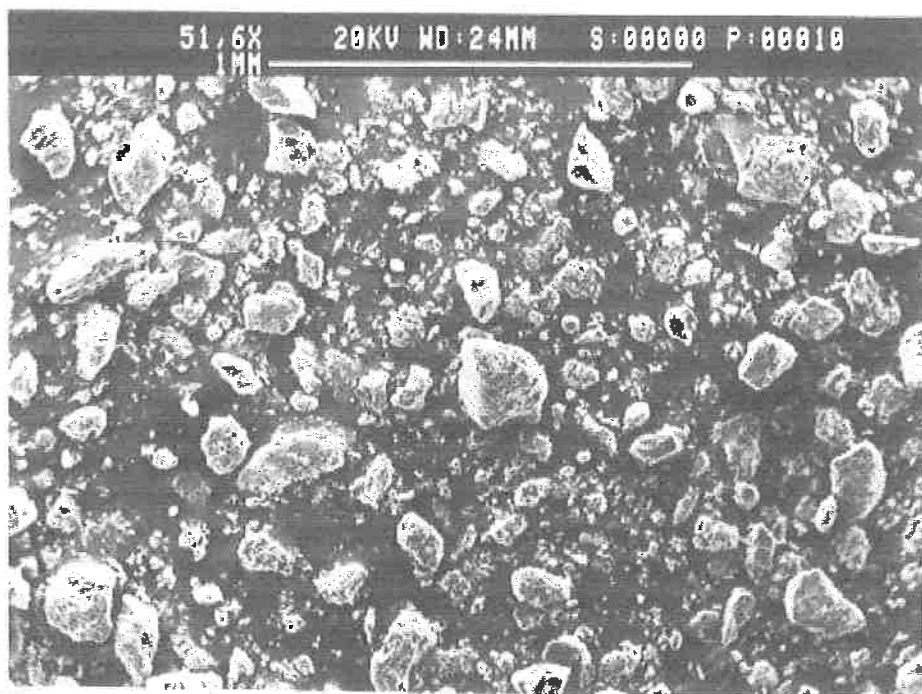
Já com a fixação por fita adesiva:

- no cimento ARI não houve boa fixação, o que poderia prejudicar o microscópio por ocasião da formação do vácuo (fig. 40)
- na EAF a despeito da boa fixação a observação ficou prejudicada, mesmo com um tempo maior de deposição do plasma de Ouro (fig. 41)

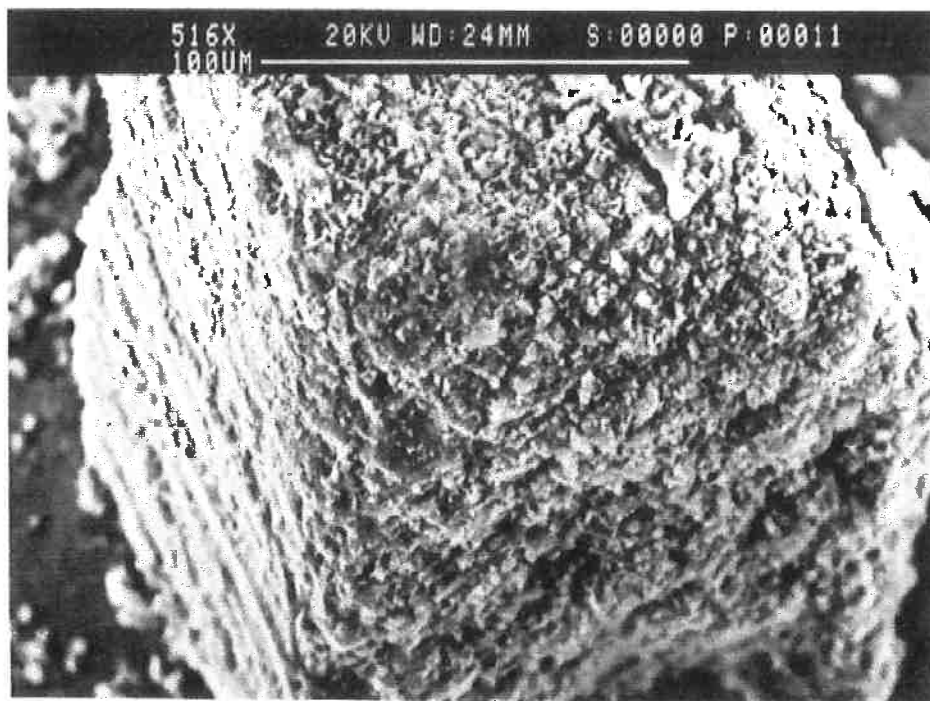
A figura 43 mostra o EDS da partícula central da figura 40, esta com maior aumento (fig. 42).



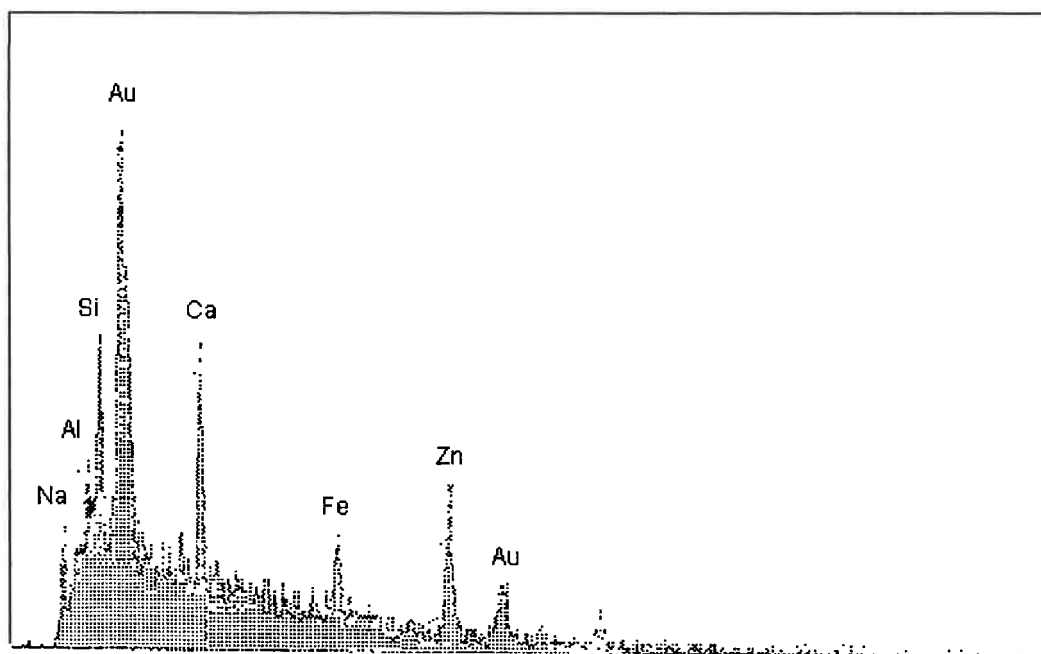
**Fig. 29:** Micrografia de carvão mineral (aum. 101 x). Nota-se o formato quase esférico (à direita) e angular (ao centro). Fixação: embutimento



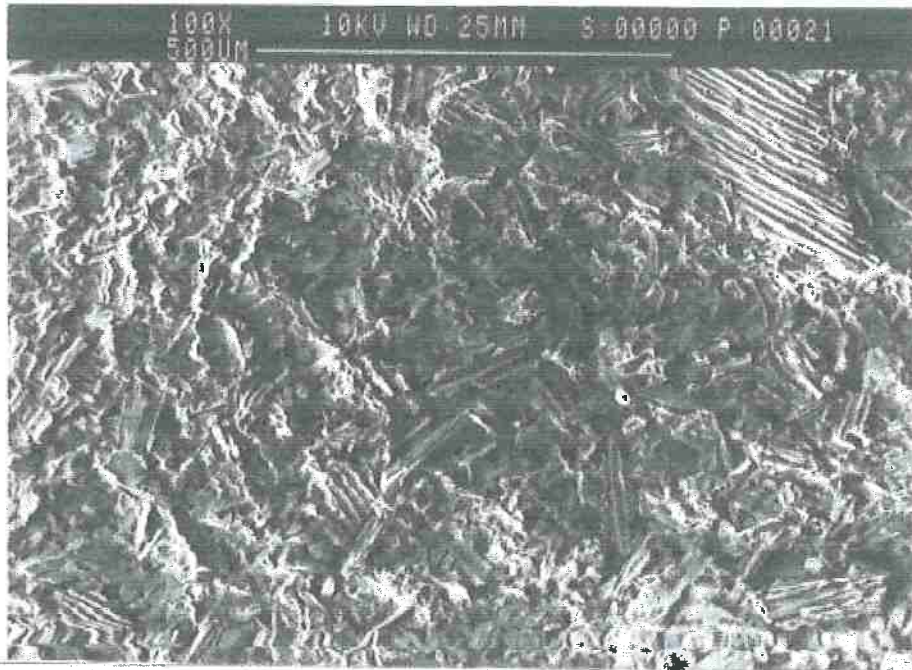
**Fig. 30:** Micrografia de carvão mineral (aum. 51,6 x). Nota-se o formato bem irregular das partículas. Fixação: fita adesiva



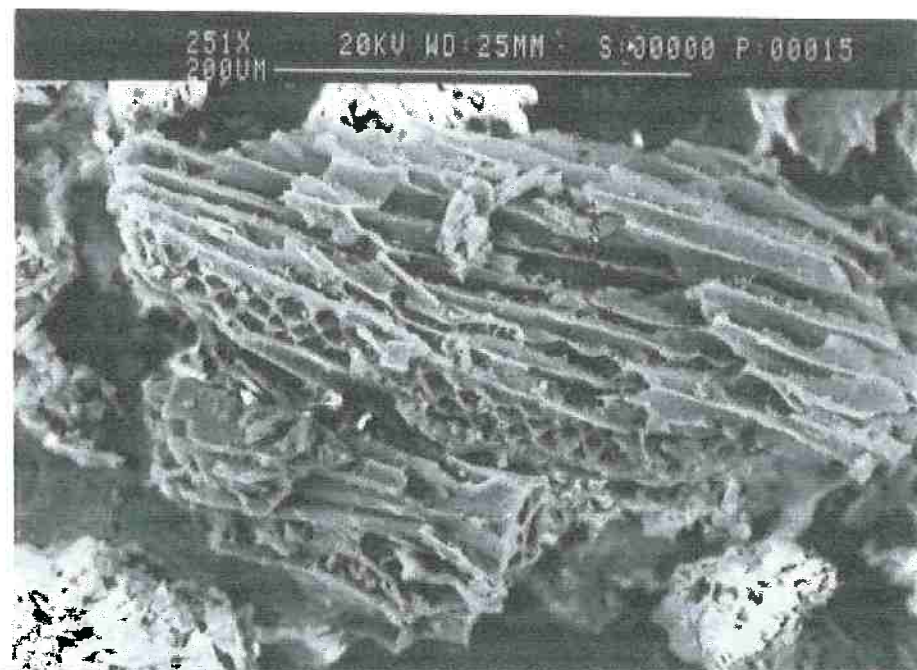
**Fig. 31:** Micrografia de partícula de carvão mineral (aum. 516 x). Fixação: fita adesiva.



**Fig. 32:** EDS da fig. 31, mostrando picos de Silício e de Cálcio, correspondendo à impurezas de sílica e de carbonato de Cálcio respectivamente. O pico de Ouro é devido ao recobrimento de plasma de Ouro.

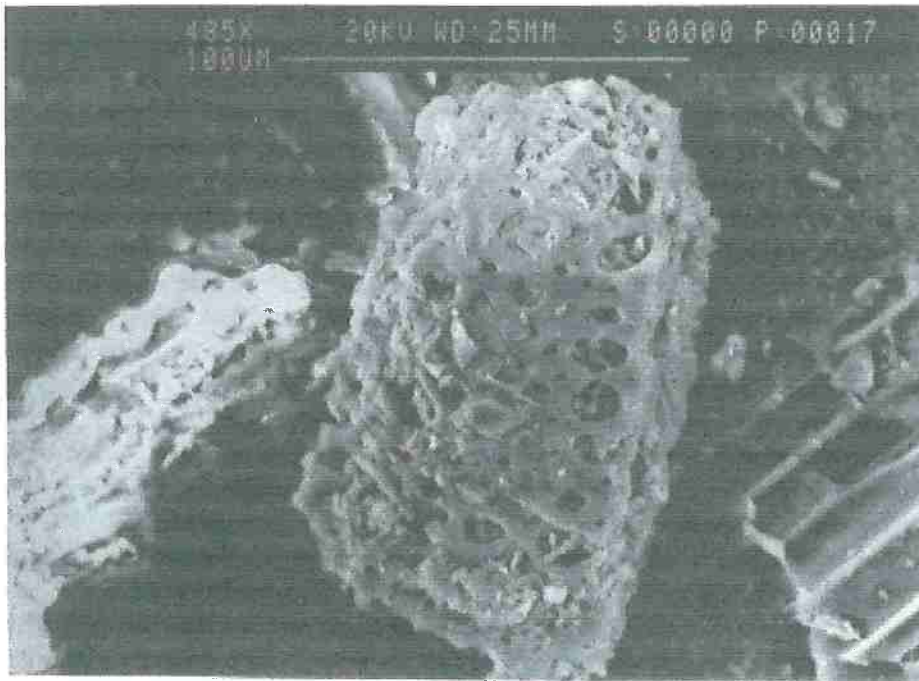


**Fig. 33:** Micrografia de carvão vegetal (aum. 100 x). Nota-se o formato em telhas (prováveis canais de condução da seiva), no entanto não é possível observar partículas individuais.  
Fixação: embutimento

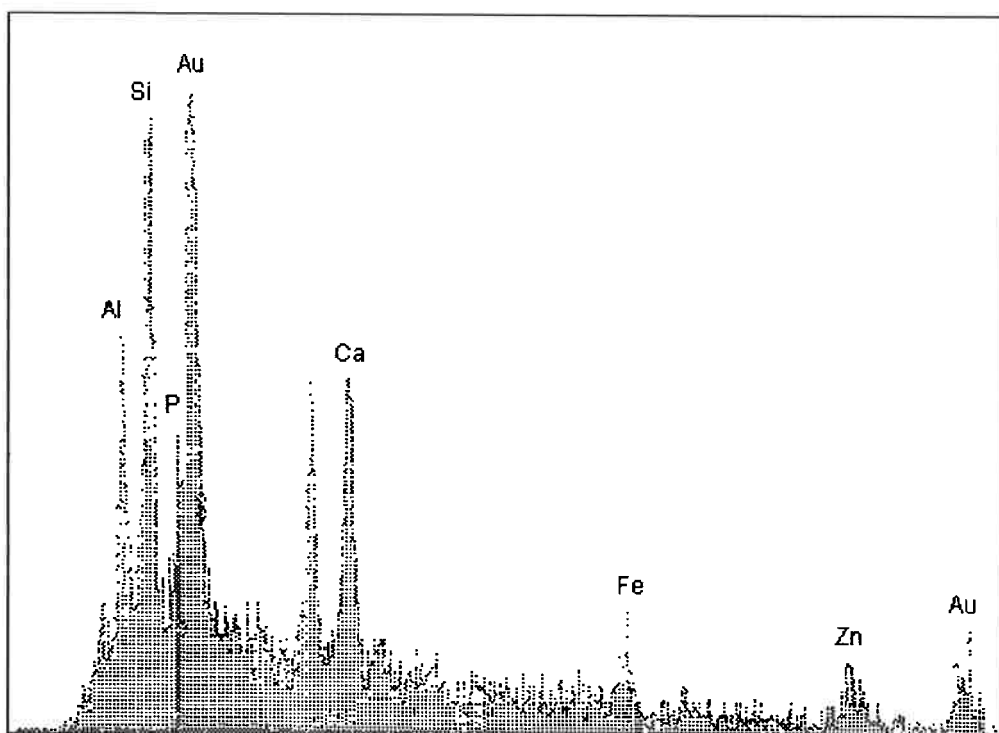


**Fig. 34:** Micrografia de carvão vegetal (aum. 251 x) cuja morfologia é denominada em colméia.  
Fixação: fita adesiva

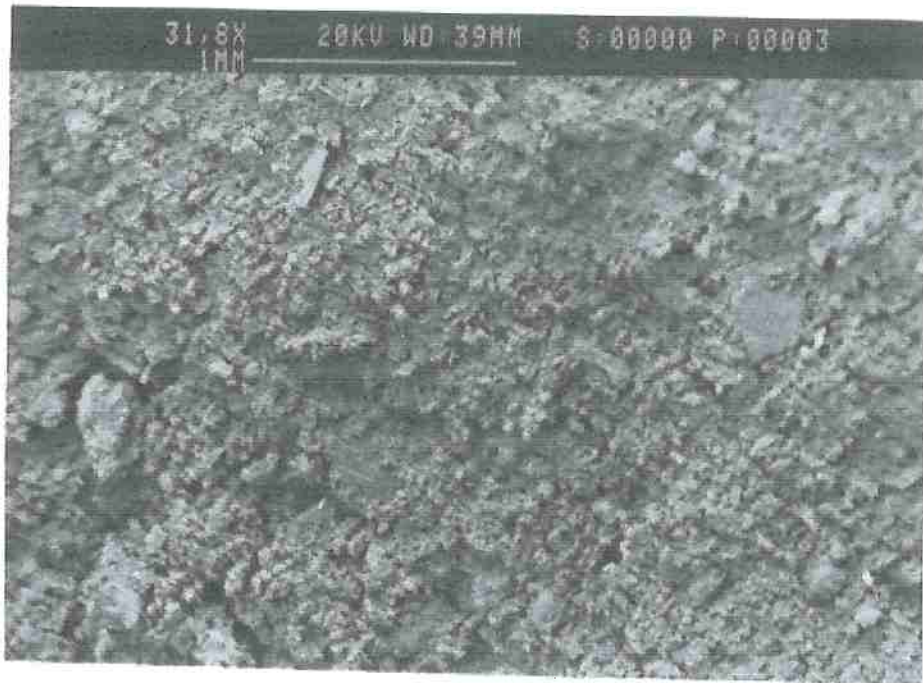




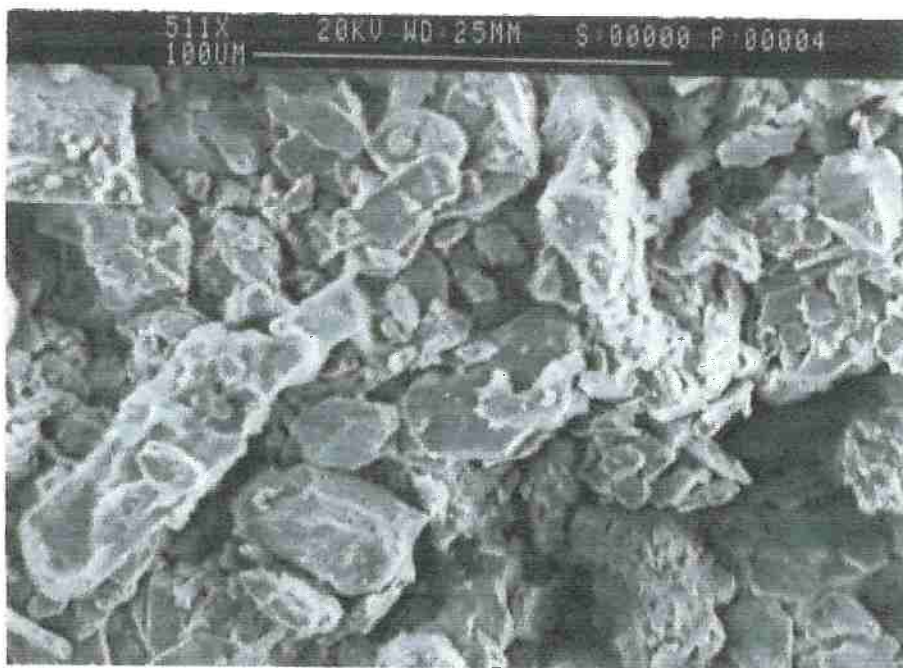
**Fig. 35:** Micrografia de carvão vegetal (aum. 485 x) com a mesma morfologia da partícula anterior. Fixação: fita adesiva.



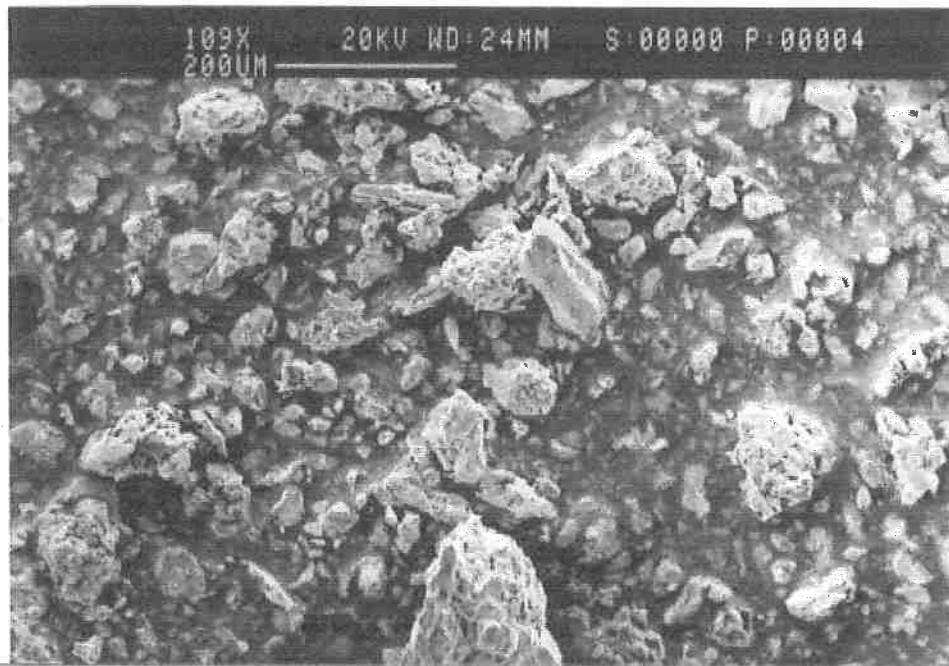
**Fig. 36:** EDS da fig. 35, mostrando impurezas de Sílica (Si), aluminatos (Al) e de carbonato de Cálcio (Ca). O pico de Ouro corresponde ao recobrimento de plasma de Ouro.



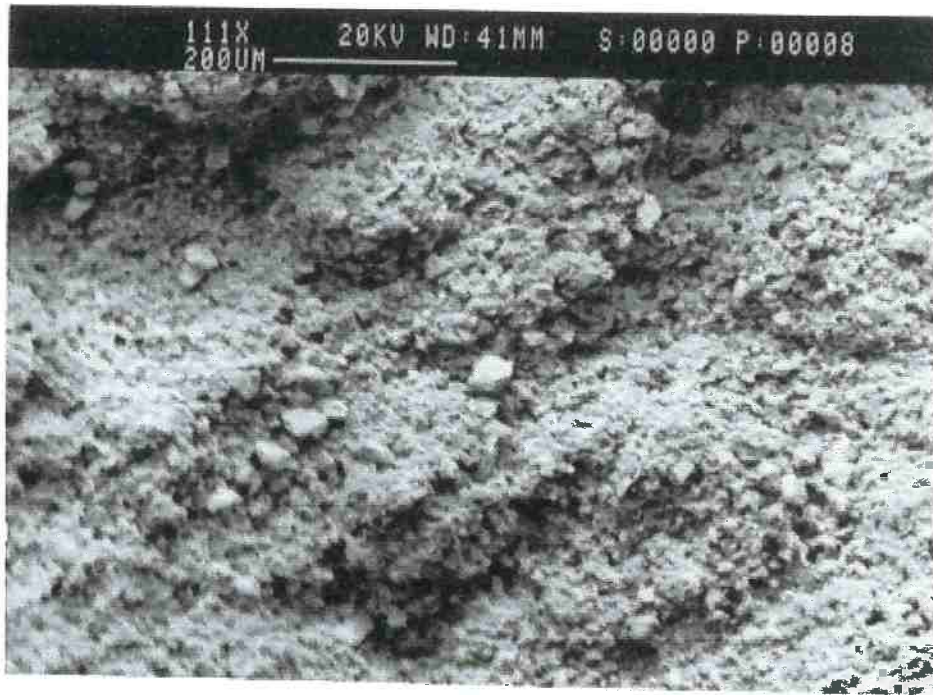
**Fig. 37:** Micrografia de minério de ferro (aum. 31,8 x). Houve aglomeração das partículas pela resina de embutimento prejudicando a observação. Fixação: embutimento.



**Fig. 38:** Micrografia de minério de ferro (aum. 511 x), mostrando o mesmo problema da figura anterior, porém com certa definição do formato angular de algumas partículas ao centro. Fixação: embutimento.



**Fig. 39:** Micrografia de minério de ferro (aum. 109 x), mostrando partículas bem irregulares e com grande variação na distribuição granulométrica. Fixação: fita adesiva.

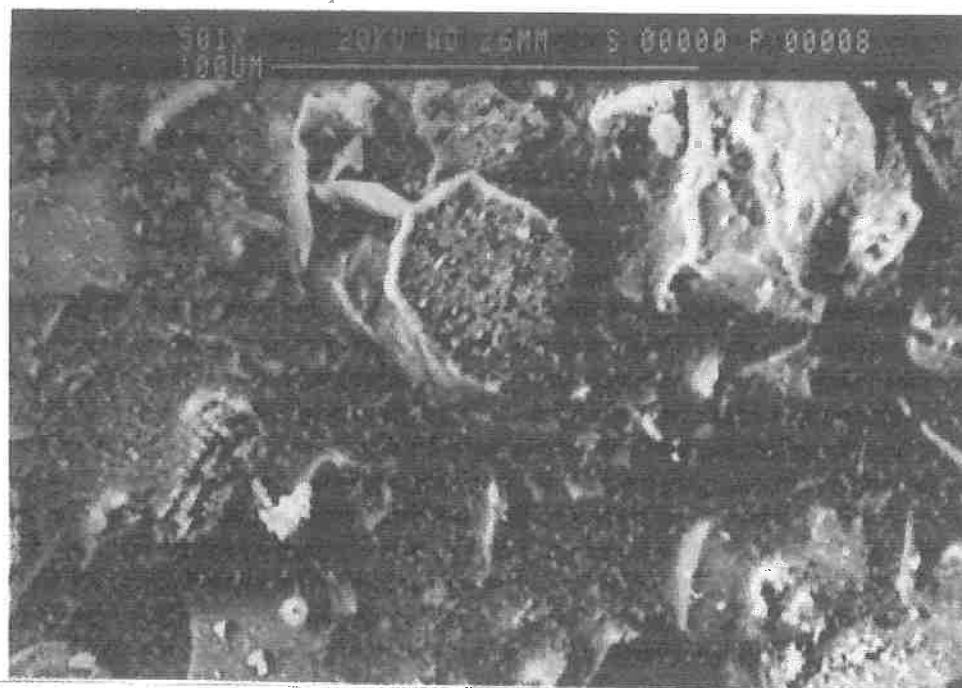


**Fig. 40:** Micrografia de cimento ARI (aum. 111 x). As partículas maiores podem ser individuais ou resultantes de aglomeração. Fixação: embutimento.

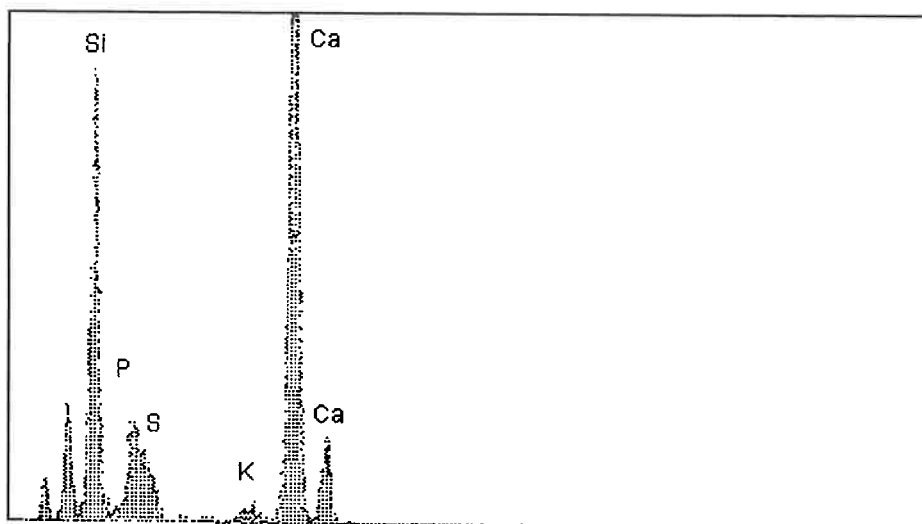


**Fig. 41:** Micrografia de EAF (aum. 120 x). Fixação: fita adesiva.





**Fig. 42:** Micrografia de EAF (aum. 501 x). Fixação: fita adesiva.



**Fig. 43:** EDS da fig. 42, mostrando a presença de compostos a base de Silício, Cálcio e de Fósforo.

## IV.2. Pelotas curadas à frio

As pelotas curadas à frio observadas têm a seguinte composição:

Pelota	MBR	SÍNT	CM	CV	ARI	EAF	CAL	SiO <sub>2</sub>	R. FRIO
b. lab.	67		21			3,5	7,5	1,0	212
b. indl.	67		21			3,5	7,5	1,0	687
1.1	71,7			22,3	6,0				117
I	72,3		22,7		1,0		4,0		129
II	71,6		22,4		3,0		3,0		152
IV	68,6		21,4		10				787
VI	71,2		22,3		6,5				352
XXI		75,4	18,6		6,0				357
XXIV		75,4	18,6		2,5	3,5			180
XXV		74,6	18,4		4,0	3,0			716
XXVII		74,6	18,4		2,0	5,0			180

**Tabela 10 :** Composição de pelotas (% em peso) e resist. mecânica à frio (R. FRIO em Newton/pelota)  
 MBR(minério de Ferro); SÍNT(pós de sinterização); CM(carvão mineral); CV(carvão vegetal);  
 ARI(cimento Portland); EAF(escória de alto-forno)  
 b. lab.(base laboratorial); b. indl.(base industrial)

As micrografias a seguir estão divididas em três blocos, segundo o aumento:

- 20 e 50 vezes (fig. 42 e 43)
- em torno de 100 vezes (fig. 44~54)
- em torno de 500 vezes (fig. 55~66)

No primeiro caso, tem-se um aspecto geral das pelotas.

À despeito da homogeneidade observada, nota-se que na pelota IV (fig. 44) houve maior compactação das partículas do que na pelota VI (fig.45), em que há maior presença de porosidade.

Nos aumentos em torno de 100 vezes, já é possível verificar, numa mesma pelota e entre pelotas, o grau de aglomeração bem como se houve boa compactação das matérias-primas.

Na pelota IV observa-se grande porosidade (fig. 49), no entanto o alto teor de cimento ARI garante a boa aglomeração (fig. 50), propiciando a alta resistência mecânica à frio medida.

Já na pelota VI, apesar da boa compactação (fig. 51), apenas algumas regiões têm efetivas ligações entre partículas (fig. 52).

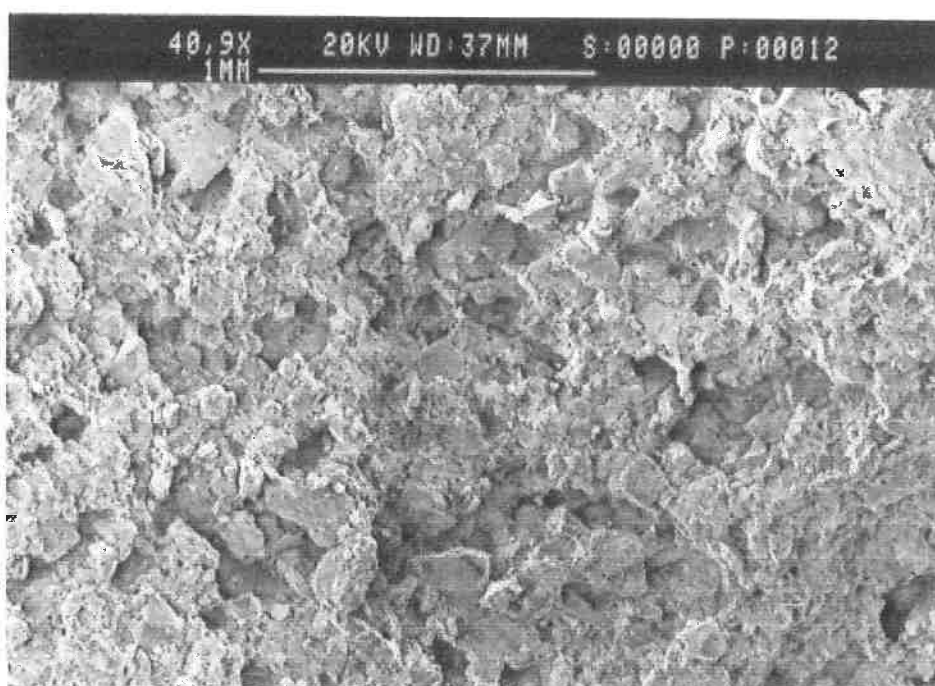
Entre a pelota XXI e a XXIV é nítida a diferença estrutural, isto é, a primeira é bem densificada e aglomerada (fig. 53), e a segunda se mostra mais “aberta” sem o devido recobrimento pelos aglomerantes nas partículas (fig. 54).

Na pelota de base laboratorial, apesar do grande teor de aglomerantes nota-se grande porosidade (fig. 46) e uma região em que não houve ação dos aglomerantes (fig. 47). Em escala industrial (cuja composição é a mesma da anterior), a pelota apresentou melhor mistura das matérias-primas, ocorrendo boa compactação e efetivo recobrimento pelos aglomerantes (fig. 48) em toda a estrutura.

Nos aumentos em torno de 500 vezes pode-se observar detalhes de regiões bem (fig. 58, 60, 63 e 64) e pouco aglomeradas (fig. 57, 61, 62 e 65), assim como certas morfologias classificadas por TAKANO<sup>(32)</sup>, como em gel (fig. 64) e filamentar (fig. 57 e 63). Na fig. 60 reconhece-se uma partícula de carvão vegetal; apesar do alto teor de cimento ARI, a baixa resistência à frio se deve, provavelmente, à baixa densidade do redutor.

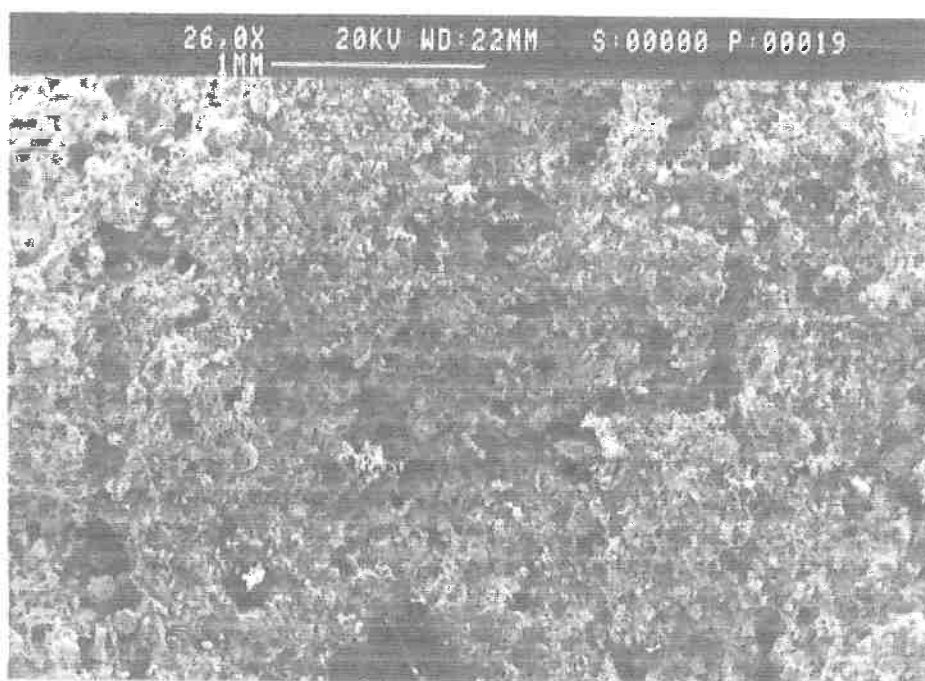
Em geral observou-se que estruturas bem compactadas (densificadas) e bem aglomeradas (partículas recobertas e unidas com aglomerantes) resultam numa pelota com boa resistência mecânica à frio, diminuindo gradativamente à medida em que há aumento da porosidade e diminuição do teor de aglomerantes, isto já previsto por TAKANO<sup>(4)</sup>. No entanto, numa mesma pelota, com as boas características citadas, podem ocorrer singularidades como na pelota XXV e XXVII. A pelota XXV tem boa resistência à frio, porém está presente uma estrutura típica de pelotas de baixa resistência (fig. 55 e 67), ou seja, pouca ação dos aglomerantes; ocorrendo de maneira inversa com a pelota XXVII (fig. 56 e 68), em que há uma região de excelente qualidade (bem compacta e aglomerada), típica de pelotas com alta resistência mecânica à frio.





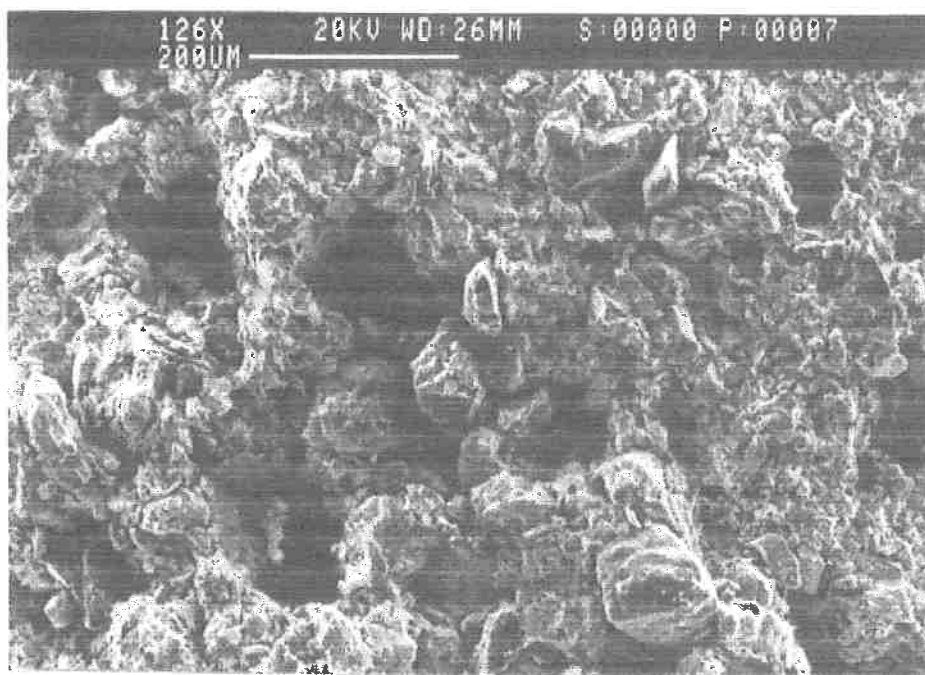
**Fig. 44:** Micrografia de PAR-IV (aum. 40,9 x), região bem homogênea e bem densificada, apesar de certa porosidade existente.

% MBR	% CM	% ARI	RES.FRIO(N/pel)
68,6	21,4	10,0	787



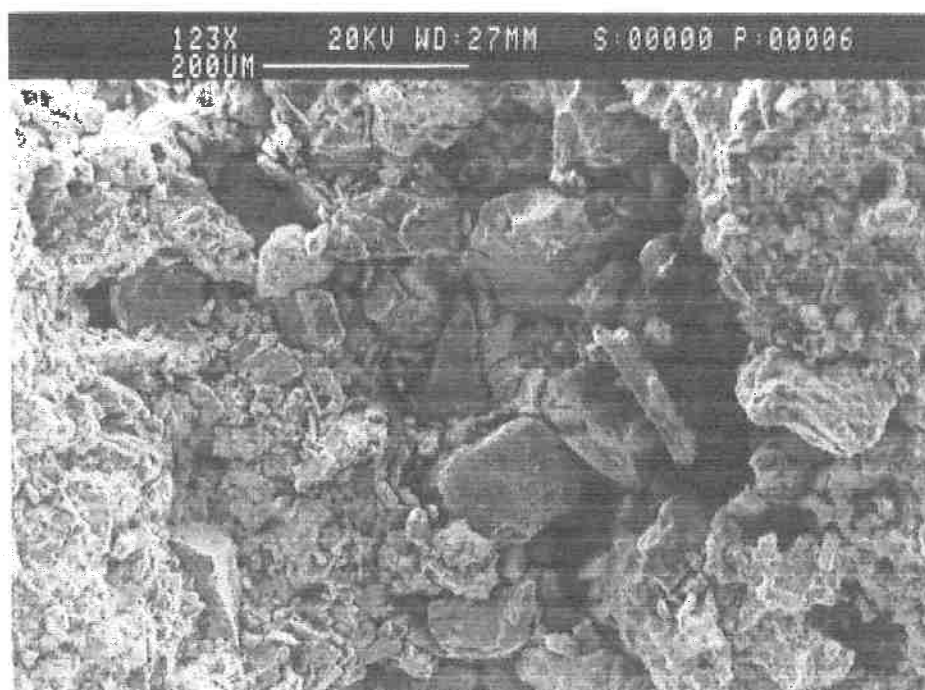
**Fig. 45:** Micrografia de PAR-VI (aum. 26,0 x), região com estrutura bem homogênea, com grande porosidade.

% MBR	% CM	% ARI	RES.FRIO(N/pel)
71,2	22,3	6,5	352

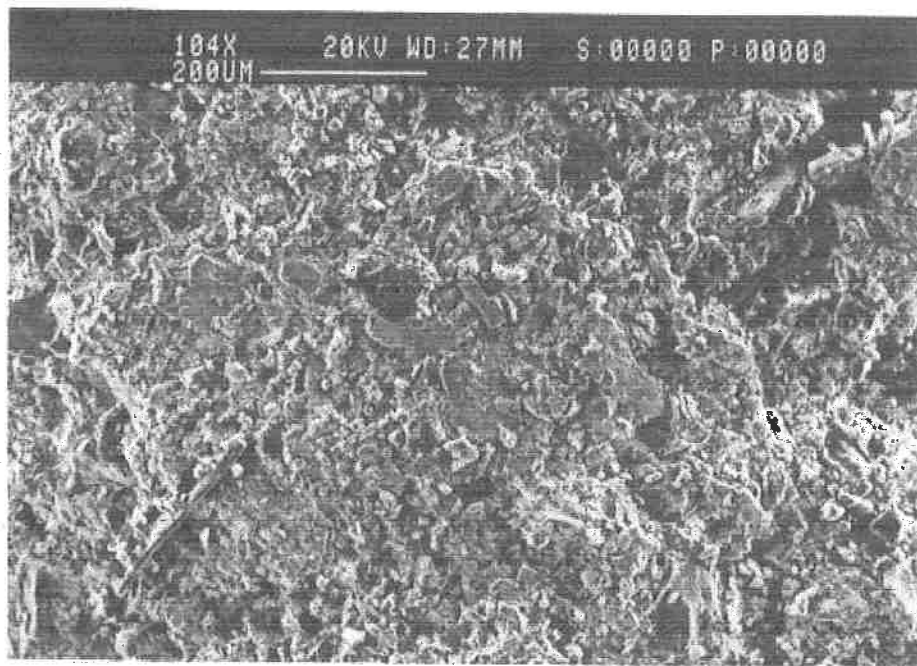


**Fig. 46:** Micrografia de PAR-base laboratorial (aum. 126 x), existência de grande porosidade e estrutura bem compacta.

% MBR	% CM	% EAF	% CAL	% SiO <sub>2</sub>	R.FR.(N/pel)
67	21	3,5	7,5	1,0	212

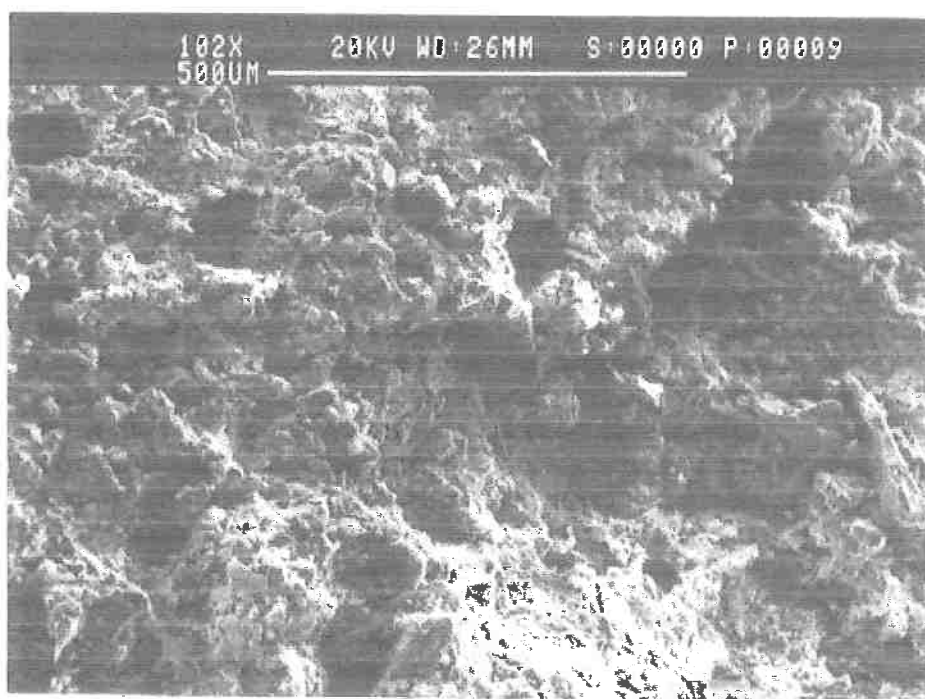


**Fig. 47:** Micrografia de PAR-base laboratorial (aum. 123 x), mostrando uma região heterogênea. À esquerda uma região em que houve boa aglomeração; ao centro uma região em que não houve recobrimento pelo aglomerante, sendo possível observar partículas de minério de Ferro.



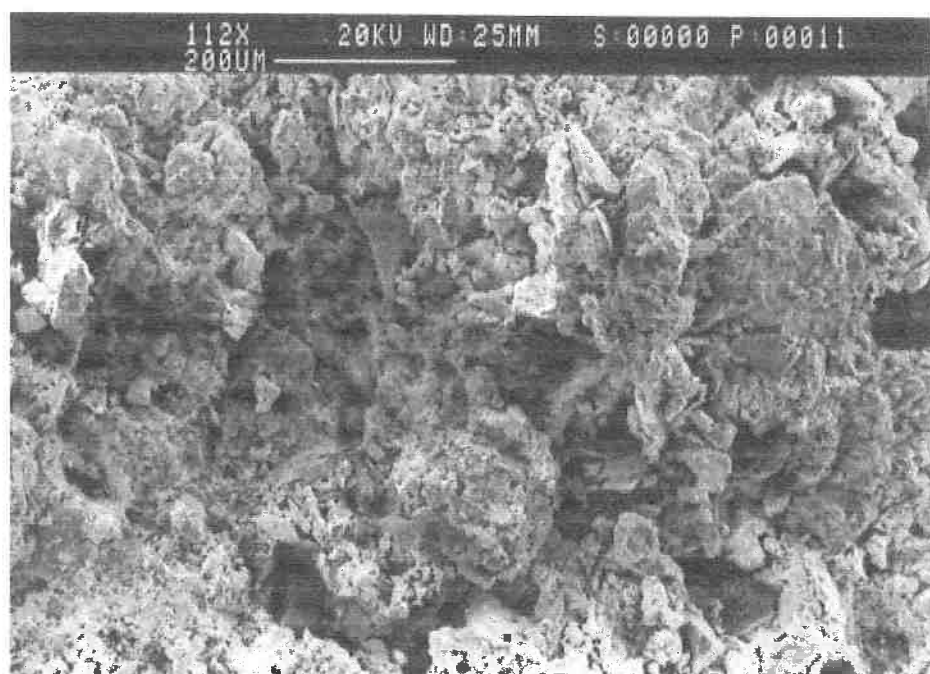
**Fig. 48:** Micrografia de PAR-base industrial (aum. 104 x), mostrando uma estrutura bem compacta e bem aglomerada.

% MBR	% CM	% EAF	% CAL	% SiO <sub>2</sub>	R.FR.(N/pe)
67	21	3,5	7,5	1,0	687

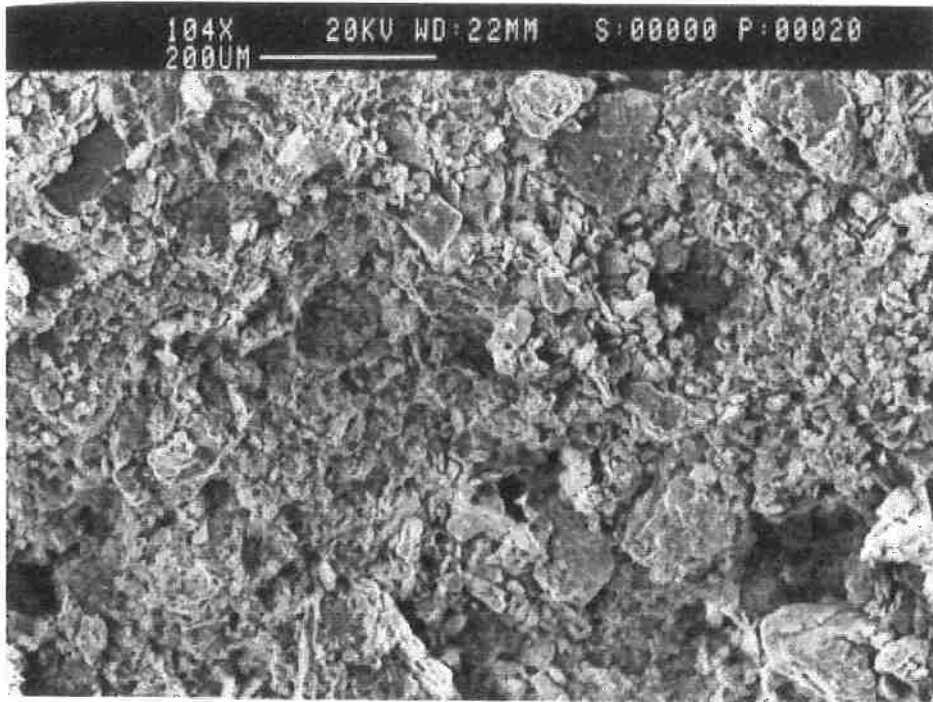


**Fig. 49:** Micrografia de PAR-IV (aum. 102 x), mostrando porosidade e boa aglomeração.

% MBR	% CM	% ARI	RES.FRIO(N/pel)
68,6	21,4	10,0	787

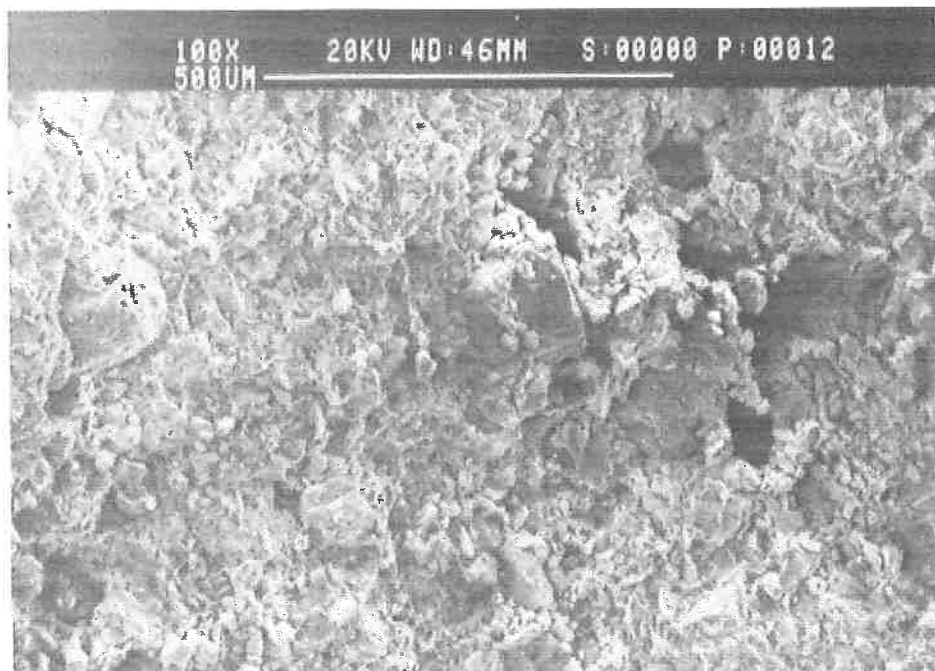


**Fig. 50:** Micrografia de PAR-IV (aum. 112 x), mostrando uma região bem aglomerada.



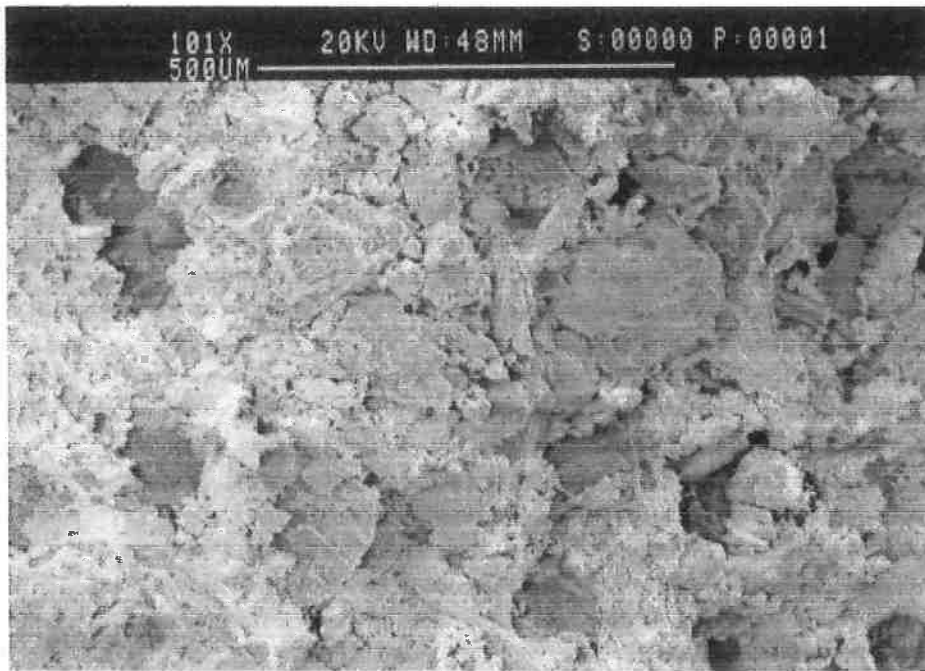
**Fig. 51:** Micrografia de PAR-VI (aum. 104 x), mostrando certa porosidade e com menor aglomeração.

% MBR	% CM	% ARI	RES.FRIO(N/pel)
71,2	22,3	6,5	352



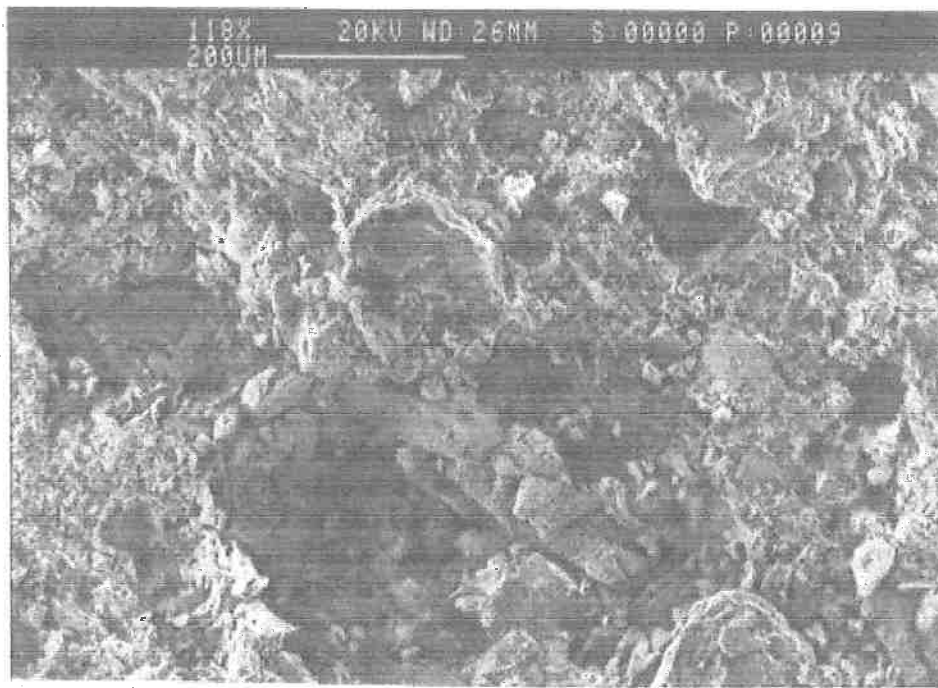
**Fig. 52:** Micrografia de PAR-VI (aum. 100 x), mostrando boa aglomeração (à esquerda) e certa porosidade (à direita). Ao centro há uma partícula de minério de Ferro.





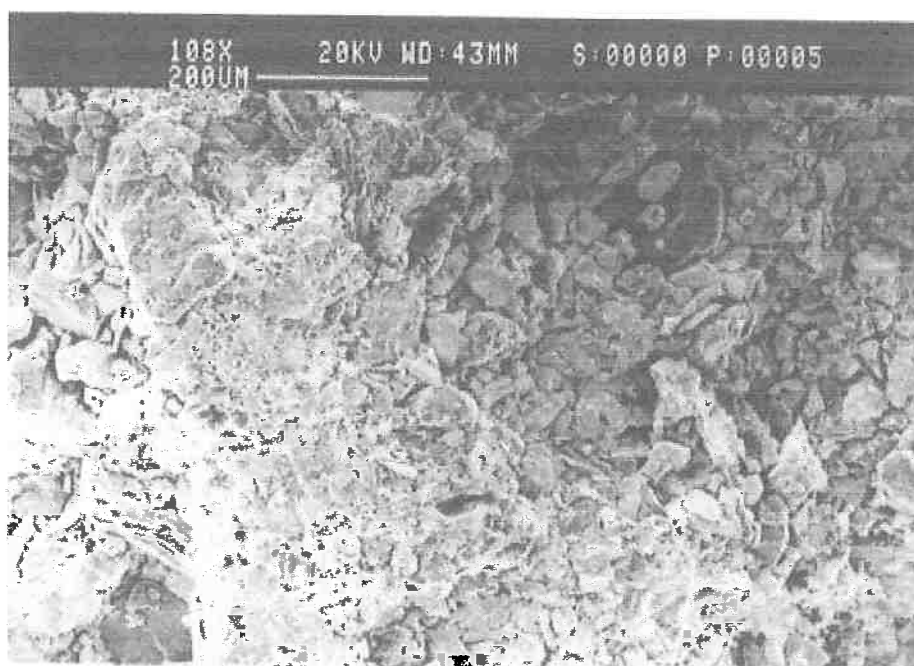
**Fig. 53:** Micrografia de PAR-XXI (aum. 101 x), mostrando uma bem aglomerada, e relativamente homogênea.

% SINT	% CM	% ARI	R. FRIO(N/pel.)
75,4	18,6	6,0	357



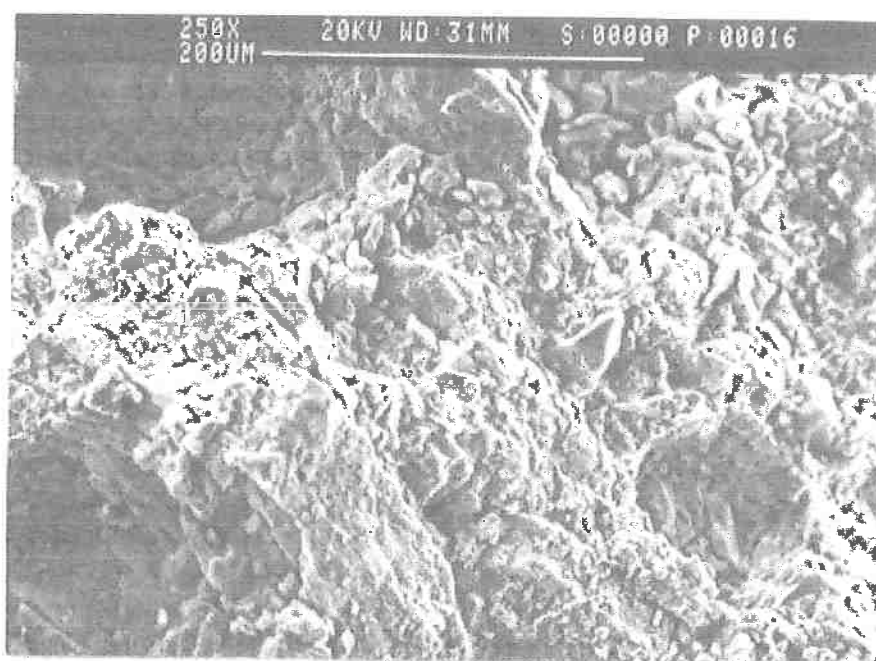
**Fig. 54:** Micrografia de PAR-XXIV (aum. 118 x), mostrando heterogeneidade com uma região rica em aglomerantes (no alto) e outra pobre em aglomerantes (embaixo).

% SINT	% CM	% ARI	% EAF	RES.FRIO(N/pel.)
75,4	18,6	2,5	3,5	180



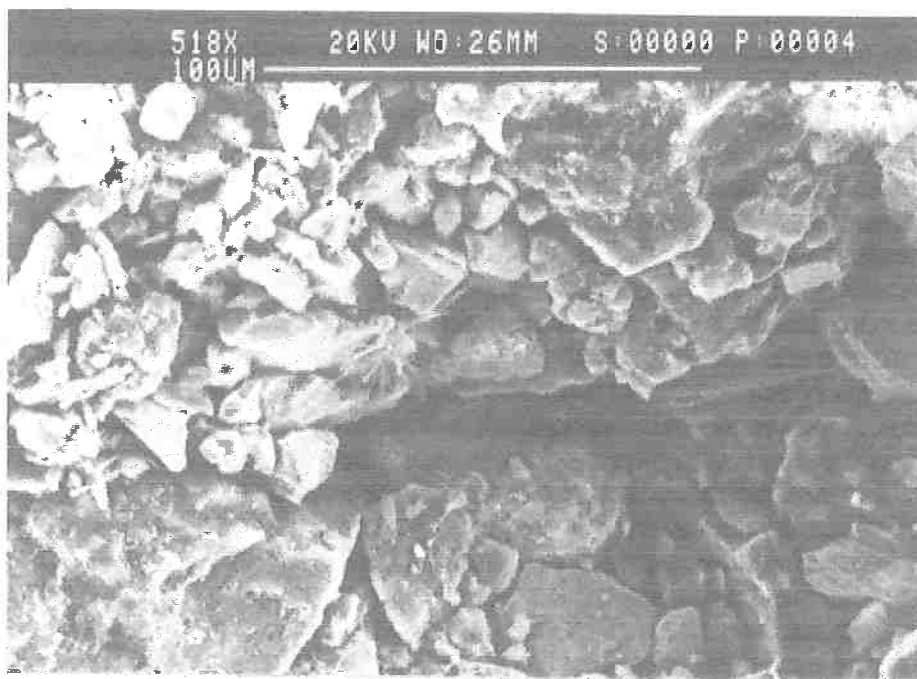
**Fig. 55:** Micrografia de PAR-XXV (aum. 108 x), mostrando a presença atípica de região heterogênea de pelotas com, em média, boa aglomeração.

% SÍNT	% CM	% ARI	% EAF	RES.FRIO(N/pel)
74,6	18,4	4,0	3,0	716



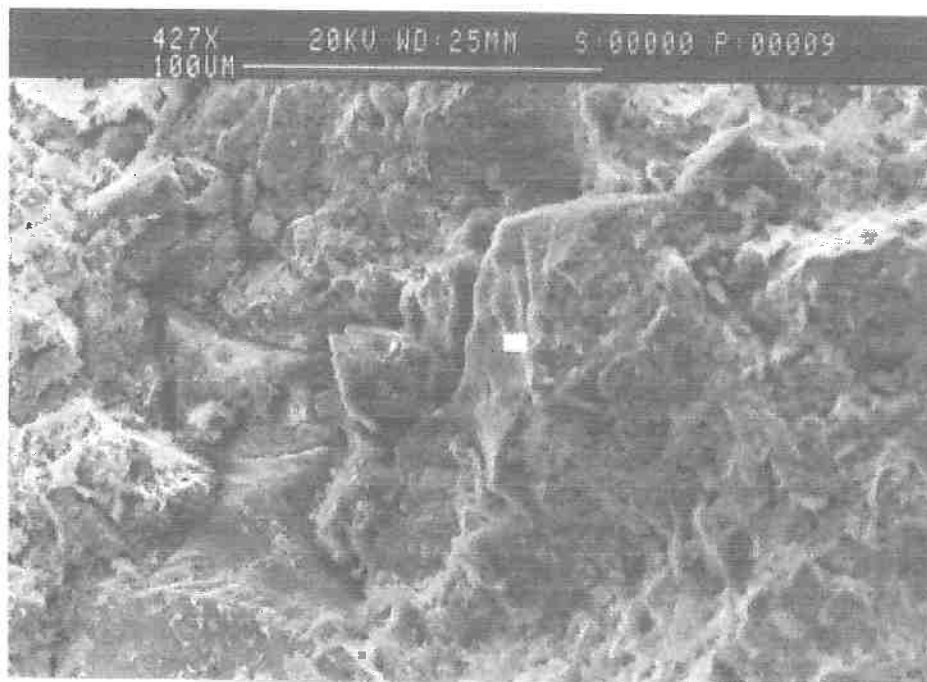
**Fig. 56:** Micrografia de PAR-XXVII (aum. 250 x), mostrando a presença atípica de região bem aglomerada de pelotas com, em média, baixa aglomeração. Nota-se uma partícula de minério de Ferro ao centro.

% SÍNT	% CM	% ARI	% EAF	RES.FRIO(N/pel)
74,6	18,4	2,0	5,0	180



**Fig. 57:** Micrografia de PAR-base laboratorial (aum. 518 x), mostrando uma região pobre em aglomerantes, apesar da boa compactação. Nota-se uma estrutura filamentar ao centro.

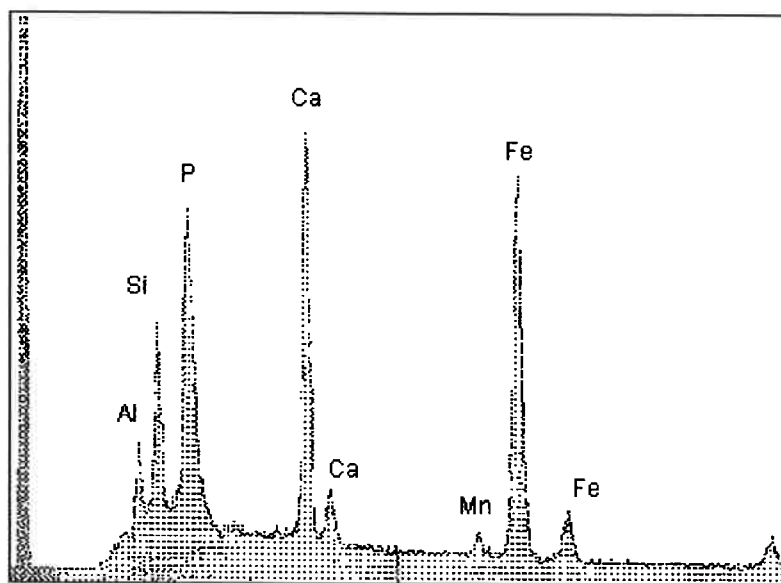
% MBR	% CM	% EAF	% CAL	% SiO <sub>2</sub>	R.FR.(N/pel)
67	21	3,5	7,5	1,0	212



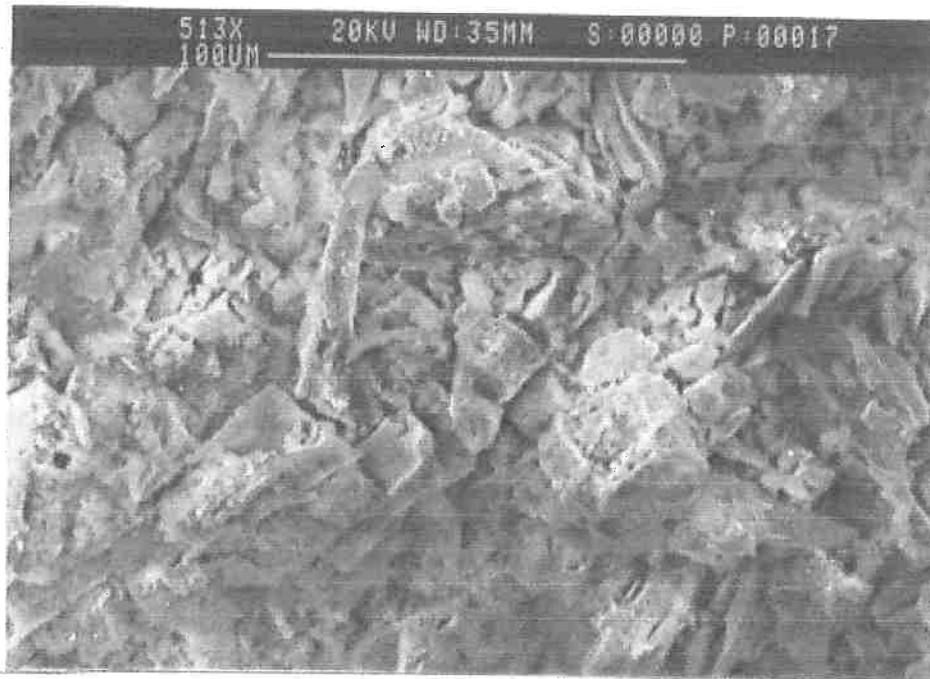
**Fig. 58:** Micrografia de PAR-base industrial (aum. 427 x), região bem aglomerada com boa compactação. O retângulo ao centro é um cursor para especificar o local para a análise do EDS.

% MBR	% CM	% EAF	% CAL	% SiO <sub>2</sub>	R.FR.(N/pel)
67	21	3,5	7,5	1,0	687





**Fig. 59:** EDS da Figura 58, mostrando picos de minério de Ferro (Fe) e impurezas de sílica (Si), de compostos de Cálcio (Ca) e de aluminatos (Al).



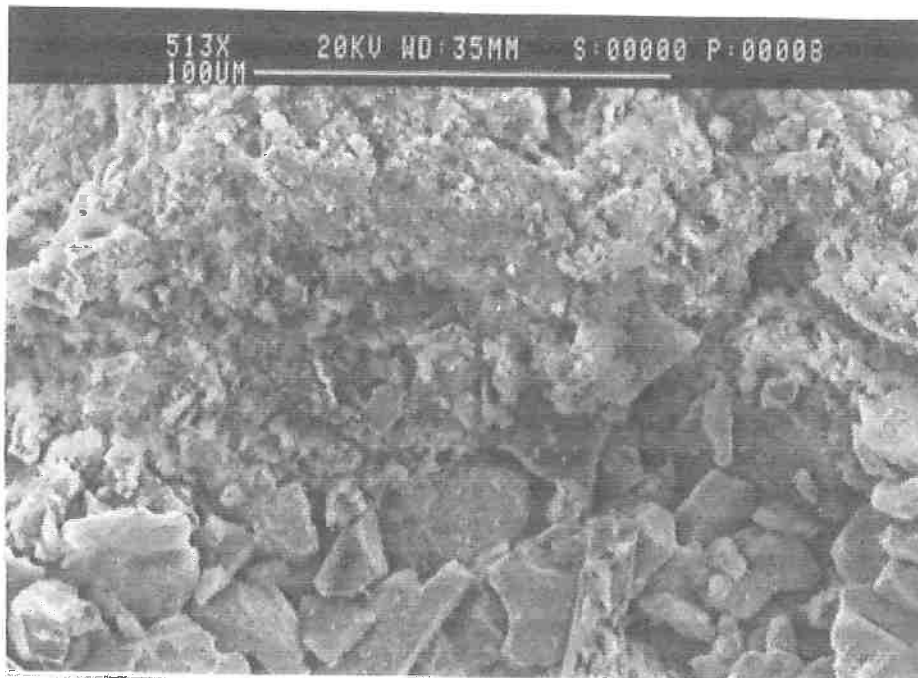
**Fig. 60:** Micrografia de PAR-1.1 (aum. 513 x), região de boa compactação apesar de não ter ocorrido efetiva ação dos aglomerantes, havendo pequeno recobrimento destes em estrutura em gel. Nota-se uma partícula de carvão vegetal no canto inferior direito, com sua característica forma em telha.

% MBR	% CV	% ARI	RES.FRIO(N/pel.)
71,7	22,3	6,0	117



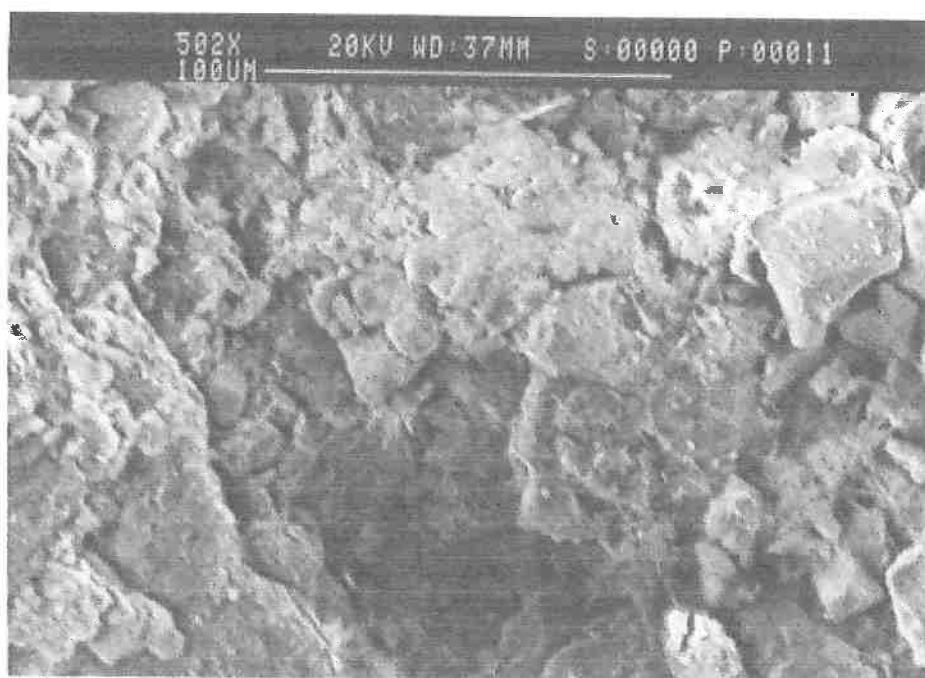
**Fig. 61:** Micrografia de PAR-I (aum. 512 x), região pobre em aglomerantes, ocorrendo reação de aglomeração à direita. Notam-se partículas de minério de Ferro na parte inferior, onde não houve preenchimento por partículas menores.

% MBR	% CM	% ARI	% CAL	RES.FRIO(N/pel.)
72,3	22,7	1,0	4,0	129



**Fig. 62:** Micrografia de PAR-II (aum. 513 x), região heterogênea e com pouca aglomeração.

% MBR	% CM	% ARI	% CAL	RES.FRIO(N/pel)
71,6	22,4	3,0	3,0	152



**Fig. 63:** Micrografia de PAR-IV (aum. 502 x), bem aglomerada e boa compactação, sendo possível identificar a presença de algumas estruturas filamentosas, resultantes da hidratação dos aglomerantes.

% MBR	% CM	% ARI	RES.FRIO(N/pel)
68,6	21,4	10,0	787



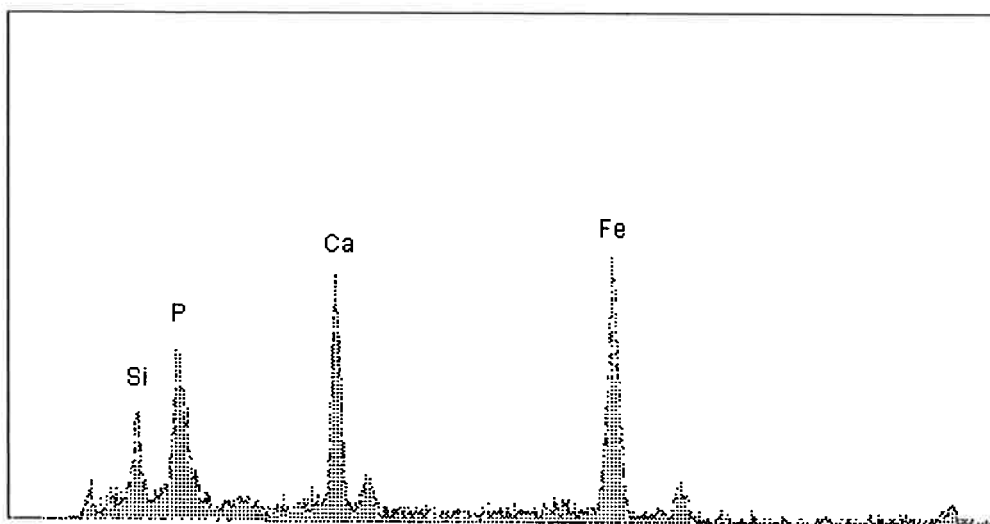
**Fig. 64:** Micrografia de PAR-VI (aum. 501 x), região com predomínio de (provável) estrutura em gel, porém ainda heterogênea.

% MBR	% CM	% ARI	RES.FRIO(N/pel)
71,2	22,3	6,5	352

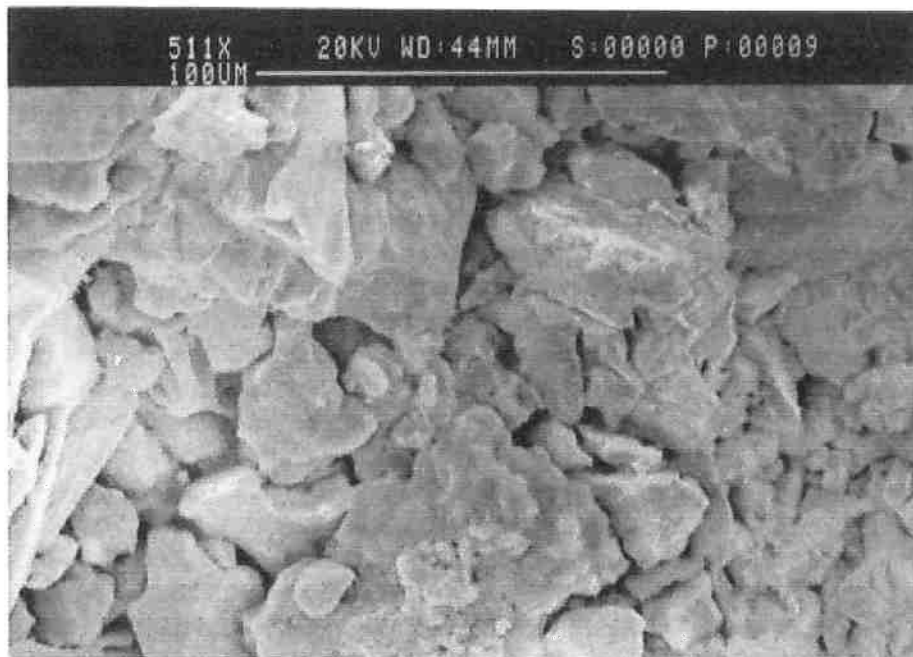


**Fig. 65:** Micrografia de PAR-XXIV (aum. 518 x), região pobre em ligantes, bem heterogênea, com grande variação na granulometria das partículas. O retângulo na parte superior indica a área de análise do EDS.

% SÍNT	% CM	% ARI	% EAF	RES.FRIO(N/pel)
75,4	18,6	2,5	3,5	180

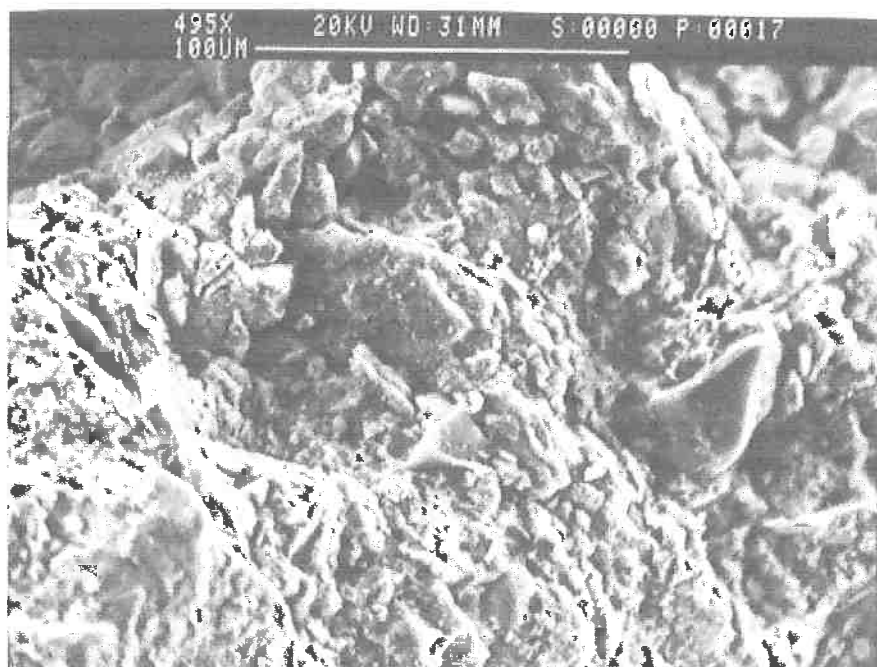


**Fig. 66:** EDS da fig. 65, mostrando picos de minério de Ferro (Fe) e impurezas de sílica (Si) e de compostos de Cálcio (Ca).



**Fig. 67:** Micrografia de PAR-XXV (aum. 511 x), região mostrando a presença atípica de região heterogênea de pelotas com, em média, boa aglomeração.

% SÍNT	% CM	% ARI	% EAF	RES.FRIO(N/pel)
74,6	18,4	4,0	3,0	716



**Fig. 68:** Micrografia de PAR-XXVII (aum. 495 x), mostrando a presença atípica de região bem aglomerada de pelotas com, em média, baixa aglomeração.

% SÍNT	% CM	% ARI	% EAF	RES.FRIO(N/pel)
74,6	18,4	2,0	5,0	180

## **V. CONCLUSÕES**

1. Pelotas de idênticas composições têm microestruturas diferenciadas se fabricadas de maneiras diferentes, isto é, se feitas em escala industrial apresentam maior homogeneidade do que aquelas feitas em escala laboratorial.
2. Altos teores de cimento ARI (teor acima de 6,5 %) e misturas ARI (teor acima de 4,0 %) + EAF produzem uma microestrutura contínua e compacta no que se refere às ligações entre as partículas.
3. As micrografias com boa aglomeração (mesmo havendo certa porosidade) estão condizentes com a alta resistência mecânica à frio e vice-versa. Tal característica não é verificada em pelotas feitas com carvão vegetal devido à baixa densidade deste redutor.
4. Pelotas com alta resistência mecânica à frio também apresentam regiões com poucos aglomerantes, bem como aquelas com baixa resistência apresentam regiões bem aglomeradas. Tal imperfeição deve ter ocorrido no processo de mistura dos componentes da pelota.
5. É preferível a fixação de amostras particuladas com fita adesiva, à fixação por embutimento; esta é válida se houver o lixamento da superfície da amostra, como o fez MANTOVANI<sup>(8)</sup>.

## **VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. MOURÃO, M. B. – *Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro na Forma de Pelotas Auto-Redutoras*. Doutorado, EPUSP, 1988.
2. TAKANO, C.; BROSCHE, C. D. – *Estudo preliminar da redução de óxido de ferro em determinadas condições experimentais*. Metalurgia ABM, vol. 26, p. 49-50, 1970
3. BROSCHE, C.D.; PINTO, E.C.O.; SILVA, L. C.C. – *Uso de pelotas auto-redutoras em carga de forno elétrico*. Metalurgia ABM, São Paulo, 21(94), p. 671-72, 1965
4. TAKANO, C. – *Aspectos Fundamentais e Tecnológicos dos Efeitos dos Aglomerantes na Cura de Pelotas Auto-Redutoras*. Livre Docência, EPUSP – 1997.
5. MARCHEZE, E. S. – *Resistência Mecânica à Frio e Crepitação em Pelotas Auto-Redutoras*. Mestrado, EPUSP – 1994.
6. MANTOVANI, M. C. – *Comportamento à Frio e à Quente de Pelotas Auto-Redutoras de Resíduo de Aciaria Elétrica*. Mestrado, EPUSP - 1996.
7. NASCIMENTO Jr, R. C. – *Uma Análise Microestrutural sobre Pelotas Auto-Redutoras*. Doutorado, p. 02, EPUSP – 1994.
8. MANTOVANI, M. C. – *Caracterização de Poeiras Geradas em Fornos Elétricos à Arco e seu Estudo quando Aglomeradas na Forma de Pelotas Auto-Redutoras*. Doutorado, EPUSP - 1998.
9. JAROSLAV, SRB – *Pelletization of Fines*, Elsevier Science Publishing Company, Inc. , New York, N.Y., 1988



10. BEDDOW, J. K. – *Particle Characterization in Technology*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988
11. HAN, TSU-MING – *Evolution of Pellets Processed from Magnetic Ore Concentrates in the Grate-Kiln-Cooler System*, "Process Mineralogy VI", The Metallurgical Society, Inc, Warrendale, Pensylvania, 1986
12. CONSTRUCCI, M. A. – Produção de ferro gusa pelo processo TECNORED, *Metalurgia & Materiais – ABM*, v. 49, nº 417, p. 360-368, 1993.
13. CRUELLS, M.; ROCA, A; NÚÑEZ, C. – Eletric arc furnace dusts: characterization and leaching with sulphuric acid, *Hidrometallurgy*, v. 31, p. 213-231, 1992.
14. ROLL, K. H. – *Metals Handbook – Powder Metallurgy* - 9<sup>th</sup> ed.- vol.7 , p. 214-215, 1984.
15. Idem (14), p. 233-237.
16. Idem (14), p. 250-259.
17. Idem (14), p. 262-264.
18. Idem (14), p. 265.
19. Idem (14), p. 266-270.
20. ALLEN, T. – *Particle Size Measurement* – Chapman & Hall – 5<sup>th</sup> ed. – vol. 1-2, 1997.
21. CHIAVERINI, V. – *Metalurgia do Pó* – ABM – 3<sup>a</sup> ed. – p. 31 , 1992.
22. FURUKAWA, S.K., MOURÃO, M.B. & TAKANO, C. – Efeito da granulometria do redutor na resistência à compressão à frio durante e após a cura de pelotas

35. SOUZANETO, A. N., FREITAS, L. C., SILVANETO, P. P. – Ênfase da Pesquisa de Minério de Ferro no Centro de Pesquisas da CVRD - XXIX Seminário de Redução de Minérios de Ferro – ABM. Belo Horizonte 30/11~02/12/1998, p. 685.
36. SILVA, C. G. – *Comportamento à frio e à quente de pelotas auto redutoras à carvão vegetal* – Trabalho de Formatura/1995.