

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO DO ESPÍRITO SANTO.  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MATERIAIS

**IVAN GALDINO DA SILVA**

**USO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE CORTE DE  
MÁRMORES COMO UM SUBSTITUTO DOS FUNDENTES NA PRODUÇÃO DE  
PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO.**

Vitória  
2014

**IVAN GALDINO DA SILVA**

**USO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE CORTE DE  
MÁRMORES COMO UM SUBSTITUTO DOS FUNDENTES NA PRODUÇÃO DE  
PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo, como requisito necessário à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto de Oliveira

Coorientador: Prof.Dr. João Batista Conti de Souza

Vitória  
2014

S586u Silva, Ivan Galdino da.  
    Usos de resíduos provenientes do processo de corte de mármore  
    como um substituto dos fundentes na produção de pelotas de minério  
    de ferro / Ivan Galdino da Silva. – 2014.  
    90 f. : il. ; 30 cm

    Orientador: José Roberto de Oliveira.  
    Coorientador: João Batista Conti de Souza.

    Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo,  
    Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de  
    Materiais, Vitória, 2015.

    1. Mármore – Indústria – Reaproveitamento (sobras, refugos,  
    etc.) - Espírito Santo. 2. Minérios de ferro. I. Oliveira, José Roberto  
    de. II. Souza, João Batista Conti de. III. Instituto Federal do Espírito  
    Santo. IV. Título.

CDD 21 – 553.51098152



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE**  
**MATERIAIS**

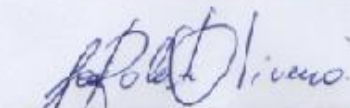
**IVAN GALDINO DA SILVA**


**USO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE CORTE DE**  
**MÁRMORES COMO UM SUBSTITUTO DOS FUNDENTES NA PRODUÇÃO DE**  
**PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO.**

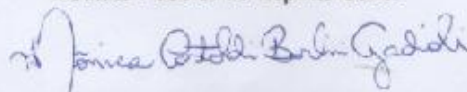
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aprovada em 07 de abril de 2014.

**BANCA EXAMINADORA:**

  
**Prof. Dr. José Roberto de Oliveira**  
Instituto Federal do Espírito Santo  
Orientador

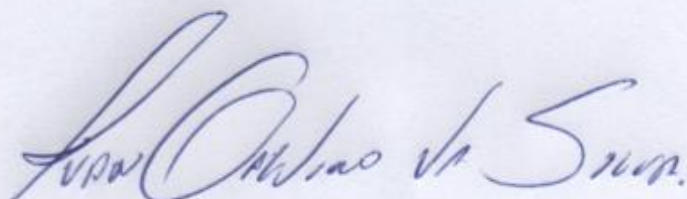
  
**Prof. Dr. João Batista Conti de Souza**  
Instituto Federal do Espírito Santo

  
**Dr.ª Mônica Castoldi Borlini Gadioli**  
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

## DECLARAÇÃO DO AUTOR

Declaro, para fins de pesquisa acadêmica, didática e técnico-científica, que a presente Dissertação de Mestrado pode ser parcialmente utilizada desde que se faça referência à fonte e ao autor.

Vitória, 07 de ABRIL de 2014.



IVAN GALDINO DA SILVA

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que faz e realiza. Em seguida à minha mãe e ao meu pai (in memoriam), aos meus irmãos Vinícius e José Jr e sua esposa Mara e a minha esposa Mônica, pelo amor e compreensão incondicional, pela força, carinho e paciência nos meus momentos difíceis.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. José Roberto de Oliveira e ao meu co orientador Professor Dr. João Batista Conti, pelo apoio, pela disponibilidade sempre que solicitado, pelo interesse e compreensão.

À secretaria do PROPEMM e ao IFES pela colaboração e aos professores do programa por proporcionarem a realização do curso de Mestrado.

A Faculdade do Espírito Santo – UNES, pelo apoio e compreensão.

Aos meus amigos, Ronan, Cristina, Amanda, Conceição, Ricardo, Daniele, Pedro, Bianca, Paula, Simão, Caruline, Arlindo, Heitor, Selma e muitos outros que me ajudaram e colaboraram nesse trabalho.

E um agradecimento especial aos meus amigos Prof. Msc. Armando Marques e o Pro. Msc. José Flávio Poças por ajuda nos meus momentos difíceis e colaboração na fabricação de peças para os ensaios.

A Samarco Mineradora S/A e Companhia Vale S/A, pelo apoio e fornecimento das matérias primas e suporte técnico.

A Mineradora Santa Clara pelo fornecimento do resíduo de mármore.

Ao Laboratório da Radieng Consultoria Ltda na pessoa do Sr. Eng. Msc. Flôriano Wendling Sócio proprietário e seus colaboradores pela ajuda e uso de seus laboratórios.

Por fim agradeço a CAPES pela bolsa e a oportunidade dada e a todos que direta ou indiretamente fizeram parte de mais uma importante etapa na minha vida.

Muito obrigado.



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MATERIAIS

**RESUMO**

O Estado do Espírito Santo tem uma das maiores reservas de mármore no Brasil e um parque industrial com cerca de 1.000 empresas, desejam ter mais de 70 % dos teares instalados no país. O maior problema enfrentado por essas indústrias transformadoras é a geração de resíduos de rocha, na forma de pasta abrasiva do corte e polimento de mármore. Estes resíduos produzidos durante a etapa de cortar o mármore são despejados em tanques aberto, causando poluição ambiental. Uma quantidade de 35 mil toneladas de resíduos sólidos, com um tamanho de grão inferior a 150  $\mu\text{m}$  é gerado por mês. Esses resíduos têm altos teores de calcário fluxo, e têm potencial para uso como insumo na produção de pelotas de minério de ferro, que são utilizados como uma carga de ferro nos processos de fabrico do ferro e siderúrgicas. Para a produção convencional de minérios de ferro, pelotas calcário fluxo, cuja composição é de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  é usado como uma fonte importante de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  para as plantas industriais ferrosos primários. Nestes pelotas de estudo contendo resíduo de mármore foram produzidos em uma planta piloto. As amostras foram analisadas em laboratórios de materiais industriais e, posteriormente, submetidos a testes de propriedades físicas que produzem dados das indústrias químicas, propriedades físicas e metalúrgicas de acordo com a Norma ISO (International Organization for Standardization). No final deste trabalho, verificou-se que o resíduo é adequado para o processo de peletização. Conclui-se que o crude / verde e os peletes incinerados feitas a partir de resíduos de mármore tem características muito semelhantes aos dos grânulos comerciais.

Palavras-chave: Resíduos de mármore. Pelotização. Fundente.





**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE**  
**MATERIAIS**

**ABSTRACT**

The State of Espírito Santo has one of the largest reserves of marble in Brazil and an industrial park with about 1,000 companies, which have more 70 % of looms installed in the country. The biggest problem faced by these manufacturing industries is the generation of waste rock, in the form of abrasive slurry from the cutting and polishing of marble. These wastes produced during the step of cutting the marble are dumped in open tanks causing environmental pollution. A quantity of 35000 tons of solid waste with a grain size of less than 150  $\mu\text{m}$  is generated per month. Such residues have high contents of limestone flux, and have potential for use as input in the production of iron ore pellets which are used as a ferrous cargo in the ironmaking and steelmaking processes. For the conventional production of iron ores pellets, limestone flux, whose composition is of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MgCO}_3$  is used as an important source of  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  for the primary industrial ferrous plants. In these study pellets containing marble residue were produced in a pilot plant. The samples were analysed in industrial materials laboratories and subsequently subjected to tests of physical properties producing data of the chemical, physical and metallurgical properties according to the Norm ISO (International Organization for Standardization). At the end of this work, it was found that the residue is suitable for the pelletizing process. We conclude that the crude/green and the fired pellets made from marble waste have characteristics very similar to those of the commercial pellets.

Keywords: Marble Waste. Iron ore pellets. Environmental preservation

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas de fusão das escórias primárias para o sistema $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO-FeO}$ . .....	43
Tabela 2 - Composição química do minério de ferro via RX, máquina Rigaku.....	47
Tabela 3 - Composição química da bentonita e cal hidratada.....	47
Tabela 4 - Análise química do resíduo de mármore.....	48
Tabela 5 - Aglomerante CMC.....	49
Tabela 7 - Identificação das amostras e proporções de resíduo utilizadas.....	49
Tabela 8 - Análise Granulométrica do Resíduo de Mármore.....	65
Tabela 9 - Quantidade de líquido e fases sólidas formadas nas misturas a 1300 °C. .....	73

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Resíduos gerados na etapa de beneficiamento do mármore. a) Tanque de decantação do resíduo, b) Descarga da lama na barragem de rejeito, c) Resíduo sólido seco no fundo da lagoa.....	19
Figura 2 - Formação das Pelotas Cruas em um Disco Pelotizador.....	24
Figura 3 - Estágios de formação das pelotas cruas . .....	26
Figura 4 - Classificação das pelotas na descarga do disco pelotizador na Samarco .....	27
Figura 5 - Forno de pelotização convencional.....	28
Figura 6 - Mecanismo de controle da secagem da pelota.....	29
Figura 7 – Influência do diâmetro das pelotas sobre a secagem. ....	30
Figura 8 – Micrografia obtida em MEV da formação de pescoço entre duas partículas esféricas de mesmo tamanho induzidas pelo processo de sinterização. ....	31
Figura 9 – (a) Micrografia de uma pelota crua para alto-forno seca. (b) Micrografia de uma pelota para alto-forno sinterizada a 1360°C. ....	32
Figura 10 - Diagrama binário CaO-FeO <sub>3</sub> (SLAG ATLAS, 1975).....	34
Figura 11 - Efeito da adição de calcário na resistência à compressão de pelotas de minério de ferro para diferentes temperaturas de queima. ....	35
Figura 12 - Influência do teor de MgO na temperatura de formação da primeira fase líquida na sinterização de minério de ferro com diferentes teores de CaO. ....	36
Figura 13 - Efeito da granulometria do calcário sobre a estrutura dos poros de pelotas de minério de ferro hematítico; a) antes e b) após a sinterização. ....	37
Figura 14 - Micrografia da pelota com granulometria grossa de calcário e carvão.....	39
Figura 15 - Variação da redutibilidade.....	40
Figura 16 – Gráfico onde determina temperatura de escória início e fim de fusão..	42
Figura 17 - Pressão total para um aço com C = 0,2%, Si = 0,25%, H = 9 ppm, N = 80 ppm e O = 10ppm, obtido pelos dois modelos de cálculo. ....	44
Figura 18 – Fluxograma dos procedimentos utilizados na pesquisa. ....	45
Figura 19 - Polpa minério de ferro – Samarco.....	46

Figura 20 - Amostra 1 de resíduos de mármore - resíduo proveniente do corte de fio diamantado.....	47
Figura 21 – Homogeneizador, usado na mistura das massas.....	48
Figura 22 - Homogeneização manual do material.....	50
Figura 23 - Analisador de umidade .....	51
Figura 24 - Balança Digital .....	52
Figura 25 - Minério de ferro. (a) como recebido (b) minério sendo desagregado...53	
Figura 26 - Preparação da mistura a ser pelletizada. (a) resíduo de mármore, CMC e carvão, (b) adição dos componentes das pelotas ao minério, (c) homogeneização dos componentes (mistura).....	53
Figura 27 - Etapa de aglomeração. (a) equipamento em escala piloto, (b) pelotas produzidas.....	54
Figura 28 – Conjunto de peneiras Bronzinox usa no peineiramento das pelotas....	54
Figura 29 - Forno utilizado para queima das pelotas. ....	55
Figura 30 - Prensa utilizada para realizar o teste de compressão das pelotas verdes (cruas) e secas. ....	57
Figura 31 - Estufa Carbografite. ....	58
Figura 32 - Equipamento para ensaio de abrasão e tamboramento. ....	59
Figura 33 – Balança hidrostática - modelo SSR – 3000.....	60
Figura 34 - Máquina para teste de compressão com pelotas queimadas. ....	61
Figura 35 – Forno Redutor de Ferro.....	62
Figura 36 - Gráfico de resiliência (número de quedas repetidas).....	66
Figura 37 - Gráfico de resistência a compressão das pelotas verde.....	67
Figura 38 - Gráfico de resistência a compressão das pelotas secas. ....	68
Figura 39 - Gráfico de resistência a compressão das pelotas queimadas. ....	69
Figura 40 - Gráfico de Porosidade .....	70
Figura 41 - Gráfico de resistência abrasão.....	71
Figura 42 – Redutibilidade comparativo. ....	72
Figura 43 - Relação entre a quantidade de líquido das pelotas e a resistência à compressão.....	74

Figura 44 – Gráfico início de fusão.....	75
Figura 45 - Porcentagem de liquido gerado no Thermo Calc.....	76
Figura 46 - Relação da porcentagem de CaO das pelotas e a resistência a compressão.....	77

## LISTA DE SIGLAS

IFES – Instituto Federal do Espírito Santo  
CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Óxido de alumínio (alumina)  
IFES – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo  
 $\text{SiO}_2$  – Óxido de silício (sílica)  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  – Óxido de fósforo  
 $\text{CO}_2$  – Gás carbônico  
CO – Monóxido de carbono  
C – Carbono  
 $\text{O}_2$  – Gás oxigênio  
 $\text{N}_2$  – Gás nitrogênio  
 $\text{H}_2$  – Gás hidrogênio  
 $\text{H}_2\text{O}$  – Água  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Trióxido de ferro (hematita)  
CPCU – Compressão da Pelota Crua Úmidas  
CPCS – Compressão Pelota Crua Seca  
Fe – Ferro  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – Quadrióxido de Ferro  
P – Átomo de fósforo  
Mn – Manganês  
Ti – Titânio  
CaO – Óxido de cálcio  
 $\text{CaO/SiO}_2$  – Basicidade binária  
MgO – Óxido de magnésio  
AAMOL – Associação Ambiental Monte Líbano  
 $\mu\text{M}$  - Micron  
A1 – Amostra 1 (0,7% resíduo de mármore)  
A2 – Amostra 2 (1,9% de resíduo de mármore)  
A3 – Amostra 3 (2,1% de resíduo de mármore)  
A4 – Amostra 4 (queimada no IFES)  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1	RESÍDUO DE MÁRMORE .....	19
3.2	PELOTIZAÇÃO .....	21
3.3	ETAPA DO PELOTAMENTO.....	23
3.4	MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS PELOTAS CRUAS.....	25
3.5	FORMAÇÃO DA CARGA CIRCULANTE DO PELOTAMENTO .....	27
3.6	ETAPA DE QUEIMA DAS PELOTAS ÚMIDAS .....	28
3.7	SECAGEM DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO.....	29
3.8	FUNDAMENTOS DA SINTERIZAÇÃO.....	30
3.9	ETAPA DE QUEIMA DAS PELOTAS.....	31
3.10	EFEITO DOS ADITIVOS – CALCÁRIO CALCÍTICO E DOLOMÍTICO E DUNITO MAGNESITA.....	33
3.11	EFEITO DA GRANULOMETRIA DO CALCÁRIO E DO CARVÃO .....	38
3.12	REDUTIBILIDADE .....	40
3.13	TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL .....	41
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	45
4.1	AQUISIÇÃO DAS MATERIAS PRIMAS .....	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO .....	48
4.3.1	<b>Análise química do resíduo de mármore</b> .....	48
4.3.2	<b>Análise granulométrica das matérias primas</b> .....	49
4.4	BALANÇO DE MASSA .....	49
4.5	DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA POLPA DE MINÉRIO.....	51
4.6	PESAGEM DAS MATÉRIAS PRIMAS .....	52
4.7	PRODUÇÃO DE PELOTAS CRUAS / VERDES .....	53
4.8	QUEIMA DAS PELOTAS CRUAS/VERDES.....	55
4.9	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E METALÚRGICA DAS PELOTAS.....	56

4.9.1	<b>Caracterização química</b> .....	56
4.10	<b>ETAPA DE TESTES FÍSICOS DAS PELOTAS</b> .....	56
4.10.1	<b>Resistência á compressão das pelotas cruas</b> .....	56
4.10.2	<b>Teste de umidade</b> .....	57
4.10.3	<b>Ensaio de resiliência</b> .....	58
4.10.4	<b>Resistência à abrasão/tamboramento</b> .....	59
4.10.5	<b>Determinação da porosidade</b> .....	59
4.10.6	<b>Compressão</b> .....	61
4.10.7	<b>Ensaio de redutibilidade</b> .....	62
4.10.8	<b>Simulações via termodinamica computacional</b> .....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>64</b>
5.1	ANÁLISE QUÍMICA .....	64
5.2	ANÁLISE GRANULOMETRICA.....	65
5.3	ENSAIO DE RESILIÊNCIA .....	66
5.4	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PELOTAS VERDES .....	67
5.5	RESISTÊNCIA Á COMPRESSÃO DAS PELOTAS SECAS.....	68
5.6	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PELOTAS QUEIMADAS .....	69
5.7	DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE .....	70
5.8	RESISTÊNCIA A ABRASÃO / TAMBORAMENTO .....	71
5.9	ENSAIO DE REDUTIBILIDADE ISO 7215 .....	71
5.10	TERMODINAMICA COMPUTACIONAL .....	73
5.11	TEMPERATURA DE INICIO E FIM DE FUSÃO .....	74
5.11.1	<b>Relação de Porcentagem de Líquido</b> .....	<b>76</b>
5.11.2	<b>Relação da % do Cao</b> .....	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>80</b>
	APÊNDICE A -Teste de resiliência das amostra.....	86
	APÊNDICE B - Aditivo para fabricação das pelotas.....	87
	APÊNDICE C - Granulometria das amostras.....	88
	APÊNDICE D - - Correção da umidade.....	89
	APÊNDICE E - Compressão da pelota úmida / seca a1.....	89
	APÊNDICE F - Compressão da pelota úmida / seca a2l.....	90
	APÊNDICE G - Compressão da pelota úmida / seca a3.....	90



APÊNDICE H - Tabela dos resultados da termodinâmica computacional.....	91
APÊNDICE I - Composição química do resíduo de mármore.....	92
APÊNDICE J - Forno redutor de ferro.....	93

## 1 INTRODUÇÃO

O mármore e o granito são matérias-primas conhecidas e bem difundidas pelo uso frequente no setor de revestimentos e ornamentação. Onde o Brasil é o 8º país em exportação de blocos e o 5º maior exportador de rochas ornamentais acabadas. Ca MONTANI, 2007. Nesse cenário, o Espírito Santo se destaca por possuir uma das maiores reservas de mármore e granito do País, com uma enorme variedade de cores, dispendo de um parque industrial com cerca de 1.000 empresas, responsáveis por mais da metade (70%) dos teares instalados no País e representando cerca de 65% das exportações brasileiras.

Entretanto, em meio a esse panorama econômico tão positivo e promissor, existe um grande problema enfrentado pelas tratadoras de rochas ornamentais, os resíduos gerados em seu beneficiamento, como a lama abrasiva proveniente do corte e polimento. Os resíduos, em sua maior parte são despejados de forma inadequada em tanques a céu aberto, quando não em terrenos próximos às empresas de beneficiamento de mármore e granitos, oferecendo riscos de contaminação ao solo e aos recursos hídricos, uma vez caracterizados e classificados como resíduo classe II A, conforme a classificação da norma NBR – 10004 / 2000, GONÇALVES, 2000.

Durante a produção de rochas ornamentais (mármore), uma grande quantidade de resíduos sólidos, com granulometria inferior a 150µm é gerada. Tais resíduos possuem teores elevados de calcário dolomítico e calcítico e de cal, um dos insumos da lama abrasiva proveniente do corte de rochas ornamentais e que possuem potencial para uso na produção de pelotas de interesse siderúrgico. Para fabricação de pelotas além do minério de ferro, que é a matéria prima, são usados principalmente o calcários calcíticos e dolomíticos, compostos por,  $\text{CaCO}_3$ , e  $\text{MgCO}_3$  (como fonte de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ), e a cal em diferentes proporções dependendo do tipo de pelota a ser fabricada. Estes insumos são extraídos da natureza e submetidos a tratamentos como moagem e hidratação, no caso da cal, antes de serem usadas no processo.

As justificativas para a realização deste trabalho, algumas já ditas, destacam-se:

- Os resíduos provenientes do corte do mármore possuem em sua composição calcário dolomítico ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), Cal ( $\text{CaO}$ ) e Carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) que são insumos importantes no processo de pelotização.
- Na produção de pelotas de interesse siderúrgico, o calcário é extraído da natureza e a cal é adquirida virgem (calcário calcinado) e posteriormente hidratada.
- O resíduo possui granulometria na ordem de  $150\mu\text{m}$  o que torna possível sua aplicação direta na pelotização.
- Redução do impacto ambiental.

Portanto, o presente trabalho visa avaliar a possibilidade tecnológica da utilização do resíduo de mármore na produção de pelotas de interesse siderúrgico, e tendo como consequência a diminuição da extração de calcário, no estado do Espírito Santo, e preservando o meio ambiente.

É interessante que seja ressaltado ainda que o estado destaca-se também como o maior produtor de pelotas do país, tendo em seu território duas empresas altamente conceituadas no mundo, o grupo Vale S/A e a Samarco Mineração S.A, que juntas têm sua produção em torno de 61,245 toneladas/ano de pelotas de minério de ferro.

## 2 OBJETIVO

Desenvolver pelotas para uso em alto forno utilizando resíduos finos de mármore, como fundente.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é estudar a utilização do resíduo proveniente do corte de mármore, em substituição ao agente fluxante (fundentes)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  e Cal usadas na produção de pelotas de minério de ferro.

.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal proposto, é necessário que as seguintes etapas sejam consideradas:

- Determinação da resistência à compressão das pelotas queimadas;
- Utilização do software Thermo-Calc para identificar as fases sólidas e fração líquida;
- Redutibilidade usando a norma ISO 7215 / 2007.
- Produzir pelotas utilizando os resíduos de mármore com propriedades físicas, químicas e metalúrgicas compatíveis com as pelotas produzidas comercialmente.
- Propor a utilização dos resíduos como fonte de elemento fluxantes para as empresas pelletizadoras como substituto dos fundentes atuais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 RESÍDUO DE MÁRMORE

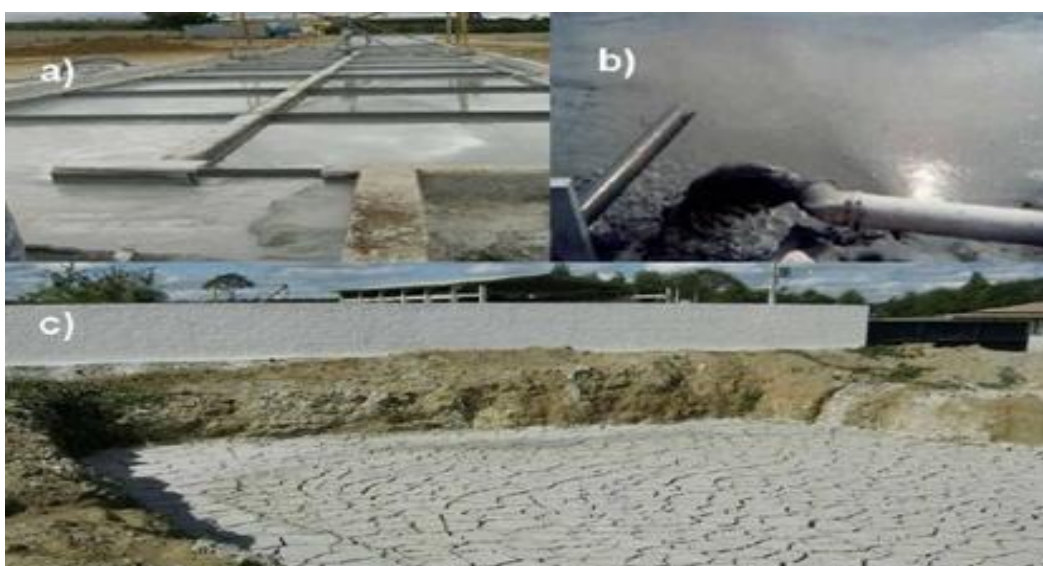
A Política Nacional de Resíduos, 2010, em seu Art. 3º - Para os efeitos desta lei, entende-se por: inciso II – área contaminada: local onde há contaminação causada pela disposição, regular ou irregular, de quaisquer substâncias ou resíduos.

II – área contaminada: local onde há contaminação causada pela disposição, regular ou irregular, de quaisquer substâncias ou resíduos.

Mesmo com uma estrutura projetada e implantada para acumular materiais, em caráter temporário ou definitivo, dispostos de modo planejado e controlado em condições de estabilidade geotécnica e protegidos de ações erosivas, conforme Figura 1.

Para Moreira et. al. (2005), um ponto crucial na gestão de resíduos é a reciclagem, porém, sendo esse o terceiro elo da cadeia. Primeiro é a redução da geração do resíduo, depois reusar e somente se não for viável nenhuma das opções anteriores, parte se para a reciclagem. Somente no processo de desdobramento de rochas a quantidade de lama gerada é equivalente a 20 a 25% do bloco serrado, chapas de 1 a 3 cm de espessura. Manhães, 2008.

**Figura 1-** Resíduos gerados na etapa de beneficiamento do mármore. a) Tanque de decantação do resíduo, b) Descarga da lama na barragem de rejeito, c) Resíduo sólido seco no fundo da lagoa



Fonte: Pontes, 2000.

Para Manhães (2008), em relação à disposição final adequada do resíduo não pode tratar o lançamento dos mesmos em aterros como uma forma ideal, pois mesmo que sejam aterros controlados e devidamente construídos conforme as normas técnicas, o resíduo lá permanecerá para sempre, ou seja, na verdade apenas muda seu local de armazenamento. Retirado o resíduo de dentro da empresa e colocando em outro local.

Somente no Município de Cachoeiro de Itapemirim já existem mais de cinco aterros licenciados. No setor de rochas ornamentais observamos que o cenário não é diferente face os resíduos gerados, dentre eles se destacando a lama abrasiva. Esse merece destaque especial em virtude da grande quantidade gerada, já que a cada dia a demanda por rochas no mercado nacional e internacional vem crescendo. (Gonçalves, 2000).

Com a faixa de composição química do mármore indicada na Tabela 1, e o mármore sendo uma rocha carbonática, possuindo um teor de CaO de 37,04% e baixos teores de sílica o resíduo do tratamento do mármore pode ser utilizado em algumas aplicações.

**Tabela 1** – Composição química do mármore.

ANÁLISE QUÍMICA (%)									
SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PPC
2,84	37,04	18,81	0,29	0,01	0,32	0,07	0,09	0,03	43,48

Fonte: Laboratório Stollberg.

Como um bom exemplo de uma eficiente gestão dos resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais, e com a reintrodução do mesmo em novas cadeias produtivas, tem-se a Associação Ambiental Monte Líbano – AAMOL, criada no município de Cachoeiro de Itapemirim para gerenciar os resíduos e dar uma destinação adequada, promovendo pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento dos resíduos.

### 3.2 PELOTIZAÇÃO

A pelotização convencional é um processo de aglomeração que, através de tratamento térmico, converte a fração ultrafina gerada no beneficiamento do minério de ferro (abaixo de 0,15 mm) em esferas de tamanhos na faixa de 8 a 18 mm, com características apropriadas para alimentação das unidades de redução. Especificamente no caso do minério de ferro, a pelotização é um aglomerado de forma esférica, obtido pelo rolamento (em tambores, cones ou discos), de óxidos de ferro, finamente moídos e misturados à aditivos e aglomerantes umedecidos e depois submetidos à queima, a temperaturas entre 1250° - 1320° C, quando então a pelota é consolidada pelo intercrescimento dos grãos e reforçada pelo processo de sinterização e dos aglomerantes, eventualmente adicionados (bentonita ou cal). O processo de pelotização a quente pode ser classificado em três fases: ( MEYER, 1995).

- Preparação da matéria prima;
- Formação das pelotas verdes;
- Queima das pelotas verdes.

Um processo de pelotização a quente bem sucedido, precisa de eficiência entre as três fases do processo, com o estágio precedente influenciando altamente no subsequente. O propósito do pelotamento é obter pelotas dentro da faixa de tamanho desejado e resistência mecânica suficiente para serem transportadas dos discos de pelotizadores para os equipamentos de queima. Durante a formação das pelotas verdes a partir das partículas finas do minério, muitas forças físicas (Van Der Waal) chamadas de mecanismo de ligação agem entre si. MEYER, 1995.

De acordo com Meyer (1995) os principais insumos utilizados são: carvão mineral, calcário calcítico ou dolomítico, bentonita, aglomerante orgânico e cal, esses são adicionados ao *pellet-feed* em proporções adequadas e posteriormente misturados, para que se obtenha uma perfeita homogeneização do material a ser alimentado nos discos pelotizadores, os principais objetivos da utilização destes insumos são:

- Calcário dolomítico ou calcítico: O calcário aumenta consideravelmente a resistência da pelota crua seca, evitando a sua degradação durante a etapa de secagem no forno de endurecimento. São responsáveis pelo fornecimento de monóxido de cálcio (CaO) e monóxido de magnésio (MgO), necessários ao processo de endurecimento da pelota. Este CaO é fundamental no processo físico-químico de formação dos compostos que irão favorecer a geração de uma ganga ácida a temperaturas mais baixas, fortalecendo a ligação entre os grãos de minério. O MgO atuará melhorando as propriedades das pelotas durante o processo de remoção de oxigênio (redução metalúrgica) nos altos-fornos, pela formação de gangas com pontos de fusão mais elevados. Sua utilização é fundamental para que a pelota queimada adquira resistência mecânica, composição química (forma escória na fusão) e características metalúrgicas adequadas aos processos posteriores. (Fonseca, 2004).
  
- Carvão mineral / vegetal: Introduce energia térmica no processo de endurecimento da pelota, resultando em uma redução parcial do consumo de óleo combustível ou gás natural do forno. Além de ser um importante fator energético, o carvão proporciona uma perfeita distribuição de calor na pelota durante a etapa de queima, contribuindo para uma melhoria na qualidade física (porosidade) da pelota, assim como aumento de produtividade do processo.
  
- Cal: A cal mineral são fontes de calcita e mais raramente de aragonita. Ambos diferem pela forma de seu cristal. Sua composição química é  $\text{CaCO}_3$ . Se necessário eles são beneficiados por britagem, classificação, lavagem, e moagem. O calcário excessivamente contaminado e especialmente com alto teor de argila não é usado na pelotização.
  
- Bentonita: É uma argila do tipo montmorilonita contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  em maiores proporções utilizada como aglomerante durante a etapa de formação das pelotas cruas nos equipamentos pelotizadores, tais como discos, tambores ou cones de pelotização (dosagem de 0,5 a 1,0 %). Com a sua utilização, procura-se promover a aglomeração a frio das partículas de minério de ferro, facilitando o pelotamento, bem como otimizar a resistência a seco e a úmido da pelota crua. A



sua origem é inorgânica e contém elevados teores de sílica reduzindo o teor de ferro nas pelotas queimadas.

➤ **Aglomerante orgânico:** O aglomerante orgânico é usado para as pelotizações devido a ausência de contaminantes, que contribui para aumento do teor de ferro das pelotas. O aglomerante orgânico utilizado atualmente é uma mistura cuja base é a celulose, conhecido comercialmente como CMC (carboximetilcelulose). A formulação básica consiste de dois componentes básicos, um polímero que é um eficiente retentor de água. Em solução aquosa, o CMC forma uma solução altamente viscosa com o comportamento de filme líquido diluído. Este fator é importante para a formação de uma boa estrutura na pelota crua, para o controle dos parâmetros operacionais, formação dos capilares e do tamanho das pelotas cruas.

A adição de aglomerantes à mistura que se deseja pelotizar é necessária para:

- aumentar a viscosidade da fase líquida dentro dos capilares;
- manter a coesão das pelotas verdes;
- aumentar a resistência das pelotas cruas para solicitações (quedas) até o forno onde são tratadas termicamente.

### 3.3 ETAPA DO PELOTAMENTO

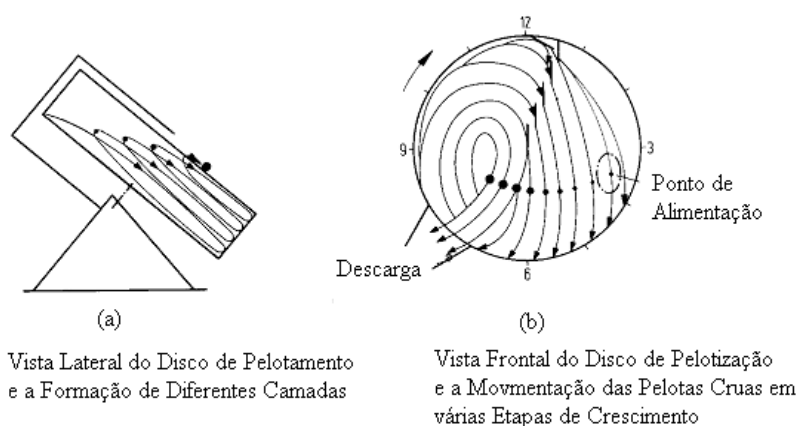
Na etapa de aglomeração do minério de ferro denominada de pelotamento, o minério de ferro devidamente preparado, com os aditivos necessários, é alimentado nos discos, tambores e cones pelotizadores onde se inicia a formação das pelotas cruas. É uma das etapas mais importantes do processo de pelotização. As pelotas são produzidas com granulometria apropriada e resistência mecânica suficiente para suportar as etapas transporte do pelotamento ao forno de endurecimento das pelotas.

Entre os fatores importantes para a formação das pelotas cruas, podemos citar: a forma, o tamanho médio das pelotas formadas, a mineralogia, distribuição granulométrica do minério e aditivos, a estrutura de poros, a molhabilidade das partículas, o teor de umidade, o tipo e quantidade do aglomerante utilizado, as

condições operacionais dos equipamentos utilizados, os parâmetros operacionais (inclinação, tempo de residência, rotação).

A produção das pelotas cruas na Mineradora Samarco S/A é realizada em discos de pelotamento. Estes equipamentos possuem um dispositivo para controle da rotação (5 a 7,6 rpm), inclinação (45 a 48°) e alimentação (140 a 200 t/h). O diâmetro dos discos é de 7,5 m (específico da empresa) e possuem 4 raspadores alinhados para controle da espessura da camada de minério formada no fundo do disco, de forma a garantir boas condições para o rolamento e aglomeração do minério. A capacidade de alimentação dos discos é de aproximadamente 140 a 200 t/h (específico da empresa). O ponto de alimentação no disco também exerce grande influência na formação das pelotas e pode ser alterado para melhoria operacional. A disposição e a forma de operação do disco permitem a classificação das pelotas em função do diâmetro, devido a combinação da força centrífuga e do próprio peso das pelotas formadas (Figura 2). A carga é alimentada em uma determinada posição do disco (que pode ser modificada) e as pelotas sofrem rolamentos sucessivos sobre as partículas finas alimentadas, acarretando o aumento gradativo do diâmetro das pelotas. Os raspadores funcionam como direcionadores de fluxo, orientando a trajetória das pelotas de diferentes tamanhos até sua descarga, na região oposta à região de alimentação. Após a saída dos discos, existem mesas de rolos classificadoras, cujo objetivo é a classificação das pelotas, retirando a fração abaixo de 8,0 mm e acima de 18,0 mm. O material rejeitado retorna ao silo de pelotamento. (COTA, 2005).

**Figura 2** - Formação das Pelotas Cruas em um Disco Pelotizador



Fonte: Meyer, 1995.

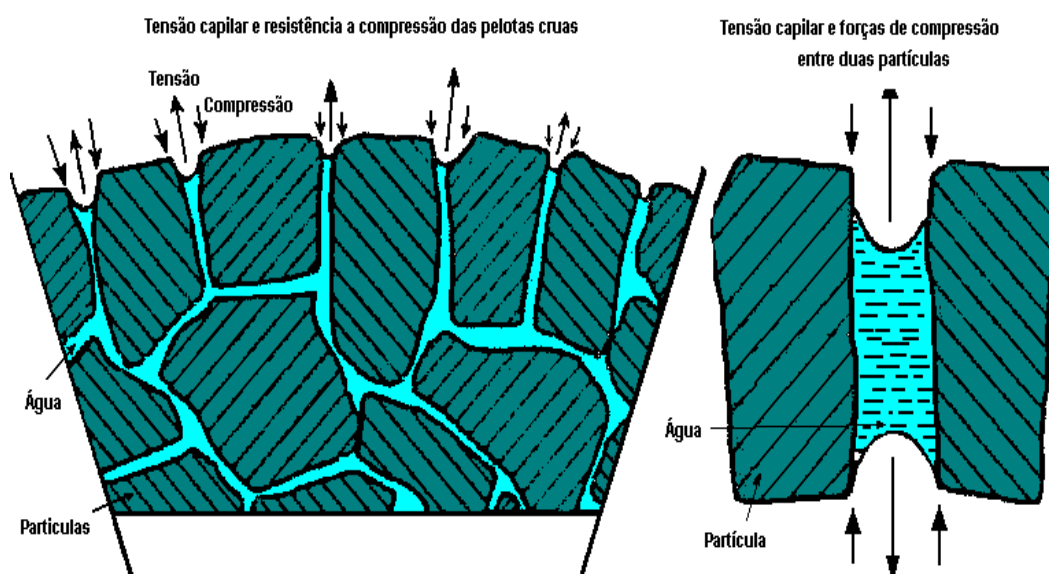
### 3.4 MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS PELotas CRUAS

A formação de pelotas cruas envolve duas fases:

- Sólida - mistura de finos de minérios, aditivos e aglomerante;
- Líquida - água.

As forças que se estabelecem nas interfaces sólido/líquido têm um efeito coesivo sobre o sistema partículas sólidas-líquido-ar. Estas forças interfaciais consistem na tensão superficial do líquido e nas forças capilares atuantes sobre as superfícies das pontes líquidas formadas entre as partículas de minério. MEYER, 1995. Os efeitos de capilaridade têm grande importância no mecanismo de formação das pelotas cruas. A água preenche os vazios intersticiais entre as partículas sólidas, formando um sistema capilar com múltiplas ramificações Figura 3. Nas situações em que as extremidades dos capilares atingem a superfície externa da pelota (constituindo poros externos), a sucção capilar desenvolvida na interface ar/água provoca uma reação de igual intensidade sobre os grãos, mantendo as partículas unidas.

**Figura 3** - Influência das forças capilares no mecanismo de aglomeração minério de minério de ferro.



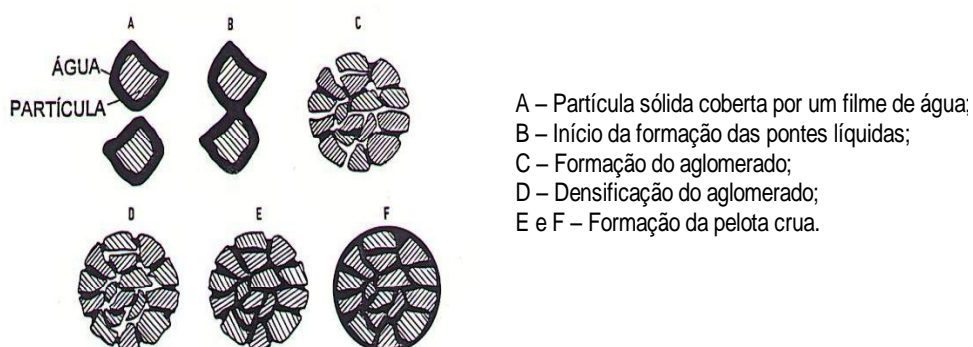
Fonte: Meyer, 1995.

Os movimentos relativos entre as partículas favorecem a adesão entre as mesmas, através do aparecimento de diversos pontos de contato entre grãos e superfícies, nas quais o maior número possível de capilares deve ser formado.

As partículas da mistura para a pelotização, envolvidas por um filme de água (Figura 4A), tocam umas nas outras. Devido à tensão superficial do filme de água, pontes de líquido são formadas (Figura 4B) e como resultado do movimento das partículas dentro do disco de pelotização e da combinação individual das gotas de água, ocorre a formação de um aglomerado com diversas partículas (Figura 4 C).

No interior do aglomerado não compactado, as primeiras pontes líquidas aparecem entre um grande número de vazios que ainda existem. Estas pontes líquidas mantêm as partículas juntas como em uma rede, formando as pelotas sem compactação. Com uma fonte adicional de água, os aglomerados condensam-se. Mais água é depositada no interior e as pelotas tornam-se mais densas (Figura 4 D). Neste estágio da formação das pelotas, as forças capilares das pontes estão essencialmente ativas. O ponto ótimo desta fase de formação da pelota é denominado de estado capilar e é alcançado quando todos os poros abertos, são fechados (Figura 4 E). A melhor qualidade física é obtida com o estado capilar. Nesta fase o efeito das forças capilares é forte, como demonstrado na Figura 4. O estágio final é obtido quando as partículas sólidas estão completamente cobertas pelo filme de água. A tensão superficial das gotas de água que mantêm as partículas sólidas torna-se inteiramente ativa (Figura 4F) e o efeito das forças capilares reduz drasticamente (MEYER, 1995).

**Figura 4** - Estágios de formação das pelotas cruas .

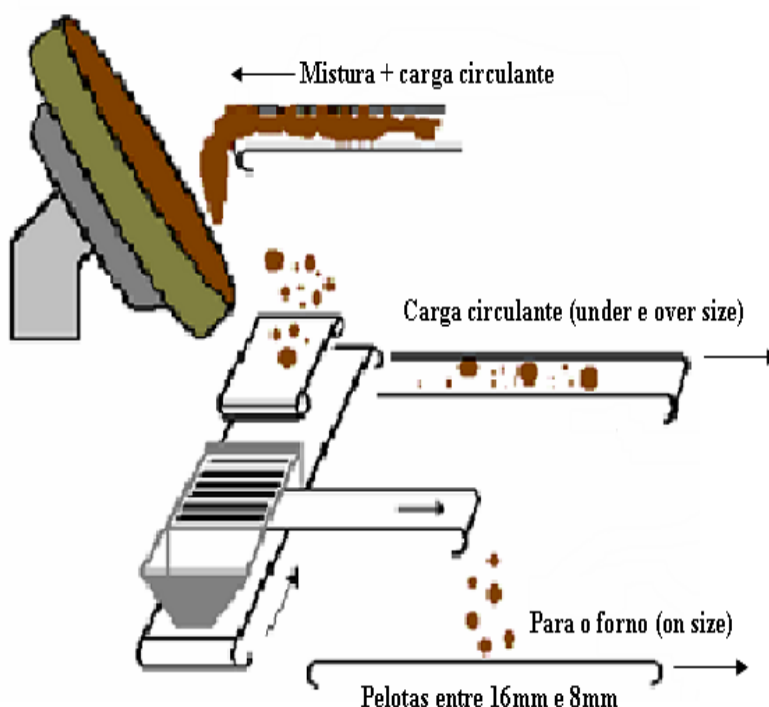


Fonte: Meyer, 1995.

### 3.5 FORMAÇÃO DA CARGA CIRCULANTE DO PELOTAMENTO

Ao serem descarregadas nos discos, as pelotas cruas passam por um processo de classificação individual através de rolos classificadores conforme Figura 5, ao serem descarregadas dos discos, as pelotas cruas passam por um processo de classificação individual por disco, sendo posteriormente reclassificadas na alimentação do forno de endurecimento. As pelotas e aglomerados rejeitados nestas etapas retornam para o pelletamento e são chamados de carga circulante (*under size e over size*), estas pelotas são menores do que 8mm e maiores do que 18mm. A carga circulante promove uma maior uniformidade granulométrica das pelotas cruas que são alimentadas no forno de endurecimento por meio de um aumento na faixa entre 18 mm e 8 mm.

**Figura 5** - Classificação das pelotas na descarga do disco pelletizador na Samarco

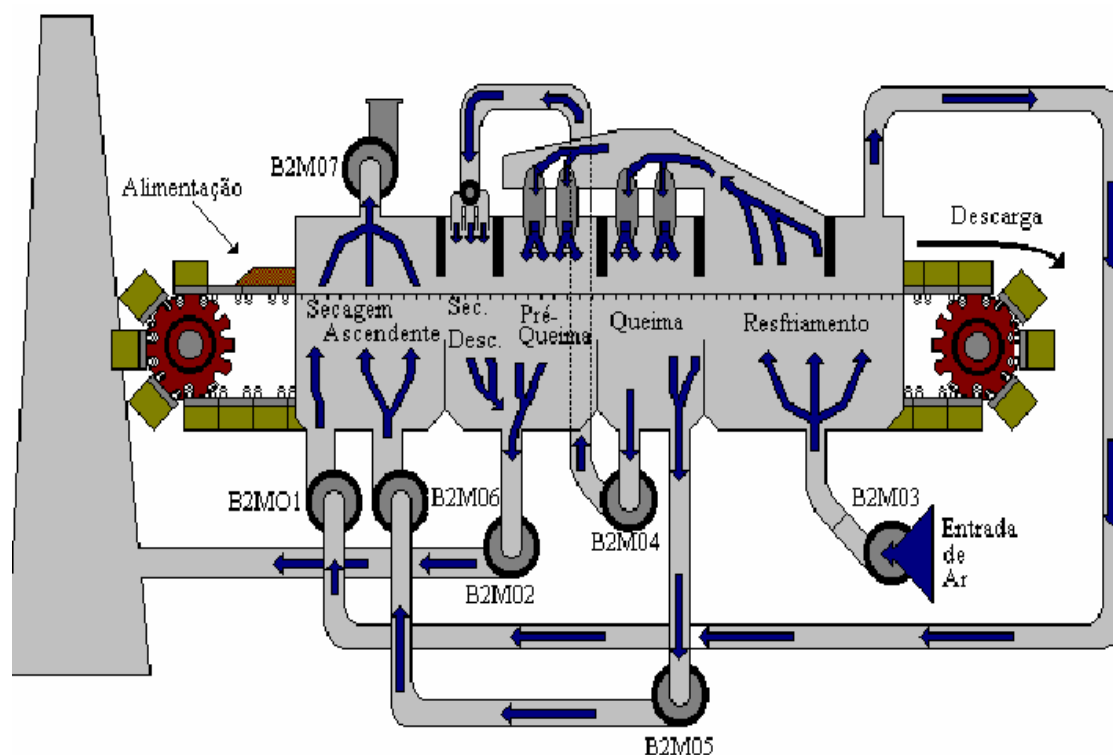


Fonte: Cota, 2005.

### 3.6 ETAPA DE QUEIMA DAS PELOTAS ÚMIDAS

A Figura 6 apresenta o desenho esquemático de um forno de endurecimento do tipo grelha móvel, similar ao da Mineradora Samarco o S/A, Vale S/A, IOC Canadá. Para que as pelotas possam resistir às operações de manuseio e transporte até o cliente, ou seja, estocagem no pátio, carregamento, transporte e descarga do navio, vagões, caminhões e correias transportadoras e para que suportem as pressões e os choques térmicos dentro do forno do cliente, durante sua transformação em ferro esponja (redução direta e alto forno), torna-se necessário submetê-las a um tratamento térmico cuidadoso e bem balanceado, proporcionando às mesmas a resistência física e mecânica apropriada. A este tratamento dá-se o nome de processo de endurecimento ou processo de queima, o qual é realizado no forno de pelotização, também chamado forno de endurecimento.

**Figura 6** - Forno de pelotização convencional



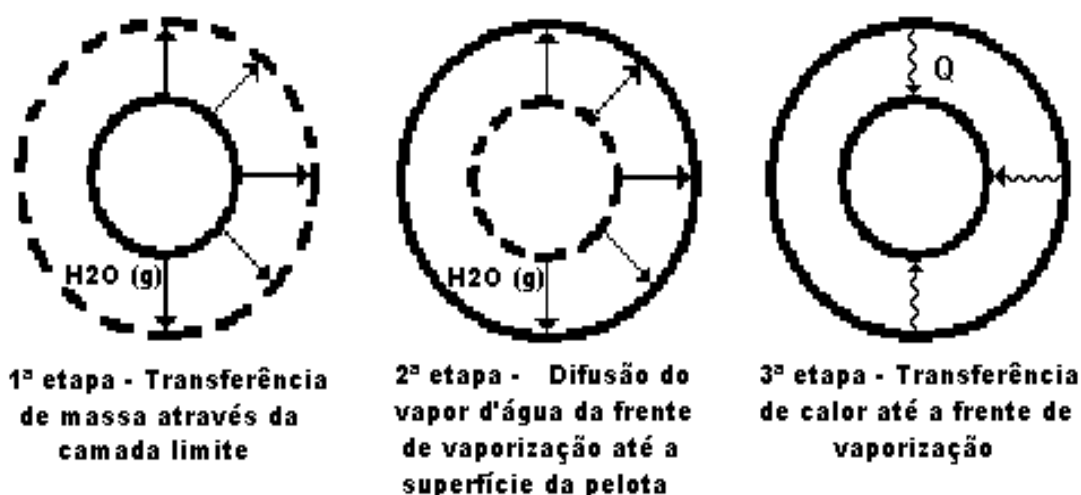
Fonte: Cota, 2005.

### 3.7 SECAGEM DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO

Desenvolvido um modelo matemático para a queima das pelotas em grelha móvel baseado na transferência de massa e calor. Os mesmos consideraram que a secagem era a etapa mais difícil de tratar, cujo mecanismo ainda é controverso. A secagem das pelotas normalmente se dá em três etapas: na primeira, sob condições isotérmicas, cada zona do forno tem temperaturas iguais, a taxa de secagem é constante; na segunda, é decrescente.

Os mesmos concluíram que na primeira etapa a secagem é controlada pela transferência de massa através da camada limite e da taxa de secagem que é constante a 300°C. Na segunda etapa a secagem é controlada pela difusão do vapor d'água no interior da pelota e a taxa de secagem passa a ser decrescente. Na terceira etapa a secagem é controlada pela transferência de calor até a frente de vaporização, sendo a taxa de secagem calculada admitindo que apenas determinada fração do calor transferido, na zona de secagem ascendente ou descendente todo calor é destinado a função de secagem. A Figura 7 ilustra estes estágios.

Figura 7 - Mecanismo de controle da secagem da pelota.

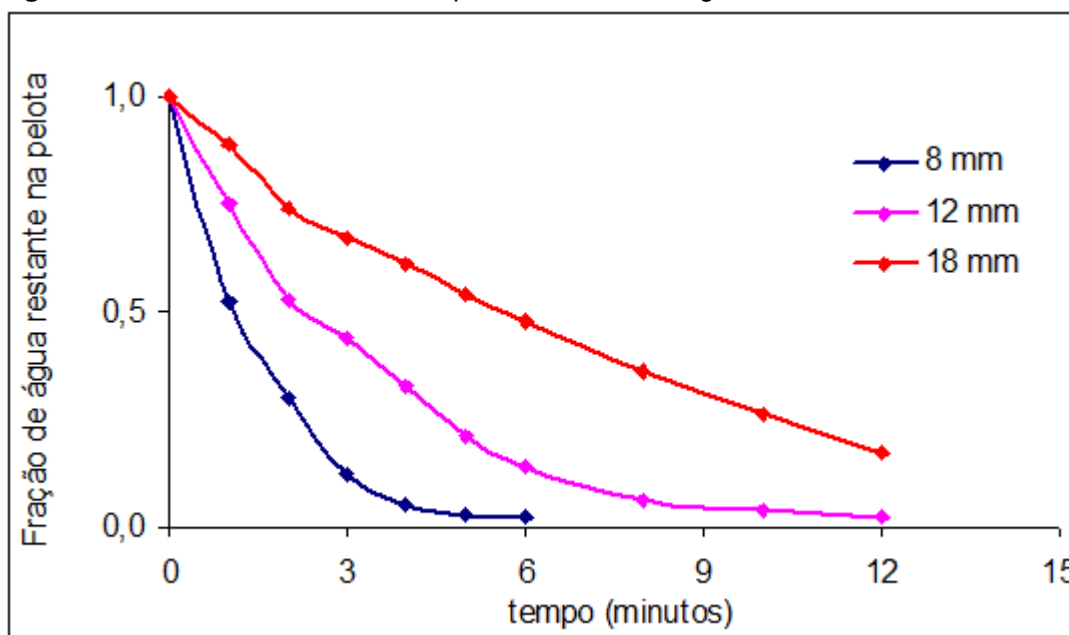


Fonte: Pereira e Seshadil, 1985.

De acordo com o modelo proposto, concluiu-se que:

Quanto maior o tamanho das pelotas, mais lenta será a secagem. A diferença de temperatura entre o centro da pelota e a superfície é maior à medida que aumentamos o tamanho das mesmas e desta forma é mais difícil eliminar a umidade da parte central das pelotas maiores, conforme Figura 8.

**Figura 8** – Influência do diâmetro das pelotas sobre a secagem.



Fonte: Pereira e Seshadil, 1985.

### 3.8 FUNDAMENTOS DA SINTERIZAÇÃO

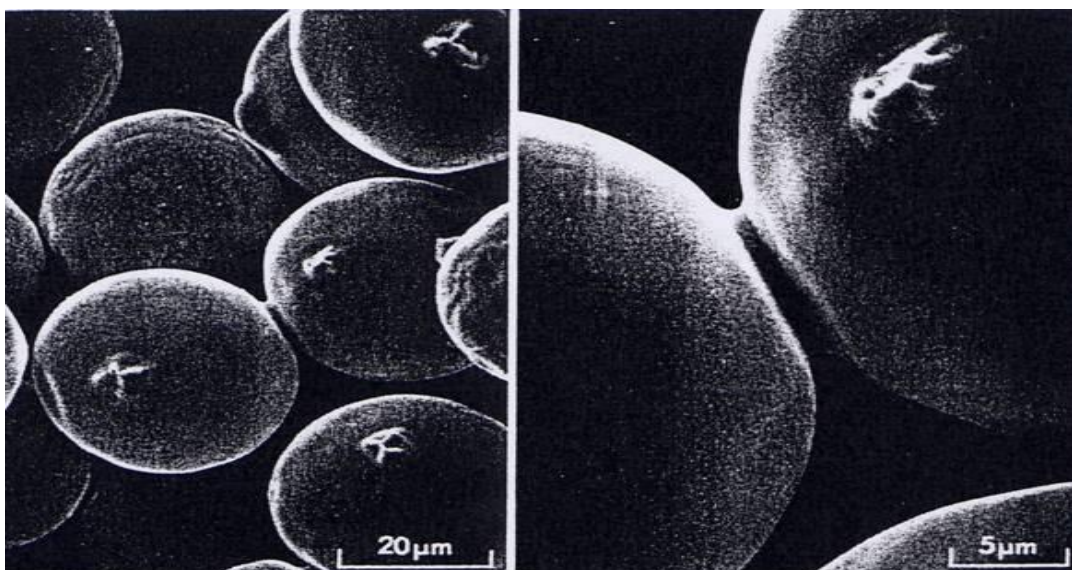
O fenômeno da sinterização é um processo de união das partículas quando aquecidas às altas temperaturas. Em uma escala macroestrutural, esta ligação ocorre quando os “pescoços” crescem nos pontos de contato entre partículas. O crescimento do pescoço provoca importantes mudanças nas propriedades associadas à sinterização. Há diversas leis que regem a aplicação dos fundamentos de sinterização às situações práticas. A Figura 9 ilustra o MEV da formação dos pescoços durante a sinterização de duas esferas.

A sinterização das partículas se dá pelos movimentos atômicos que agem para eliminar a elevada energia superficial associada com um pó não sinterizado. A energia superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro



das partículas. Assim, partículas menores possuem mais energia e sinterizam mais rapidamente do que as partículas maiores. Ou seja, partículas menores de minério de ferro possuem maior energia e quando submetidas a elevadas temperaturas sinterizam mais rápido do que partículas maiores.

**Figura 9** – Micrografia obtida em MEV da formação de pescoço entre duas partículas esféricas de mesmo tamanho induzidas pelo processo de sinterização.



Fonte: German, 1983.

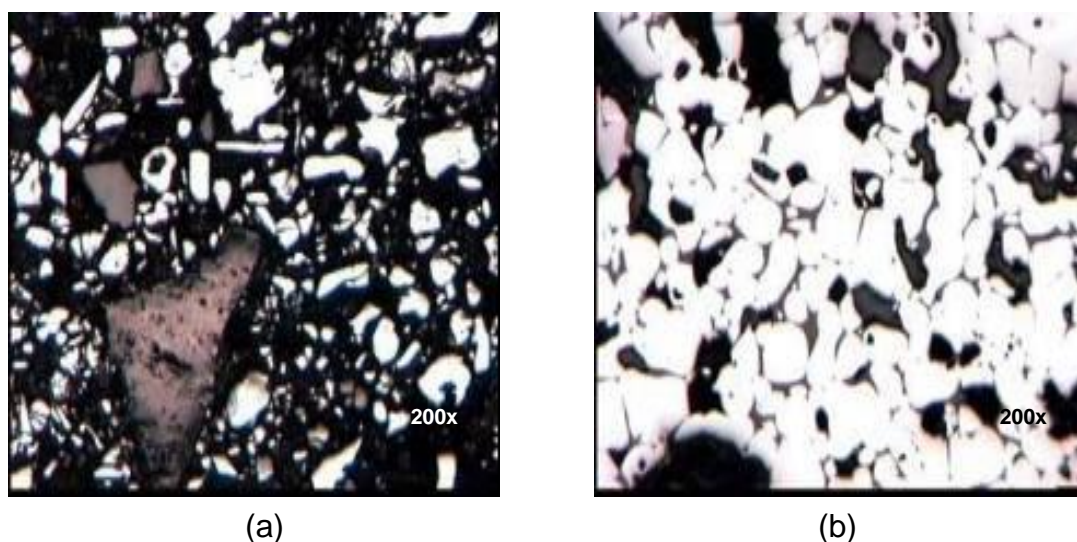
### 3.9 ETAPA DE QUEIMA DAS PELOTAS

Antes da queima é realizada a pré-queima que é o elo térmico entre a secagem e a queima das pelotas. Seu range é de 300/400 °C. Diferentes reações podem se desenvolver simultaneamente ou consecutivamente durante a pré-queima. Estas reações, tais como a decomposição dos hidratos, carbonatos ou sulfatos bem como a calcinação dos constituintes sulfetos podem ser importantes tanto para a qualidade final das pelotas quanto para a capacidade da planta de pelotização. MEYER, 1995.

Queima é a fase na qual as pelotas passam por um fluxo gasoso também descendente, com os mais elevados níveis de temperatura (da ordem de 1360°C). O calor produzido pela combustão de óleo, juntamente com o calor contido no ar proveniente da zona de resfriamento, é transferido às pelotas via fluxo gasoso até o ponto em que se inicia a combustão do carvão finamente contido nas mesmas.

Gerando-se mais calor, agora do interior para fora das pelotas. Parte do calor envolvido no processo de queima é utilizada nas reações químicas entre os constituintes contidos no minério, no calcário e na bentonita. Estas reações propiciam o endurecimento das pelotas através de reações de sinterização entre as partículas de minério de ferro e das reações de escorificação envolvendo componentes de ganga ácida e básica, as quais conferem às pelotas alta resistência mecânica e características metalúrgicas apropriadas utilizadas no reator de redução do cliente. As ligações que se estabelecem entre as partículas são diretamente influenciadas pela temperatura, permanência da carga na temperatura máxima e natureza da atmosfera do forno. Nesta zona algumas reações se iniciam desencadeando outras que se desenvolvem simultaneamente sob grandes gradientes de temperatura e segundo condições estritamente locais, ou mesmo pontuais. A recristalização e crescimento dos grãos de hematita: inicia-se por volta de 1100°C e o vigor desta união depende fundamentalmente da temperatura alcançada, do tempo de permanência nela e da área superficial do minério. A Figura 10 mostra a micrografia de uma pelota crua, antes do processo de queima e uma pelota queimada.

**Figura 10** – (a) Micrografia de uma pelota crua para alto-forno seca. (b) Micrografia de uma pelota para alto-forno sinterizada a 1360°C.



Fonte: Cota, 2004.

Na etapa de queima ocorre a sinterização dos grãos de minério de ferro magnetita hematita que é muito importante para aumentar a resistência mecânica das pelotas

queimadas. Esta sinterização consiste na recristalização e crescimento dos grãos de minério de ferro e depende do tempo e da temperatura (COTA, 2004).

De acordo com Meyer (1995), a presença de CaO, favorece a difusão atômica, aumentando a mobilidade de elétrons na estrutura das pelotas. Isto ocorre porque o CaO reage com o minério de ferro e com a sílica, formando fases escorificadas fundidas (1250°C), cujo ponto de fusão normalmente é menor do que o ponto de fusão dos elementos puros. Essas fases líquidas, em contato com a superfície das partículas de minério de ferro, funcionam como um veículo de transporte para o processo de difusão atômica.

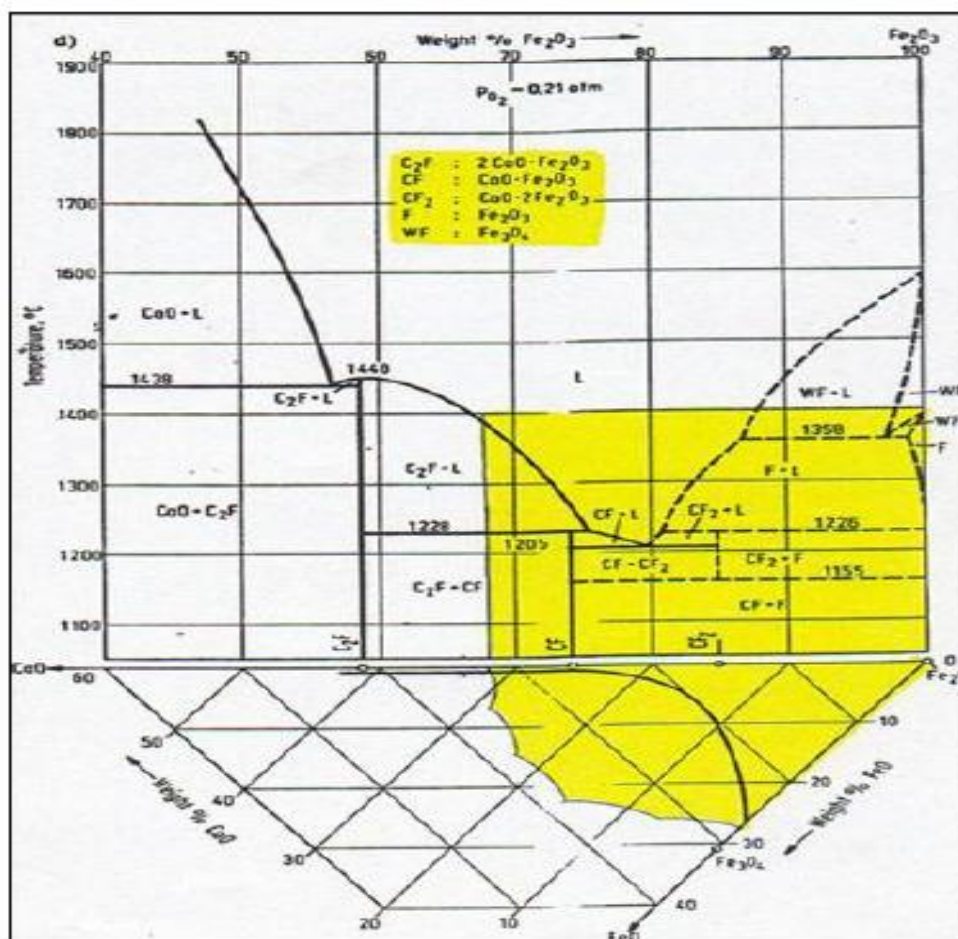
### 3.10 EFEITO DOS ADITIVOS – CALCÁRIO CALCÍTICO E DOLOMÍTICO E DUNITO MAGNESITA

Dentre os principais aditivos utilizados para produção de pelotas de minério de ferro destacam-se o calcário e a Magnesita representado, respectivamente, fontes de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Apresentando-se na forma de carbonatos os quase são insolúveis em água e, portanto, sem efeito como aglomerante na etapa de formação da pelota (MEYER, 1995), o calcário é adicionado na pelota visando a neutralização da ganga ácida, com influencia na temperatura de formação das fases líquidas durante a etapa de queima no forno de pelotização e efeito marcante sobre as características físicas e metalúrgicas das pelotas de minério de ferro produzidas. Durante o aquecimento das pelotas, no processo de queima, ocorre calcinação do calcário (CaCO<sub>3</sub>), através da reação  $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} + \text{CO}_2$ , liberando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

A liberação de CO<sub>2</sub> possibilita a geração de poros e trincas na secagem devido a expansão volumétrica deste gás. (LINGSTAN ET AL., 1983). O monóxido de cálcio formado (CaO) reage com o minério de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), formando compostos denominados ferritos de cálcio (CF), de baixo ponto de fusão, os quais se mantêm líquidos nas temperaturas de queima, fluindo imediatamente pelos capilares existentes no interior das pelotas, devido a tensão superficial e/ou forças de capilaridade, para a superfície do CaO (25kg/t máximo), para as superfícies em torno das partículas de minério de ferro, para os vazios, para o interior das partículas de CaO, através de trincas, e para o interior das partículas de

minério, através de poros abertos. A Figura 11 apresenta o diagrama binário CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando a região onde ocorre a formação dos ferritos de cálcio.

Figura 11 - Diagrama binário CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SLAG ATLAS, 1975).



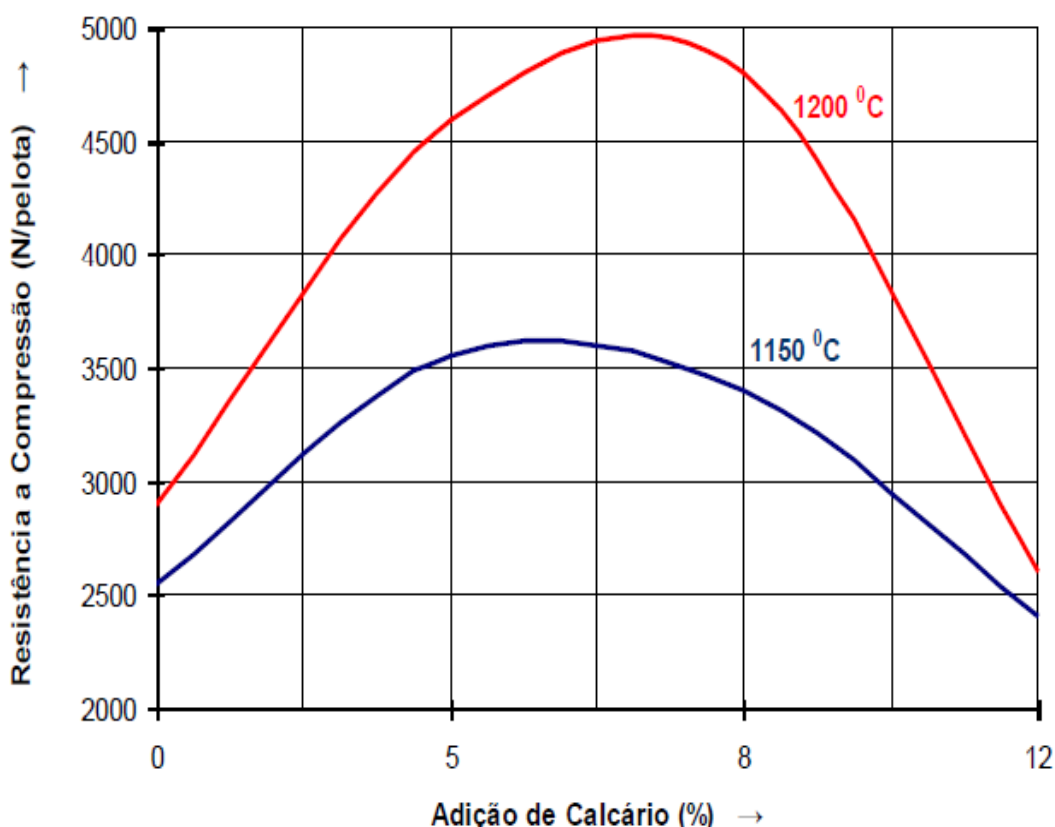
Fonte: Slag Atlas, 1975.

O aumento simultâneo da temperatura e do teor de CaO das pelotas aumenta o volume de escória formada, o que consolida sua estrutura e reduz a quantidade de poros disponíveis (THOMAS C.G. et al., 1974), existindo uma relação direta entre a resistência da pelota de minério de ferro e a retração que acontece durante a queima destas pelotas. A adição de CaO aumenta a retração com consequente aumento na resistência. ( WYNNYCKYJ & FAHIDY, 1974).

Este comportamento se deve à interação entre CaO, SiO<sub>2</sub> e óxido de ferro que formam silicato de cálcio e ferritos de cálcio. Para a formação de silicatos em pelotas é necessário conduzir o processo de queima a uma temperatura alta o suficiente para garantir a formação de certa quantidade de líquido. O aparecimento

desse líquido muda radicalmente o mecanismo de consolidação das ligações das partículas (FONSECA, 2003). A Figura 12 mostra a influencia da temperatura e do tempo de queima na resistência à compressão de pelotas para diferentes adições de calcário e temperaturas de queima.

**Figura 12** - Efeito da adição de calcário na resistência à compressão de pelotas de minério de ferro para diferentes temperaturas de queima.

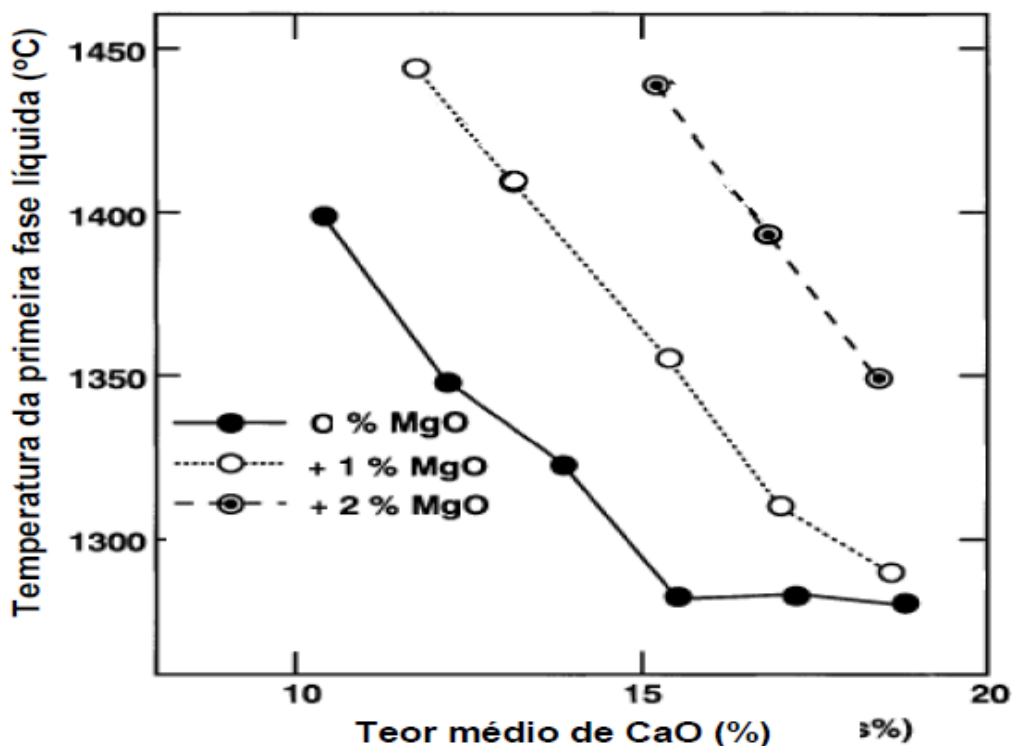


**Fonte:** Meyer, 1995.

Os silicatos começam a aparecer praticamente quando do aparecimento dos ferritos de cálcio. A fase líquida forma quando minério de ferro, fundente e carvão estão em contato. As reações da fase líquida iniciam em torno de 1100°C (LEITE,1993), sendo que a fase líquida formada inicialmente, reagirá com os minérios circunvizinhos gerando mais líquido, no qual a assimilação poderá ocorrer. Com o aumento da temperatura de queima, a fração fina da sílica dissolve na fase líquida. Isto pode ocorrer um aumento da viscosidade da fase líquida.

Durante a sinterização de partículas de minério de ferro hematítico em presença de CaO e MgO, a elevação do teor de MgO aumenta a temperatura de formação da primeira fase líquida ao passo que o aumento do teor de CaO reduz esta temperatura, conforme Figura 13.

**Figura 13** - Influência do teor de MgO na temperatura de formação da primeira fase líquida na sinterização de minério de ferro com diferentes teores de CaO.



Fonte: Kasai, 2000.

Segundo FONSECA (2003), o aumento de MgO em pelotas hematíticas de baixa basicidade destinadas à utilização em altos-fornos deve aumentar ligeiramente o volume de escória pela formação de fases como ferritos de magnésio. No entanto, o ponto de fusão do silicato de magnésio (1400°C, em equilíbrio), mais alto que o silicato de cálcio (1250°C, em equilíbrio), deve permitir a presença de SiO<sub>2</sub> livre. Nas pelotas de basicidade binária elevada não se espera a presença de sílica livre, mas uma intensa formação de escórias vítreas de cálcio. As fases de ponto de fusão mais elevado, formadas com magnésio, devem ser mais viscosas que as escórias formadas com cálcio, quando estiverem a uma mesma temperatura. Com isso, espera-se que o preenchimento de cavidades, poros e vazios pelas fases contendo magnésio seja menos intenso, acarretando maior porosidade e, daí,

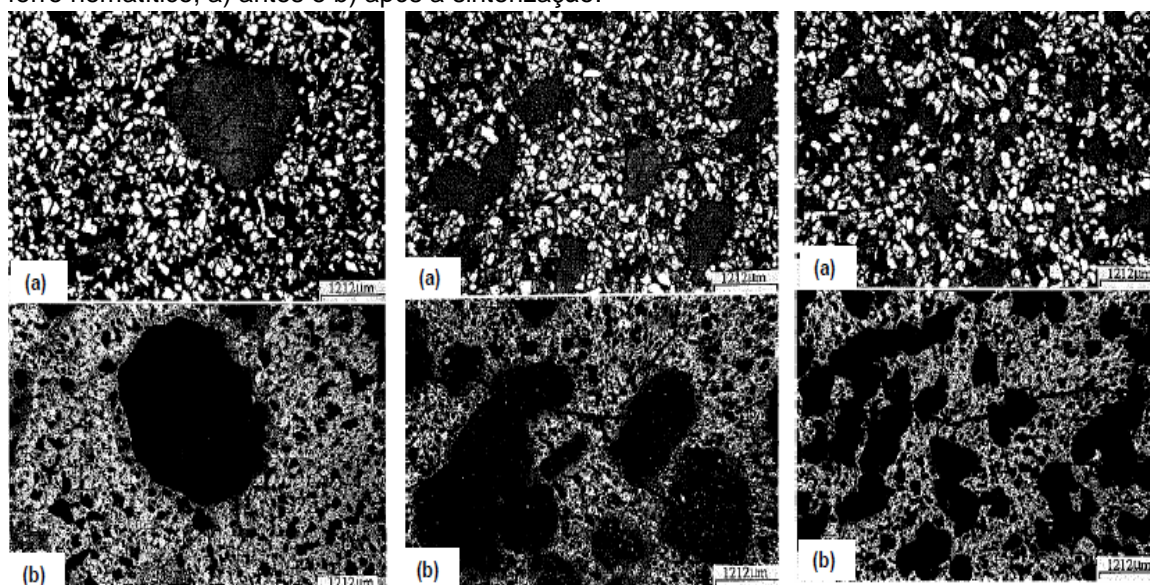
menor resistência à compressão do que nas pelotas com teores de MgO mais baixos conforme demonstrado na Figura 14.

Assim, os poros formados pelo mecanismo de formação proposto por YANG (1991), podem ser classificados em cinco tipos:

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

Diante do exposto, é obvio que dependendo do tipo de pelota produzido, 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 porosidades e conseqüentemente diferentes propriedades da pelota queimada (qualidade física e metalúrgica).

**Figura 14** - Efeito da granulometria do calcário sobre a estrutura dos poros de pelotas de minério de ferro hematítico; a) antes e b) após a sinterização.



Fonte: Yang, 1991.

Os poros formados pelas partículas de calcário, foram classificados em 5 tipos:

Tipo 1: Poros formados pelos vazios proveniente da decomposição do calcário;

Tipo 2: Poros formados pelo não preenchimento ou pelo preenchimento parcial de alguns vazios provenientes do consumo do calcário e/ou da sinterização insuficiente entre partículas adjacentes de minério de ferro;

Tipo 3: Poros formados pelos vazios provenientes do consumo de carvão;

Tipo 4: Trincas.

### 3.11 EFEITO DA GRANULOMETRIA DO CALCÁRIO E DO CARVÃO

Segundo MEYER (1995) é necessário que o calcário tenha granulometria das partículas próxima à do minério de ferro visando garantir que, após a dissociação do carbonato de cálcio, o óxido de cálcio reaja completamente com a hematita. O CaO livre não deve estar presente na pelota queimada porque após certo tempo ele se hidrata e causa fragilização da estrutura da pelota. O aumento no tamanho das partículas de calcário leva ao aumento da temperatura de formação da primeira fase líquida. (KASAI, 2000) o que pode dificultar o preenchimento dos poros durante a sinterização. YANG (1991), avaliando os mecanismos fundamentais de formação de poros em pelotas e sinter de minério de ferro produzidos com calcário e carvão de diferentes granulometria e com diferentes quantidades adicionais concluiu que:

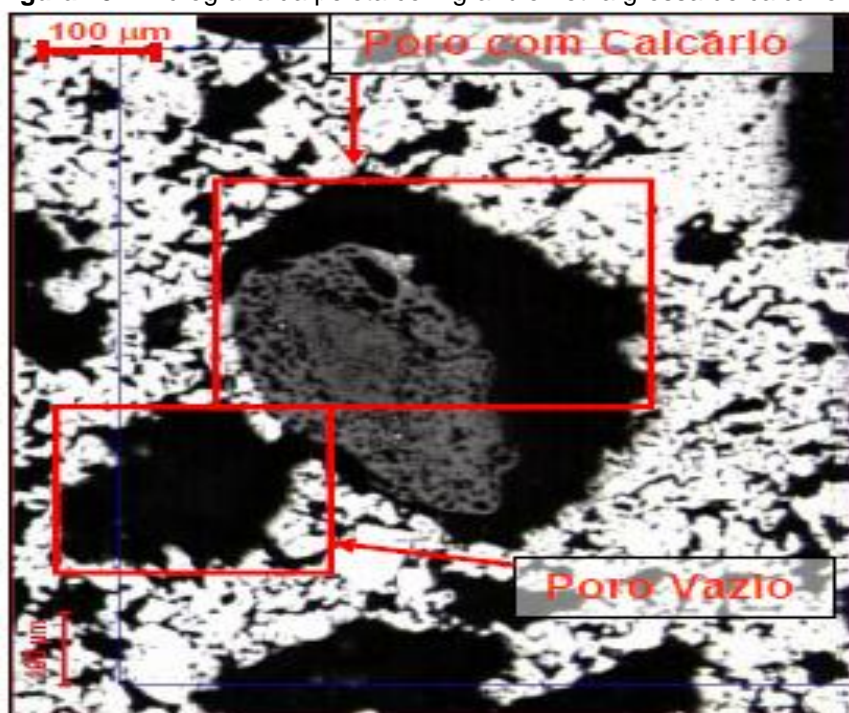
- a) Os poros são formados nos locais onde existem partículas de calcário, que reagem com as partículas de minério de ferro formando compostos de mais baixos pontos de fusão e a fase líquida flui então imediatamente devido a sua tensão superficial e/ou força de capilaridade. Quando as partículas de calcário são consumidas completamente, poros são formados nos locais de dissociação do  $\text{CaCO}_3$ ;
- b) Quando a fase líquida flui, preenche completamente ou parcialmente os vazios entre as partículas adjacentes e alguns poros internos das partículas do minério de ferro;



- c) Poros são formados em locais onde existam partículas de carvão depois que elas entram em combustão;
- d) O tamanho das partículas de calcário, a quantidade de calcário e o tamanho das partículas de carvão tem uma forte influência na estrutura dos poros e talvez possam ser usados como um meio efetivo de mudança na estrutura dos poros.

A granulometria das partículas de calcário e carvão está diretamente relacionada com o número de poros existentes e tamanho deles na estrutura das pelotas, Figura 15. Quanto menor o tamanho das partículas, menor será o tamanho dos poros e a estrutura global de poros das pelotas será porosidade aberta, ocasionando a estrutura desejável para um alto grau de metalização das pelotas queimadas e além de facilitar a remoção do  $\text{CO}_2$  originado da decomposição do calcário e da magnesita, COSTA (2008).

**Figura 15** - Micrografia da pelota com granulometria grossa de calcário e carvão.



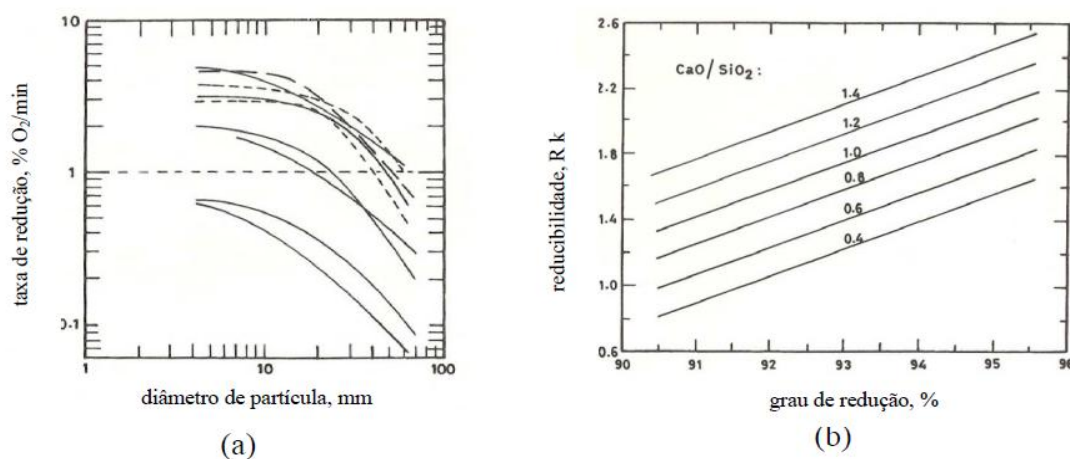
Fonte: Costa, 2008.

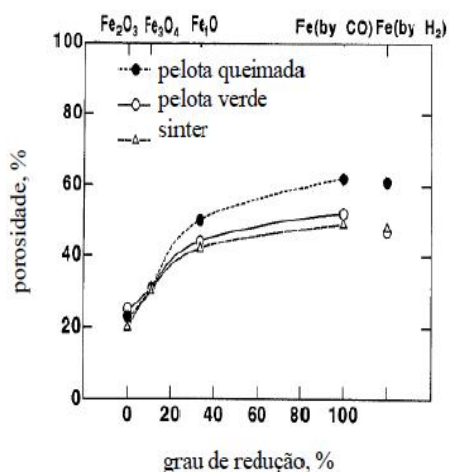
### 3.12 REDUTIBILIDADE

Para BISWAS (1981) e PROCTOR (1992), a redutibilidade das pelotas de minério de ferro é afetada pelos seguintes fatores:

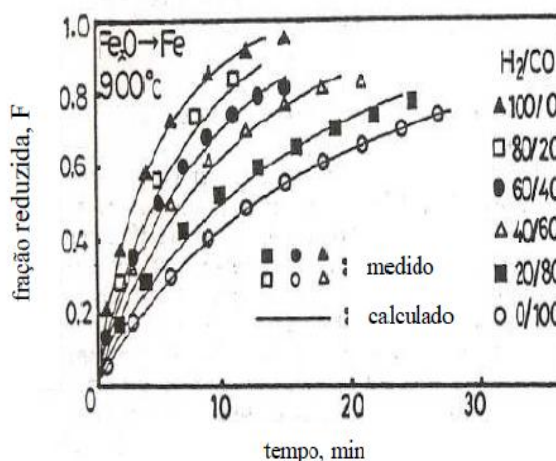
- Porosidade inicial (micro e macro poros, poros abertos e/ou fechados) e a que acompanham o processo de redução. AKIYAMA (1992) estudaram o efeito do grau de redução sobre a porosidade de pelotas de minério de ferro queimadas, pelotas verdes de minério de ferro e de sinter. A porosidade estimada para a hematita, magnetita, wustita e ferro metálico foram de, 20-25, 30-32, 42-50 e 48-62 %, respectivamente. A Figura 16 (c) mostra alguns dos dados obtidos.
- Distribuição granulométrica (tamanho médio, quanto menor o tamanho da partícula maior a velocidade de reação). A Figura 16 mostra a variação da redutibilidade com o diâmetro das partículas de minério de ferro.
- Grau de oxidação dos aglomerados, tanto para o sinter quanto para pelota. A Figura 16 (b) mostra a relação entre o grau de redução e o grau de oxidação para sinter de diferentes basicidades.
- Características do gás redutor (potencial redutor, velocidade, temperatura, composição química e pressão) e tempo de contato da mistura gás/sólido. CHOMING, *et al.* (1985) relacionaram a taxa de redução e a composição do gás redutor variando-se os teores de CO e H<sub>2</sub> da mistura, os resultados obtidos para a redução da wustita até ferro metálico encontra-se na Figura 16 (d).

**Figura 16** - Variação da redutibilidade





(c)



(d)

Fonte: Akiyama, 1992.

### 3.13 TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

A termodinâmica computacional é uma ferramenta apropriada para simular e avaliar a queima da pelota, pois é capaz de fornecer informações básicas sobre soluções e concentração de seus constituintes, em um dado sistema complexo (multicomponente e multifásico), a certa temperatura e pressão.

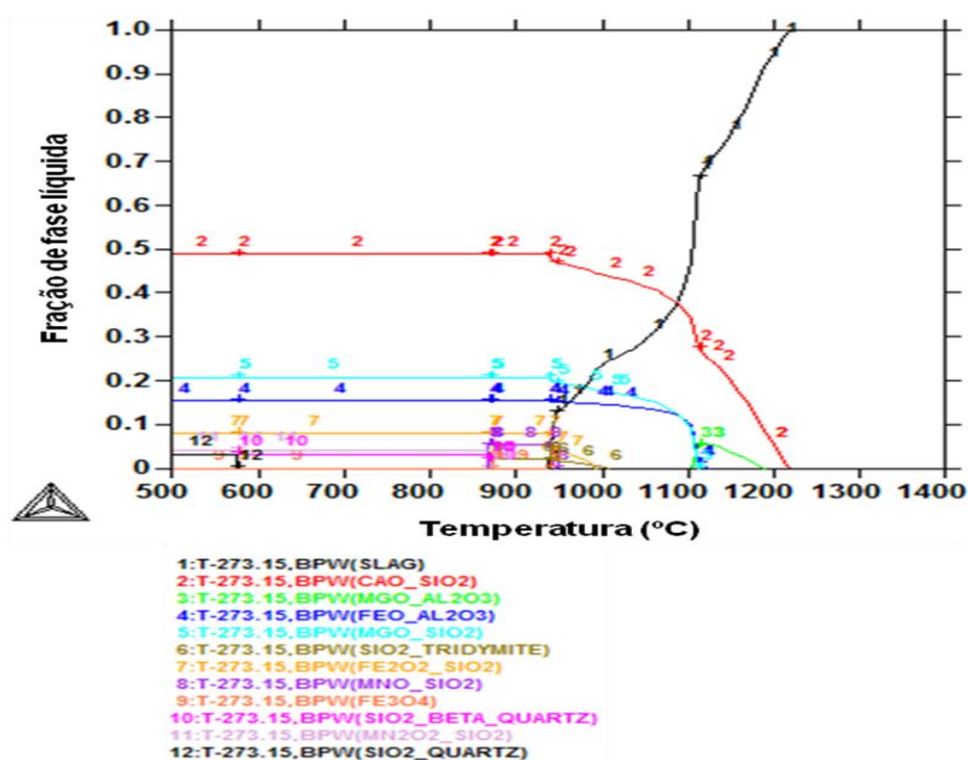
Segundo COSTA E SILVA, 2011, As análises termodinâmicas utilizando se o Thermo-Calc® refletem a influência da composição química do material com a temperatura e desconsidera os efeitos de viscosidade, composição do gás redutor, porosidade, tamanho das partículas e cinética de redução. A vantagem de se utilizar um *software* de termodinâmica computacional é a possibilidade da realização de cálculos de equilíbrio de sistemas complexos formados por cinco ou mais elementos.

Ainda segundo COSTA E SILVA (2011), o Thermo-Calc® viabiliza a avaliação de forma relativamente simples e direta de vários equilíbrios importantes na siderurgia. Sendo importante salientar também que no segundo, algumas variáveis são desconsideradas. Contudo, sua relação com o fenômeno real no interior do alto-forno é mais próxima.

Determinar as condições de equilíbrio nestes sistemas é um trabalho complexo. Sendo assim, os *softwares* de termodinâmica computacional atuam de forma a simular as condições de equilíbrio do sistema em análise, bem como identificar as

fases presente tanto líquida quanto sólida que são funções da temperatura, pressão e composição química. MORAES (2011), destacaram que *softwares* de termodinâmica computacional têm sido empregados na avaliação de fenômenos que ocorrem nas interfaces metal líquido-escória, metal líquido-inclusões e escória-inclusões no processo de refino do aço. Ainda de acordo com os autores, a termodinâmica auxilia tanto no modelamento e otimização de processos quanto na simulação de novos processos e desenvolvimento de novas ligas. De acordo com GAYE (2007), os *softwares* de termodinâmica computacional mais utilizados são o FactSage, GEMINI2, MPE, MTDATA e o Thermo-Calc®, os quais apresentam muitas aplicações nas áreas química, metalúrgica e de materiais. Pinto Jr. utilizou o Thermo-Calc® para determinar temperatura de escória, conforme Figura 17.

**Figura 17** – Gráfico onde determina temperatura de escória início e fim de fusão.



Fonte : Silva , 2011.

Costa e Silva 2011, utilizou o thermo-calc para determinar a temperatura de início e fim de fusão de diferentes escórias. Observa-se na tabela 2 que as escórias com basicidade menor que 1 foram as que tiveram as menores temperaturas de início de fusão.

A basicidade binária, é definida entre os teores de óxidos de cálcio e silício presentes na pelota ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ), adota-se a classificação de pelotas ácidas ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,0$ ) e básicas ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1,0$ ). A basicidade binária tem grande influência sobre as propriedades físicas e metalúrgicas das pelotas, especialmente as destinadas ao uso em altos fornos. Nos últimos 20 anos foi publicada uma grande quantidade de trabalhos técnicos de investigação da influência da basicidade sobre os principais parâmetros de qualidade das pelotas, como por exemplo, a resistência à compressão a frio, abrasão, inchamento, degradação sob redução, redutibilidade, propriedades de amolecimento e fusão, etc. SOUZA, 2013.

**Tabela 2** – Temperaturas de fusão das escórias primárias para o sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO-FeO}$ .

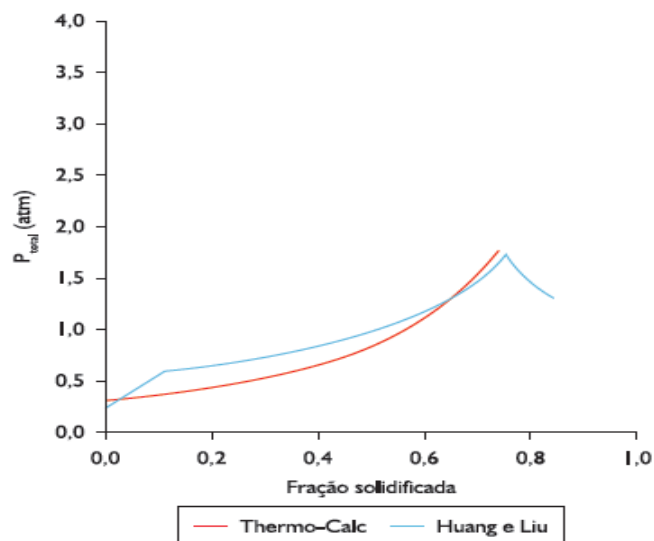
Carga Metálica	Escória Primária										
	Total (Kg/t)	Composição química (%)							Fusão (°C)		
		FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	B2	T <sub>início</sub>	T <sub>final</sub>	ΔT
<b>PB+PA</b>	120,0	5,69	54,52	24,79	7,68	3,56	1,91	0,45	970	1326	356
<b>PB</b>	101,7	6,81	41,58	38,97	7,88	0,91	1,59	0,94	978	1410	432
<b>PA</b>	138,2	4,86	64,04	14,35	7,53	5,51	2,14	0,22	1019	1354	335
<b>S+PA</b>	224,0	2,85	37,27	40,37	6,17	8,20	3,90	1,08	1026	1383	357
<b>S+PB+PA</b>	214,9	2,99	33,47	44,39	6,15	7,77	3,91	1,33	1034	1460	426
<b>S+PB</b>	205,8	3,15	29,34	48,77	6,13	7,30	3,92	1,66	1098	1606	508
<b>S</b>	309,8	1,95	25,32	51,98	5,56	9,40	4,68	2,05	1112	1594	482
<b>AF3</b>	238,8	2,64	33,73	45,18	8,16	6,23	2,68	1,34	1139	1453	314
<b>AF2</b>	273,8	2,24	31,01	48,06	8,47	5,21	3,86	1,55	1192	1568	376

Fonte : Silva , 2011.

A utilização da termodinâmica computacional apresenta maior versatilidade e praticidade em relação aos modelos tradicionais de cálculo termodinâmico, principalmente no que diz respeito à possibilidade de ser aplicada a uma maior variedade de composições químicas, SERRA. (2001).

Deve ser ressaltado que, durante o processo de solidificação, com aumento do teor de oxigênio e, em menor escala, o silício no líquido remanescente, proporcionam-se as condições necessárias para reação de desoxidação, por exemplo,  $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$ . Esta reação controla o teor de oxigênio na frente de solidificação e, conseqüentemente, evita que a pressão parcial de  $\text{O}_2$  atinja valores ainda maiores servindo, portanto, como freio para formação de poros conforme Figura 18. SERRA, (2011).

**Figura 18** - Pressão total para um aço com C = 0,2%, Si = 0,25%, H = 9 ppm, N = 80 ppm e O = 10ppm, obtido pelos dois modelos de cálculo.



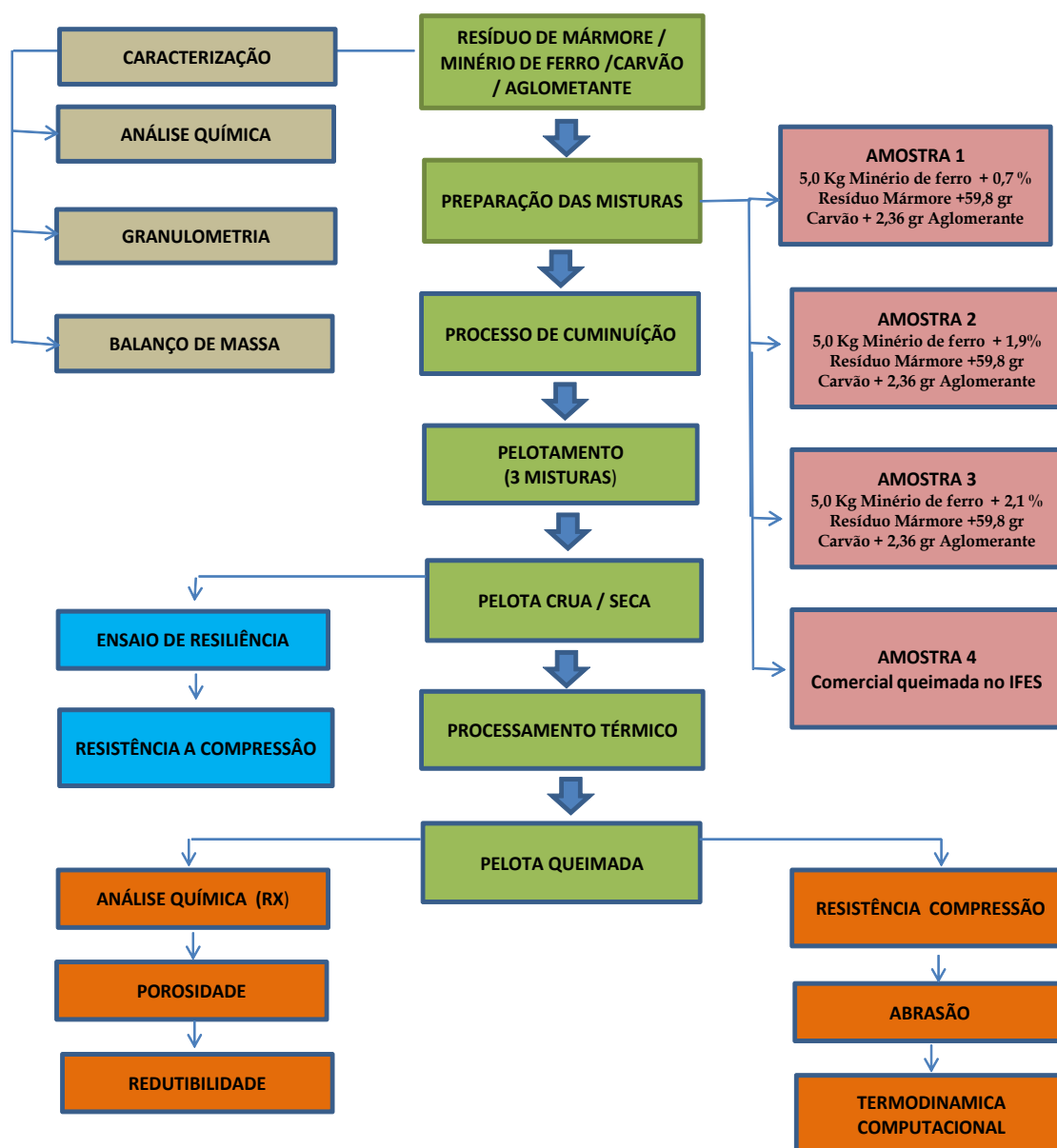
Fonte: Serra, 2011.

O uso de simulações computacionais termodinâmicas e cinéticas está bem estabelecido nas áreas de desenvolvimento de ligas e otimização de processos. Os cálculos de previsão podem complementar a experiência e compreensão dos metalúrgicos ou de engenheiros de P & D, fornecer uma compreensão mais profunda do comportamento químico de ligas novas e conhecidas, e podem levar a reduções de tempo e custo através de uma melhor compreensão da ciência por trás das ligas e processos. MASON, (2012).

## 4 METODOLOGIA

Na figura 19 são descritos os materiais, métodos e equipamentos, utilizados para condução dos experimentos realizados para produção das pelotas produzidas com resíduos de mármore em escala piloto:

**Figura 19** – Fluxograma dos procedimentos utilizados na pesquisa.



Fonte: Autor, 2013.

#### 4.1 AQUISIÇÃO DAS MATERIAS PRIMAS

Para a produção da pelota comercial, foram usados minério de ferro, aglomerante, carvão. Foi cedida pela Samarco Mineração S/A a matéria prima utilizada para fabricar pelotas com resíduo de mármore de interesse siderúrgico. 30 kg de Polpa de Ferro. Conforme Figura 20.

**Figura 20** - Polpa minério de ferro – Samarco Mineração S/A.

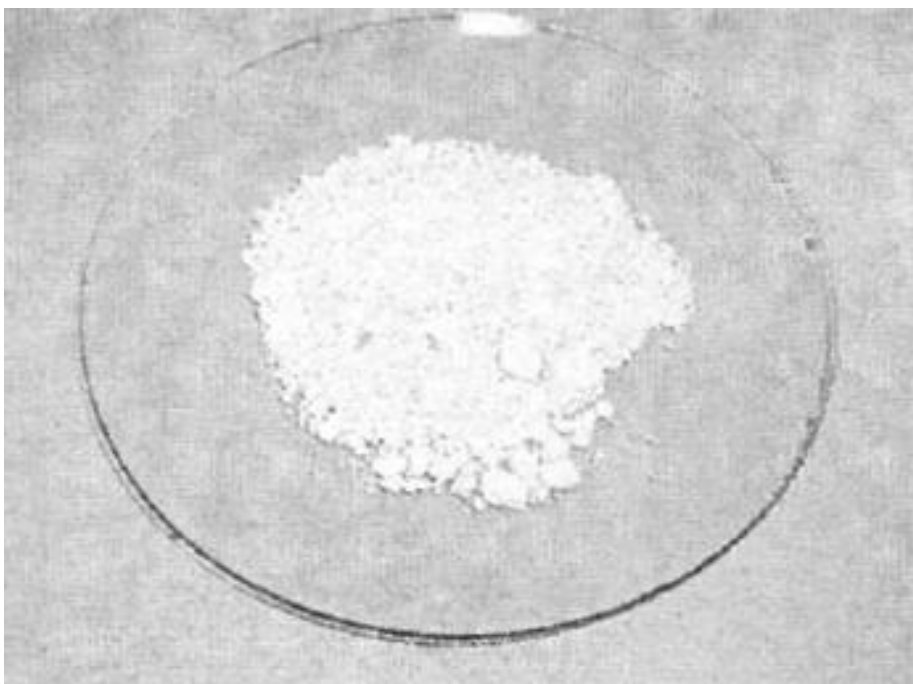


Fonte: Autor, 2013.

Para a produção da pelota com resíduo de mármore foram usados minério de ferro, aglomerante, carvão e resíduo. O minério de ferro e o aglomerante usados foram os mesmos usados na fabricação das pelotas comerciais. Já o resíduo de mármore cortado com fio diamantado, conforme a Figura 21 foi fornecido pela empresa de Mineração Santa Clara.



**Figura 21** - Amostra 1 de resíduos de mármore - resíduo proveniente do corte de fio diamantado.



Fonte: Avellar. 2010.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

A tabela 3 é apresentada os resultados da análise química do minério de ferro, que foi fornecida pela empresa Samarco Mineração S/A.

**Tabela 3** - Composição química do minério de ferro via RX, máquina Rigaku.

ANÁLISE QUÍMICA						
FeT	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	FeO	CaO	MgO
66,64	2,03	0,37	0,04	0,67	0,09	0,01

Fonte: Samarco Mineração S/A.

A tabela 4 apresenta a composição química da bentonita e da cal. Ambas foram analisadas no laboratório da Samarco Mineração S/A.

**Tabela 4** - Composição química da bentonita e cal.

AGLOMERANTE	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	PPC	Dosagem Típica (kg/t pelota)
BENTONITA	59,8	16,4	0,9	2,6	9,7	5,0
CAL	0,9	0,1	72,9	0,3	24,6	27,0

Fonte: Samarco Mineração S/A.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO

#### 4.3.1 Análise química do resíduo de Mármore

A tabela 5 apresenta a análise química do resíduo de mármore que foi realizada pelo laboratório de análises químico Stollberg do Brasil, localizado em Guaratingueta, SP.

**Tabela 5** - Análise química do resíduo de mármore.

ANÁLISE QUÍMICA (%)									
SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PPC
2,84	37,04	18,81	0,29	0,01	0,32	0,07	0,09	0,03	43,48

Fonte: Laboratório Stollberg

Foram disponibilizados 300 gramas do resíduo e homogeneizado por 6 horas no laboratório do IFES, no equipamento de homogeneização da marca Marconi conforme Figura 22, para as análises dos elementos presentes, incluindo impurezas.

**Figura 22** – Homogeneizador, usado na mistura das massas.



Fonte: Autor, 2013.

A tabela 6 apresenta a composição do CMC (Carboximetilcelulose) utilizado como aglomerante na produção das pelotas.

**Tabela 6** - Aglomerante CMC.

	Ativador	Dosagem
<b>AGLOM. ORGÂNICO</b>	<b>50% carboximetilcelulose - 30% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-20% NaCl</b>	<b>0,4 %</b>

Fonte: Samarco Mineração S/A.

#### 4.3.2 Análise Granulométrica das Matérias Primas

No laboratório da empresa Radieng Consultoria Ltda localizada no município de Serra ES, foram realizados os ensaios de granulometria das matérias-primas e suas características importantes, na formação das pelotas cruas. As matérias-primas utilizadas no processo de pelletização convencional devem apresentar granulometria fina, em geral com 85 a 90% das partículas com dimensão inferior a 0,045mm. (Uma vez que nessa faixa o processo de pelletização atinge um bom aproveitamento e, desse modo, facilitando a formação das pelotas em todas as suas etapas de fabricação).

#### 4.4 BALANÇO DE MASSA

A tabela 7 apresenta o balanço de massa com o intuito de substituir totalmente a bentonita utilizada como aditivo na fabricação das pelotas pelo resíduo de mármore. O minério utilizado nos ensaios foram separados em 3 partes de 5,0 Kg cada em peso de minério. A proporção de carvão e CMC foram fixadas em 1,27% e 0,05%, respectivamente e somada proporções de resíduos de mármore utilizadas em cada mistura:

**Tabela 7** - Identificação das amostras e proporções de resíduo utilizadas.

Amostra	Minério kg	Resíduo %	Bentonita kg	Aglomerante sintético gr	Carvão gr	Cal kg
<b>A1</b>	5,0	0,7	-	2,36	59,8	-
<b>A2</b>	5,0	1,9	-	2,36	59,8	-
<b>A3</b>	5,0	2,1	-	2,36	59,8	-
<b>Comercial</b>	1000		5,0	0,4		25,0

Fonte: Autor, 2013.

A Figura 23 apresenta a etapa de mistura onde foi respeitado o balanço de massa, misturadas as matérias primas nas devidas dosagens, a fim de se obter 5,0 kg. A escolha das proporções acima foi definida após um prévio balanço de massa, realizado através de simulação.

Essa etapa de homogeneização ocorreu através de quarteamento e passagens por peneiras de diferentes malhas. O tempo de homogeneização foi de 45 minutos, para cada tipo de amostra.

**Figura 23** - Homogeneização manual do material.



Fonte: Autor, 2013.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA POLPA DE MINÉRIO

A Figura 24 apresenta o analisador de umidade, marca Gehaka, modelo IV 2000 utilizado para a análise do minério de ferro, onde o resultado após 30 minutos foi de 9 %.

**Figura 24** - Analisador de umidade



Fonte: Autor, 2013.

#### 4.6 PESAGEM DAS MATÉRIAS PRIMAS

A Figura 25 apresenta a balança digital da marca Shimadzu modelo BL 3200H, com capacidade de 10 kg, onde os aditivos foram pesados.

**Figura 25** - Balança Digital



Fonte: Autor, 2013.

#### 4.7 PRODUÇÃO DE PELOTAS CRUAS / VERDES

A Figura 26 apresenta a etapa de desagregação do minério de ferro, Figura 26A minério natural e Figura 26B minério desagregado, realizado no laboratório Radieng Consultoria Ltda, localizado no município da Serra - ES.

**Figura 26** - Minério de ferro. (a) como recebido (b) minério sendo desagregado.



Fonte: Autor, 2013.

A Figura 27 apresenta os minérios utilizados nos ensaios, onde foram separados em 3 alíquotas, de acordo com o balanço de massa proposto. A proporção de carvão e cmc foram fixadas em 1,27% e 0,05%, respectivamente.

**Figura 27** - Preparação da mistura a ser pelletizada. (a) resíduo de mármore, CMC e carvão, (b) adição dos componentes das pelotas ao minério, (c) homogeneização dos componentes (mistura).



Fonte: Autor, 2013.

A Figura 28 apresenta a alimentação do minério e insumos que foi realizada através do shut móvel que alimenta uma mini correia que abastece o disco. Etapa de produção de pelotas cruas.

**Figura 28** - Etapa de aglomeração. (a) equipamento em escala piloto, (b) pelotas produzidas.



Fonte: Autor, 2013.

A Figura 29 apresenta as pelotas formadas, sendo selecionadas em peneiras Bronzinox com abertura de malha de 12,7 mm e 9,52 mm.

**Figura 29** – Peineiramento das pelotas cruas.



Fonte: Autor, 2013.



As pelotas cruas produzidas foram separadas de acordo com sua granulometria (8,0 a 18,0 mm) e submetidas aos ensaios de caracterização.

#### 4.8 QUEIMA DAS PELOTAS CRUAS/VERDES.

A Figura 30 apresenta o equipamento utilizado para a queima das pelotas, no Laboratório de redução do IFES. O ciclo térmico foi estabelecido com o objetivo de simular as etapas de queima do processo de pelotização. As pelotas produzidas foram queimadas em mufla no laboratório do IFES. O ensaio contou com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. até atingir a temperatura de 1300 °C, mantendo-se essa temperatura por 8 minutos, desligando o forno em seguida. As pelotas queimadas foram caracterizadas quimicamente e suas propriedades físicas foram avaliadas através do teste de compressão.

**Figura 30** - Forno utilizado para queima das pelotas.



Fonte: Autor, 2013.

## 4.9 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E METALÚRGICA DAS PELOTAS.

### 4.9.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Foi realizado no laboratório da empresa Vale S/A à análise química das pelotas queimadas por fluorescência raios-X, sendo utilizado o espectrômetro marca RIGAKU SIMULTIX1, seguindo o procedimento abaixo:

- Moagem das amostras de pelotas queimadas.
- Retirada uma porção da amostra direto da panela de moagem para a caixa de arquivo com a identificação do tipo de material.
- Pesagem de amostra com granulometria de 19,0  $\pm$ 0,2g e 1g de aglomerante (lactose, cera, amido, etc., 2 comprimidos no caso da lactose), transferir para panela de pulverização, moer por 240 segundos no moinho Herzog.
- Retirada amostra da panela de pulverização e por 10 segundos com pressão de 200 KN.
- Usado espectrômetro marca RIGAKU SIMULTIX1, com mistura padrão primário (10% metano + balanço Argônio).

## 4.10 ETAPA DE TESTES FÍSICOS DAS PELOTAS

### 4.10.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PELOTAS CRUAS

A Figura 31 apresenta a prensa manual com capacidade de 10 kg utilizada para o ensaio de resistência a compressão das pelotas cruas. Este ensaio consiste em colocar a pelota entre dois pratos paralelos e comprimi-las até que ocorra a ruptura da mesma.

Foram selecionadas 20 pelotas entre ~10,0 a ~12,5 mm sem trincas. Metade destas pelotas, ainda úmidas, é levada imediatamente para a máquina de compressão das pelotas cruas úmidas (CPCU). A outra metade após passar pela etapa de secagem na estufa por duas horas, é levada para a máquina de compressão manual. Em pelotas secas, é denominada de resistência a

compressão das pelotas cruas secas (CPCS). Anota-se o resultado da carga no momento da ruptura. A média aritmética dos valores representa o resultado do ensaio, onde a unidade é expressa em kgf /pelota.

**Figura 31** - Prensa utilizada para realizar o teste de compressão das pelotas verdes (cruas) e secas.



Fonte: Autor, 2013.

#### 4.10.2 Teste de Umidade

A Figura 32 apresenta a estufa elétrica da marca Carbografite, utilizada para o teste de umidade, onde foram selecionadas 300 gramas de pelotas inteiras provenientes das bandejas e, colocadas na estufa a 100°C por 2 horas. Após este procedimento, por diferença de peso obteve-se, em porcentagem, o valor da umidade. O cálculo do percentual de umidade foi obtido através de expressão mostrada na equação 1.0, conforme o padrão ISO 3087 de 19/10/2012.

$$\text{Umidade} = [(P_u - P_s) \times 100] / P_u \quad (1.0)$$

Onde:

$P_u$  = Massa das Pelotas úmidas

$P_s$  = Massa das pelotas secas

As pelotas secas são utilizadas para o ensaio de compressão ECPS.

**Figura 32** - Estufa Carbografite.



Fonte: Autor, 2013.

#### **4.10.3 Ensaio de Resiliência**

O teste de resiliência ou teste de queda é realizado em pelotas cruas úmidas. Este ensaio permite avaliar a resistência das pelotas cruas úmidas às diversas quedas. De forma que foram selecionadas as pelotas de tamanho entre ~8,0 mm e 18,0 mm para a avaliação. O ensaio consiste em submeter um lote de 10 pelotas devidamente selecionadas (sem trincas) a um teste de queda. Cada pelota é solta, individualmente, de uma altura de 45 cm (altura média entre os pontos de transferência na usina) várias vezes, até que a mesma apresente alguma trinca. O número de quedas que a pelota suporta sem apresentar trincas é o valor da resiliência. Após 10 ensaios, reporta-se o valor médio obtido como resultado.

Neste ensaio, um valor baixo de resiliência indica que as pelotas estão fracas. Por outro lado, um valor muito elevado da resiliência pode indicar que as pelotas estão plásticas (não quebraram durante o teste só deformaram). O comportamento

plástico é indesejável, pois as pelotas plásticas ao serem alimentadas nas grelhas podem sofrer uma deformação comprometendo a permeabilidade da pelota. A média aritmética desses valores expressa o resultado do ensaio, que é dado por número de quedas/pelota.

#### 4.10.4 Resistência à Abrasão/Tamboramento

A Figura 33 apresenta a máquina de ensaio de tamboramento que foi utilizada para avaliar a resistência das pelotas ao atrito durante transporte, manuseio e ao próprio atrito entre as mesmas durante a descida da carga nos reatores. Para a determinação do índice de tamboramento e abrasão utiliza-se o padrão mundial ISO 3271 - *Determination of Tumble Strength*. O teste consiste em colocar uma massa de 15 kg da amostra de pelotas, de granulometria entre 8,0 mm e 18,0 mm, em um tambor de abrasão, com diâmetro de 1000 mm X 500 mm e submetê-las a 200 rotações, a uma velocidade de rotação de 25 rpm. O resultado de tamboramento é expresso como o percentual retido na peneira de 6,3 mm (< 5,0 mm).

**Figura 33** - Equipamento para ensaio de abrasão e tamboramento.



Fonte: Autor, 2013

#### 4.10.5 Determinação da Porosidade (através da balança hidrostática)

A Figura 34 apresenta a balança hidrostática onde foi realizado o procedimento interno da Empresa Samarco Mineração S/A descrito abaixo:

**Figura 34** – Balança hidrostática - modelo SSR – 3000.



Fonte: Autor, 2013.

- Foram selecionadas 18 pelotas de tamanhos entre 10,0 e 12,5 mm sem trincas;
- As mesmas são lavadas e levadas a uma estufa a 100°C por 60 minutos;
- Após a secagem, mede-se a massa das pelotas secas;
- As pelotas secas são colocadas em um recipiente com água destilada, o qual é aquecido até o início de ebulição da água;
- Ao retirar as pelotas do recipiente com água, após o resfriamento, elimina-se o excesso de água das mesmas;
- A diferença da massa das pelotas secas e das pelotas úmidas corresponde à massa da água que entrou nos poros. Considerando a

densidade da água igual a  $1\text{g/cm}^3$ , o volume dos poros na pelota é igual a massa de água nos poros;

- As pelotas encharcadas com água são levadas a uma balança hidrostática para a determinação do volume aparente das mesmas (volume da pelota considerando os poros);
- Calcula-se o volume de poros pela relação entre o volume de água que entrou nos poros e o volume aparente das pelotas.

#### 4.10.6 Compressão

A Figura 35 apresenta a máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 10000/700, do IFES, onde foram realizados os ensaios de resistência a compressão das pelotas queimadas. Utilizou-se uma célula de carga de 1000 kgf, com velocidade de deslocamento de 15 mm/min. De cada diferente lote, 10 pelotas queimadas foram selecionadas aleatoriamente para execução do teste. Cada pelota, individualmente, foi colocada sobre o prato inferior da máquina e sobre ela outro prato exercia a compressão de acordo com o perfil estipulado na máquina. Para cada lote de pelotas, tirou-se uma média tendo como unidade o kgf/pel.

**Figura 35** - Máquina para teste de compressão com pelotas queimadas.



Fonte: Autor, 2013.

#### 4.10.7 Ensaio de Redutibilidade

A Figura 36 apresenta o forno Redutor Flycon no laboratório do IFES, onde foi realizado o ensaio de redutibilidade, com o objetivo de analisar o comportamento das pelotas na zona de preparação do alto-forno e a consequente degradação / desintegração, utilizando-se a norma ISO 7215 de 12/96, mais utilizada pela siderurgia brasileira. As condições operacionais do ensaio seguem descritas abaixo.

- Amostras: 500 gr pelotas.
- Faixa granulométrica: 10,0 – 12,5 mm
- Tempo de Redução: 180 min
- Temperatura de Redução: 900°C
- Vazão dos Gases: 1,5 L/min
- Mistura dos Gases: 30% CO + 70% N<sub>2</sub>
- Pré-aquecimento do forno com N<sub>2</sub>, sendo lentamente introduzido até o centro do forno (tempo de 8 minutos).

**Figura 36** – Forno Redutor de Ferro.

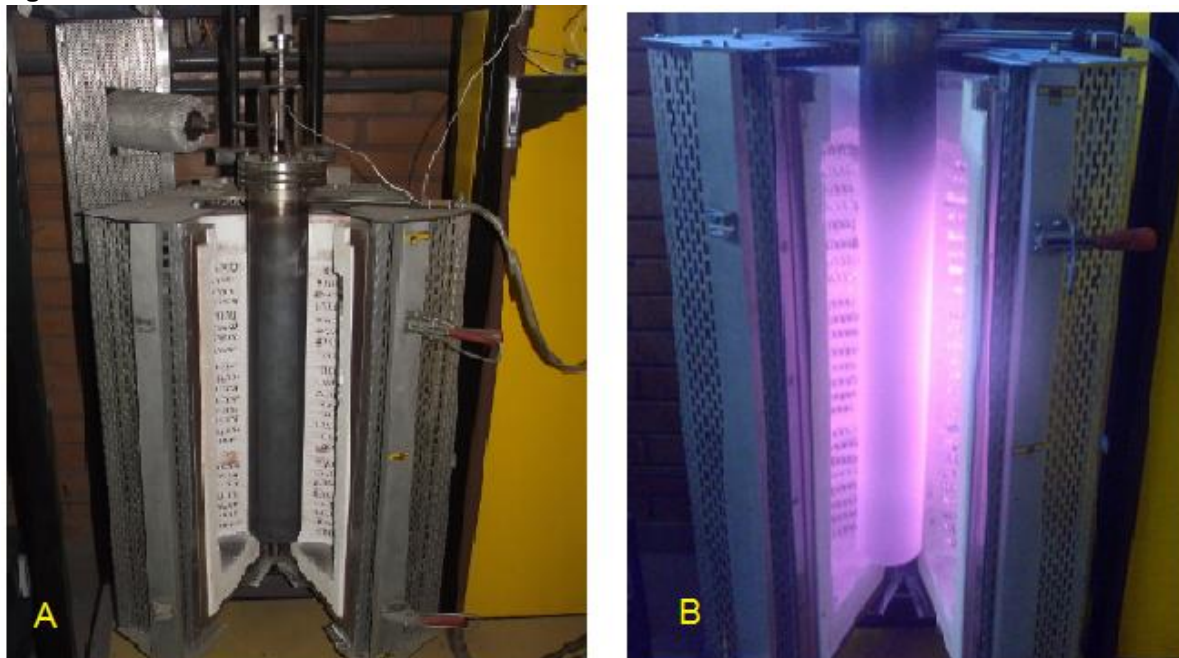


Fonte: Autor, 2014.



O refratário pronto para iniciar o ensaio Figura 37A e o refratário aberto Figura 37B para que a retorta esfriasse mais rapidamente.

**Figura 37** – Retorta.



Fonte: Autor, 2014.

#### **4.10.8 Simulações Via Termodinâmica Computacional.**

Mediante a composição química das pelotas queimadas, foram realizadas simulações termodinâmicas através do programa THERMOCALC para determinar a temperatura início e final de fusão, fases formadas, atividade do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , relação da % do CaO e porcentagem de líquidos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados da seguinte forma:

- Análise Química
- Análise Granulométrica
- Ensaio de Resiliência,
- Resistência a Compressão de Pelotas Verdes / Secas e Queimadas
- Determinação da Porosidade
- Resistência Abrasão / Tamboramento
- Redutibilidade
- Termodinâmica Computacional

### 5.1 ANÁLISE QUÍMICA

A tabela 8 apresenta os resultados médios e os valores máximos obtidos, para todos os ensaios realizados na pesquisa com suas respectivas condições experimentais. Estes resultados estão em planilhas específicas e serão apresentados a seguir.

**Tabela 8** - Resultados das análises químicas das pelotas queimadas (fluorescência raios-X).

Identificação	Análise Química (%)								
	FeT	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P	Mn	Basicidade
A1	69,82	2,40	0,41	0,15	0,46	0,04	0,04	0,05	0,17
A2	69,26	2,47	0,94	0,32	0,48	0,04	0,04	0,05	0,38
A3	69,12	2,37	0,84	0,32	0,44	0,04	0,04	0,05	0,35
Comercial	67,26	2,00	0,90	0,10	0,60	0,05	0,05	0,05	0,46

Fonte: Autor

Comparando os resultados obtidos com o valor comercial (disponibilizado pela Empresa Samarco Mineração S/A em sua linha de produção), percebe-se que de forma geral, os valores das amostras estão próximos. Quanto a SiO<sub>2</sub>, a amostra A3 foi a que mais se aproximou do valor de referência, representando um acréscimo de 18,5%. Já o teor de CaO foi melhor representado pela amostra A2. O teor de MgO ficou acima do valor de referência. Esse resultado é justificado pelo elevado teor desse óxido no resíduo de mármore. No resíduo, o MgO corresponde a 18,81% do total. Em trabalhos de HEDGE (1990), BAKKER (1999), SUGIYAMA et

al. (1983). A presença de MgO na carga metálica é reconhecida como um benefício para as propriedades em altas temperaturas, tais como:

- Aumento da temperatura de fusão do material;
- Aumento a temperatura de solidus
  - Ganho significativo na temperatura de amolecimento

A adição de MgO na carga metálica é bem vinda quando tratamos de propriedades em altas temperaturas, mas se deve ter cuidados com os efeitos colaterais que podem acarretar.

## 5.2 ANÁLISE GRANULOMETRICA

A tabela 9 apresenta a análise granulométrica realizada no laboratório Radieng Consultoria Ltda, localizado no município da Serra seguindo a norma NBR NM 248, 2011.

**Tabela 9** - Análise Granulométrica do Resíduo de Mármore

<b>Análise do Mármore</b>		
Peneiras (mm)	Peso (gramas)	% em peso
>1,2	0,000	0,000
1.2	0,5052	0,05052
0,6	1,1241	0,1124
0,3	4,827	0,48273
0.15	4,594	0,4594
0.075	3,5	0.35
0,045	969,35	96,9
<b>Massa Total Utilizada</b>	1000g	
<b>Perda de material no processo</b>	1,6g	

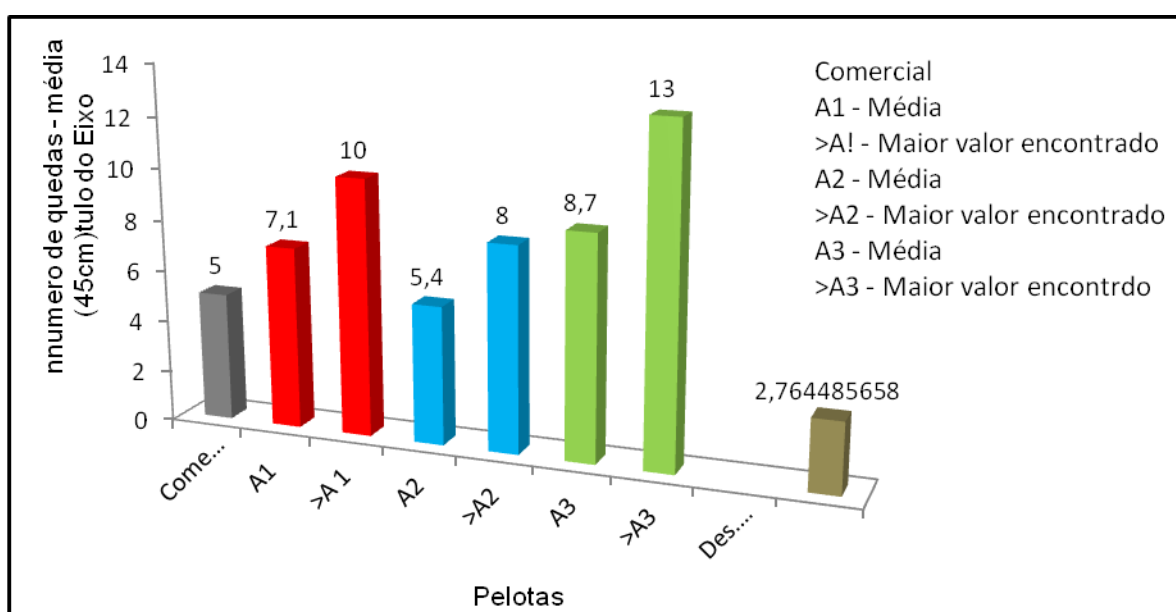
Fonte: Autor

Através dos resultados obtidos no ensaio granulométrico, o resíduo de mármore por apresentar uma granulometria mais fina que a do calcário utilizado na produção, proporcionou um melhor acabamento específico e compactação das pelotas.

### 5.3 ENSAIO DE RESILIÊNCIA

Na Figura 38 observa-se que as pelotas produzidas com resíduos de mármore apresentaram uma resiliência maior do que aquelas produzidas comercialmente (valor de referência). Portanto, a partir do teste de resiliência, pode-se inferir que as pelotas produzidas a partir do resíduo de mármore terão melhor eficiência com relação às pelotas comerciais quando submetidas às quedas nas esteiras durante o processo de fabricação.

**Figura 38** - Gráfico de resiliência.



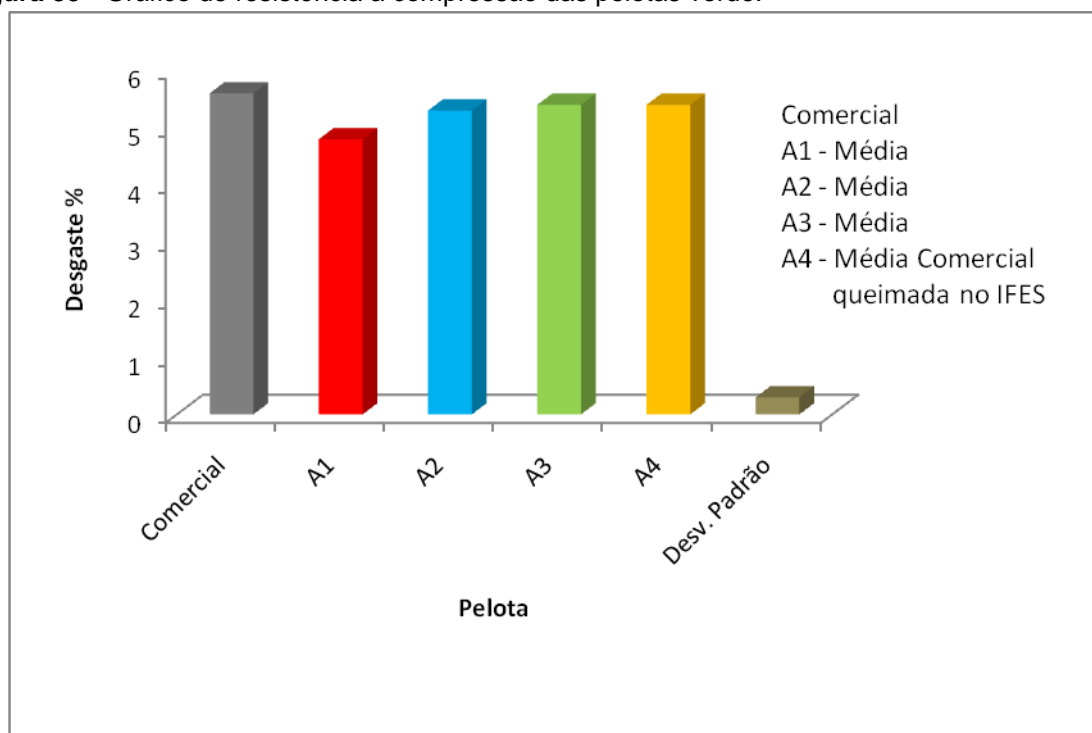
**Fonte:** Autor, 2014.

Ainda na figura são apresentados também os maiores valores encontrados de número de queda de cada amostra testada, identificadas no gráfico >A. Segundo FONSECA, durante a secagem, a promoção de uma maior resistência está diretamente relacionada à presença de calcário, que favoreceu o aumento da resistência da pelota. O desvio padrão dos resultados pode ser encontrado no anexo A.

#### 5.4 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PELOTAS VERDES

A Figura 39 apresenta os resultados dos testes de resistência compressão nas pelotas verdes. O menor resultado encontrado foi da amostra A1 com 1,71 kgf/pelota que contempla o mínimo exigido de 1,5 kgf/pelota.

**Figura 39** - Gráfico de resistência a compressão das pelotas verde.



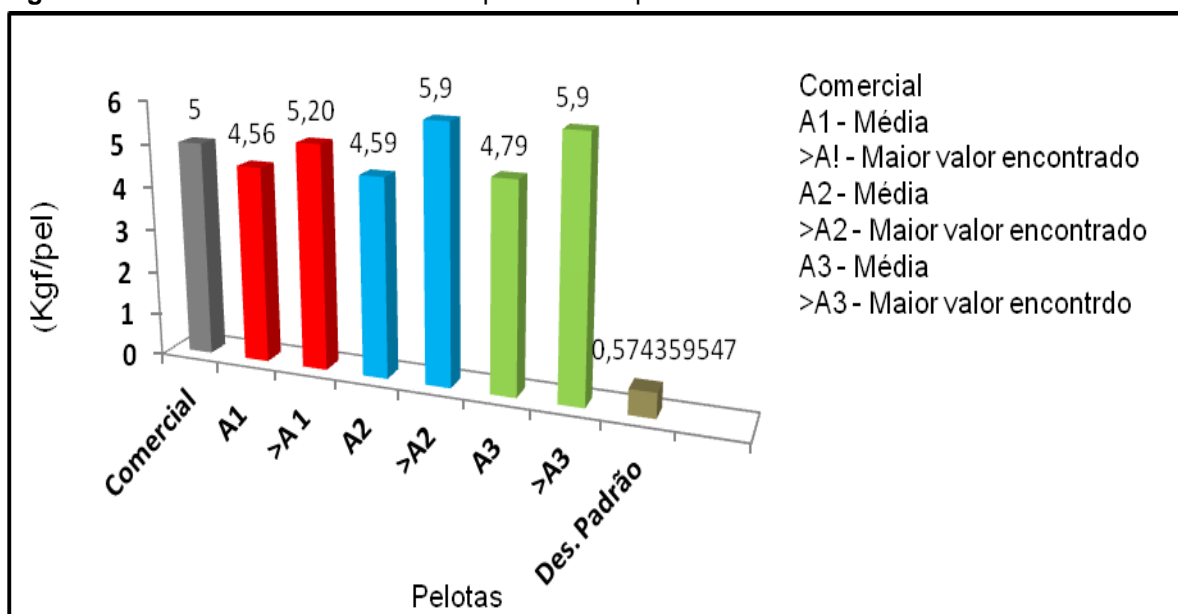
**Fonte:** Autor, 2014.

A explicação para este comportamento é, que à medida que a fração de partículas finas, conforme tabela 6, aumentam nos interstícios, estas ocupam os espaços existentes entre as partículas maiores, conferindo as pelotas uma maior compactação. Trabalhando-se com o grau de saturação ideal e com a umidade ideal para o pelotamento, a tendência é que esta maior compactação seja traduzida em resistência física, especialmente quando se trata de esforços de compressão. Na figura ainda podemos ver os maiores valores encontrado de cada amostra, identificadas no gráfico >A.

## 5.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PELOTAS SECAS

Na Figura 40 nota-se que a compressão das pelotas secas, tem-se que o maior valor de resistência foi obtido pela amostra A2 e A3. Com grau de saturação ideal e umidade ideal, acarreta uma maior compactação traduzindo em uma melhor resistência física.

**Figura 40** - Gráfico de resistência a compressão das pelotas secas.



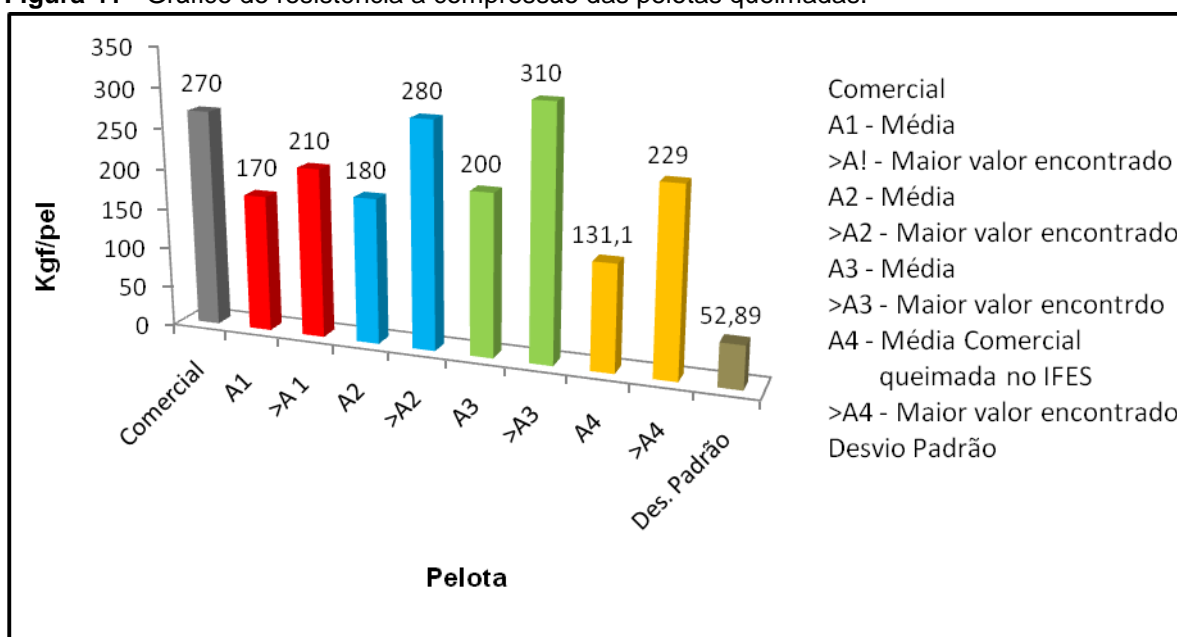
**Fonte:** Autor, 2014.

A explicação para este comportamento é o mesmo para a compressão da pelota crua úmida, à medida que a fração de partículas finas aumenta, estas ocupam os espaços existentes entre as partículas maiores, conferindo às pelotas uma maior compactação. Durante a secagem, a promoção de uma maior resistência está diretamente relacionada à presença de calcário. Na tabela ainda podemos ver os maiores valores encontrados de cada amostra, identificadas no gráfico >A.

## 5.6 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PELOTAS QUEIMADAS

Na Figura 41 nota-se que a pelota com maior resistência na média foi a A3. Assim, quanto maior o resultado desse teste, melhor será a pelota. O teor de CaO da pelota queimada, obtido através do resíduo de mármore, apresentou efeito significativo sobre a média da resistência à compressão.

**Figura 41** - Gráfico de resistência a compressão das pelotas queimadas.



Fonte: Autor, 2014.

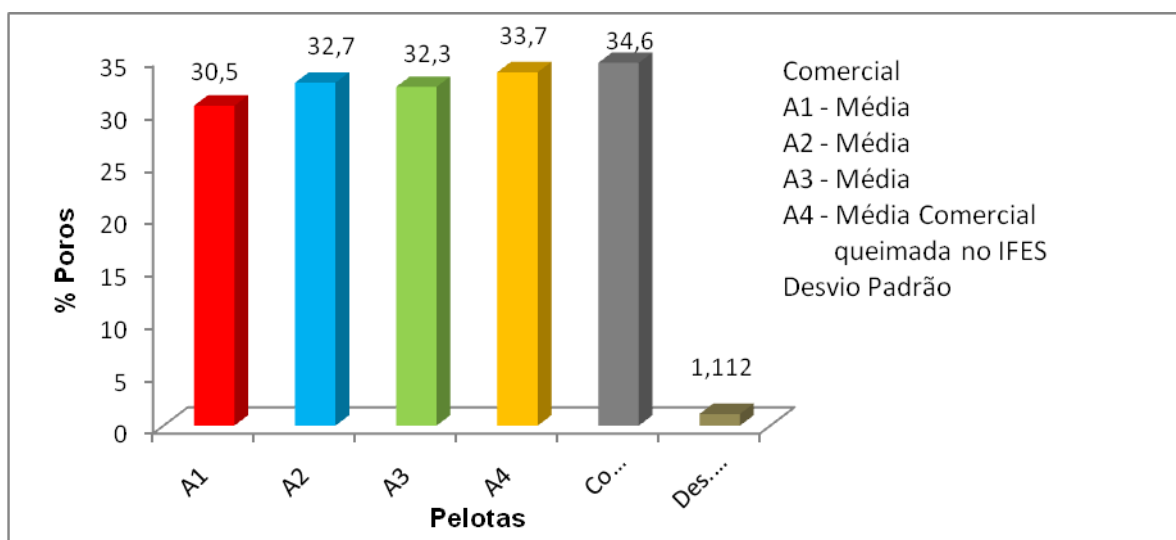
Na figura podemos ver os maiores valores encontrados de cada amostra, identificadas no gráfico como >A, na figura é apresentado o resultado do ensaio de compressão das pelotas comercial queimadas nas mesmas condições das pelotas produzidas para a pesquisa, identificadas como A4 sendo média e >A4 valor máximo encontrado. Outro fator importante que contribuiu com o aumento da resistência a compressão foi a elevação do teor de CaO, que promoveu uma maior formação de silicato de cálcio, o qual contribui no preenchimento da porosidade (% vazios) da pelota queimada. Com o aumento do teor de CaO, que promoveu a redução da porosidade e a redução da temperatura de formação da primeira fase líquida, permitindo a formação de silicato de cálcio, de baixa viscosidade, o qual penetra nos poros formados pela combustão do carvão e decomposição dos

carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ), reduzindo a porosidade e aumentando a resistência à compressão das pelotas queimadas.

## 5.7 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE

A Figura 42 apresenta o resultado do ensaio de porosidade que pode estar relacionado à menor e mais fina granulometria do resíduo de mármore, devido à maior quantidade de finos gerados no corte do mármore representado no experimento pelo aumento da superfície específica.

**Figura 42** - Gráfico de Porosidade



**Fonte:** Autor, 2014.

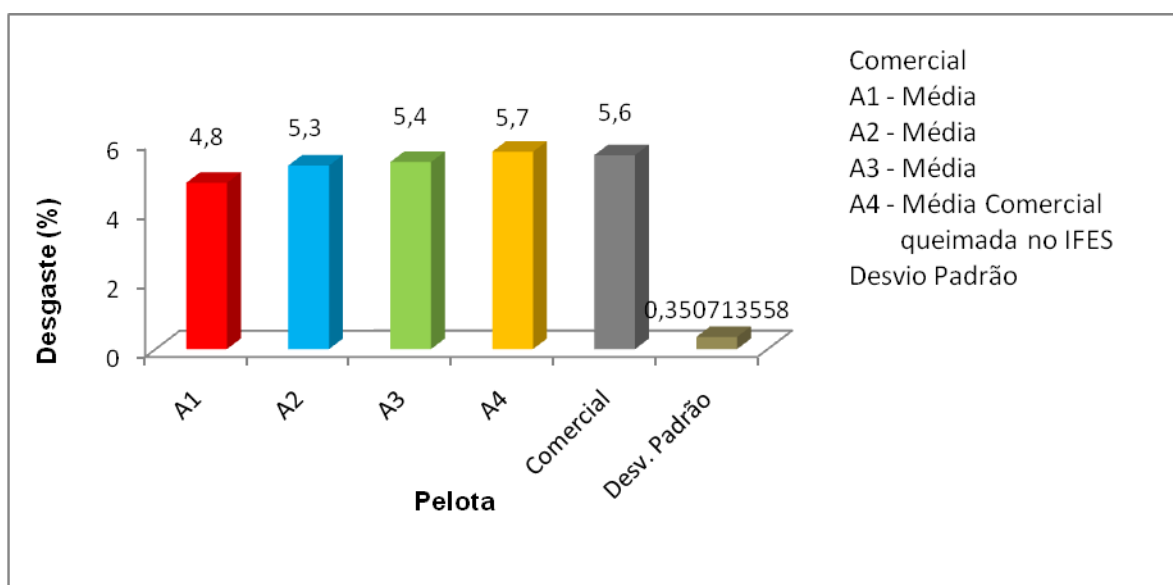
A redução na porosidade deve-se ao melhor empacotamento das partículas do resíduo de mármore, devido a maior quantidade de finos gerados no corte, aumentando a superfície específica. Portanto quanto menor a quantidade de carga circulante com granulometria mais fina, maior será a área superficial específica e, portanto menor é a porosidade.



## 5.8 RESISTÊNCIA A ABRASÃO / TAMBORAMENTO

A Figura 43 mostra que as pelotas produzidas com resíduo de mármore apresentaram uma resistência a abrasão menor, mas não significativas, do que aquelas utilizadas comercialmente (valor de referencia), onde a maior diferença encontrada é de 0,8% na A1.

**Figura 43** - Gráfico de resistência abrasão.



**Fonte:** Autor, 2014.

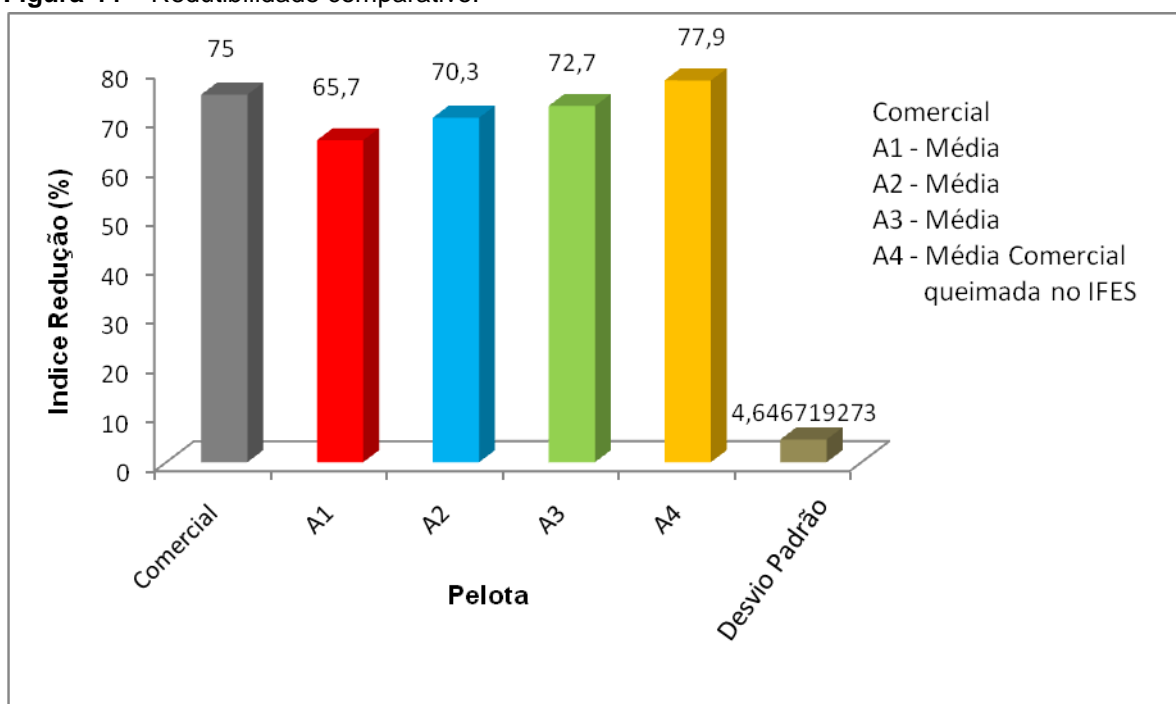
Esse fato pode estar relacionado ao seu acabamento superficial, com melhor preenchimento dos interstícios (poros) e trincas superficiais devido a uma menor granulometria do resíduo de mármore.

## 5.9 ENSAIO DE REDUTIBILIDADE ISO 7215

A Figura 44 apresenta os resultados do ensaio de redutibilidade que atingiram valores padrões recomendados, mas menores que a comercial e da A4, (comercial queimada no laboratório do IFES). Os resultados estão relacionados, a melhor compactação e melhor preenchimento dos interstícios das amostras, por

representar uma melhor superfície disponível de contato entre a partícula e o gás, a porosidade da carga metálica torna-se um aspecto importante neste caso.

**Figura 44** – Redutibilidade comparativo.



**Fonte:** Autor, 2014.

As pelotas produzidas com resíduo de mármore, foram queimadas em mufla, sem circulação de ar, por já esta em um nível de oxidação mais baixo, apresentou um volume menor de redução de oxido. Materiais com maiores porosidades apresentam, de maneira geral, maior nível de redutibilidade, que no caso das pelotas fabricadas com resíduos de mármore, apresentaram uma baixa porosidade. A observação dos resultados, obtidos após os ensaios de queima, indicou além de boa redutibilidade, valores dentro da aceitabilidade do mercado (60% mínimo), conforme (Kortmann, 1998.).

## 5.10 TERMODINAMICA COMPUTACIONAL

A tabela 10 apresenta os resultados dos testes físicos, a composição química das pelotas que foi inserido no Thermo Calc a fim de identificar as fases sólidas formadas e a fração de líquido a 1300 °C.

**Tabela 10** - Quantidade de líquido e fases sólidas formadas nas misturas a 1300 °C.

Mistura	% Líquido	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sólido	Resist Media kgf/pel.	Resist Máxima kgf/pel.
<b>A1</b>	8,8	91,2	170,0	210,0
<b>A2</b>	9,9	81,1	180,0	280,0
<b>A3</b>	10,5	89,5	210,0	310,0
<b>Comercial</b>	10,6	89,4	270,0	-

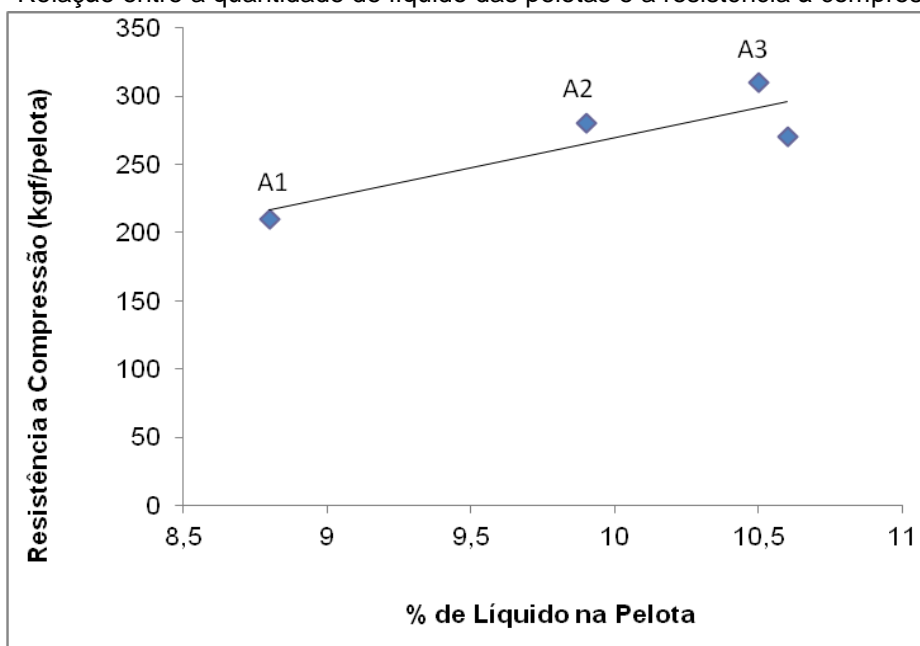
Fonte: Autor, 2014.

O aumento na quantidade de líquido na pelota influencia diretamente na resistência a compressão conforme mostra a Tabela 10. Isso ocorre porque ao aquecer a pelota até 1300 °C, a queima do carvão deixa poros onde é através da fração de líquidos formados preenche os poros formados.

A Figura 45 mostra a relação da quantidade de líquido formado nas pelotas, que pode ser associada à resistência a compressão das mesmas.

Observa-se que com relação à quantidade de líquido e sólido nas pelotas a 1300 °C, a mistura A3 foi a que apresentou resultado mais próximo daqueles encontrados para as pelotas comerciais (valor de referencia). Já a quantidade de líquido das pelotas A1 e A2 foram menores com relação às demais.

**Figura 45** - Relação entre a quantidade de líquido das pelotas e a resistência à compressão.



Fonte: Autor, 2014.

Observa-se ainda que o aumento na quantidade de líquido na pelota influencia diretamente no aumento da resistência a compressão da mesma. Isto ocorre com a elevação do percentual de CaO que reduz a temperatura de formação da primeira fase líquida, permitindo a formação de silicato de cálcio, de baixa viscosidade, o qual penetra nos poros abertos formados pela combustão do carvão e decomposição dos carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ), reduzindo a porosidade e aumentando a resistência à compressão das pelotas queimadas.

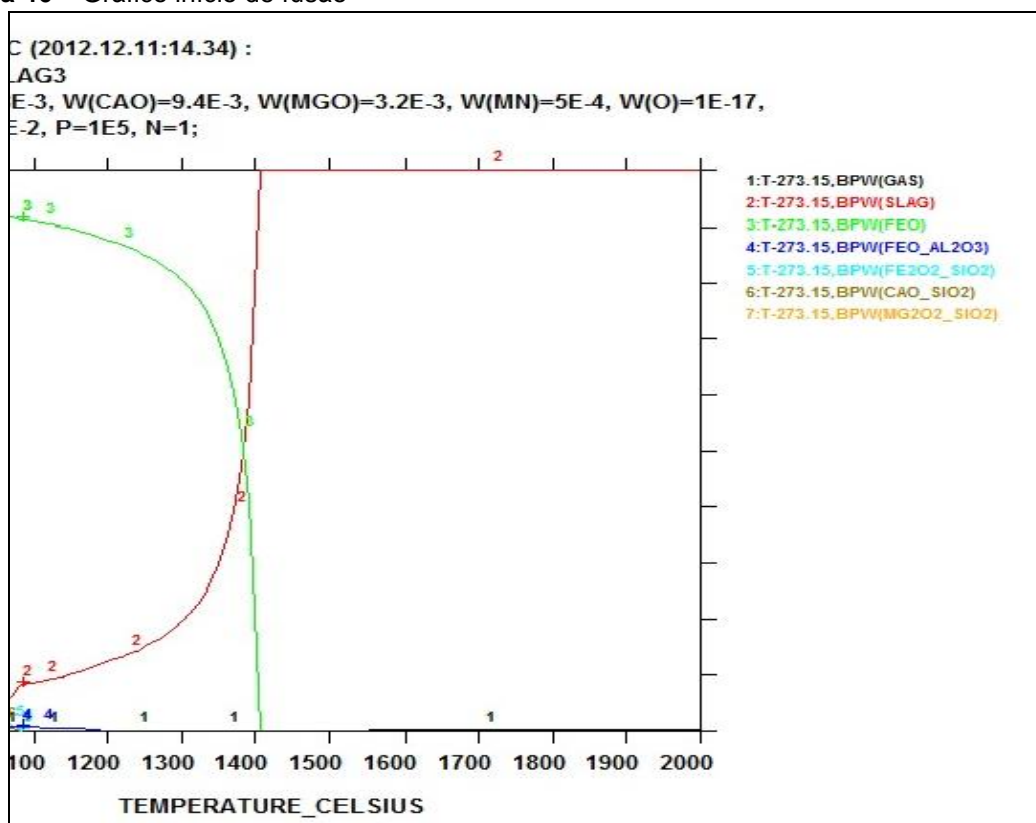
### 5.11 TEMPERATURA DE INÍCIO E FIM DE FUSÃO

A Figura 46 mostra a temperatura de início de fusão que foi de  $970^\circ\text{C}$  e fim de fusão  $1350^\circ\text{C}$ , onde o comportamento da fase *Slag* para as quatro pelotas foram similar. Comparando com os casos reais, as amostras de temperaturas de início e final de fusão da pelota se aproximaram da realidade operacional.

- As temperaturas finais de fusão foram de  $40^\circ\text{C}$  abaixo de  $1410^\circ\text{C}$ , assegurando estarem líquidas nas temperaturas de fabricação.

- Materiais com basicidades menores, caracterizam-se por possuírem menor temperatura de início de fusão, onde a basicidade da Comercial foi de 0,46 % e a basicidade maior encontrada nas amostras foi da A3 0,38 %.

**Figura 46** – Gráfico início de fusão



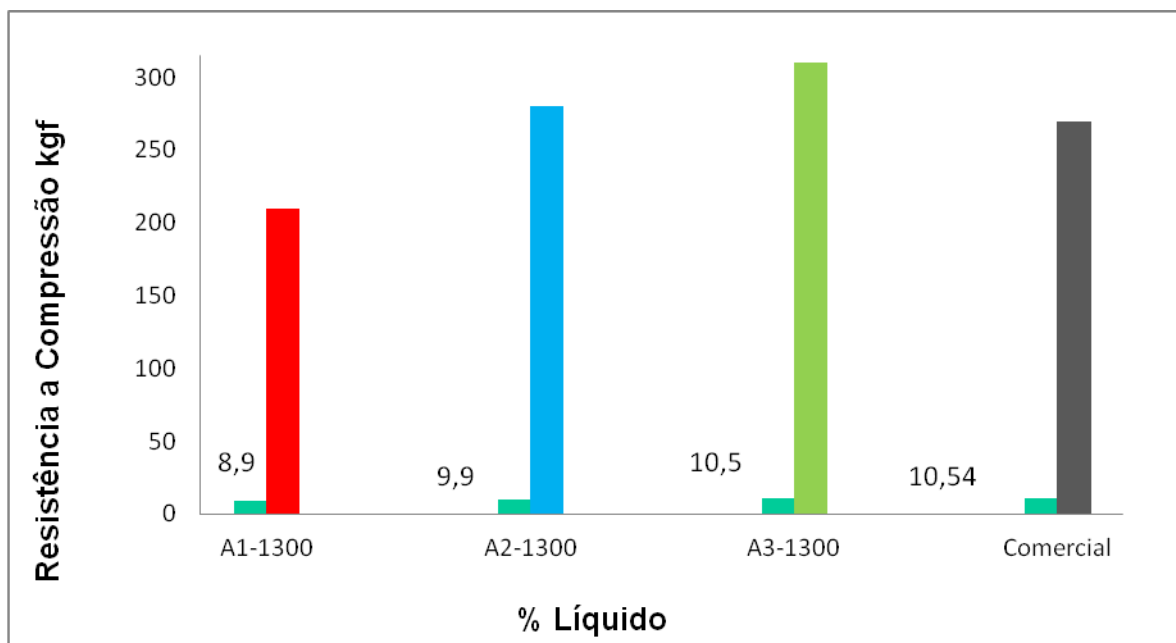
**Fonte:** Autor, 2014.

Durante a sinterização de partículas de minério de ferro em presença de CaO e MgO, a elevação do teor de MgO aumentou a temperatura de formação da primeira fase líquida ao passo que esse aumento do teor de CaO reduziu a temperatura, como pode ser observado na Figura 13. Deve ser ressaltado que, durante o processo de solidificação, com aumento do teor de oxigênio e, em menor escala, o silício no líquido remanescente, proporcionam-se as condições necessárias para reação de desoxidação do SiO<sub>2</sub>. Esta reação controla o teor de oxigênio na frente de solidificação e, conseqüentemente, evita que a pressão parcial de O<sub>2</sub> atinja valores ainda maiores servindo, portanto, como freio para formação de poros.

### 5.11.1 Relação de Porcentagem de Líquido

Na Figura 47 observar-se a elevação do teor de líquidos nas pelotas queimada, isso contribuiu para um melhor preenchimento da porosidade (% vazios) da pelota.

**Figura 47** - Porcentagem de líquido gerado no Thermo Calc.



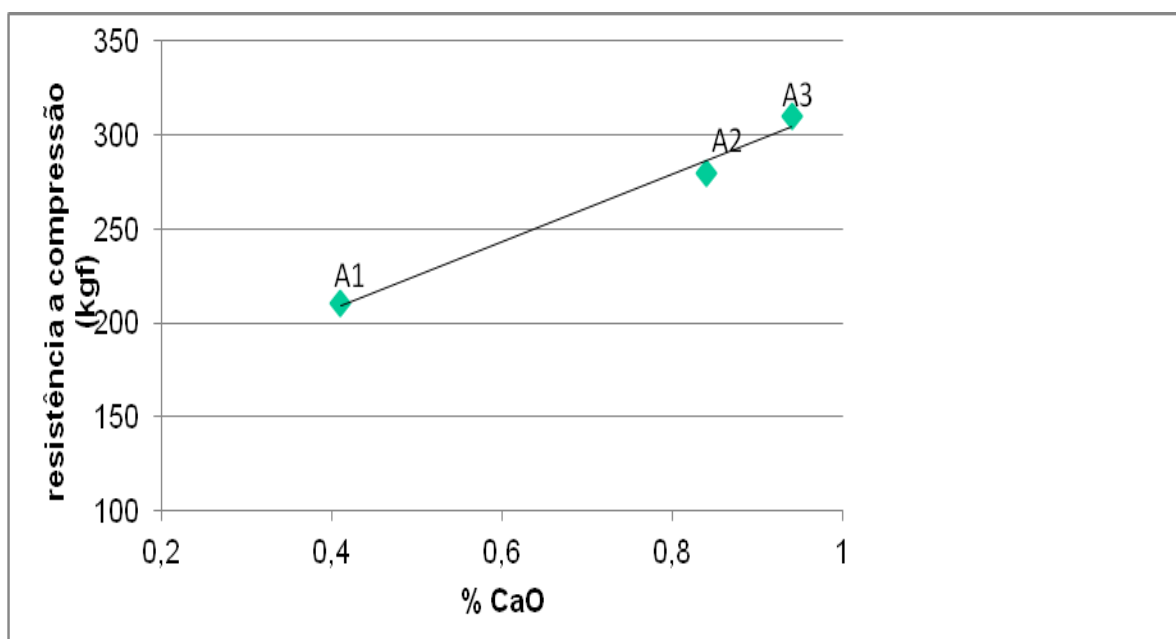
**Fonte:** Autor, 2014.

O aumento na quantidade de líquido na pelota influencia diretamente no aumento da resistência a compressão da mesma. Isso ocorre porque ao aquecer a pelota ocorre à combustão do carvão (500 – 800°C), e essa queima provoca a formação de poros na pelota. Sendo assim, o preenchimento dos poros e decomposição dos carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ), se dá através da fração de líquidos formados a 550 - 800°C, KASAI, 2000. Portanto, como a quantidade de carvão nas pelotas foi constante, quanto maior a quantidade de líquido formado, maior será a penetração desse líquido nos poros, o que acarreta o aumento da resistência à compressão e melhor acabamento superficial.

### 5.11.2 Relação da % do cao

A Figura 48 mostra elevação do percentual de CaO contido no resíduo de mármore, que ajudou reduzir a temperatura de formação da primeira fase líquida, e permite a formação de silicato de cálcio, de baixa viscosidade.

**Figura 48** - Relação da porcentagem de CaO das pelotas e a resistência a compressão.



**Fonte:** Autor, 2014.

A fase líquida qual penetra nos poros abertos formados pela combustão do carvão e decomposição dos carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ), reduzindo a porosidade e aumentando a resistência à compressão das pelotas queimadas.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- Quanto à pelotização, o resíduo mostrou condições favoráveis de produção de pelotas em disco. Os testes posteriores de queima em escala piloto indicaram viabilidade técnica de produzir pelotas com qualidades físicas e metalúrgicas com potencial de melhoria significativa.
- As pelotas produzidas com resíduo de mármore apresentaram maior resiliência devido à presença do resíduo de mármore. Com uma menor granulometria e uma maior concentração de CaO, a amostra A1 apresentou um aumento de 42 % de resistência na média. do que as pelotas produzidas comercialmente; melhorando e aumentando o rendimento do processo de produção das pelotas, já que as mesmas sofrem várias quedas devido à passagem por diversas correias transportadoras.
- Apesar das pelotas produzidas com resíduo de mármore apresentarem menor resistência a compressão na média depois da queima, esse resultado pode estar relacionado pelo modo que foi realizada a queima. As mesmas podem obter maior produtividade, uma vez que a concentração de  $Fe_2O_3$  nelas é maior do que naquelas de referência;
- Ainda quanto à composição química, o teor de Fe encontrado nas amostras foi superior ao especificado comercialmente em 3%. Esse resultado é bastante significativo, tendo em vista a busca pelo enriquecimento do teor de ferro nas pelotas.
- As pelotas produzidas com resíduo de mármore apresentaram um desgaste maior do que as comerciais no ensaio de abrasão, entretanto, como os valores são próximos, as pelotas produzidas no presente trabalho possuem capacidade de serem aplicadas no processo primário de ferro.
- A termodinâmica computacional demonstrou que a quantidade de líquido e sólido nas pelotas a 1300 °C, a mistura A3 foi que apresentou resultado mais



próximo daqueles encontrados para as pelotas comerciais (valor de referência). O resultado pode estar associado a porosidade das mesmas, devido ao melhor preenchimento dos poros deixados pela combustão do carvão e pelo melhor preenchimento da porosidade (% vazios) da pelota queimada e decomposição dos carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ), que se dá através da fração de líquidos formados na pelota a 1410 °C.

- Os três tipos de pelotas produzidas tiveram cerca de 90% dentro da faixa granulométrica de 8,0 a 16 mm de diâmetro. As conclusões obtidas através do presente estudo são que as pelotas produzidas com resíduos de mármore, possuem características físicas, químicas e metalúrgicas que possibilitam sua utilização em escala industrial.
- As conclusões obtidas através do presente estudo são que as pelotas produzidas com resíduos de mármore, podem ser utilizadas em escala industrial, podendo as proposições feitas serem estendidas para a realidade do processo produtivo de pelletização.

## REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 10.004 resíduos sólidos: Classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.9

ABNT. **NBR NM 248**, Agregados - Determinação da composição granulométrica, 03.11.2011.

AKIYAMA, T., OHTA, H., TAKAHASHI, R., WASEDA, Y. AND YAGI, J.  
**Measurement and modeling of thermal conductivity for dense iron oxide and porous iron ore agglomerates in stepwise reduction**. ISIJ International, vol. 32 (1992), N° 7, p. 829 – 837.

AVELLAR, L. M., **Utilização de Resíduos do Corte de Mármore na Produção de Pelotas de Interesse Siderúrgico**, 2010.

BISWAS, A. K. **Principles of Blast Furnace Ironmaking**. Austrália: Cootha Publishing House, 1981. 528p.

COSTA E SILVA, A.,L.,V., **Estudo Termodinâmico de Escórias Primárias e Finais De Alto-Forno Utilizando Thermo-Calc®1**, ABM, 2011.

COTA, M. F.; NUNES, S. F. – **Relatório interno – Desagregação da carga circulante do pelotamento através do roller press** - Samarco Mineração – 2003

COTA, M. F.; NUNES, S. F.; BEHRING, R. – **Apostila treinamento UNIPEL (Universidade de pelotização) – Samarco Mineração/CEFETS-ES** – Anchieta 2005.

COSTA, SILVA A.L.V.; **Estudo Termodinamico de Escórias Primárias e Finais de Alto-Forno utilizando Themor-Calc – ABM 2011.**

CHOMING, C., TAKAYUKI, M., TAKEAKI, M. AND YOCHI, O. **Reduction rate of iron oxide pellets with CO–H<sub>2</sub> gas mixtures**. Transactions ISIJ, Vol. 25 (1985), B330.

FONSECA, V.O – **Envelhecimento de pelotas de minério de ferro com diferentes basicidades e teores de MgO** - 253 páginas. Dissertação de Mestrado, REDEMAT – Ouro Preto, 2003.

GAYE, H. **Computational Thermodynamics as a tool for Clean Steel Making: Some New Developments and a Few Older Ones**. International Conference on Clean Steel 7, Hungary, 2007.

GONÇALVES, J. P., **Utilização do Resíduo de Corte de Mármore e Granito Como Adição Para a Produção de Concretos**. Dissertação de Mestrado, 106 p., Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, Brasil, 2000.

ISO 7215 / 2007 - **Iron ores for blast furnace feedstocks -- Determination of the reducibility by the final degree of reduction index**, 2007.

KLYMOWSKY, R.; PATZELT, N.; KNECHT, J.; BURCHARDT, E. - ***Selection and sizing of high pressure grinding rolls*** - Krupp Polysius AG, Beckum, Germany. 1998, p.01-42.

MANHÃES, J. P. V. T.; DE HOLANDA, J. N. F. **Caracterização e Classificação de Resíduo Sólido “Pó de Rocha Granítica” Gerado na Indústria de Rochas Ornamentais**. Quim. Nova, V. 31, N. 6, p.1301-1304, 2008.

MEYER, K. - ***Pelletizing of Iron Ores*** - Springer - Verlag Berlin, Heidelberg, and Verlag Stahleissen mbH, Düsseldorf, Germany, 21-205, 1995.

MONTANI, C. - **I SEMINÁRIO DE ESPECIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DE ROCHAS ORNAMENTAIS**. Stone 2008.

MORAES, S.L., **Avaliação do uso de combinações de aglomerantes na pelotização de concentrado de magnetita pela tecnologia de aglomeração em tambor (*balling drum*)**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 8, n. 3, p. 168-173, jul.-set. 2011.

NUNES, S. F., **Influência da Carga Circulante do Pelotamento na Qualidade Física das Pelotas Cruas e Queimadas da Samarco Mineração**, 2007.

**Política Nacional de Resíduos Sólidos, 2012. 2ª edição**. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados Centro de Documentação e Informação Coordenação de Biblioteca <http://bd.camara.gov.br>.

REIS, W. L.C. **Reciclagem da lama fina de aciaria em pelotas metalizadas**. XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil;

RITZ, V., KORTMANN, H. e KOCH, K. – **Reduction, Softening and Melting Properties of Pellets, Sinters, Lumpy Ore and Mixed Blast Furnace Burden**. In: **ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings**, 1998, p.1635.

VISHNEVETSKII, M., L. - ***Formation of coarse lumps in the pelletizing of iron ore concentrates*** – Mekhanobchermet Institute – Belgorod, Rússia. 1985, p. 12/13.

YANG, Y.H., STANDISH, N. - ***Fundamental mechanisms of pore formation in iron ores sinter and pellets*** - ISIJ International, vol. 31, No 6 1991, 468 - 677.

## APÊNDICE

Os anexos apresentados detalham informações relacionadas aos seguintes tópicos:

- a) Resultados detalhado dos ensaios realizados com balanço de massa de 0,7 % de resíduo de mármore (Amostra 1).
- b) Resultado detalhado dos ensaios realizados com balanço de massa de 1,9 % de resíduo de mármore (Amostra 2).
- c) Resultado detalhado dos ensaios realizados com balanço de massa de 2,1 % de resíduo de mármore (Amostra 3).

A razão para deslocar as informações acima para a seção de ANEXOS é manter a objetividade do texto principal, deixando para o leitor a opção de escolha para verificar estes itens para busca de algum possível detalhe da parte experimental. O corpo do texto principal trás todas as informações necessárias para a compreensão do trabalho realizado.

## APÊNDICE A - Teste de resiliência das amostras

A1

Teste de quedas	
1	6
2	8
3	6
4	7
5	5
6	10
7	6
8	10
9	6
10	7
Média	7,1
$\delta$	1,728840331

A2

Teste de quedas	
1	5
2	6
3	4
4	8
5	3
6	7
7	2
8	6
9	6
10	7
Média	5,4
$\delta$	1,897366596

A3

Teste de quedas	
1	11
2	11
3	10
4	13
5	5
6	7
7	5
8	7
9	9
10	9
Média	8,7
$\delta$	2,668749187

## APÊNDICE B - Aditivo para fabricação das pelotas

**A1**

Aditivos	Massa (gramas)
Resíduo de mármore 0,7%	32,97
CMC	2,36
Carvão	59,8

**A2**

Aditivos	Massa (gramas)
Resíduo de mármore 1,9%	89,5
CMC	2,36
Carvão	59,8

**A3**

Aditivos	Massa (gramas)
Resíduo de mármore 2,1%	99
CMC	2,36
Carvão	59,8

## APÊNDICE C - Granulometria das amostras

## A1

Granulometria		
Peneira (mm)	Peso (Kg)	%
16	0,1	2%
16+12,5	0,45	10%
12,5+9,5	2,15	46%
9,5	2	43%
Total	4,7	100%

## A2

Granulometria		
Peneira (mm)	Peso (Kg)	%
16	1	20%
16+12,5	1,05	21%
12,5+9,5	1,9	39%
9,5	0,95	19%
Total	4,9	100%

## A3

Granulometria		
Peneira (mm)	Peso (Kg)	%
16	0,1	2%
16+12,5	0,45	10%
12,5+9,5	2,15	46%
9,5	2	43%
Total	4,7	100%

## APÊNDICE D - Correção da umidade

### A1

Correção de umidade (mistura)	10,50%
Água no pneu (gramas)	49,3
Tempo (min)	11,41
Rotação (RPM)	38

### A2

Correção de umidade (mistura)	10,20%
Água no Pelotizador (gramas)	26
Tempo (min)	8,25
Rotação (RPM)	38

### A3

Correção de umidade (mistura)	10,00%
Água no Pelotizador(gramas)	16,6
Tempo (min)	10,32
Rotação (RPM)	38

## APÊNDICE E - Compressão da pelota úmida / seca a1

Compressão da pelota			
N° de pelotas	Kg/pelota úmida	N° de pelotas	Kg/pelota seca
1	1,7	1	5
2	1,8	2	4,6
3	1,5	3	4,8
4	1,7	4	4,2
5	1,9	5	4,4
6	1,8	6	3,7
7	1,6	7	4,7
8	1,8	8	5,2
9	1,7	9	4,1
10	1,6	10	4,9
Média	1,71		4,56
$\delta$	0,1197219	$\delta$	0,459951688



## APÊNDICE F - Compressão da pelota úmida / seca a2

Compressão da pelota			
N° de pelotas	Kg/pelota úmida	N° de pelotas	Kg/pelota seca
1	1,8	1	4,5
2	2,1	2	4,6
3	1,8	3	4,6
4	1,9	4	4,3
5	2,2	5	4,8
6	2,2	6	4,6
7	2,1	7	4,1
8	2,3	8	4,1
9	2,2	9	5,9
10	2,1	10	4,4
Média	2,07		4,59
$\delta$	0,17669811	$\delta$	0,513051871

## APÊNDICE G - Compressão da pelota úmida / seca a3

Compressão da pelota			
N° de pelotas	Kg/pelota úmida	N° de pelotas	Kg/pelota seca
1	2,45	1	4,7
2	2,1	2	5,3
3	1,65	3	3,9
4	1,85	4	5,9
5	2,3	5	5
6	2,1	6	4
7	1,6	7	4,8
8	1,7	8	4,8
9	1,8	9	4,7
10	2,1	10	4,8
Média	1,965		4,79
$\delta$	0,287759545	$\delta$	0,574359547

## APÊNDICE H - Tabela dos resultados da termodinâmica computacional.

	Gas	Líquido	2.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	CaO.SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO.SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>A1 - 900</b>	8,32		0,57	5,95	88,64	1,38	1,38	
<b>A1 - 1000</b>	8,32		0,10	0,75	88,64		1,71	0,47
<b>A1 - 1100</b>	8,33	3,09		0,19	88,18		0,22	
<b>A1 - 1200</b>	8,33	4,24			87,43			
<b>A1 - 1300</b>	8,39	8,88			82,72			
<b>A2 - 900</b>	8,32		0,59	1,73	87,94	0,71	0,71	
<b>A2 -1000</b>	8,32			1,73	87,94	0,29	1,13	0,59
<b>A2 - 1100</b>	8,33	2,99		1,05	87,42	0,21		
<b>A2 - 1200</b>	8,34	5,42		0,05	86,19			
<b>A2 - 1300</b>	8,40	10,49			81,11			
<b>A3 - 900</b>	8,32		0,55	1,55	88,14	0,71	0,73	
<b>A3 -1000</b>	8,32			1,55	88,14	0,32	1,12	0,55
<b>A3 - 1100</b>	8,33	2,83		0,92	87,66	0,26		
<b>A3 - 1200</b>	8,34	5,18			86,48			
<b>A3 - 1300</b>	8,40	9,87			81,74			
<b>Comercial - 900</b>	8,32		0,77	1,71	88,37	0,23	0,60	
<b>Comercial - 1000</b>	8,32		0,44	1,71	88,37		0,83	0,32
<b>Comercial - 1100</b>	8,32	2,27	0,16	1,23	87,99			0,03
<b>Comercial - 1200</b>	8,34	4,54		0,44	86,69			
<b>Comercial - 1300</b>	8,40	10,54			81,06			

## APÊNDICE I - Composição química do resíduo de mármore.

**STOLLBERG**

Member of the S&amp;B Group

## Desenvolvimento de Matéria-Prima

Matéria- Prima	Resíduo Mármore Homogeneizado (6 horas)
Lote	-
Fornecedor	-
Data de Entrada	-
Data de Análise	19/05/2012
Código SAP	

Componentes	Análise Padrão %	Mínimo %	Máximo %	Análise SDB %
				Resíduo Mármore Homogeneizado (6horas)
Bas				
SiO <sub>2</sub>				2,84
CaO				37,04
MgO				18,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,29
TiO <sub>2</sub>				0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,32
MnO <sub>2</sub>				0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,07
Na <sub>2</sub> O				0,09
K <sub>2</sub> O				0,03
CO <sub>2</sub>				43,48
H <sub>2</sub> O total				0,48
S				0,02
C total				12,17
C livre				0,30
Umidade				0,15
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )				-
Perda ao Fogo				-

## APÊNDICE J - forno redutor de ferro



- Inserir amostra na retorta
- Fechar a tampa do tubo e travá-lo
- Ligar o forno Liga/Desliga
- Programar o forno
- Acionar Carga
- Ativar o forno

OBS: Taxa Máxima de aquecimento de 10°C/minuto