



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

DIEGO HENRIQUE FONTELES DIAS

ESTUDO EM LABORATÓRIO DE MISTURAS PARA O
DESENVOLVIMENTO DO SÍNTER METALÚRGICO

FORTALEZA

2019

DIEGO HENRIQUE FONTELES DIAS

ESTUDO EM LABORATÓRIO DE MISTURAS PARA O DESENVOLVIMENTO
DO SÍNTER METALÚRGICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Siderurgia.

Orientador: Prof. Dr.-Ing Jeferson Leandro Klug.

FORTALEZA

2019

D531e Dias, Diego Henrique Fonteles.

Estudo em laboratório de misturas para o desenvolvimento do sinter metalúrgico / Diego Henrique Fonteles Dias. – 2019.

79 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug.

1. Sinterização. 2. Reatividade de Matérias-Primas . 3. Refinamento de Rietveld. I. Título.

CDD 620.11

DIEGO HENRIQUE FONTELES DIAS

ESTUDO EM LABORATÓRIO DE MISTURAS PARA O DESENVOLVIMENTO
DO SÍNTER METALÚRGICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Siderurgia

Aprovada em: 22/11/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.-Ing Jeferson Leandro Klug (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Primeiramente a Deus pela oportunidade de nascer em uma boa família e por ter saúde e amor.

Aos meus pais, à minha noiva, aos meus professores, aos meus amigos e aos meus cães.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sorte de nascer em uma família que pode me dá condições para atingir meus objetivos sabendo que vivo em um país desigual onde muitos dos que contribuíram com seus impostos para o pagamento da minha pós-graduação não têm se quer as condições necessárias para que seus filhos tenham as mesmas oportunidades que eu tive. Também agradeço pela saúde e pela disposição.

Agradeço aos meus país Francisco Osvaldo e Maria Eridan por todo sacrifício por ter me criado e todo o amor compartilhado. Agradeço a minha noiva por toda a paciência e amor com minha pessoa.

Agradeço a todos os meus amigos de pós-graduação que fizeram companhia e tornaram a conquista desse título mais prazerosa.

Agradeço a CNPq por ter concedido a minha bolsa de mestrado que foi extremamente importante para me manter durante os trabalhos que desenvolvia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço a todos que contribuíram com os equipamentos utilizados nesse trabalho.

E por fim, mas não menos importante, agradeço a todos os professores que participaram desse percurso em especial ao professor Jeferson Leandro Klug pela orientação e paciência.

“A vida é apenas uma visão momentânea das maravilhas deste assombroso universo, e é triste que tantos se desgastem sonhando com fantasias espirituais.”

Carl Sagan

RESUMO

O sinter, junto com o coque siderúrgico, é o principal insumo para a produção do ferro-gusa no alto-forno, logo desenvolver metodologias que avaliem como as matérias-primas que o constituem interagem entre se, através da avaliação das fases que foram formadas durante o processo de sinterização é relevante para a elaboração de boas práticas que favoreçam o melhoramento da qualidade do sinter metalúrgico durante o processo de produção do sinter na planta de sinterização das usinas siderúrgicas obtendo assim um produto que atenda melhor a demanda do alto-forno promovendo a redução de possíveis custos operacionais desse equipamento. A formação das fases do sinter metalúrgico está diretamente relacionada com os óxidos presentes em sua composição química. Os principais óxidos presentes no sinter metalúrgico são o Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO e o Fe_2O_3 . Através da interação desses óxidos no processo de sinterização é que vão se originarem as fases presentes no sinter metalúrgico. Além da composição química da mistura que será sinterizada as condições de sinterização também influenciam na formação das fases presentes no produto final. Fatores como temperatura de sinterização e taxa de resfriamento influenciam na formação das fases encontradas no sinter. A temperatura de sinterização além de influenciar na formação das fases também influencia na formação da microestrutura que será formada no sinter metalúrgico. Outro ponto relevante desse trabalho é que foi utilizado escória de alto-forno (Areia 2) como uma alternativa de reaproveitamento desse subproduto no processo de produção do sinter. Nesse trabalho foi utilizado a técnica de difração de raio-x com o refinamento de Rietveld dos difratogramas gerados para se identificar as fases presentes nas pastilhas que foram sinterizadas e também identificar as frações de cada fase após o processo de sinterização.

Palavras-chave: Sinterização. Reatividade de Matérias-Primas. Refinamento de Rietveld.

ABSTRACT

The sinter, together with the steel coke, is the main input for the production of pig iron in the blast furnace, so develop methodologies that evaluate how the raw materials that constitute it interact through each other, by evaluating the phases that were formed. During the sintering process, it is relevant for the elaboration of good practices that favor the improvement of metallurgical sinter quality during the sinter production process in the sintering plants of the steel mills, thus obtaining a product that better meets the blast furnace demand. promoting the reduction of possible operating costs of this equipment. The formation of the metallurgical sinter phases is directly related to the oxides present in its chemical composition. The main oxides present in the metallurgical sinter are Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO and Fe_2O_3 . Through the interaction of these oxides in the sintering process, the phases present in the metallurgical sinter will originate. In addition to the chemical composition of the mixture to be sintered, sintering conditions also influence the formation of the phases present in the final product. Factors such as sintering temperature and cooling rate influence the formation of the phases found in the sinter. The sintering temperature besides influencing the phase formation also influences the microstructure formation that will be formed in the metallurgical sinter. Another relevant point of this work is that blast furnace slag (Sand 2) was used as an alternative for reusing this byproduct in the sinter production process. In this work, the X-ray diffraction technique with Rietveld refinement of the diffractograms generated was used to identify the phases present in the sintered pellets and also to identify the fractions of each phase after the sintering process.

Keywords: Sintering. Raw Material Reactivity. Rietveld Refining.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1:	Fluxograma do processo de sinterização.	21
Figura 2:	Representação do processo Dwight-Lloyd.	24
Figura 3:	Representação de um misturador.	24
Figura 4:	Representação do avanço da frente de queima em um leito de sinterização.	26
Figura 5:	Representação do aumento da temperatura do leito de sinterização com o avanço da frente de queima e com a passagem do ar aquecido.	27
Figura 6:	Representação das zonas do processo de sinterização.	28
Figura 7:	Sequência de formação do síter metalúrgico.	30
Figura 8;	Representação do processo de formação da microestrutura do síter dependendo da temperatura de processo.	31
Figura 9:	Estrutura heterogênea do síter metalúrgico.	32
Figura 10:	Influência da basicidade na formação da fase SFCA.	35
Figura 11:	Influência da basicidade na resistência por tamboreamento do síter.	36
Figura 12:	Difração de feixes incidentes em planos em dos planos cristalográficos.	37
Figura 13:	Pastilhador.	43
Figura 14:	Forma da pastilha após o processo de prensagem.	43
Figura 15:	Gráfico de difração de raio-x com o refinamento de Rietveld realizado pelo Software HighScore Plus.	50
Figura 16:	Posição das pastilhas de cada material sobre o refratário.	51
Figura 17:	Pastilhas aquecidas na temperatura de 1250 °C.	51
Figura 18:	Pastilhas aquecidas na temperatura de 1300 °C.	52
Figura 19:	Pastilhas aquecidas na temperatura de 1300 °C.	52
Figura 20:	Difratograma da amostra REF na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.	54
Figura 21:	Difratograma da amostra REF na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.	55
Figura 22:	Difratograma da amostra M1 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.	55
Figura 23:	Difratograma da amostra M1 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.	56

Figura 24:	Difratograma da amostra M5 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	56
Figura 25:	Difratograma da amostra M5 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	57
Figura 26:	Difratograma da amostra M2 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	59
Figura 27:	Difratograma da amostra M2 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	59
Figura 28:	Difratograma da amostra M3 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	60
Figura 29:	Difratograma da amostra M3 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	60
Figura 30:	Difratograma da amostra M4 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	61
Figura 31:	Difratograma da amostra M6 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	62
Figura 32:	Difratograma da amostra M6 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	63
Figura 33:	Difratograma da amostra M7 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	63
Figura 34:	Difratograma da amostra M7 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	64
Figura 35:	Difratograma da amostra M8 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	64
Figura 36:	Difratograma da amostra M8 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.....	65
Figura 37:	Resistência a Compressão das Pastilhas Composta pelas Matérias-Primas.....	67
Figura 38:	Resistência a Compressão das Pastilhas Composta pelas Matérias-Primas.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Fatores que influenciam na formação da fase de Ferrita de Cálcio.....	36
Tabela 2:	Composição em massa das misturas estudadas.	42
Tabela 3:	Análise química das matérias-primas com granulometria acima de 1 mm.	45
Tabela 4:	Análise química das matérias-primas com granulometria abaixo de 1 mm.	46
Tabela 5:	Distribuição granulométrica das matérias-primas.	46
Tabela 6:	Composição química das misturas que utilizam os dois tipos de minérios para sua composição.	47
Tabela 7:	Composição química das misturas que utilizam Minério A, Areia A e Calcário em sua composição.	47
Tabela 8:	Composição química das misturas que utilizam Minério A, Areia B e Calcário em sua composição.	48
Tabela 9:	Constituição e fração das fases presente no Minério A e código das fichas utilizadas. & - ICDD	49
Tabela 10:	Constituição das fases presentes no Minério B e códigos das fichas utilizadas. & - ICDD.....	50
Tabela 11:	Fases presentes nas misturas de referência, M1 e M5 para as temperaturas de 1250°C e 1300 °C.	54
Tabela 12:	Fases presentes nas misturas M2, M3 e M4 para as temperaturas de 1250°C e 1300 °C.....	58
Tabela 13:	Fases presentes nas misturas M6, M7 e M8 para as temperaturas de 1250°C e 1300 °C.....	62
Tabela 14:	Tesão de compressão para as pastilhas compostas pelas matérias-primas.	66
Tabela 15:	Tesão de compressão para as pastilhas compostas pelas misturas.	68

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1:	Lei de Bragg	38
Equação 2:	Equação geral para a distância interplanar.	38
Equação 3:	Intensidade da radiação espalhada por elétrons livres.....	39
Equação 4:	Espalhamento do raio-x pelos elétrons.....	39
Equação 5:	Espalhamento para uma densidade atômica esféricamente simétrica. .	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SFCA	<i>Silicoferrites of Calcium and Aluminium</i>
PCI	<i>Pulverized Coal Injection</i>
RDI	<i>Reduction Degradation Index</i>
RI	<i>Reduction Index</i>

LISTA DE SIMBOLOS

Ca	Cálcio
Fe	Ferro
Si	Silício
O	Oxigênio
Mg	Magnésio
Al	Alumínio
g	grama

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	21
3.1	PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	21
3.1.1	VISÃO GERAL	21
3.1.2	MICRO-PELOTIZAÇÃO DA MISTURA	24
3.1.3	ZONAS DE SINTERIZAÇÃO	25
3.2	FATORES QUE INFLUENCIAM NA FORMAÇÃO DO SÍNTER	28
3.2.1	FORMAÇÃO DO SÍNTER METALÚRGICO	28
3.2.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÍNTER.....	32
3.2.3	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA FORMAÇÃO DA FASE SFCA	34
3.2.4	RESISTÊNCIA MECÂNICA A FRIO DO SÍNTER.....	36
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	37
3.3.1	REFINAMENTO DE RIETVELD	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	REUNIÕES DE ALINHAMENTO.....	41
4.2	MATERIAIS DE TRABALHO.....	41
4.3	SEPARAÇÃO GRANULOMETRICA	41
4.4	TESTES DE ANÁLISES QUÍMICAS.....	41
4.5	MISTURAS PROPOSTAS.....	42
4.6	PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS.	42
4.7	PLANEJAMENTO DE AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS	44
4.8	ENSAIOS DE COMPRESSÃO	44
4.9	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E REFINAMENTO DE RIETVELD... ..	45
5	RESULTADOS E DISCURSSÃO.....	45
5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS E GRANULOMETRIA	45
5.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MISTURAS ESTUDADAS.	47
5.3	FASES PRESENTES NAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	49
5.4	RESULTADOS DO AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS.	50
5.4	FASES PRESENTES NAS MISTURAS SINTERIZADAS.	53

5.4	RESULTADO DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO.....	66
6	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O sinter, junto com o coque siderúrgico, é o principal insumo para a produção do ferro-gusa no alto-forno(Vieira, 2003), logo desenvolver metodologias que avaliem como as matérias-primas que o constituem interagem entre si, através da avaliação das fases que foram formadas durante o processo de sinterização é relevante para a elaboração de boas práticas que favoreçam o melhoramento da qualidade do sinter metalúrgico durante o processo de produção desse produto na planta de sinterização das usinas siderúrgicas obtendo assim um produto que atenda melhor a demanda do alto-forno promovendo a redução de possíveis custos operacionais desse equipamento.

A formação das fases do sinter metalúrgico está diretamente relacionada com os óxidos presentes em sua composição química. Os principais óxidos presentes no sinter metalúrgicos são o Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO e o Fe_2O_3 (Dawson, 1993). Através da interação desses óxidos no processo de sinterização é que vai se originar as fases presentes no sinter metalúrgico. Além da composição química da mistura que será sinterizada as condições de sinterização também influenciam na formação das fases presentes no produto final. Fatores como temperatura de sinterização e taxa de resfriamento influenciam na formação das fases encontradas no sinter (Lopes, 2012). A temperatura de sinterização além de influenciar na formação das fases também influencia na formação da microestrutura que será formada no sinter metalúrgico, de acordo com Dawson (1993).

O estudo da reatividade das matérias-primas do sinter metalúrgico pode ser uma forma de compreender como elaborar um sinter de melhor qualidade em termos de resistência mecânica a frio, resistência mecânica durante o processo de redução no interior do alto-forno, redutibilidade do sinter e diminuição da parcela de ganga presente nesse material. De acordo com Dawson (1993) a resistência mecânica e redutibilidade está diretamente associada as fases presentes no sinter assim como a microestrutura formada durante o processo de sinterização. Lopes (2012) relaciona a resistência mecânica do sinter com as fases presentes nesse material sendo a Hematita o composto mais resistente e o silicato vítreo o composto mais frágil. Outro ponto que pode ser avaliado é a obtenção de menos ganga no sinter o que iria contribuir diretamente para a redução do volume de escória gerada no alto-forno.

A escória de alto-forno é formada pela ganga proveniente do sinter metalúrgico, constituída principalmente por MgO , CaO , SiO_2 e Al_2O_3 , cinzas geradas após a queima

do coque e carvão de PCI e óxidos provenientes dos desgastes dos refratários. Porém o principal contribuinte para a formação da escória de alto-forno vem da ganga do sínter (WHITEM, 1993). Logo uma das formas para reduzir a produção de escória de alto-forno passa pela redução da ganga presente no sínter (HIGUCHI, 2006). Outro fator que pode interferir na redução do volume de escória é o aumento redutibilidade do sínter metalúrgico (HIGUCHI, 2006).

Com isso, a redução do volume de escória do alto-forno é uma estratégia a ser seguida para que haja uma melhora na eficiência térmica de operação do alto-forno e assim uma otimização do consumo de coque e carvão de pulverizado. Outro fator importante que é possível se atingir com a redução do volume de escória do forno é a substituição de pelotas por uma carga total de sínter para a operação do alto-forno. Essa substituição é interessante pois poderá gerar ganhos, visto que o custo de produção do sínter é menor que o custo de compra da pelota em algumas usinas siderúrgicas.

Para esse trabalho foram utilizadas cinco matérias-primas que são: Minério A, Minério B, Areia A, Areia B e Calcário. Vale ressaltar que a Areia B é escória de alto-forno que será utilizada nesse trabalho como uma alternativa de reaproveitamento desse subproduto. Essas matérias-primas foram dosadas para compor nove misturas de estudo. Após o processo de dosagem houve a prensagem das misturas para se obter pastilhas que foram sinterizadas.

Com a sinterização das pastilhas foi possível medir a resistência a compressão de cada mistura e obter material a realização das análises de Raio-X junto com o método de refinamento Rietveld. Como mencionado, nesse trabalho foi utilizado a técnica de difração de raio-x com o refinamento de Rietveld dos difratogramas gerados para se identificar as fases presentes nas pastilhas que foram sinterizadas e também identificar as frações de cada fase após o processo de sinterização. Com a utilização do método de Refinamento de Rietveld foi possível identificar as fases Fe_2O_3 (Hematita), Ca_2SiO_4 (Silicato de Cálcio) e SFCA ($\text{Ca}_{2,8}\text{Fe}_{8,7}\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_{20}$ – Silicoferritos de Cálcio e Alumínio.). Além da identificação das fases foi possível quantificar as frações mássicas desses constituintes em cada pastilha que foi sinterizada. De acordo com Konig (Konig, 2015) a avaliação de fases por refinamento de Rietveld é uma ferramenta bastante útil para a obtenção de dados importantes no estudo e desenvolvimento de matérias.

Toda mudança que venha a ser proposta para a produção de um sínter através de uma nova mistura de matérias-primas deve passar por muitas avaliações para que seja

garantido que o produto final tenha a qualidade exigida para uma boa operação do alto-forno. Para isso é necessário entender como as matérias-primas reagem para que assim sejam propostas misturas que sejam viáveis do ponto de vista da própria produção do sinter metalúrgico durante o processo de sinterização e também no ponto de vista de operação do alto-forno, como já foi mencionado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Identificar e quantificar as fases formadas durante o processo de sinterização das nove misturas estudadas nesse trabalho foi avaliando as influências da quantidade de cada fase na propriedade mecânica das pastilhas formadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a resistência a compressão das pastilhas feitas com cada matéria-prima e as feitas com suas misturas;
- Identificação das fases presentes nos Minérios A e B antes e depois da sinterização;

- Identificação das fases presentes após o processo de sinterização nas misturas de estudo para as duas temperaturas de trabalho.

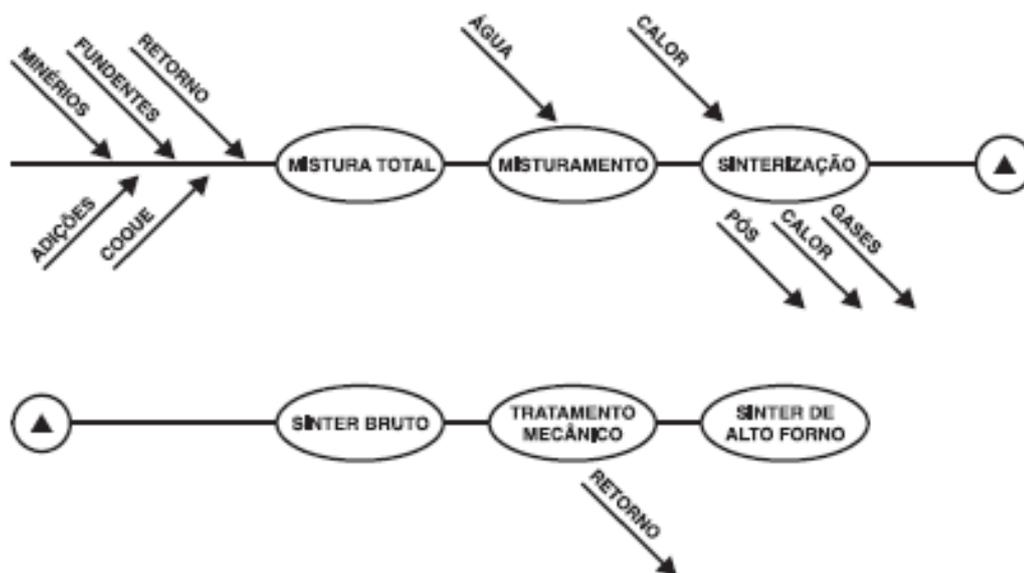
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

3.1.1 VISÃO GERAL

A sinterização é um processo de aglomeração a quente de uma mistura de finos de minérios (também chamado de *sínter feed*), finos de coque, fundentes e adições, com dosagens e composições químicas definidas. Após o aquecimento da mistura se obtém o *sínter*, que apresenta características químicas, físicas e metalúrgicas compatíveis com as solicitações do alto-forno(Najar, 1981). A Figura 1 mostra o fluxograma do processo de sinterização.

Figura 1: Fluxograma do processo de sinterização.



Fonte: (Honorato, 2005)

As etapas do processo de sinterização estão descritas de acordo com Duarte(Duarte, 2016):

- Dosagem de finos de minério de ferro (*sínter feed*), fundentes, adições, resíduos sólidos, sínter de retorno e combustível sólido (coque metalúrgico, coque de petróleo, antracito e carvão vegetal);
- Homogeneização e umidificação da mistura para que haja aumento de permeabilidade da camada com a finalidade de se obter resistência mecânica. Esse processo é conhecido como micro-pelotização da mistura;
- Carregamento da mistura no leito com a mistura homogeneizada e umedecida para serem aquecida no forno;
- Passagem da mistura pelo forno de ignição onde haverá o início da combustão do combustível sólido e um aquecimento inicial da carga;
- Pressão da frente de combustão com a queima do combustível que foi adicionado na mistura através da passagem do ar que é succionado pelo sistema de exaustão que fornece oxigênio para que haja combustão do coque;
- Vaporização da umidade da mistura pelo avanço da frente de combustão até que essa atinja o fundo do leito. Ocorre a decomposição dos compostos hidratados;
- Adesão das partículas metálicas pela fusão parcial das mesma permanecendo ligadas por uma matriz de escória;

- Tratamento mecânico no final do leito com a quebra da massa formada após o processo de sinterização e separação granulométrica;
- Resfriamento do sínter ao ar.

De acordo com Honorato (2005) as principais características exigidas em um sínter metalúrgico são:

- Não conter elementos químicos indesejados para o alto-forno;
- Composição química estável;
- Elevado teor de ferro;
- Baixo volume de escória;
- Elevada resistência mecânica;
- Granulometria estável;
- Baixa porcentagem de finos;
- Baixa degradação sob redução;
- Possuir alta redutibilidade;
- Baixo consumo de combustível.

Ainda de acordo com Honorato (2005) o sínter pode ser classificado em dois grupos que são:

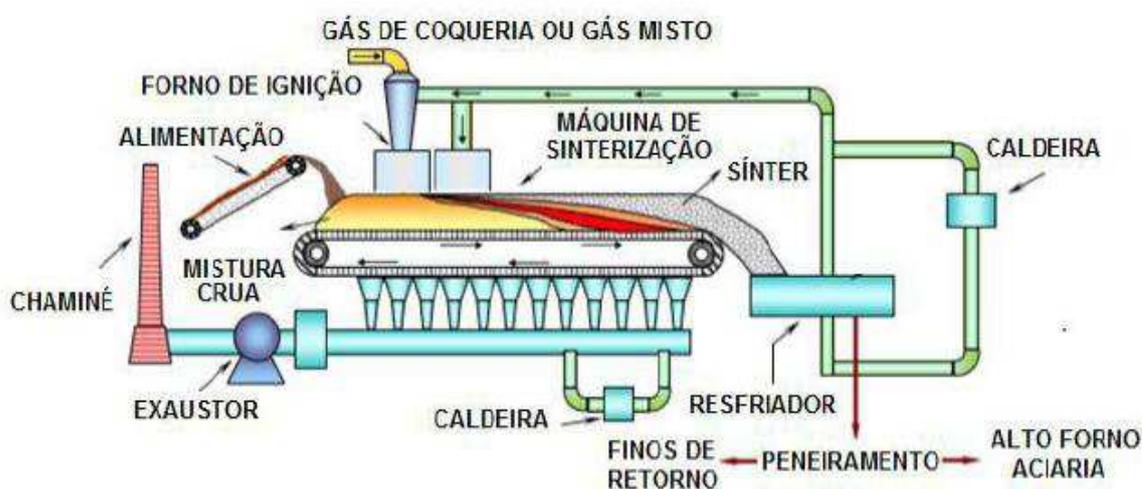
- Sínter Não Auto-Fundente: Sínter proveniente de minérios de ferro hematíticos ou magnetíticos com estéril de sílica sem a adição de nenhuma base (CaO ou MgO);
- Sínter Auto-Fundente: O minério pode ser o mesmo do anterior. Mas são acrescentadas algumas bases para a correção de composição química. Podem ser ácidos, caso a relação CaO/SiO_2 (Basicidade) seja menor que 1, ou básico caso a basicidade seja superior a 1.

O principal processo de sinterização utilizado nas usinas siderúrgicas atualmente é o *Dwight-Lloyd* que consiste em um processo de produção contínuo (PADULA, 2008). O processo *Dwight-Lloyd* inicia-se com o carregamento da máquina de sinterização composta por uma esteira que fará o transporte da carga. O leito da mistura crua será aquecido pelo forno de ignição provocando o acendimento do combustível sólido que irá gerar a energia térmica necessária para que o processo de sinterização ocorra após a passagem do forno de ignição. O ar é succionado por um sistema de exaustão fazendo assim o fornecimento de oxigênio para que haja a combustão do combustível sólido. Com a ignição da carga há a formação de uma frente de queima que irá avançando

através do leito até que toda mistura seja sinterizada. Ao final da máquina de sinterização a massa de sínter está a uma temperatura entre 1250 C° a 1300 C° onde passará por um tratamento mecânico com o objetivo de separar a massa sinterizada em granulometrias adequadas. Por fim, se tem o resfriamento do sínter e a classificação granulométrica (PADULA, 2008).

De acordo com Padula (2008) as principais variáveis do processo são a produtividade da máquina de sinterização (medida em t/dia/m² de área de grelha), consumo de combustível (medido em kg de combustível/tonelada de sínter produzido) e rendimento da mistura (em porcentagem). A Figura 2 mostra uma representação do processo *Dwight-Lloyd*.

Figura 2: Representação do processo Dwight-Lloyd.



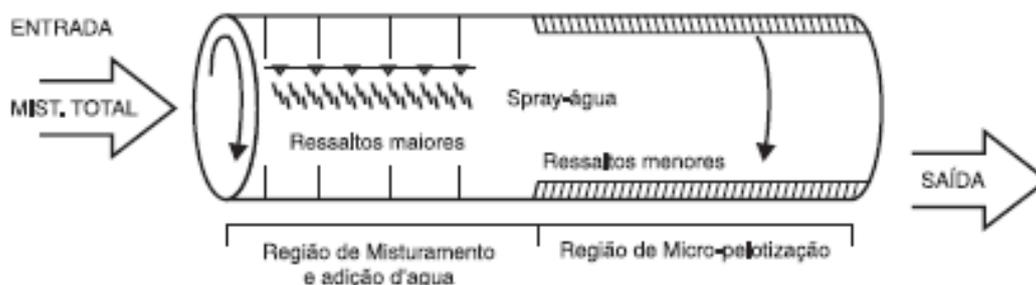
Fonte: (Duarte, 2016)

3.1.2 MICRO-PELOTIZAÇÃO DA MISTURA

O início do processo de sinterização é a etapa em que ocorre a homogeneização e umidificação da mistura para que haja um aumento de permeabilidade no leito gerando uma redução do consumo de coque, um aumento da produtividade do processo de sinterização e aumentar a homogeneidade do sínter que será produzido (Honorato, 2005)

De acordo com Honorato (2005) “para desempenhar as funções de homogeneização da mistura e micro-pelotização das partículas através da adição de água, o misturador normalmente possui na parte interna, respectivamente, ressaltos salientes (200mm) em 40% do seu comprimento e ressaltos menores (30mm) na parte restante. A Figura 3 esquematiza um misturador”.

Figura 3: Representação de um misturador.



Fonte: (Honorato, 2005)

3.1.3 ZONAS DE SINTERIZAÇÃO

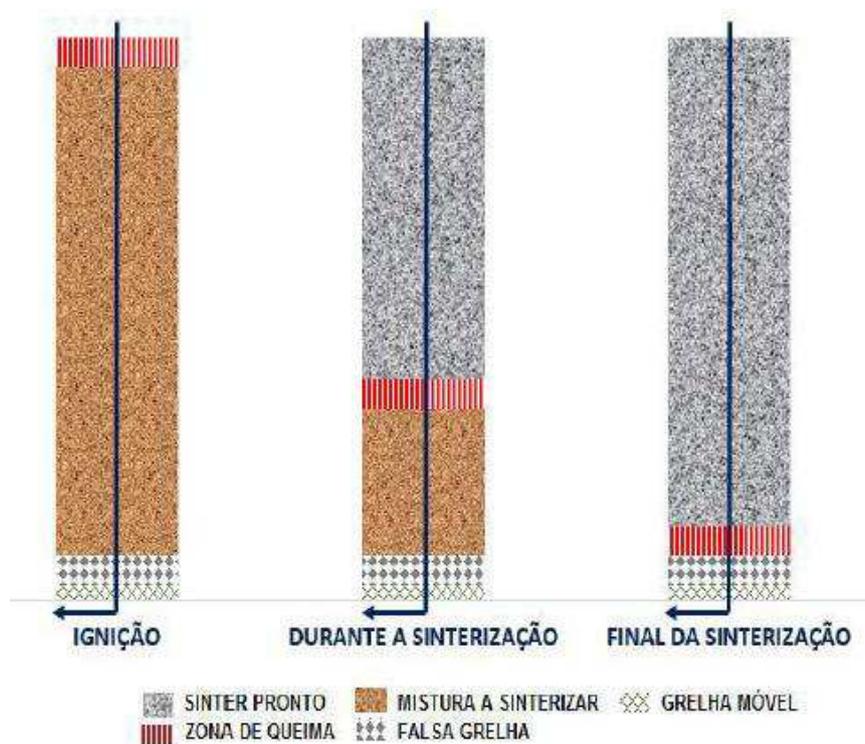
Com a ignição do coque na mistura pelo forno de ignição inicia-se o processo de sinterização da mistura crua. Há dois processos gerais que regem o processo de sinterização que são:

- **Processo Físico:** a transferência de calor através do ar que é succionado pelo sistema de exaustão. Ar é aquecido ao passar zona onde o combustível sólido está em combustão e transfere parte desse calor para a zona inferior do leito. Também há a condução do calor entre o leito da parte superior para a parte inferior (Duarte, 2016).
- **Processo Químico:** ocorre com a combustão do combustível sólido na que está contido na mistura que foi carregada na máquina de sinterização. A combustão do combustível produz calor criando uma zona de queima que irá prosseguindo através do leito iniciando a ignição do coque das camadas inferiores. De acordo com Honorato (2005) “a evolução dessa frente de queima é em função da reatividade, da qualidade de combustível e da umidade e composição química e granulométrica da mistura”.

A Figura 4 esquematiza a movimentação da frente de queima no leito de sinterização. Como mostrado na Figura 4 há a ignição da mistura na parte superior do leito. Devido a passagem de ar (representado pela seta) o calor da região superior do leito é transferido para as camadas inferiores pré-aquecendo a mistura, assim, abaixo da zona de combustão, os gases superaquecidos passam a fornecer calor para a mistura, que se aquece bruscamente da temperatura ambiente até mais de 1200°C (Honorato, 2005). Com o avanço da frente de queima o coque das regiões inferiores do leito entrará em combustão produzindo assim a energia necessária para que haja a sinterização dessa zona.

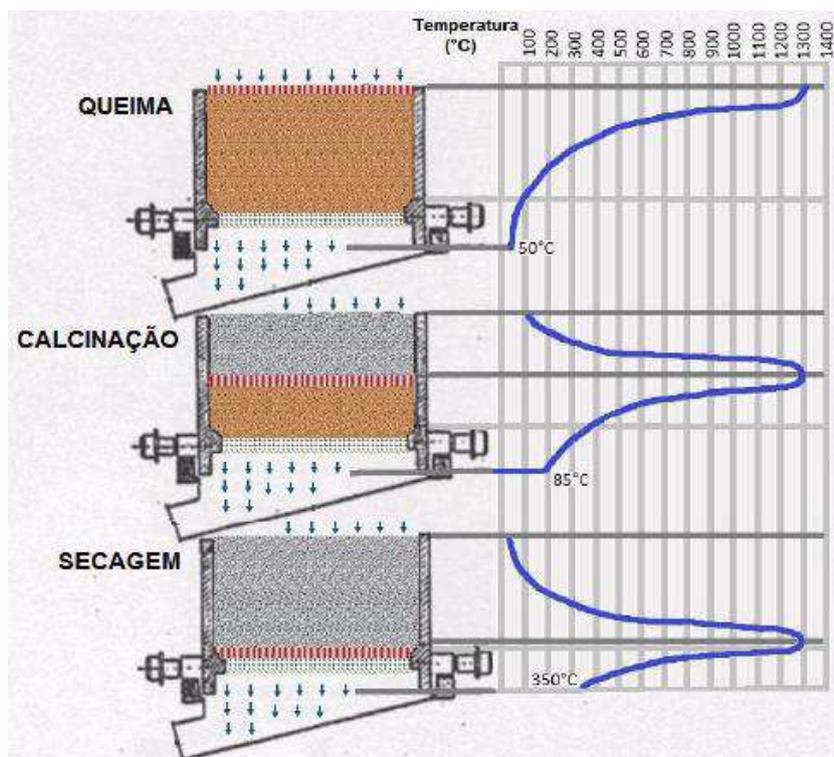
A Figura 5 mostra o aumento da temperatura do leito com o avanço da frente de queima e com a transferência do calor do ar aquecido para as regiões inferiores do leito. De acordo com Machado (2006) “a zona de combustão atinge uma temperatura próxima aos 1300 °C e o ar após a grelha móvel varia de 50 °C no início do processo, durante a queima até 350 °C na secagem”, como mostrado na Figura 5.

Figura 4: Representação do avanço da frente de queima em um leito de sinterização.



Fonte: (Machado, 2006)

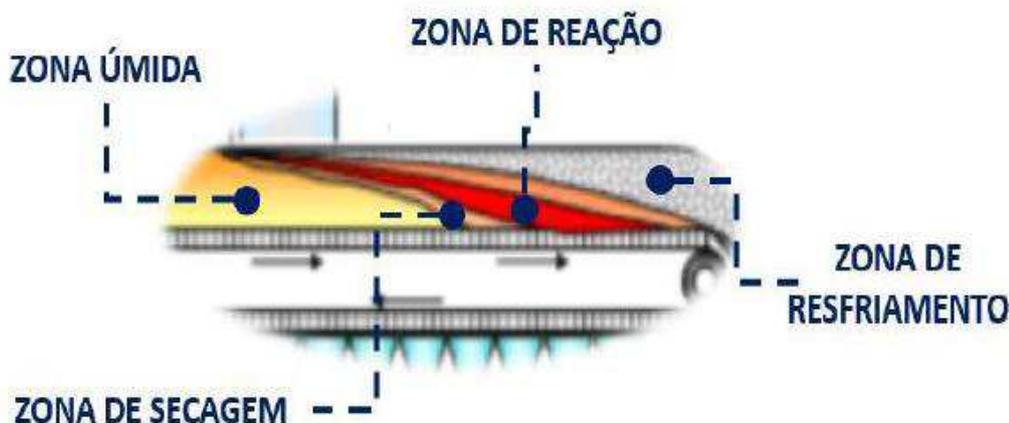
Figura 5: Representação do aumento da temperatura do leito de sinterização com o avanço da frente de queima e com a passagem do ar aquecido.



Fonte: (Machado, 2006)

Durante o processo de sinterização o leito da mistura pode ser dividido em zonas térmicas. A zona úmida se caracteriza por apresentar a mistura do sinter de forma crua, ou seja, da forma que é carregada na máquina de sinterização. Na zona de reação, também chamada de zona de combustão ou frente de queima, é a região onde está ocorrendo a combustão do combustível sólido. Acima da zona de combustão há a zona de resfriamento caracterizada pela massa de sinter já sinterizada pela passagem da zona de combustão e que está sofrendo um resfriamento primário. Por fim, logo a baixo da zona de combustão há a zona de secagem onde ocorre a evaporação da umidade da mistura devido a transferência do calor do ar aquecido que passa por essa região. A Figura 6 representa as zonas do processo de sinterização(Duarte, 2016).

Figura 6: Representação das zonas do processo de sinterização.



Fonte: (Duarte, 2016)

3.2 FATORES QUE INFLUENCIAM NA FORMAÇÃO DO SÍNTER

3.2.1 FORMAÇÃO DO SÍNTER METALÚRGICO

O sinter consiste em um aglomerado de várias fases minerais tais como hematita, magnetita, ferritas de cálcio e silicatos de cálcio de várias composições químicas e morfologias. Ferritas de cálcio geralmente contém alguma quantidade de sílica e alumina e são geralmente mencionadas como “*silicoferrites of calcium and aluminium*” ou SFCA. A unidade básica do sinter, que pode ser chamada de “*domain*”, consiste em uma partícula aglomerada originária do processo de micro-pelotização da mistura (Dawson, 1993).

Para facilitar o entendimento do processo de formação do sinter é importante distinguir as camadas nucleantes e aderentes presentes no sinter logo após o processo de micro-pelotização. Chama-se de camada aderente aquela constituída por finos de minério e os fundentes que são adicionados para compor a mistura. A porção nucleante é composta pelos núcleos de minério de ferro com maior granulometria que serão o núcleo onde a partícula da camada aderente ficará em contato.

Como mencionado no tópico 3.1.3 ocorrem fenômenos químicos e físicos durante o processo de sinterização. Segundo Honorato (2005) em cada zona de sinterização ocorre reações características de cada uma dessas regiões. Abaixo estão descritos os processos químicos e físicos presente em cada uma das zonas:

- Zona Úmida: nessa região ocorre a hidratação da cal que ocorre principalmente no misturador durante o processo de micro-pelotização e homogeneização da mistura;

- Zona de Secagem: nessa zona ocorre a evaporação da umidade da mistura e a desidratação do cal. Esses dois fenômenos são endotérmicos o que contribui para do nível térmico gás/mistura;
- Zona de Reação: é nessa zona que ocorrem as principais reações para a formação do sinter. A energia térmica dessa região vem principalmente da combustão do combustível sólido que está presente na mistura. A combustão do coque inicia-se a partir de 500 °C, elevando a temperatura entre 1250°C a 1400°C. Ocorre nessa zona a decomposição do calcário, reação de calcinação, que ocorre por volta de 800°C. Por fim, ocorre nessa região as reações de estado sólido que iram formar o sinter propriamente dito. Essas reações serão melhor detalhadas abaixo.

As reações entre as fases presentes nas matérias-primas do sinter iram começar a ocorrer a uma faixa de temperatura elevada, acima de 1000 °C (Dawson, 1993). De acordo com Dawson (1993) o processo de formação do sinter consiste nas seguintes etapas:

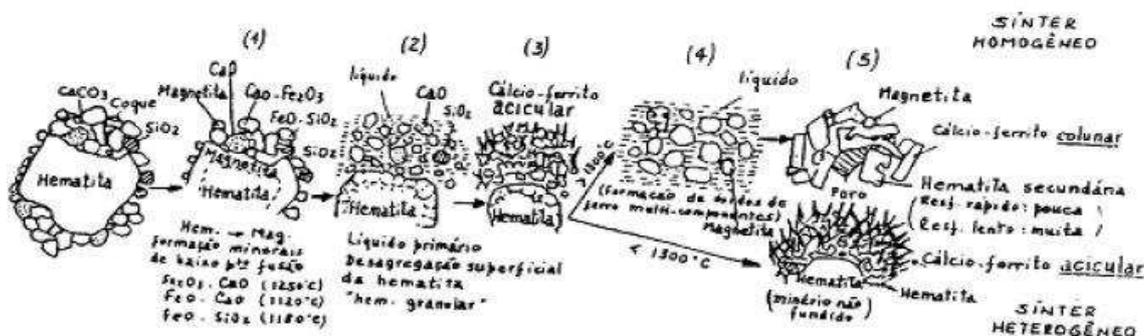
- a. Reações no estado sólido ocorrendo entre sólido-sólido e sólido-gás;
- b. fusão dos produtos da etapa (a) formando um líquido primário;
- c. dissolução dos sólidos no líquido primário formando assim um líquido secundário;
- d. cristalização das fases minerais presentes no líquido formado com o resfriamento e solidificação formando a estrutura do sinter.

Os autores Vieira e Pena (2008) detalham como é a sequência de formação do sinter metalúrgico. Essa sequência está descrita a seguir descrevendo as principais reações que ocorrem durante a formação do sinter. A Figura 7 mostra uma representação dos processos descritos abaixo:

- Por volta de 1100 °C partículas de hematita da camada aderente reagem com a CaO formando ferrita de cálcio. Próximo a 1200 °C inicia-se a formação de um líquido formado principalmente de Fe₂O₃ e CaO (1);
- O líquido formado passa a assimilar outros óxidos de ferro presente na camada aderente e também os seguintes óxidos SiO₂, Al₂O₃ e MgO. Nesse momento começa a desagregação superficial da partícula policristalinas do núcleo hematítico devido a penetração do líquido formado nos contornos de grão formando a “hematita granular” (2);

- Após a assimilação dos óxidos CaO e Al_2O_3 o líquido começa a reagir com Fe_2O_3 produzindo ferrita de cálcio acicular sólido, que possui a morfologia de agulhas;
- Caso a temperatura não supere os $1300\text{ }^\circ\text{C}$ haverá fusão resultando em um núcleo de hematita com suas bordas formadas hematita granular a região em torno do núcleo será formada por ferrita de cálcio acicular, essa estrutura é a estrutura heterogênea mostrada por (3) na Figura 9. Caso a temperatura supere os $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a hematita sofre fusão e ocorre a dissolução dos fundentes na hematita o que resulta em hematita secundária ou magnetita e uma escória líquida. Para temperaturas acima de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a estrutura formada é a homogênea ou colunar mostrado por (5) na Figura 9;
- No resfriamento de um sinter que teve sua temperatura de produção acima dos $1300\text{ }^\circ\text{C}$ formação de um ferrita de cálcio com aspecto colunar, originando a estrutura colunar, e também maior formação de hematita secundária. Essa estrutura apresenta maior suscetibilidade ao desgaste (aumento do RDI). Como já foi mencionado essa estrutura não é desejável para uma boa operação do alto-forno.

Figura 7: Sequência de formação do sinter metalúrgico.

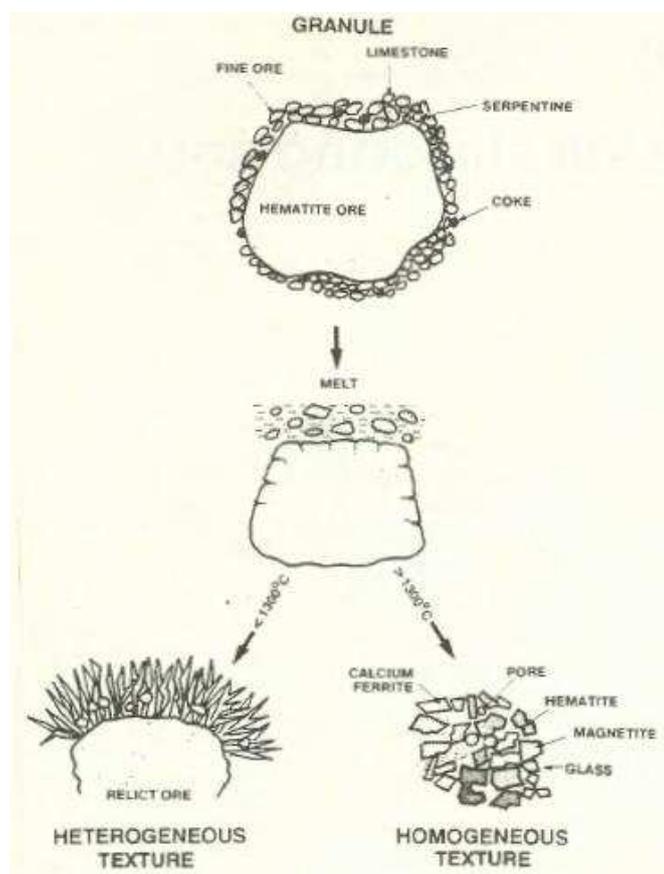


Fonte: (PADULA, 2008)

Existem duas microestruturas que podem se formar durante o processo de sinterização. A primeira consiste em uma estrutura homogênea que apresenta uma microestrutura colunar de aparência poligonal. A estrutura homogênea não é desejável, pois essa

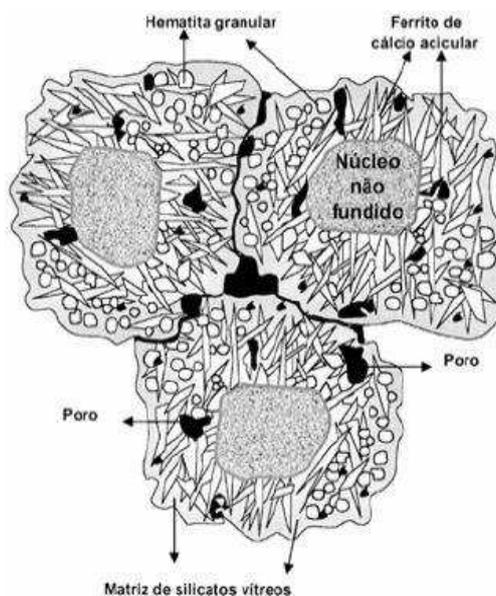
apresenta menor resistência mecânica e uma baixa redutibilidade durante o processo de redução do minério de ferro no alto-forno. A segunda estrutura que pode ser formada durante o processo de sinterização é a Heterogênea. Essa estrutura apresenta boas propriedades mecânicas e uma boa redutibilidade (Dawson, 1993). A Figura 8 representa o processo de formação dos dois tipos de morfologias presente no sinter de acordo com a temperatura de processo. A Figura 9 apresenta com mais detalhes a estrutura heterogênea do sinter.

Figura 8: Representação do processo de formação da microestrutura do sinter dependendo da temperatura de processo.



Fonte: (Dawson, 1993)

Figura 9: Estrutura heterogênea do sintermetalúrgico.



Fonte: (PADULA, 2008)

A formação de uma estrutura homogênea ou heterogênea está diretamente relacionado com a temperatura atingida pela mistura do sinter durante o processo de sinterização. Para temperaturas acima de 1300 °C há uma tendência de formação de uma estrutura homogênea. Para temperaturas abaixo de 1300 °C há uma tendência de formação de uma estrutura heterogênea (Dawson, 1993).

3.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SÍTER

A composição química da mistura que irá originar o sinter interfere diretamente nas propriedades metalúrgicas e estruturais desse insumo. Uma boa mistura deve gerar um sinter com uma estrutura estável, boas propriedades mecânicas, boa redutibilidade e que gere baixo volume de escória durante seu uso no alto-forno. Além de um volume baixo de escória esse subproduto deve conter viscosidade adequada, enquanto fundido, para um bom funcionamento do alto-forno. É desejável que o teor de ferro seja alto, a ganga do sinter seja baixa e a basicidade (CaO/SiO_2) esteja na faixa de 1,6 a 2,1. De acordo com Mochón (Mochón, 2003) a redutibilidade do sinter e a qualidade de suas propriedades melhoram com um sinter composto por maior nível de hematita do que magnetita e há uma melhora em sua estrutura com uma maior concentração de hematitas primárias do que hematitas secundárias.

A concentração de Fe_2O_3 é um importante parâmetro de controle para uma planta de sinterização. Quanto há uma composição de mistura fixa do minério de ferro a concentração de Fe_2O_3 pode fornecer uma indicação do consumo de coque (Loo, 1998).

Um aumento de 2% no teor de Fe_2O_3 no sínter indicou uma diminuição (melhora) do RDI em 8 pontos. No entanto, houve uma redução na redutibilidade do sínter. É importante encontrar uma concentração ótima de Fe_2O_3 para que haja uma melhora no RDI, porém não haja uma queda significativa da redutibilidade (Kumar, 1995).

A alumina (Al_2O_3) promove a formação do SFCA o que contribui para um aumento de resistência do sínter, porém o aumento do teor de alumina no sínter tende a piorar suas propriedades mecânicas. O aumento do teor de alumina tende a aumentar (piorar) o RDI (Mochón, 2003). No entanto há opiniões contrárias em relação ao teor de alumina e a sua influência nas propriedades mecânicas em ambiente redutor do sínter metalúrgico. Por exemplo, de acordo com Kumar (1995) um experimento mostrou que na utilização de um sínter com uma faixa de 10% a 10,5% de CaO, um pequeno aumento do teor de Al_2O_3 elevou o RDI em dois pontos, contrariando a o resultado encontrado por Mochón. A alumina aumenta a viscosidade do líquido primário que é formado no processo de sinterização, com isso há a formação de uma estrutura porosa e com esses poros conectados (Loo, 2003), o que melhora a permeabilidade dos gases no interior do alto-forno.

Assim como na resistência o parâmetro de qualidade RDI, a concentração de Alumina na mistura do sínter apresenta resultados divergentes quando se avalia a redutibilidade do sínter. A redutibilidade é determinada pelas fases mineralógicas presente no sínter e pela concentração e morfologias dos poros desse material. Em um estudo feito por (Umadevi, 2011) 65 Kg de uma mistura a ser sinterizada teve seu teor de Al_2O_3 aumentado de 2% para 5,5 % e, com isso, houve um aumento de RI de 58% para 64%. Porém de acordo com Lu e Homes (Lu, 2007) um aumento do teor de alumina teria um efeito negativo na formação do líquido primário no interior do alto-forno o que prejudicaria a permeabilidade dos gases no interior do forno diminuindo assim a redutibilidade do sínter. Outro fator negativo citado pelos autores é que um aumento do teor de alumina aumentaria o volume de escória do alto-forno.

O MgO é adicionado no sínter através da dosagem de dolomita ou dunito. Estudos feitos por Natal (Natal, 1995) o MgO também pode ser adicionado na forma de olivinas. O MgO tem uma função importante na propriedade de viscosidade e fluidez da escória de alto-forno. A escória de alto-forno é formada principalmente pela ganga do sínter em que há a formação de um sistema quaternário de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (Lu, 2007). O aumento do teor de MgO tende a piorar a resistência a frio do sínter medido pelos testes de Tumbler e Shatter. A explicação da redução de resistência a frio está relacionada

com a redução da fase ferrita de cálcio e a elevação de fases vítreas, que possuem baixa resistência. Porém com teores acima de 5% de MgO há uma melhora na resistência do sínter, devido à precipitação da olivina a partir da matriz vítrea (Natal, 1995). O MgO reduz a degradação sob redução (RDI) do sínter devido a um aumento de magnetita e diminuição de hematita formadas. O MgO tenta estabilizar a magnetita evitando sua oxidação para a hematita. A elevação do teor de MgO piora a redutibilidade do sínter devido a estabilização da magnetita e também promove (em um sínter básico) uma queda de produtividade da planta de sinterização devido ao aumento do tempo de sinterização e por uma maior quantidade de finos gerados (Natal, 1995).

A sílica, junto com o FeO e o CaO, compõe um líquido primário de baixo ponto de fusão. Inicialmente ocorre a formação de $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ a 1180 °C, depois a formação de $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ a 1205 °C e por fim $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ a 1223 °C. Um aumento da concentração de sílica e da basicidade dos finos aderentes faz com que o fundido primário tenha uma queda em sua temperatura de formação, o que favorece a reação de assimilação na interface líquido-sólido entre as partículas aderente e as nucleantes (Mochón, 2003).

O óxido de cálcio (CaO) forma, junto com os óxidos de ferro, compostos com baixo ponto de fusão que irão ser diretamente responsáveis pelas propriedades mecânicas do sínter formado. Os fundidos de CaO formado com outros óxidos determinam a microestrutura do sínter e também interferem nas interações entre as partículas aderentes e nucleantes (Debricat, 2004).

3.2.3 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA FORMAÇÃO DA FASE SFCA

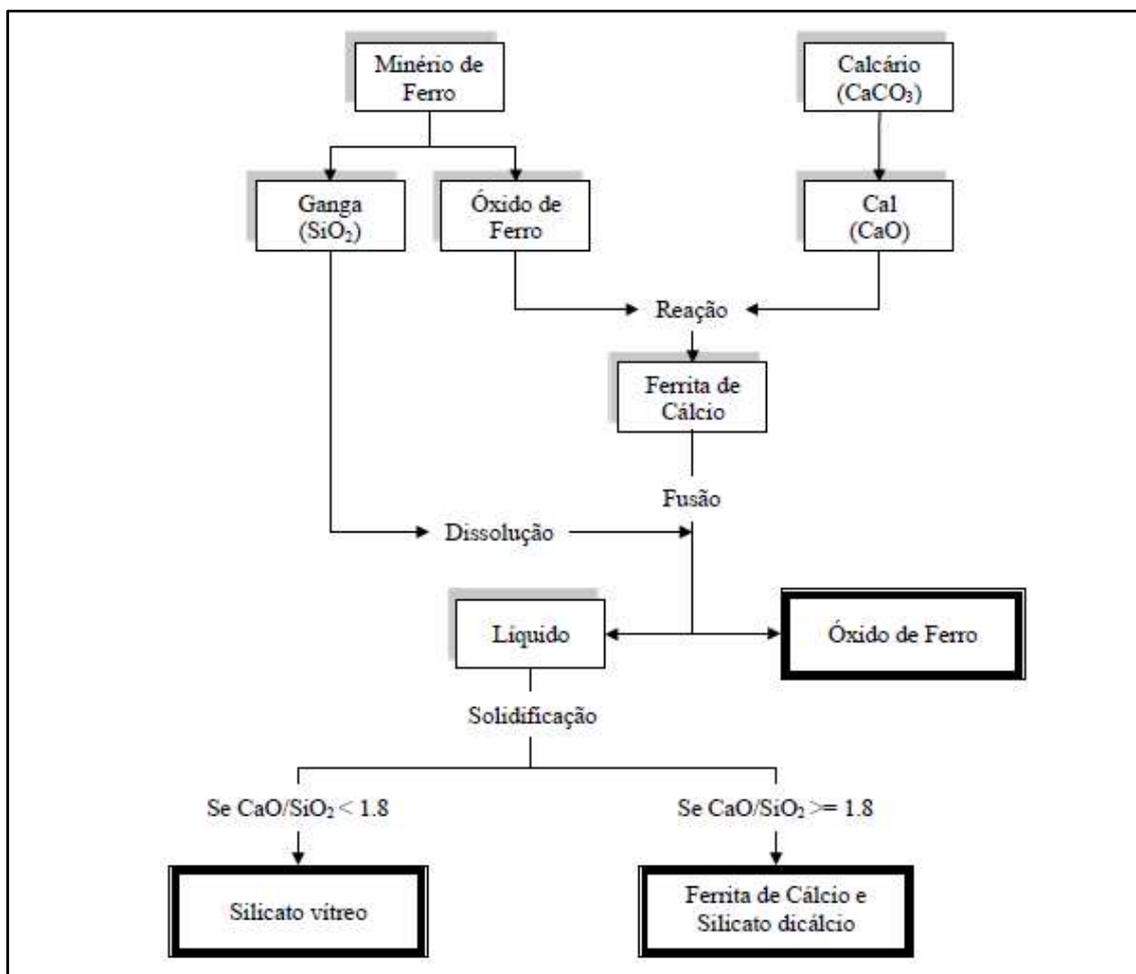
Entender os parâmetros que influenciam na formação da fase SFCA é importante para otimizar a presença desse constituinte no sínter. A presença dessa fase no sínter de acordo com (Dawson, 1993) melhora as propriedades de redução dessa matéria-prima. O processo de formação da fase SFCA é afetada por quatro fatores de acordo com (Lopes, 2012) que são: a concentração de Al_2O_3 , a concentração de MgO, a basicidade binária CaO/SiO_2 , temperatura de sinterização e taxa de resfriamento do sínter.

Referente a concentração de Al_2O_3 há um favorecimento na formação de SFCA quanto maior for a concentração de alumina. Assim quanto maior o teor de alumina presente na mistura que será sinterizada maior será a fração de SFCA presente no sínter. Como comentado no 3.1.5 o teor de alumina influencia nas propriedades mecânicas do sínter sobre redução, porém há opiniões contrárias na literatura se essa influência é positiva ou negativa.

A concentração de MgO tende a inibir a formação das redes líquidas de silicato durante o processo de sinterização. Assim a presença do MgO irá desfavorecer a formação da fase SFCA.

Um dos principais fatores que influenciam na formação do SFCA é a basicidade binária CaO/SiO_2 da mistura que será sinterizada. De acordo com (Dawson, 1993) há um grande favorecimento na formação desses silicatos quando a basicidade da mistura fica acima de 1,8. A Figura 10 esquematiza a influência da basicidade na formação da fase SFCA. Como mostrado nessa figura se a basicidade for inferior a 1,8 haverá uma tendência de formação de silicatos vítreos no qual sua presença no sinter reduz a qualidade das propriedades mecânicas desse material.

Figura 10: Influência da basicidade na formação da fase SFCA.



Fonte: Adotado de(Dawson, 1993)

O aumento da temperatura tende a reduzir a formação da fase SFCA, enquanto a taxas de resfriamentos lentas tende a aumentar a formação dessa fase. A Tabela 1 resume os parâmetros abordados nesse tópico.

Tabela 1: Fatores que influenciam na formação da fase de Ferrita de Cálcio.

Fator	Forma de SFCA
Maior teor de Al ₂ O ₃	Maior
Maior teor de MgO	Menor
Maior basicidade (CaO/SiO ₂)	Maior
Maior temperatura	Menor
Menor taxa de resfriamento	Maior

Fonte: (Lopes, 2012)

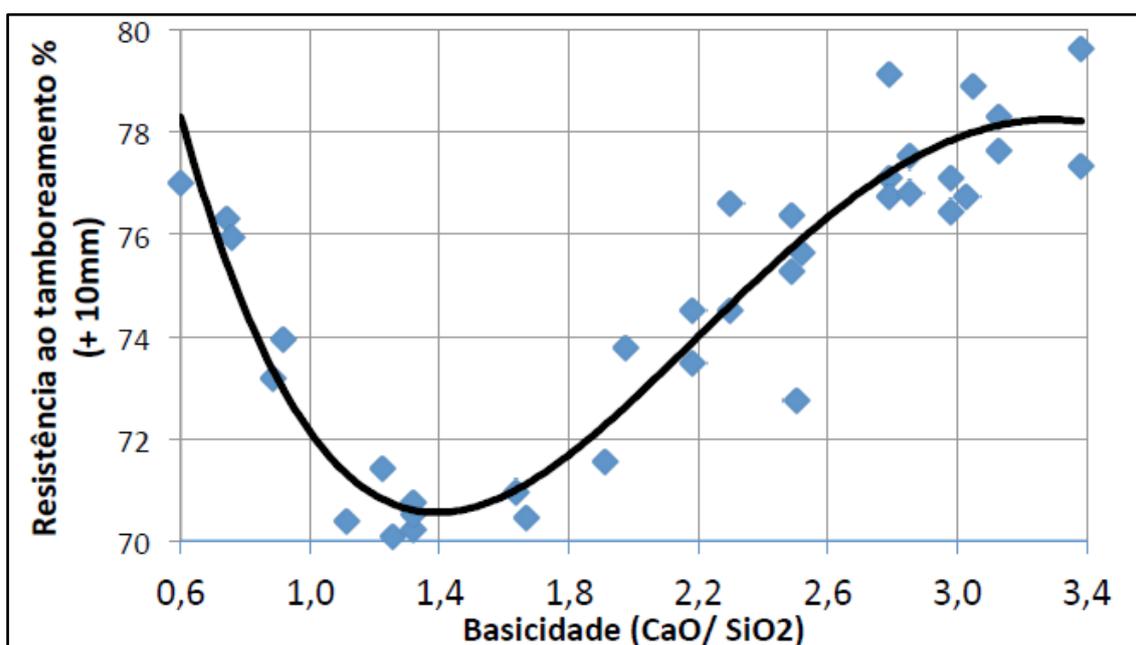
3.2.4 RESISTÊNCIA MECÂNICA A FRIO DO SÍNTER

De acordo com Dowson a resistência mecânica a frio do sinter metalúrgico depende da resistência mecânica individual de cada fase mineral que está contida no sinter final formado. Loo (Loo, 1998), estudou a resistência a fratura das principais fases minerais encontradas no sinter e pode construir a seguinte ordem de resistência mecânica a frio desses constituintes:

Hematita Primária > Hematita Secundária > Magnetita > SFCA > Fase Vítrea.

Um dos principais fatores que afetam a resistência mecânica a frio do sinter e a basicidade binária CaO/SiO₂. Fedorenko (FEDORENKO, 1970) estudou ocorre a variação dessa propriedade com a variação da basicidade da mistura entre valores de 0,6 a 3,4. Os resultados desse estudo mostraram que há uma acentuada queda na resistência mecânica do sinter com o aumento da basicidade até valores próximo a 1,4. Para basicidades maiores que 1,4 observa-se um aumento da resistência do sinter metalúrgico. A Figura 11 mostra os resultados encontrados por Fedorenko.

Figura 11: Influência da basicidade na resistência por tamboreamento do sinter.



Fonte: (FEDORENKO, 1970)

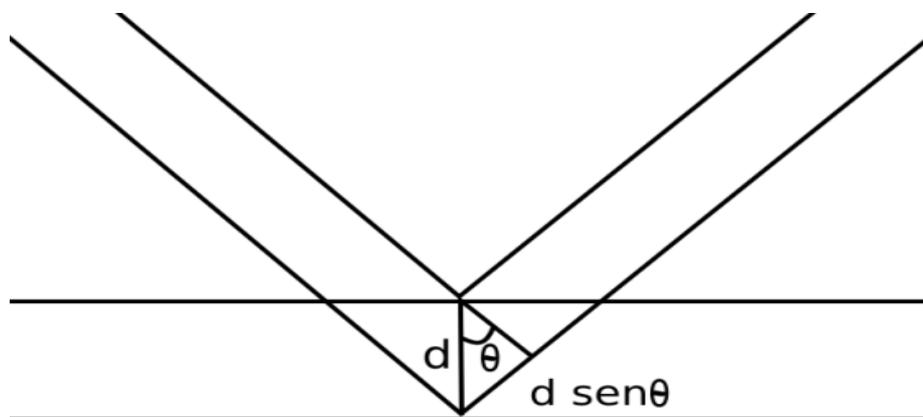
Outro parâmetro que influencia na resistência do sínter segundo Dawson (Dawson, 1993), é a concentração de MgO presente na mistura. De acordo com o autor quanto maior a fração de MgO na mistura há uma piora na resistência do sínter devido alterações mineralógicas do sínter.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raio-x é uma técnica utilizada para determinar a estrutura atômica de um material cristalino. Essa técnica se utiliza de ondas eletromagnéticas do comprimento de onda que compreende o espectro do raio-x que são incididas na amostra de estudo. O feixe incidente sofre difração produzindo interferências de ondas entre os feixes difratados. É através do padrão de difração dos feixes (ângulos de difração e intensidades) que será possível identificar a estrutura cristalina do material estudado.

O comportamento básico dos feixes difratados pode ser explicado pela Lei de Bragg. A Figura 12 mostra a geometria do processo de difração como visto pelos Bragg, pode-se observar que os raios refletidos em dois planos adjacentes têm uma certa diferença de caminho.

Figura 12: Difração de feixes incidentes em planos em dos planos cristalográficos.



Fonte: (CULLITY, 2001)

Desta forma, caso esta diferença seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda para que ocorra interferência construtiva, assim a lei de Bragg se é dada pela Equação 1, onde λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de espalhamento, conhecido como ângulo de Bragg (CULLITY, 2001).

Equação 1: Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Fonte: (CULLITY, 2001)

Aplicando a expressão da distância interplanar na Lei de Bragg é possível obter uma equação geral (Equação 2) para todos os sete sistemas cristalinos.

Equação 2: Equação geral para a distância interplanar.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma} \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2\alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2\gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta) \right\}$$

Fonte: (CULLITY, 2001)

Estas fornecem uma rotina para se determinar os índices de Miller das reflexões. Nesta expressão (h,k,l) são os índices de Miller, (α, β, γ) são os ângulos das arestas da célula e (a,b,c) são os comprimentos das arestas. Este procedimento, conhecido como indexação é o primeiro passo na resolução de estrutura (determinação da simetria do cristal) por difração de raios-X. Alguma informação extra é necessária para a determinação dos parâmetros de rede a partir desse método, por exemplo, se a estrutura for cúbica, a expressão da distância interplanar se torna muito simples e é possível deduzir os índices manualmente (CULLITY, 2001).

Os parâmetros de rede são basicamente o que se pode obter a partir das posições dos picos de difração. No entanto, muitas outras informações sobre a amostra podem ser obtidas a partir do difratograma, para isto é necessário estudar a forma dos picos e a sua intensidade relativa.

Para a determinação da intensidade dos picos de difração é necessário lembrar que são os elétrons quem espalham os raios-X, sendo os núcleos dos átomos do cristal praticamente não afetados por esta radiação, o oposto ocorre com a difração de nêutrons onde são os núcleos na rede que espalham os nêutrons incidentes. Sendo assim, é preciso conhecer como elétrons espalham os raios-X. A expressão da intensidade da

radiação espalhada pelo elétron livre, medida a uma determinada distância R é descrita pela Equação 3.

Equação 3: Intensidade da radiação espalhada por elétrons livres.

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Fonte: (CULLITY, 2001)

O termo mais à direita da Equação 3 é conhecido como fator de polarização e tem essa forma para uma radiação não polarizada, isto é, os valores médios das normas das componentes do campo elétrico têm o mesmo valor. A Equação 4 estabelece como os elétrons arranjados em um átomo espalham os feixes de raio-x. Esse espalhamento de forma coerente pelo átomo é expresso em termos do fator de espalhamento atômico que é definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada por um dado átomo pela amplitude da onda espalhada por um elétron livre.

Equação 4: Espalhamento do raio-x pelos elétrons.

$$df = \frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho dV}{e}$$

Fonte: (CULLITY, 2001)

Se a densidade eletrônica do átomo for suposta esfericamente simétrica, pode-se mostrar que o fator de espalhamento atômico é dado pela Equação 5.

Equação 5: Espalhamento para uma densidade atômica esfericamente simétrica.

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(r) \frac{\text{sen } kr}{kr} dr$$

Fonte: (CULLITY, 2001)

3.3.1 REFINAMENTO DE RIETVELD

O método de refinamento Rietveld é uma técnica desenvolvida pelo cientista holandês H. M. Rietveld, para a utilização na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. No método de Rietveld, o refinamento é feito pela aproximação por mínimos quadrados até que o melhor ajuste seja obtido entre o padrão de difração observado no equipamento e o calculado de acordo com as informações de um modelo que envolve estrutura cristalina, fatores instrumentais e características da amostra analisada até sua coincidência com o perfil medido experimentalmente.(Sasaki, s.d.)

De acordo com (Angélica, 2002) o uso do refinamento de Rietveld é possível fazer uma quantificação de fases confiável e precisa de minérios de ferro. Angélica aponta que o uso desse método é eficiente para controle de qualidade de minérios de ferro e o método apresentou uma boa precisão nos resultados encontrados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REUNIÕES DE ALINHAMENTO

Foram realizadas reuniões para que houvesse a definição do projeto. Essas reuniões foram feitas com a equipe de pesquisa de uma siderúrgica brasileira. O projeto foi sugerido como uma alternativa de avaliar o comportamento das matérias-primas utilizadas no processo de sinterização tendo com o objetivo de se buscar o ganho de conhecimento para possíveis melhorias no processo.

4.2 MATERIAIS DE TRABALHO

Nesse trabalho foram utilizados cinco materiais que foram: Minério A, Minério B, Areia A, Areia B e Calcário. Essas matérias-primas são utilizadas nas misturas que passam pelo processo de sinterização. O objetivo pela escolha desses compostos é justificado pelo fato que com elas é possível propor misturas que simulem as misturas utilizadas no processo de sinterização.

4.3 SEPARAÇÃO GRANULOMETRICA

Para a separação granulométrica das matérias-primas foram utilizadas um conjunto de peneiras com as seguintes aberturas de malha: 12,5 mm, 9,5 mm, 6,3 mm, 4,75 mm, 3,35 mm, 1,0 mm, 0,335 mm, 0,15 mm e 0,1 mm.

Após o processo de peneiramento foi feito a pesagem do material que ficou retido em cada malha. Com o peso retido em cada malha dividiu-se esses resultados pelo peso total que passou por esse processo encontrando assim a porcentagem relativas de cada granulometria das amostras analisadas.

A granulometria escolhida para compor as misturas foi de menor que 1 mm. O objetivo de escolher essa granulometria é devido ao fato de que as reações entre as matérias-primas serem mais presente na camada aderente da mistura, com isso, será mais fácil avaliar as reações que ocorrem entre os constituintes. Existe reações entre o nucleante e o aderente, porém esse trabalho irá focar nas reações que ocorrem nas partículas aderente do sinter.

4.4 TESTES DE ANÁLISES QUÍMICAS

Os testes de análises químicas foram realizados em um equipamento de fluorescência de raio-x quantitativo.

4.5 MISTURAS PROPOSTAS

Para esse trabalho foram propostas nove misturas com os materiais apresentados acima. Essas misturas visam simular situações hipotéticas para verificar a reatividade entre os compostos utilizados. A Tabela 2 mostra as misturas estudadas.

Tabela 2: Composição em massa das misturas estudadas.

Amostras	REF	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7	M 8
Minério A	61,8%	76%	90,9%	91,9%	92,9%	77,0%	90,5%	91,5%	93,2%
Minério B	26,2%	11,4%	-	-	-	10,5%	-	-	-
Areia A	-	1,3%	1,5%	1,5%	0,9%	-	-	-	-
Areia B	-	-	-	-	-	3,0%	3,3%	3,3%	2,1%
Calcário	12,1%	11,2%	7,6%	6,7%	6,2%	9,5%	6,2%	5,1%	4,7%

Fonte: Elaborado pelo Autor

A primeira mistura estudada consiste na mistura de referência (REF). Essa mistura é composta pelos dois minérios e calcário. A composição dessa mistura se aproxima das misturas utilizadas no processo industrial, assim essa mistura servirá como base de comparação para as demais misturas que foram feitas. As misturas M1 e M5 também são compostas pelos dois minérios utilizados nesse trabalho, porém o Minério B está em uma concentração menor do que comparada com sua concentração na mistura de referência. A principal diferença entre as misturas M1 e M5 é em relação a areia utilizada em sua composição, sendo que a mistura M1 utiliza a Areia A e a mistura M2 utiliza a Areia B. As misturas M2, M3 e M4 é composta apenas pelo Minério A, além da Areia A e Calcário. As misturas M6, M7 e M8 também apresenta apenas um minério, Minério A, em sua composição além da Areia B e Calcário.

4.6 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS.

Devido as dimensões do pastilhador, que foi utilizado na compactação das misturas, foi escolhido uma massa de 5 g para cada mistura. Cada matéria-prima foi pesada, separadamente, em uma balança de precisão e posteriormente misturadas e homogeneizadas com o auxílio de um gral e pistilo. Foi percebido que era necessário a adição de um aglomerante para que a mistura ficasse coesa, com isso, foi utilizado o aglomerante PVA, produto bastante utilizado na aglomeração de misturas em pó. Esse aglomerante possui baixo ponto de ebulição, logo o PVA não interferiu nas propriedades finais das pastilhas, visto que durante o aquecimento o PVA evaporou da mistura.

Após a homogeneização da mistura essa foi transferida para o pastilhador para o processo de compressão. A Figura 13 mostra o pastilhador utilizado nesse trabalho.

Esse pastilhador é formado por uma base, um corpo cilíndrico com um furo passante de 15 mm de diâmetro e um pistão.

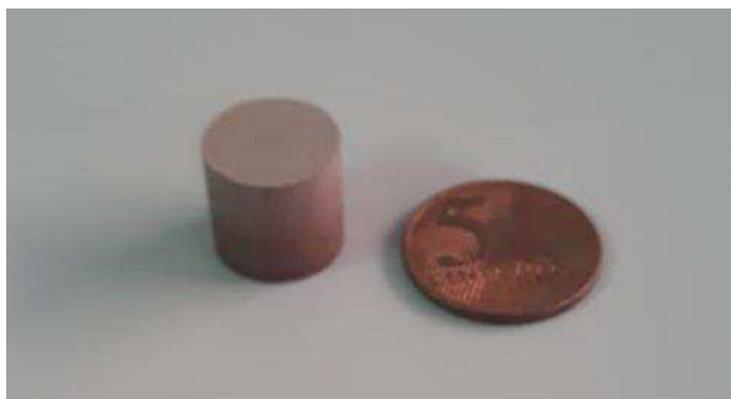
Figura 13: Pastilhador.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A prensagem foi feita em uma prensa hidráulica na qual foi utilizado uma carga de duas toneladas durante cinco minutos. Após a aplicação da carga e o decorrer do tempo estabelecido as pastilhas estavam prontas e eram retiradas do pastilhador com cuidado para que não houvesse a quebra da amostra. A Figura 14 mostra a forma de uma pastilha após o processo de prensagem.

Figura 14: Forma da pastilha após o processo de prensagem.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Foi produzido dois grupos de pastilhas. O primeiro grupo consiste nas pastilhas feitas com cada matéria-prima de forma isolada. Para esse grupo foram confeccionadas três amostras de cada material para cada temperatura ensaiada totalizado 45 amostras, vistos que as pastilhas foram submetidas a três temperaturas diferentes (1250 °C, 1300 °C e 1350 °C).

O segundo grupo consiste nas pastilhas feitas seguindo as misturas propostas. Nesse grupo também foram confeccionadas três amostras para cada mistura e para cada temperatura, porém para o ensaio de aquecimento desse segundo grupo foi realizado em duas temperaturas, 1250 °C e 1300 °C, totalizando assim 54 amostras produzidas.

4.7 PLANEJAMENTO DE AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS

Após a produção das pastilhas houve o processo de sinterização. As pastilhas feitas com as matérias-primas isoladas foram aquecidas nas temperaturas de 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C. Para as pastilhas feitas a partir das misturas propostas as temperaturas ensaiadas foram 1250 °C e 1300 °C, pois foi percebido que na temperatura de 1350 °C houve a fusão total de algumas matérias-primas.

Além da fusão total de algumas matérias-primas, o que poderia danificar o refratário do forno com um possível contato do líquido com o interior do forno, Dawson (1993) afirma que acima de 1300 °C o líquido formado com os constituintes da camada aderente, partículas com granulometria abaixo de 1,5 mm, começa a penetrar nos contornos de grãos da hematita contida na partícula nucleante. Essa penetração acaba por formar uma estrutura de morfologia colunar que apresenta propriedades de mecânicas indesejáveis para o sinter.

Para o aquecimento das pastilhas dentro dos fornos foi seguido um procedimento térmico. A fase inicial desse procedimento consiste no aquecimento das pastilhas até uma temperatura de 350 °C e a permanência nessa temperatura por 30 minutos. Essa primeira fase tem como objetivo de evaporar o aglomerante e a umidade de uma forma que não haja o estofamento das pastilhas. A segunda fase consistiu no aquecimento da temperatura de 350 °C até as temperaturas de trabalho. Os corpos de provas ficaram na temperatura de trabalho por 30 min. A fase final consistiu no resfriamento das pastilhas dentro do forno. Devido a temperatura elevada não foi possível realizar a remoção dos corpos de provas do interior do forno após o tempo decorrido de 30 min na temperatura de trabalho, pois caso isso fosse feito correria o risco de provocar danos ao equipamento.

4.8 ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Os ensaios de compressão foram realizados no equipamento Emic 100 kN. Foi escolhido o procedimento Compressão Circular-LEM que é específico para corpos cilíndricos. Para o uso desse procedimento é necessário informar para o *software* do

equipamento o diâmetro e a altura do corpo de prova que será ensaiado. A velocidade de compressão do pistão é de 2 mm/min e a velocidade de retorno é 5 mm/min.

Os ensaios de compressão foram feitos nas pastilhas após o processo de aquecimento, com exceção das amostras individuais de calcário, pois essa não apresentou resistência mecânica necessária para esse experimento, visto que se fragmentava com muita facilidade. Assim foram ensaiadas as pastilhas compostas pelas matérias-primas individuais do Minério A, Minério B, Areia A e Areia B confeccionadas nas temperaturas de 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C. Também foram ensaiadas as amostras compostas pelas nove misturas mostradas na tabela 1 para as temperaturas de 1250 ° e 1300 °C. Para cada tipo de pastilha foram ensaiados dois corpos de provas.

4.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E REFINAMENTO DE RIETVELD

Para a realização dos ensaios de difração de Raios-X foi destruída uma pastilha de cada matéria-prima e cada mistura ensaiadas nas temperaturas de trabalho. A granulometria das amostras foi reduzida com o auxílio de um gral e um pistilo, visto que é preciso obter um pó fino e homogêneo para o ensaio de Raios-X. Com o ensaio de Raios-X é possível obter dados que levarão a quantificação de fase dos materiais analisados.

As análises foram realizadas no difratômetro de raios-X, *Panalytical X'Pert Pro MPD* de geometria Bragg-Brentano do Laboratório de Raios-X do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, (UFC). Os padrão de difração de raios-X serão obtidos no intervalo de 2θ e passo de 0,3 e $\lambda(\text{Co})=1,789\text{\AA}$.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras e o refinamento de Rietveld foram realizadas com a utilização do software *X'Pert High Score Plus* e do catálogo *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

5 RESULTADOS E DISCURSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS E GRANULOMETRIA

As Tabelas 3 e 4 mostram a análise química das frações granulométricas maiores que 1 mm e das frações granulométricas menores que 1 mm, respectivamente. Essas análises foram feitas utilizando fluorescência de raio-x.

Tabela 3: Análise química das matérias-primas com granulometria acima de 1 mm.

Amostra	Perda por Calcinação	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	SiO ₂	T-Fe	Fe ₂ O ₃
MINÉRIO A	2.330%	1.410%	0.004%	0.130%	0.041%	0.007%	2.900%	63.770%	91.173%
MINÉRIO B	1.210%	0.800%	0.021%	0.077%	0.043%	0.004%	12.010%	59.880%	85.612%
AREIA A	1.620%	1.430%	0.660%	0.091%	0.009%	0.000%	81.980%	0.290%	0.415%

AREIA B	0.000%	10.500%	39.029%	7.500%	0.013%	0.340%	39.439%	0.550%	0.786%
CALCÁRIO	42.680%	0.350%	50.910%	1.380%	0.000%	0.006%	1.450%	0.630%	0.901%

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 4: Análise química das matérias-primas com granulometria abaixo de 1 mm.

Amostra	Perda por Calcinação	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	SiO ₂	T-Fe	Fe ₂ O ₃
MINÉRIO A	2.500%	1.560%	0.110%	0.087%	0.042%	0.007%	2.390%	62.770%	89.744%
MINÉRIO B	1.260%	0.650%	0.015%	0.064%	0.043%	0.002%	9.090%	60.270%	86.169%
AREIA A	1.250%	1.610%	0.360%	0.110%	0.012%	0.000%	92.739%	0.290%	0.415%
AREIA B	0.000%	10.480%	39.020%	7.490%	0.014%	0.250%	39.669%	0.550%	0.786%
CALCÁRIO	42.189%	0.510%	49.430%	1.820%	0.000%	0.006%	2.310%	0.670%	0.958%

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Pela a análise das Tabelas 2 e 3 é possível notar que o Minério A apresenta maior teor de ferro do que o Minério B. Outro dado relevante que é possível extrair é que a concentração de SiO₂ do Minério B é de 12,01%, o que é bem superior do que o teor de sílica do Minério A. A Areia A apresenta composição química típica de uma área comum com um alto teor de sílica. A Areia B é escória de alto-forno que está sendo utilizada nesse estudo como uma alternativa para reciclagem desse subproduto. A Areia B, escória de alto-forno, apresenta composição química bastante diversa sendo os óxidos mais presente sendo CaO e SiO₂, mas também contém quantidades significativas de MgO, Al₂O₃e Enxofre. Por fim, o Calcário apresenta uma grande perda por calcinação (42,68%) devido a decomposição do CaCO₃ em CaO mais CO₂.

A Tabela 5 mostra os resultados encontrados na distribuição granulométrica das matérias-primas.

Tabela 5: Distribuição granulométrica das matérias-primas.

Amostra	12.5 mm	9.5 mm	6.3 mm	4.75 mm	3.35 mm	1 mm	0.71 mm	0.355 mm	0.15 mm	0.1 mm
MINÉRIO A	2	2.1	9.6	9.5	11.5	24.36	4.2	10.3	15.23	10.8
MINÉRIO B	3.1	4.7	8	4.6	8.8	26.35	10.5	18.1	9.97	5.4
AREIA 1	0	0	0.1	0.1	0.3	4.79	6.8	56	25.86	5.8
AREIA 2	0	0	0.1	0.1	0.8	45.41	20.2	26.6	4.36	2.1
CALCÁRIO	0	0.1	0.1	4.3	20.9	44.27	7.1	11.9	6.7	4.1

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como é possível observar todos os materiais utilizados apresentam mais de 50% da massa das amostras abaixo da malha de 1 mm. Isso indica que a fração de granulométrica do trabalho consiste na fração aderente do processo de sinterização.

Outro ponto importante a ser observado são as Tabelas 2 e 3 onde é possível perceber que praticamente não há variações em relação a composição química das matérias-primas nas faixas granulométricas apresentadas.

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MISTURAS ESTUDADAS.

As composições químicas das misturas são conseguidas realizando um balanço de massa utilizando a composição química de cada amostra individual e suas frações mássicas para cada mistura. Os valores que foram utilizados são das misturas antes do processo de aquecimento, ou seja, é necessário levar em consideração os valores por perda por calcinação de cada matéria-prima, assim a composição química de cada mistura encontrada consiste nos valores antes do processo de sinterização.

Para facilitar a avaliação da composição química das misturas de estudo essas serão organizadas em três grupos diferentes. O primeiro grupo consiste nas misturas que utilizam os dois tipos de minérios em sua composição que é a mistura de referência e as misturas M2 e M5. O segundo grupo consiste nas misturas que apresentam apenas o Minério A como constituinte metálico e utilizam a Areia A em sua composição (misturas M2, M3 e M4). Por fim, o terceiro grupo consiste que também é constituída apenas pelo Minério A, porém são compostas pelo Areia B em sua constituição (misturas M6, M7 e M8). As Tabelas 6, 7 e 8 mostram as composições químicas das misturas, respectivamente.

Tabela 6: Composição química das misturas que utilizam os dois tipos de minérios para sua composição.

Misturas	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	SiO ₂	T-Fe	Fe ₂ O ₃
REF	1.331%	6.735%	0.324%	0.041%	0.006%	4.604%	60.822%	86.959%
M1	1.488%	6.352%	0.313%	0.042%	0.007%	3.515%	61.749%	88.283%
M5	1.802%	6.572%	0.520%	0.041%	0.015%	4.642%	60.437%	86.408%

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 7: Composição química das misturas que utilizam Minério A, Areia A e Calcário em sua composição.

Misturas	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	SiO ₂	T-Fe	Fe ₂ O ₃
M2	1.627%	4.244%	0.241%	0.042%	0.007%	4.109%	62.760%	89.729%
M3	1.632%	3.738%	0.223%	0.042%	0.007%	4.092%	63.135%	90.266%
M4	1.634%	3.463%	0.213%	0.043%	0.008%	3.494%	63.751%	91.147%

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 8: Composição química das misturas que utilizam Minério A, Areia B e Calcário em sua composição.

Misturas	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	SiO ₂	T-Fe	Fe ₂ O ₃
M6	1.952%	4.857%	0.479%	0.042%	0.016%	3.945%	62.046%	88.709%
M7	1.956%	4.250%	0.456%	0.042%	0.016%	3.929%	62.495%	89.351%
M8	1.842%	3.520%	0.351%	0.043%	0.013%	3.438%	63.504%	90.793%

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Analisando a Tabela 6 é possível perceber que o teor de Al₂O₃ aumenta da mistura de referência até a mistura M5. Esse aumento é um reflexo direto do uso e das concentrações das matérias-primas. O aumento de Al₂O₃ da mistura M1 é justificado pelo aumento da concentração do Minério A, que possui um teor desse óxido, na fração menor que 1mm, bastante superior se comparado com o Minério B (Minério A – 1.560 % e Minério B – 0.650%). Para a mistura M5 esse aumento é ainda maior, pois aqui além do aumento de concentração é utilizada a Areia B que possui altas concentrações de alumina (10,48%). O uso da Areia B também impacta no aumento significativo do MgO e do Enxofre, visto que as concentrações desses dois compostos nessa matéria-prima são muito superiores se comparados com as demais matérias-primas. De acordo com (Mochón, 2003) o aumento da concentração de Al₂O₃ tende a aumentar (piorar) a resistência mecânica a quente (RDI) do sinter. O aumento da concentração de Enxofre também não é benéfico quando se pensa no processo de redução do sinter no alto-forno, visto que isso poderá provocar um aumento da concentração desse elemento no ferro gusa.

Na Tabela 7 as misturas M2, M3 e M4 são bastantes semelhantes entre si quando comparado a composição química. As principais variações são observadas devido a redução da concentração de CaO da mistura M2 até a mistura M4 devido à redução na dosagem desse óxido nas respectivas misturas e também de o aumento da concentração do teor de ferro da mistura M2 para a M4 devido ao aumento da concentração do teor de Minério A. Se comparado os resultados dessas três misturas com a mistura de referência observa-se um aumento do teor de Al₂O₃ justificado pelo aumento da concentração do Minério A. Como visto anteriormente esse minério apresenta uma maior concentração de alumina se comparado com o Minério B.

Por fim, a Tabela 8 mostra as misturas que utilizam a Areia B em sua composição. Nessas misturas fica evidente o impacto do uso da Areia B na composição dessas misturas percebido diretamente sobre a Al₂O₃, o MgO e o enxofre. Como discutido

anteriormente o aumento do teor de alumina e de enxofre não é desejável para um sinter.

5.3 FASES PRESENTES NAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram caracterizadas com difração de raio-x para avaliação das fases presentes. Não foi possível conseguir resultados satisfatórios para as amostras de Areia A e B, pois essas apresentaram-se com grande parcela de materiais amorfos impossibilitando assim a identificação de suas fases. O calcário não foi submetido aos ensaios de difração de raio-x. Assim apenas com os dois minérios que foi possível se obter resultados satisfatórios.

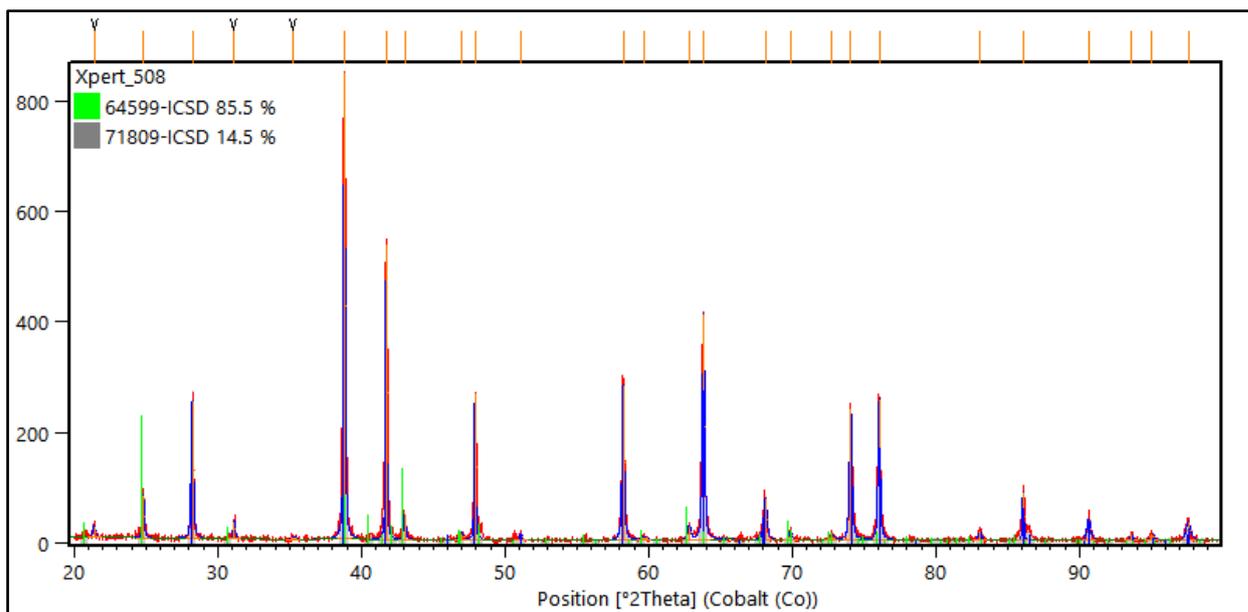
A Tabela 9 mostra as fases presentes no Minério A, as frações de cada fase presente e o banco o código das fichas utilizadas para identificar as fases. A Figura 15 mostra os picos de difração de raio-x e os picos resultantes do refinamento de Rietveld realizado no software HighScore Plus. No canto superior esquerdo da Figura 15 é possível observar as frações mássicas das fases encontradas sendo 64599-ICSD correspondendo a fase Fe_2O_3 (Hematita) e 71809-ICSD correspondendo a fase $\text{FeO}(\text{OH})$ (Goetita). Ambas as fases foram refinadas através das fixas encontradas no banco de dados da ICDD.

Tabela 9: Constituição e fração das fases presente no Minério A e código das fichas utilizadas.& - ICDD

Componente	Formula Química	Fração	Fichas Utilizadas
Óxido de Ferro (Hematita)	Fe_2O_3	85,5%	01-079-0007 ^{&}
Goetita	$\text{FeO}(\text{OH})$	14,5%	01-081-0463 ^{&}

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 15: Gráfico de difração de raio-x com o refinamento de Rietveld realizado pelo Software HighScore Plus.



Fonte: HighScore Plus.

A Tabela 10 mostra as fases presentes no Minério B. Para esse material não houve tempo suficiente para realizar a quantificação das fases. Esse minério também apresenta a fase Hematita, porém não apresenta a fase Goetita que está presente no Minério A. Como mostrados nas Tabelas 3 o Minério B apresenta um teor de SiO_2 consideravelmente alto (9,09%) o que justifica a presença da Sílica em como uma de suas fases encontradas pela difração de raio-x. Outra fase que também está presente nessa matéria-prima é o Silicato de Magnésio Hidratado.

Tabela 10: Constituição das fases presentes no Minério B e códigos das fichas utilizadas. & - ICDD

Componente	Formula Química	Fração	Base de dados
Óxido de Ferro (Hematita)	Fe_2O_3	-	01-072-0469 ^{&}
Sílica	SiO_2	-	01-079-1906 ^{&}
Silicato de Magnésio Hidratado	$\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	00-041-0486 ^{&}

Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.4 RESULTADOS DO AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS

O primeiro ensaio realizado nas pastilhas após o processo de prensagem foi o aquecimento das pastilhas compostas com as matérias-primas de forma isoladas.

A Figura 16 mostra a disposição das pastilhas sobre o refratário que foi levado ao forno junto com as amostras.

Figura 16: Posição das pastilhas de cada material sobre o refratário.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

As Figuras 17, 18 e 19 mostram o resultado do aquecimento das pastilhas para as temperaturas 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C.

Figura 17: Pastilhas aquecidas na temperatura de 1250 °C.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 18: Pastilhas aquecidas na temperatura de 1300 °C.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 19: Pastilhas aquecidas na temperatura de 1300 °C.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Observando as Figuras 17, 18 e 19 é possível realizar algumas considerações.

- Na temperatura de 1250 °C houve uma pequena fusão da Areia 2, apontada pela fusão da base das pastilhas que ficaram coladas ao refratário. Nessa temperatura os demais materiais não fundiram.

- Na temperatura de 1300 °C houve fusão parcial da Areia 2 não sendo possível remove-la do refratário. A matéria formada após a fusão desse composto apresentou um aspecto vítreo. Os demais materiais não fundiram.
- Na temperatura de 1350 °C houve a fusão total da Areia 2 e uma fusão parcial do Calcário. A matéria formada na fusão da Areia 2 apresentou um aspecto vítreo como já tinha sido observado na temperatura de 1300 °C. Os demais materiais não fundiram.

Como discutido anteriormente as pastilhas compostas com as misturas das matérias-primas foram aquecidas somente nas temperaturas de 1250 °C e 1300 °C, pois o aquecimento na temperatura de 1350 °C apresentava risco de danificar o forno devido uma possível fusão das pastilhas e também devido ao fato que para temperaturas de 1300 °C contribuiu para formar uma morfologia colunar, ou homogênea, contribuindo para perda de qualidade do produto formado. Nas temperaturas de 1250 °C e 1300 °C não foi observado derretimento das pastilhas feita através das misturas.

Ao final do processo de aquecimento, e posterior resfriamento, todas as pastilhas apresentaram uma homogeneidade visual. As pastilhas também não apresentaram poros indicando que a prensagem das pastilhas e a evaporação do aglomerante foram eficientes.

5.5 FASES PRESENTES NAS MISTURAS SINTERIZADAS.

Após o processo de sinterização das pastilhas foi realizada a destruição de uma pastilha de cada mistura para cada temperatura de trabalho para os ensaios no Difratorômetro de Raio-X. Para tornar a avaliação dos resultados, esses serão apresentados de acordo os tipos de matérias-primas que foram utilizadas para compor as amostras, assim como visto nas Tabelas 6, 7 e 8.

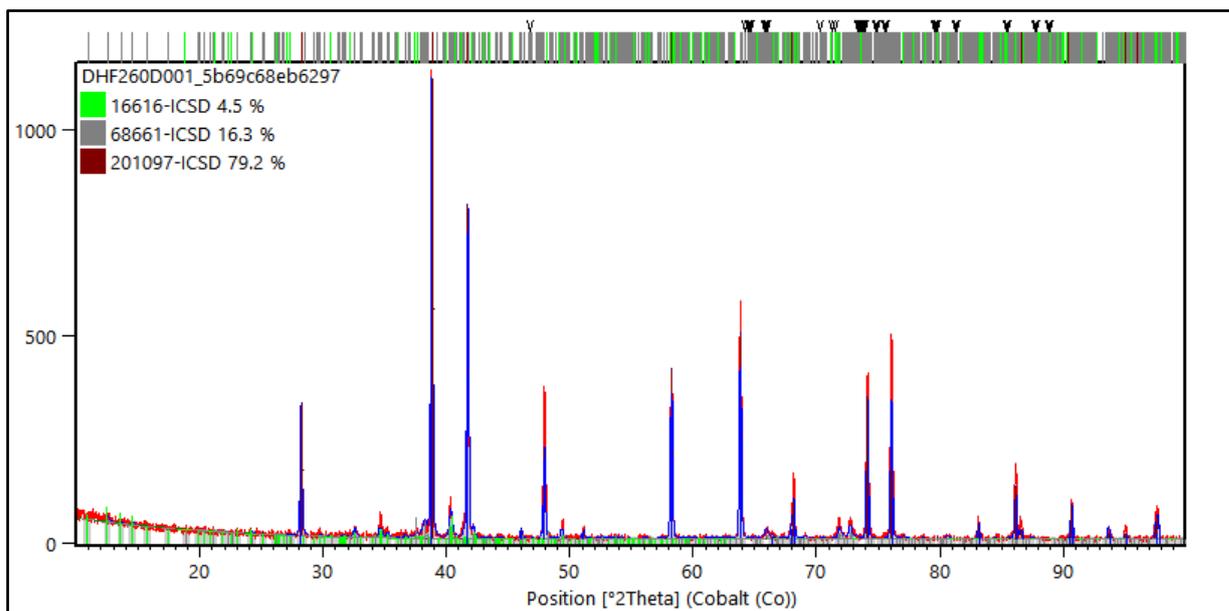
A Tabela 11 mostra as frações das fases encontradas após o refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos com as difrações de raio-x para a mistura de referência (REF), a mistura M1 e a mistura M5 para as temperaturas de 1250 °C e 1300 °C. As Figuras 20, 21, 22 e 23, 24 e 25 mostram os difratogramas gerados para as misturas REF, M1 e M5 junto com o refinamento de Rietveld realizado no *software HighScore Plus*, em que 201097-ICSD é a fase Fe_2O_3 , 68661-ICSD é a fase SFCA e 16616-ICSD é a fase Ca_2SiO_4 .

Tabela 11: Fases presentes nas misturas de referência, M1 e M5 para as temperaturas de 1250°C e 1300 °C.

Fases	REF		M1		M5	
	1250 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C
Fe₂O₃	79.2%	80.9%	74.5%	88.2%	72.3%	70.5%
SFCA	16.3%	14.2%	24.4%	9.6%	26.8%	28.2%
Ca₂SiO₄	4.5%	4.9%	1.0%	2.2%	0.9%	1.3%

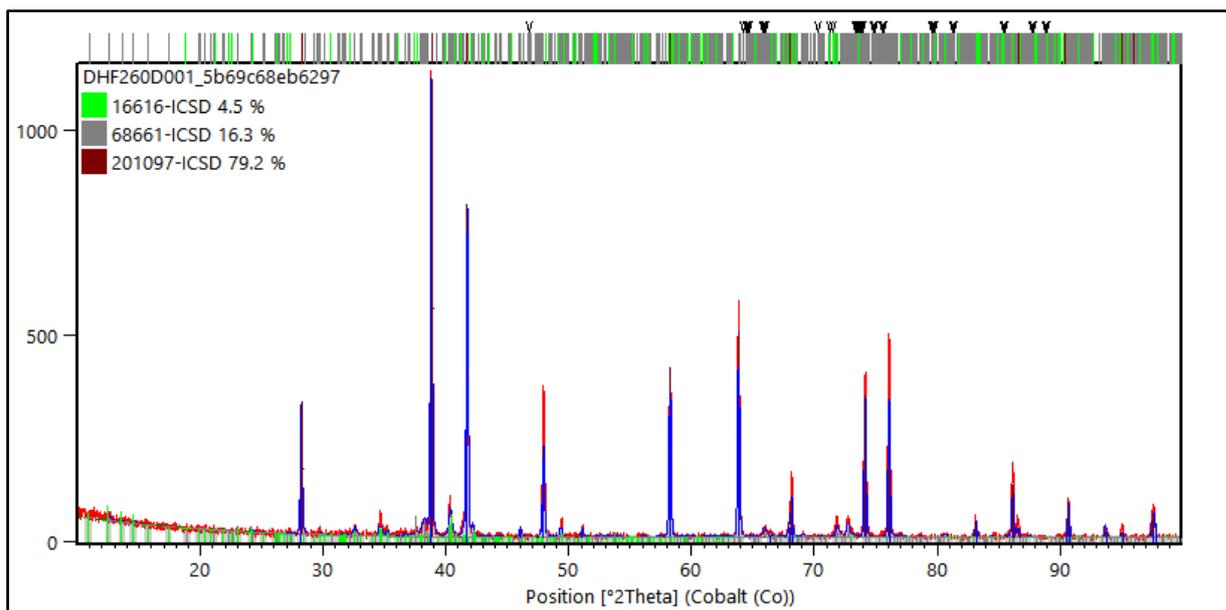
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 20: Difratoograma da amostra REF na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



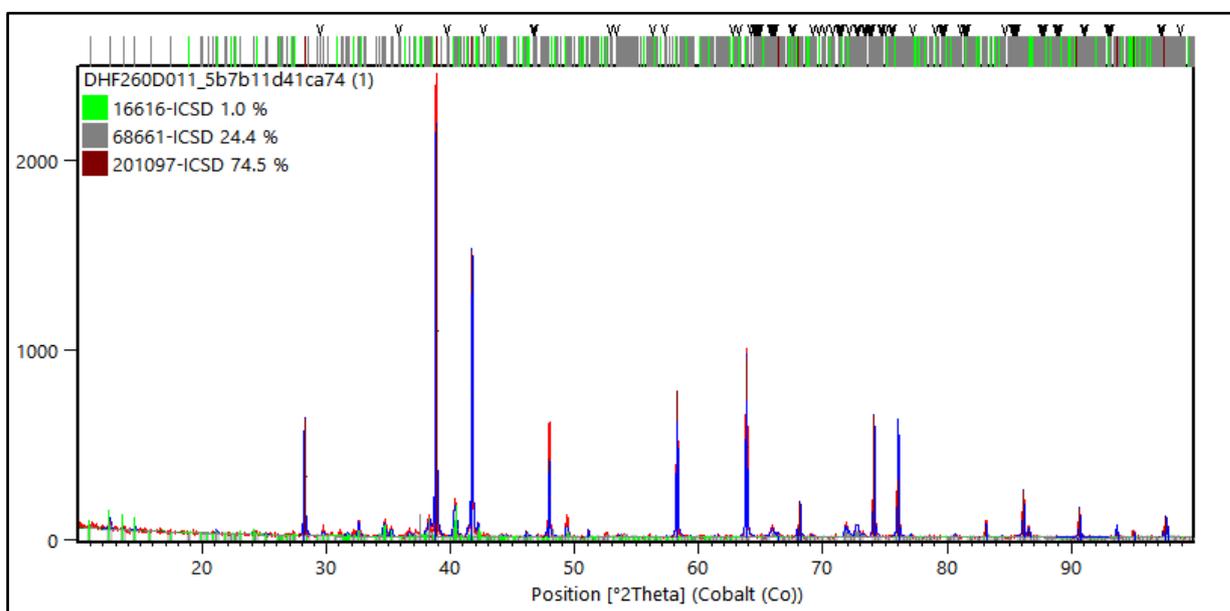
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 21: Difratograma da amostra REF na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 22: Difratograma da amostra M1 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 23: Difratoograma da amostra M1 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.

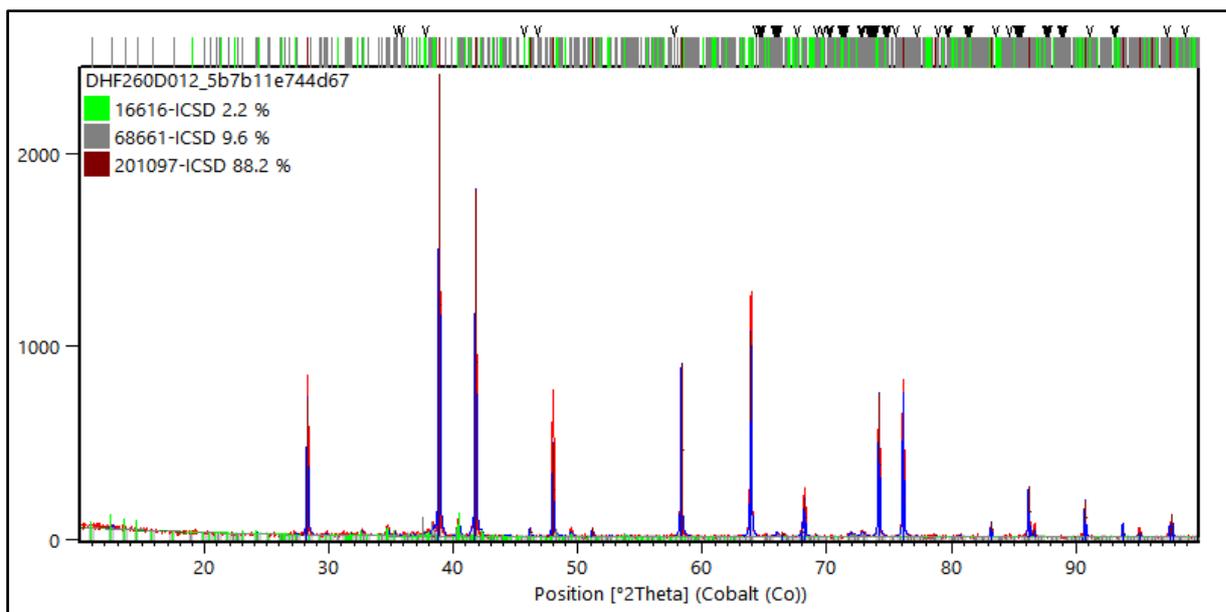
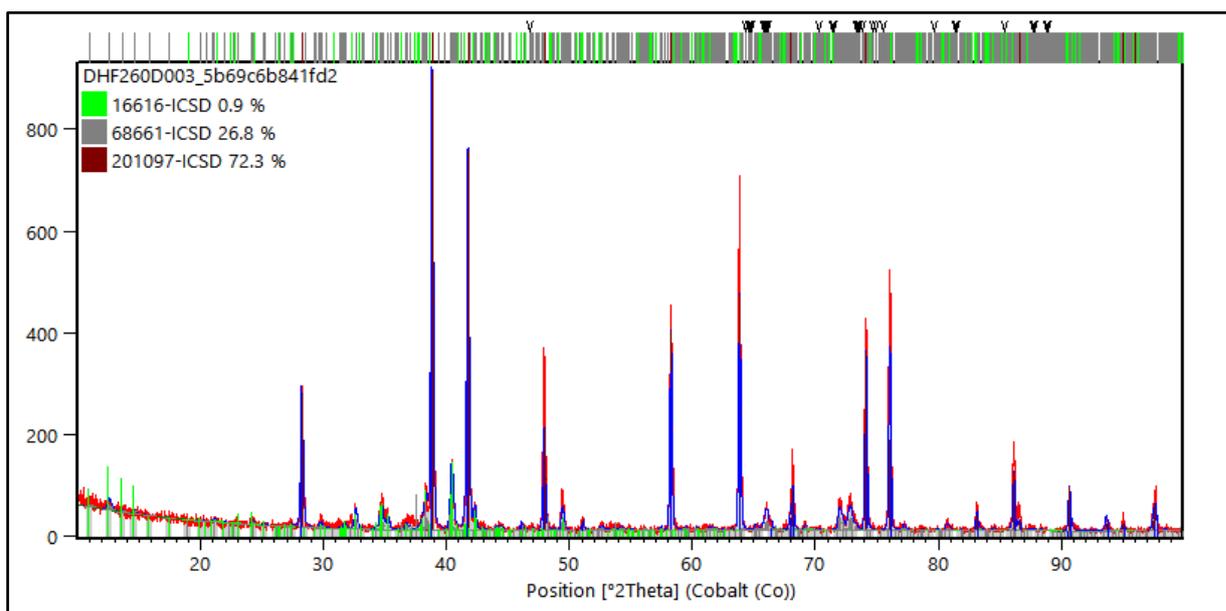
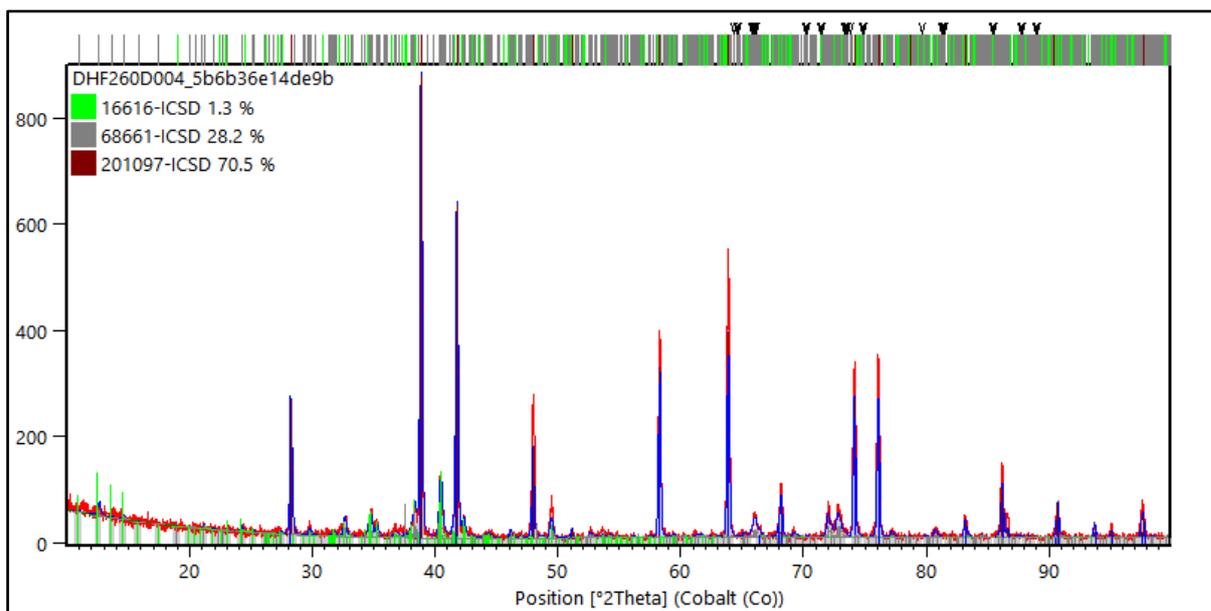


Figura 24: Difratoograma da amostra M5 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 25: Difratoograma da amostra M5 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como visto na Tabela 11 e nas Figuras 20, 21, 22 e 23, 24 e 25 após o refinamento de Rietveld realizado pode-se encontrar as fases Fe_2O_3 , SFCA e Ca_2SiO_4 . Essas fases estão presentes em todas as amostras, porém em proporções diferentes de acordo com as amostras e com a temperatura de aquecimento utilizada.

Em relação a formação da fase SFCA é possível perceber que as amostras M1 e M5 formaram na temperatura de 1250 °C uma fração de SFCA muito superior se comparado a fração formada na mistura de referência. Isso pode ter ocorrido por três fatores. O primeiro consiste na maior concentração de Al_2O_3 nessas misturas, como mostrado na Tabela 6. As amostras M1 e M5 possuem 1,488% e 1,802% de alumina contra 1,331% da amostra REF. De acordo com (Dawson, 1993) quando maior for a concentração de alumina na mistura do sínter maior será a formação de SFCA. O segundo fator consiste na maior formação da fase Ca_2SiO_4 apresenta na mistura de REF (4,5%) o que reduziu a fração da fase SFCA nessa mistura, visto que a participação do Silicato de Cálcio nas misturas M1 e M5 são de apenas 1,0 % e 0,9% na temperatura de 1250 °C, respectivamente. O terceiro fator consiste na basicidade binária CaO/SiO_2 das misturas. De acordo com (Dawson, 1993) há um favorecimento na formação da fase SFCA quando a basicidade é igual ou superior à 1,8. Isso explica a maior formação da fase SFCA para a amostra M1, visto que a sua basicidade fica em 1,8, porém para a mistura M5 a basicidade é de 1,43 o que não justificaria essa amostra ter apresentado a maior

formação de SFCA, logo a justificativa para essa amostra seria a sua maior concentração de alumina.

Na temperatura de 1300° é possível perceber um pequeno aumento em todas as amostras da participação da fase Ca_2SiO_4 . Para a fase SFCA há uma pequena redução na amostra de referência e uma grande redução na amostra M1, porém na amostra M5 houve um aumento da concentração dessa fase para essa temperatura. De acordo com (Lopes, 2012) quanto maior a temperatura de sinterização das misturas menor será a formação de SFCA o que explica a redução dessa fase nas amostras REF e M1. A afirmação de Lopes vai contra ao observado na amostra M5, porém o aumento de SFCA com o aumento da temperatura de sinterização só será encontrado novamente nas misturas M2 e M7, como será mostrado nas Tabelas 12 e 13, logo para a grande maioria das amostras analisadas há de fato uma redução do SFCA com a temperatura, vindo ao encontro ao relatado na literatura.

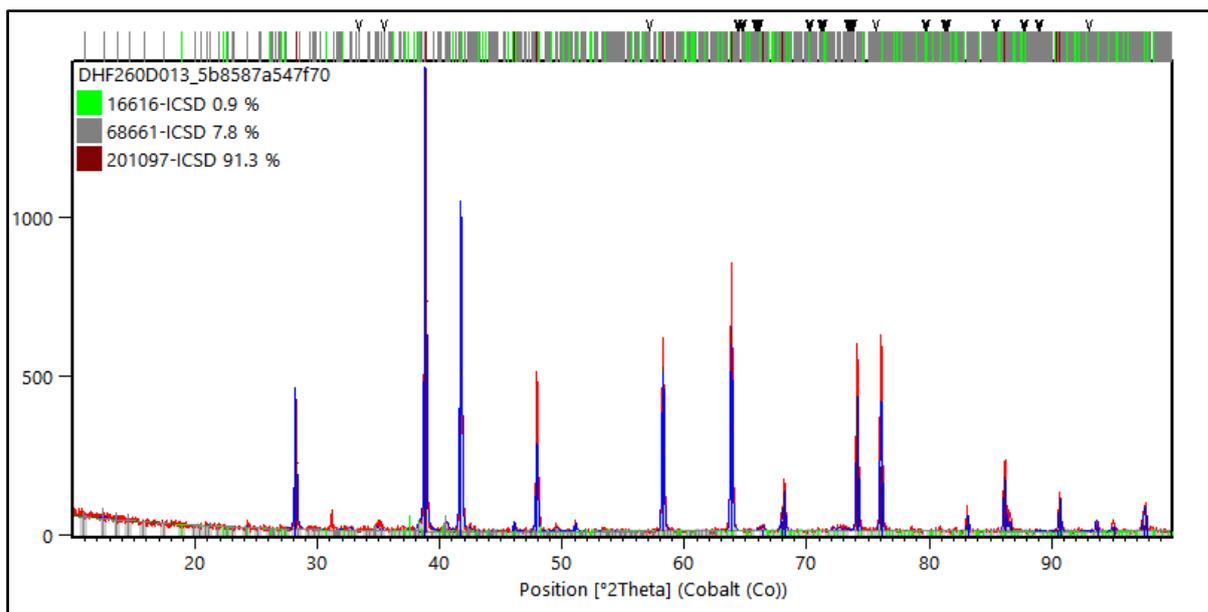
A Tabela 12 mostra as frações das fases encontradas após o refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos com as difrações de raio-x para a mistura M2, a mistura M3 e a mistura M4 para as temperaturas de 1250 °C e 1300 °C. As Figuras 26, 27 e 28, 29 e 30 mostram os difratogramas gerados para as misturas M2, M3 e M4 junto com o refinamento de Rietveld realizado no *software HighScore Plus*, em que 201097-ICSD é a fase Fe_2O_3 , 68661-ICSD é a fase SFCA e 16616-ICSD é a fase Ca_2SiO_4 .

Tabela 12: Fases presentes nas misturas M2, M3 e M4 para as temperaturas de 1250°C e 1300 °C.

Fases	M2		M3		M4	
	1250 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C
Fe₂O₃	91.3%	88.4%	95.1%	98.6%	93.7%	98.4%
SFCA	7.8%	10.7%	4.3%	0.9%	5.6%	0.8%
Ca₂SiO₄	0.9%	0.9%	0.6%	0.5%	0.7%	0.9%

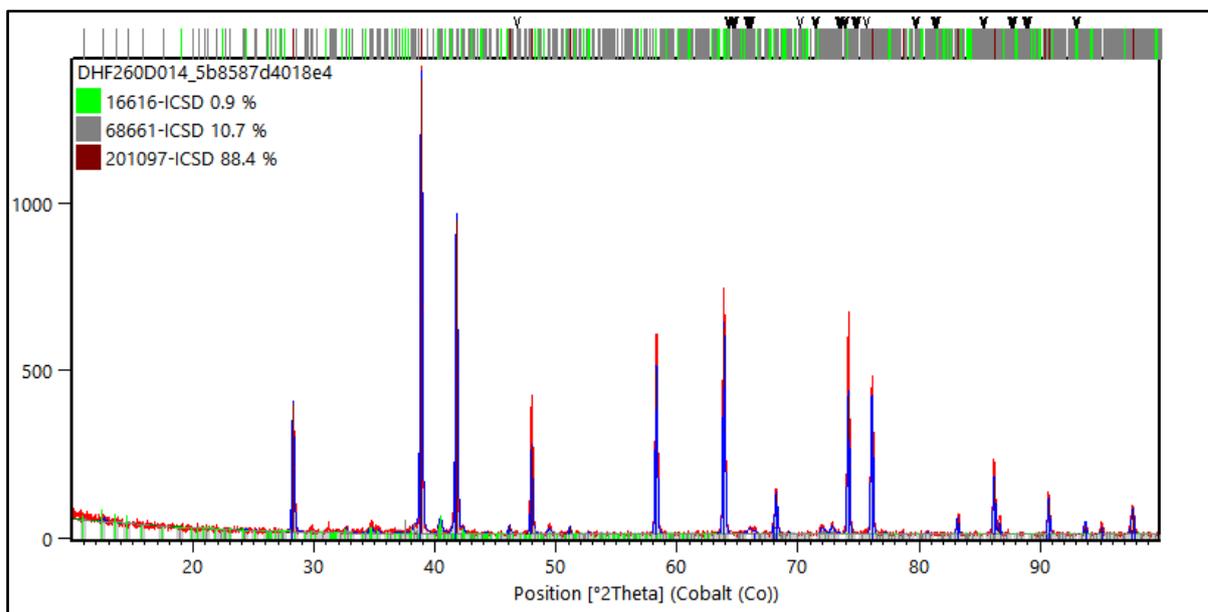
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 26: Difratoograma da amostra M2 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



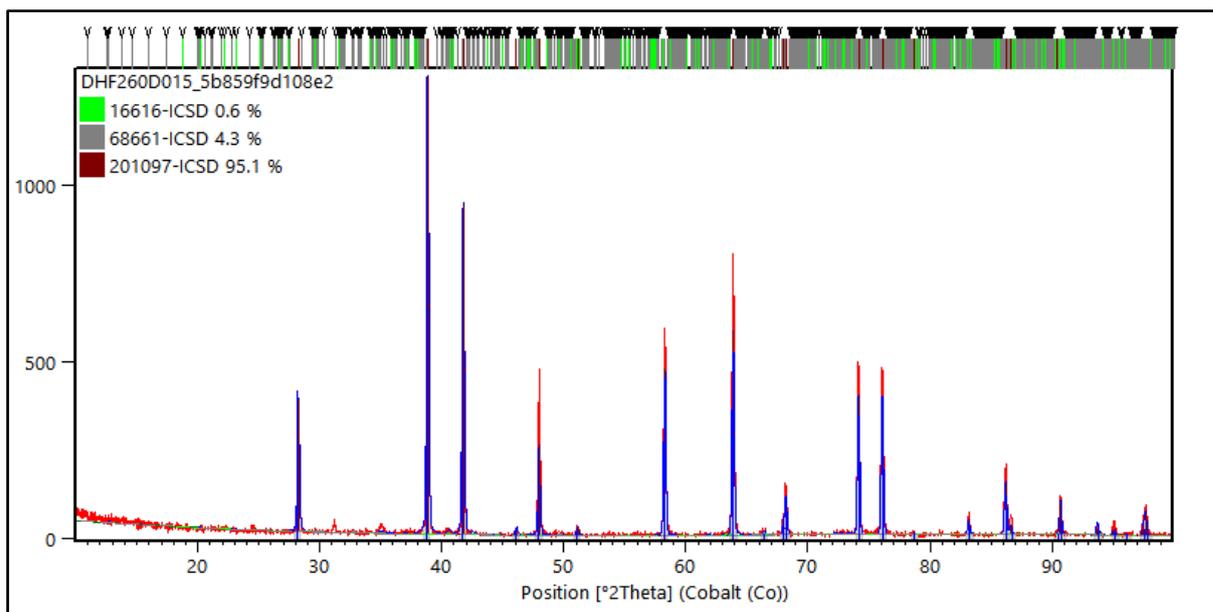
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 27: Difratoograma da amostra M2 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



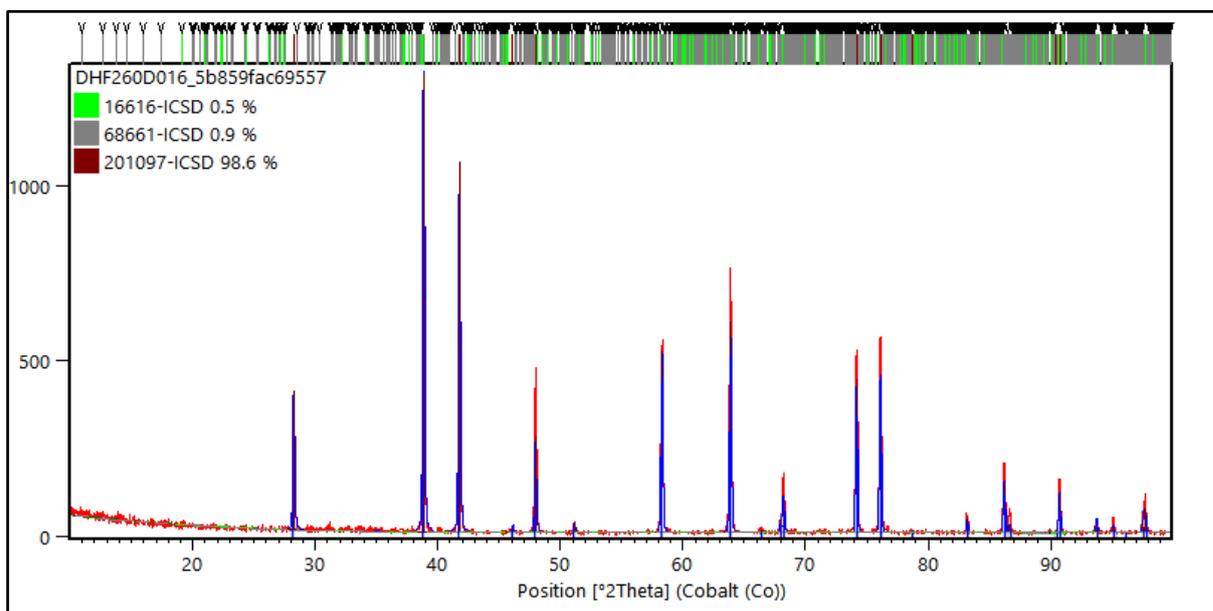
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 28: Difratoograma da amostra M3 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



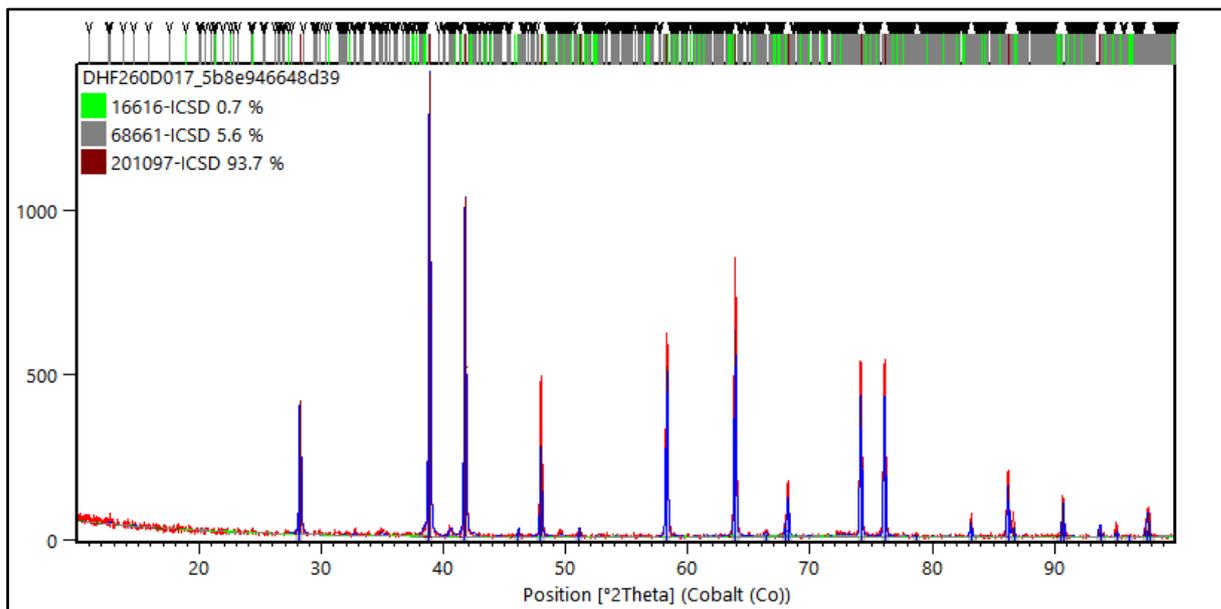
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 29: Difratoograma da amostra M3 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 30: Difratoograma da amostra M4 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

O refinamento de Rietveld das amostras M2, M3 e M4 mostrou que elas também apresentam as mesmas fases presentes na amostra de referência. A concentração da fase Ca_2SiO_4 nas três amostras é baixa se comparado com concentração da amostra de referência nas duas tuas temperaturas de sinterização estudadas. É provável que a concentração de silicato de cálcio esteja relacionada com a concentração de CaO presente na mistura, pois essa fase teve sua maior formação na amostra de referência que possuía a maior concentração de CaO de todas as misturas estudadas nesse trabalho. Comparado com as misturas de referência, M1 e M5 com as misturas M2, M3 e M4 percebe-se houve uma menor formação da fase SFCA na temperatura de 1250 °C. Essa baixa formação pode ser explicada pelo valor baixo da basicidade das amostras M2, M4 e M5 que foram 1.03, 0.91, e 0.99, respectivamente. Para a temperatura de 1300 °C há um abaixamento considerável da fase SFCA nas amostras M3 e M4, porém para a amostra M2 houve uma alta da concentração dessa fase. Na temperatura de 1300 °C há praticamente a presença da fase Fe_2O_3 nas amostras M3 e M4, visto que as parcelas das demais fases são muito baixas. Como mencionado anteriormente, o aumento da temperatura provoca uma redução na formação na formação da fase SFCA.

A Tabela 13 mostra as frações das fases encontradas após o refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos com as difrações de raio-x para a mistura M6, a mistura M7 e a mistura M8 para as temperaturas de 1250 °C e 1300 °C. As Figuras 31, 32, 33 e 34, 35 e

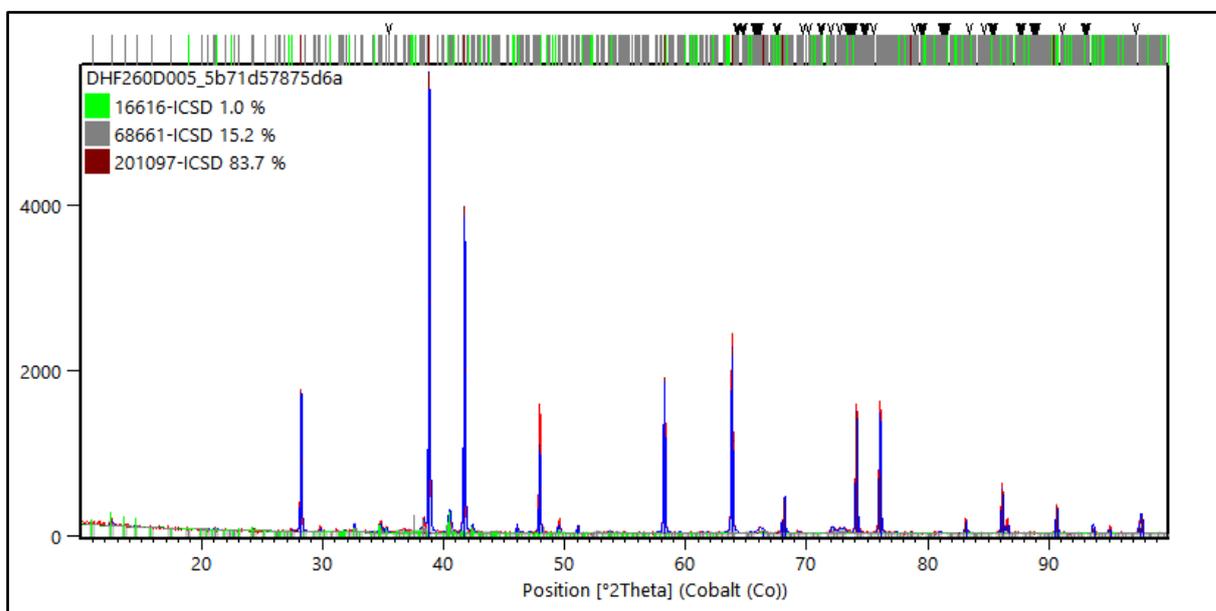
36 mostram os difratogramas gerados para as misturas M6, M7 e M8 junto com o refinamento de Rietveld realizado no *software HighScore Plus*, em que 201097-ICSD é a fase Fe_2O_3 , 68661-ICSD é a fase SFCA e 16616-ICSD é a fase Ca_2SiO_4 .

Tabela 13: Fases presentes nas misturas M6, M7 e M8 para as temperaturas de 1250°C e 1300 °C.

Fases	M6		M7		M8	
	1250 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C
Fe2O3	83.7%	86.6%	83.1%	82.6%	94.4%	96.7%
SFCA	15.2%	12.2%	16.0%	16.4%	4.9%	2.6%
Ca2SiO4	1.0%	1.2%	0.9%	1.0%	0.7%	0.8%

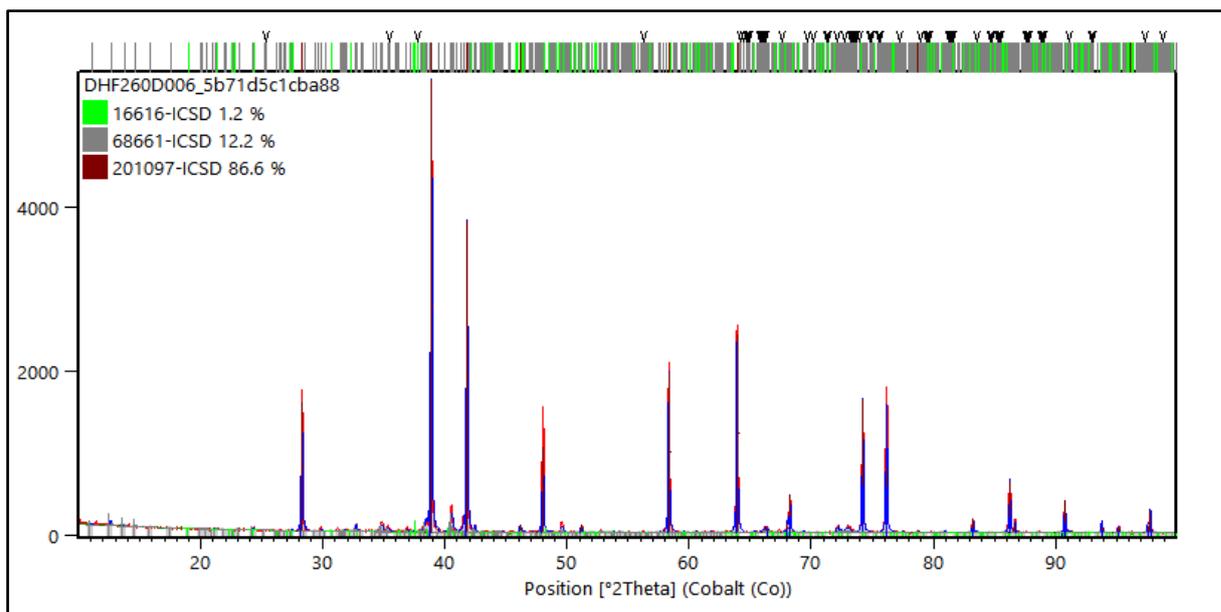
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 31: Difratograma da amostra M6 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



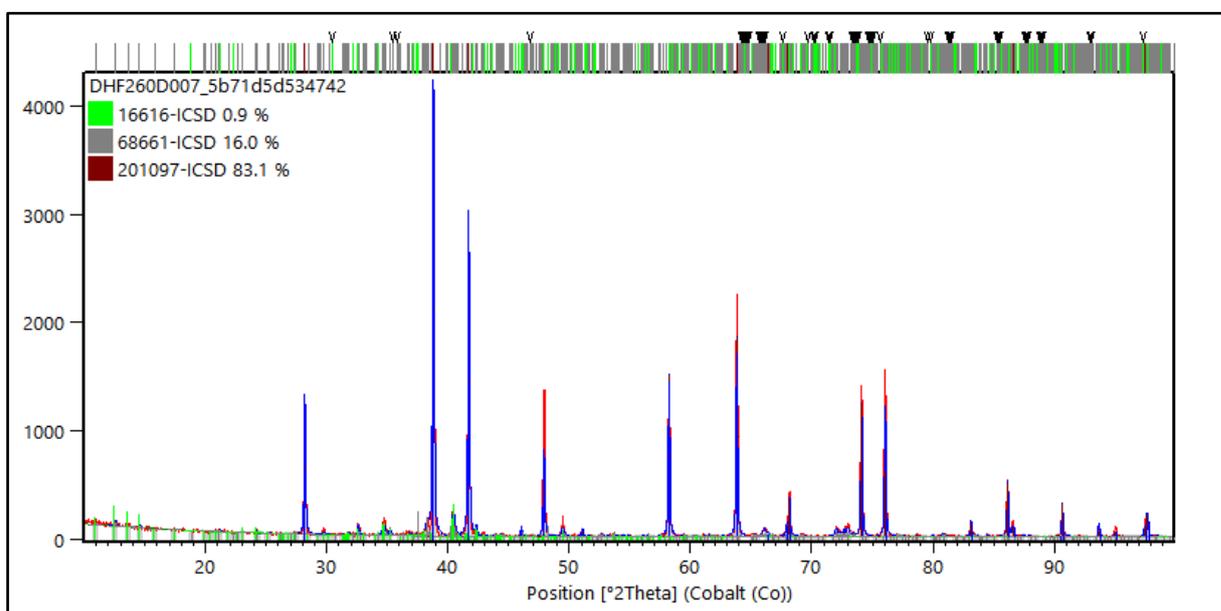
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 32: Difratoograma da amostra M6 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



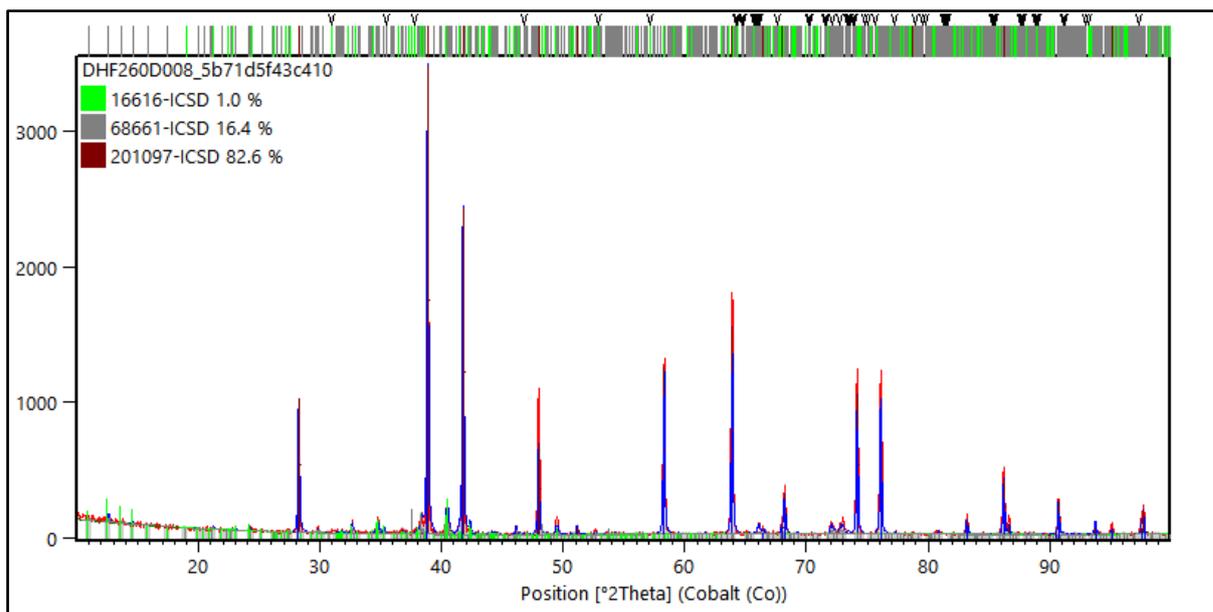
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 33: Difratoograma da amostra M7 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



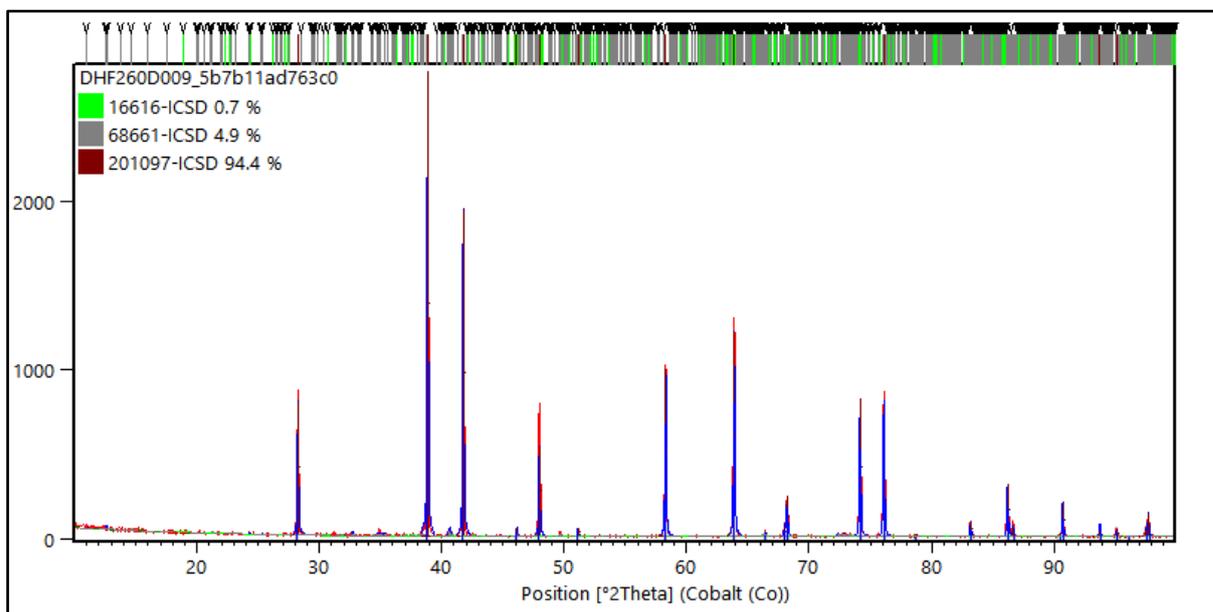
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 34: Difratoograma da amostra M7 na temperatura de 1300 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



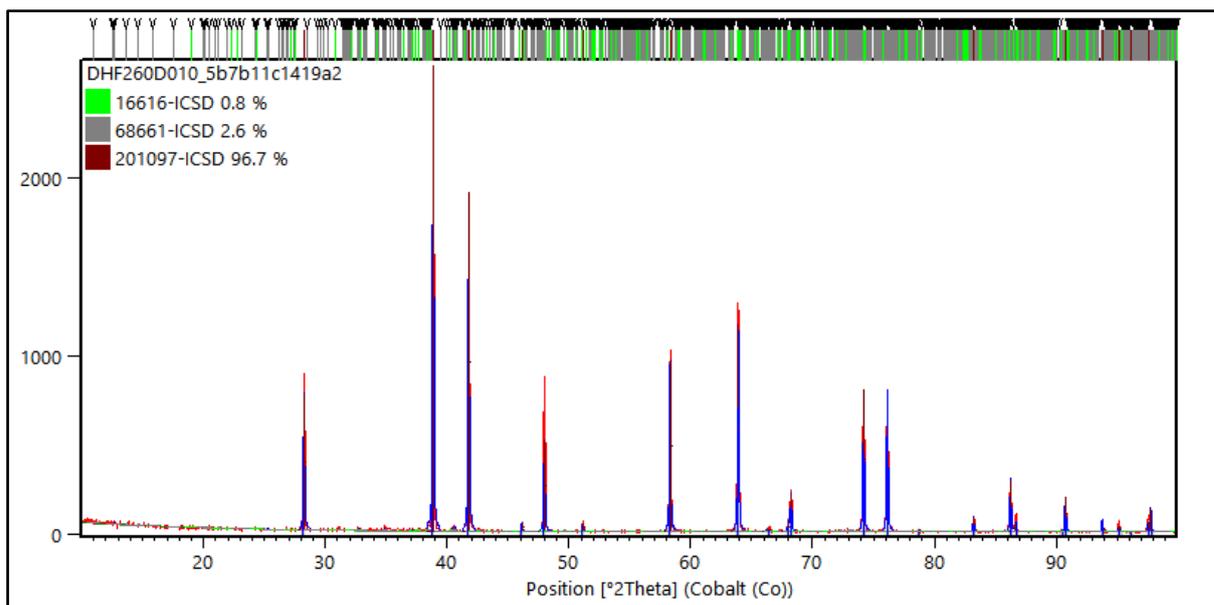
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 35: Difratoograma da amostra M8 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 36: Difratograma da amostra M8 na temperatura de 1250 °C com o refinamento de Rietveld realizado.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Assim como nas demais amostras aqui também pode-se identificar as três fases que estão presentes na amostra de referência. A concentração de Ca_2SiO_4 presente nas amostras M6, M7 e M8 são baixas se comparada com a concentração dessa fase na amostra de referência, porém a fração de silicato de cálcio é praticamente a mesma quando comparada com as amostras M2, M3 e M4.

É possível perceber pela Tabela 13 que houve uma maior formação da fase SFCA nas amostras M6, M7 e M8 quando comparado com as amostras M2, M3 e M4 para a temperatura de 1250 °C. Esse aumento pode ser explicado pelo aumento da basicidade dessas três misturas quando comparado com as três misturas discutidas anteriormente. A basicidade das misturas M6, M7 e M8 foram, respectivamente, 1.23, 1.08, 1.02. A amostra M8 apresentou uma menor formação da fase SFCA quando comparada com as outras duas amostras desse grupo. A explicação para isso pode estar no fato dessa amostra ter as menores concentrações de CaO e SiO_2 devido a composição da mistura ser muito rica em Minério A. Outro ponto que pode explicar a baixa formação de SFCA na amostra M8 é devido a menor concentração de Al_2O_3 se comparado as amostras M6 e M7. Como discutido anteriormente a presença da alumina favorece a formação do SFCA.

Para a temperatura de 1300 °C se observa uma redução na formação da fase SFCA nas amostras M6 e M8, porém essa redução não é tão grande quanto a percebida nas

amostras discutidas anteriormente. A amostra M7 apresenta um sutil aumento na formação dessa fase para temperatura de 1300 °C. A maior estabilização da fase SFCA nas amostras M6, M7 e M8 quando sinterizadas a uma temperatura maior pode ser reflexo da maior presença de Al_2O_3 nessas amostras, assim é provável que a presença da alumina favorece a formação da fase SFCA mesmo com um aumento de temperatura.

5.6 RESULTADO DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Para facilitar o entendimento dos resultados dos ensaios de compressão serão mostrados primeiro os ensaios das pastilhas compostas pelas matérias-primas de forma isoladas e posteriormente serão mostrados e discutidos os ensaios das pastilhas compostas pelas nove misturas de estudo da Tabela 5. O Anexo 1 apresenta todos os relatórios dos ensaios de tração gerado pelo software do equipamento Emic 100 kN. Nesses relatórios está presente os dados do ensaio e os gráficos gerados para cada ensaio.

A Tabela 14 mostra os resultados, em Ma, obtidos na compressão das pastilhas das matérias-primas. A Figura 37 apresenta os dados da Tabela 14 em forma gráfica para melhor entendimento.

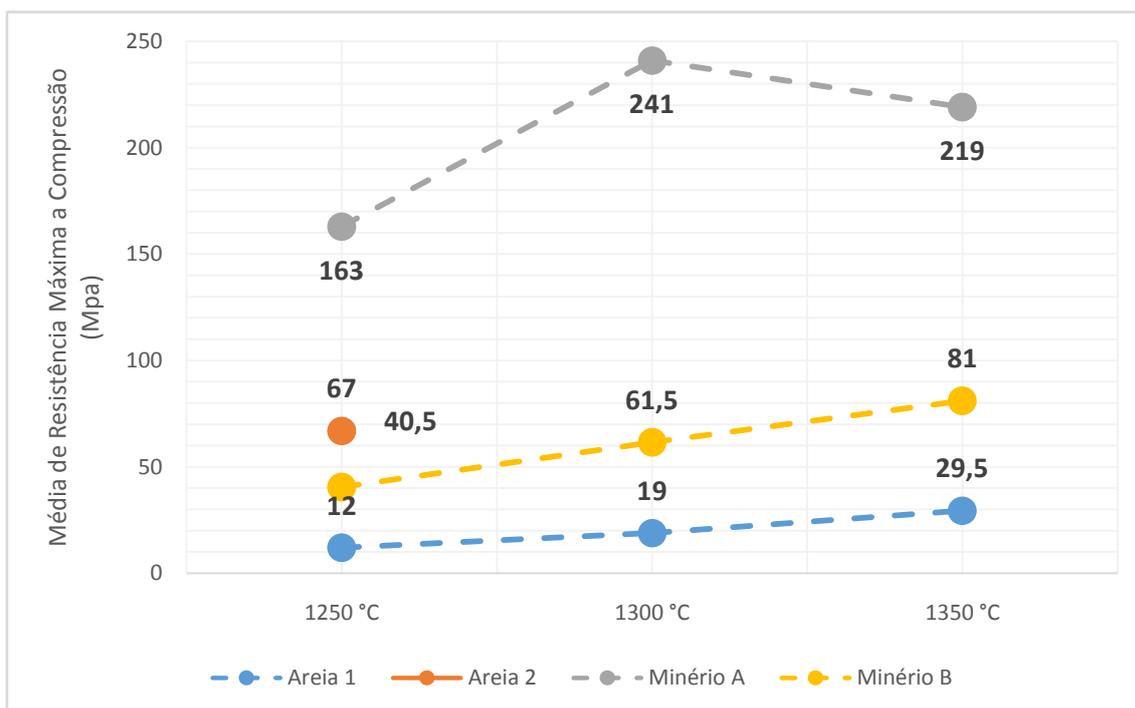
Como é possível notar na Tabela 14, não foi possível obter os resultados para as pastilhas feitas com a Areia 2 para as temperaturas de 1300 °C e 1350 °C, pois como visto nas Figuras 18 e 19 houve fusão desse material não havendo assim corpos de provas para essa temperatura. Como mencionado anteriormente foram ensaiados dois corpos de provas para cada matéria-prima, assim os dados mostrados na Tabela 5 representa a média desses dois resultados encontrados.

Tabela 14: Tensão de compressão para as pastilhas compostas pelas matérias-primas.

Composição	Temperatura		
	1250 °C	1300 °C	1350 °C
Areia A	12 MPa	19MPa	29.5MPa
Areia B	67MPa	-	-
Minério A	163MPa	241MPa	219MPa
Minério B	40.5MPa	61.5MPa	81MPa

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 37: Resistência a Compressão das Pastilhas Composta pelas Matérias-Primas.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Areia A apresentou um aumento em sua resistência de compressão com o aumento da temperatura de aquecimento. Durante o ensaio esse material se apresentou bastante frágil fraturando logo no início que o esforço foi aplicado. Esse material apresentou as menores resistências a compressão se comparado com as demais matérias-primas ensaiadas.

A Areia B apresentou uma resistência a compressão bastante superior quando comparada aos resultados obtidos nos testes da Areia A. Esse material também apresentou um aspecto frágil vindo a fraturar um pouco após o início da aplicação dos esforços.

O Minério A apresentou a maior resistência a compressão se comparado aos materiais ensaiados nesse grupo. Como é possível notar na Tabela 10 a resistência a compressão desse material aumentou com o aumento da temperatura de trabalho de 1250 °C para 1300 °C, porém houve uma redução da tensão máxima suportada na temperatura 1350 °C se comparada à temperatura de 1300 °C. Essa queda de resistência mecânica é um indicio da degradação da hematita relatado por Dawson.

Referente ao Minério B pode-se observar que as tensões máximas de compressão são bastante inferiores se comparada ao Minério A. Outra observação é que há um aumento da resistência a compressão com o aumento da temperatura de trabalho. A

composição química do Minério B apresenta um teor de SiO_2 bastante superior ao apresentado no Minério A, sendo assim é possível associar a presença desse óxido a menor resistência mecânica desse minério.

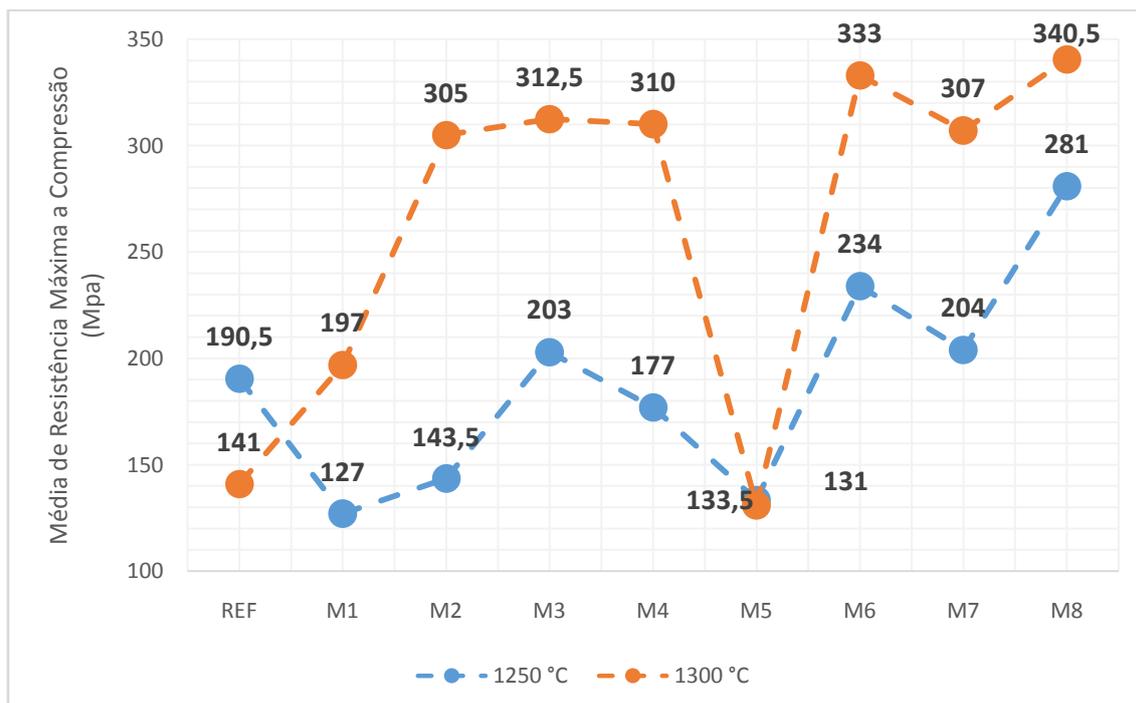
A Tabela 15 e a Figura 38 mostram os resultados dos ensaios de compressão das pastilhas feitas a partir das misturas entre a matérias-primas que estão sendo estudadas nesse trabalho. Como mencionado anteriormente essas pastilhas não foram aquecidas na temperatura de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por motivos de preservação do forno que foi utilizado no aquecimento das amostras devido a possibilidade de uma possível fusão de alguma das pastilhas.

Tabela 15: Tensão de compressão para as pastilhas compostas pelas misturas.

Pastilhas	Temperatura	
	1250 °C	1300 °C
REF	190.5 MPa	141MPa
M1	127MPa	197MPa
M2	143.5MPa	244MPa
M3	203MPa	312.5MPa
M4	177MPa	310MPa
M5	133.5MPa	131MPa
M6	234MPa	333MPa
M7	204MPa	307MPa
M8	281MPa	340.5MPa

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 38: Resistência a Compressão das Pastilhas Composta pelas Matérias-Primas.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A mistura de referência apresentou uma resistência máxima de compressão de 190,5 MPa na temperatura de 1250 °C e 141 MPa na temperatura de 1300 °C. Observando a Figura 38 pode-se notar que essa foi a única mistura em que a resistência a compressão na temperatura de 1250 °C foi significativamente superior a resistência de compressão da pastilha que foi produzida utilizando a temperatura de 1300 °C, visto que a mistura M5 também apresenta o mesmo comportamento, porém os valores de resistência a compressão são praticamente os mesmos. Levando em consideração os demais resultados que serão discutidos a seguir que mostram um comportamento oposto ao observado, em que a resistência dos corpos de provas na temperatura de 1300 °C é maior que na temperatura de 1250 °C.

As misturas M1 e M5 são as duas misturas, além da mistura de referência, que utilizam os dois tipos de minérios de ferro em sua composição. Assim a principal diferença entre essas duas misturas consiste que a M1 é tem em sua composição a Areia A e a M2 apresenta Areia B em sua composição. Assim os resultados dos ensaios de compressão dessas duas misturas irão mostrar principalmente qual é a influência de cada areia nos resultados gerados. Referente a mistura M1 é possível observar que a resistência a compressão dos corpos de provas que foram ensaiados na temperatura de 1300 °C foram superiores ao ensaiados na temperatura de 1250 °C. Esse comportamento será percebido nas demais misturas, com exceção a mistura de referência como discutido anteriormente.

A mistura M5 apresentou praticamente o mesmo resultado de resistência a compressão nas duas temperaturas de trabalho e um sutil aumento de resistência se comparado com a mistura M1 na temperatura de 1250 °C. Não é possível afirmar se a queda brusca de resistência observado nas pastilhas compostas pela mistura M5 para a temperatura de 1300 °C realmente representa um comportamento repetitivo, visto que há uma grande distorção no valor apresentado se comparado com os valores das outras misturas para essa temperatura. Porém é possível perceber pelo gráfico da Figura 8 que todas as misturas que apresentam o Minério B em sua composição (misturas REF, M1 e M5) também se observa uma resistência inferior se comparada com as misturas que apresentam apenas o Minério A em sua composição (misturas M2, M3, M4, M6, M7 e M8). Logo pode-se inferir que a queda na resistência das pastilhas sinterizadas da mistura M5 para a temperatura de 1300 °C era esperada, visto inclusive que há um abaixamento na resistência dessa mistura se comparada com as demais para a

temperatura de 1250 °C. No entanto, não há como validar se o valor apresentado de fato seria bastante semelhante ao dos corpos de provas sinterizados na temperatura de 1250 °C.

As misturas M2, M3 e M4 foram produzidas utilizando a Areia A em sua composição. Nessas três misturas as resistências a compressão foram bastante superiores quando essas foram aquecidas na temperatura de 1300 °C. Para a temperatura de 1250 °C houve um aumento de resistência mecânica das pastilhas M2 para M3 seguida por uma redução de resistência a compressão das pastilhas M3 para M4. Para a temperatura de 1300 °C as resistências a compressão foram praticamente iguais com pouca variação nos valores encontrados. Observa-se que se comparado os resultados dessas misturas, que são compostas apenas pelo Minério A, com as três misturas compostas pelos dois minérios há um ganho considerável de resistência mecânica a compressão para a temperatura de trabalho de 1300 °C. Esse comportamento também pode ser observado para as misturas M6, M7 e M8 que também utilizam apenas o Minério A, como discutido anteriormente.

As misturas M6, M7 e M8 também apresentaram uma resistência a compressão maior quando foram sinterizadas na temperatura de 1300 °C. Os valores encontrados nessa temperatura também são próximos mostrando baixa variação entre eles. Na temperatura de 1250 °C os resultados encontrados são um pouco superiores aos encontrados para a mesma temperatura para as misturas M2, M3 e M4. Vale a ressalva que para a mistura M8 o valor encontrado na temperatura de 1250 °C é consideravelmente maior aos demais.

Quando se relaciona os resultados dos ensaios de compressão com as quantidades de fases encontradas através do refinamento de Rietveld pode-se fazer algumas considerações. Como apresentado no tópico 3.2.4 a resistência mecânica do sinter está diretamente relacionada às fases presentes em sua estrutura, sendo a hematita primária o constituinte que agrega mais resistência ao sinter. Observando as Tabelas 12, 13 e 14 observa-se que a presença de Fe_2O_3 aumenta quando as misturas passam a ficar mais ricas em Minério A e quando há essas são sinterizadas na temperatura de 1300 °C. Desta forma, é possível inferir que a presença considerável da fase SFCA nas misturas REF, M1 e M5 afeta a resistência a compressão das pastilhas feitas com essas misturas.

O aumento da temperatura desfavorece a formação do SFCA reduzindo a fração dessa fase na pastilha final e aumentando a fração da hematita o que pode justificar o significativo aumento de resistência mecânica percebido na maioria das pastilhas

sinterizadas na temperatura de 1300 °C. A influência das quantidades de hematita e SFCA na resistência mecânica é bem perceptível quando se analisa as amostras M1 e M5. A amostra M1 ao ser sinterizada na temperatura de 1250 °C apresentou uma concentração de hematita e SFCA de 74,5% e 24,4%, respectivamente. Quando essa mesma mistura foi sinterizada na temperatura de 1300 °C houve uma considerável redução no teor de SFCA e um consequente crescimento na fração de hematita sendo que os valores encontrados dessas fases foram de 9,6% e 88,2%, respectivamente. Porém na mistura M5 não houve uma alteração considerável nas frações mássicas das fases presente na pastilha nas duas temperaturas de sinterizações. A diferença na mudança das frações mássica das fases entre as amostras M1 e M5 é percebido em seus respectivos ensaios de compressão. Para a amostra M1 há um aumento de resistência de 70 MPa da pastilha sinterizada na temperatura de 1300 °C para a sinterizada em 1250 °C, porém não há uma variação considerável na resistência para a amostra M5.

Um ponto a ser observado é que as amostra M6 e M7 mesmo possuindo frações de SFCA maiores em relação as amostras M2, M3, M4 e M8 apresentou praticamente os mesmos valores de resistência mecânica.

6 CONCLUSÕES

- O uso do método de refinamento de Rietveld para identificação e quantificação das fases presentes nas pastilhas sinterizadas foi satisfatória. As fases formadas e as frações mássicas encontradas seguiram o que era esperado de acordo com a literatura. Com isso, o refinamento de Rietveld se torna uma ferramenta muito interessante para a avaliação da reatividade das matérias-primas do síter metalúrgico.
- O aumento da concentração de Al_2O_3 favorece a formação da fase SFCA, mesmo em temperaturas mais elevadas. Como foi percebido as quando se compara as misturas M2, M3 e M4 com as misturas M6, M7 e M8 observa-se que houve uma maior formação da fase SFCA nas misturas M6, M7 e M8, pois essas continham uma concentração de alumina maior.
- O aumento da temperatura desfavorece a formação da fase SFCA. De forma geral foi percebido que o aumento da temperatura reduz a formação do SFCA. Como mostrado nas Tabelas 11, 12 e 13 há uma redução na formação do SFCA quando as misturas são sinterizadas na temperatura de 1300 °C. Outro ponto que vale resalta é que de acordo com Dawson (1993) o aumento de temperatura forma a microestrutura homogênea do síter que possui propriedades mecânicas e de redutibilidade piores.
- A basicidade binária CaO/SiO_2 influencia na formação da fase SFCA. Quanto maior a basicidade maior será a formação do SFCA. As amostras de REF, M1 e M2 são as que possuem as maiores relações de basicidade e foram as amostras que formaram maiores frações de SFCA.
- A concentração de Hematita influencia diretamente na resistência a compressão. Quanto maior a fração de Hematita nas pastilhas maior é a resistência a compressão. Essa influência é percebida quando as pastilhas são sinterizadas na temperatura de 1300 °C em que há um desfavorecimento na formação do SFCA e conseqüentemente um aumento da fração de Hematita. Quando essas pastilhas foram ensaiadas percebeu-se um significativo aumento de resistência a compressão.

- A utilização de escória de alto-forno no lugar da Areia A nas misturas M6, M7 e M8 obteve resultados satisfatórios quando comparado com as misturas M2, M3 e M4, na qual utilizou a Areia A quando se compara a formação da fase SFCA. Porém a utilização da escória de alto-forno aumenta consideravelmente as concentrações de Al_2O_3 , MgO e Enxofre o que provavelmente limitaria o uso desse subproduto a baixas frações na mistura.
- Por fim, seriam necessárias novas avaliações para verificar se o síter produzido através de um forno piloto de sinterização iria obter resultados satisfatórios de resistência mecânica a frio e após processo de redução (RDI) e redutibilidade (RI).

REFERÊNCIAS

- ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v.55, n.2, 2002.
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 3. ed. Canadá: Addison Wesley Publishing Company. 2001.
- DAWSON, P. R. **Research studies on sintering and sinter quality**. 1993.
- DUARTE, A. D. **Síntese e caracterização de Sinter utilizando resíduos siderúrgicos com foco na resistência mecânica**. Volta Redonda.: Fundação Oswaldo Aranha, 2016.
- FEDORENKO, S. Properties of sinter of basicity 0.6 - 3.4. **Metallurgist**, v. 14, n. 9. 1970.
- HIGUCHI, K. et al. Quality improvement of sintered ore in relation to blast furnace operation. **Nippon Steel Technical Report**, v. 94, jul. 2006.
- HONORATO, E. P. **Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos**. 2005. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- KONIG, U. From iron ore to iron sinter-process control using x-ray diffraction (xrd). **Abm Week**, p. 143-156. 2015.
- LOO, C. Some progress in understanding the science of iron ore sintering. ICSTI /IRON MAKING CONFERENCE PROCEEDINGS. **Proceedings...1998**.
- LOPES, M. V. **Caracterização de sinter de minério de ferro para uso em altos-fornos a carvão vegetal**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- LU, L. Effects of alumina on sintering performance of hematite iron ore. ISIJ INTERNATIONAL. **Proceedings...** p. 349-358. 2007.
- MACHADO, M. L. **Apostila de siderurgia: da matéria prima ao aço laminado**. 2006. TCC (Curso de Engenharia) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Estado do Espírito Santo, Vitória, 2006.
- MOCHÓN, J. et al. Iron ore sintering part 2. Quality indices and productivity. **Dyna**, Medellin, v. 81, n. 183, p. 167-177, jan./feb. 2003.
- NAJAR, F. **Curso de Sinterização**. Ipatinga: Usiminas. 1981.
- NATAL, L. F. Utilização de Olivina como Fundente na Sinterização da Cosipa. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS SIDERÚRGICAS, 26. **Anais...** ABM. 1995.

PADULA, V. P. **Caracterização tecnológica de um Sinter Feed hematítico contendo diferentes proporções e tipos de sílica nas frações aderentes, intermediárias e nucleantes**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

SASAKI, J. M. **Laboratório de Raio-X**. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>

UMADEVI, T. Influence of pellet basicity (CaO/SiO₂) on iron ore pellet properties. **ISIJ INTERNATIONAL, Proceedings...** 2011.

VIEIRA, C. B. et al. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. **Rem**, Ouro Preto, v. 56, n. 2, p. 97-102., abr./jun. 2003.

VIERIA, C. B. **Fundamentos do processo industrial de sinterização do minério de ferro**. Ouro Preto: DEMET – UFOP, 2008.

WHITEM, L. H. H. Effect of raw material composition on the mineral phases in lime-fluxer iron ore sinter. **ISIJ International**, v. 33, p. 462-473. 1993.

 UFC PR/PPG	ATA DA SESSÃO DE DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
---	---

Centro/Faculdade Centro de Tecnologia / CT	
Departamento Engenharia Metalúrgica e de Materiais	Programa de Pós-Graduação Engenharia e Ciência de Materiais
ATA DA SESSÃO DE DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DIEGO HENRIQUE FONTELES DIAS	
REALIZADA NO DIA 22/11/ 2019	

Às catorze horas do vigésimo segundo dia do mês de novembro de dois mil e dezanove, realizou-se a sessão de defesa de dissertação de mestrado deste Programa de Pós-Graduação de autoria do discente **DIEGO HENRIQUE FONTELES DIAS**. O trabalho tinha como título “**Estudo laboratorial de matérias-primas para a produção de sinter metalúrgico**”. Compunham a banca examinadora os professores doutores **Jeferson Leandro Klug**, orientador e presidente da Banca, da Universidade Federal do Ceará; **Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado**, membro interno, da Universidade Federal do Ceará, e **Wagner Viana Bielefeldt**, membro externo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A sessão foi aberta pelo presidente da Banca, que apresentou a banca examinadora e o candidato. Após a exposição do trabalho, seguiu-se o processo de arguição do mestrando. O primeiro examinador foi o professor **Wagner Viana Bielefeldt**. Em seguida, procederam a arguição os professores **Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado e Jeferson Leandro Klug**. Logo após, a banca examinadora se reuniu secretamente, a fim de avaliar o desempenho do mestrando. A banca examinadora APROVOU o trabalho do aluno, com a ressalva de serem realizadas pelo discente as correções pontuais eventualmente indicadas. Nada mais havendo a relatar, a

sessão foi encerrada às 16 horas e 29 minutos e eu, **Carlos Henrique de Sousa Vasconcelos**, secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, lavrei a presente ata, que, depois de lida e aprovada, será assinada por mim e pelos membros da banca examinadora.

Fortaleza, 22 de novembro de 2019

Carlos Henrique de Sousa Vasconcelos
Secretário

Prof.ª. Dr.ª. Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado
Examinadora

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug
Orientador

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt
Examinador

DIEGO HENRIQUE FONTELES DIAS

Estudo laboratorial de matérias-primas para a produção de sinter metalúrgico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação de Materiais

Aprovado em: 22/11/ 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Drª. Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Wagner Viana Bieléfelt
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)