3
Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta, em primeiro lugar, informações gerais sobre o material de estudo, neste caso, o minério de ferro: sua composição, classificação, importância econômica e processos de obtenção. Em seguida explica-se o processo de fabricação das pelotas de minério de ferro e finalmente são apresentadas algumas técnicas de Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV) assim como outros métodos empregados na obtenção da porosidade das pelotas.

3.1. Minério de Ferro

A mineração é a maior fornecedora de produtos para uso do homem no seu cotidiano. A obtenção desses produtos está associada a desafios complexos, sejam técnicos, ambientais, humanos, dentre outros. Como resultado surge a necessidade de um aperfeiçoamento contínuo das práticas de mineração e, consequentemente, do processamento de minerais com foco na indústria mineral [2].

Mineral, é todo corpo sólido inorgânico de composição química e de propriedades físicas definidas, encontrado na crosta terrestre. *Minério* é toda rocha constituída de um mineral ou agregado de minerais valiosos, que podem ser aproveitados economicamente. Esses minerais valiosos, aproveitáveis como bens úteis, são chamados de minerais-minério e o mineral ou conjunto de minerais não aproveitados de um minério é denominado *ganga* [2].

O minério de ferro é constituído principalmente por óxidos de ferro como hematita e magnetita, ou por carbonatos como a siderita, sendo encontrado também como sulfetos ou silicatos em vários tipos de rochas de origens diversas (Tabela 3-1).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

Tabela 3-1 - Principais minérios de ferro e suas classes [3].

Classe	Nome mineralógico	Composição química do Mineral Puro	Teor Fe (%)	Designação Comum
ÓXIDOS	Magnetita	Fe_3O_4	72,4	Óxido ferroso-férrico
	Hematita	Fe_2O_3	69,9	Óxido férrico
		$HFeO_2$ – Goethita	62,8	Hidróxido de ferro
		$FeO(OH)$ – Lepidocrocita	62,85	
CARBONATO	Siderita	$FeCO_3$	48,2	Carbonato de Ferro
SULFETOS	Pirita	FeS_2	46,5	
	Pirrotita	FeS	63,6	
SILICATOS	Fayalita	$Fe^{2+}{}_2(SiO_4)$	54,81	Grupo da Olivina
	Laihunite	$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(SiO_4)_2$	47,64	Grupo da Olivina
	Greenalita	$Fe^{2+}{}_{2.3}Fe^{3+}{}_{0.5}Si_{2.2}O_5(OH)_{3.3}$	44,14	Grupo da Serpentina
	Grunerita	$Fe^{2+}{}_7(Si_8O_{22})(OH)_2$	39,03	Grupo dos Anfibólios
	Fe-antofilita	$Fe^{2+}{}_7(Si_8O_{22})(OH)_2$	39,03	Grupo dos Anfibólios

Na Figura 3-1 encontram-se representadas as principais estruturas cristalinas apresentadas pelos minerais de ferro.

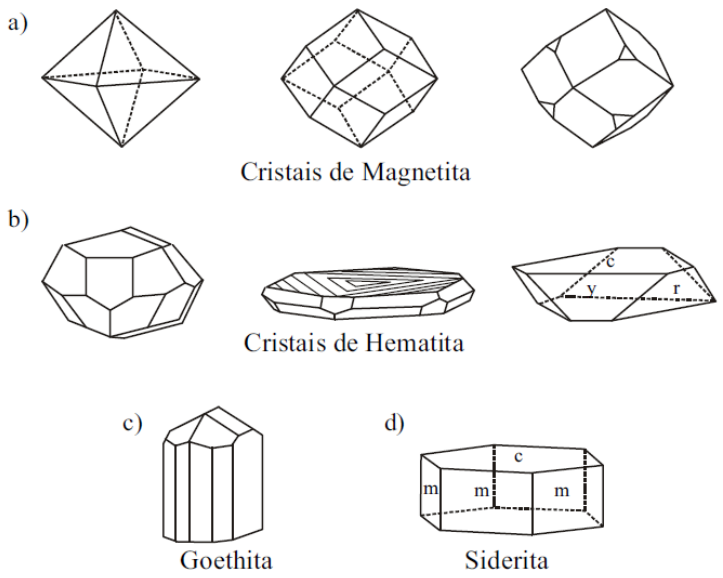

Figura 3-1 – Estrutura cristalina dos principais minérios de ferro: (a) Magnetita; b) Hematita; c) Goethita; d) Siderita [3].

De acordo com o U.S Geological Survey e a UNCTAD, em 2013 os três maiores produtores de minério de ferro foram a China com 1,32 bilhões de toneladas, a Austrália com 530 milhões de toneladas e o Brasil com 398 milhões de toneladas, sendo que o valor reportado para China corresponde à produção de minério bruto, portanto, sem beneficiamento como reportado nos demais países [1].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

Assim, o Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro no mundo. Por outro lado, as reservas medidas de minério de ferro no Brasil atingem 31 bilhões de toneladas (Tabela 3-2), situando o país em segundo lugar em relação às reservas mundiais, de 190 bilhões de toneladas [1].

Tabela 3-2- Reservas mundiais de minério de ferro em 2014 [10^6 t] [1].

	Reservas	
	Minério Bruto	Teor de Ferro
Austrália	53000	23000
Brasil	31000	16000
Rússia	25000	14000
China	23000	7200
Índia	8100	5200
Estados Unidos	6900	2100
Ucrânia	6500	2300
Canadá	6300	2300
Suécia	3500	2200
Irã	2500	1400
Cazaquistão	2500	900
África do Sul	1000	650
Outros Países	18000	9500
Total Mundial (Aprox.)	190000	87000

O teor médio do minério de ferro brasileiro alcança 60%, contra 63% do minério australiano, sendo a média mundial de 45%.

A produção de minério de ferro no Brasil ocorre principalmente nos estados de Minas Gerais, Pará e Mato Grosso do Sul, sendo cinco empresas (Tabela 3-3) as responsáveis por cerca do 90% da produção total em 2012 [4].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

Tabela 3-3 – Produção de minério de ferro estimada no Brasil [10^3 t] [4].

		Ano		
Ranking	Empresa	2011	2012	2015
1	Vale	311800	360000	425000
2	CSN	20100	30000	89000
4	MMX	7500	13000	42500
3	Samarco	23223	24000	30500
5	Usiminas	6300	12000	29000

O uso crescente do minério de ferro e seus derivados na fabricação de bens de consumo mostra a importância deste segmento para a economia nacional e mundial. O ferro é o metal mais utilizado pela sociedade dada sua alta disponibilidade e por sua importância na produção de aço e ferro fundido.

Dados de 2013 indicam que em torno de 1620 milhões de toneladas de aço são produzidas anualmente no mundo, sendo que o Brasil contribui com aproximadamente 35 milhões de toneladas. Esta produção aumentou para cerca de 1650 milhões de toneladas em 2014, um crescimento absoluto de 30 milhões de toneladas, ou relativo de 1,85% [5].

A Figura 3-2 mostra um fluxograma geral com as etapas do processo de fabricação do aço a partir de tecnologias tradicionais, representando a rota do minério de ferro até o produto acabado. Em destaque na figura, se encontra uma das matérias primas do processo, a pelota, que é o material de interesse do presente trabalho. Os produtos intermediários (ferro gusa e ferro-esponja) passam por outras etapas de refino, nas quais parte do carbono contido é removida juntamente com impurezas, até chegar ao aço.

Como o minério nem sempre se encontra na forma em que vai ser utilizado pela indústria, seja por sua granulometria ou por conter impurezas indesejáveis ao processo, é preciso passar antes por uma etapa de “beneficiamento”. Esta etapa visa modificar a granulometria, a concentração das espécies presentes ou sua forma, mediante métodos físicos ou químicos sem modificar a identidade química ou física dos minerais [6].

Na Figura 3-3 é possível observar o fluxograma típico do processo de beneficiamento do minério.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

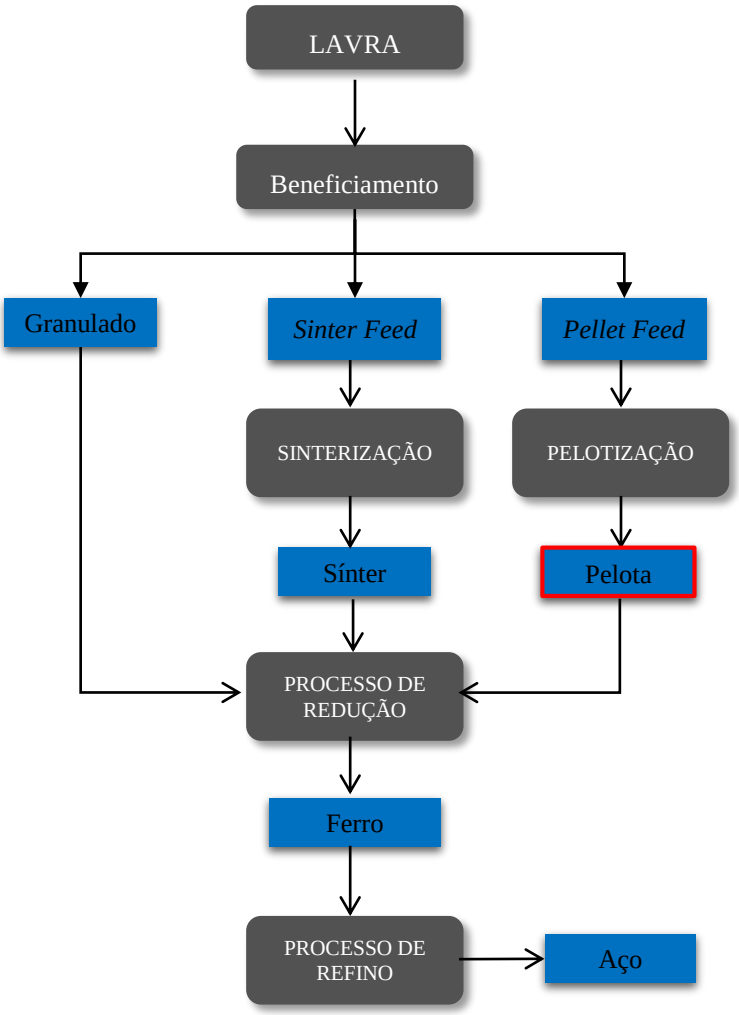

Figura 3-2– Fluxograma do processo de produção do aço a partir de tecnologias tradicionais.

O minério de ferro é lavrado a céu aberto na maioria das minas. Os produtos do beneficiamento têm características e granulometrias distintas (Figura 3-4) cada qual passará ou não por mais etapas de beneficiamento, dependendo de sua classificação, para posterior utilização [7]. São eles:

•*Granulado*: tem granulometria entre 31,7 mm e 6,3 mm e forma irregular.

• *Sinter Feed*: partículas com tamanho variando entre 6,3 mm e 0,15 mm.

• *Pellet Feed*: partículas finas, com granulometria abaixo de 0,15 mm.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

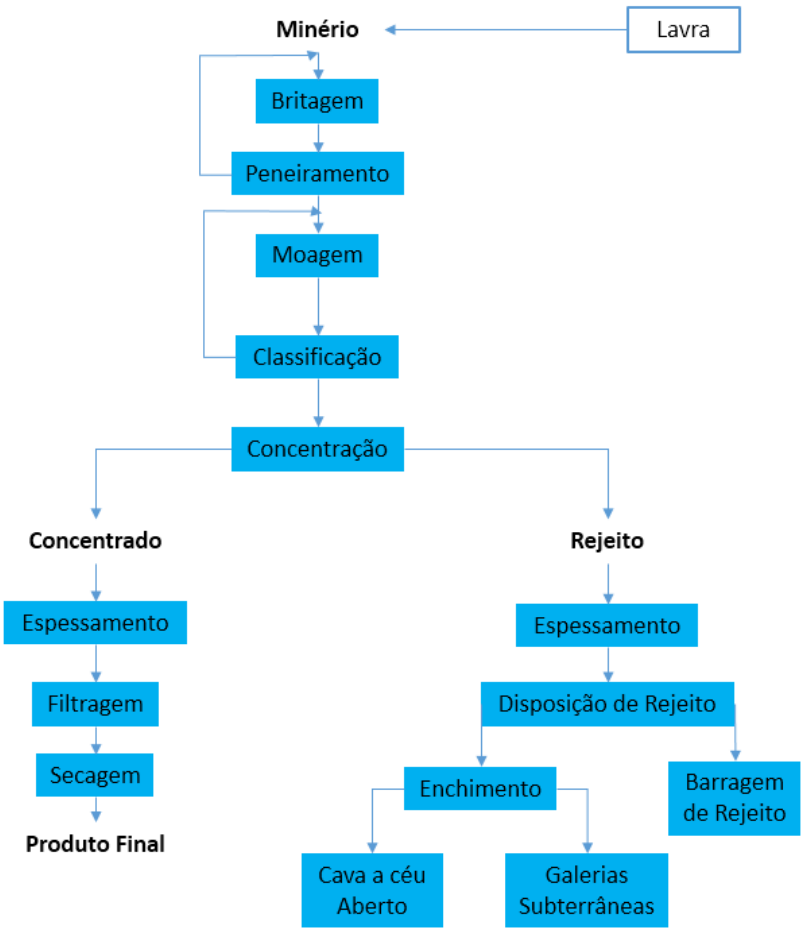

Figura 3-3 – Etapas do processo de beneficiamento do minério [2].

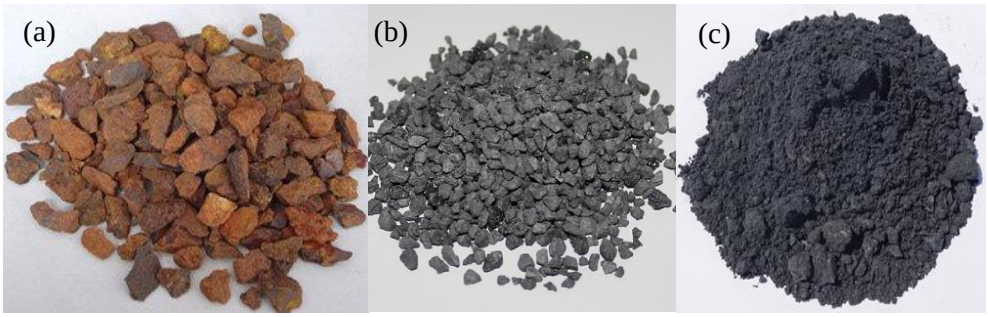

Figura 3-4 – Minério de ferro (a) Granulado; (b) *Sinter Feed*; (c) *Pellet Feed* [8].

Sinter feed e *pellet feed* geralmente não são utilizados diretamente nos fornos de redução devido a sua baixa granulometria. Estes materiais passam então por processos de aglomeração, chamados sinterização e pelotização, gerando respectivamente sínter (Figura 3-5-a) e pelota (Figura 3-5-b), os quais apresentam granulometria e porosidade aceitáveis para seu uso em altos-fornos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

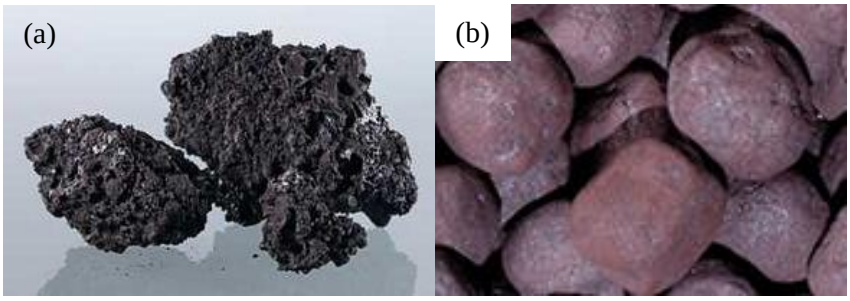

Figura 3-5 – a) Sínter, b) Pelota de minério de ferro [8].

O processo de aglomeração permitiu a extensão da vida útil de quase todas as jazidas de minério de ferro, onde os minérios finos que, anteriormente, eram considerados rejeitos, passaram a se tornar rentáveis após a aglomeração [3].

3.2.Pelotas de Minério de Ferro

Como foi dito anteriormente, as pelotas (Figura 3-5-b), são aglomerados de finos de minério de ferro (*pellet feed*). Estes finos são gerados na lavra e não podem ser utilizados nas plantas de redução direta nem nos altos-fornos, devido aos efeitos de redução da permeabilidade dos fornos, causando distúrbios na sua operação. Junto com o sínter e o minério granulado, as pelotas são as principais cargas de alimentação dos fornos de redução para a obtenção do ferro primário (Figura 3-2).

Em 1946 na Suécia foi fundado o Jernkontoret (Instituto de Ferro e Aço da Suécia) em Estocolmo, para desenvolver a utilização de finos. Isto propiciou o surgimento de várias pequenas plantas industriais e foi o impulso decisivo para futuros desenvolvimentos no processo de redução direta.

Em vários países, a partir de 1948 até 1980, o processo de sinterização foi desenvolvido para se adaptar à variação do suprimento de minérios de granulometria diferentes. Ao mesmo tempo, algumas pesquisas visavam um processo alternativo de sinterização, especialmente para os concentrados muito finos. Este foi o início do processo de pelotização [9].

Neste contexto, produto final do processo de pelotização, denominado *pelota*, é utilizado na alimentação das unidades de redução, tanto em altos-fornos como em reatores de redução direta, dependendo da composição química, das propriedades físicas e características metalúrgicas. Assim, as pelotas podem ser classificadas como:

- *Pelotas de alto-forno (AF)*: são utilizadas para a produção de ferro-gusa.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

- *Pelotas de redução direta (RD)*: são utilizadas para a produção de ferro-esponja.

Certos fatores podem ocasionar a degradação das pelotas, como a longa distância entre as usinas e as movimentações entre os pátios de estocagem para o carregamento e descarregamento dos navios e trens. Desta forma, a fim de aumentar sua resistência mecânica e sua redutibilidade no forno, as pelotas devem ser produzidas apresentando propriedades, tais como:

- Distribuição uniforme de tamanho (na faixa de 9 a 10 mm de diâmetro) para que os gases do forno possam fluir em contracorrente com o leito formado.
- Concentração elevada de ferro (maior que 63%).
- Alta porosidade (na faixa de 25 a 30%).
- Uniformidade mineralógica (hematita ou magnetita).
- Alta e uniforme resistência mecânica.
- Baixa tendência à abrasão.
- Alta redutibilidade.
- Baixa tendência ao inchamento (pelotas de alto-forno).
- Baixa desintegração sob redução [10, 11].

As pelotas de alto-forno apresentam propriedades básicas, isto é, maior basicidade binária, que é dada pela relação CaO/SiO_2, e as pelotas de redução direta apresentam propriedades ácidas (menor basicidade binária) [7].

A Tabela 3-4 mostra a composição típica das pelotas de alto-forno e de redução direta produzidas pela Vale.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

Tabela 3-4- Composição química das pelotas produzidas pela Vale [7].

	Composição Química [%]	
Substância	**RD**	**AF**
Fe	67,80	65,70
SiO2	1,25	2,45
Al2O3,	0,55	0,65
CaO	0,65	2,64
P	0,028	0,030

Existe uma tendência mundial de aumento do consumo de pelotas devido a fatores tais como redução da oferta de minério de ferro granulado de alto teor, maior produtividade dos altos-fornos com pelotas e o aumento da produção de ferro primário por redução direta. Na última década, as exigências de qualidade e baixo custo impostas aos produtores de pelotas têm aumentado, exigindo esquemas de controle e automação, visando redução de custos de produção, melhoria de rendimento e garantia de qualidade do processo [11].

Tendo em vista sua importância no processo siderúrgico, a caracterização microestrutural das pelotas pode contribuir para uma melhor compreensão do seu comportamento nos processos de redução possibilitando a melhoria da qualidade do material e, consequentemente, da eficiência do processo [12]. Isto permite a adequação das características necessárias das pelotas para a exportação e a utilização nos fornos de redução.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

3.2.1. Processo de Pelotização

Para obter pelotas uniformes e de boa qualidade é preciso atingir as propriedades mencionadas na seção anterior. Assim, são utilizados métodos de produção de pelotas nos quais três estágios do processo estão envolvidos:

- Preparação da matéria prima (minério).
- Formação de pelotas cruas (não endurecidas).
- Processamento térmico (endurecimento das pelotas).

O sucesso na produção de pelotas depende do sucesso em cada uma das etapas citadas. Um erro em uma etapa precedente não é completamente corrigido nas etapas posteriores. Mesmo na etapa de endurecimento, uma boa qualidade não é obtida com pelotas de formação ruim [11].

O objetivo da formação das pelotas é tê-las com o tamanho dentro da faixa desejada e com características mecânicas que permitam o transporte seguro desde o equipamento de formação até o equipamento de endurecimento.

O processo de pelotização, como é realizado na Vale, pode ser compreendido pelo fluxograma da Figura 3-6.

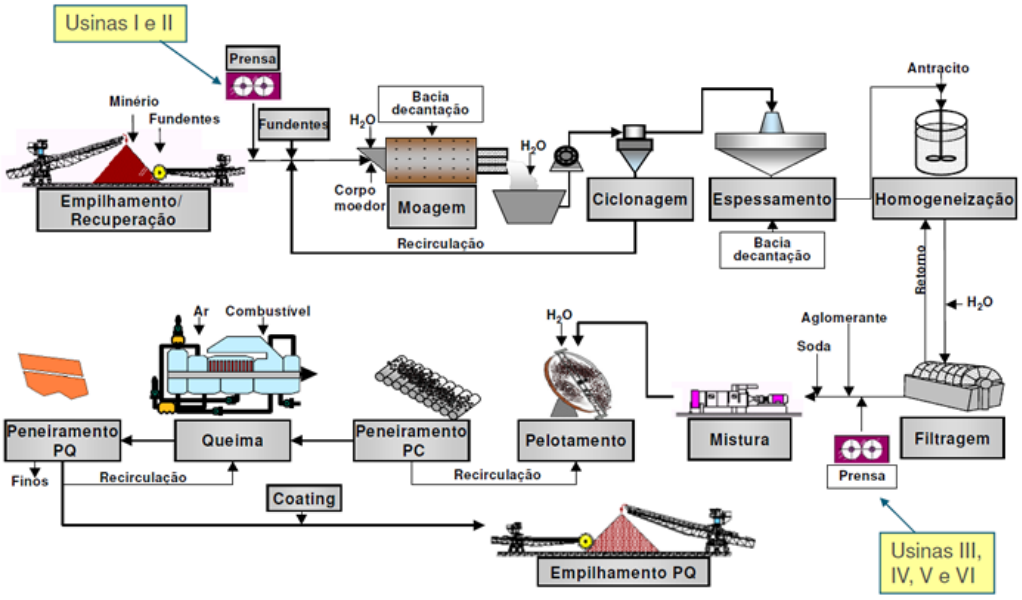

Figura 3-6 – Fluxograma do processo de pelotização [8].

Este processo inicia com a preparação de sua matéria prima principal, o *pellet feed*. Com um processo básico de britagem e classificação, as frações de 0,15 a 6,3 mm e 6,3 a 31,7 mm já estão prontas para comercialização, na forma de *sinter feed*, e minério granulado, respectivamente. A fração fina resultante do processo de britagem e classificação é tratada para aumento do teor de ferro, com redução de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), utilizando-se de separadores magnéticos. Em seguida o concentrado, com granulometria 85% menor que 45 µm, é moído e filtrado e deve conter um teor de água de aproximadamente 9%, que é o considerado adequado para o preparo posterior. Este produto é a matéria prima para o processo de pelotização [10].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

Depois de moído, o material segue para um tanque onde recebe água de diluição. Do tanque é bombeado para as baterias de hidrociclones que fazem a classificação do material: a parte que estiver mais grossa (menos moída) retorna para o moinho e a parte mais fina segue para o espessador, onde ocorre adensamento por decantação. O material do espessador, com uma concentração de sólidos de aproximadamente 70%, é bombeado para os tanques homogeneizadores os quais possuem agitadores rotativos no seu interior, que mantêm os sólidos em suspensão e garantem a homogeneização da polpa, minimizando as variações das características físicas e químicas do material [11]. Do tanque homogeneizador, a polpa é bombeada para a seção de filtragem.

Ao material proveniente da filtragem, denominado *polpa retida*, adiciona-se aglomerantes e aditivos que exercem as funções de facilitar a fabricação das pelotas [9]. As substâncias mais usadas hoje em dia são: bentonita (mistura de argilas), cal hidratada ($Ca(OH)_2$), calcário (rochas sedimentares com mais de 30% de $CaCO_3$) e dolomita (mineral de carbonato de cálcio e magnésio - $CaMg(CO_3)_2$). Nesta fase do processo também são adicionados os combustíveis sólidos como coque e antracito, para reduzir o consumo de combustível requerido para combustão interna da pelota.

Em seguida, o material é transferido via correia transportadora para os silos dos discos do pelotamento. Além destes insumos, é adicionada água ao processo, para atuar como agente de ligação entre as partículas.

A etapa de formação das pelotas cruas também é conhecida como *pelotamento*, e é uma das mais importantes no processo de pelotização, sendo influenciada por diversos fatores, os quais irão se manifestar diretamente sobre a qualidade do produto final. Dentre os fatores decisivos para a formação das pelotas cruas e suas propriedades, destacam-se:

- Área superficial como tamanho das partículas, distribuição granulométrica, forma e estrutura cristalina.
- Forças físicas tais como as de “Van der Waals”, magnéticas ou eletrostáticas.
- Teor de umidade e características químicas da mistura.
- Natureza e quantidade do aglomerante utilizado.
- Tipo de equipamento e condições operacionais empregadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

O mecanismo de aglomeração na formação da pelota pode ser visualizado na Figura 3-7. Quando as partículas de minério têm contato com a água, ficam cobertas com uma fina película de água (Figura 3-7-a) e quando entram em contato, devido às tensões superficiais do liquido, são formadas ligações como ilustrado na Figura 3-7-b. Como resultado do movimento rotativo dos tambores e da combinação de várias partículas, as primeiras aglomerações são formadas com a combinação de ligações de água e intervalos de ar (Figura 3-7-c). As forças que se estabelecem nas interfaces sólido/líquido têm um efeito coesivo sobre o sistema de partículas sólidas, líquido e o ar [13]. Com a adição de água no processo, mais e mais partículas juntam-se à aglomeração, gerando bolas e reduzindo os espaços de ar no interior das mesmas, tornando-se mais densas como apresenta a Figura 3-7-d.

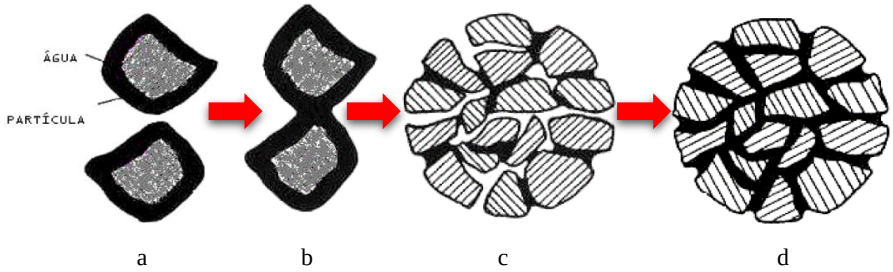

Figura 3-7 – Mecanismo de formação das pelotas cruas [11].

À medida que as partículas vão colidindo entre si e com as paredes do equipamento, o ar vai sendo expelido do interior das pelotas e as forças de ligação vão aumentando. O processo continua até as forças de ligação estarem desenvolvidas e as pelotas prontas para seguir para as etapas posteriores [7].

Atualmente os equipamentos mais utilizados para a produção de pelotas cruas são os discos de pelotamento (Figura 3-8), os quais permitem a regulagem da velocidade de rotação (4,0 a 7,5 rpm) e o ângulo de inclinação (44 a 53º). O diâmetro, destes discos, varia de 5 a 7,5 m.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

Figura 3-8- Disco de pelotamento empregado na fabricação de pelotas [14].

Uma vez formadas no disco de pelotamento, as pelotas passam por um processo de classificação por tamanho através de uma peneira classificatória, onde as pelotas menores que 8 mm e maiores que 18 mm são desagregadas e retornam ao processo de pelotamento [10].

Após feita a classificação granulométrica das pelotas cruas, elas são submetidas a um tratamento térmico. Há três opções de sistemas de tratamento térmico para a pelotização em escala industrial: forno de cuba, forno rotativo (*grate kiln*) e forno de grelha móvel [13], sendo este último o mais comumente empregado no processo de pelotização (Figura 3-9).

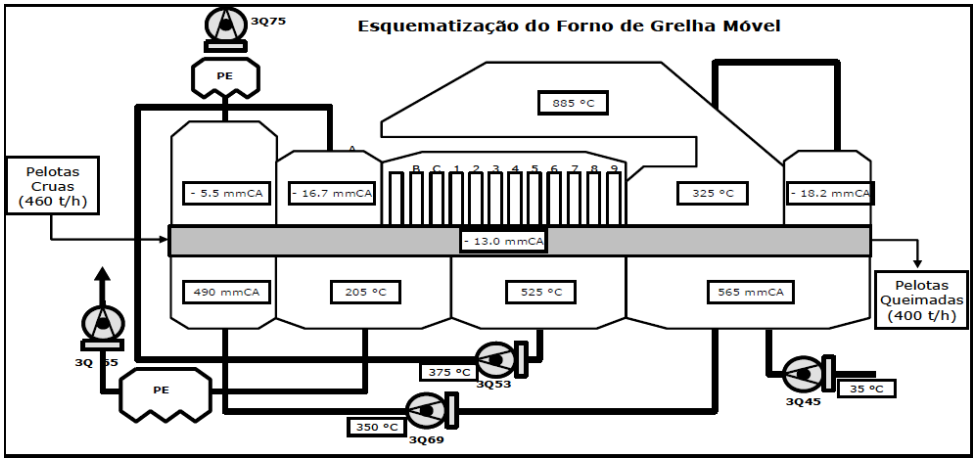

Figura 3-9 – Diagrama do forno de pelotização tipo grelha móvel [14].

O aumento da resistência mecânica das pelotas pode ser obtido mediante este tratamento térmico em uma atmosfera controlada. Em escala industrial, o endurecimento das pelotas é feito em 4 estágios: secagem, aquecimento, queima e resfriamento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

As pelotas cruas são carregadas em uma extremidade do forno, enquanto pelotas queimadas deixam a grelha no lado oposto. O tempo de residência das pelotas na grelha varia de 30 a 45 minutos [11, 13], dependendo do tipo de minério processado e das características das pelotas produzidas.

Na etapa de secagem, as pelotas, com umidade na faixa de 8 a 11% e temperatura próxima da ambiente, são expostas bruscamente à ação de gases quentes em uma temperatura de 320 a 400°C [10]. Nessa etapa, as pelotas devem perder seu conteúdo de água preservando, assim, sua integridade física, resistindo às tensões internas que surgem em função da evaporação da água contida nos poros, e às pressões dinâmica e estática dos gases quentes.

Logo na etapa de aquecimento ou pré-queima, as pelotas secas são pré-aquecidas em uma temperatura aproximada de 900ºC, de forma a garantir o máximo tempo de exposição das pelotas à temperatura de queima, na etapa seguinte.

Já na etapa da queima, as pelotas são submetidas à máxima temperatura, que atinge valores da ordem de 1300 a 1350ºC, dependendo do tipo de *pellet feed* e da composição química da pelota que está sendo produzida [9, 10]. Sob essas condições, ocorre a formação final do produto, com o estabelecimento de pontes de óxido de ferro e das reações envolvendo componentes de ganga ácida e básica (formação de escória).

Nesta temperatura, ocorre a fusão de alguns componentes, tais como sílica, alumina e calcário, cal, dolomita, formando uma escória vitrificada entre as partículas de minério de ferro e, por consequência, aumentando a resistência à compressão das pelotas. As ligações que se estabelecem entre as partículas são diretamente influenciadas pelo valor da temperatura, pelo tempo de permanência da carga na temperatura máxima e pela natureza da atmosfera do forno [9, 10, 11].

Finalmente, a última etapa do ciclo, o resfriamento, é muito importante, pois influencia no rendimento térmico do forno. Nesta parte recupera-se o calor absorvido pelas pelotas ao longo do processamento térmico. A recuperação do calor é feita por ventiladores que sugam o ar quente e em seguida o leva para ser utilizado nas etapas de secagem, pré-queima e queima. Ao final deste processo, as pelotas queimadas devem ter resistência à força de compressão da ordem de 300 kgf [13].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

3.3. Porosidade

A porosidade é uma característica bastante importante que exerce grande influência nas propriedades físicas e metalúrgicas das pelotas. Na pelotização, por ser um processo que envolve grandes quantidades de materiais, o controle da porosidade nas pelotas torna-se muito complexo.

A existência de poros na estrutura das pelotas de minério de ferro é uma característica intrínseca deste tipo de aglomerado. Durante o processo de redução, os poros funcionam como sítios para nucleação e crescimento do ferro fibroso, que é o principal causador do inchamento nas pelotas [15].

Durante o aquecimento das pelotas no processo de queima ocorre a calcinação do calcário ($CaCO_3$), através da reação:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2,$$

liberando dióxido de carbono (CO_2) e propiciando assim a geração de trincas devido à expansão volumétrica deste gás. O monóxido de cálcio (CaO) formado reage com o minério de ferro (Fe_2O_3), formando compostos denominados ferritos de cálcio de baixo ponto de fusão. Estes se mantêm líquidos nas temperaturas de queima, e fluem imediatamente pelos capilares originados no processo de pelotamento, devido à tensão superficial e/ou forças de capilaridade. Assim, os ferritos de cálcio ocupam a superfície do CaO, as superfícies em torno das partículas do minério de ferro, os vazios, o interior das partículas de CaO, através das trincas, e o interior das partículas do minério, usando os poros abertos [16].

As reações entre o minério de ferro e o CaO continuam ocorrendo entre os pontos de contato diretamente ou através da fase líquida, que continua dissolvendo o CaO. Quanto mais líquido é formado, menores vão se tornando as partículas de CaO, até este ser completamente consumido e em seu lugar estarão se formando os poros. A fase líquida poderá preencher total ou parcialmente alguns vazios entre as partículas de minério de ferro. A queima das partículas de carvão contidas nas pelotas libera gás, e com isso, deixa espaços vazios. O tamanho e a quantidade de partículas de calcário e carvão exercem forte influência na estrutura dos poros.

Baseado no anteriormente exposto, é possível observar que dependendo do tipo de pelota produzida, especialmente em relação aos constituintes mineralógicos do concentrado, da distribuição granulométrica do *pellet feed* e da composição química das pelotas, serão encontrados diferentes níveis de porosidade e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

consequentemente diferentes propriedades da pelota queimada (qualidade física e metalúrgica) [17].

Assim, os diferentes tipos de poros formados por este mecanismo podem ser:

- Poros formados pelos vazios do consumo de calcário.
- Poros internos de partículas de minério não preenchidos ou parcialmente preenchidos.
- Poros formados pelo não preenchimento ou preenchimento parcial de alguns vazios provenientes do consumo do calcário e/ou da sinterização insuficiente entre partículas adjacentes de minério.
- Poros formados pelos vazios do consumo do carvão.
- Trincas formadas na etapa de queima das pelotas.

3.3.1. Métodos de Obtenção da Porosidade Superficial

Como mostrado anteriormente, a grande maioria dos materiais possui, em sua microestrutura, poros internos, microfissuras, microporos e poros. Estes tipos de defeitos variam bastante com relação ao seu tamanho, estrutura e acessibilidade (se são acessíveis pela superfície analisada - porosidade interna). No caso das pelotas de minério de ferro, como foi visto, a porosidade é um fator decisivo na qualidade final do produto e, portanto, é de interesse neste trabalho obter medidas da porosidade superficial e interna.

Em geral, estas medidas podem ser obtidas por diferentes métodos, sendo que a microscopia ótica (Figura 3-10-a) e/ou a microscopia eletrônica de varredura (Figura 3-10-b) são dos mais utilizados. Nestes casos, a informação sobre o tamanho aproximado dos poros é obtida através da análise das imagens.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

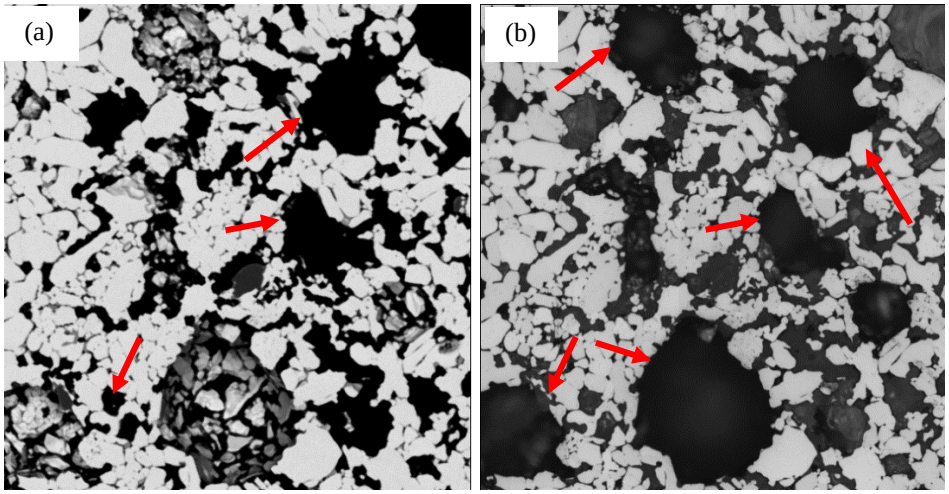

Figura 3-10 – Micrografia de uma pelota de minério de ferro. As setas em vermelho indicam os poros: a) MEV; b) MO.

Entretanto, uma descrição quantitativa da distribuição e estrutura dos poros através de imagens em duas ou três dimensões é bem mais complexa. Como complemento à análise de imagens são utilizadas outras técnicas para complementar essas informações, tais como a porosimetria de mercúrio, adsorção gasosa, picnometria com hélio, dentre outras.

Com relação à determinação da área superficial, de modo geral, o estudo de imagens obtidas por microscopia (ótica ou eletrônica) associado a técnicas computacionais de análise de imagens tem sido largamente utilizado [12]. Além desta técnica os modelos de adsorção também têm fundamental importância quando se trata de materiais cujo tamanho de poro são bem pequenos, da ordem de nanômetros. De modo geral, a presença de poros na superfície de um sólido aumenta a sua área superficial. Da mesma forma, para uma dada porosidade, quanto menor sejam estes poros maior será a área superficial.

3.3.1.1. Adsorção Gasosa

A adsorção gasosa é o fenômeno resultante de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície de um sólido. O método de adsorção gasosa permite analisar as imperfeições ou irregularidades de uma superfície cuja dimensão extrapola a resolução da microscopia eletrônica, podendo chegar até resoluções do nível atômico. Além disso, permite obter informações sobre a estrutura interna de poros, desde que conectados à superfície, seu formato e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

dimensões, seu volume e distribuição assim como a sua contribuição para incremento da área superficial [15]. Contudo, podem-se observar modificações na superfície do sólido devido às interações de natureza química.

No contexto da adsorção gasosa, é possível classificar os poros de acordo com seu tamanho como [15]:

- Macroporos: poros cuja largura exceda 50 nm.
- Mesoporos: poros cuja largura esteja entre 2 nm e 50 nm.
- Microporos: poros cuja largura não exceda 2 nm.

3.3.1.2. Porosimetria de Mercúrio

A técnica de determinação de porosidade por porosimetria de mercúrio é sem dúvida a técnica mais importante para a determinação de porosidade de materiais, pois em uma única medida de duração de aproximadamente 30 a 45 min é possível a determinação da densidade aparente, da densidade do sólido, da distribuição de tamanho dos poros, do volume total dos poros e da área específica do material [18]. Esta técnica vem sendo muito utilizada como um método indireto de controle para a avaliação da redutibilidade das pelotas de minério de ferro comerciais.

O mercúrio é utilizado como líquido de intrusão para a determinação de porosidade de materiais, pois apresenta algumas características importantes como:

- Não molha a maioria dos materiais
- Apresenta elevada tensão superficial
- Apresenta baixa reatividade química com a maioria dos materiais em temperatura ambiente.

Quando o mercúrio é colocado em contato com uma amostra porosa este não consegue penetrar seus poros. Para que isso ocorra é necessária a utilização de uma força externa que supere a tensão superficial do mercúrio. Durante a porosimetria de mercúrio é medida a pressão aplicada sobre o mercúrio, que por sua vez pressiona a amostra, e o volume de mercúrio que penetra a amostra nesta pressão. A representação típica de uma curva de porosimetria de mercúrio está dada pela Figura 3-11.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

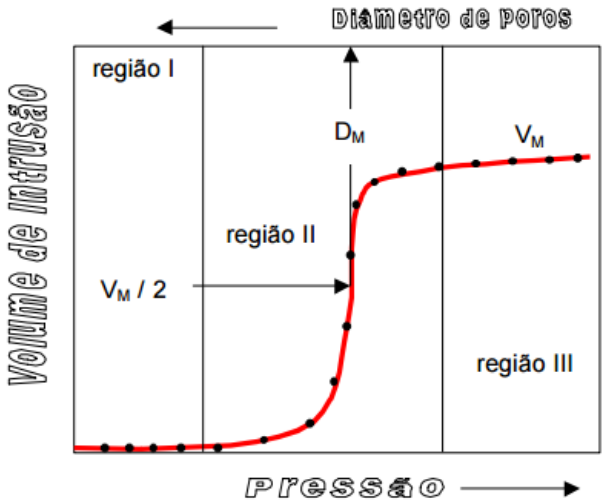

Figura 3-11 – Curva típica de uma análise de porosimetria de mercúrio [19].

Conforme a pressão aumenta e é suficiente para preencher os poros de um determinado tamanho ocorre penetração do mercúrio e a variação do volume de intrusão (região II da curva). Após o preenchimento dos poros com o mercúrio a penetração na amostra cessa (região III) e o valor máximo de volume de intrusão Vm determina o volume de poros abertos da amostra, enquanto que o tamanho de poros para Vm/2 pode ser considerado o tamanho médio de poros.

Para determinar a densidade da amostra durante a porosimetria de mercúrio, ela é colocada em um porta amostra (penetrômetro) que é preenchido com mercúrio. Como o volume de mercúrio deslocado pela amostra com relação ao penetrômetro pode ser medido através da diferença de massa do penetrômetro e conhecendo também a massa da amostra é possível calcular a densidade aparente (volume de poros + volume de sólido) da amostra.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{amostra}}{V_{penetr} - \left(\frac{m_{penetr\,+amostra+Hg} - m_{penetr+amostra}}{\rho_{Hg}}\right)} \quad (1)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

3.4.Microscopia Digital

A microscopia digital compreende a integração do microscópio com o computador, envolvendo as etapas de automação do microscópio, aquisição e análise de imagens.

Nos microscópios óticos atuais, quase todas as funções podem ser controladas através de software e com ambiente de programação, o que permite uma automação completa, envolvendo:

- Troca de lentes.
- Controle automatizado da platina motorizada.
- Correção de defeitos na aquisição [20].
- Autofoco [7, 20, 21].
- Foco estendido [7, 20].
- Campo estendido.
- Ajuste automático de iluminação e cor.
- Controle dos filtros e dos diafragmas.
- Varredura da amostra com aquisição automática de imagens [20, 21].

Tudo isso, aliado ao processamento e análise digital de imagens, permite a criação de diversas rotinas de aquisição automática e procedimentos de auto ajuste.

3.4.1. Microscopia ótica de Luz Refletida em Campo Claro

Baseado no que foi exposto e nos trabalhos prévios realizados [7, 12, 17, 21, 22], é possível ver a importância de empregar a microscopia ótica para caracterizar a microestrutura das pelotas de minério de ferro.

Dentre os diversos tipos de microscopia, a microscopia ótica de luz refletida possibilita a caracterização de minérios de ferro e seus aglomerados (sínter e pelotas), já que as fases mais comumente presentes são facilmente discriminadas através das suas diferentes refletâncias [7].

No microscópio ótico existe uma interação entre os fótons de um feixe de luz incidente na amostra a ser analisada com os elétrons dos átomos do material. Neste fenômeno, os elétrons são excitados pela luz e reemitem luz, que será capturada ou não pela lente do microscópio, causando o contraste na imagem formada. Esta interação ocorre de maneira diferente, dependendo do elemento ou do composto em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

cada parte do material envolvido. Desta forma, é possível obter refletâncias distintas, características de cada fase da amostra, gerando uma imagem com regiões específicas de cores diferentes.

No caso particular da microscopia em campo claro, a luz atravessa a lente atingindo a superfície do material, refletindo e retornando para a mesma. Todos os raios deveriam atingir a superfície e retornar para a lente, mas os raios que incidem na região de relevo (irregularidades) podem ser absorvidos ou terão sua trajetória desviada, saindo oblíquos, e não sendo capturados pela lente objetiva. Assim, os objetos da amostra que causaram esta absorção ou desvio ficam escuros, pois não há luz capturada para formar a imagem, como mostrado no esquema da Figura 3-12. As irregularidades podem ser associadas a diferentes refletâncias [23].

As imagens obtidas com campo claro então, dependem do relevo da amostra e do ângulo de entrada da luz. No campo claro, a intensidade da luz irá saturar alguns pontos da amostra e pequenos detalhes de contraste não poderão ser observados, aparecendo os objetos escuros contra um fundo claro.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

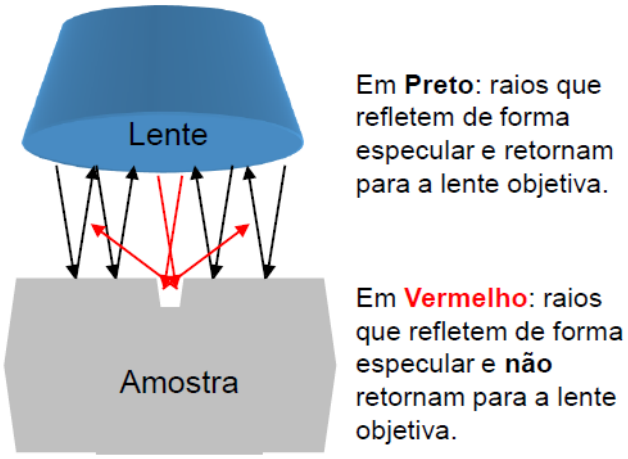

Figura 3-12 – Fundamento do microscópio ótico de luz refletida em campo claro [23].

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV é um dos equipamentos mais versáteis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Os recentes avanços na microscopia eletrônica de varredura, provenientes da microscopia digital, principalmente têm a ver com o controle digital do feixe de elétrons e dos detectores. Isto tem possibilitado a criação de sistemas de aquisição de imagens

com maior resolução permitindo o uso integrado de sinais de diversos detectores, especialmente, espectroscopia de raios X [24].

Apesar de que as imagens obtidas mediante microscopia ótica sejam muito boas e permitam discriminar as fases presentes na pelota de minério de ferro, esta técnica apresenta uma limitação. Esta limitação se deve ao baixo contraste existente entre os poros preenchidos por resina e o quartzo [25], uma vez que suas refletâncias e cores são muito semelhantes. Não obstante, estas fases são facilmente discriminadas em imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

O princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra [26]. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação.

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 30 kV [23]. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, e, em seguida, é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas.

A interação do feixe de elétrons com a amostra gera uma grande quantidade de informação na forma de partículas e radiações eletromagnéticas emitidas pela amostra e também de sinais internamente produzidos. Alguns exemplos são elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios X, luz, corrente elétrica, entre outros [21]. Estes sinais constituem informação com diversos significados físicos acerca da amostra e podem ser explorados em diferentes modos de operação e formação de imagens no MEV.

Além disto, o MEV possui um campo de visão mais profundo quando comparado ao microscópio ótico devido ao diâmetro final de abertura das lentes. Isto permite observar superfícies não planas e obter imagens topográficas da superfície em análise.

Este equipamento permite obter imagens fáceis de interpretar e revela figuras claras tanto de superfícies polidas e atacadas quanto de superfícies rugosas ou

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA

partículas. Os raios X gerados podem ser coletados por detectores laterais permitindo obter a análise química quantitativa e qualitativa do material [15]. A Tabela 3-5 mostra as principais informações obtidas com este tipo de técnica.

Tabela 3-5 – Principais informações obtidas com a técnica MEV [15].

Sinal detectado	Informação	Resolução lateral	Profundidade
Elétrons secundários	Topografia da superfície e composição de contraste	5 – 100 nm	5 – 50 nm
Elétrons retroespalhados	Composição de contraste, topografia da superfície, orientação cristalográfica, domínio magnético	50 – 1000 nm	30 – 1000 nm
raios X característicos	Composição dos elementos, distribuição dos elementos	0,5 – 2,0 μm	0,1 – 1,0 μm

Os elétrons retroespalhados (BSE), por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os BSE, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico. Estes BSE de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra [26]. Logo, se somente estes elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe.

Em tecnologia mineral, as imagens mais importantes são as de elétrons retro espalhados. O detector de elétrons retroespalhados forma imagens que contém informação topográfica e relativa ao número atômico médio da região atingida pelo feixe. Contudo, caso a amostra seja plana, a intensidade de cada pixel, em uma imagem de BSE, é proporcional ao número atômico médio na posição correspondente, assim, é possível distinguir fases com número atômico médio diferente a partir de seus níveis de cinza característicos nas imagens de BSE. [21].

Ainda assim, diferentes fases com número atômico médio semelhante podem não apresentar contraste suficiente em imagens de BSE, de modo que não é possível segmentá-las partindo de seus níveis de cinza. De tal modo, é necessário o uso de informação adicional, com diferente significado físico, obtida de algum outro detector do MEV.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412659/CA