

ANÁLISE MICROESTRUTURAL EM PASTILHAS PENSADAS COM DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS DE FERRO

Alei Leite Alcantara Domingues ¹
Paulo Roberto Gomes Brandão ²

Resumo

A produção de aglomerados de minério de ferro envolve a adição de materiais como calcário e cal para a formação de escória, que assume função importante na microestrutura do aglomerado envolvendo e sustentando as partículas de minério de ferro. Dessa forma, realizou-se um estudo comparativo das microestruturas formadas a partir de três minérios com características diferentes: hematítico, goethítico e magnetítico. Os minérios foram misturados à cal para obtenção de basicidade binária de 1,5% para todas as amostras. Em seguida, foram prensados e as pastilhas foram submetidas a aquecimento em forno irradiante que atingiu cerca de 1280 °C. As amostras foram então analisadas por microscopia de luz refletida com analisador de imagens e microscopia eletrônica de varredura. Foram observadas diferenças na quantidade de hematita, magnetita, silicatos e ferritas. A porosidade na pastilha hematítica foi menor, enquanto a pastilha magnetítica apresentou os maiores valores de porosidade total. A sustentação da matriz é feita por fases diferentes em cada caso e a composição química das ferritas mostra uma complexa variação composicional.

Palavras-chave: Microestrutura; SFCA; Aglomerados; Mineralogia; Minério de ferro.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF PRESSED SAMPLES WITH DIFFERENT TYPES OF IRON ORES (HEMATITIC, MAGNETITIC AND GOETHITIC)

Abstract

The production of iron ore agglomerates involves the addition of materials such as limestone and burnt lime to form slag, which plays an important role in the microstructure involving and sustaining the iron ore particles. Thus, a comparative study of microstructures formed from three ores with different characteristics: hematitic, magnetitic and goethitic, was carried out. The ores were mixed with burnt lime to obtain binary basicity of 1.5% for all samples. Then they were pressed and the samples were subjected to burnt in a rapid heat oven that has reached about 1280 °C. Then the samples were extensively analyzed by reflected light microscopy with digital images analyzer and scanning electron microscopy. Differences were observed in the amount of hematite, magnetite, silicates and ferrites. Porosity in the hematitic sample was lower, while the magnetitic sample had the highest total porosity values. The support matrix is made up by different phases in each case and the chemical composition of ferrites shows a complex compositional variation.

Keywords: Microstructure; SFCA; Iron ore agglomerates; Mineralogy; Iron ore.

1 INTRODUÇÃO

É comum em sinterização o conhecimento de que a formação de fase líquida promove a resistência do aglomerado. Entretanto, excesso de fases líquidas (principalmente SFCA e calcioferritas) podem comprometer sua qualidade química. O que as sinterizações e pelotizações ao redor do mundo fazem, é tentar ajustar a qualidade química dos aglomerados por meio das qualidades dos insumos acrescentados nas misturas.

Entretanto, nem sempre com a composição química considerada ideal obtêm-se resultados físicos e desempenho satisfatórios em altos-fornos. Relata-se que a microestrutura formada com textura heterogênea formada principalmente por hematita porosas primárias ligadas por calcioferritas aciculares seja o ideal para se obter boa resistência em sínteres de alto-forno [1-3].

¹Centro de Tecnologia de Ferrosos, Vale S.A., Nova Lima, MG, Brasil. E-mail: domingues_alei@yahoo.com.br

²Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.



A esse tipo de microestrutura são atribuídos alguns fatores como, por exemplo, bom desempenho de redução com baixo consumo de combustível, boa resistência física, aceitável RDI (índice de redução sob degradação) e bom desempenho de amolecimento e fusão [4].

O que não é bem entendido é como as características dos minérios influenciam na formação dessas microestruturas. Se minérios diferentes acrescentados em misturas ajustadas para apresentar a mesma qualidade química apresentam resultados diferentes, provavelmente outras propriedades do minério exercem influência na formação dessas fases.

Parâmetros de microestrutura como fases de sustentação da matriz, morfologia das ferritas (aciculares ou colunares), composição química das ferritas, porosidade (total, forma e tamanho), distribuição de elementos químicos na microestrutura (como Al, Ca, Mg e Mn), foram investigados para tipos diferentes de minérios [5-7].

O objetivo principal desse trabalho foi entender como as diferenças composicionais e mineralógicas dos minérios influenciam a formação de fases fluidas e microestruturação dos aglomerados. Realizaram-se análises microscópicas em aglomerados produzidos com tipos distintos de minérios, e foram observadas as características de cada um. Uma vez determinadas as diferenças, as características poderão ser relacionadas com as propriedades físicas e químicas dos aglomerados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados três minérios com características diferentes: minério hematítico, minério goethítico e minério magnetítico (Figura 1).

Os minérios foram cominuídos até estarem abaixo de 0,044 mm e misturados com cal, de forma a manter a basicidade binária da mistura ($\%CaO/SiO_2$) constante em 1,5%. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas a composição química e mineralógica de cada minério.

As misturas deram origem a pastilhas cilíndricas prensadas a frio com 5mm de altura por 8mm de diâmetro (Figura 2). Para a produção das pastilhas foram utilizados um molde de 8mm e uma prensa hidráulica ajustada para exercer pressão de 100 MPa por 2 minutos. Para cada mistura foram produzidas três pastilhas.

Em seguida as pastilhas foram submetidas ao ensaio em forno de energia irradiante, a 1280 °C, para que sejam aquecidas e a microestrutura seja formada. O aquecimento se deu em atmosfera oxidante e o perfil do ensaio é apresentado na Figura 3.

Após o aquecimento em forno irradiante, as três pastilhas de cada ensaio foram embutidas e polidas em resina de poliéster para os ensaios de caracterização microestrutural. Para melhorar a representatividade, três pastilhas de cada minério foram analisadas para obtenção de resultados médios.

A caracterização microestrutural foi realizada em microscópio de luz refletida da marca Carl Zeiss modelo Axiomager Z2m, com analisador e softwares de tratamento de imagens. Por meio de segmentação de faixas tonais no histograma das imagens, foram determinadas a composição mineralógica, porosidade, quantificação das fases.

Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss modelo EVO MA15, acoplado com detector EDS INCA X-Sight da Oxford Instruments, Modelo 6650 com 10 mm² de área de detecção, janela ATWZ e resolução de 137eV a 5,9keV controlado pelo software INCA. Nesse equipamento foram realizadas imagens de

Tabela 1. Composição química dos minérios (em %massa)

	Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Mn	P	TiO ₂	PPC
Hematítico	65,29	-	2,25	1,190	0,045	0,056	0,728	0,025	0,051	2,014
Goethítico	58,07	0,149	5,63	1,410	0,070	0,060	0,030	0,030	0,080	9,930
Magnetítico	61,14	21,13	13,26	0,950	0,560	0,520	0,070	0,020	0,300	-1,090



Figura 1. Fotografia dos três minérios utilizados na confecção das pastilhas.

detalhe das microestruturas e a composição química de cada fase. As imagens foram obtidas com detector de elétrons retroespalhados e as análises químicas pontuais foram representadas como óxidos.

3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A proporção de fases média das três pastilhas hematíticas foi: silicatos 4,7%, SFCA (calcioferritas) 24,9%, magnetita 1,7% e hematita 68,7%. Por análise de imagens foi possível obter um mapa dos poros da pastilha com minério hematítico. Por limitações de resolução, os poros considerados

Tabela 2. Fases cristalinas presentes nas amostras de minério, determinadas por difração de raios-X e quantificadas por metodologia Rietveld (%massa)

	Hematita	Goethita	Magnetita	Quartzo	Outros
Hematítico	87	10	-	2	1
Goethítico	27	70	-	3	-
Magnetítico	9	-	71	15	5

nesse trabalho são maiores que $30 \mu\text{m}$. A porosidade média apresentada pelas três pastilhas foi de 9,4%.

Nas pastilhas produzidas com minério goethítico (Figura 4B) a proporção de fases média das três pastilhas foi: silicato 7,0%, SFCA 39,9%, magnetita 3,2% e hematita 50,0%. O mapa de poros obtido por análise de imagens indicou que a porosidade média das pastilhas foi 34,5%. As trincas geradas no processo de aquecimento das pastilhas foram desconsideradas da contagem de poros.

Nas pastilhas produzidas com minério magnetítico (Figura 4C) a proporção de fases média das três pastilhas foi: silicato 9,3%, SFCA 44,4%, magnetita 31,8% e hematita 14,5%. O mapa de poros obtido por análise de imagens indicou que a porosidade média das pastilhas foi 43,4%.

Todas as amostras foram analisadas com detector de elétrons retroespalhados. A microestrutura observada nas pastilhas de minérios hematíticos é bastante compacta com poros grandes. Em torno desses poros, concentram-se emaranhados de ferritas colunares e maciças (Figura 5).

Na Figura 6 é mostrada a microestrutura apresentada pelas pastilhas de minérios goethíticos. Constatou-se distribuição homogênea de ferritas, que se formaram

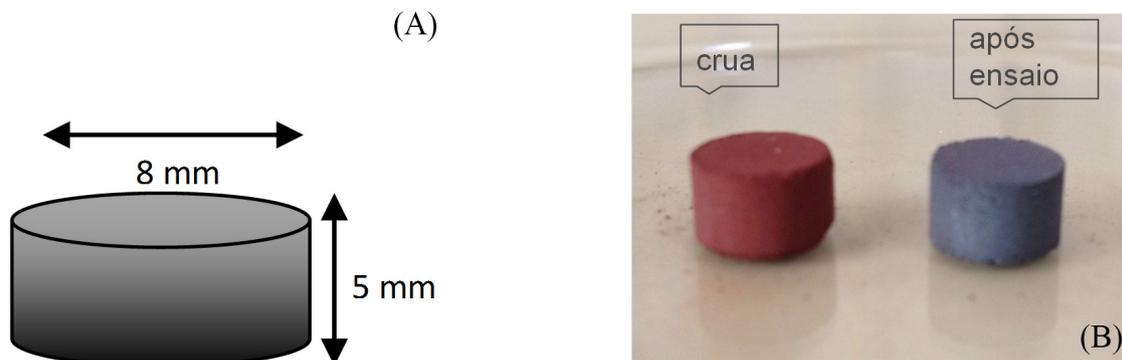


Figura 2. Em (A) desenho esquemático da pastilha prensada e em (B) fotografias da pastilha crua (esquerda) e após o ensaio em forno irradiante (direita).

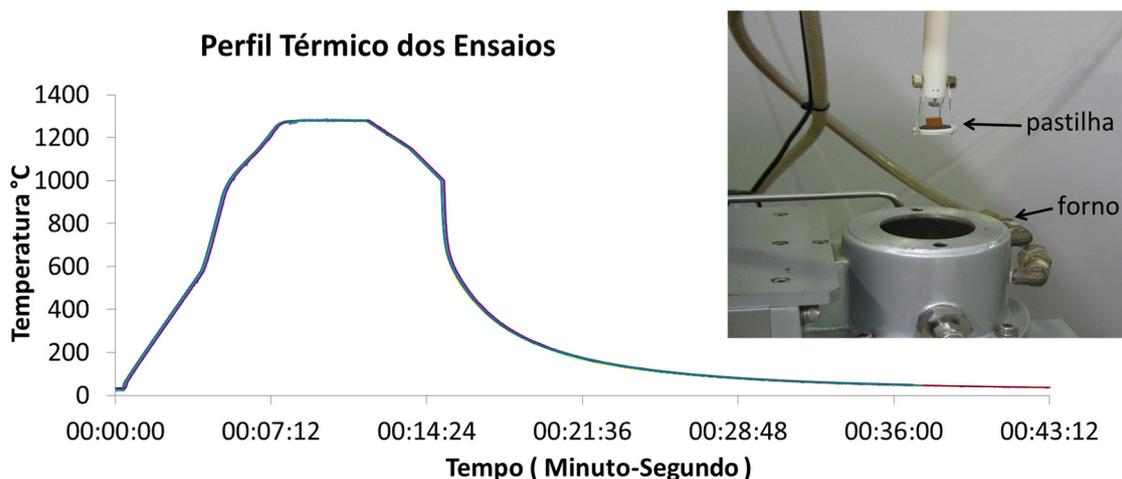


Figura 3. Perfil de aquecimento do forno irradiante durante o ensaio de formação de SFCA.

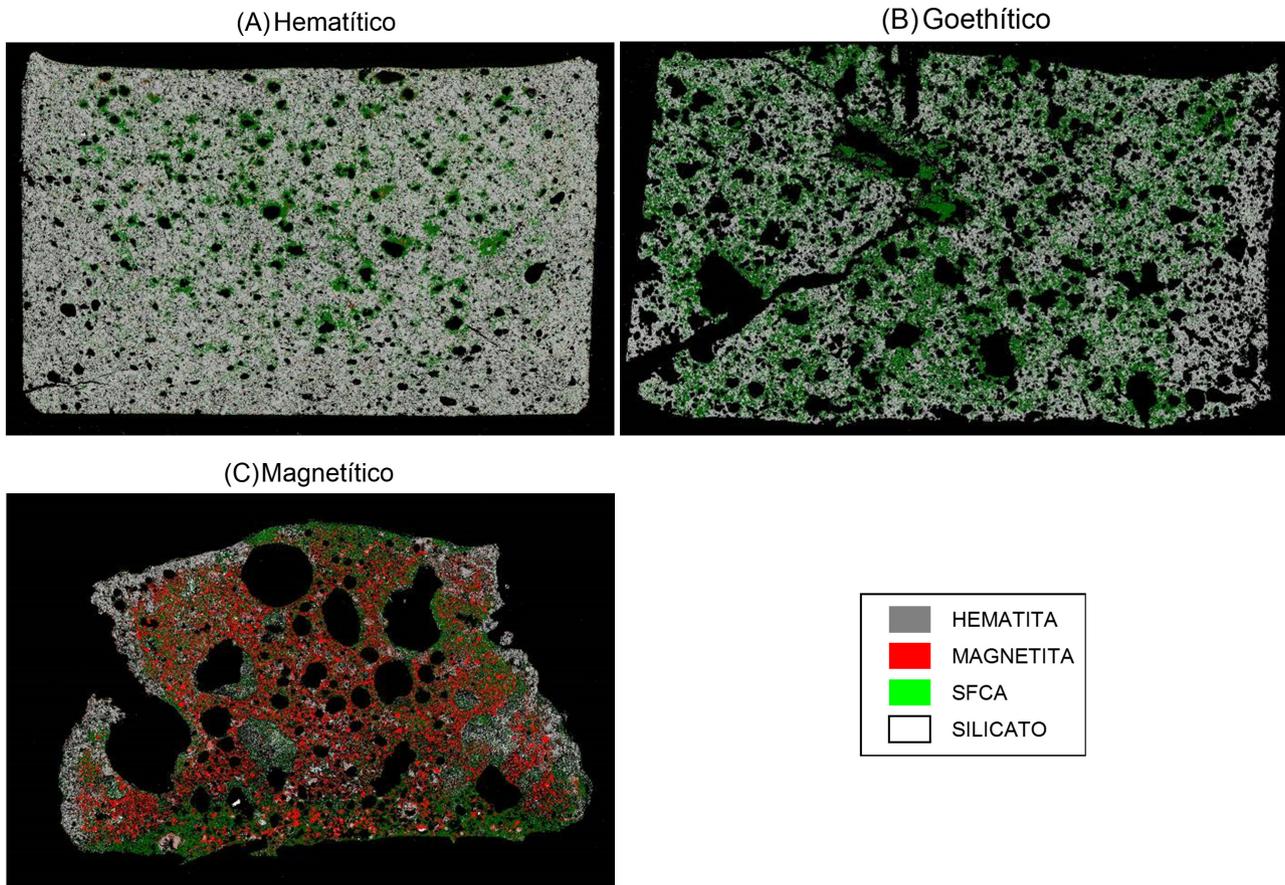


Figura 4. Mosaicos de imagens de microscopia óptica das pastilhas produzidas com cada tipo de minério em corte transversal à base. Imagens com falsa cor segmentada em fases por meio de análise de imagens.

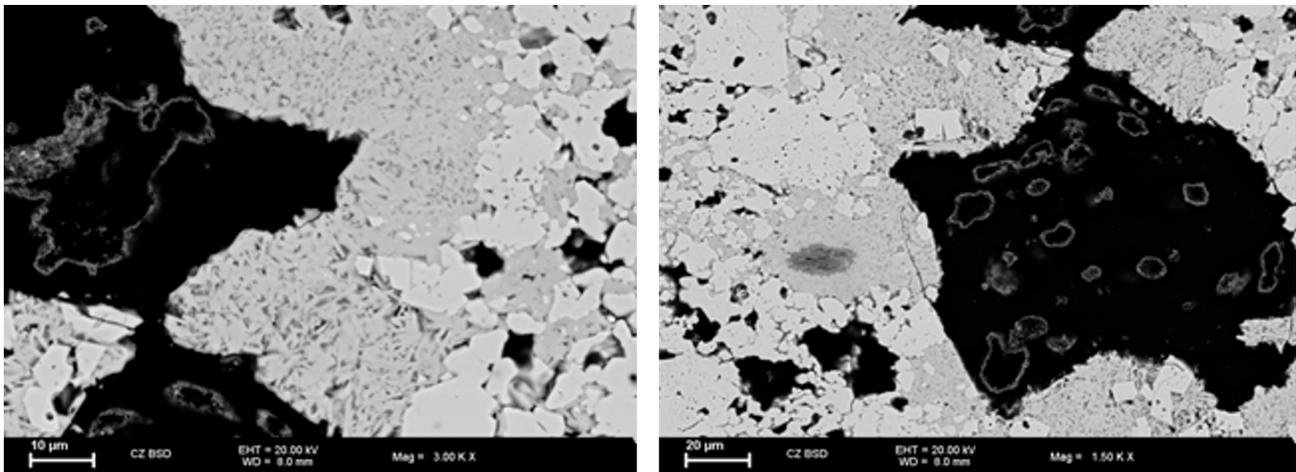


Figura 5. Imagens da microestrutura formada na pastilha hematítica.

ao redor das hematitas em toda a microestrutura, sem regiões de concentração preferencial. As ferritas da pastilha goethítica apresentaram morfologia acicular e colunar com praticamente nenhum silicato formado entre as partículas. Não há matriz de sustentação entre as partículas o que contribui para elevação da porosidade da pastilha.

A microestrutura apresentada pelas pastilhas de minérios magnetíticos é semelhante à de um sínter.

Formaram-se hematitas secundárias e ferritas aciculares e colunares. Houve formação de silicatos no arcabouço da matriz fornecendo sustentação às demais fases. Foram observados ramos de calcioferritas aciculares (Figura 7).

Com auxílio de um detector EDS, é possível detectar regiões ricas em alumínio e manganês na pastilha produzida com minério hematítico (Figura 8). A matriz é sustentada pelos emaranhados de ferritas. A análise da composição química das

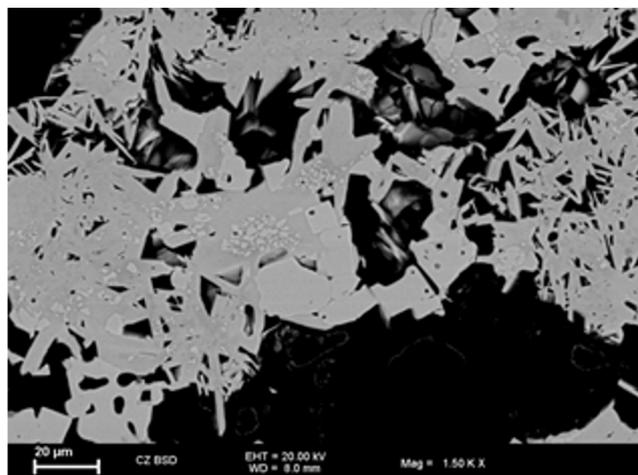
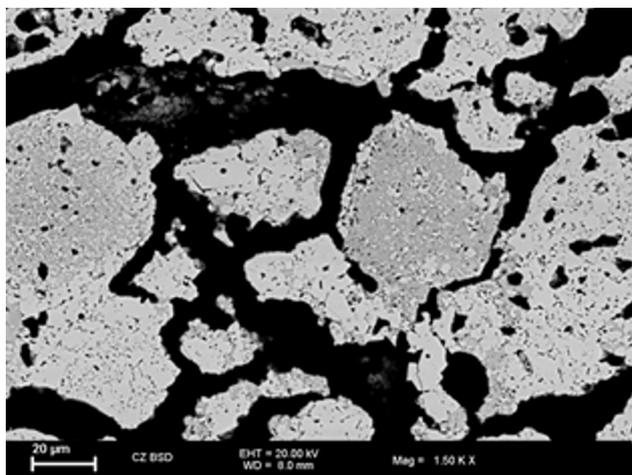


Figura 6. Imagens da microestrutura formada na pastilha goethítica.

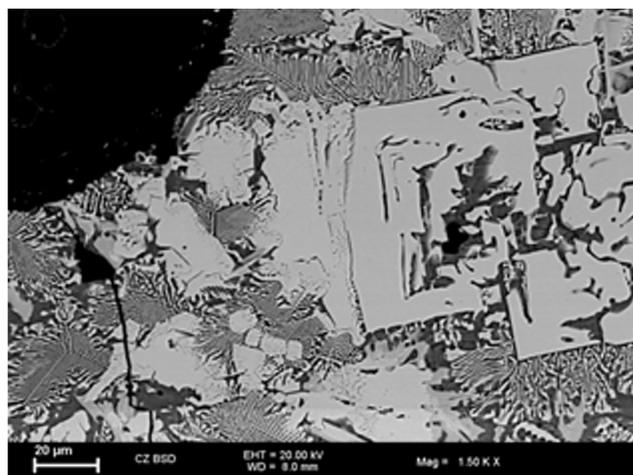
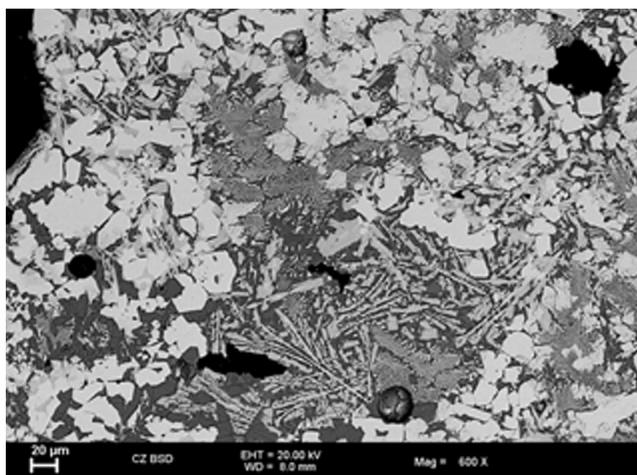


Figura 7. Imagens da microestrutura formada na pastilha magnética.

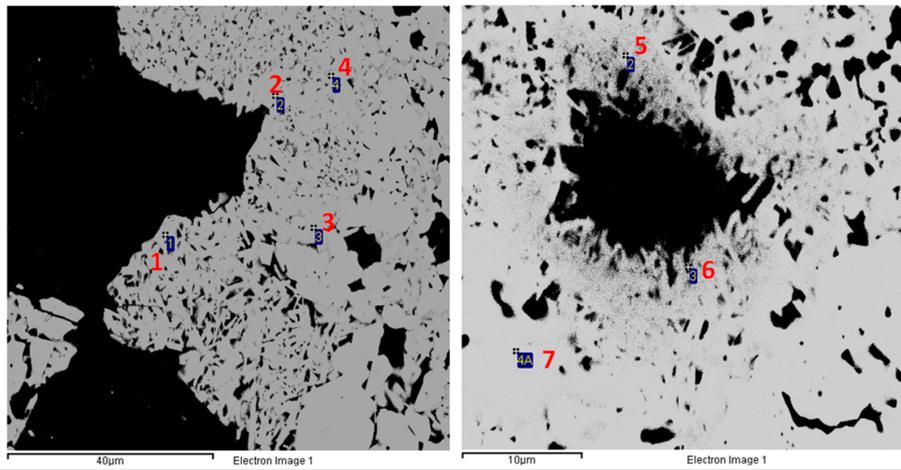
ferritas formadas ao redor dos poros evidencia que nessas regiões as calcioferritas estão associadas preferencialmente ao silício. Nas ferritas próximas às fontes aluminosas, há associação preferencial com o alumínio em detrimento do silício. A presença de manganês é frequente nas análises por ser uma característica do minério que foi utilizado. Foram encontrados emaranhados de ferritas aciculares ao redor dos poros das pastilhas. Já nos interstícios das partículas de hematita, mais distantes dos poros, as ferritas assumem aspecto mais denso, formando ferritas maciças. Acredita-se que o poro tenha sido gerado a partir da reação com um mineral de alumínio (gibbsite).

Nas pastilhas produzidas com minério goethítico (Figura 9), as análises químicas das ferritas evidenciaram proporções de alumínio e silício semelhantes ao longo de toda a microestrutura (com poucas exceções pontuais). A proporção de alumínio e silício manteve-se praticamente constante com relação aproximadamente em 1:2, com algumas exceções pontuais.

Na análise das pastilhas produzidas com minério magnético, notou-se que ao redor das hematitas formaram-se

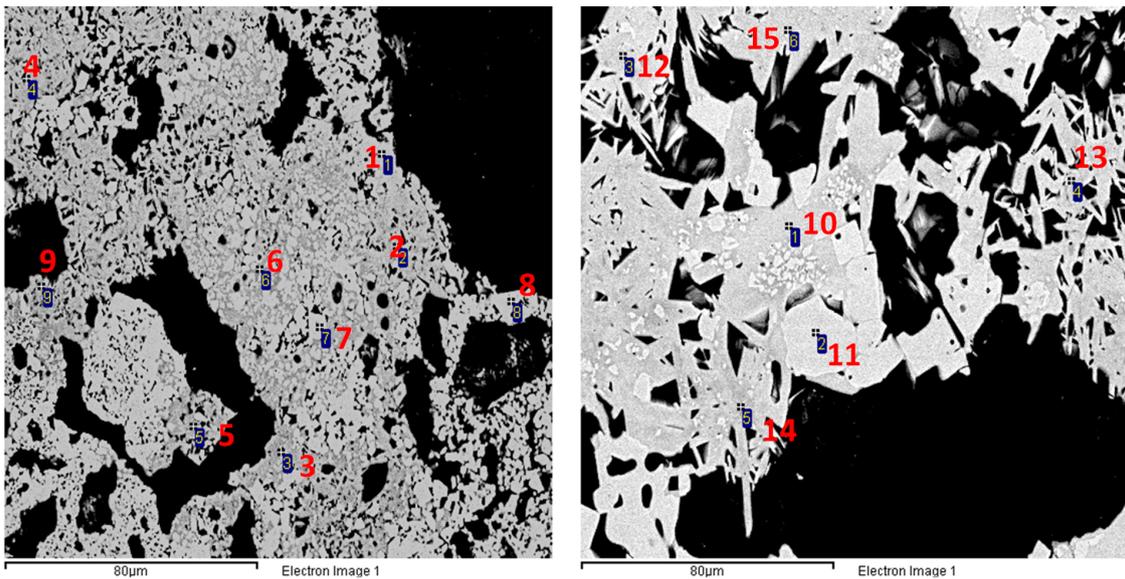
ferritas com morfologia maciça que predominam em todas as pastilhas, apesar de ser possível encontrar algumas ferritas colunares e aciculares. Em relação à composição química todas as ferritas analisadas apresentaram teores de silício com proporções relativas entre 8% e 10% do elemento na composição. Já o alumínio foi detectado com teores mais baixos e pouca variação. Há quantidade considerável de silicato formado entre as partículas. As ferritas formadas possuem morfologia acicular e colunar, sendo muito comuns os ramos de ferritas aciculares (Figura 10).

Na Tabela 3 são sumarizados os dados de caracterização obtidos nos três ensaios. As microestruturas formadas em cada pastilha apresentaram diferenças significativas. O minério hematítico promoveu a formação de uma microestrutura compacta com porosidade principalmente nas ferritas. Na pastilha produzida com minério goethítico a microestrutura é porosa com formação de ferritas colunares e ausência de matriz entre os grãos. Na pastilha com minério magnético a microestrutura apresenta regiões sinterizadas com formação de calcioferritas aciculares.



	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	FeO
1	0,54	2,38	8,18	15,94	1,08	71,88
2		2,67	7,72	15,70	1,26	72,65
3		2,68	8,43	16,78	0,89	71,21
4		3,30	8,03	16,62	0,98	71,07
5		15,06	3,39	18,05	0,64	62,86
6		19,24	4,18	20,49		56,09
7		3,32	1,16	13,84	1,43	80,24

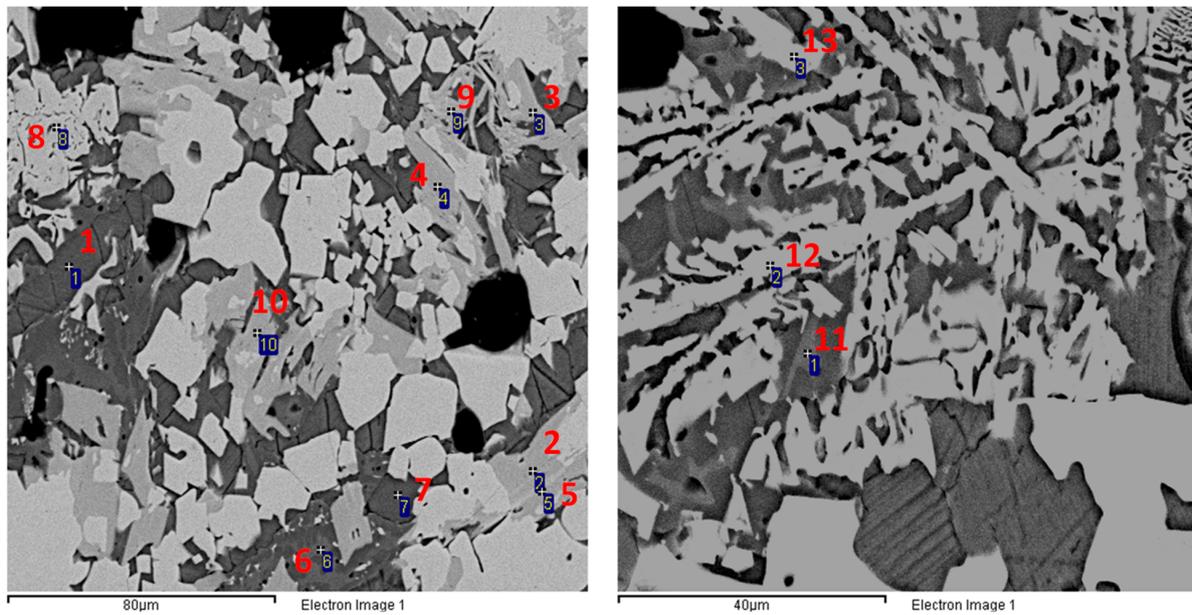
Figura 8. Análises químicas pontuais obtidas com detector EDS na amostra hematítica.



	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	FeO
1		1,75	3,56	14,78		79,91
2		2,67	7,55	17,22		72,56
3	0,68	3,21	7,88	17,15	1,56	69,52
4	0,61	1,88	7,50	17,22		72,79
5		3,39	7,75	14,63		74,23
6		4,70	7,98	15,71		71,60
7		1,15		0,35		98,50

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	FeO
8		0,52		1,09		98,39
9	0,73	4,62	8,60	16,48		69,56
10		2,11	4,02	14,68		79,19
11						100,00
12		2,16	4,72	15,69		77,43
13		1,81	3,56	15,43		79,20
14		3,29	7,01	16,15		73,56
15		1,71	4,97	15,40		77,92

Figura 9. Análises químicas pontuais obtidas com detector EDS na amostra goethítica.



	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO
1			35,72	62,56	1,04
2		2,41	9,16	17,36	70,61
3		1,86	9,51	17,21	71,01
4		1,91	9,36	16,61	72,12
5		2,40	8,63	15,96	73,01
6	0,64	3,67	37,94	35,17	16,40
7			36,11	62,44	1,45
8					100,00
9		1,88	6,79	15,18	76,15
10		2,49	8,91	16,92	71,68
11	1,49	4,97	36,80	38,63	11,29
12		1,53	9,95	18,12	70,41
13		2,05	10,31	18,82	68,81

Figura 10. Análises químicas pontuais obtidas com detector EDS na amostra magnética.

Tabela 3. Principais parâmetros obtidos nas análises de caracterização

	Hematítico	Goethítico	Magnético
Microestrutura	Compacta com porosidade intersticial instalada principalmente nas ferritas;	Porosa com formação de ferritas colunares e ausência de matriz entre os grãos.	Sinterizada com ferritas aciculares
Porosidade	9,3%	34,5%	43,4%
% Ferritas	24,9%	39,9%	44,4%
% Hematita	68,7%	50,0%	14,5%
Composição Química das Ferritas	Ferrita próxima aos poros: alto Si Ferrita próxima aos minerais aluminosos: alto Al	Conteúdo de Al e Si mais homogêneo com pouca variação	Conteúdo de Si elevado. Conteúdo de Al baixo e com pouca variação.
Morfologia das Ferritas (predominante)	Emaranhado (compacto) de ferritas colunares e/ou maciças ao redor dos poros	Ferritas colunares	Ferritas colunares e aciculares
Sustentação da matriz (resistência)	Ferritas	Praticamente não há matriz (porosidade)	Silicatos

A microestrutura da pastilha produzida a partir de minério hematítico é mais compacta que as demais analisadas, com porosidade baixa e a matriz sustentada pelas ferritas, o que deve conferir boa resistência a esses aglomerados. A alta porcentagem final de hematita é uma característica importante, pois requer menos energia para redução a ferro metálico.

No caso da pastilha produzida com minério goethítico, observou-se uma microestrutura altamente porosa, o que deve comprometer a resistência física dos aglomerados. Entretanto, a porcentagem de hematita formada a partir de desidroxilação da goethita é benéfica ao exigir menor energia para redução.

A pastilha produzida com minério magnetítico apresentou microestrutura sinterizada com poros grandes. Apesar de terem se formado poros maiores que os das demais amostras, a matriz é sustentada por silicatos e grande quantidade de calcioferritas aciculares, o que favorece a resistência física. Entretanto, a quantidade de hematita formada é pequena se comparada com as demais, e o consumo de energia será maior nesse caso para reduzir toda a magnetita dos aglomerados.

Em valores absolutos, a porosidade foi maior na pastilha produzida com minério magnetítico. Entretanto, ressalta-se que, como a porosidade foi medida em área, o maior valor de porosidade da amostra magnetítica pode ser atribuído a poros grandes e não ao número total de poros.

Maior porcentagem de ferritas foi formada na amostra de pastilha com minério magnetítico. Esse fato pode ser atribuído à composição química dos minérios, uma vez que a quantidade de sílica é maior no caso do minério magnetítico.

As diferenças também foram significativas nos valores finais de hematita. A pastilha produzida com minério hematítico foi a que apresentou a maior quantidade de hematita como era esperado. No caso da pastilha com minério goethítico, com a temperatura alcançando 1280°C toda a goethita foi consumida transformando-se em hematita. Na pastilha com minério magnetítico, pouca quantidade de hematita foi observada preferencialmente nas laterais da pastilha onde o fluxo de calor é mais intenso, tendo sido gerada a partir da magnetita.

4 CONCLUSÃO

As pastilhas produzidas a partir de diferentes minérios apresentaram características diferentes entre si. É possível fazer comparações, mas deve-se levar em consideração o fato de que a composição química dos minérios também é diferente.

A microestrutura gerada na pastilha hematítica foi a mais compacta dentre as três, com menor porosidade, maior porcentagem de hematitas e emaranhados de ferritas colunares e/ou maciças ao redor dos poros. As pastilhas goethíticas são porosas e apresentaram formação de hematita a partir das goethitas do minério original. As ferritas são colunares e há ausência de matriz entre os grãos. A microestrutura da pastilha magnetítica mostrou-se sinterizada com poros maiores que as demais amostras, presença de magnetita e baixa quantidade de hematita. As ferritas são aciculares e colunares e a matriz é formada principalmente por silicatos.

REFERÊNCIAS

- 1 Lister DH, Glasser FP. Phase relations in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -iron oxide. *Trans. Br. Ceram. Soc.* 1967;66:293-305.
- 2 Ishikawa Y, Shimomura Y, Sasaki M, Hida Y, Toda H. Improvement of sinter quality based on mineralogical properties of ores. In: *Ironmaking Conference Proceedings*. Englewood: Iron & Steel Society of AIME; 1983. p. 17-29. vol. 42.
- 3 Dawson PR. Research studies on sintering and sinter quality: Part 2. *Ironmaking & Steelmaking*. 1993;20:137-149.
- 4 Wu S, Liu Y, Du J, Mi K, Lin H. Experiment Study of Assimilation Ability between iron ores and CaO. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2002;24:258-261.
- 5 Wu S, Du J, Ma H, Zhang Z, Chen H. Fluidity of Liquid Phase in Iron Ores During Sintering. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2005;27:291-293.
- 6 Scarlett NVY, Pownceby MI, Madsen IC, Christensen AN. Reaction sequences in the formation of silico-ferrites of calcium and aluminum in iron ore sinter. *Metallurgical and Materials Transactions. B, Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2004;35B(5):929-936. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-004-0087-4>.
- 7 Scarlett NVY, Pownceby MI, Madsen IC, Christensen AN. *In situ* X-ray diffraction analysis of iron ore sinter phases. *Journal of Applied Crystallography*. 2004;37(3):362-368. <http://dx.doi.org/10.1107/S002188980400353X>.

Recebido em: 6 Out. 2015

Aceito em: 24 Abr. 2016