

Olmede Celestino dos Santos Filho

Sinterização a Baixa Temperatura de Minério de Ferro

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia de
Materiais e Metalurgia da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

**São Paulo
2005**

Olmede Celestino dos Santos Filho

Sinterização a Baixa Temperatura de Minério de Ferro

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia de
Materiais e Metalurgia da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Orientador:
Prof Dr Marcelo Breda Mourão

**São Paulo
2005**

Sumário de Capítulos

1 — Introdução	10
1.1 — Objetivo	10
1.2 — Justificativas	10
2 — Revisão Bibliográfica	11
2.1 — A Importância do Minério de Ferro	11
2.2. — Processo de Auto-Redução	15
2.2.1.— Processo TecnoRed	15
2.2.2. — Processos FASTMET e ITMK3	16
2.2.2.1 — Processos FASTMET	16
2.2.2.2 — Processo ITMK3	17
2.3 — Processo Convencional de Pelotização e Queima	19
2.4 — Sinterização Algumas Considerações Gerais	20
2.4.2 — Razões que causam a sinterização	22
2.4.2.1 — Curvatura superficial	22
2.4.2.2 — Pressão Aplicada	23
2.4.2.3 — Reação Química	24
2.4.3 — Difusão em sólidos	25
2.4.3.1 — Mecanismo de Difusão	25
2.4.3.2 — Difusão no reticulado	29
2.4.3.3 — Difusão Como Um Processo Termicamente Ativado	32
2.4.3.4 — Difusão Superficial	34
2.4.3.5 — Difusão no Contorno de Grão	34
2.4.3.6 — Coeficiente de Difusão	35

2.4.3.4 — Defeitos químicos e sinterização	37
2.4.5 — Potencial Químico	38
2.4.6 — Equações de Fluxo	38
2.4.7 — Importâncias do Contorno de Grão	40
3 — Materiais e Métodos	44
3. 1 — Material Utilizado	44
3. 1.1 — Minério de Ferro	44
3. 1.2 — Aglomerante de Silicato de Sódio ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$)	44
3. 1.3 — Grafita	44
3. 1.4 — Água Destilada	45
3. 2 — Equipamentos	45
3. 2.1 — Moinho de Alta Energia	45
3. 2.2 — Balanças Eletrônicas	46
3. 2.3 — Misturador Turbula	46
3.2.4 — Máquina de Ensaio de Resistência à Compressão	47
3. 2.5 — Microscópio Eletrônico de Varredura	47
3.2.6 — Equipamento de ensaios termogravimétricos	48
3. 2.8 — Difrátômetro de Raios-X	48
3. 2.9 — Prensa para Briquetagem	49
3.2.9 — Forno Elétrico de Mufla	49
3.3 — Metodologia	50
3.3.1 — Caracterização do Minério	50
3.3.1.1 — Granulometria	50

3.3.1.2 — Difração de Raios-X	50
3.3.2 — Preparação do Minério	50
3.3.2.1 — Moagem de Pellet Feed no Moinho SPEX	51
3.3.2.2 — Irradiação de Microondas	51
3.3.2.3 — Mistura de Pellet Feed com Aglomerante	51
3.3.2.4 — Moagem de Pellet Feed com Grafita no Moinho de Alta Energia	51
3.3.3 — Preparação do Briquete	52
3.3.4 — Tipos de briquetes confeccionados para cada série experimental	52
3.3.4.1. — Efeito do Tipo de Briquete	52
3.3.4.2 — Influência do Tempo	53
3.3.4.3 — Influência da Temperatura	53
3.3.5 — Preparação dos Briquetes Auto-Redutores	54
3.3.5.1 — Briquete de Pellet feed Moído em Moinho de Alta Energia e Grafita Fina	54
3.3.5.2 — Briquete de Pellet Feed Moído em Moinho de Alta Energia e Aglomerante	55
3.3.5.3 — Briquete de Pellet Feed e Grafita Moídos em Moinho de Alta Energia	55
3.3.6 — Caracterização dos Briquetes	55
3.3.6.1 — Densificação	56
3.3.7.2 — Resistência à Compressão	56
3.3.7.3 — Microscopia Eletrônica de Varredura de Elétrons Secundários	56
4. — Resultados e Discussão	57
4.1 — Granulometria	57
4.2 — Difração de raios X	58
4.3 — Efeito do Tipo de Briquetagem na Densidade	60

4.4 — Efeito da Temperatura na Densificação	60
4.5 — Efeito do Tempo para a Densificação	62
4.6 — Efeito do Tipo de Processamento na Resistência a Compressão	63
4.7 — Microscopia Eletrônica de Varredura de Elétrons Secundários	65
4.8 — Efeito do Tempo para a Resistência a Compressão	68
4.9 — Efeito da Temperatura na Resistência a Compressão	71
4.10 — Relação entre Densidade e Resistência a Compressão	73
4.11 — Briquete Auto-Redutor	75
4.11.1 — Análise Termogravimétrica	75
4.11.2 — Resistência a Compressão do Briquete Auto-Redutor	77
6 — Conclusão	79
VIII — Bibliografia	82
Anexo I	84
Anexo II	86
Anexo III	86
Anexo IV	87
Anexo V	88
Anexo VI	91
Anexo VII	95
Anexo VIII	98
Anexo IX	100
Anexo X	101

Sumário de Tabelas

Tabela 2.1. 1	-----	12
Tabela 2.1.2	-----	13
Tabela 2.4.1	-----	21
Tabela 3.1.1.1	-----	50
Tabela 4.3	-----	60

Sumário de Figuras

Figura 2.4.2.2.1	24
Figura 2.4.3.1.1	27
Figura 2.4.3.1.2	28
Figura 2.4.3.1.3	29
Figura 2.4.3.2.1	31
Figura 2.4. 3.2.2	32
Figura 2.4.3.3.1	33
Figura 2.4. 3.7.1	41
Figura 2.4. 3.7.2	42
Figura 3.2.1.1	45
Figura 3.2.1.2	46
Figura 3.2.3.1	46
Figura 3.2.4.1	47
Figura 3.2.5.1	48
Figura 3.2.9	49
Figura 4.7.1	66
Figura 4.7.2	66
Figura 4.7.3	67

Sumário de Gráficos

Gráfico 2.1.1 -----	14
Gráfico 4.1.1-----	57
Gráfico 4.1.2-----	57
Gráfico 4.2.1-----	59
Gráfico 4.2.2-----	59
Gráfico 4.4.1-----	61
Gráfico 4.5.1 -----	62
Gráfico 4.6.1-----	62
Gráfico 4.6.2-----	64
Gráfico 4.6.3 -----	64
Gráfico 4.8.1 -----	68
Gráfico 4.8.2-----	69
Gráfico 4.8.3-----	69
Gráfico 4.8.4-----	70
Gráfico 4.9.1 -----	71
Gráfico 4.9.2-----	72
Gráfico 4.9.3 -----	72
Gráfico 4.9.4 -----	73
Gráfico 4.10.1 -----	74
Gráfico 4.11.1.1 -----	76
Gráfico 4.11.1.2 -----	76
Gráfico 4.11.2.1 -----	77
Gráfico 4.11.2.1 -----	78

Agradecimentos

Este trabalho de formatura é em agradecimento é destinada a minha família que me deu apoio durante todos os anos da minha vida estudantil, a Deus, a todos os meus professores durante minha graduação em especial ao professor orientador Marcelo Breda Mourão, também agradeço aos doutorandos Alberto Eloy Anduze Nogueira e Wanderson Santana da Silva e aos funcionários deste departamento em especial aos técnicos dos laboratórios.

Resumo

A produção de pelotas auto-redutoras de minério de ferro que necessitam de alta resistência atualmente é feita através da adição de aglomerantes hidráulicos; deste modo, a temperaturas acima de 900 °C, estas perdem sua resistência mecânica por decomposição dos hidratos. Pelotas deste tipo não podem ser empregadas em processos em que a carga exerce pressão sobre seus componentes, como é o caso do alto-forno. Além disso, os aglomerantes podem causar reações químicas indesejáveis dentro do alto-forno e aumentar o volume de escória.

Assim, este trabalho é a tentativa de se produzir um briquete auto-redutor através da sinterização de uma mistura de pellet feed com grafita, sem a adição de aglomerantes na mistura.

Primeiramente, pesquisou-se métodos de preparação do minério de ferro para promover a sinterização a baixa temperatura, pois em aglomerados auto-redutores aquecidos acima de 850°C a reação de redução começa a ocorrer. Foram avaliados a moagem de alta energia, o uso de silicato de sódio como aglomerante e a irradiação com microondas do minério.

As características dos aglomerados foram avaliadas por ensaios de densificação, resistência à compressão, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

O melhor resultado foi alcançado com a moagem de alta energia, e este método foi empregado na tentativa de produção de aglomerado auto-redutor por sinterização.

1 — Introdução:

1.1 — Objetivos:

O objetivo para a realização deste trabalho de formatura é o estudo de métodos para a obtenção de um aglomerado de minério de ferro com carbono, sendo tal aglomerado possuidor de boa resistência mecânica a altas temperaturas sem o uso de aglomerante hidráulico.

1.2 — Justificativas:

Processos recentes que adotam pelotas auto-redutoras embora possuam grande desenvolvimento nos últimos anos, não possuem aplicação em altos-fornos tais pelotas perdem a resistência a 900 °C devido à utilização de cimentos para a aglomeração.

Pelotas convencionais usadas em alto-fornos são aquecidas a uma temperatura de algo em torno de 1250 °C em fornos especialmente projetados para a pelletização. Assim sabendo-se que a temperatura de reação de hematita (fonte de ferro presente no pellet feed) com carbono acontece a 850 °C seria impossível que tal pelota fosse produzida a uma temperatura de 1250 °C nos pelletizadores convencionais já que a reação de redução da hematita aconteceria.

Assim para se produzir uma pelota auto-redutora sem a presença de aglomerantes surgiu a idéia de tentar sinterizar o pellet feed com grafita a uma temperatura abaixo de 850°C.

2 — Revisão Bibliográfica:

2.1 — A Importância do Minério de Ferro:

Para a alimentação em alto-fornos utiliza-se o minério na forma de pelotas, que são pequenos corpos de minério de ferro sinterizados na forma esférica possuidores de grande porosidade interna (o que aumenta a área de contato entre o monóxido de carbono produzido pela queima do coque e o minério) facilitando assim a redução do minério.

Atualmente, o Brasil se destaca no mercado mundial de minério de ferro com reservas abundantes e de ótima qualidade, sendo o maior produtor mundial e segundo maior exportador, seguido da Austrália. As reservas mundiais atingem 310 bilhões de toneladas, com o Brasil detendo 6,1% deste total, situando-se em quarto lugar no ranking mundial após CEI, China e Austrália.

Entretanto, considerando o alto teor do minério de ferro de 64% em média, o país apresenta posição diferenciada tendo em vista o teor médio de 59% obtido na Austrália e de menos de 40%, na China. A produção mundial de minério de ferro atingiu cerca de 1 bilhão de toneladas e uma reserva de 310 bilhões de toneladas em 2001 (Tabela 2.1.1).

A CVRD é a maior empresa nacional produtora de minério de ferro e vem ganhando posição nos últimos dois anos neste mercado, através de um forte movimento de consolidação e aquisições no Brasil.

Em 2000, adquiriu a GHC na Bahia, a Soeicomex, e a Samitri do Grupo Arbed. Com a aquisição da Samitri incorporou 50% do controle da Samarco, dividido com a BHP Billiton, controladora dos outros 50%. Em 2001, adquiriu a Ferteco do Grupo Thyssen Krupp, além de 50% do capital da CAEMI, dos irmãos Frering, com a Mitsui detendo os outros 50%. De acordo com a Comissão Européia esta operação se efetivaria somente quando da venda da

participação de 50% da CAEMI na Quebec Caster Mining Company – empresa canadense

Tabela 2.1.2.

Tabela 2.1.1: Reserva e Produção Mundial de Minério de Ferro em 2001.

Países	Reservas		Produção	
	Bilhões de t	%	Milhões de t	%
Brasil	19	6,1	200	19,1
Austrália	40	12,9	171	16,4
CEI	55	17,7	157	15,0
China	50	16,1	100	9,6
Índia	6,2	2	75	7,2
EUA	15	4,9	63	6,0
Canadá	6,2	2	36	3,4
Outros	118,6	38,3	243	23,3
Total	310	100	1.045	100

Fonte: DNPM – Depart. Nac. da Produção Mineral e UNCTAD.

As exportações brasileiras de minério de ferro atingiram 155,7 milhões de toneladas em 2001, com decréscimo de 0,3% em relação a 2000, refletindo o cenário de crise na siderurgia mundial naquele ano. Em valor atingiram US\$ 3.008,9 milhões representando cerca de 5% do total das exportações nacionais globais. Considerando o período 1998/2001, pode-se ter uma visão do comportamento dos produtos de minério de ferro exportados.

A CVRD é a maior produtora e exportadora de pelotas do mundo, e a Samarco faz parte integral de sua estratégia de desenvolvimento do negócio de pelotas. Além da participação de 50% na Samarco, a Companhia possui e opera 10 outras plantas de pelotização. A produção de pelotas da CVRD em 2004, de acordo com o critério de produção atribuída, foi de 45,4 milhões de toneladas.

Tabela 2.1.2: Empresas produtoras de minério de ferro do Brasil

Empresas	Produção			Exportação			Mercado Interno		
	Min.Ferro	Pelotas	Total	Min.Ferro	Pelotas	Total	Min.Ferro	Pelotas	Total
CVRD*	118,3	23,4	141,7	82,0	20,6	102,5	39,9	2,7	42,6
MBR	30,3	-	30,3	22,9	-	22,9	5,1	-	5,1
Ferteco	11,4	3,9	15,3	14,2	3,3	17,5	2,7	0,3	3,0
CSN	10,7	-	10,7	-	-	-	4,3	-	4,3
Itaminas	5,4	-	5,4	-	-	-	4,6	-	4,6
Ser. Geral	4,8	-	4,8	-	-	-	-	-	-
Samarco	2,9	10,0	12,9	2,0	9,5	11,5	-	-	-
Urucum	-	-	-	0,6	-	0,6	-	-	-
Corumbaense	0,6	-	0,6	0,5	-	0,5	0,1	-	0,1
Outros	6,6	-	6,6	-	-	-	6,6	-	6,6
Total	191,0	37,3	228,3	122,3	33,4	155,7	63,3	3,0	66,3

Fonte: Sinterbase 2001 * Inclui Samitri

Tradicionalmente, as exportações brasileiras direcionam-se preferencialmente ao continente europeu, enquanto as australianas tinham como destino principal à Ásia, por questões de logística. Entretanto, prevê-se o incremento das vendas brasileiras para o mercado asiático (Gráfico 2.1.1).

A crescente demanda por pelotas vem sendo motivada por fatores como o aumento da escassez relativa de granulados, a necessidade de redução de emissão de gás carbônico que leva à queda do uso do processo de sinterização, incentivada pelo tratado de Kioto, a forte busca por ganhos de produtividade, o crescimento da produção de pellet feed nas principais minas do Brasil e o crescimento do mercado de redução direta com novos projetos no oriente médio e sudeste da Ásia.

Neste contexto apresenta-se o comportamento do mercado transoceânico no período 1992/2001 e as perspectivas para 2002/2005, considerando o “share” crescente da China como importador relevante.

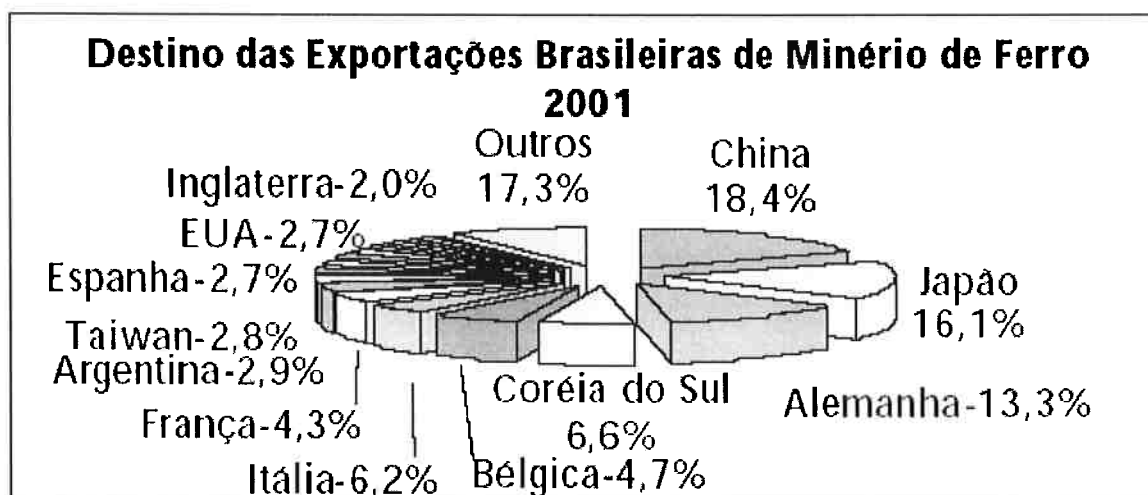


Gráfico 2.1.1: Destino das exportações Brasileiras de Minério de Ferro em 2001

Desconsiderando-se as importações da China, o acréscimo de volume destinado aos demais países integrantes deste mercado será de 7,3 milhões de toneladas no período 2002/2005, evoluindo de 357,7 milhões de toneladas para 365 milhões de toneladas, com taxa média de somente 0,5% a.a. Portanto, considerando que a China sinaliza ser o maior comprador de minério de ferro nos próximos anos, a ampliação das exportações brasileiras também poderia basear-se na estratégia de associações ou joint-ventures com produtores australianos, visando não só a implantação de unidades de blending, como também alternativas de insumos metálicos para o mercado asiático, principalmente, China.

Além disso, associações no Brasil para agregação de valor ao minério de ferro com produção de semi-acabados, propiciariam maior agregação de valor ao minério de ferro possibilitando uma maior rentabilidade para as empresas brasileiras, sendo também de grande interesse para o País.

Observa-se também que a retomada do mercado transoceânico de pelotas de ferro favorece as brasileiras CVRD, Samarco e Ferteeco, responsáveis por parcela significativa das exportações neste segmento.

As empresas brasileiras de minério de ferro vêm constantemente empreendendo esforços para uma maior inserção internacional, podendo-se citar o programa de

desenvolvimento da MBR e o programa de prestação de serviços aos clientes da Samarco. A CVRD apresenta posição preponderante no mercado internacional com as vantagens de escala, custo de produção, produtos de alta qualidade, confiabilidade e prestação de serviços ao cliente.

Estes fatores aliados a uma estratégia agressiva de marketing podem conferir às empresas e ao Brasil ampliação de share no mercado internacional.

2.2. — Processo de Auto-Redução:

2.2.1.— Processo Tecnored

Em vez das grandes dimensões dos altos-fornos, fornos que adotam o processo tecnored possuem medidas de: pouco mais de dois metros; não possuem extensas baterias de coque e plantas de sinterização e o uso diverso de matérias-primas não-convencionais, desde a biomassa até resíduos de pneu. Estas são algumas características de uma tecnologia de redução de minério de ferro e resíduos ferrosos, genuinamente brasileiros, que está ganhando espaço no mundo siderúrgico com diferenciais de realização que, entre outras vantagens, promete reduzir drasticamente o custo de cada tonelada de ferro-gusa. Trata-se do processo Tecnored, cuja denominação indica também o nome da empresa que o concebeu e gerencia, a Tecnored Tecnologia de Auto-Redução Ltda., mantida pela empresa StarTec uma joint venture entre a americana North Star Steel (NSS) e a brasileira Tecnólogos Desenvolvimento Tecnológico Ltda.

A tecnologia de auto-redução, nos moldes desenhados pela Tecnored, anda estimulando sonhos internacionais, a começar pela promessa de superar, em rentabilidade e funcionalidade, os complexos e custosos altos-fornos e também pela maneira inovadora do

negócio que prevê uma verdadeira virada nos modelos atuais, por meio do fornecimento turn-key de usinas ou no fornecimento de metal líquido over-the-fence (em Português, "através da cerca" das aciarias) permitindo às aciarias concentrarem seus esforços apenas no seu core business, ou seja, na produção do aço.

O processo Tecnored utiliza matérias-primas como finos de minério e carvão, resíduos, lamas e pós, com baixa demanda de energia elétrica, dispensando o uso de oxigênio. Tudo isso é possível a partir das características diferenciadas do forno, que contém, basicamente, uma cuba superior, uma zona de fusão, e em seguida a cuba inferior, pela qual se vaza o metal líquido e a escória, em um regime operacional muito parecido com o de um alto-forno. As vantagens operacionais começam na cuba superior onde não é necessária a adição de combustível sólido, resultando em economia de energia e evitando a ocorrência da gaseificação do carbono (solution loss), fenômeno provocado pela Reação de Boudouard. A energia produzida na queima secundária do monóxido de carbono é utilizada para o pré-aquecimento e a redução da carga aglomerada. Na zona de fusão, o que faz a diferença é a atmosfera interior do aglomerado que evita a reoxidação. E por causa da baixa coluna de carga, podem ser usados combustíveis sólidos variados. A redução residual dos óxidos de ferro presentes e a escorificação de ganga e cinzas ocorrem no estado líquido na cuba inferior. A produtividade é marcante: enquanto nos altos-fornos, o tempo de residência é de cinco a seis horas, no novo forno é de cerca de 30 minutos.

2.2.2. — Processos FASTMET e ITMK3

2.2.2.1 — Processos FASTMET

O processo Fastmet, de propriedade das empresas Midrex e Kobe Steel, é baseado no uso de um forno RHF que reduz pelotas de cura a frio, produzidas a partir de finos de minério

de ferro, resíduos siderúrgicos ricos em ferro e finos de carvão. As pelotas são carregadas no forno por meio de um sistema de alimentação vibratória. Após carregadas as pelotas são aquecidas em 3 zonas, por queimadores montados junto às paredes do forno. Todos os queimadores são projetados para a combustão de gás natural. Um painel refrigerado à água é posicionado após a terceira zona para promover o resfriamento do DRI à 1000 – 1200°C, antes da sua descarga. O material produzido pode ser coletado para posterior briquetagem à quente, ou diretamente carregado em fornos elétricos. O processo opera em pressão moderadamente negativa, e é vedado através de um selo d'água.

A primeira unidade industrial Fastmet, iniciou as suas atividades em março de 2000, na siderúrgica japonesa Nippon Steel Corporation na cidade de Himeji no Japão. A unidade processa cerca de 190.000 ton/ano de resíduos de conversores tipo LD, produzindo DRI com 90% de metalização, num forno tipo RHF de 28m de diâmetro. A segunda planta industrial começou as suas operações em maio de 2001, na Kobe Steel em Kakogawa. Esta unidade processa 16.000 ton/ano de resíduos ricos em zinco, produzindo DRI e óxido de zinco como sub-produto.

As principais vantagens do processo, de acordo com a bibliografia, são:

- Uso direto de finos de minério de ferro como matéria prima
- Vasta flexibilidade no uso de agentes redutores
- Baixos tempos de redução (6 à 12 minutos)
- Uso de equipamentos com tecnologia comprovada

2.2.2.2 — Processo ITMK3

O processo ITmk3, também de propriedade das empresas Midrex e Kobe Steel, é baseado no uso de um RHF similar ao Fastmet. As pelotas, produzidas a partir de uma mistura

de finos de minério de ferro, agente redutores e um agente ligante, são secas e classificadas de acordo com o seu tamanho, na faixa de 17 à 19 mm. Todo o material não classificado recircula no processo de aglomeração.

As pelotas são então carregadas em um forno tipo RHF que apresenta três regiões de aquecimento (alimentação, redução e fusão) e uma zona de resfriamento, e aquecidas até temperaturas da ordem de 1350°C, onde a secagem das pelotas, desvolatilização do carvão e redução dos óxidos de ferro acontece analogamente aos processos Fastmet e Redsmelt. Na segunda zona, ou zona de redução, acontece a redução dos óxidos, e o aquecimento da ganga e das cinzas, que leva ao amolecimento e subsequente coalescimento da escória. A partir daí, uma casca oca de ferro metálico é formada, tendo em sua parte interior um nódulo de escória. Na zona de maior temperatura, ou zona de fusão, ocorre a formação das primeiras gotas de ferro líquido, e o colapso da casca metálica, seguida do processo de coalescimento das gotas de ferro metálico, formando uma espécie de moeda de ferro completamente separada da escória, chamada de nugget. O processo opera à altas temperaturas e pressão atmosférica.

O processo começou a ser desenvolvido em 1996, com a primeira planta piloto construída em Kakogawa, Japão, em 1998.

As principais vantagens do processo, de acordo com a bibliografia, são:

- Uso direto de finos de minério de ferro como matéria prima
- Vasta flexibilidade no uso de agentes redutores
- Tempos de redução reduzidos
- Completa separação entre o metal e a escória.

Com um orçamento de US\$ 24 milhões, a primeira planta industrial do processo ITmk3, com capacidade de produção de 25.000 ton/ano será construída em Minnesota, EUA, em uma das minas da maior companhia americana de mineração, a Cleveland-Cliffs. A

construção será iniciada em agosto de 2002, e a operação é esperada para março de 2003. Se houver êxito na primeira fase do empreendimento, esta primeira planta será expandida para uma capacidade de 350.000 toneladas/ano.

2.3 — Processo Convencional de Pelotização e Queima

O processo de pelotização consiste basicamente de aglomeração de fino na forma esférica a uma ordem de 10 a 20 mm de diâmetro. Este processo é realizado através do rolamento de um disco ou tambores rotativos. O princípio está em gerar continuamente uma quantidade de núcleos que são crescidos até o tamanho desejado. A coesão é fornecida pela força capilar do conjunto material-água, onde a água atua como agente de ligação entre as partículas fazendo com que a molhabilidade possa fornecer o poder de aglomeração. Como se deseja que estas partículas se sinterizem com maior intensidade possível, deseja-se que as partículas possuam menor tamanho possível. A cal é um componente que confere plasticidade à pelota e facilita também a pelotização. Além disso, por ser um componente básico é utilizado na mistura para a produção de pelotas auto-fundentes.

As pelotas assim obtidas são designadas de pelotas verdes e necessitam apresentar resistência mínima para manuseio local, da ordem de 100N/pelota, porém é insuficiente transporte a grande distância e para cargas nos alto-fornos. A resistência mecânica necessária (compressão é de aproximadamente 3000N/pelota e abrasão) é obtida submetendo-se a pelota ao “tratamento térmico” a ordem de 1300 °C, normalmente conhecido como a operação de queima (sinterização) da pelota. O equipamento normalmente é do tipo contínuo de esteiras com zonas de secagem, pré-aquecimento, queima, pós-queima e resfriamento.

2.4 — Sinterização Algumas Considerações Gerais

O estudo da sinterização é fornecer uma melhor compreensão da situação das peças cerâmicas durante a queima sendo capaz realizar microestruturas desejáveis de maneira repetitiva e previsível.

Para se determinar as variáveis que afetam a sinterização pode-se adotar diferentes técnicas sendo basicamente definidas como de maneira empírica fazendo medidas do comportamento de sinterização sob o controle destas condições e teoricamente pelo modelamento do processo. A análise teórica e a performance experimental já existem a mais de quarenta anos e tem fornecido um importante conhecimento qualitativo em termos de direção das forças atuantes no processo, os mecanismos e o efeito das principais variáveis do processo como tamanho de grão, temperatura, e pressão aplicada.

A Tabela 2.4.1. lista alguns dos importantes parâmetros na queima que podem servir para ilustrar os tipos de problemas como trincas, por exemplo. Em geral, o tipo de processamento e os parâmetros materiais fornecem a utilização das variáveis do estudo do modelamento experimental e teórico. Alguns parâmetros como temperatura de queima, pressão aplicada, tamanho médio das partículas e atmosfera, podem ser controladas com exatidão necessária. Outros, como características do pó e compactação de partículas são consolidadas pelo formato do pó sendo muitos difíceis de serem controladas e possuem significativa importância na sinterização. Como mostrado na tabela 2.4.1, enquanto existe informação parcial em outras áreas do comportamento, a caracterização medida e o banco de dados, são decisivamente necessários de importantes informações ausentes. Isto em especial é sério no banco de dados para os parâmetros como na superfície e energia no contorno de grão e coeficiente de difusão. Esta falta nas informações faz previsões quantitativas muito difíceis do comportamento da sinterização mesmo para sistemas simples.

Tabela 2.4.1 – Parâmetros na queima das cerâmicas^[1]

Alguns dos Importantes Parâmetros na Queimas das Cerâmicas	
Comportamento	Várias Morfologias
	Evolução do poro: tamanho, forma, distância entre poros
	Evolução do grão: tamanho e forma
	Densidade: Função do tempo e temperatura
	Tamanho de grão: função do tempo e temperatura
	Efeito do dopante no crescimento de grão e densificação
Modelos	Crescimento do pescoço
	Mudança na área de superfície
	Redução química
	Densificação
	Crescimento de grão: poros e sistemas densos
	Associação entre densificação e crescimento de grão
Banco de dados	Coeficiente e difusão: cátions, ânions, reticulados, contornos de grão e superfícies
	Energia interfacial e superfície
	Pressão de Vapor dos componentes
	Solubilidade de difusividade dos gases
	Difusividade dos solutos
	Equilíbrios de fases
Processamento e Parâmetros Materiais	Preparação do pó: tamanho, forma, distribuição do tamanho
	Distribuição dos dopantes e segundas fases
	Consolidação do pó: densidade, tamanho e distribuição dos poros
	Queima: taxa de aquecimento e temperatura
	Pressão Aplicada
	Atmosfera
Medidas Características	Crescimento do pescoço
	Redução, densidade e taxa de densificação
	Mudança na área de superfície
	Tamanho de grão, tamanho do poro e distância entre poros
	Distribuição dos dopantes
	Resistência mecânica, condutividade e outras propriedades microestruturais dependentes

Para resumir este tópico, a teoria dos modelos e a experiências tem produzido um conhecimento qualitativo que pode ser muito utilizado na prática da sinterização. Entretanto a ausência de informações cruciais associadas a complexidade dos sistemas cerâmicos presentes causam sérios impedimentos para a previsão quantitativa do comportamento de sinterização de cerâmicas policristalinas.

2.4.2 — Razões que causam a sinterização

Como nos processos irreversíveis, a sinterização é realizada pela redução da energia livre do sistema. Identifica-se primeiro as razões diminuem a energia livre, uma vez que estes motivos são geralmente indícios causadores de sinterização. Comumente as três possíveis causas são: curvatura da superfície das partículas, pressão aplicada, reação química.

2.4.2.1 — Curvatura superficial

Na ausência de uma tensão externa e reação química, a curvatura superficial fornece a causa para a sinterização. Para se provar que este fato acontece, apenas basta se considerar que este exemplo: um mol de pó é constituído por moléculas de raio a ; assim o número de partículas é:

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3}$$

onde: ρ é a densidade da partícula (considerando que não há porosidade superficial)

M é o peso molecular

V_m é o volume molar

A área superficial das partículas do sistema é $4\pi a^2 N = 3V_m/a$. Se γ_{sv} for a energia superficial (energia por área) ou a tensão das partículas, então a energia livre superficial é determinada neste por.

$$E_s = 3\gamma_{sv}V_m / a$$

Assumindo $\gamma_{sv} = 1\text{J/m}^2$, $a = 1\text{ }\mu\text{m}$ e $V_m = 25 \times 10^{-6}\text{ m}^3$, então E_s é igual a 75 J por mol de material. Esta energia livre fornece a motivação para a sinterização. Se um corpo realmente denso é produzido de um mol de material; o módulo de E_s representará o decréscimo da energia livre do sistema.

2.4.2.2 — Pressão Aplicada

Na ausência de reação química, a pressão aplicada fornece a maior contribuição da causa para a sinterização figura 2.4.2.2.1 quando a pressão aplicada é submetida sob aquecimento do processo (pressurização isostática ou aquecimento após o aquecimento). A curvatura superficial também contribui para a sinterização, mas na prática com influencia muito menos que a sinterização fornecida pela pressão aplicada. A pressão externa atua no sistema das partículas e um mol, por exemplo, esta atuação pode ser prevista por:

$$W = P_a V_m$$

onde: P_a é a pressão aplicada e V_m é o volume molar

Nesta equação W representa qual a influência para a densificação fornecida pela pressão externa. Se a $P_a = 30\text{ MPa}$, o que é um valor típico para a pressão aplicada em sinterização isostática e $V_m = 25 \times 10^{-6}\text{ m}^3$ então $W = 750\text{ J}$.

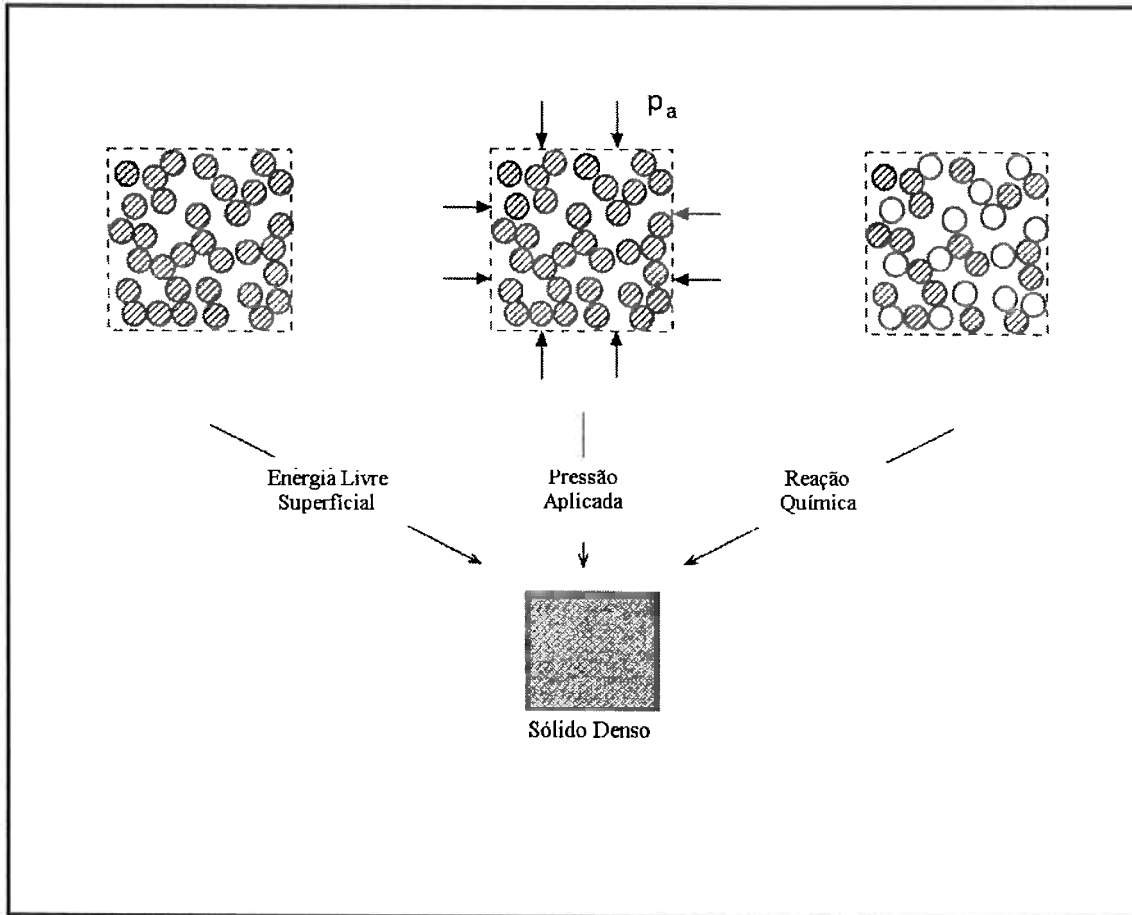


Figura 2.4.2.2.1: Esquema ilustrando as três diretrizes de sinterização: energia superficial, pressão aplicada, e reação química^[3].

2.4.2.3 — Reação Química

A reação química também é um fator para a sinterização uma vez que o decréscimo da energia é acompanhado por uma reação química pode ser um fator muito maior para este processo que a pressão aplicada e, portanto, maior que a curvatura da superfície. A mudança na energia livre da microestrutura é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G^0 \approx -RT \ln K_{eq}$$

onde: R é a constante universal dos gases (8,3 J/mol)

T é a temperatura absoluta

K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação. Assim supondo, por exemplo, numa reação hipotética que a temperatura seja de 1000K e a constante de equilíbrio seja igual a 10 o ΔG^0 desta reação é de aproximadamente 20.000 J/mol.

Apesar disto, a alta redução da energia livre não significa e uma rápida densificação das partículas. Um dos maiores problemas é que a microestrutura de controle sofre e torna – se extremamente difícil à previsão da microestrutura final quando a reação química ocorre em concorrência com o processo de densificação.

Uma observação que deve ser feita é que para que realmente ocorra à sinterização deverá possuir transporte de massa e para corpos sólidos este fenômeno é dado pela difusão.

2.4.3 — Difusão em sólidos

Para que a densificação das partículas ocorra no estado sólido a difusão é necessária e tal fato será explicado nos tópicos abaixo.

2.4.3.1 — Mecanismo de Difusão

Os cristais não são estruturas ideais, para quaisquer temperaturas estes cristais possuem vários defeitos. Os defeitos ocorrem por razões estruturais, uma vez que os átomos não se arranjam de maneira ideal no cristal devido ao fato de que todos os arranjos do reticulado deveriam ser ocupados e devido por razões químicas porque os compostos inorgânicos podem possuir várias composições determinadas pela valência dos átomos. Defeitos controlam a taxa de transporte de matéria de estado sólido e, portanto determinam o

número e a propriedade do sólido. Tal presença de defeitos é um motivo uma vez que só há difusão em sólidos se houver defeitos cristalinos.

Os diferentes tipos de defeitos estruturais são normalmente classificados em três grupos: {i} defeito adimensional (em um ponto), {ii} defeito unidimensional (linear), {iii} defeito bidimensional (planar). Os defeitos pontuais estão associados com o reticulado cristalino em um ponto e sua vizinhança, tais defeitos incluem falta de átomos (lacuna ou vacâncias), átomos intersticiais ocupando os espaços vazios entre os átomos e átomos substitucionais ocupando o lugar de um átomo da estrutura cristalina normal. Os defeitos pontuais (figura 2.4.3.1.1) são formados em cristais puros (lacunas e intersticiais) sendo algumas vezes definidos como defeitos de pontuais naturais. Defeitos lineares são comumente definidos como discordâncias, sendo caracterizados pelo deslocamento de uma parte da estrutura cristalina em uma cristalina. Defeitos planares consistem em falha de empilhamento, superfícies internas (contornos de grão) e superfícies livres.

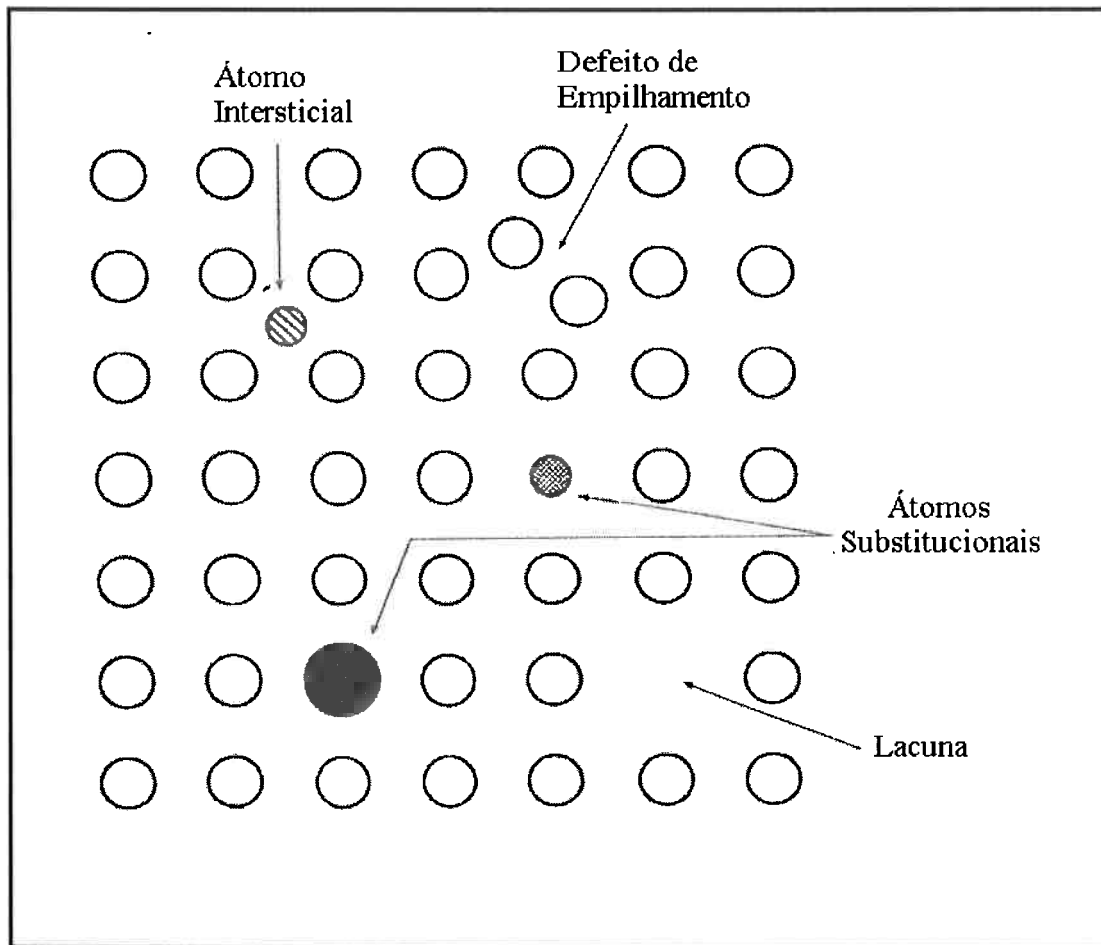


Figura 2.4.3.1.1: Defeitos pontuais no material sólido ^[3]

Os diferentes tipos de defeitos determinam a maneira em que se dará o transporte de massa. A difusão associada a outros métodos de transporte de matéria faz parte das mais significativas influências de transporte de matéria em sistemas sólidos, com os seguintes tipos de transporte: difusão no reticulado (também referida como volume de difusão), superfície de difusão, difusão no contorno de grão, difusão em discordâncias. Na sinterização, a difusão através da fase de vapor (transporte por vapor por evaporação e condensação) é geralmente considerada ao longo dos mecanismos difusão em estágio sólido.

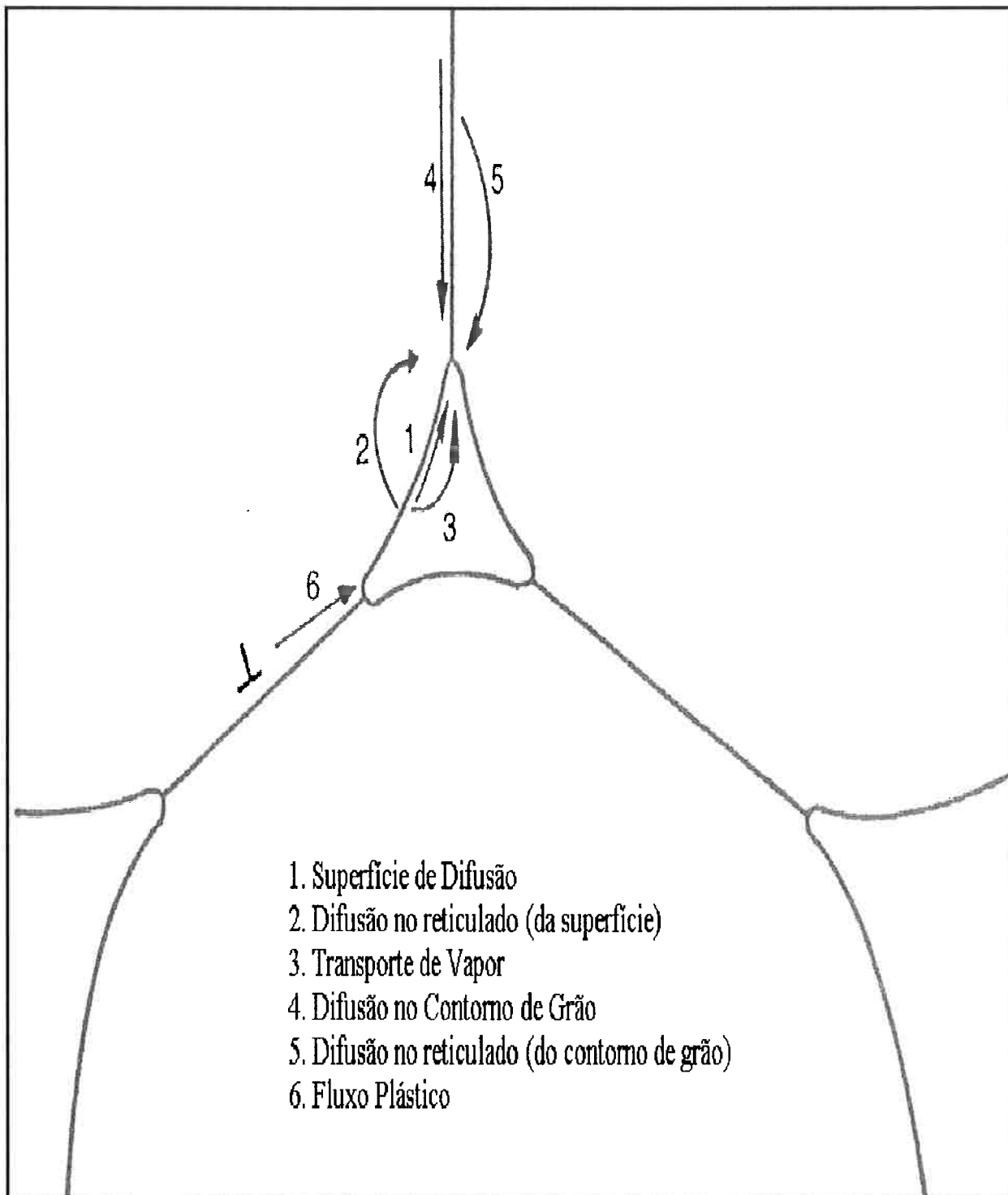


Figura 2.4.3.1.2 : Seis distintos mecanismos de difusão ^[3]

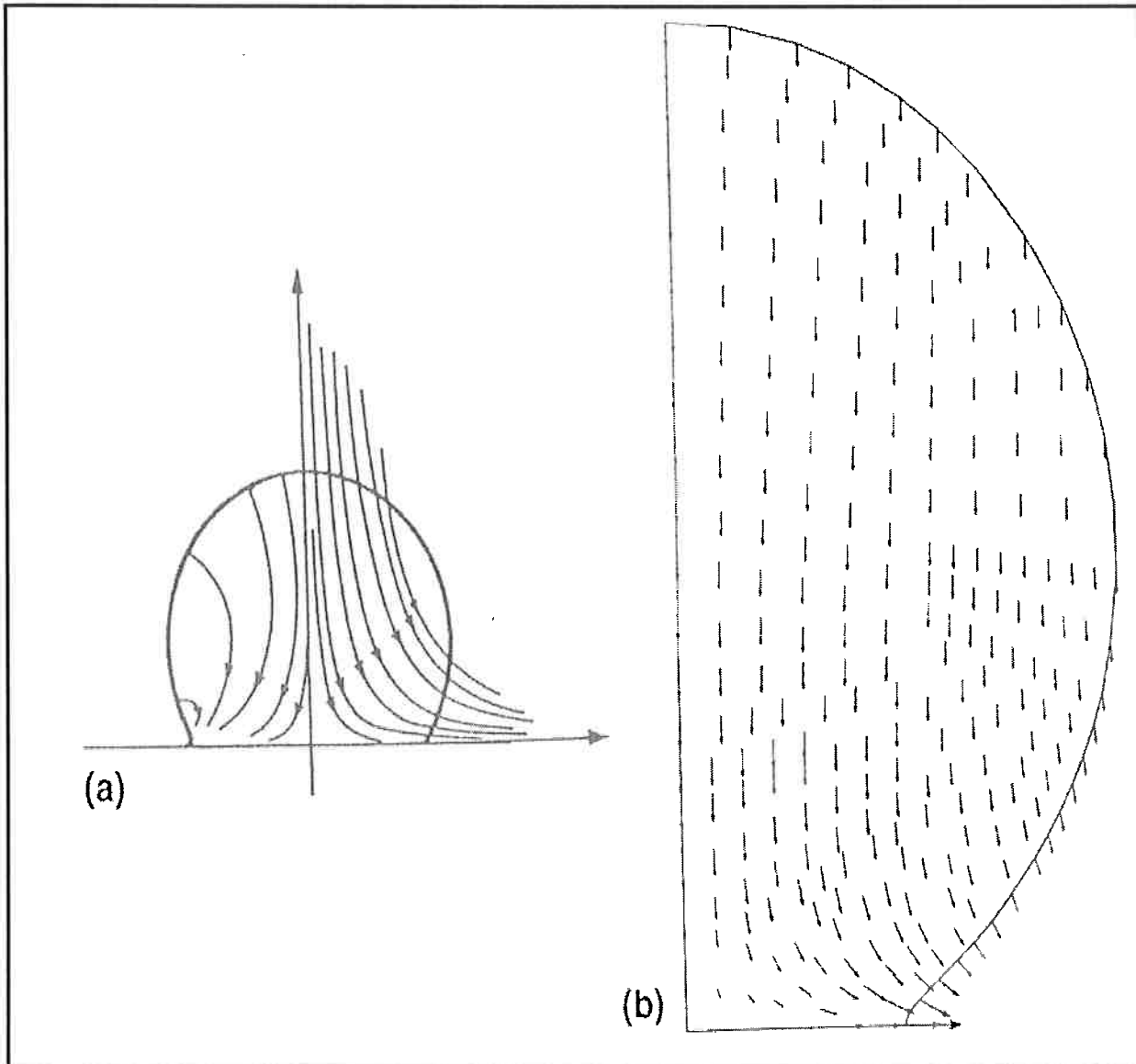


Figura 2.4.3.1.3: (a) Dois possíveis campos de difusão dentro de uma partícula cerâmica, (b) Simulação através de análise de elementos finitos indicando que o lado a direita é o mais realista.^[3]

2.4.3.2 — Difusão no reticulado

A difusão no reticulado, também conhecido como volume de difusão, acontece através das movimentações dos defeitos pontuais do reticulado; assim o caminho para a difusão só

será através dos vazios no reticulado. Ao diferentes tipos de defeitos darão diferentes tipos de maneiras para a difusão, sendo consideradas em nestes seguintes mecanismos.

- i. Mecanismo da Lacuna: O mecanismo de lacuna é o mecanismo mais importante de difusão de reticulado sendo realizado através da movimentação de um átomo para o lugar de uma lacuna criando uma lacuna no lugar onde o átomo estava figura (2.4.3.2.1 parte a). Se o fluxo das lacunas for maior que o fluxo atômico poderá realizar a formação de porosidade no cristal por causa do acumulo de lacunas. Outra maneira de se realizar porosidade é através de diferentes coeficientes de difusão na inter-difusão de dois átomos distintos.
- ii. Mecanismo intersticial: Um átomo na posição intersticial migra para outra posição intersticial figura (2.4.3.2.1 parte b). Este mecanismo de difusão pode acarretar em distorção do reticulado cristalino desde que o átomo intersticial não for devidamente menor que o átomo a rede cristalina. A difusão átomos intersticiais no metal (carbono no aço) provoca os exemplos mais comuns deste tipo de difusão.
- iii. Mecanismo intersticialmente: Se a distorção da estrutura reticular for grande o suficiente para acontecer à difusão intersticial então esta difusão poderá acontecer através da movimentação de um átomo da estrutura cristalográfica irá ocupar a posição de um átomo intersticial figura.2.4.3.2.2 (c))
- iv. Troca direta ou mecanismo de círculo: Mudança atômica de lugar através da rotação em um círculo sem a ocorrência de um defeito cristalino figura (2.4.3.2.2 (d)). Embora este processo seja comum em metais este processo não ocorre em cerâmicos e outro composto inorgânico devido à alta energia de mudança de posições atômicas por causa da repulsão eletrostática.

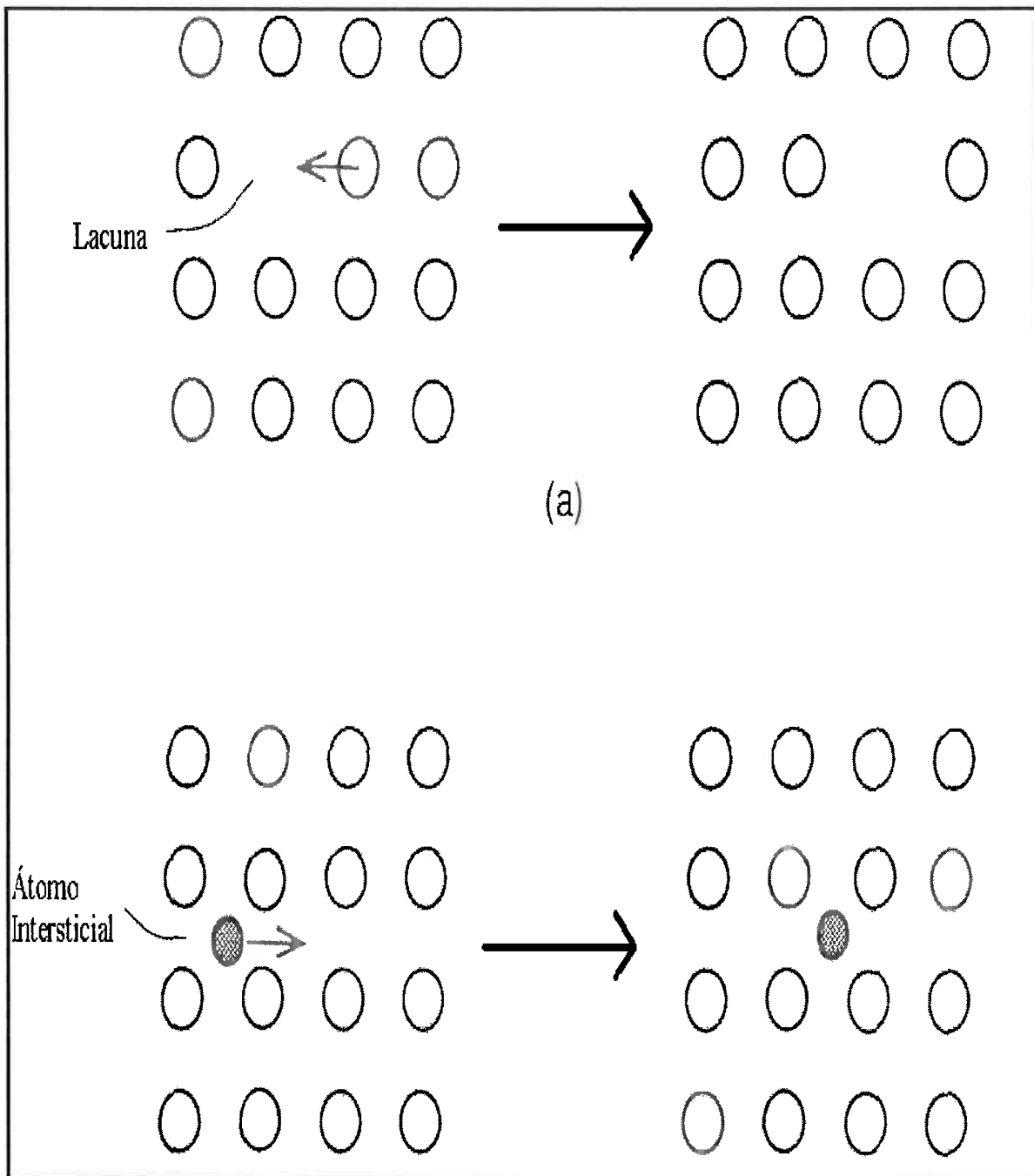


Figura 2.4.3.2.1: Difusão no reticulado pelo mecanismo (a) mecanismo da lacuna, (b) mecanismo intersticial.^[3]

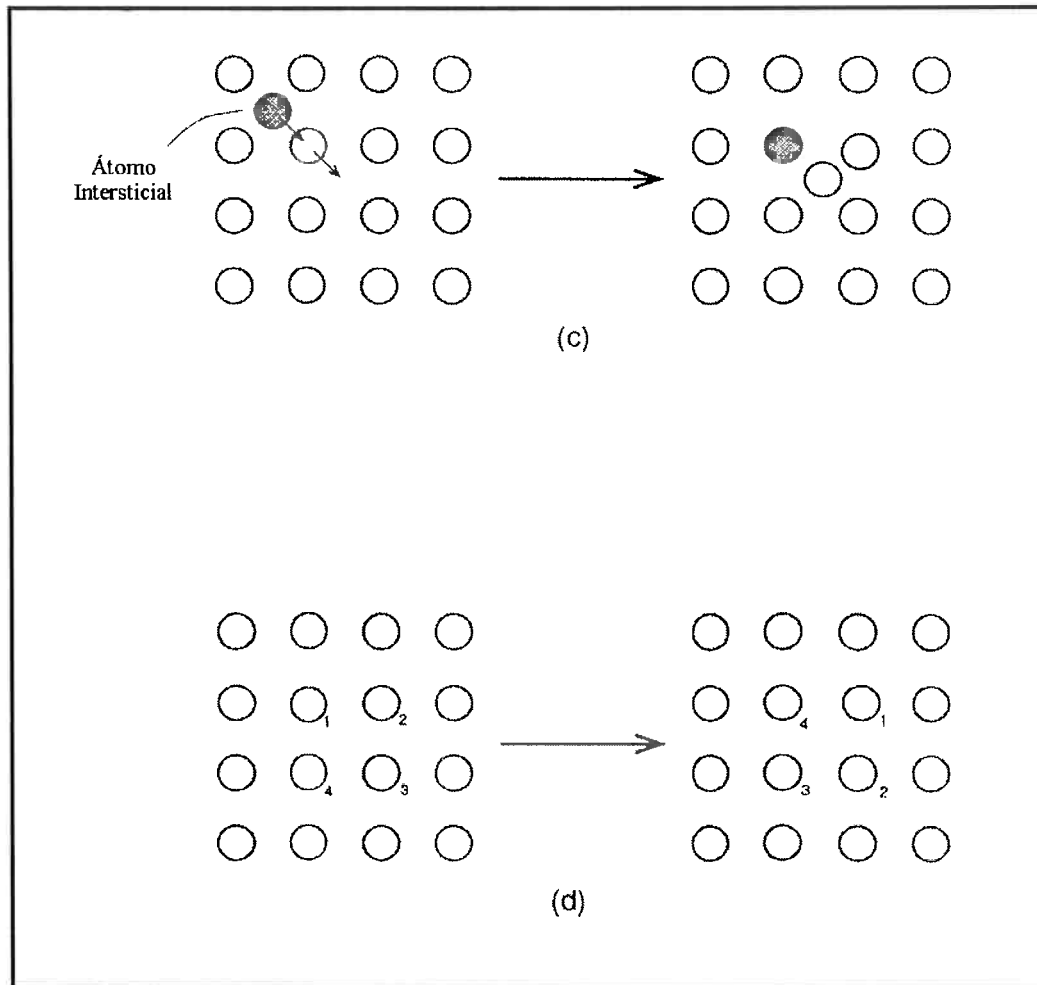


Figura 2.4. 3.2.2: Mecanismo de Difusão (c) mecanismo intersticialmente; (d) mecanismo de círculo.^[3]

2.4.3.3 — Difusão Como Um Processo Termicamente Ativado

Se considerar a mudança energética de um átomo que pula de um lugar para outro dentro de reticulado cristalino, estado intermediário de maior energia que separa um lugar para o outro. Por exemplo, se um átomo para passar de um lugar intersticial para o outro o reticulado deve –se distorcer na posição intermediária na ordem para que o átomo se esprema entre os átomos do reticulado neste caminho (figura 2.4.3.3.1). Apenas uma parcela dos átomos possui energia suficiente para superar a energia da barreira; a magnitude da energia

que deve ser fornecida para superar a energia desta barreira é chamada de energia de ativação para o processo de difusão.

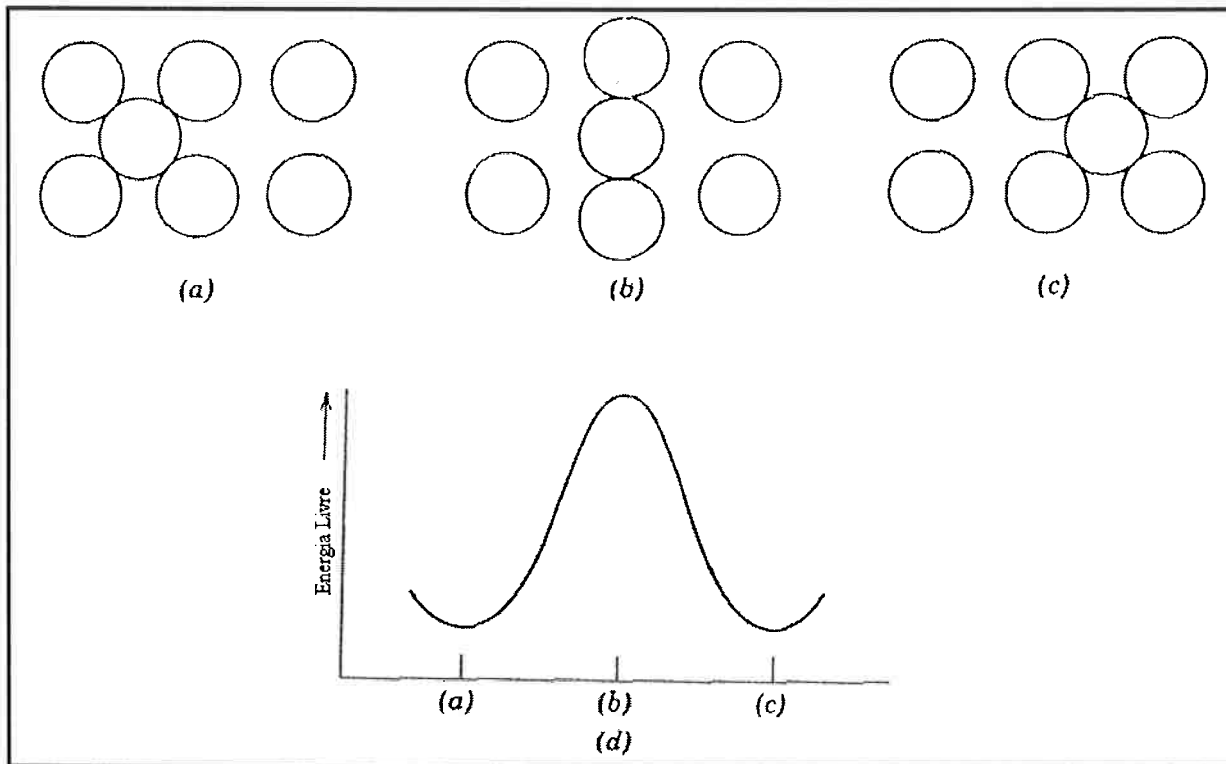


Figura 2.4.3.3.1: Variação de energia livre em função da posição do átomo na difusão quando um átomo salta de uma posição para outra.^[3]

Difusão é um dos muitos processos que são caracterizados pela energia de barreira entre o estágio inicial e final. Pode-se, portanto esperar que o coeficiente de difusão depende da temperatura da mesma maneira que outros processos termicamente ativados:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Onde: D_0 e Q são constantes dadas pelo sistema. Q é a energia de ativação de difusão processo (e algumas vezes representadas pelo símbolo ΔH); estes valores cobrem largamente

valores entre 10 KJ/mol até algumas centenas de kilojoules por mol.

2.4.3.4 — Difusão Superficial

A superfície livre de um sólido cristalino não é perfeitamente plana uma vez que esta superfície possui lacunas (vazios cristalinos), degraus e curvaturas e falta de átomos. A migração das lacunas fornece os mecanismos para a difusão superficial. A difusão superficial assume um estado de confinamento para a espessura da camada superficial δ_s , este valor desta camada é entre um ou dois diâmetros atômicos (0,3-0,5 nm). Sabendo-se que os átomos superficiais possuem menos vizinhos que aqueles átomos no reticulado e menor força de ligação, assim pode-se prever que a energia de ativação da difusão na superfície é menor que no resto do material. Por causa da baixa energia de ativação, há uma importante relação para a difusão superficial com o crescimento e o decréscimo da temperatura.

2.4.3.5 — Difusão no Contorno de Grão

Em um material policristalino, como já foi observado anteriormente, os cristais ou grãos são separados por uma região onde não há arranjo reticular e distorcida chamada de contorno de grão. Por causa da alta natureza defeituosa do contorno de grão, pode-se esperar que no contorno de grão a difusão é mais rápida que a difusão do reticulado (dentro dos grãos). A espessura da região do contorno de grão, δ_{gb} geralmente possui valor entre o diâmetro de um ou dois átomos diferentes (0,3 – 0,5 nm) podendo ser explicado a grosso modo que tal propriedade é uma espessura para a difusão superficial. Para se determinar a constante de densidade do contorno de grão, esta constante cresce com a fração de sólido que ocupa o contorno de grão e decresce com o aumento do tamanho de grão. Assim conclui-se que a taxa de difusão do contorno de grão esta dependente com o tamanho de grão.

Desta maneira se estabelece para o coeficiente de difusão para a difusão no reticulado D_t , difusão no contorno de grão D_{gb} , e superfície de difusão D_s , cresce na seguinte ordem:

$$D_t < D_{gb} < D_s$$

e as correspondentes variações de energia livre variam como:

$$Q_t > Q_{gb} > Q_s$$

Entretanto esta última relação não necessariamente esta correta.

2.4.3.6 — Coeficiente de Difusão

Vários termos na literatura são usados para definir coeficiente de difusão, e tais definições podem ser muito úteis para uma melhor compreensão dos fatos que se seguem.

- Difusão Aleatória: este tipo de difusão pode ocorrer com a presença de espaços vazios dentro da estrutura cristalina (lacunas) sem possuir gradiente de composição química. Estes átomos difundem através de movimentos Brownianos ou caminhos aleatórios.
- Coeficiente de Auto-Difusão D_{self} : o coeficiente de autodifusão se refere para o coeficiente de difusão aleatória.
- Investigador de Coeficiente de Difusão D^* : o coeficiente de difusão de um radioisótopo de um sólido sob investigação (exemplo a radioatividade da prata na prata) pode ser medida. Devido à quantia da utilização de radioisótopos ser muito pequena, as mudanças de composição da amostra pode ser desconsideradas. Entretanto, a difusão por radioatividade não pode ser totalmente considerada como

difusão aleatória uma vez que sucessivos pulos estão correlacionados e dependentes a saltos anteriores.

- Fator de Correlação f : Por causa da difusão de radioatividade atômica não ser completamente aleatória, D^* não é igual a D_{self} . Desta maneira eles estão relacionados com o fator f da seguinte maneira:

$$D_{\text{self}} = D^* / f$$

Onde f é a constante dada pela estrutura cristalina do material, e este valor de f pode se calculado e varia entre 0,6 até 1,0.

- Coeficiente de Difusão no Reticulado D_t : O coeficiente de difusão no reticulado se refere para alguma difusão no reticulado do sólido.
- Coeficiente de Difusão no Contorno de Grão D_{gb} : A difusão no contorno de grão ocorre sobre o contorno de ou interfaces. Na sinterização, a difusão sobre os contornos de grão é de suma importância.
- Coeficiente de Difusão Superficial: O coeficiente de difusão superficial se refere à difusão nas superfícies livres.
- Coeficiente de difusão nos Defeitos: Os coeficientes de difusão são geralmente definidos em coeficiente intersticiais sendo, com maior importância na sinterização, o coeficiente de difusão das lacunas D_v .

Relação entre D_v e D_{self} : Quando a difusão ocorre por mecanismo das lacunas, pode-se observar primeiramente que o processo difusão pode ser visto em termos atômicos ou de maneira equivalente em termos de contra-fluxo de lacunas. O coeficiente de difusão atômico ou lacunas são relacionados, mas não são a mesma coisa. Para que um átomo se salte é

necessário que haja uma lacuna na vizinha, assim o número de saltos é proporcional à fração de lacunas no reticulado denotado de C_v . Entretanto, as lacunas podem saltar para algum sítio ocupado na vizinhança, desta maneira pode fazer uma analogia:

$$D_{\text{self}} = D_v * C_v$$

A equação acima mostra que o mecanismo de difusão das lacunas e controla a concentração das lacunas bem como a taxa de difusão atômica. Isto ilustra um importante princípio: processos de controle de difusão como estado sólido de sinterização são fortemente influenciados pelos tipos e concentrações de defeitos pontuais.

2.4. 4 — Defeitos químicos e sinterização

A concentração de defeitos e, por conseguinte a taxa de transporte de problemas pode ser alterada através da manipulação de três variáveis: a temperatura, pressão parcial de oxigênio (ou vários outros gases atmosféricos), e a concentração de dopantes. Considerando $[X]$ como a concentração de defeitos, a variação de $[X]$ com estas três variáveis podem ser resumidas como:

1. Temperatura – $[X] \sim K \sim \exp\{-\Delta G/(RT)\}$
2. Atmosfera – $[X] \sim P_{O_2}^m$, onde m é uma constante positiva ou negativa
3. Concentração de Dopante $[X] \sim [Mf]^n$, onde $[Mf]$ é a concentração de dopante e n é um valor positivo ou negativo.

Na prática, o controle do processo de sinterização através da manipulação dos defeitos

estruturais não é tão direto. Na maioria dos problemas é que nos maiores sistemas a densificação é controlada por um processo não conhecido. Alguns destes mecanismos (exemplo o de difusão de superfície e transporte de vapor) inibe a taxa de densificação. Embora mudanças na temperatura, pressão parcial de oxigênio, e dopantes podem também aumentar os mecanismos de não densificação. Finalmente fatores físicos como a homogeneidade da partícula empacotada tem uma considerável influência na taxa de sinterização e pode realmente decidir os efeitos estruturas produzidos por mudanças de defeitos.

2.4. 5 — Potencial Químico

Problemas de transporte durante a sinterização podem ser analisados em termos da Primeira Lei de Fick de difusão por considerar o fluxo de átomos ou lacunas abaixo do gradiente de concentração. Entretanto, muitos problemas podem ser analisados maneira mais consistente se a sinterização esta considerando como um processo de difusão química. Em vez da difusão diminuir com gradiente químico, os átomos ou lacunas, deverão difundir de regiões de alto potencial químico para regiões de baixo potencial químico com a finalidade de diminuir o gradiente de potencial químico. Portanto pode-se entender como potencial químico como o fator que pode explicitar as condições relacionadas com a sinterização. Tal fato pode ser melhor entendido em termos de termodinâmica.

2.4. 6 — Equações de Fluxo

Todos os tipos de mecanismos produzem crescimento de pescoço, assim pode-se usar a taxa de crescimento da espessura do pescoço como a medida da taxa de sinterização e

também por comparação das taxa relacionada com os diferentes tipos de mecanismos. A medição do crescimento de pescoço de modelamento matemático de um sistema (exemplo, duas esferas, uma esfera em um pequeno plano, e dois fios), é usado extensivamente para primeiro desenvolvimento de sinterização por checagem de validade das previsões teóricas. Para o mecanismo de densificação associado com a utilização da taxa de redução (ou densificação) como a medida da taxa de sinterização.

Recordando – se que o problema do fluxo ou contra - fluxo de lacunas pode ser empregado nesta análise e tal problema é dirigido pelo gradiente em termos de potencial químico entre os esforços. As equações de fluxo são formuladas para especificar o caminho (mecanismo) e resolver o problema usado às condições de contorno.

A formulação das equações para a sinterização viscosa é totalmente diferente dos que de outros mecanismo de difusão. O caminho do transporte assume caminhos mais curtos naturalmente. A drástica simplificação da estrutura é usada, e os problemas de fluxo estão presumidos para governar por um primeiro conceito de balanço energético proposto por Frenkel (quando o fluxo é viscoso ocorre dissipação de energia). Frenkel sugere que a taxa de sinterização (ou geralmente taxa de deformação) poderá ser determinada pelo equacionamento da taxa de dissipação de energia pela taxa de fluxo viscoso para as mudanças de energia, portanto para a redução da área superficial. Para resumir o conceito de energia de Frenkel determina que:

“Taxa de dissipação de energia por fluxo viscoso é igual à taxa de energia conquistada pela redução na área superficial”.

Como já foi visto anteriormente a equação basea - se nestes conceitos de balanços energéticos nos quais obtém muito sucesso na descrição na cinética de sinterização de materiais amorfos.

2.4.7 — Importâncias do Contorno de Grão

A presença de contornos de grão, como foi observado anteriormente, conduz profundos efeitos na sinterização de materiais policristalinos. Comparando com a sinterização de materiais amorfos, a análise da compreensão deste fenômeno é mais complexa devido à interação de demais fatores.

O contorno de grão possui uma energia específica conhecida como energia superficial de contorno de grão γ_{gb} . Durante a sinterização, parte desta energia decresce em função resultado do decréscimo da área superficial livre indo até a criação de uma nova área de contorno de grão Figura 2.4.7.1. Se ΔA_{sv} e ΔA_{gb} são respectivamente denominados como mudanças de área superficial e no contorno de grão, então o total da mudança energética é:

$$\Delta E = \gamma_{sv} * \Delta A_{sv} + \gamma_{gb} * \Delta A_{gb}$$

onde γ_{sv} é a específica energia superficial da interface sólido - vapor. (Nesta equação ΔA_{sv} é negativo porque a energia livre de área superficial decresce).

Em algumas condições, ΔE na equação acima pode possuir valor positivo. Isto pode ocorrer quando:

$$|\gamma_{gb} * \Delta A_{gb}| = |\Delta A_{sv} * \gamma_{sv}|$$

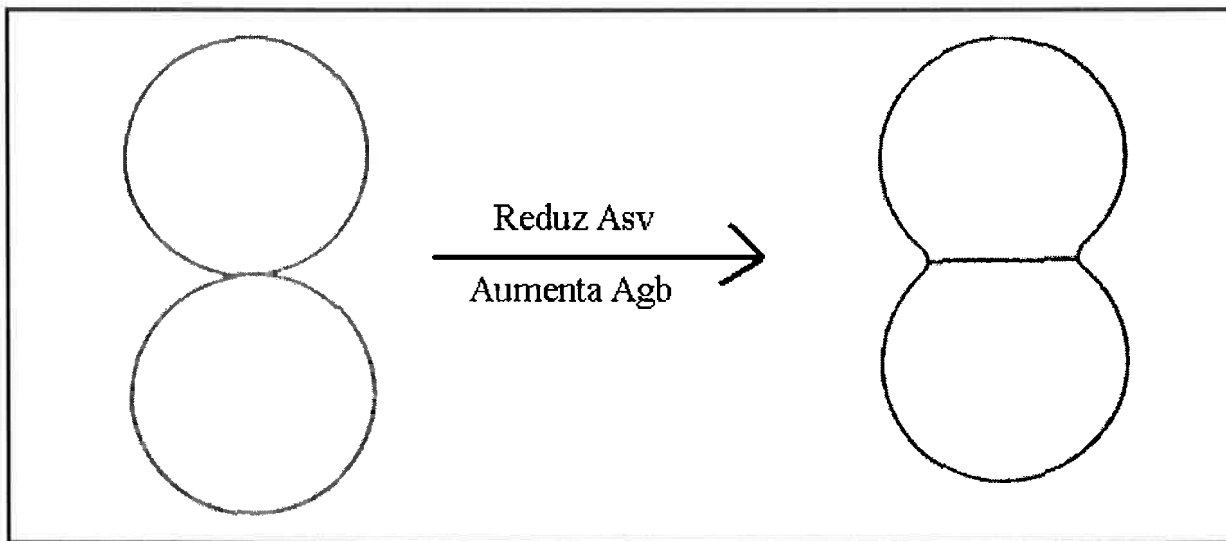


Figura 2.4. 3.7.1: Durante a sinterização a formação de área ao passo que a redução de superfície^[6]

Pelas condições descritas na descrita na equação de energia específica, pode-se prever que a superfície de contato da região sólido-vapor reduz os poros. Assim a densidade do sistema dos pós decrescerá com a sinterização. Nos modelos teóricos para a densificação, normalmente assume um empacotamento uniforme dos sistemas de pós com um decréscimo do tamanho dos poros. Para resumir este estágio, através da termodinâmica, o tamanho dos poros tenderam a reduzir-se para materiais amorfos. Entretanto, para materiais policristalinos, a termodinâmica não é uma das causas para a redução do tamanho dos poros.

A presença de contornos de grão também dita o equilíbrio do formato dos poros no material policristalino figura 2.4.7.2 . Considerando de maneira hipotética, um poro pelo menos rodeado de três grãos, assim as forças devem ser balanceadas na junção dos contornos de grão. As tensões das interfaces são geralmente identificadas, como por exemplo, a tensão na interface sólido/vapor e a tensão no contorno de grão. De maneira analógica com a superfície de um líquido, a tensão aumentara porque com um crescimento na área da interface conduz a uma elevação da energia do sistema. Na junção, a tensão na interface sólido/vapor é tangencial na a interface, portanto a tensão no contorno de grão é no plano do contorno. O

balanço de forças é, portanto conduzida desta maneira:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} * \cos(\Psi/2)$$

onde Ψ é chamado de ângulo diédrico.

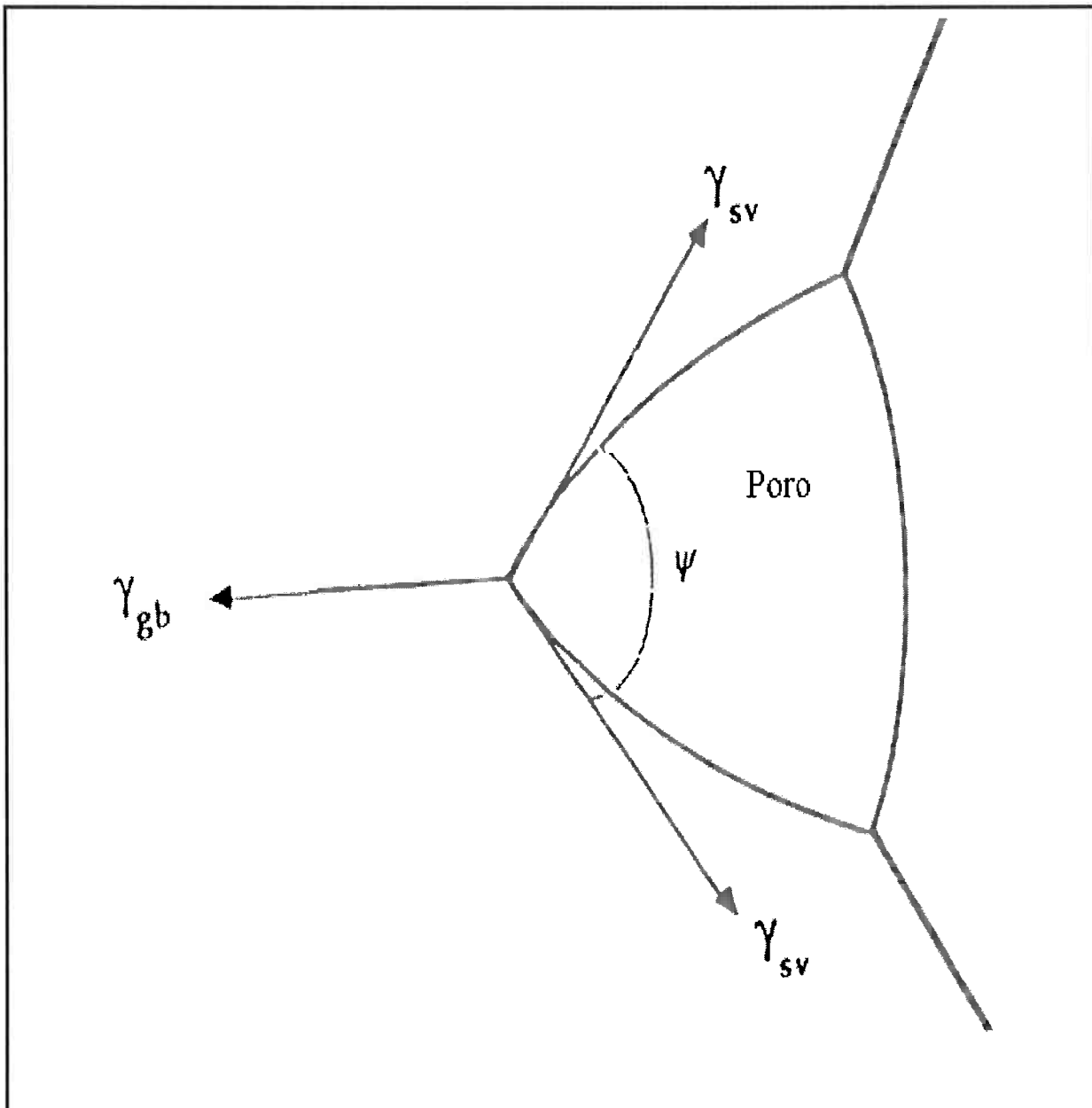


Figura 2.4. 3.7.2: O equilíbrio das forças que regem a aniquilação de um poro durante a sinterização. ^[6]

Possivelmente, uma das maiores conseqüências para o crescimento de grãos fornece um processo no qual o sistema de pós reduz a energia livre (para a redução da área do contorno de grão). Uma das tentativas para o conhecimento da microestrutura é através do desenvolvimento de modelos para o simultâneo crescimento de grão com a densificação, mas tal modelo pode não ser válido uma vez que um processo não esperado pode acontecer.

3 — Materiais e Métodos

3.1 — Materiais Utilizados

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

3.1.1 — Minério de Ferro

Utilizou-se pellet feed cedido pela Companhia Vale do Rio Doce, proveniente da reserva de ferro de Carajás, cuja composição química é dada na Tabela a seguir:

Tabela 3.1.1.1: Composição química do pellet feed, fornecida pela Companhia Vale do Rio Doce^[16]

Composição	% em massa
Fe _T	67,65
SiO ₂	0,67
Al ₂ O ₃	0,61
CaO	0,03
MgO	0,06
P	0,029
Mn	0,289
TiO ₂	0,036
PPC	1,44

3.1.2 — Aglomerante de Silicato de Sódio (SiO₂ . Na₂O)

Usou-se como aglomerante o silicato de sódio dissolvido em 50% em massa de água.

3.1.3 — Grafita

Obtida por usinagem de tarugo de grafita, com granulometria inferior a 100 mesh.

3.1.4 — Água Destilada

3.2 — Equipamentos

3.2.1 — Moinho de Alta Energia

Utilizou-se um moinho SPEX 8000M/ Mixer Mill de alta energia com as seguintes características:

- Equipamento possui sistema com trava de segurança, cronômetro analógico e sistema de moagem associado ao motor elétrico.
- Dimensão de 48 cm x 46 cm x 36 cm; peso de 35 kg; motor de 250 watt; voltagem de 115V / 60Hz (figura 3.2.1.1);



Figura 3.2.1.1 : Moinho de Alta Energia 8000M / Mixer Mill^[2]

- Recipiente de moagem de aço inoxidável 8001 de alta dureza, de formato cilíndrico, altura de 2,25 polegadas, diâmetro de três polegadas;
- Corpos moedores esféricos de diâmetro de 0,5 (duas bola) ou 0,25 (quatro bolas) polegadas (Figura 3.2.1.2);
- A relação massa de bolas: massa de material a ser moído foi de 5:1.



Figura 3.2.1.2: Recipiente de moagem^[2]

3.2.2 — Balanças Eletrônicas

Utilizou - se balanças digitais do tipo Ohaus Precision Plus e balança para a secagem Ohaus MB 200.

3.2.3 — Misturador Turbula

Misturador Planetário Turbula (Figura 3.2.3.1) para a mistura dos componentes.

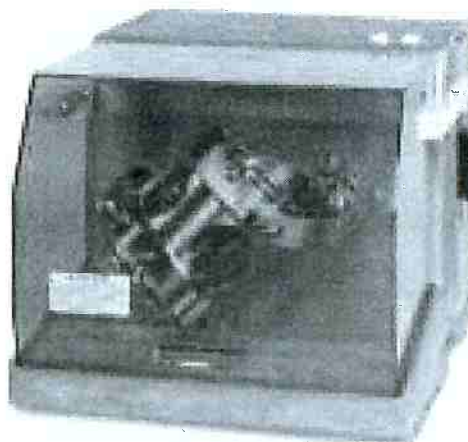


Figura 3.2.3.1: Misturador Turbula^[2]

3.2.4 — Máquina de Ensaio de Resistência à Compressão

Para o ensaio de compressão utilizou-se primeiramente uma prensa Kratos, e posteriormente uma prensa EMIC; estes equipamentos possuem micro-processadores com registro digital através de um microcomputador, interface Windows, acionamentos eletromecânicos, destinando-se a realizar ensaios de tração, compressão, flexão, dobramento e derivados destes. O equipamento da Kratos é o modelo KP 2000 MP para carga máxima de dois Kgf, já a prensa EMIC possui carga máxima de 300KN.

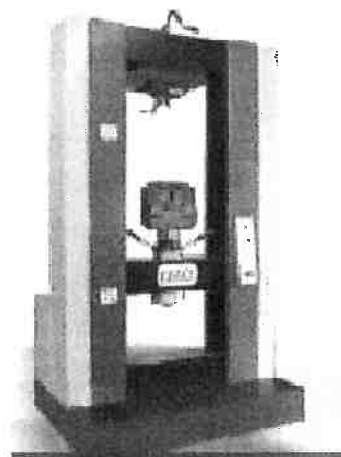


Figura 3.2.4.1: Prensa EMIC^[2]

3.2.5 — Microscópio Eletrônico de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado foi o Philips XL 30, com software de controle de fácil operação, sendo uma excelente ferramenta tanto para iniciantes como para usuários experientes.

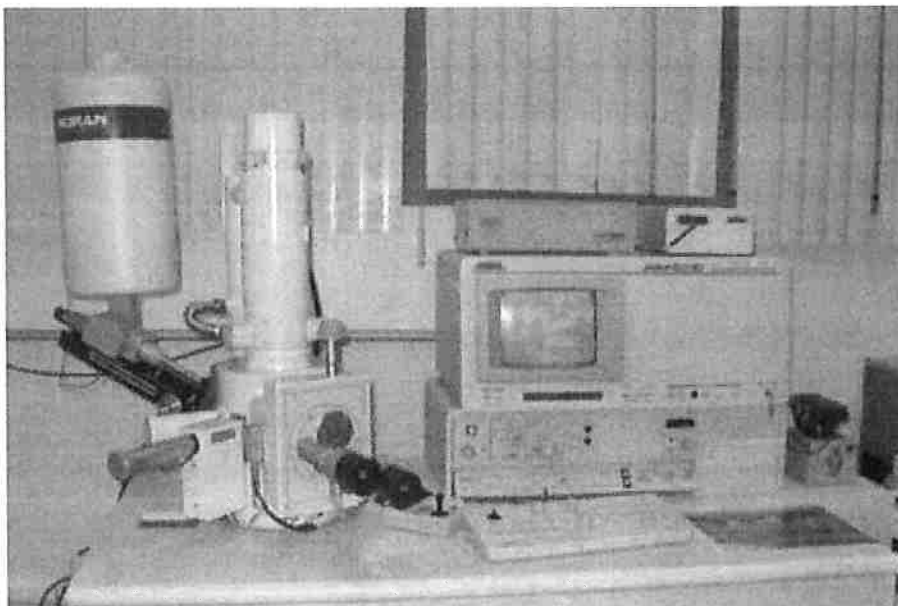


Figura 3.2.5.1: Microscópio Eletrônico de Varredura^[2]

3.2.6 — Equipamento de ensaios termogravimétricos

Utilizou-se o equipamento de ensaios termogravimétricos do Laboratório de Auto-Redução e Fusão Redução do PMT-EPUSP, composto de forno de resistência elétrica (carbeto de silício) Lindberg/Blue, adaptado a sistema de movimentação vertical, com balança eletrônica conectada a microcomputador, tubo central de alumina, podendo operar sob atmosfera controlada.

Os dados da massa do cadinho fornecidos pela balança Ohaus Precision Plus são recebidos e armazenados em um arquivo digital pelo computador.

3.2.7 — Difratômetro de Raios-X

Para o ensaio de difração de raios-X fez-se uso do equipamento Philips MPD 1880 com radiação de Cu, do LCT-EPUSP.

3.2.8 — Prensa para Briquetagem

Para a briquetagem utilizou-se uma prensa manual com sistema hidrodinâmico para a produção de uma carga máxima aplicada sobre o corpo de prova de sete toneladas, e matrizes de aço inoxidável para confecção dos briquetes.

3.2.9 — Forno Elétrico de Mufla

Utilizou-se este equipamento para a sinterização dos briquetes, este forno opera até temperaturas de 1200 °C.

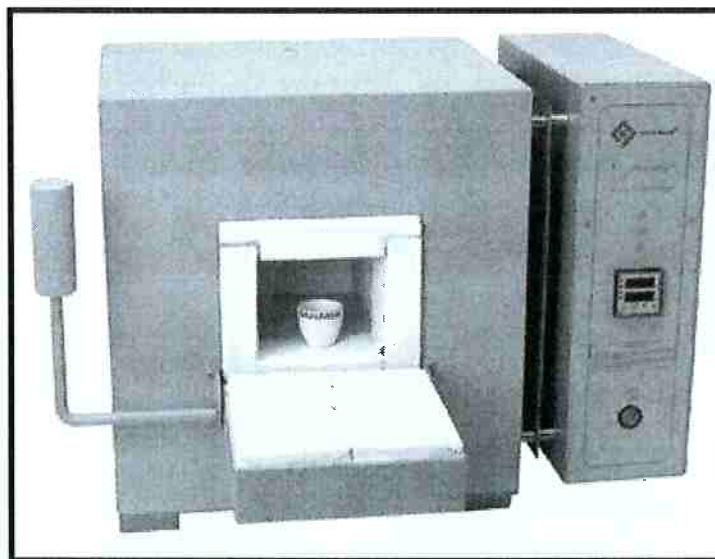


Figura 3.2.9: Forno Mufla^[16]

3.3 — Metodologia

3.3.1 — Caracterização do Minério

A caracterização do minério de ferro foi realizada para uma amostra de pellet feed que não sofreu alteração de processamento e uma amostra de pellet feed moída em moinho de alta energia por uma hora. A caracterização destes materiais foi feita em termos de análise granulométrica e difração de raios-X.

3.3.1.1 — Granulometria

O ensaio granulométrico foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica LCT do Departamento de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O tamanho de partículas é determinado por espalhamento laser de baixo ângulo. Equipamento Malvern MSS Mastersizer (0.05 a 3500 μm) com análises de aerossóis e pós a seco ou em suspensão.

3.3.1.2 — Difração de Raios-X

A Difração de raios-X foi realizada para a determinação dos elementos químicos bem como a fase que tais elementos se encontram, este ensaio foi realizado com irradiação de Cu pelo equipamento Philips MPD 1880.

3.3.2 — Preparação do Minério

A preparação do pellet feed de minério de ferro foi realizada como descrito a seguir:

3.3.2.1 — Moagem de Pellet Feed no Moinho SPEX

A moagem de alta energia realizada em moinho SPEX foi realizada moendo-se pequenas quantidades por vez, sendo o ciclo desta moagem de uma hora de duração e massa aproximada de pellet feed em torno de três gramas respeitando a relação de massa de bolas com a massa de pellet feed de 1:5. Pode-se destacar que durante a moagem há perda de massa do recipiente e dos corpos moedores.

3.3.2.2 — Irradiação de Microondas

A irradiação de microondas foi realizada apenas para a amostra de pellet feed sem alteração mecânica durante 5 minutos. Este ensaio foi realizado em um forno de microondas doméstico.

3.3.2.3 — Mistura de Pellet Feed com Aglomerante

A mistura de pellet feed com aglomerante foi realizada no misturador Turbula durante 15 minutos. Adicionou-se aproximadamente 2% de silicato de sódio a 50% ao minério.

3.3.2.4 — Moagem de Pellet Feed com Grafita no Moinho de Alta Energia

Para experiências preliminares de produção de briquete auto-redutor, mistura de grafita com pellet feed foi moída no moinho de alta energia em pequenas partes por vez, sendo que em cada moagem utilizou-se cerca de três gramas de mistura, com duração de cada ciclo de 1 hora.

3.3.3 — Preparação do Briquete

Todas as amostras de pellet feed a serem briquetadas receberam uma determinada quantidade de água, em torno de 5%, antes de ser briquetada, para facilitar o processo de briquetagem e evitar a quebra do briquete por manuseio.

Todos os briquetes foram produzidos na mesma prensa e matriz sendo a carga de briquetagem igual para todos de 1,8 toneladas. A matriz de briquetagem produz briquetes de formato cilíndrico. Uma secagem de 2 horas a 120 °C foi realizada nos briquetes depois da briquetagem.

3.3.4 — Tipos de briquetes confeccionados para cada série experimental

3.3.4.1. — Efeito do Tipo de Briquete

Com a finalidade de estudar que tipo de preparação resulta em briquete mais facilmente sinterizado, diferentes tipos foram preparados, como relatados a seguir:

1. Dois briquetes formados por pellet feed Carajás (sem nenhum tipo de processamento do minério) e com umidade de 4,41%, para servir de padrão de comparação;

2. Dois briquetes formados por pellet feed submetido à moagem de alta energia e com umidade de 4,23%.
3. Dois briquetes formados por pellet feed sem nenhum tipo de processamento com a adição de 1% de silicato de sódio e com umidade de 4,80%.
4. Dois briquetes formados por pellet feed irradiado por microondas e com umidade de 4,76%.

Observação: Os valores da umidade são referentes à antes da secagem.

Após tal briquetagem os briquetes foram colocados no forno de mufla a 800 °C por duas horas, sem atmosfera controlada.

3.3.4.2 — Influência do Tempo

Para se determinar a influência do tempo se produziu três briquetes de pellet feed moídos em moinho de alta energia (motivo será explicado futuramente) e sinterizados a 800°C. Cada amostra recebeu tempo de sinterização distinto, assim uma amostra ficou ao forno durante uma hora, outra por duas horas (amostra já produzida no item 3.3.4) e por fim um briquete sinterizado por quatro horas.

As composições destes briquetes são:

1. Um briquete de pellet feed moído em moinho de alta energia com umidade de 4,14%, secado e depois sinterizado por uma hora.
2. Um briquete formado por pellet feed submetido à moagem de alta energia e com umidade de 4,23%, secado e depois sinterizado a 800 °C por duas horas.
3. Um briquete de pellet feed processado pelo método de moagem de alta energia com umidade de briquetagem de 4,33%, secado e depois sinterizado a 800 °C por quatro horas.

3.3.4.3 — Influência da Temperatura

Como já visto na revisão bibliográfica, com o aumento da temperatura de sinterização aumenta a densificação da amostra, uma vez que a difusão (principal mecanismo de sinterização) varia de maneira exponencial com a temperatura.

Assim, para analisar de maneira prática a ocorrência deste fenômeno, foram confeccionados três briquetes, com pellet feed submetido à moagem de alta energia, sendo sinterizados por período de duas horas a temperaturas de, respectivamente, 800 °C, 900 °C e 1000°C. As características destes briquetes foram:

1. Um briquete formado por pellet feed e com umidade de 4,23%, secado e sinterizado a uma temperatura de 800 °C.
2. Um briquete de pellet feed com umidade de briquetagem de 4,55%, secado e sinterizado a uma temperatura 900 °C
3. Um briquete de pellet feed com umidade de briquetagem de 5,11%, secado e sinterizado a uma temperatura 1000 °C

3.3.5 — Preparação dos Briquetes Auto-Redutores

Foram preparados briquetes com a mistura pellet feed-grafita, (com ou sem aglomerante), com as composições listadas a seguir. Todos os briquetes preparados a partir de misturas minério-grafita foram sinterizados a 800 °C, para evitar a reação de redução. Durante a queima emprega-se atmosfera protetora de argônio (vazão de 2 litros por minuto) para que

não aconteça nenhuma reação de queima da grafita com o oxigênio do ar. Estas queimas foram realizadas no forno Lindberg.

3.3.5.1 — Briquete de Pellet feed Moído em Moinho de Alta Energia e Grafita Fina

Este briquete possui 79% de pellet feed moído em moinho de alta energia, misturado com 21% de grafita de granulometria menor que 350 mesh e com 4,8% de umidade antes da secagem. Esta amostra ficou durante duas horas no forno Lindberg/Blue, acoplada ao sistema para a análise termogravimétrica.

3.3.5.2 — Briquete de Pellet Feed Moído em Moinho de Alta Energia e Aglomerante

Este briquete possui 80% de pellet feed moído em moinho de alta energia com 19% de grafita de granulometria menor que 100 mesh, com 2% de silicato de sódio hidratado e com 4,92% de umidade antes da secagem. Tal amostra foi queimada ao forno Lindberg/blue.

3.3.5.3 — Briquete de Pellet Feed e Grafita Moídos em Moinho de Alta Energia

Para esta parte experimental foram preparados dois briquetes de mesma composição, de 20,41% de grafita, moída conjuntamente com o minério, com umidade antes da secagem de 4,92%. Um destes briquetes foi submetido à queima no forno Lindberg/Blue e o outro permaneceu a verde para fator de comparação da resistência mecânica.

3.3.6 — Caracterização dos Briquetes

Para a comparação entre os diferentes processamentos e composições, os briquetes foram caracterizados quanto a densificação, resistência à compressão e microestrutura resultante da sinterização.

3.3.6.1 — Densificação

A densificação é determinada como a variação de densidade entre o briquete antes e após a sinterização. As densidades são medidas através da medida física das dimensões (altura e diâmetro) dos briquetes, para cálculo do volume, e por pesagem dos mesmos.

3.3.7.2 — Resistência à Compressão

Para medir a resistência a compressão utilizou-se das prensas Kratos e EMIC. Mediu-se na direção axial dos briquetes.

3.3.7.3 — Microscopia Eletrônica de Varredura de Elétrons Secundários

Microscopia Eletrônica de Varredura foi empregada para observar amostras sinterizadas a 800 °C, que receberam diferentes tipos de processamento (presença de aglomerante, pellet feed moído em moinho de alta energia e pellet feed sem alteração mecânica) e sem a adição de grafita.

4 — Resultados e Discussão

4.1 — Granulometria

A análise de distribuição granulométrica foi realizada nas amostras de *pellet feed* sem alteração e também na amostra de *pellet feed* que foi moído no moinho de alta energia para se determinar o tamanho e a distribuição do tamanho de partícula destas amostras (a seguir será explicado o porquê desta escolha). O relatório foi emitido pelo LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP) e os resultados destes ensaios são apresentados nos anexos I e II e os gráficos 4.1.1 e 4.1.2 representam respectivamente a distribuição do tamanho para a amostra de minério de ferro sem alteração e do minério de ferro moído em moinho de alta energia.

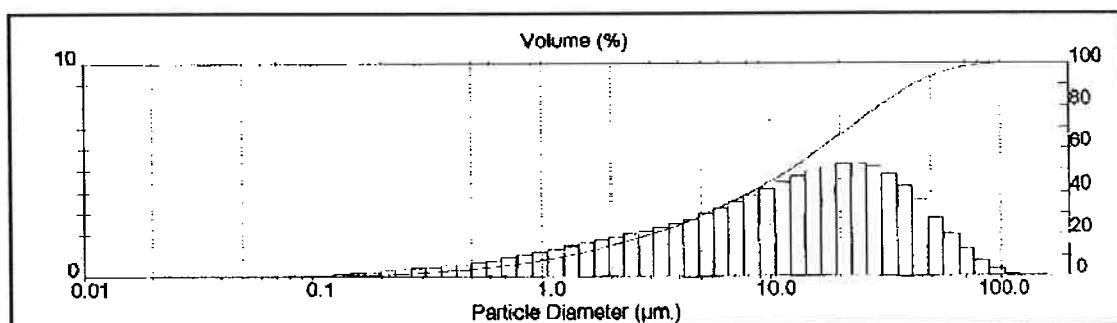


Gráfico 4.1.1: Distribuição granulométrica do minério sem alteração

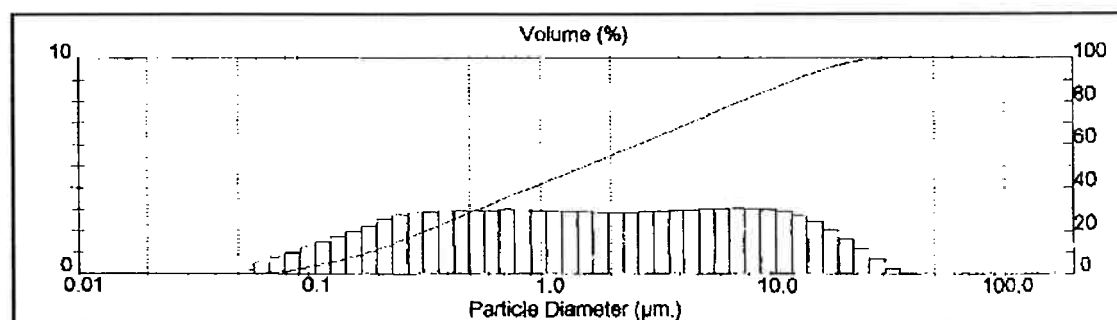


Gráfico 4.1.2: Distribuição granulométrica do minério moído com alta energia

Através do gráfico 4.1.1 pode-se prever que o tamanho médio das partículas para a amostra do minério de ferro é de 18,04 μm , valor este estimado através de média ponderada do tamanho das partículas com suas respectivas porcentagens. A amostra de minério que foi moído mostrou a presença de aglomeração, evidenciada pela parte linear do gráfico da distribuição do tamanho (gráfico 4.1.2) de grão; desta maneira não se pode prever com exatidão o valor do tamanho médio das partículas desta amostra, mas pode-se supor que o tamanho destas partículas é de pelo menos uma ordem de grandeza menor que a amostra de minério de ferro sem alteração.

4.2 — Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada no LCT, também das amostras de pellet feed de minério de ferro que não sofreu alteração e de uma amostra de pellet feed de minério de ferro que sofreu moagem de alta energia.

Os resultados foram analisados através do software *crystallographica*, e pode-se afirmar que a amostra de pellet feed que não sofreu alteração apresenta a presença apenas de hematita, conforme a carta 33-664. A amostra de pellet feed que foi moído em moinho de alta energia apresenta hematita da carta 24-72 e $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ da carta 35-1112; este composto de cromo provavelmente é incorporado à amostra graças ao desgaste do recipiente e das bolas de aço inox do moinho de alta energia, durante a moagem. Os difratogramas seguem nos anexos III e IV e as cartas seguem nos anexos V, VI e VII.

Outra conclusão que pode ser evidenciada pelos difratogramas é que a base dos picos da amostra de pellet feed sujeito a moagem possui maior espessura que a base dos picos da amostra de pellet feed sem alteração, enquanto que as alturas dos picos de pellet feed sem alteração são maiores que os picos da amostra que foi moída, pelo fato de com a redução da

granulometria das partículas moídas estas causam maior espalhamento dos raios causando este efeito. Tais fatos podem ser comprovados pelo pico de ângulo de $33,400^\circ$ aproximadamente dos difratogramas de minério moído e minério não alterado (gráficos 4.2.1 e 4.2.2). Isto significa que os cristalitos que formam cada partícula das amostras são menores no minério moído em comparação com o minério sem moer.

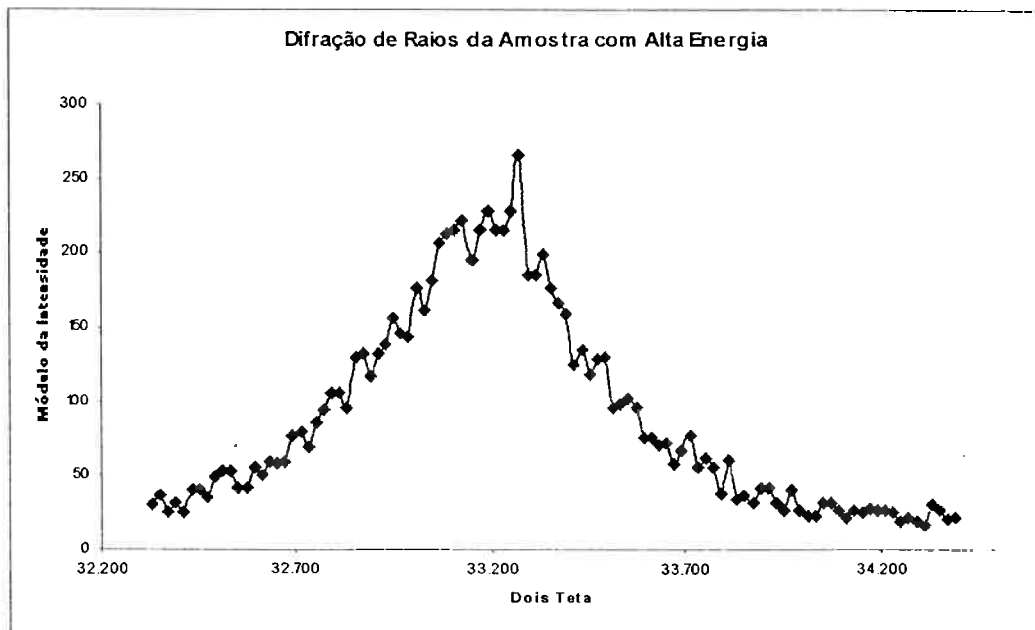


Gráfico 4.2.1: Difratograma do minério de ferro moído entre $32,2^\circ$ — $34,4^\circ$

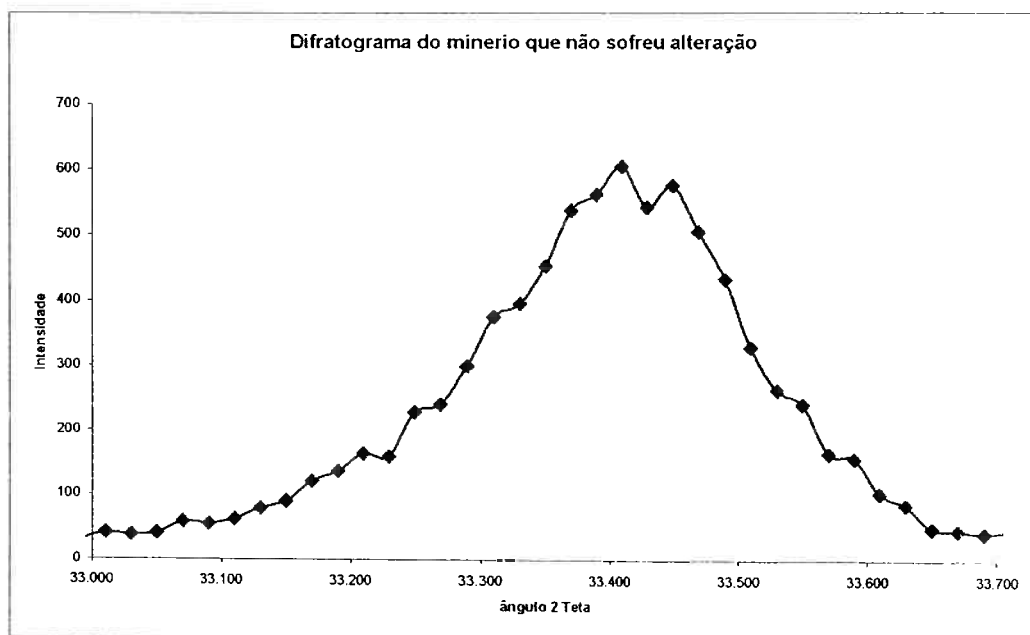


Gráfico 4.2.2: Difratograma do minério de ferro sem alteração entre 33° — $33,7^\circ$

4.3 — Variação de Densidade com a Queima

Os resultados apresentados de densidades neste capítulo são referentes aos briquetes do capítulo 3.3.4 sinterizados a 800 °C por duas horas. A tabela 4.3 é um resumo dos dados das tabelas presentes no anexo VIII, e cada valor é a média de duas determinações.

Tabela 4.3: Média das densidades dos briquetes a verde e sinterizado

	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade após a sinterização (g/cm ³)
Pellet feed sem alteração	3,318	3,308
Pellet feed com silicato de sódio	3,293	3,262
Pellet feed moído em moinho SPEX	3,422	3,433
Pellet Feed Irrradiado com microondas	3,435	3,322

Através desta tabela pode-se tirar como resultado que apenas a amostra de pellet feed moída em moinho de alta energia apresentou média de densidade do material sinterizado maior que a verde e também se pode tirar como conclusão para o fato acima, que devido ao menor tamanho das partículas a amostra moída apresentou valores densidade elevados (efeito da maior compactação). As amostras irradiadas por microondas possuem uma elevada densidade a verde, mas uma vez sinterizadas, estas amostras apresentaram as menores densidades.

4.4 — Efeito da Temperatura na Densificação

Para se determinar o efeito da temperatura na densificação foram confeccionados três briquetes de pellet feed moídos em moinho de alta energia, uma vez que este tipo de processamento, resultado obtido no capítulo 4.3, foi o que apresentou maior valor de densidade do briquete após sinterização.

Cada um destes briquetes, descritos no capítulo 3.3.5.2, foi sinterizado por duas horas a uma temperatura distinta (800°C, 900 °C e 1000 °C).

Após a sinterização, as dimensões dos briquetes e suas respectivas densidades foram medidas (tabelas no anexo IX). Através destas tabelas, foi possível produzir um gráfico (gráfico 4.4.1) de densidade versus temperatura de sinterização.

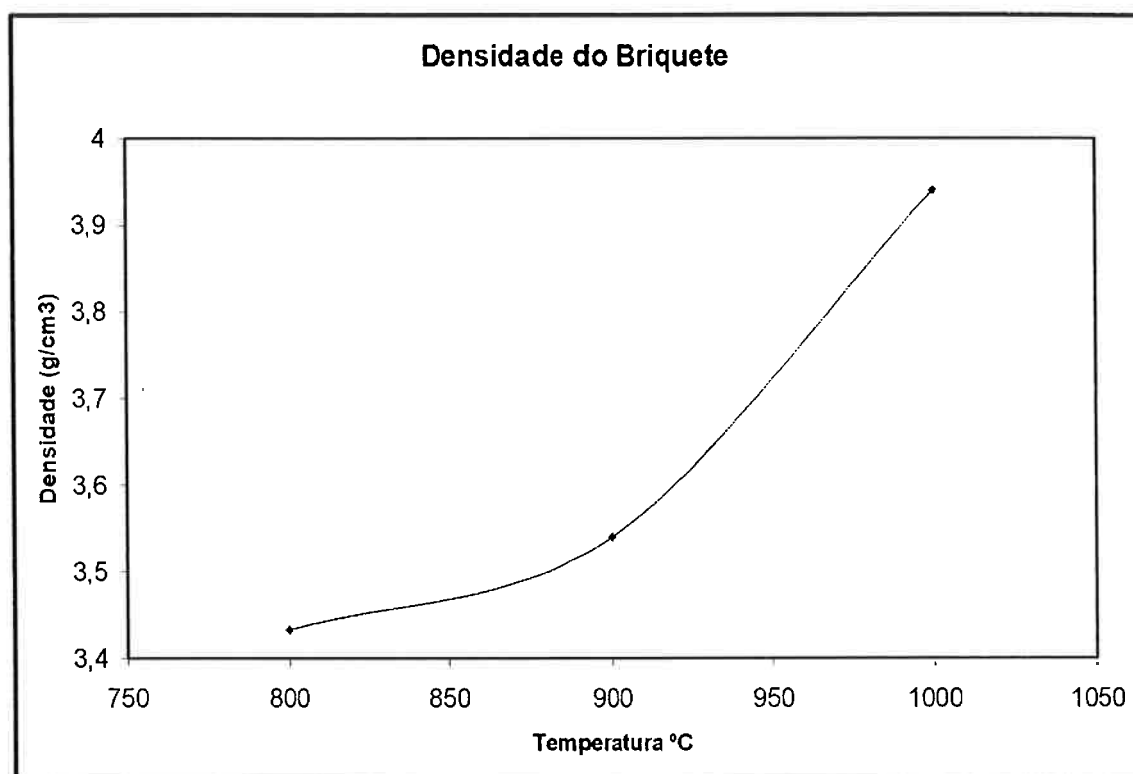


Gráfico 4.4.1: Comportamento da densidade com a temperatura para o briquete formado por pellet feed moído em moinho de alta energia

Através do gráfico 4.4.1 pode-se observar que a densidade não varia com a temperatura de maneira linear, mas sim com um caráter que se assemelha a uma exponencial, o que é coerente com o fato do coeficiente de difusão seguir a lei de Arrhenius, isto é, é um processo termicamente ativado.

4.5 — Efeito do Tempo para a Densificação

Para a comprovação deste efeito foram realizados três briquetes formados por pellet feed moído em moinho de alta energia cuja composição química é apresentada no capítulo 3.3.5.1. Todos os briquetes foram sinterizados a 800 °C sendo que um briquete ficou ao forno por uma hora, outro ficou por duas horas e por fim o último briquete ficou ao forno por quatro horas.

Após a sinterização podem ser produzidas tabelas indicando a variação dimensional e mássica destas amostras (anexo X), a principal informação contida nestas tabelas (densidade) pode ser resumida em um gráfico de densidade versus tempo de sinterização (gráfico 4.5.1).

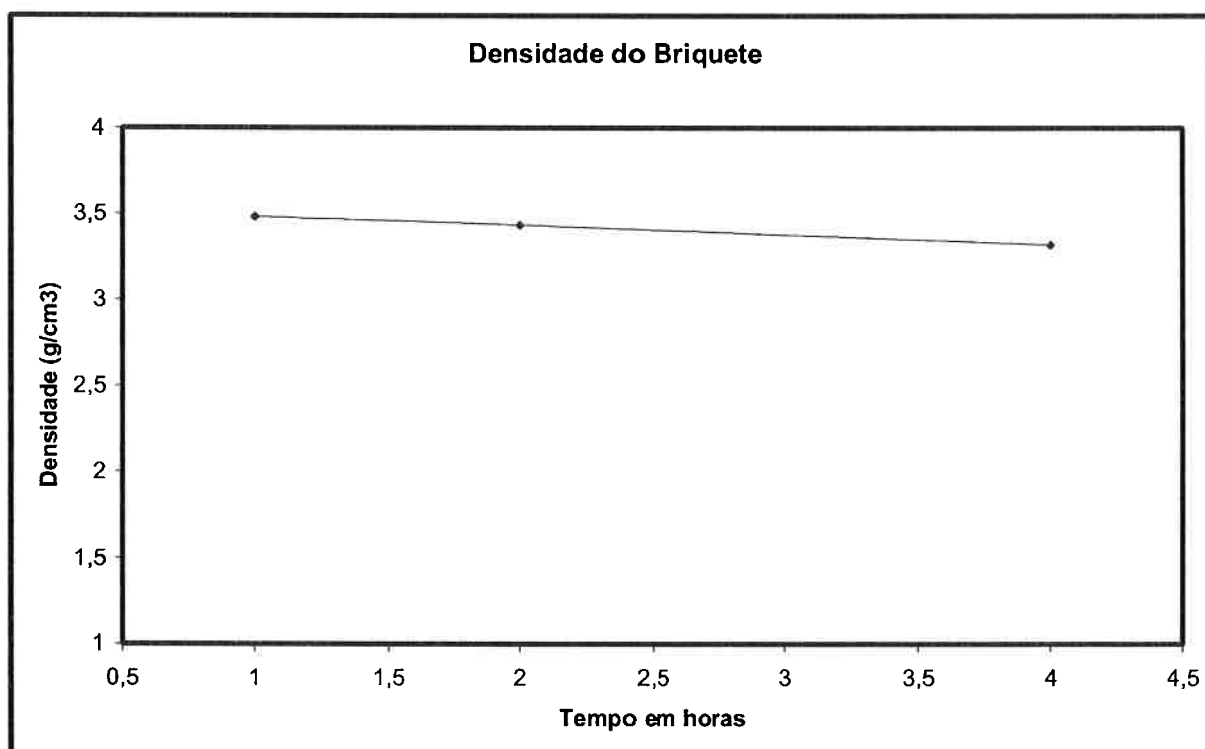


Gráfico 4.5.1: Densidade versus tempo de sinterização a 800°C para os briquetes formados por pellet feed moídos em moinho de alta energia

Através do gráfico 4.5.1 não se pode prever a influência do tempo na sinterização devido a pequenas variações de densidade para estes briquetes.

4.6 — Efeito do Tipo de Briquete na Resistência a Compressão

Como já visto anteriormente no capítulo 3.3.7.2, quanto maior for a carga necessária para a quebra dos briquetes, provavelmente maior será a probabilidade de que tal briquete permaneça coeso dentro de alto-forno.

Os briquetes para esta série, descritos no capítulo 3.3.4., foram sinterizados a 800°C por duas horas.

O ensaio de compressão do briquete irradiado com microondas foi feito na prensa de areia verde, já os demais briquetes puderam ser testados através da prensa Kratos, produzindo os seguintes gráficos (gráficos 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.3)

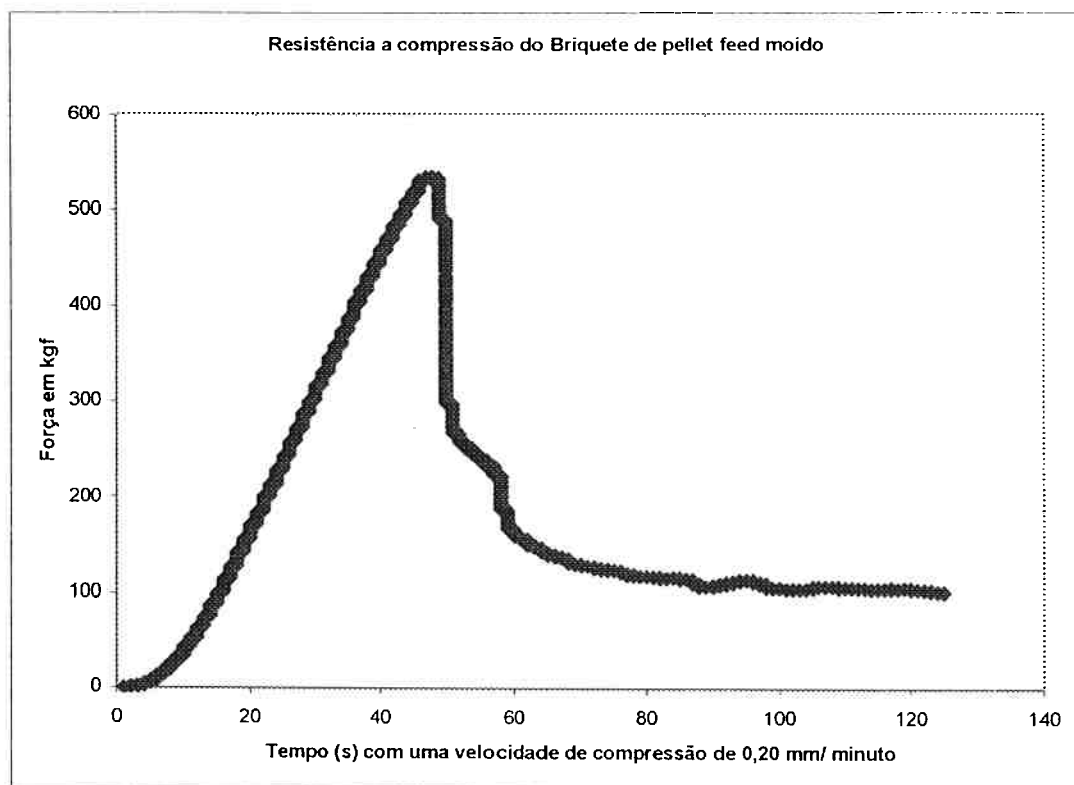


Gráfico 4.6.1: Ensaio de compressão do briquete sinterizado no qual o pellet feed foi moído no moinho de alta energia

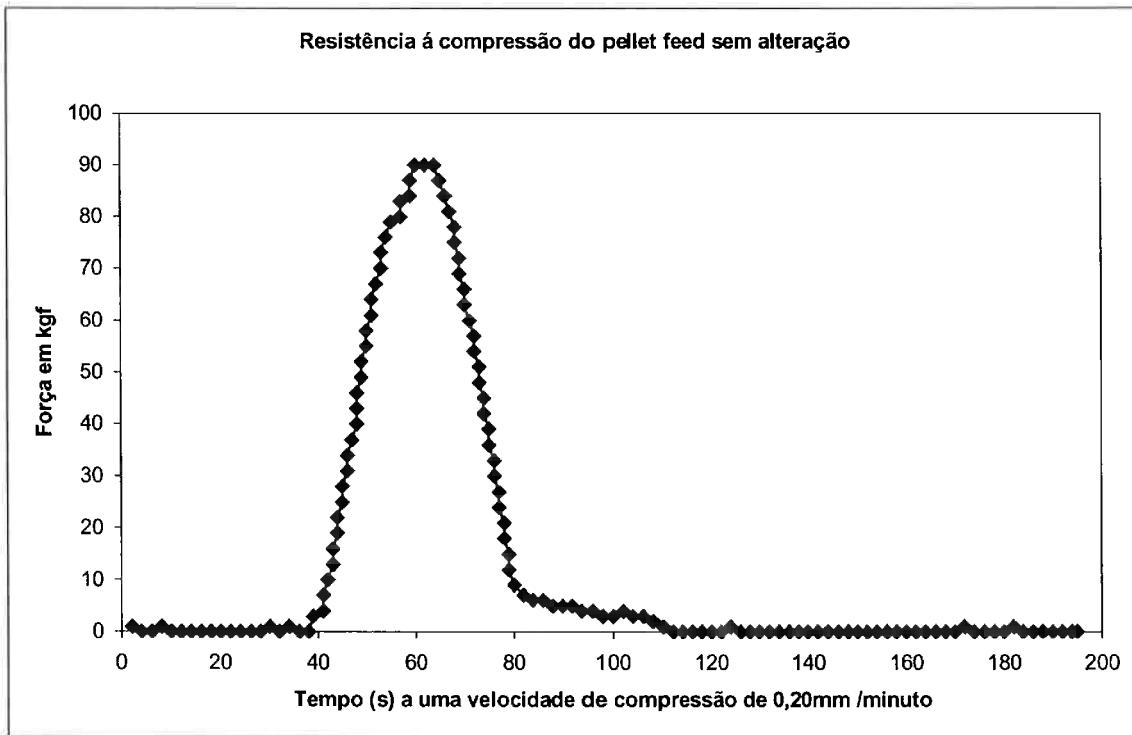


Gráfico 4.6.2: Ensaio de Compressão do briquete de pellet feed sem alteração

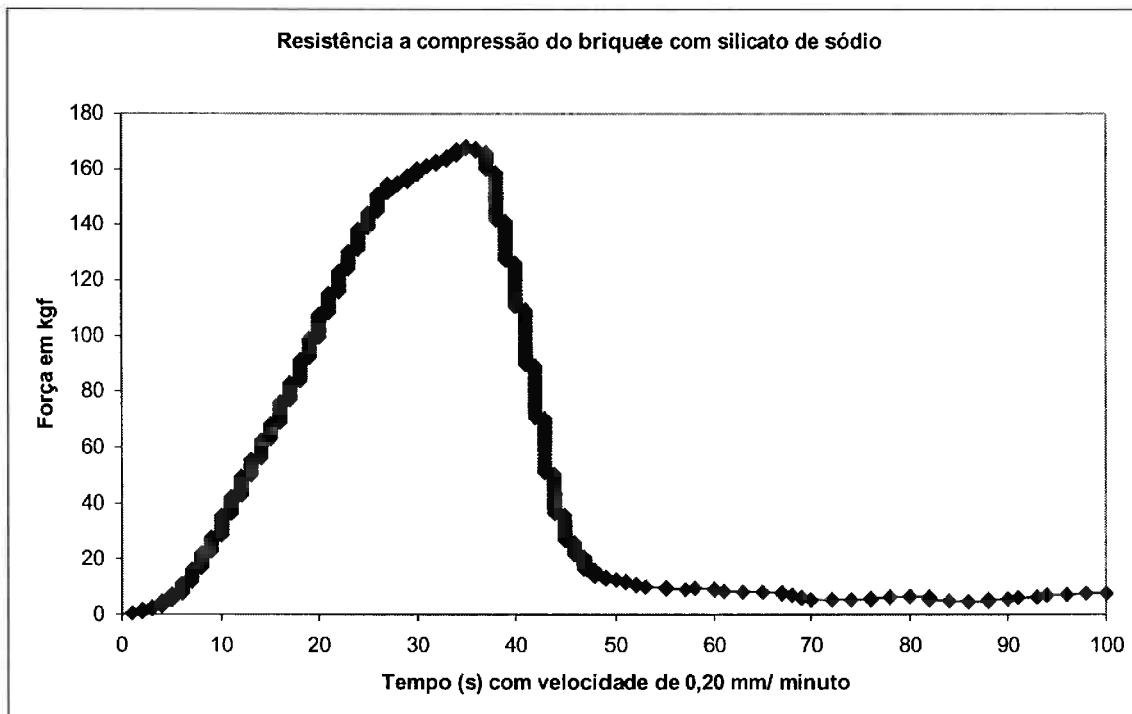


Gráfico 4.6.3: Ensaio de compressão do briquete de pellet feed que recebeu adição de silicato de sódio

As cargas máximas que os briquetes suportam são dadas a seguir:

- Briquete de minério irradiado por microondas: 44,41 kgf (dado coletado)
- Briquete de minério inalterado: 45,00kgf
- Briquete de minério com silicato de sódio: 168,5 kgf
- Briquete de minério moído por alta energia: 535,00 kgf

Através destes dados tira-se como conclusão que o briquete formado por pellet feed moído em moinho de alta energia apresenta a maior resistência à compressão, devido provavelmente ao efeito do tamanho das partículas. O silicato de sódio melhora as condições de sinterização, uma vez que tal composto aumenta a força de coesão das partículas.

4.7 — Microscopia Eletrônica de Varredura

Os briquetes formados por pellet feed moído em moinho de alta energia, pellet feed com a adição de silicato de sódio e pellet feed sem sofrer qualquer alteração de processamento foram submetidos a observação através de microscopia eletrônica de varredura. Estes briquetes foram sinterizados a 800 °C durante duas horas, conforme descrito no capítulo 3.3.4.

Através da imagem produzida por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura da microestrutura do briquete formado por pellet feed sem sofrer alteração (figura 4.7.1) pode-se estimar que o tamanho dos poros tem valor médio em torno de 1,25 μm . este é um ponto crucial para a redução da resistência a compressão, uma vez que estes poros são os locais possíveis para a formação e propagação das trincas microestruturais.

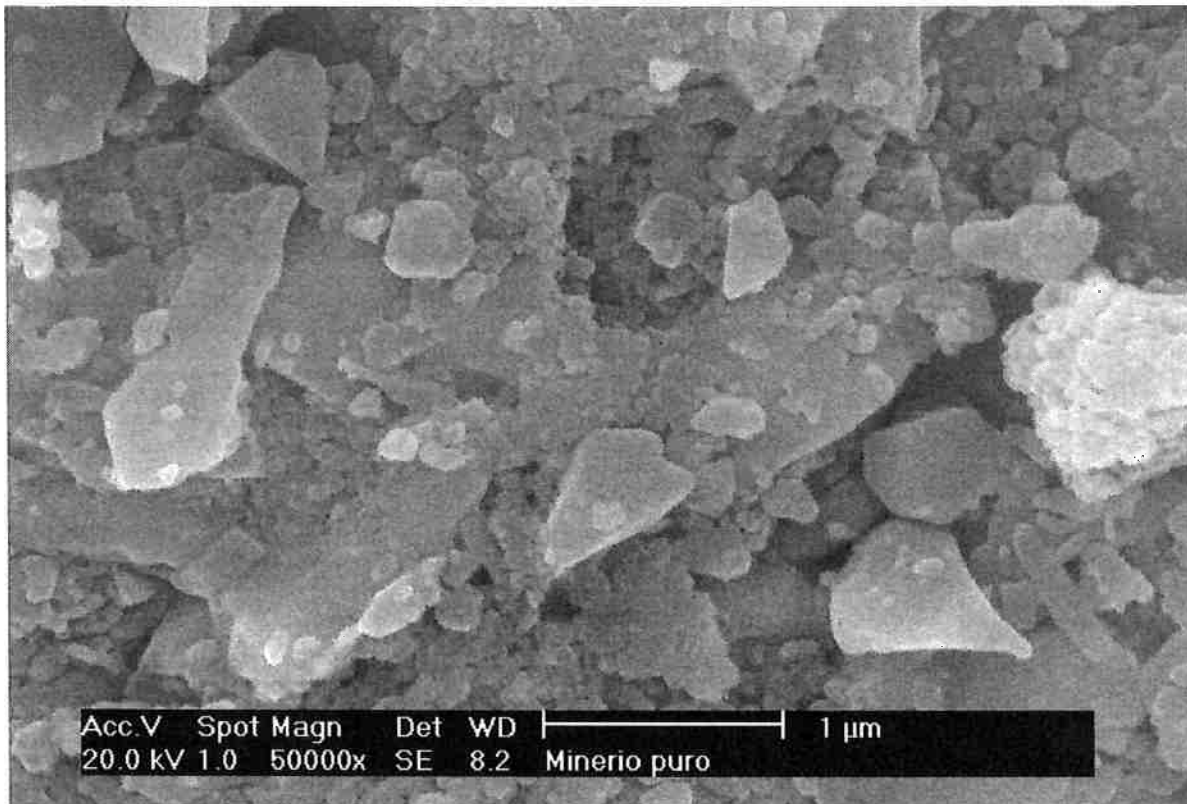


Figura 4.7.1: MEV através de elétrons secundários do briquete formado por pellet feed sem alteração sinterizado a 800°C por duas horas



Figura 4.7.2: MEV através de elétrons secundários do briquete formado por pellet feed com silicato de sódio sinterizado a 800°C por duas horas

Através da imagem produzida por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (figura 4.7.2) de um pedaço da microestrutura do briquete de pellet feed com a adição de silicato de sódio, pode-se notar que o aglomerante molha os grãos de pellet feed, formando uma camada vitrificada entre os grãos que aumenta a resistência à compressão, uma vez que esta camada reduz o tamanho de poros.

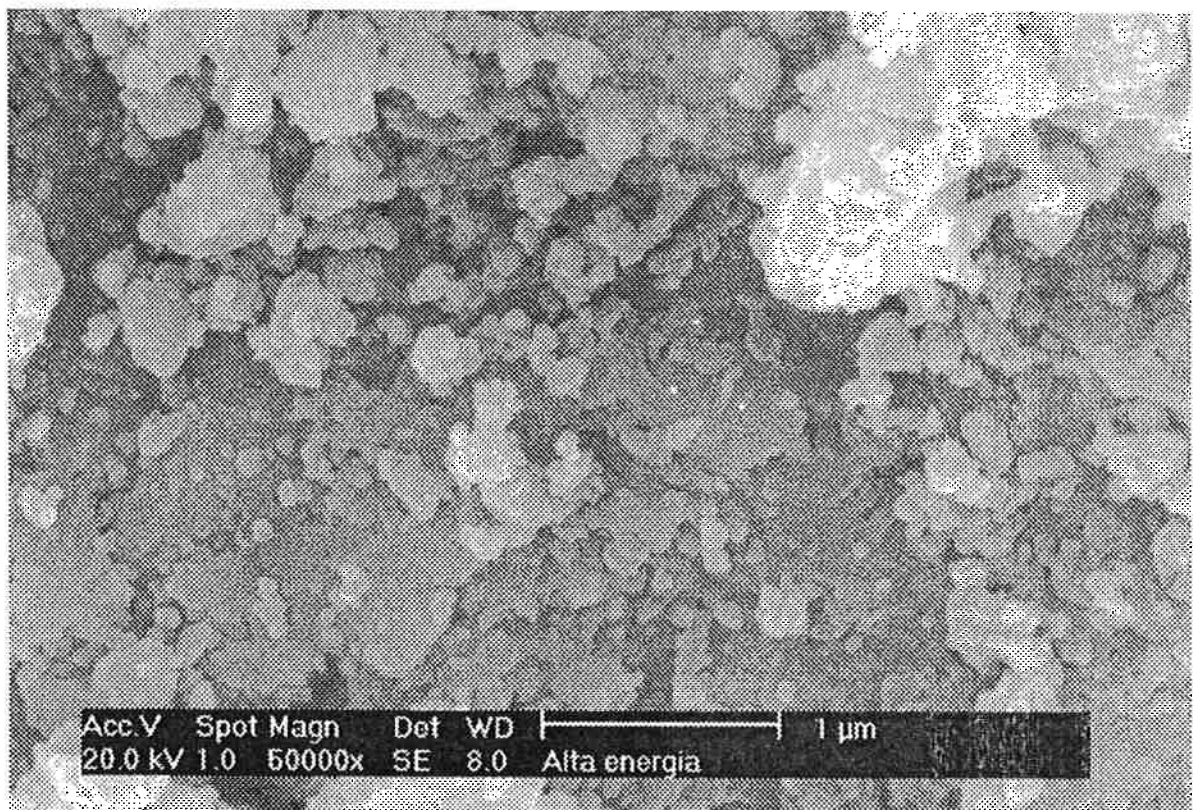


Figura 4.7.3: MEV de elétrons secundário do briquete sinterizado formado por pellet feed moído em moinho de alta energia a 800°C por duas horas

Através da imagem produzida por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura da microestrutura do briquete cujo pellet feed foi moído em moinho de alta energia (figura 4.7.3) pode-se notar que o tamanho das partículas é o menor em comparação com as demais, e também se pode concluir que o tamanho dos poros é o menor dentre as três microestruturas, sendo tal fato a possível explicação para a elevada resistência à compressão.

4.8 — Efeito do Tempo de Sinterização na Resistência a Compressão

Para a constatação do efeito do tempo de sinterização sobre a resistência à compressão utilizou-se de briquetes de pellet feed moídos em moinho de alta energia e sinterizadas a 800 °C. Cada briquete (de características fornecidas no item 3.3.5.1) recebeu um determinado tempo de queima distinto.

Os ensaios de resistência à compressão destes briquetes após a queima apresentaram os seguintes resultados:

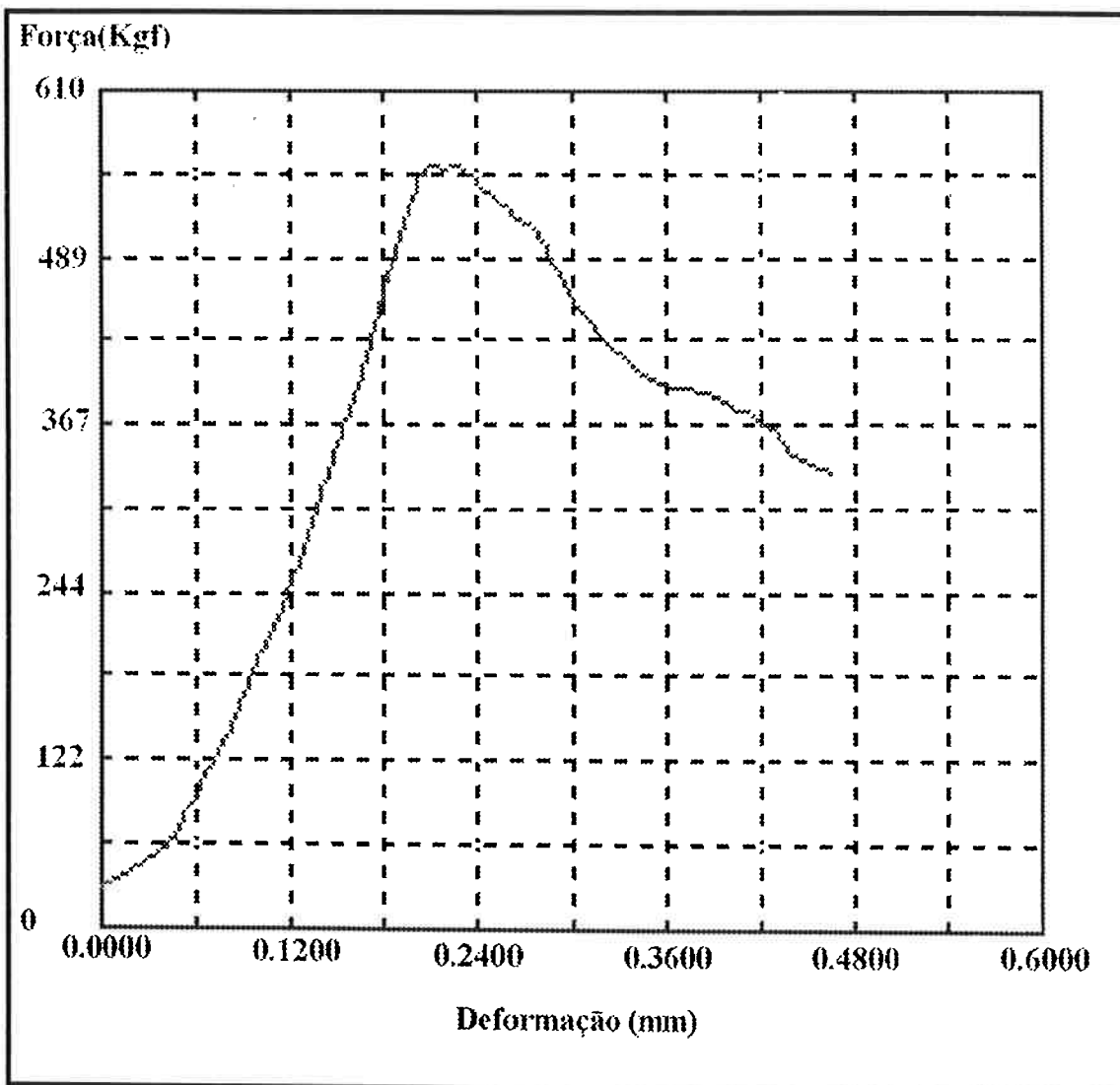


Gráfico 4.8.1: Resistência à compressão da amostra sinterizada a 800 °C por uma hora

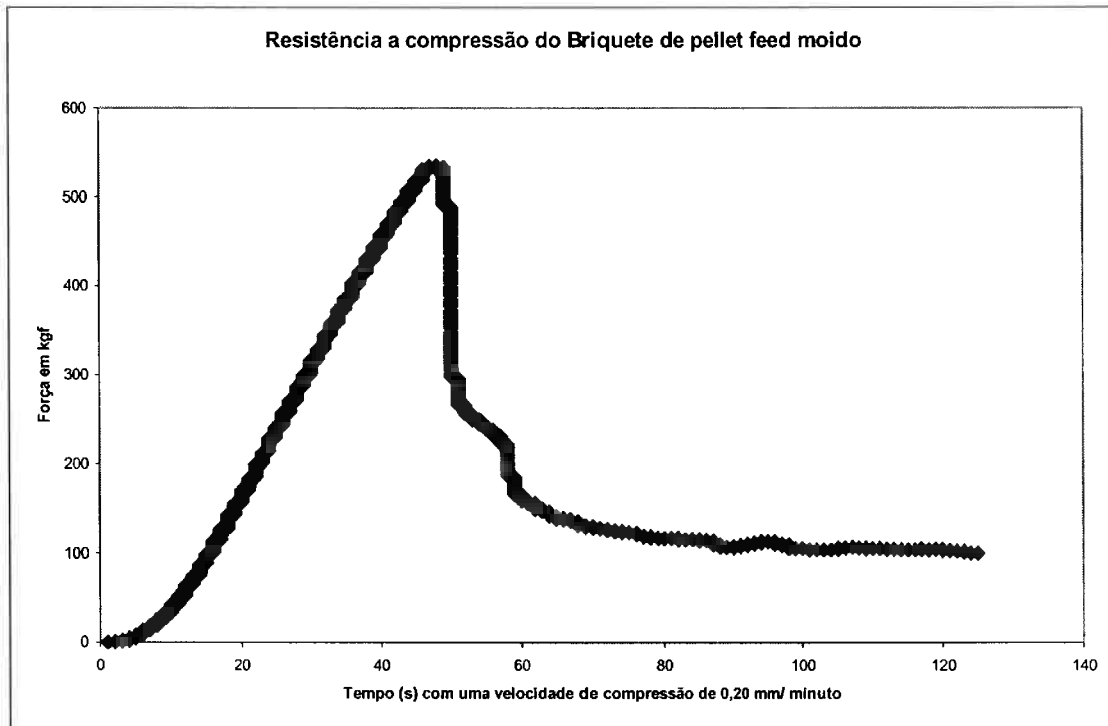


Gráfico 4.8.2: Ensaio de compressão do briquete sinterizado por duas horas no qual o pellet feed foi moído no moinho de alta energia

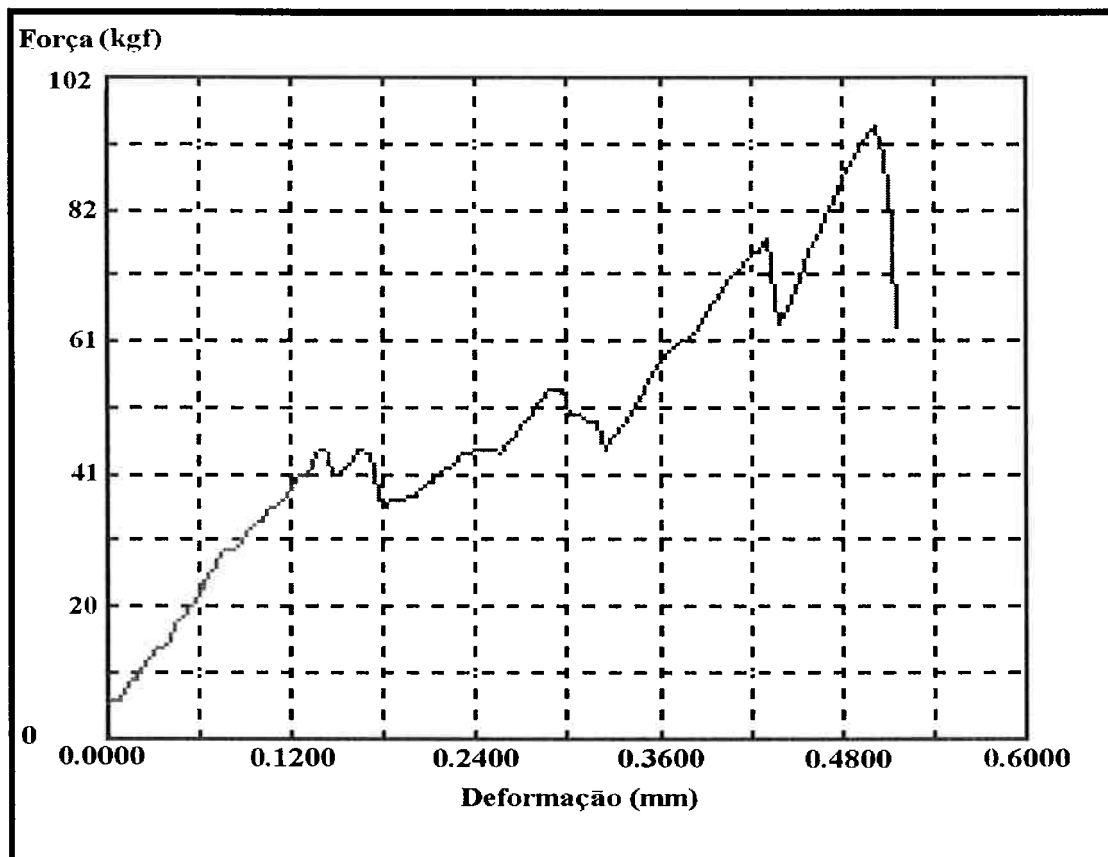


Gráfico 4.8.3: Resistência a Compressão do briquete sinterizado por quatro horas e formado por pellet feed moído.

Através dos valores de resistência máxima de compressão obtida pelos gráficos 4.8.1, 4.8.2 e 4.8.3 podem-se construir um gráfico de resistência de compressão versus tempo de sinterização.

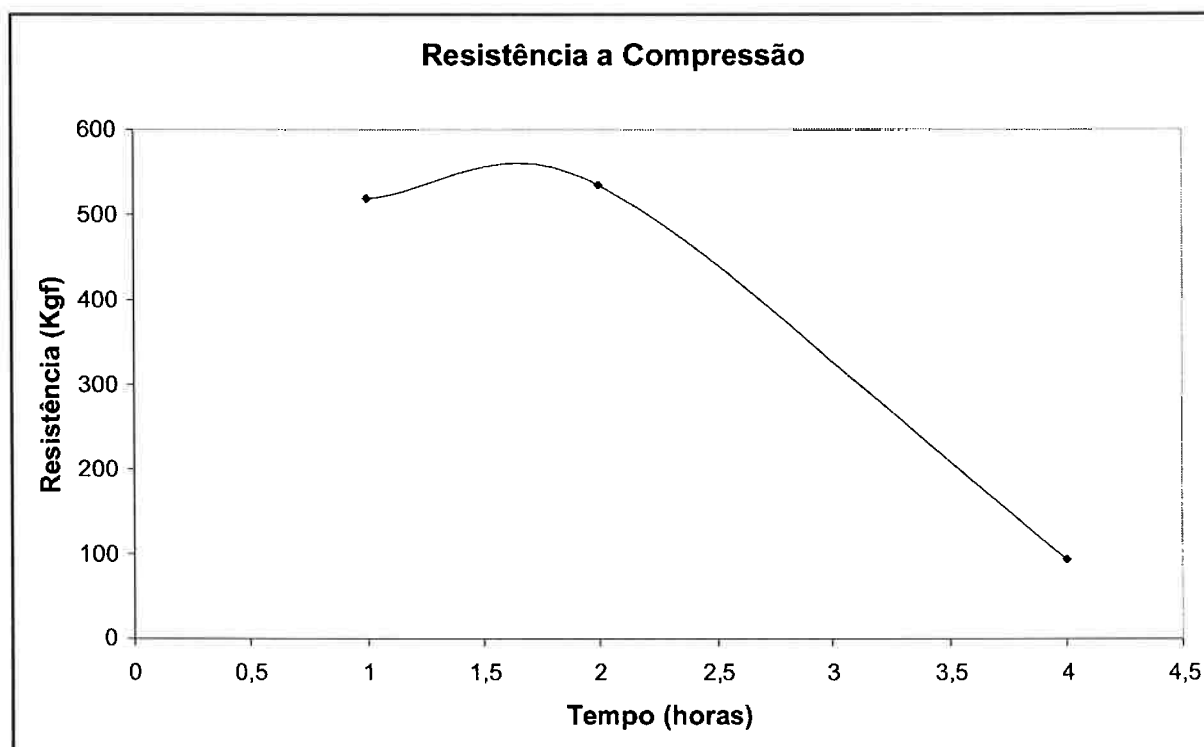


Gráfico 4.8.4: Resistência de Compressão versus tempo para os briquetes de pellet feed moídos no moinho de alta energia

Através destes dados gráficos não se pode prever que a resistência à compressão aumenta ou reduz com o tempo, uma vez os briquetes sinterizados a uma e duas horas possuem praticamente mesmas resistências mecânicas. A amostra sinterizada por quatro horas apresentava trincas de resfriamento (tais trincas podem ser notadas através dos picos nos gráfico 4.8.3) reduzindo a resistência à compressão.

4.9 — Efeito da Temperatura na Resistência a Compressão

Para a observação do efeito da temperatura na resistência a compressão adotou-se briquetes formados por pellet feed moído em moinho de alta energia (composição no capítulo 3.3.5.2) e o tempo de sinterização foi de 2 horas. Tais briquetes foram sinterizados um a 800°C, outro a 900 °C e outro a 1000 °C. Os gráficos de resistência de compressão versus temperatura destes briquetes são:

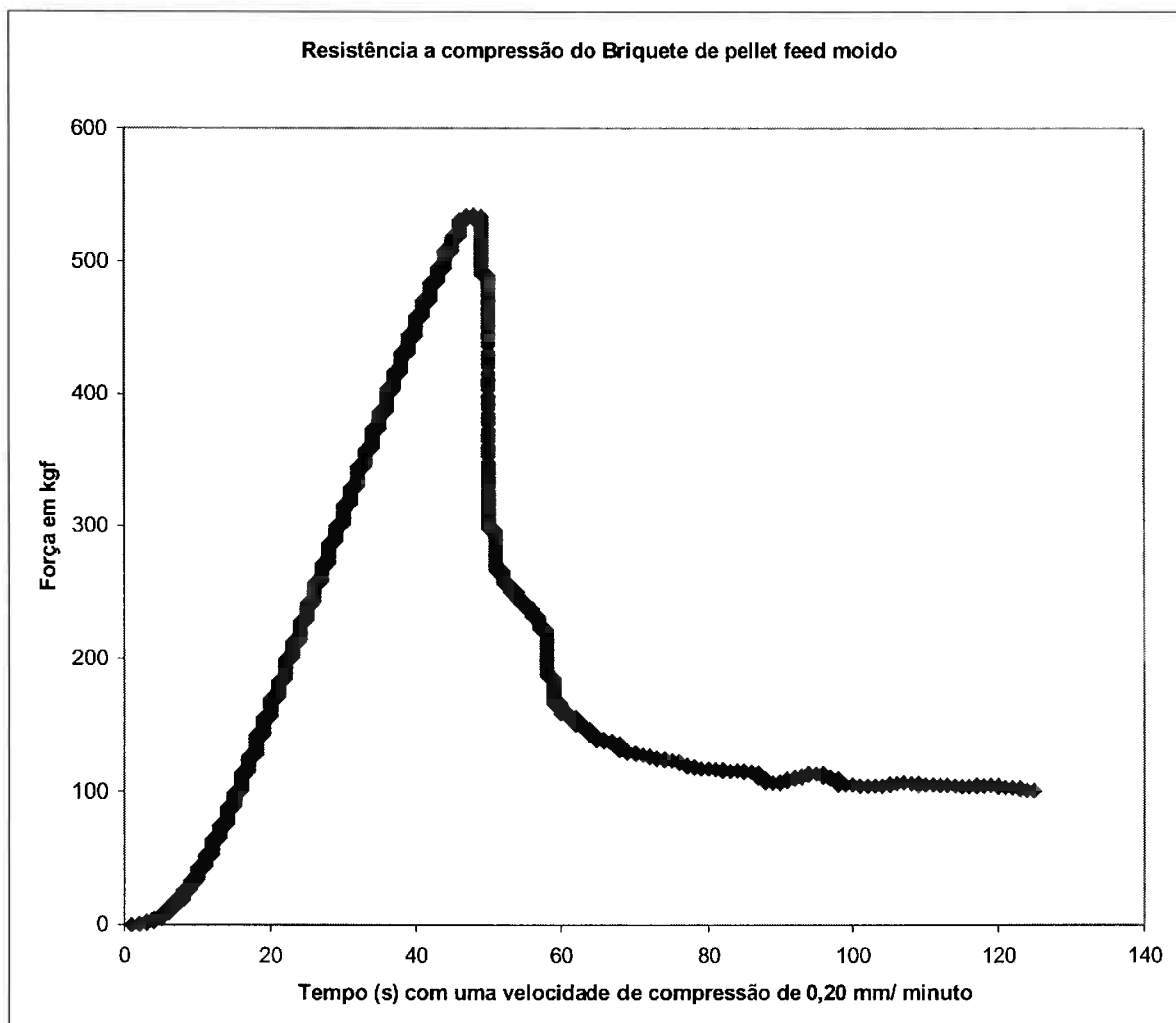


Gráfico 4.9.1: Ensaio de compressão do briquete sinterizado por duas horas no qual o pellet feed foi moído no moinho de alta energia

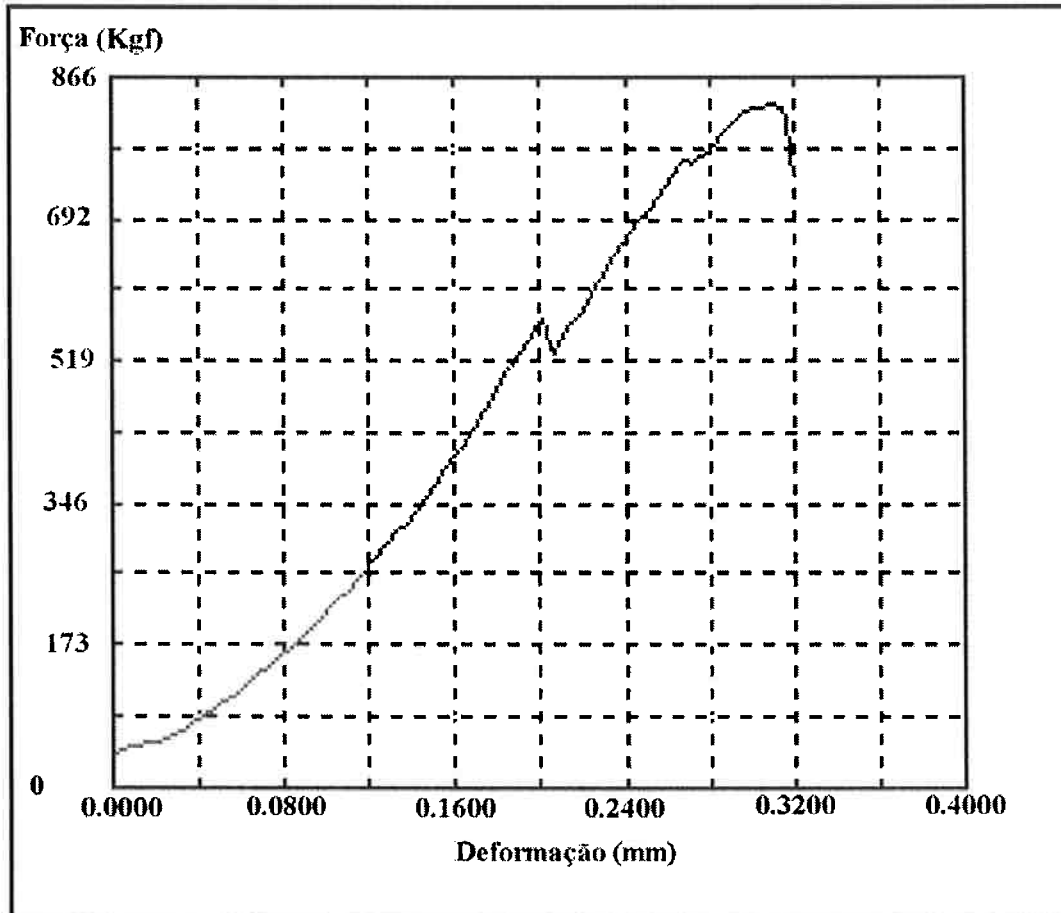


Gráfico 4.9.2: Resistência à compressão da amostra sinterizada a 900 °C por duas horas

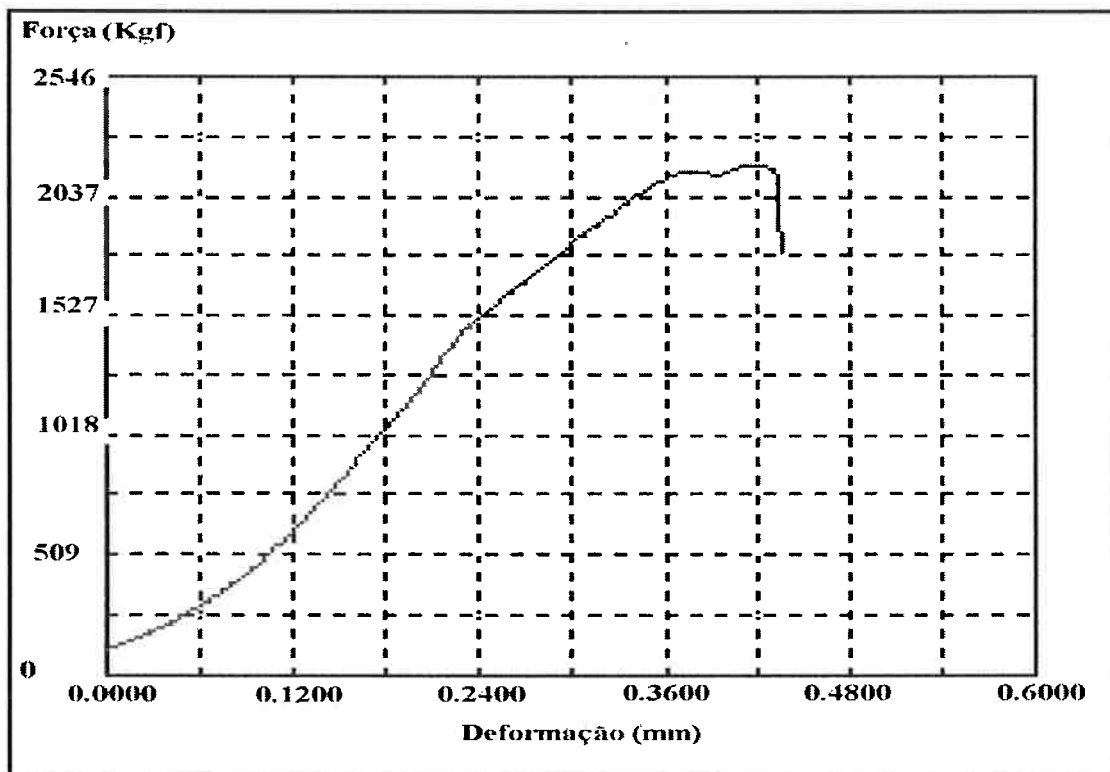


Gráfico 4.9.3: Resistência à compressão do briquete sinterizado a 1000 °C

Através dos resultados de resistência máxima de compressão em função da temperatura é possível gerar um outro gráfico para se conhecer o comportamento da resistência à compressão em função da temperatura (gráfico 4.9.4).

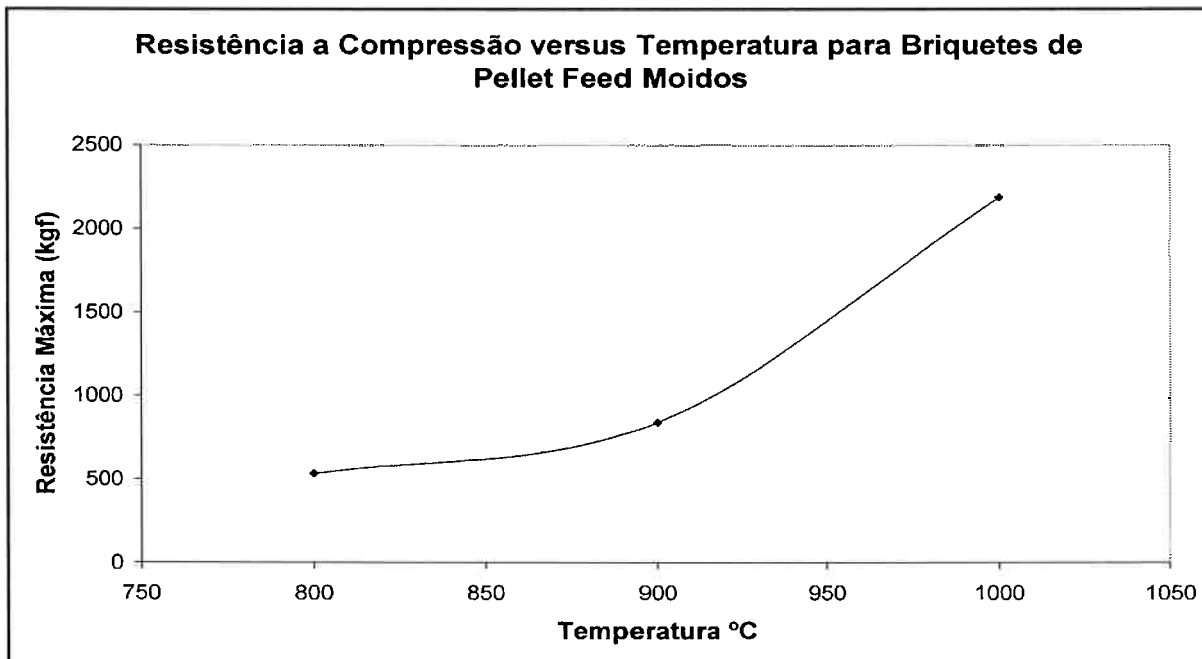


Gráfico 4.9.4: Resistência de Compressão Máxima em função da temperatura de sinterização para briquetes formados por pellet feed moídos em moinho de alta energia

Através do gráfico 4.9.4 podemos prever que a resistência à compressão varia de maneira exponencial com a temperatura, uma vez que a difusão dentro da microestrutura varia de forma exponencial com a temperatura (o coeficiente de difusão varia de maneira exponencial com a temperatura).

4.10 — Relação entre Densidade e Resistência a Compressão

O objetivo desta relação é poder se prever qual o comportamento da resistência à compressão com a densidade para os briquetes formados por pellet feed moído em moinho de

alta energia em diferentes condições de tempo e temperatura. Os briquetes em questão tem características fornecidas nos itens 3.3.5.1 e 3.3.5.2.

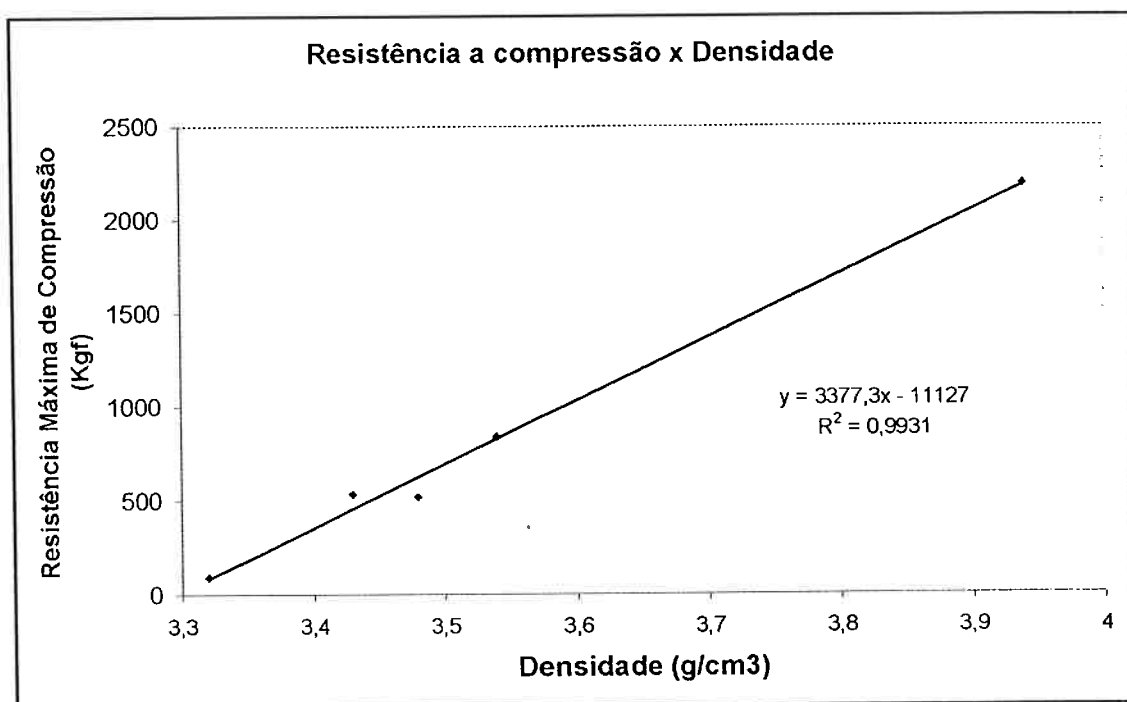


Gráfico 4.10.1: Resistência Máxima de Compressão em Função da Densidade dos briquetes formados por pellet feed moído em moinho de alta energia

Através do gráfico 4.10.1 pode-se observar que a resistência a compressão varia de maneira linear com a densidade. Este resultado é bastante interessante, mas devido ao fato que apenas cinco pontos experimentais foram empregados, e que falhas possam ter ocorrido no processo, como por exemplo a formação de trincas no resfriamento, sugere-se que mais experiências sejam conduzidas para confirmar este fenômeno.

4.11 — Briquete Auto-Redutor

Para a confecção do briquete auto-redutor, é necessário que a temperatura de sinterização seja menor que 850 °C, pois a partir desta temperatura a reação de redução da hematita por carbono, com a formação de gases como CO e o CO₂, torna-se mais rápida. Uma análise que pode ser realizada durante a sinterização é a análise termogravimétrica (princípio baseado que durante a reação química com formação de gases a amostra vai perder massa) do briquete para a determinação se há reação química ou não.

Os briquetes formados possuem características descritas nos capítulos 3.3.6.1, 3.3.6.2 e 3.3.6.3.

Apenas o briquete formado por pellet feed e grafita moídos ao mesmo tempo em moinho de alta energia possui resistência após a sinterização e tal briquete, para fins de comparação, foi quebrado no ensaio de compressão juntamente com uma amostra não sinterizada.

4.11.1 — Análise Termogravimétrica

Devido a falhas de operação durante a sinterização do briquete formado por pellet feed e grafita moídos em conjunto no moinho de alta energia, não se pode realizar esta análise para tal amostra.

Segundo os gráficos 4.11.1 pode – se notar que a amostra de pellet feed moída com grafita fina perdeu uma massa de aproximadamente 4,24 %, assim pode-se estimar a formação de Fe₃O₄ liberando 3,45% de O₂ do Fe₂O₃ e uma pequena reação de grafita com os compostos químicos presentes no pellet feed. Na amostra com silicato de sódio a variação de massa torna-

se mais difícil de ser prevista devido a alteração de atividade dos demais compostos causada pela presença do silicato.

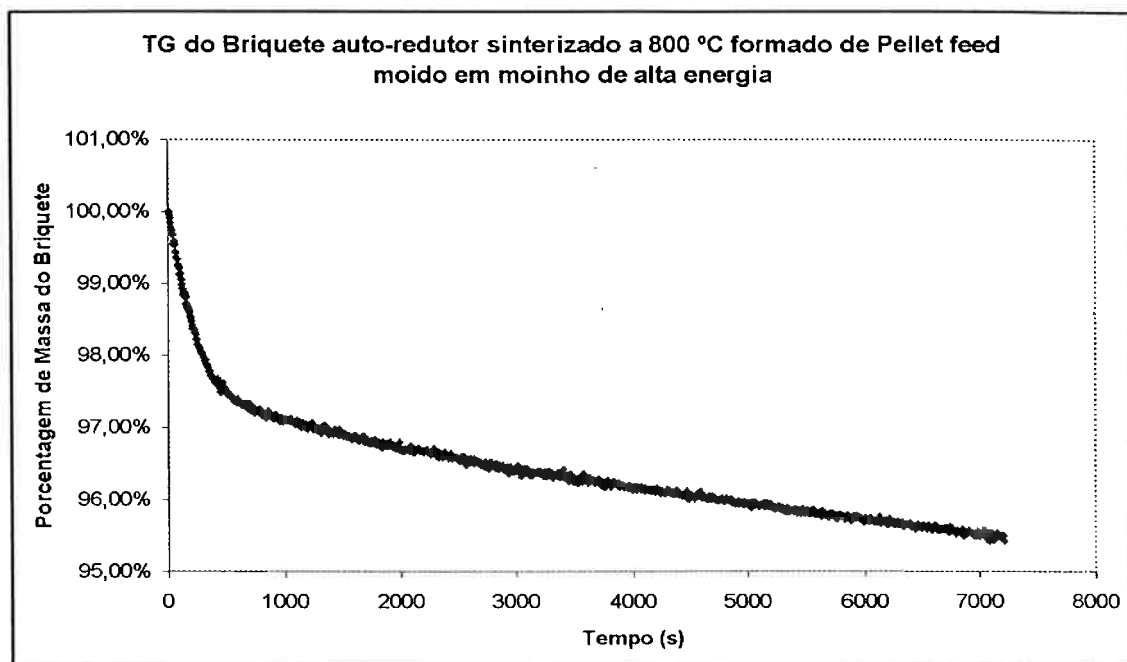


Gráfico 4.11.1.1: TG do briquete auto-redutor sinterizado a 800 °C formado de Pellet feed moído em moinho de alta energia

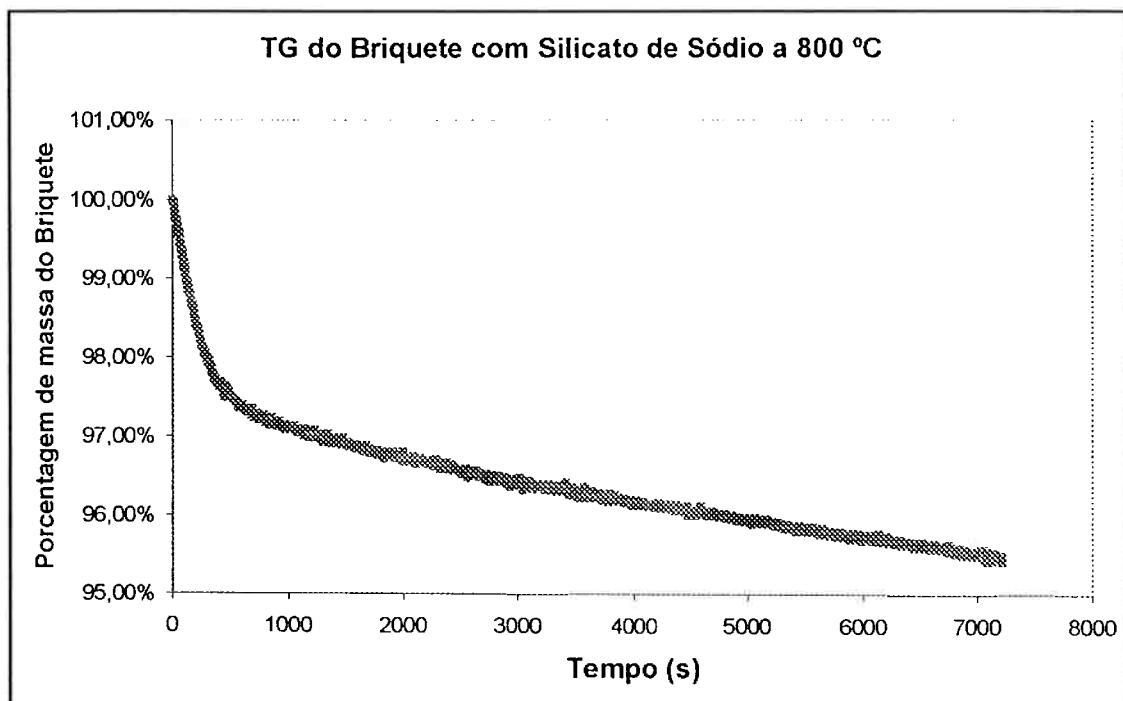


Gráfico 4.11.1.2: TG do briquete auto-redutor sinterizado a 800 °C formado por pellet feed e silicato de sódio

4.11.2 — Resistência a Compressão do Briquete Auto-Redutor

Só foi possível realizar ensaio de compressão com o briquete formato por pellet feed e grafita moídos em conjunto em moinho de alta energia; foram obtidos dois gráficos de resistência de compressão com a deformação (amostra sinterizada e não sinterizada), mostrados a seguir:

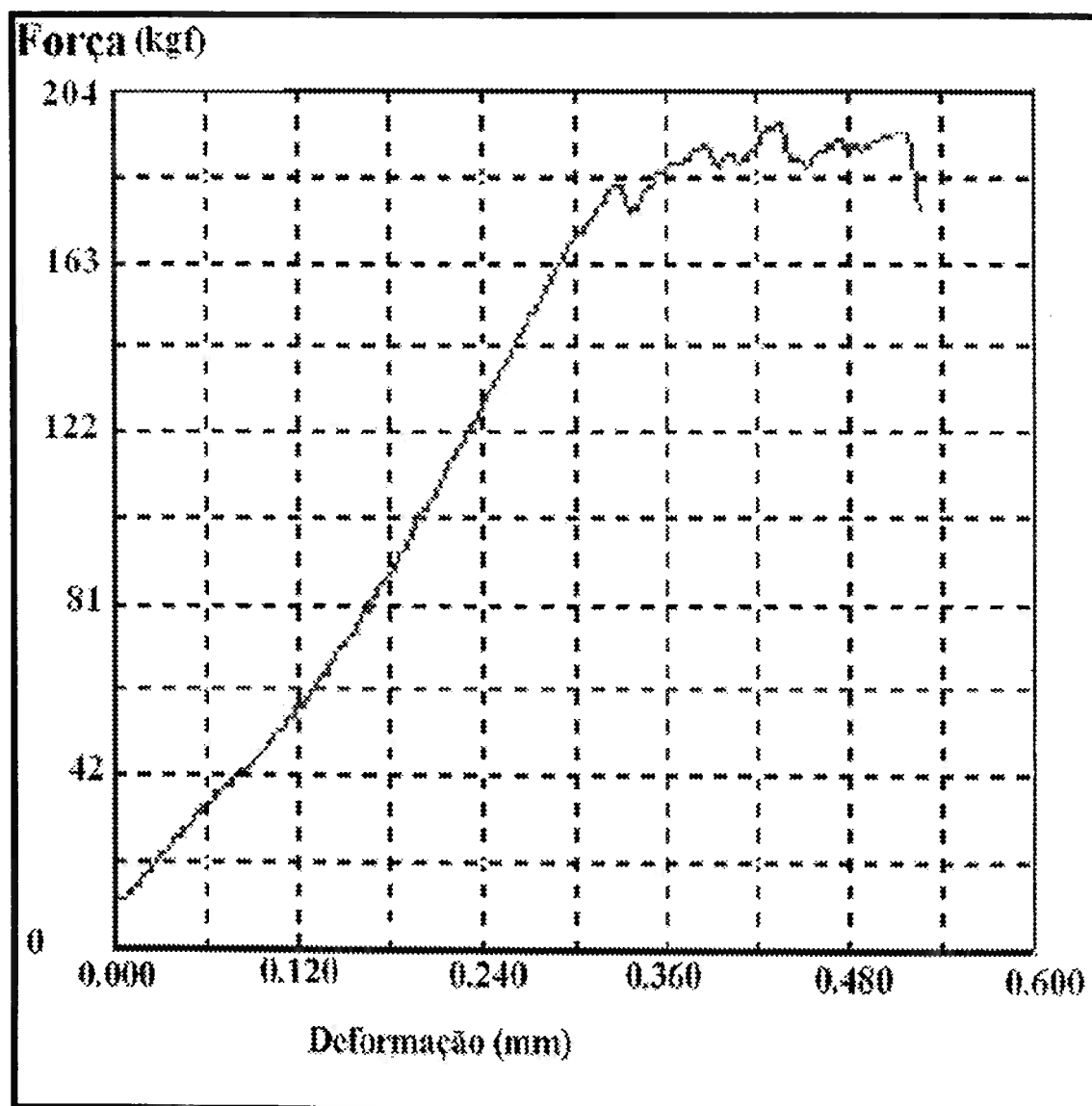


Gráfico 4.11.2.1: Resistência a compressão do briquete sinterizado a 800 °C por duas horas

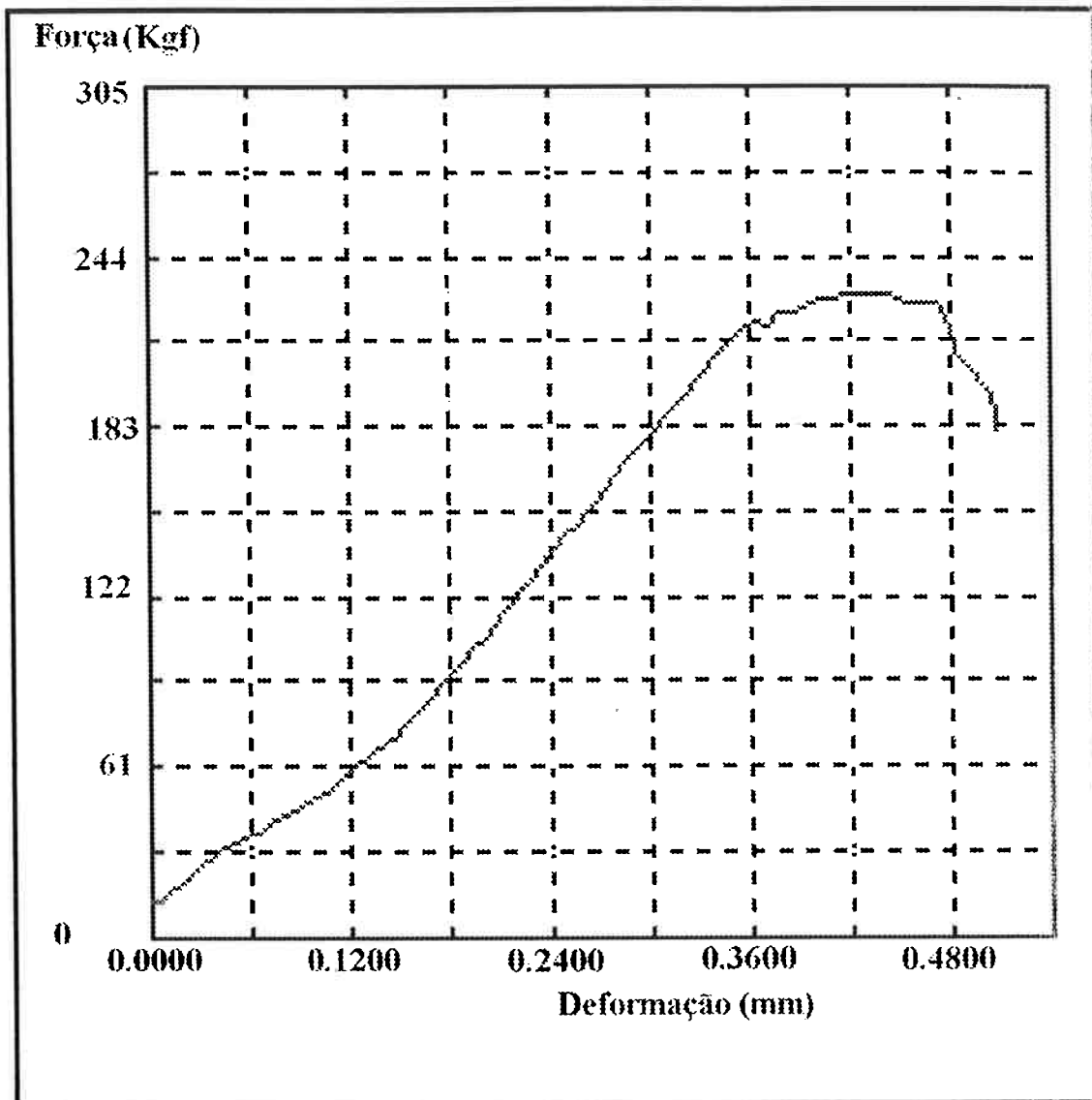


Gráfico 4.11.2.2: Resistência a compressão do briquete autor- redutor a verde

Através dos gráficos 4.11.2.1. e 4.11.2.2 pode-se observar que a resistência a compressão do briquete a verde apresenta valores maiores que do briquete sinterizado: uma possível causa para tal efeito é a transformação de fase de hematita em magnetita, na qual esta reação libera gases e estes gases causam tensões internas no briquete sinterizado. Pode também ter ocorrido que a presença de partículas de carbono dificultou a interação entre as partículas de minério, impedindo a sinterização.

6 — Conclusão

Neste Trabalho de Formatura foi possível tirar conclusões sobre sinterização a baixa temperatura de minério de ferro nos seguintes casos:

- O efeito da moagem de alta energia por uma hora do pellet feed de minério de ferro sobre a distribuição granulométrica é que a amostra moída apresenta tamanho de partícula pelo menos uma ordem de grandeza menor que a não moída.
- Análise por difração de raios-X de amostras moídas e não moídas indicou hematita pura para o pellet feed sem alteração mecânica, e hematita e um óxido de ferro cromo do pellet feed moído, indicando com isto que o desgaste do recipiente de moagem e dos corpos moedores pode contaminar a amostra. Por difração de raios-X pode-se observar também, pelo alargamento da base e diminuição da altura do pico para a amostra moída, que o tamanho do cristalito que compõe as partículas de minério moído é menor que do minério sem moer.
- A moagem de alta energia é o método que produz briquetes com maior densidade após a sinterização, sendo tal fato explicado graças ao menor tamanho das partículas (maior compactação).
- A temperatura produz um efeito de caráter bem decisivo sobre a densificação uma vez que ao aumentar a temperatura de sinterização de 800 °C para 1000 °C se consegue, para o material moído em moinho de alta energia, valores de densidades relativamente bem maiores.
- O efeito da variação do tempo em termos de densificação não pode ser observado uma vez que as densidades obtidas possuíam valores muito próximos.
- Em termos de resistência a compressão, o tipo de processamento revelou que os briquetes produzidos pela moagem de alta energia de pellet feed atingiram resistência

a compressão de 1 ordem de grandeza maior, sendo tal fato provavelmente explicado pelo menor tamanhos dos poros (local onde provavelmente formarão as trincas). O aglomerante também mostra dados interessantes uma vez que com a presença do silicato de sódio, este composto químico aumenta a coesão entre as partículas, o que dificulta a formação de trincas.

- Através do MEV pode-se realmente observar o tamanho das partículas dos briquetes e assim pode-se notar que no briquete formado por pellet feed moído em moinho de alta energia os poros possuíram tamanhos menores que os poros do briquete de pellet feed sem alteração. Estes poros menores encontrados na amostra de pellet feed moído são consequência da menor granulometria das partículas.
- A resistência a compressão praticamente não se alterou com o aumento do tempo de sinterização a 800°C para os briquetes formados por pellet feed moído em moinho de alta energia.
- A influência da temperatura de sinterização na resistência a compressão pode ser sensivelmente observada, uma vez que o briquete sinterizado a 800 °C possui resistência de 535 Kgf, enquanto o briquete sinterizado a 1000 °C possui resistência de aproximadamente 2100 Kgf, indicando que o processo é termicamente ativado e deve seguir a Lei de Arrhenius.
- Aparentemente existe uma relação linear entre densidade após sinterização e resistência a compressão dos briquetes. Porém devido a fatores como, por exemplo, a formação de trincas de resfriamento, esta parte experimental de ser melhor investigada para se obter resultados mais precisos.
- Quanto ao briquete auto-redutor, pode-se afirmar que devido a reações dentro da microestrutura (como por exemplo, hematita se transformando em magnetita) e a

presença de grande quantidade de partículas de carbono, a resistência mecânica fica prejudicada.

7 — Bibliografia

- [1] Chiang, Yet-Ming; Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering; New York: John Wiley, 1997.
- [2] Cintho, Osvaldo Mitsuyuki; Obtenção De Cromo E De Carbetos De Cromo Utilizando Moagem De Alta Energia; São Paulo, 2003.
- [3] Richerson, David W; Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, And Use In Design; New York: Marcel Dekker, 1992
- [4] Shinroku Saito; Fine ceramics; New York; Tokyo: Elsevier: Ohmsha, 1988, c1985
- [5] Klingsberg Cyrus; Physics And Chemistry Of Ceramics: Proceedings; New York: Gordon And Breach, 1963
- [6] Rahaman, M. N.; Ceramic Processing and Sintering; New York: m. Dekker, c1995
- [7] Fábrica de Aço Paulista S.A; Manual de Britagem; São Paulo : Faço, 1982
- [8] John C. Papaioannoua, George S. Paternarakisb, Haido S. Karayianni; Electron Hopping Mechanism In Hematite (A-Fe₂O₃); Journal Of Physics And Chemistry Of Solids 66 (2005) 839–844.
- [9] Xian-Ming Liua, Shao-Yun Fua, Hong-Mei Xiao, Chuan-Jun Huang; Preparation And Characterization Of Shuttle-Like A-Fe₂O₃ Nanoparticles By Supramolecular Template; Journal Of Solid State Chemistry 178 (2005) 161–166
- [10] J. Zhang, L.X. Rong, Y. Liu, B.Z. Dong; Saxs Study On The Microstructure Of Fe₂O₃ Nanocrystal; Materials Science And Engineering A351 (2003) 224 - 227
- [11] T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, C. M. van Kats, and A. P. Philipse; The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite (α -Fe₂O₃) Particles; Journal of Colloid and Interface Science 249, 346–350 (2002)
- [12] Lado-Tourino, F. Tsobnang; Using Computational Approaches To Model Hematite Surfaces; Computational Materials Science 17 (2000) 243 - 248

- [13] J. Ding, W.F. Miao, E. Pirault, R. Street, P.G. McCormick; Mechanical Alloying Of Iron–Hematite Powders; Journal Of Alloys And Compounds 267 (1998) 199–204.
- [14] E. Bermejo, T. Dantas, C. Lacour and M. Quarton; Mechanism of Formation of Nanocrystalline Hematite Prepared by Freezing-Drying; Material; Research Bulletin, Vol. 30, No. 5, pp. 645-652, 1995
- [15] K.D. Becker, D. Niemeier, S. Wissmann, M. Oversluizen, J.W. Couves, A.V. Chadwick; A high-temperature XAFS study of the iron oxides; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 97 (1995) 111-114
- [16] Nogueira, Alberto Eloy Anduze; Estudo do Processo de Redução e Fusão de Pelotas Auto-Redutoras de Minério de Ferro no Intervalo de Temperaturas entre 1573K e 1673 K; São Paulo; 2005.
- [17] Mourão, Marcelo Breda; Siderurgia Para Não Siderurgistas; Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais; (2004).

Anexo I



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT
 Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@pol.usp.br
 TEL: (0XX11) 3061-6151 FAX: (0XX11) 5615-6786

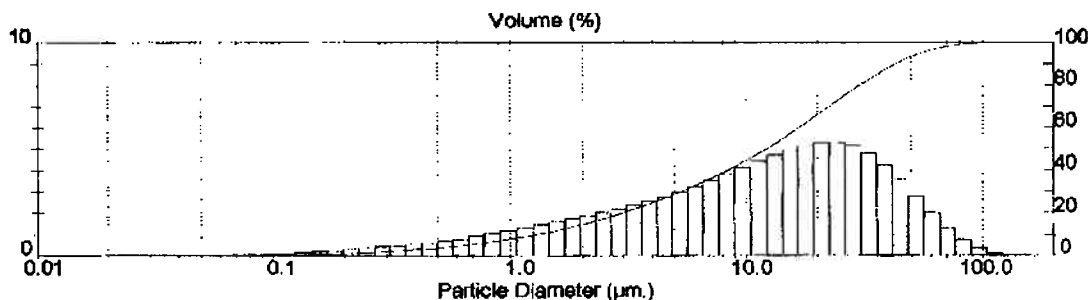
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Histórico: Certificado: 548/05	Detalhes de Amostra	Medida:
Arquivo: 548	Run Number: 16	Análise: 5 Jul 2005 16:11PM
Sample Path: C:\SIZER6\DATA\2005\	Record Number: 17	Fonte de Resultados: Média
Notas: AMOSTRA: Fe-Carajás normal		
CLIENTE: Marcelo B. Mourão		
Meio de Dispersão: álcool isopropílico		
Veloc. bomba: 2500 rpm	ultrassom: 1 min.	

Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obecuration: 20.8 %
Presentation: 3THD	[Particle R.I.] = (2.5935, 0.1000):	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.595 %
Analysis Model: Polydispense			
Modifications: None			

Tipo de Distribuição: Volume	Concentração= 0.0074 %Vol	Densidade= 2.650 g / cub. cm	Área Superf. Espec.= 0.8086 sq. m / g
Diâmetros Médios:	D (v, 0.1) = 1.30 um	D (v, 0.5) = 12.29 um	D (v, 0.8) = 42.91 um
D [4, 3] = 17.89 um	D [3, 2] = 2.80 um	Span = 3.384E+00	Uniformidade = 1.089E+00

Diâm. Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm. Superior (um)	Acum. Abaixo %	Diâm. Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm. Superior (um)	Acum. Abaixo %
0.05	0.01	0.06	0.01	6.63	3.46	7.72	37.53
0.06	0.03	0.07	0.05	7.72	3.78	9.00	41.31
0.07	0.05	0.08	0.08	9.00	4.09	10.48	45.40
0.08	0.07	0.09	0.16	10.48	4.39	12.21	49.79
0.09	0.09	0.11	0.25	12.21	4.67	14.22	54.46
0.11	0.11	0.13	0.36	14.22	4.91	16.57	59.38
0.13	0.14	0.15	0.50	16.57	5.11	19.31	64.49
0.15	0.18	0.17	0.69	19.31	5.27	22.49	69.76
0.17	0.23	0.20	0.92	22.49	5.29	26.20	75.04
0.20	0.30	0.23	1.22	26.20	5.12	30.53	80.16
0.23	0.37	0.27	1.59	30.53	4.75	35.56	84.92
0.27	0.43	0.31	2.01	35.56	4.21	41.43	89.13
0.31	0.46	0.36	2.47	41.43	3.53	48.27	92.66
0.36	0.54	0.42	3.02	48.27	2.77	56.23	95.42
0.42	0.60	0.49	3.61	56.23	2.00	65.51	97.42
0.49	0.67	0.58	4.29	65.51	1.31	76.32	98.73
0.58	0.78	0.67	5.06	76.32	0.78	88.91	99.49
0.67	0.94	0.78	6.00	88.91	0.37	103.58	99.86
0.78	1.05	0.91	7.05	103.58	0.12	120.67	99.98
0.91	1.18	1.08	8.23	120.67	0.02	140.58	100.00
1.08	1.31	1.24	9.54	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	1.45	1.44	10.99	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	1.59	1.68	12.58	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	1.73	1.95	14.31	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	1.87	2.28	16.18	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.01	2.65	18.19	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.16	3.09	20.35	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	2.32	3.60	22.68	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	2.51	4.19	25.18	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	2.71	4.88	27.89	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	2.95	5.69	30.84	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	3.20	6.63	34.05	754.23	0.00	878.67	100.00



Malvern Instruments Ltd.
 Malvern, UK

Tel: +44 (0) 1684-882456 Fax: +44 (0) 1684-892789

Masterizer S long bed Ver. 2.19
 Serial Number: 33544-298

Prof. Dr. Henrique Kahn
 Coordenador do LCT-EPUSP

Manuela M. Le Tassinari
 D.S. M. Manuela M. Le Tassinari
 Pesquisadora do LCT-EPUSP

p. 12
 05 Jul 05 16:23

Anexo II



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@pol.usp.br
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3016-5785

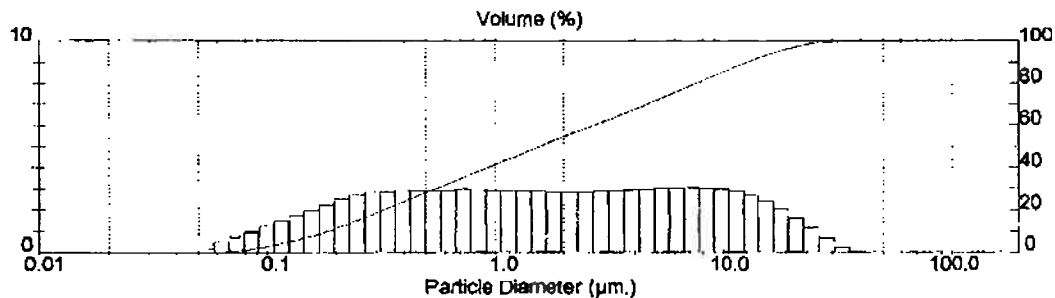
RESULTADOS DE ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Histórico			Detalhes da Amostra		Medida:
Certificado: 547/05	Run Number: 17		Record Number: 43		Análise: 5 Jul 2005 16:21PM
Arquivo: 547					Fonte de Resultados: Média
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\2005\					
Notas: AMOSTRA: Fe-Carajás alta energia					
CLIENTE: Marcelo B. Mourão					
Meio de Dispersão: álcool isopropílico					
Veloc. bomba: 2500 rpm					
ultrassom: 1 min.					

Detalhes do Sistema				Obscuration: 19.2 %
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:		
Presentation: 3THD	[Particle R.I. = (2.5935, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]		
Analysis Model: Polydisperse				Residual: 0.761 %
Modifications: None				

Resultados Estatísticos			
Tipo de Distribuição: Volume	Concentração= 0.0022 %Vol	Densidade= 2.650 g / cub. cm	Área Superf. Espec.= 4.2566 sq. m / g
Diâmetros Médios:	D (v, 0.1) = 0.18 um	D (v, 0.5) = 1.58 um	D (v, 0.9) = 12.79 um
D [4, 3] = 4.32 um	D [3, 2] = 0.53 um	Span = 7.950E+00	Uniformidade = 2.372E+00

Diâm. Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm. Superior (um)	Acum. Abaixo %	Diâm. Inferior (um)	No Intervalo %	Diâm. Superior (um)	Acum. Abaixo %
0.05	0.23	0.06	0.23	6.63	3.03	7.72	80.28
0.06	0.47	0.07	0.70	7.72	3.03	9.00	83.29
0.07	0.72	0.08	1.42	9.00	2.96	10.48	86.27
0.08	0.97	0.09	2.39	10.48	2.88	12.21	89.15
0.09	1.22	0.11	3.61	12.21	2.69	14.22	91.84
0.11	1.47	0.13	5.08	14.22	2.41	16.57	94.25
0.13	1.72	0.15	6.80	16.57	2.03	19.31	96.29
0.15	1.96	0.17	8.78	19.31	1.60	22.49	97.89
0.17	2.26	0.20	11.04	22.49	1.15	26.20	99.04
0.20	2.53	0.23	13.57	26.20	0.89	30.53	99.73
0.23	2.74	0.27	16.31	30.53	0.24	35.56	99.97
0.27	2.86	0.31	19.16	35.56	0.03	41.43	100.00
0.31	2.84	0.36	22.00	41.43	0.00	48.27	100.00
0.36	2.83	0.42	24.83	48.27	0.00	56.23	100.00
0.42	2.89	0.49	27.62	56.23	0.00	65.51	100.00
0.49	2.88	0.58	30.70	65.51	0.00	76.32	100.00
0.58	2.90	0.67	33.60	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	2.97	0.78	38.57	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	2.93	0.91	39.50	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	2.91	1.06	42.40	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	2.89	1.24	45.30	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.88	1.44	48.18	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.88	1.68	51.04	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.85	1.95	53.88	222.28	0.00	258.85	100.00
1.95	2.84	2.28	56.73	258.85	0.00	301.68	100.00
2.28	2.85	2.65	59.57	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.86	3.09	62.44	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	2.89	3.60	65.33	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	2.92	4.19	68.25	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	2.96	4.88	71.21	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	3.00	5.69	74.21	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	3.02	6.63	77.23	754.23	0.00	878.67	100.00



Malvern Instruments Ltd.

Malvern, UK

Tel: ++(44) (0)1684-892456 Fax: ++(44) (0)1684-892789

Mastersizer S long bed Ver. 2.19

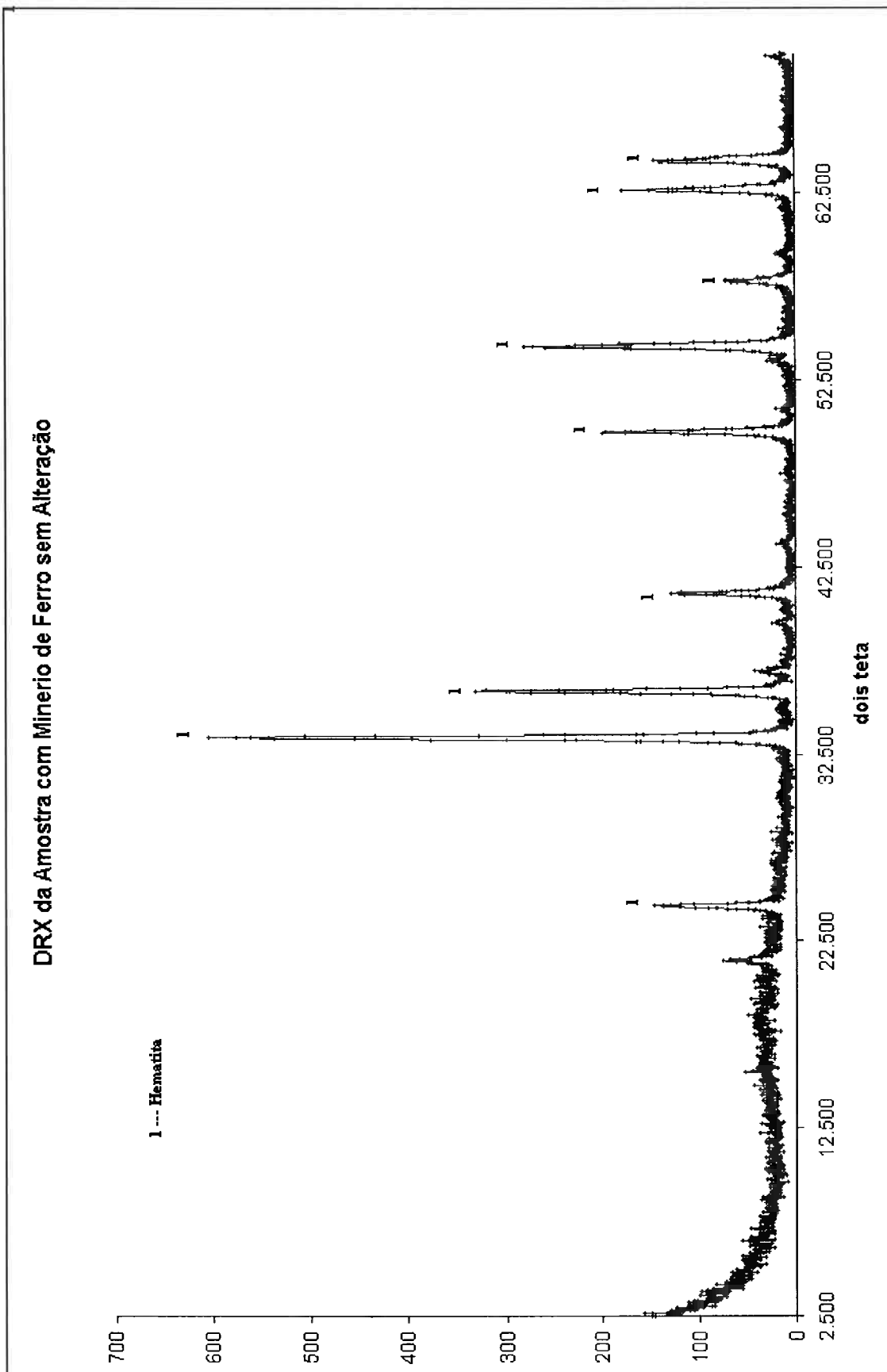
Serial Number: 33544-299

Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT-EPUSP

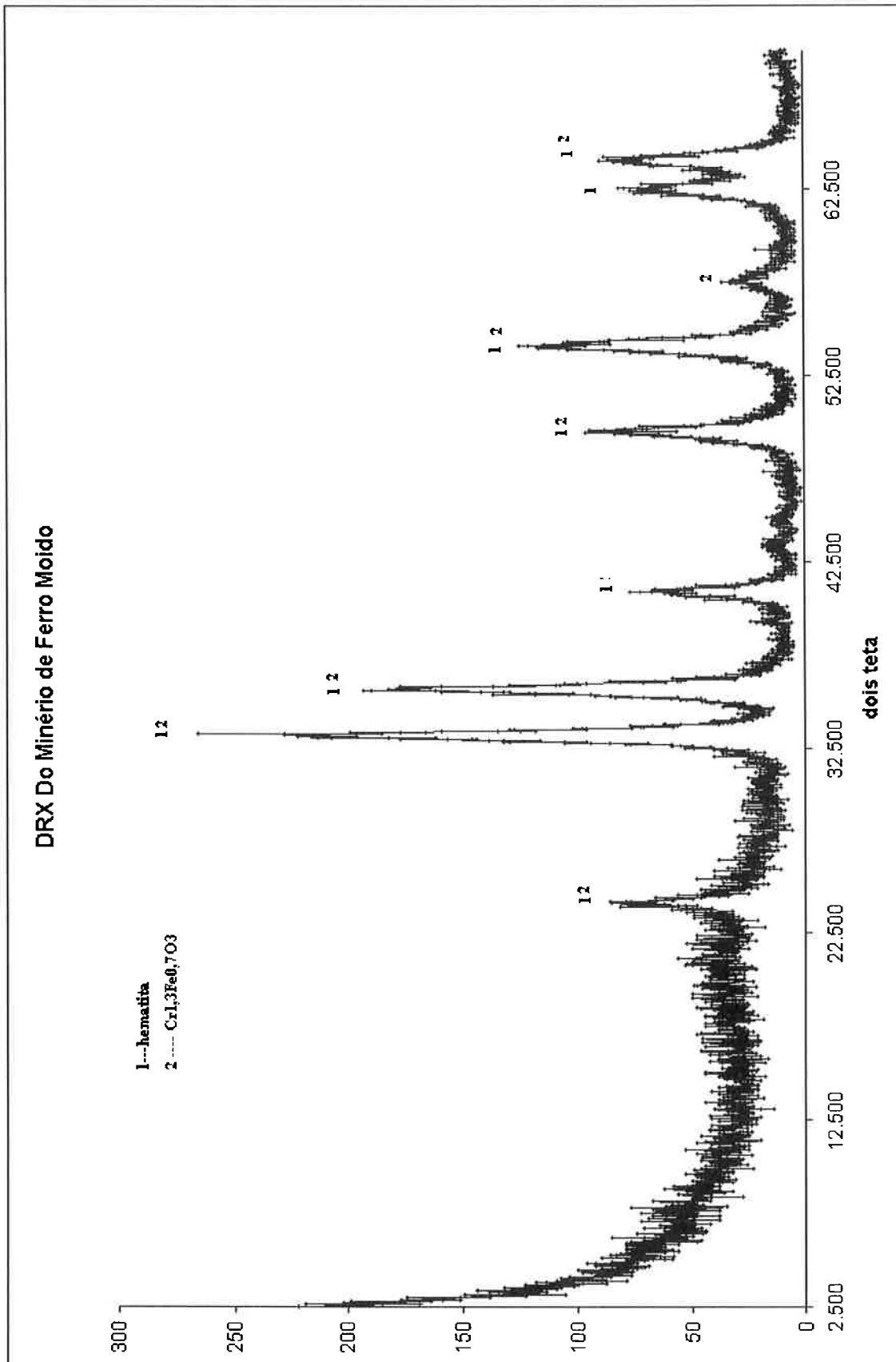
Dr. M. Manuela M. Le Tassinari
Dra. M. Manuela M. Le Tassinari

p. 8
05 Jul 05 16:22

Anexo III



Anexo IV



Anexo V

Informação da Carta:

Nome: Oxido de Ferro Hematita

Formula: $\text{Fe}_2 \text{O}_3$

Número do PDF: 24-72

Qualidade: calculada

Sub-arquivos: mineral inorgânico

Informações da Célula:

Sistema: Ortoédrico

a: 5,038

Densidade: 5,255

c: 13,772

Z: 6

Grupo Espacial: R-3 (nº 148)

Informação Instrumental:

Radiação: $\text{CuK}\alpha 1$

Comprimento de onda: 1,54050

Referências Bibliográficas:

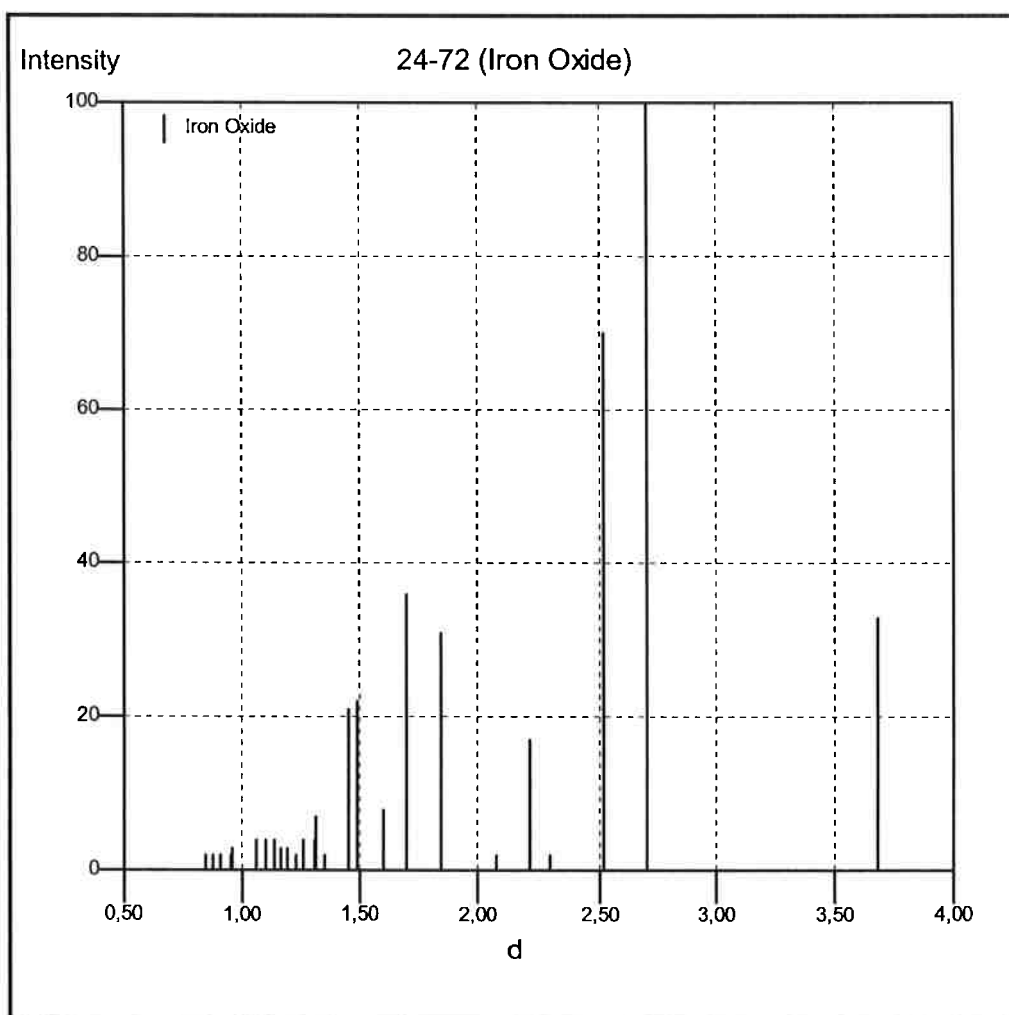
Smith et al. ICDD Grant-in-Aid (1973)

Blake et al. Am. Mineral. 51 123 (1966)

Banco de Dados:

h	k	l	d	I	
	0	1	2	3.6860	33
	1	0	4	2.7030	100
	1	1	0	2.5190	70
	0	0	6	2.2950	2
	1	1	3	2.2080	17
	2	0	2	2.0800	2
	0	2	4	1.8428	31
	1	1	6	1.6966	36
	1	2	2	1.6013	8
	0	1	8	1.6013	8
	2	1	4	1.4873	22
	3	0	0	1.4543	21
	2	0	8	1.3514	2
	1	0	10	1.3133	7
	1	1	9	1.3078	4
	2	2	0	1.2595	4
	3	0	6	1.2285	2
	3	1	2	1.1908	3
	1	2	8	1.1908	3
	0	2	10	1.1645	3
	1	3	4	1.1416	4
	2	2	6	1.1042	4
	2	1	10	1.0571	4

3	2	4	0.9611	3
0	1	14	0.9596	3
4	1	0	0.9521	2
1	3	10	0.9090	2
4	1	6	0.8794	2
1	2	14	0.8448	2
0	5	4	0.8448	2



Anexo VI

Informação da Carta:

Nome: Oxido de Ferro Hematita

Formula: $\text{Fe}_2 \text{O}_3$

Número do PDF: 33-664

Qualidade: máxima

Sub-arquivos: mineral inorgânico ligado NBS CP FOR EDU COR

Informações da Célula:

Sistema: Ortoédrico

a: 5,0356

Densidade: 5,270

c: 13,7489

Z: 6

Grupo Espacial: R-3c (nº 167)

Informação Instrumental:

Radiação: CuK α 1

Comprimento de onda: 1,540598

Referências Bibliográficas:

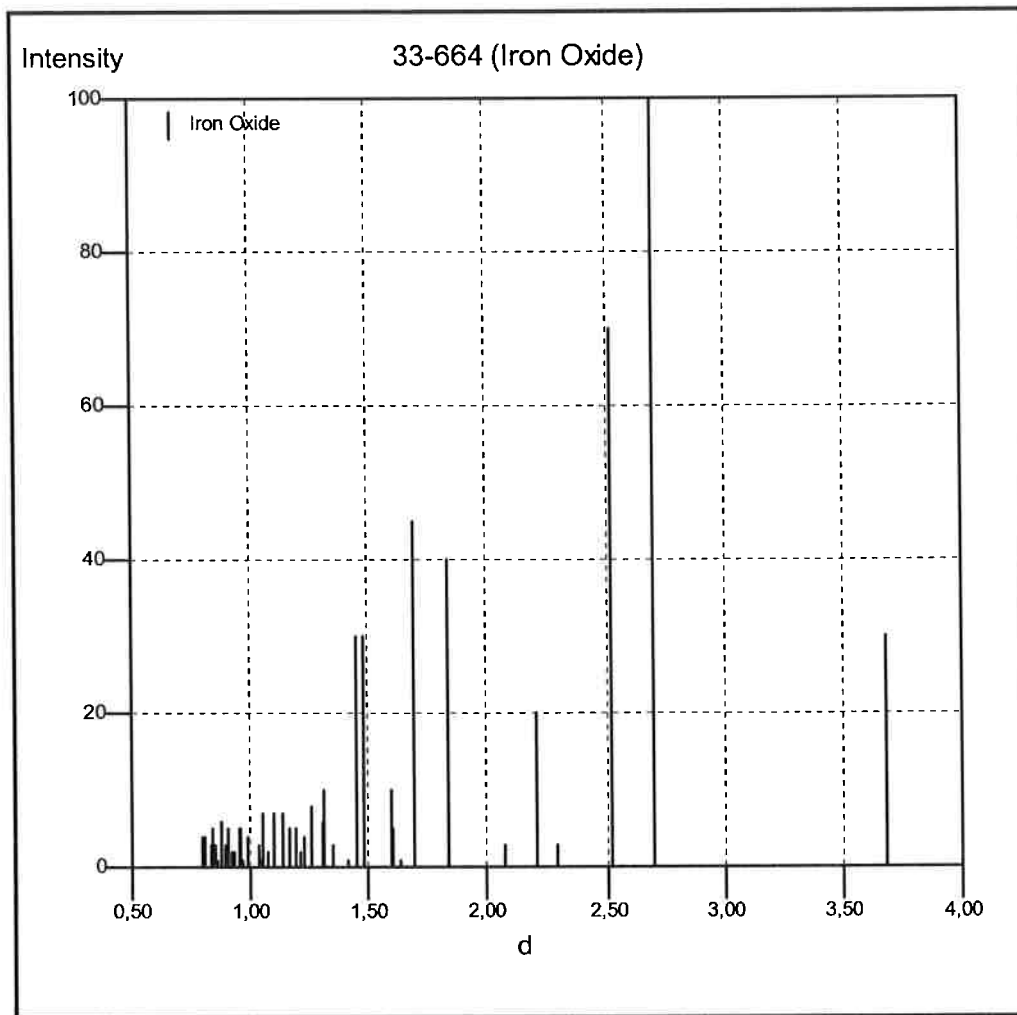
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 18 37 (1981)

Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I 529 (1944)

Banco de Dados:

h	k	l	d	I	
	0	1	2	3.6840	30
	1	0	4	2.7000	100
	1	1	0	2.5190	70
	0	0	6	2.2920	3
	1	1	3	2.2070	20
	2	0	2	2.0779	3
	0	2	4	1.8406	40
	1	1	6	1.6941	45
	2	1	1	1.6367	1
	1	2	2	1.6033	5
	0	1	8	1.5992	10
	2	1	4	1.4859	30
	3	0	0	1.4538	30
	1	2	5	1.4138	1
	2	0	8	1.3497	3
	1	0	10	1.3115	10
	1	1	9	1.3064	6
	2	2	0	1.2592	8
	3	0	6	1.2276	4
	2	2	3	1.2141	2
	1	2	8	1.1896	5
	0	2	10	1.1632	5
	1	3	4	1.1411	7

2	2	6	1.1035	7
0	4	2	1.0768	2
2	1	10	1.0557	7
1	1	12	1.0428	1
4	0	4	1.0393	3
3	1	8	0.9892	4
2	2	9	0.9715	1
3	2	4	0.9606	5
0	1	14	0.9581	4
4	1	0	0.9516	5
4	1	3	0.9318	2
0	4	8	0.9206	2
1	3	10	0.9081	5
3	0	12	0.8998	1
2	0	14	0.8954	3
4	1	6	0.8789	6
2	3	8	0.8648	1
4	0	10	0.8543	3
1	2	14	0.8436	5
3	3	0	0.8392	3
3	2	10	0.8089	4
2	4	4	0.8014	4



Anexo VII

Informação da Carta:

Nome: Óxido de Cromo Ferro

Formula: $\text{Cr}_{1.3} \text{Fe}_{0.7} \text{O}_3$

Número do PDF: 35-1112

Qualidade: máxima

Sub-arquivos: inorgânico NBS COR

Informações da Célula:

Sistema: Ortoédrico

a: 4,9965

Densidade: 5,232

c: 13,621

Z: 6

Grupo Espacial: R-3c (nº 167)

Informação Instrumental:

Radiação: CuK α 1

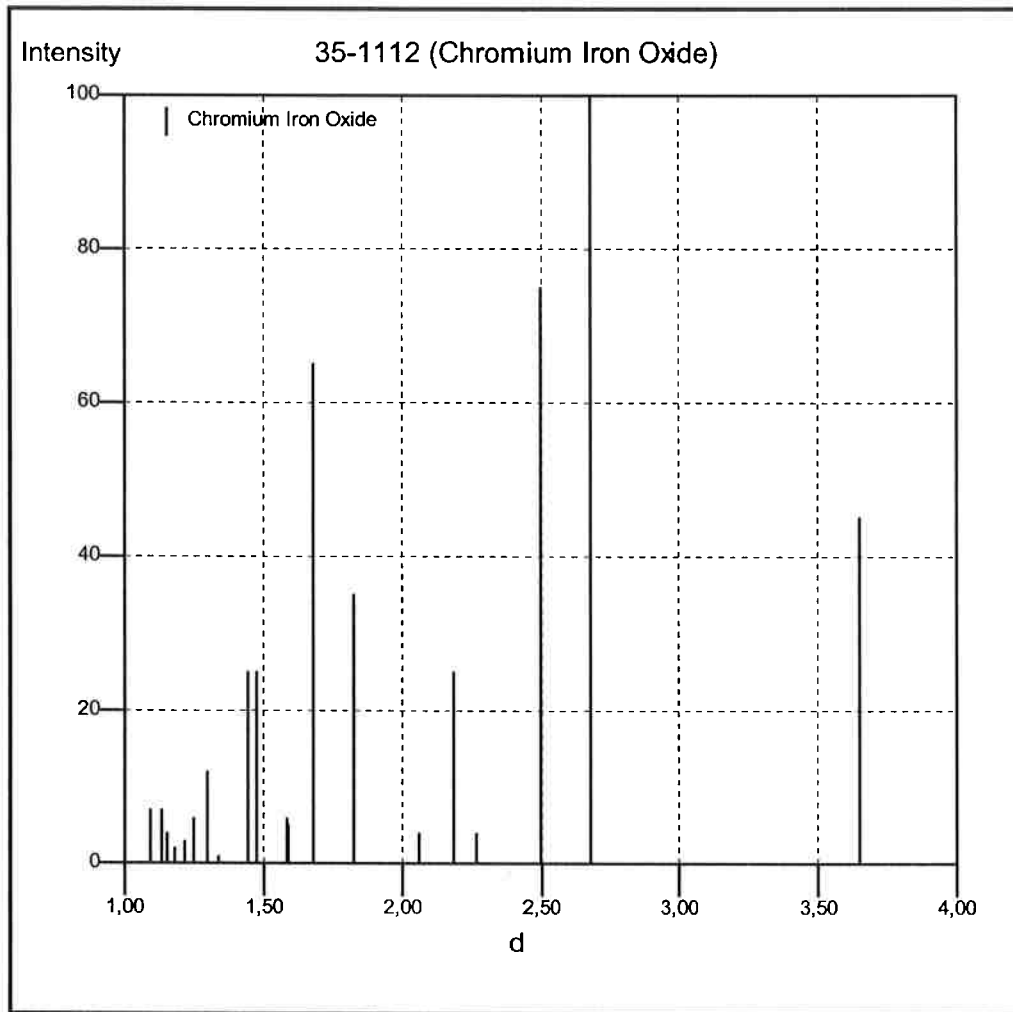
Comprimento de onda: 1,540598

Referências Bibliográficas:

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 17 24 (1980)

Banco de Dados:

h	k	l	d	I	
	0	1	2	3.6540	45
	1	0	4	2.6760	100
	1	1	0	2.4990	75
	0	0	6	2.2700	4
	1	1	3	2.1890	25
	2	0	2	2.0630	4
	0	2	4	1.8270	35
	1	1	6	1.6801	65
	1	2	2	1.5896	5
	0	1	8	1.5849	6
	2	1	4	1.4738	25
	3	0	0	1.4421	25
	2	0	8	1.3380	1
	1	0	10	1.2988	12
	2	2	0	1.2488	6
	3	0	6	1.2179	3
	1	2	8	1.1794	2
	0	2	10	1.1528	4
	1	3	4	1.1319	7
	2	2	6	1.0945	7



Anexo VIII

Tabela 1: Comparação de densidade entre antes e depois da sinterização para o briquete de minério de ferro puro.

	Minério Puro Amostra 1 a verde	Minério Puro Amostra 1 sinterizada	Minério Puro Amostra 2 a verde	Minério Puro Amostra 2 sinterizada
Diâmetro (mm)	15,08	15,08	15,08	15,08
Altura (mm)	14,02	13,94	13,94	14,20
Volume (cm ³)	2,50	2,49	2,49	2,54
Massa (g)	8,38	8,19	8,19	8,44
Densidade (g/cm ³)	3,3467	3,2896	3,2896	3,3279

Tabela 2: Comparação de densidade entre antes e depois da sinterização para o briquete de minério de ferro com silicato de sódio.

	SiO ₂ .Na ₂ O (A) Amostra 1 a verde	SiO ₂ .Na ₂ O (B) Amostra 1 sinterizada	SiO ₂ .Na ₂ O (C) Amostra 2 a verde	SiO ₂ .Na ₂ O (D) Amostra 2 sinterizada
Diâmetro (mm)	15,08	15,10	15,10	15,08
Altura (mm)	14,10	13,64	14,30	14,28
Volume (cm ³)	2,52	2,44	2,56	2,55
Massa (g)	8,16	7,95	8,57	8,34
Densidade (g/cm ³)	3,2403	3,2548	3,3467	3,2701

Tabela 3: Comparação de densidade entre antes e depois da sinterização para o briquete de minério de ferro submetido a moagem de alta energia.

	Alta energia (A) Amostra 1 a verde	Alta energia (B) Amostra 1 sinterizada	Alta energia (C) Amostra 2 a verde	Alta energia (D) Amostra 2 sinterizada
Diâmetro (mm)	15,08	15,06	15,08	14,86
Altura (mm)	14,34	14,12	14,34	14,22
Volume (cm ³)	2,56	2,52	2,56	2,47
Massa (g)	8,77	8,56	8,76	8,54
Densidade (g/cm ³)	3,4243	3,4034	3,4204	3,4629

Tabela 4: Comparação de densidade entre antes e depois da sinterização para o briquete de minério de ferro submetido à irradiação de microondas.

	Microondas (A) Amostra 1 a verde	Microondas (B) Amostra 1 sinterizada	Microondas (C) Amostra 2 a verde	Microondas (D) Amostra 2 sinterizada
Diâmetro (mm)	15,10	15,04	15,10	15,06
Altura (mm)	14,16	14,22	14,16	14,02
Volume (cm ³)	2,54	2,53	2,54	2,50
Massa (g)	8,71	8,29	8,71	8,40
Densidade (g/cm ³)	3,4350	3,2816	3,4350	3,3636

Onde:

- (A) — Primeira amostra seca e não sinterizada.
- (B) — Primeira amostra seca e sinterizada a 800 °C.
- (C) — Segunda amostra seca e não sinterizada.
- (D) — Segunda amostra seca e sinterizada a 800 °C.

Anexo IX

Tabela 1: Densidade do briquete sinterizado a 900 °C por duas horas

	Briquete a 900°C a verde (A)	Briquete a 900°C secado a 120°C (B)	Briquete a 900°C após sinterizado (C)
Massa (g)	8,80	8,40	8,28
Diâmetro (mm)	15,06	15,02	14,74
Altura (mm)	14,10	14,10	13,72
Densidade (g/cm ³)	3,50	3,36	3,54

Tabela 2: Densidade do briquete sinterizado a 1000° C por duas horas.

	Briquete a 1000°C a verde (A)	Briquete a 1000°C secado a 120°C (B)	Briquete a 1000°C após sinterizado (C)
Massa (g)	9,79	9,29	9,17
Diâmetro (mm)	15,06	15,06	14,24
Altura (mm)	15,56	15,46	14,60
Densidade (g/cm ³)	3,53	3,37	3,94

Tabela 3: Densidade dos briquetes sinterizados por duas horas a 800 °C

	Alta energia (A) Amostra 1 a verde	Alta energia (B) Amostra 1 sinterizada	Alta energia (C) Amostra 2 a verde	Alta energia (D) Amostra 2 sinterizada
Diâmetro (mm)	15,08	15,06	15,08	14,86
Altura (mm)	14,34	14,12	14,34	14,22
Volume (cm ³)	2,56	2,52	2,56	2,47
Massa (g)	8,77	8,56	8,76	8,54
Densidade (g/cm³)	3,4243	3,4034	3,4204	3,4629

Anexo X

Tabela 1: Densidade do briquete sinterizado a 800° C por uma hora

	Briquete a 1 hora 800°C a verde (A)	Briquete a 1 hora a 800°C secado a 120°C (B)	Briquete a 1 hora a 800°C após sinterizado (C)
Massa (g)	6,52	6,36	6,25
Diâmetro (mm)	15,06	15,06	14,90
Altura (mm)	10,40	10,38	10,30
Densidade (g/cm ³)	3,52	3,44	3,48

Tabela 2: Densidade dos briquetes sinterizados por duas horas a 800 °C

	Alta energia (A) Amostra 1 a verde	Alta energia (B) Amostra 1 sinterizada	Alta energia (C) Amostra 2 a verde	Alta energia (D) Amostra 2 sinterizada
Diâmetro (mm)	15,08	15,06	15,08	14,86
Altura (mm)	14,34	14,12	14,34	14,22
Volume (cm ³)	2,56	2,52	2,56	2,47
Massa (g)	8,77	8,56	8,76	8,54
Densidade (g/cm³)	3,4243	3,4034	3,4204	3,4629

Tabela 3: Densidade do briquete sinterizado a 800° C por quatro horas

	Briquete a 4 hora a 800°C a verde (A)	Briquete a 4 hora a 800°C secado a 120°C (B)	Briquete a 4 hora a 800°C após sinterizado (C)
Massa (g)	9,24	9,02	8,84
Diâmetro (mm)	15,06	15,06	14,88
Altura (mm)	15,60	15,58	15,30
Densidade (g/cm ³)	3,33	3,25	3,32