

# AVALIAÇÃO DE FASES MICROESTRUTURAIS E RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO COM DIFERENTES NÍVEIS DE SINTERIZAÇÃO\*

Ana Maria Guilherme Bailon<sup>1</sup>

Heidy de Oliveira Simões<sup>1</sup>

Alexandre Juvenal Anacleto<sup>1</sup>

Raquel Ramos Almeida da Silva<sup>2</sup>

Anderson Pedruzzi<sup>3</sup>

Mauricio Cota Fonseca<sup>4</sup>

Vinícius Perin Passigatti<sup>5</sup>

## Resumo

As fases microestruturais formadas em pelotas de minério de ferro queimadas relacionam-se às características mineralógicas do pellet feed utilizado e determinam propriedades como resistência física e comportamento metalúrgico do material. O presente trabalho objetiva detectar e quantificar fases microestruturais formadas em pelotas submetidas a diferentes níveis de sinterização, bem como sua relação com a resistência à compressão do aglomerado. Para isto foram interrompidas queimas em Pot Grate, gerando amostras de pelotas queimadas contendo fases características de diferentes temperaturas. Pelotas cruas foram submetidas à análise termogravimétrica para avaliação da perda de água dispersa entre os grãos do minério e da água combinada com o ferro em forma de partículas hidratadas.

**Palavras-chave:** Fases; Microestrutura; Resistência; Compressão.

## PHASES OF ASSESSMENT AND RESISTANCE MICROSTRUCTURAL IRON ORE PELLETS COMPRESSION WITH DIFFERENT LEVELS OF SINTERING

### Abstract

The microstructural phases formed into pellets of iron ore fires are related to mineralogical characteristics of pellet feed used and determine properties such as physical strength and metallurgical behavior of the material. This paper aims to detect and quantify microstructural phases formed into pellets under different levels of sintering, as well as its relation to resistance cluster compression. For this firings were discontinued in Pot Grate, generating samples of fired pellets containing characteristic phases of different temperatures. Raw pellets were subjected to thermogravimetric analysis to evaluate the loss of water dispersed between the ore grains and combined with water in the form of hydrated iron particles.

**Keywords:** Phases; Microstructure; Strength; compression.

<sup>1</sup> Técnico em Metalurgia, Técnico de Processos. Samarco Mineração S.A., Anchieta, Espírito Santo, Brasil.

<sup>2</sup> Técnico em Metalurgia, Laboratorista. Samarco Mineração S.A., Anchieta, Espírito Santo, Brasil

<sup>3</sup> Tecnólogo em Mecânica, Técnico especialista de Laboratório. Samarco Mineração S.A., Anchieta, Espírito Santo, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico, Engenheiro Especialista, Samarco Mineração S.A., Anchieta, Espírito Santo, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalúrgico, Chefe de Equipe de Laboratório. Samarco Mineração S.A., Anchieta, Espírito Santo, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As pelotas possuem qualidade típica associada ao tipo de minério de ferro, aos aditivos e aglomerantes bem como às condições de queima utilizadas. Os minérios de ferro brasileiros são majoritariamente hematíticos, constituídos basicamente por hematita (69,9% de ferro), magnetita (72,4% de ferro), goethita (62,9% de ferro), além de alguns minerais de ganga, principalmente quartzo.



Figura 1 - Óxidos de ferro vistos ao microscópio ótico. A) Magnetita B) Hematita e C) Goethita.

Pelotas cruas são submetidas a queima em forno de grelha móvel para que ocorra a sinterização das partículas e endurecimento do aglomerado. A figura 2 mostra o perfil térmico de um forno tipo grelha móvel.

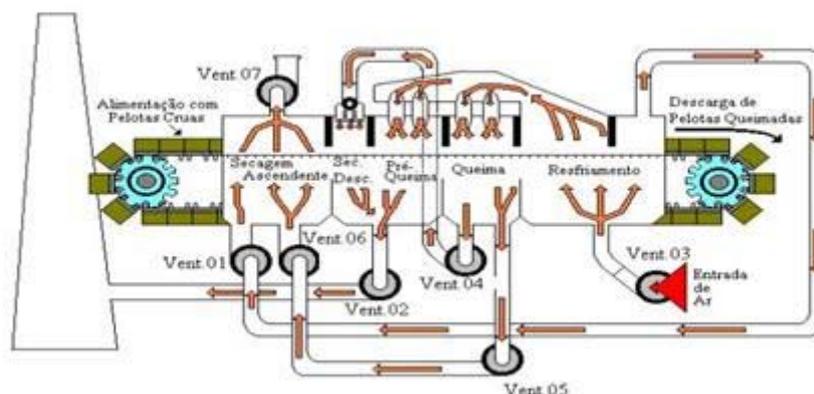


Figura 2 - Perfil térmico de um forno tipo Grelha Móvel.

Durante as etapas de secagem e aquecimento no forno, em temperaturas de 25°C a 650°C, ocorre a perda de água que dispersa entre as partículas internamente à pelota. Ocorre ainda a perda de água combinada quimicamente com moléculas de diferentes minerais presentes na pelota. Outra importante reação que ocorre neste estágio da queima é a transformação da goethita em hematita com perda de uma molécula de água e com forte absorção de calor a 300°C, conforme indicado pela equação química abaixo:

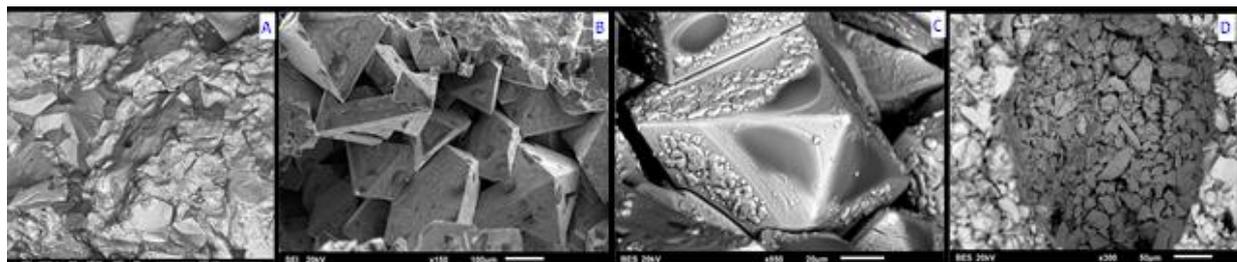


Nas etapas de aquecimento e pré-queima ocorre a decomposição térmica de fundentes, de argilas e de impureza minerais, bem como o ataque químico do CaO sobre a hematita e sobre componentes da caulinita e da bentonita na faixa de 650°C a 1000°C. Na etapa de queima ocorre a interação entre silicatos de cálcio e alumínio e de cálcio ferritas, formando silicatos férricos de cálcio e alumínio e ou minerais piroxênios (1000°C a 1200°C). Ocorrem ainda fusões incongruentes de SFCA e piroxênios formando magnetita calcífera e escória (1200°C a 1300°C), seguido pela conversão gradual da hematita para magnetita acima de 1350°C [1].

Phillips & Muan [2] reportam que a partir de 1358°C a fase mineralógica mais estável do minério é a magnetita, a qual permanece estável até cerca de 1500°C. Durante o resfriamento das pelotas ocorre a retirada forçada de calor das pelotas de 1350°C até a temperatura ambiente.

## 1.1 Formação de Fases Microestruturais nas Pelotas

Durante a queima das pelotas formam-se fases microestruturais características de fatores como: temperatura, tipo e quantidade de insumos, mineralogia do pellet feed e ambiente do forno de queima. A figura 3 mostra fases microestruturais de pelotas.



**Figura 3** – Fases microestruturais em microscópio eletrônico de varredura. A) Grãos de hematita com silicatos; B) Grãos de magnetita; C) Magnetita com silicatos e D) Poro de insumo.

### 1.1.1 Hematita e magnetita

Durante a queima das pelotas, a magnetita se oxida para hematita, liberando cerca de 500 kJ por quilo de magnetita, energia esta que pode influenciar positivamente no processo de endurecimento das pelotas [3]. Durante a reação de oxidação da magnetita, a densidade do material diminui e a massa da amostra aumenta devido à incorporação do oxigênio:



Na queima de pelotas de minério hematítico, devido à ausência da reação exotérmica de oxidação de magnetita, mais energia deve ser fornecida a partir de fontes externas, além do calor transferido às pelotas via fluxo gasoso. Este aporte térmico é conseguido através da adição de combustível sólido, como carvão mineral [4]. Outro fator influenciador da morfologia final da pelota queimada é a redução de hematita em magnetita, seguida pela reoxidação de magnetita, formando hematita secundária.

Khaki et al. [5], estudando a cinética e o mecanismo de redução química entre óxidos de ferro e carbono sólido, relatam que o início da formação da magnetita deve ser a reação direta entre o hematita e o carbono sólido (reação [1.1]). A partir da combustão do carvão (reações [1.2] e [1.3]) e uma vez iniciada a reação [1.4] (equação de Boudouard), é possível imaginar que a interface entre o óxido e o carbono sólido seja separada. Nesta situação, a reação deverá se proceder através do produto gasoso obtido pela reação [1.4], levando à redução da hematita através da reação indireta [1.5].



Fonseca M.C. [6], interromperam a etapa de endurecimento logo após o início da queima, alcançando temperatura máxima de 1000°C, a fim de se estudar a redução da hematita pela queima do carvão. Analisando a microestrutura do material, observaram a presença de magnetita e hematita, concluindo que a redução da hematita ocorreu nos grãos adjacentes ao carvão.

### 1. 1. 2 Silicatos, ferritos e poros

Os silicatos têm influência na resistência a compressão das pelotas queimadas e no inchamento. São formados através da sílica presente na pelota, participando das reações de escorificação e sinterização. A dissolução da sílica se dá após a formação dos ferritos.

A cálcio-ferrita, junto com os silicatos, forma o cimento que unem os grãos de hematita. Na faixa de temperatura entre 950 e 1000°C, ocorre à formação de ferritos de cálcio (ainda em estado sólido). Acima de 1150°C, quantidade de cálcio-ferrita depende essencialmente da basicidade binária ( $CaO/SiO_2$ ). O  $CaO$  reage com o  $Fe_2O_3$  formando diferentes tipos de cálcio-ferritas, os quais facilitam o crescimento dos cristais em temperaturas acima de 1250°C. Após a formação dos ferritos, inicia-se a dissolução da sílica com conseqüente precipitação do  $Fe_2O_3$ .

Outra fase existente na microestrutura das pelotas são os poros e dependem do tamanho e a quantidade de calcário e carvão. Além disso, a fase líquida poderá preencher total ou parcialmente alguns vazios entre as partículas de minério de ferro.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi coletado na usina de pelotização da Samarco um minério para produção de pelotas tipo alto forno. A análise química do minério foi realizada em ICP (plasma) para definição do balanço de massa adequado à produção das pelotas. O minério foi caracterizado em laboratório, onde as pelotas foram produzidas. A tabela 1 mostra os resultados da caracterização mineralógica, química e física do *pellet feed*.

Tabela 1 - Caracterização de Pellet Feed			
Análise Química		Análise Física	
FeT (%)	68.20	Granulometria (%) -325#	69.9
FeO (%)	0.46	Superfície Específica (cm <sup>2</sup> /g)	1690
SiO <sub>2</sub> (%)	1.70	Umidade (%)	10.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.37	Análise Mineralógica	
CaO (%)	0.11	Hematita Especular	50.65
MgO (%)	0.05	Hematita Porosa	30.69
P (%)	0.049	Goethita	14.72
P.P.C.	2.91	Magnetita	3.08

O teor de carbono fixo estipulado para a pelota foi de 1,0 e a basicidade binária de 0,8. Um lote de pelotas cruas foi enviado para análise em TGA, com o objetivo de se obter uma curva de perda de massa ocorrida durante a perda de água dispersa entre os constituintes do pellet feed e a água combinada presente nas partículas de goethita. A fim de se verificar a microestrutura presente nas pelotas, foram interrompidas queimas que proporcionaram diferentes níveis de sinterização do material. Estas queimas foram realizadas no forno da planta piloto da Samarco. As pelotas queimadas passaram por caracterização física, onde se obteve o valor de resistência a compressão de cada lote segundo a norma ISO. A amostra submetida

à análise em TGA, bem como as pelotas queimadas em diferentes temperaturas, foram submetidas à avaliação em microscópio ótico de luz refletida modelo Imager M.2m, com platina motorizada e dotado de câmera e software de análise de imagens AxioVision 4.8. Por microscopia ótica, realizou-se a quantificação dos percentuais de hematita, magnetita, ferritos, silicatos e poros nas pelotas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Pelotas Aquecidas até a Temperatura de 1000°C em TGA

Pelotas cruas foram submetidas à análise termogravimétrica para avaliação do fenômeno de perda de água de hidratação da goethita. Este teste mostra a perda de massa nas pelotas até a temperatura de 1000°C, conforme figura 3.

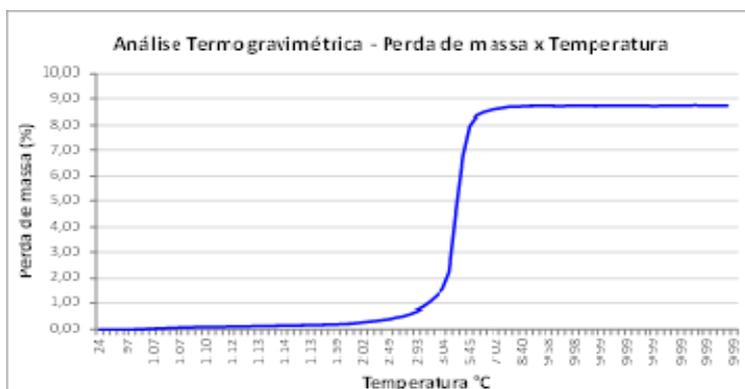


Figura 3 – Gráfico de análise termogravimétrica em pelotas cruas.

Em temperaturas acima de 100°C ocorre a perda de água livre existente entre as partículas de minério. Acima de 300°C ocorre um grande pico na curva, que retrata a perda de água de hidratação da goethita. Até a temperatura de 650°C ocorre acentuada perda de massa, que logo após é estabilizada até 1000°C. A fim de ilustrar a perda de água de hidratação da goethita gerando fissuras nos grãos, foram coletadas imagens em microscópio ótico, conforme figura 4.



Figura 4 – Desidratação da goethita, 1000x de magnificação.

#### 3.2 Avaliação do Grau de Sinterização das Pelotas Queimadas em Pot Grate

Utiliza-se na Samarco uma técnica capaz de medir o grau de sinterização das partículas envolvidas na queima de uma pelota. Segundo Simões et al. [7], a força motriz da sinterização é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Assim, quanto mais efetiva a diminuição da área superficial, melhor a sinterização. Analisou-se a razão X/D (tamanho do pescoço dividido pelo diâmetro das partículas). A tabela abaixo mostra os resultados de resistência a compressão obtidos nas pelotas

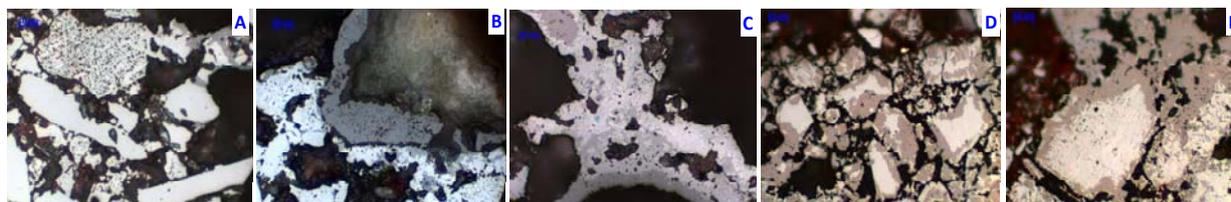
submetidas a diferentes níveis de sinterização, bem como a avaliação microestrutural com o percentual de fases formadas.

Tabela 2 - Grau de Sinterização, Resistência a Compressão e Percentual de Fases Microestruturais							
Grau de Sinterização da pelota	X/D	Resistência a Compressão (Kgf/pel)	Microestrutura (%)				
			Hematita	Poros	Magnetita	Silicatos	Ferritos
Inicial	1,23	57	19,33	70,53	9,64	0,00	0,48
Ineficiente	1,16	116	26,13	65,19	7,61	0,31	0,67
Avançado	1,05	213	30,11	60,28	7,29	1,19	0,97
Completo	1,00	358	50,01	46,44	0,84	2,46	0,24
Super Sinterizada	0,91	269	27,15	45,77	24,45	2,39	0,21

A medida que se elevou o grau de sinterização das pelotas, observou-se um aumento de resistência a compressão do material para todas as amostras, exceto na pelota super sinterizada (onde o excesso de temperatura levou a menor resistência física). O percentual de fases microestruturais variou de acordo com as condições de queima das pelotas. Os teores de hematita e silicatos aumentaram até a completa sinterização das pelotas onde foram encontrados menores teores de magnetita, poros e ferritos. Para a pelota super sinterizada, os percentuais de fases mostraram-se contrários à tendência observada nas demais pelotas.

### 3. 3 Avaliação de Pelotas com Sinterização Inicial

O forno de Pot Grate simula com exatidão o processo de queimas das pelotas ocorrido nas usinas da Samarco. Neste forno foram interrompidas queimas para observação da microestrutura presente nas pelotas. A figura 5 mostra as fases formadas na pelota queimada até que se atingisse um início de sinterização. Esta pelota apresentou resistência a compressão de 57 kgf.



**Figura 5** – Pelota com sinterização inicial. A) Grãos do minério ainda com morfologia original; B) Grão de calcário semireagido com início de formação de ferrito; C, D e E) Regiões próximas a poros provenientes de calcário e carvão com e magnetita contornando grãos de hematita.

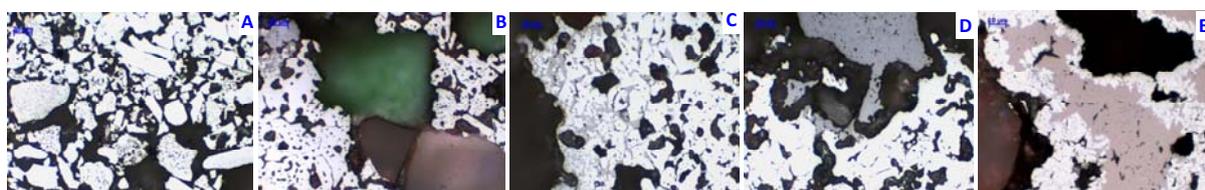
Nesta pelota foi encontrada elevada porosidade e início de reação dos insumos com o minério de ferro em sua região central. Nas demais regiões da pelota o minério ainda preservava sua morfologia original, com distinção até mesmo entre hematita porosa e compacta. Grãos de minério próximos a calcário já iniciavam a formação de ferritos de cálcio/magnésio. Grãos de minério próximos às partículas de carvão apresentavam hematita no centro do grão com magnetita ao redor, indicando oxidação topoquímica da hematita e formação de magnetita.

Segundo Simões et al. [7], durante a combustão do carbono no interior da pelota, ocorre um aumento de temperatura e uma redução na pressão parcial de oxigênio. Estes dois fatores favorecem a redução de hematita para magnetita. A difusão de calor dentro da pelota não é homogênea, já que regiões próximas às partículas de carvão tendem a sofrer elevação de temperatura localizada e maior que as regiões

de contato entre partículas de minério. A energia liberada pela formação das cálcioferritas também contribui para elevação localizada de energia em regiões onde existem grãos de calcário. Ao interromper este processo em 950°C, é nítida a falta de tempo ou temperatura suficiente para ocorrer a sinterização da pelota.

### 3. 4 Avaliação de Pelotas com Sinterização Ineficiente

Nesta pelota já é possível perceber maior nível de reação entre os insumos e o minério, porém, os grãos de minério ainda preservam traços de morfologia original, por exemplo, a tabularidade, típica da hematita especular. Foram encontrados muitos ferritos na amostra, que também apresentou magnetita na região central da pelota e de grãos de hematita. A figura 6 mostra as fases formadas nesta pelota, que apresentou resistência a compressão de 116 kgf.

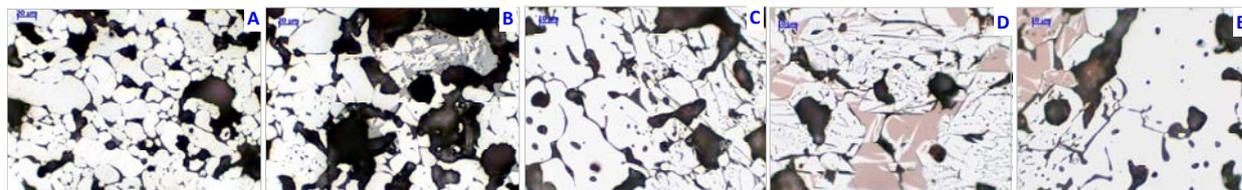


**Figura 7** – Pelota com sinterização ineficiente. A) Grãos do minério já apresentando alteração em sua morfologia devido a sinterização; B) Grãos do calcário e sílica semi reagidos próximos à hematita; C e D) Regiões próximas a poros provenientes de calcário com formação de ferritos; E) Região composta por Hematita com reoxidação da magnetita.

Um destaque para esta amostra de pelota foi à intensa presença de ferritos. Em pelotas hematíticas, quanto maior o tempo de permanência em temperaturas entre 1050 e 1150°C, maior é a possibilidade de formação de ferritos de cálcio, que facilitam a mobilidade atômica, atuando como fundentes. O monóxido de cálcio formado (CaO) reage com o ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), formando ferritos de cálcio (CF), de baixo ponto de fusão, os quais se mantêm líquidos nas temperaturas de queima. As fases escorificadas fundidas formadas entre CaO, hematita e sílica funcionam como um veículo de transporte para o processo de difusão atômica, causando maior crescimento de grão [8].

### 3. 5 Avaliação de pelotas com sinterização avançada

A figura 8 mostra as fases microestruturais formadas na pelota com sinterização avançada, que apresentou resistência a compressão de 312 kgf.



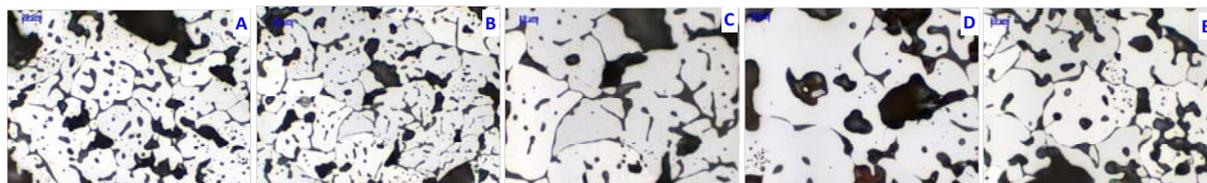
**Figura 8** – Pelota com sinterização avançada. A) Grãos sinterizados e com morfologia original alterada; B) Hematita, poros Ferritos e silicatos; C) Regiões ricas em hematita e silicatos, também com poros; D e E) Regiões com reoxidação de magnetita, grãos de hematita, silicatos e poros.

Nesta pelota houve eficiente coalescência e arredondamento dos grãos de minério, eficiente crescimento de grão, com diminuição da porosidade inter e intragranular. Estes são indícios de boa sinterização da pelota. Poucos ferritos foram identificados

e a presença de silicatos nos contornos dos grãos de hematita foi bem maior nesta pelota. Observou-se também a ocorrência de reoxidação de pouca quantidade de magnetita remanescente. Na região central da pelota já havia bom crescimento de grão e densificação da estrutura.

### 3. 6 Avaliação de Pelotas com Sinterização Completa

A figura 9 mostra as fases formadas na pelota com sinterização completa, que apresentou resistência a compressão de 358 kgf.



**Figura 9** – Pelota com sinterização completa. A,B,C,D,E) Grãos totalmente alterados pelo processo de sinterização com Hematita, poros, ferritos e silicatos.

A pelota queimada apresenta predominância da hematita, com grãos sinterizados contornados por silicatos. Praticamente toda a sílica da pelota foi transformada em silicatos. Devido ao crescimento de grão, houve diminuição da porosidade intra e intergranular. Pouca ocorrência de ferritos foi detectada, já que na completa sinterização praticamente todos os ferritos dissociaram-se, ocorrendo incorporação do ferro nos grãos de hematita e o cálcio/magnésio incorporado aos silicatos. Não foi detectada magnetita em percentuais significativos e a resistência física da pelota é a maior entre as amostras avaliadas (358 Kgf/pel). A hematita nas pelotas queimadas pode aparecer de duas formas: uma é a hematita original, proveniente do minério, e o segundo tipo, denominado secundária, é formada a partir da oxidação da magnetita presente no minério ou formada pela redução da hematita durante a queima do carvão.

### 3. 7 Avaliação de Pelotas Super Sinterizada

Elevando-se a temperatura de queima acima dos patamares usuais, observou-se prejuízos à qualidade física das pelotas. A figura 10 mostra as fases formadas na pelota queimada, que apresentou resistência a compressão de 268 kgf.



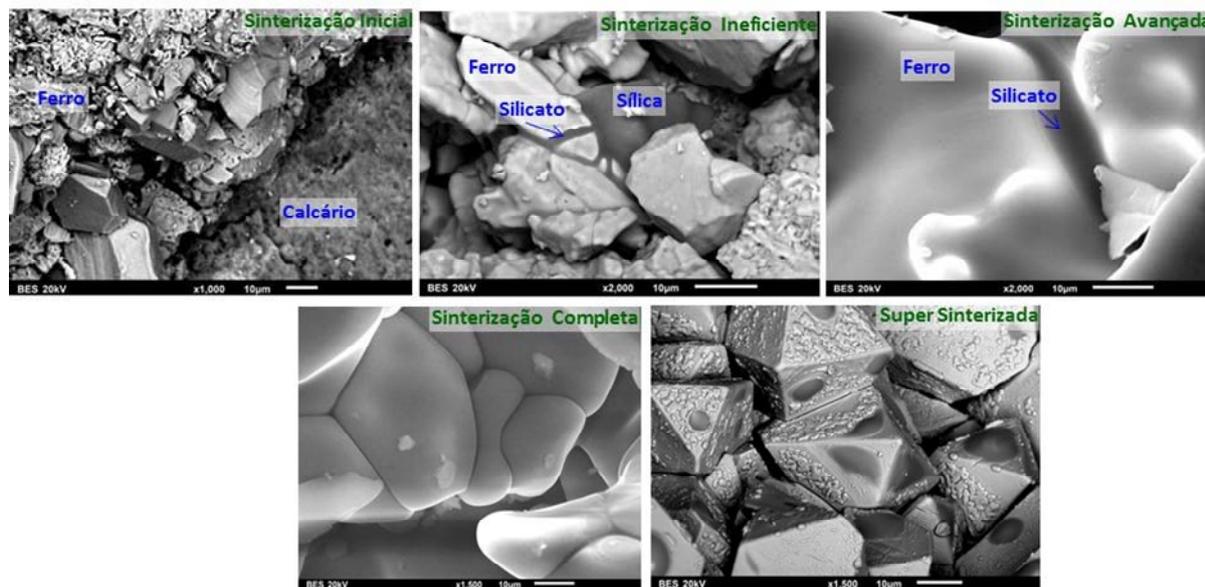
**Figura 10** – Pelota super sinterizada. A e B) Grãos totalmente alterados pelo processo de sinterização, 500x; C) Grãos arredondados de hematita contornados por silicatos e próximos a poros; D e E) Intensa formação de magnetita proveniente do excesso de temperatura, 1000x.

A macroestrutura mostra intensa formação de magnetita na região central e partes das regiões intermediária da pelota. Muitas trincas ao redor do núcleo também foram identificadas. O excesso de aporte térmico trouxe elevado crescimento de grão e densificação da estrutura em certas regiões, com arredondamento dos poros. A mudança de estrutura cristalina levou a geração de microtrincas que, aliadas a

macrotrincas, são também responsáveis pela fragilidade da estrutura. Em elevadas temperaturas e dependendo do teor de Ca, Si, Mg e Al na pelota podem ocorrer silicatos complexos com precipitação de fases em seu interior, que também auxiliam na perda de resistência física do material.

### 3. 8 Comparativo entre Amostras com Diferentes Níveis de Sinterização

Para avaliar a diferença na microestrutura das amostras com níveis distintos de sinterização foram coletadas imagens na interface entre o centro e a região intermediária das pelotas. A figura 11 mostra as fases encontradas.



**Figura 11** – Imagens da região intermediária (interface com o centro) de pelotas, com diferentes níveis de sinterização, obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A elevação no grau de sinterização resultou em maior coalescimento dos grãos de ferro que perderam sua morfologia original do minério. Os insumos reagiram e ocorreu a formação de ferritos e silicatos nas amostras. Com maior grau de sinterização aparecem predominantemente as fases poro, silicato e hematita. Na amostra supersinterizada houve intensa formação de magnetita, já que esta fase é mais estável em pelotas submetidas a temperaturas superiores a 1358°C em atmosfera oxidante.

## 4 CONCLUSÕES

Durante a queima das pelotas ocorreu uma série de reações químicas em sequências definidas pelas condições físico químicas do sistema, formado pelas pelotas e pelo forno.

Os resultados deste estudo mostram como as fases microestruturais existentes nas pelotas de minério de ferro podem se relacionar à resistência física do material. Para todas as amostras deste estudo, a elevação do grau de sinterização trouxe um incremento aos resultados de resistência a compressão, exceto na pelota que passou por super sinterização onde termodinamicamente existe favorabilidade à formação de magnetita, reduzindo a resistência física da pelota.

Fenômenos como formação de hematita e magnetita em diferentes estágios e níveis de sinterização foram investigados e identificou-se que estas fases podem ser

formadas por diferentes mecanismos, estando ligadas aos fatores físico químicos ocorridos no processo de sinterização as pelotas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Samarco Mineração pelo suporte e incentivo.

## REFERÊNCIAS

- 1 WENDLING F. - Reações Químicas no Processamento Térmico - Curso de Especialização em Sistemas Mínero-Metalúrgicos - UFOP-NUPEC-FG – 2003.
- 2 PHILLIPS, B., and A. Muan (1958) Phase equilibria in the system CaO-iron oxide in air and at 1 atm. O<sub>2</sub> pressure. J. Amer. Ceram. Soc..41, 445-454.
- 3 FONSECA, M. C. - Influência da distribuição granulométrica do pellet feed no processo de aglomeração e na qualidade da pelota de minério de ferro para redução direta – 142 páginas. Dissertação de Mestrado, REDEMAT – Ouro Preto, 2004.
- 4 JIANG, T., FAN, X., HUANG, T. An investigation of dolomite type limonite pellets. Iron making Conference proceedings, 2001.
- 5 KAKH - The effect of mechanical milling on the carbothermic reduction of hematite, 2002.
- 6 FONSECA, M. C. Caracterização física e microestrutural de pelotas mal queimadas. Relatório interno da Samarco Mineração S. A., 40p., 2010.
- 7 SIMÕES, H. O., BAILON, A. M. G., PEREIRA, B. C. E., DOELLINGER, T. M. - Desenvolvimento de uma metodologia para determinação do grau de sinterização dos grãos em pelotas de minério de ferro através de análise automática de imagens. XIII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, 14-18 de outubro de 2012, Rio de Janeiro.
- 8 MEYER, Kurt - Pelletizing of Iron Ores. Germany: Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980 – 302 p.