



CARACTERIZAÇÃO POR MEV/EDS DE SÍNTER DE FINOS DE MINÉRIO DE FERRO PRODUZIDOS COM DIFERENTES TEORES DE MOINHA DE CARVÃO VEGETAL COM COMBUSTÍVEL

SEM/EDS CHARACTERIZATION OF IRON ORE FINE SINTER PRODUCED WITH DIFFERENT LEVELS OF CHARCOAL FINES AS FUEL

Souza, M.M.S ^{1*}; Santos, G.C.M ¹; Ferreira, J.G.M ¹; Chaves L.H.C ¹; Vale S.B ²; Felipe, R.F ³;

1. Faculdade de Engenharia de Materiais, FEMAT, Universidade Federal do Pará, CANAM, SN 03, Ananindeua, PA, Brasil
2. Faculdade de Engenharia de Energia, FEEN, Universidade Federal do Pará, CANAM, SN 03, Ananindeua, PA, Brasil
3. Faculdade de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar

Contato*: mms-souza22@outlook.com

RESUMO

A produção de aço é um dos pilares da indústria moderna, e a qualidade dos materiais utilizados nesse processo é fundamental para a eficiência e sustentabilidade. O presente estudo tem como objetivo caracterizar o sinter de finos de minério de ferro produzido com diferentes teores de moinha de carvão vegetal (MCV), utilizando técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados indicam que a adição de MCV promove a formação de uma matriz de sinter mais homogênea e porosa, favorecendo a redução do ferro durante o processo de produção do aço. O sinter com 20% de MCV apresentou as melhores propriedades metalúrgicas, demonstrando o potencial da MCV como agente redutor e aglomerante no processo de sinterização, com implicações positivas para a eficiência energética.

Palavra-chave: MEV; MEV/EDS; Sinter; Caracterização; MCV.

ABSTRACT

Steel production is one of the pillars of modern industry, and the quality of the materials used in this process is fundamental to its efficiency and sustainability. The present study aims to characterize the iron ore fines sinter produced with different levels of charcoal fines (CF) using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The results indicate that the addition of CF promotes the formation of a more homogeneous and porous sinter matrix, favoring iron reduction during the steel production process. The sinter with 20% CF exhibited the best metallurgical properties, demonstrating the potential of CF as a reducing agent and binder in the sintering process, with positive implications for energy efficiency.

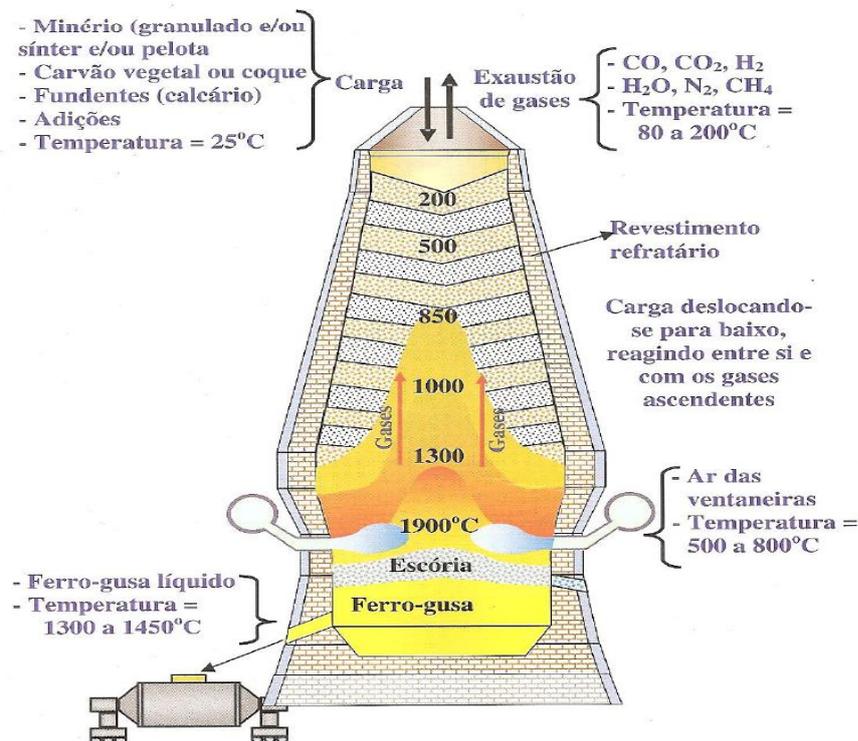
Keywords: SEM; SEM/EDS; Sinter; Characterization; CF.

INTRODUÇÃO

Durante o ano de 2023, a produção nacional de aço bruto foi de 32,029 milhões de toneladas. Desse total, 25,719 milhões de toneladas foram produzidas pela rota tradicional das usinas integradas com alto-forno, representando 80,3% do total de aço produzido. No primeiro bimestre de 2024, a produção de aço bruto atingiu 16,103 toneladas de aço bruto.^[1]

O alto-forno é um reator metalúrgico produtor de ferro-gusa, que utiliza carbono, na forma de coque ou carvão vegetal, para reduzir e fundir os óxidos de ferro presentes na sua carga. O produto, ferro-gusa, que contém geralmente entre 4 e 4,5% de carbono (C), 0,2 a 1,0% de silício (Si), além de manganês (Mn), fósforo (P), enxofre (S), e outros elementos, é a principal matéria-prima utilizada nas aciarias a oxigênio para produção de aço. A Figura 1 representa esquematicamente as divisões do alto forno.^[2]

Figura 1: Representação esquemática do alto forno e a produção de ferro gusa



Fonte: RIZZO ^[2]

O custo de produção do gusa, que pode representar até 60% do custo total do aço, é significativamente impactado pelos gastos com carga metálica e material redutor, principalmente o coque. Dentre os diversos fatores que influenciam a eficiência do alto forno, a granulometria do minério de ferro destaca-se como um

dos mais críticos. A presença de finos de minério, ou seja, partículas com diâmetro inferior a um determinado valor, pode comprometer significativamente o processo siderúrgico. Visando reduzir os custos de produção, a utilização de sinter tem se consolidado como uma prática comum na indústria siderúrgica nos últimos anos.^[2]
[3]

O sinter é um produto sólido poroso, obtido por difusão de massa no estado sólido utilizando finos minério de ferro, finos de carvão vegetal e aditivos como calcário ou dolomita como matéria-prima. É formado através de um processo chamado sinterização que é um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado granulometria, inicialmente em contato mútuo e sob aquecimento gradual com temperatura abaixo do ponto de fusão, adquira resistência mecânica por meio da difusão de massa entre as partículas dos finos de minério de ferro, resultando em um corpo rígido, poroso e completamente ou parcialmente denso.^{[4][5]}

Dentro desse contexto, a moinha de carvão vegetal (MCV) é frequentemente utilizada como componente redutor no processo de sinterização. Obtida pela moagem do carvão vegetal, a MCV é adicionada à mistura de sinterização para auxiliar na aglomeração dos finos de minério de ferro e outros materiais. Durante o processo de sinterização, a MCV atua como combustível e redutor, contribuindo para a formação de um sinter poroso e resistente. A porosidade do sinter é fundamental para a permeabilidade do gás durante o processo de redução no alto forno, enquanto a resistência mecânica garante a integridade do material. A utilização da MCV no processo de sinterização permite a produção de um sinter de alta qualidade, essencial para a produção de aço.^[6]

Este artigo utiliza o sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), também conhecido como espectroscopia de análise de energia dispersiva de raios-X (EDXA) ou espectroscopia de microanálise de energia dispersiva de raios-X (EDXMA)^[7], que pode ser acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), para a caracterização óptica da área das amostras de sinter fabricados com diferentes concentrações, em massa, de MCV, além de obter bons indícios acerca da composição das superfícies das amostras.

MATERIAIS E MÉTODOS

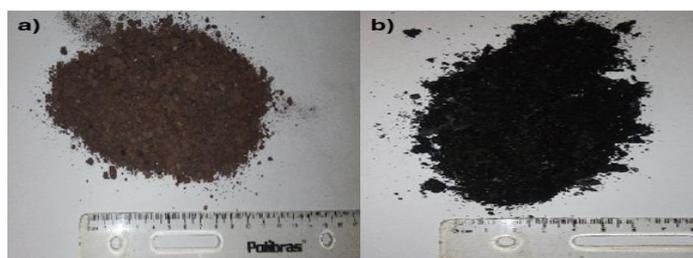
Os finos de minérios de ferro (FMF) tais como as moinhas de carvão vegetais (MCV) e finos de calcário (FC) são resíduos gerados na siderúrgica da empresa SINOBRAS no município de marabá, localizado na região sudeste do estado do Pará. Todos os finos apresentam granulometria compreendida entre 0,15 mm e 6,3 mm e são provenientes da produção do ferro gusa. Os finos de calcário (Figura 1) foram utilizados na produção do sinter com composição fixa de 10% em massa.

Figura 2: Finos de Calcário



As Figuras 3-a e 3-b mostram respectivamente os finos de minério de ferro e a moinha de carvão vegetal após etapas de beneficiamento.

Figura 3: a) Finos de minério de ferro; b) Moinha de carvão vegetal



Após a seleção das matérias primas, seguiram para o processo de secagem e então misturadas. A Tabela 1 fornece os valores mássicos das matérias-primas componentes de um sinter com 7 % de moinha de carvão vegetal.

Tabela 1: Valores mássicos das matérias-primas do sinter MCV 7%

Matéria-prima	% em massa	Massa (g)
<i>Finos de minério de ferro</i>	83,0	12450,0
<i>Moinha de Carvão Vegetal</i>	7,0	1050,0
<i>Finos de Calcário</i>	10,0	1500,0

A Tabela 2 fornece os valores mássicos das matérias-primas do sinter para 10% em moinha de carvão vegetal.

Tabela 2: Valores mássicos das matérias-primas do sinter MCV 10%

Matéria-prima	% em massa	Massa (g)
<i>Finos de minério de ferro</i>	80,0	12000,0
<i>Moinha de Carvão Vegetal</i>	10,0	1500,0
<i>Finos de Calcário</i>	10,0	1500,0

A Tabela 3 fornece os valores mássicos das matérias-primas do sinter para 15% em moinha de carvão vegetal.

Tabela 3: Valores mássicos das matérias-primas do sinter MCV 15%

Matéria-prima	% em massa	Massa (g)
<i>Finos de minério de ferro</i>	75,0	11250,0
<i>Moinha de Carvão Vegetal</i>	15,0	2250,0
<i>Finos de Calcário</i>	10,0	1500,0

A Tabela 4 fornece os valores mássicos das matérias-primas do sinter para 20% em moinha de carvão vegetal.

Tabela 4: Valores mássicos das matérias-primas do sinter MCV 20%

Matéria-prima	% em massa	Massa (g)
<i>Finos de minério de ferro</i>	70	10500,0
<i>Moinha de Carvão Vegetal</i>	20	3000,0
<i>Finos de Calcário</i>	10,0	1500,0

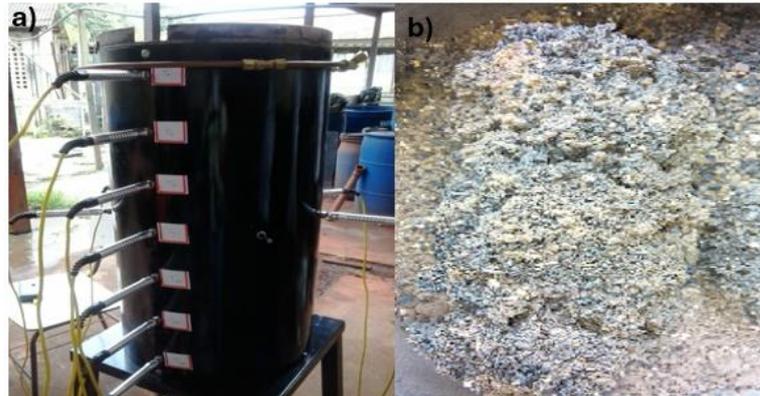
As matérias primas após a mistura seguiram para o processo de micropelotização, que consiste na aglomeração das partículas finas em partículas com granulometria média (Figura 4).

Figura 4: Mistura das matérias-primas micropelotizadas



Após a micropelotização seguiram para um reator de leito fixo (Figura 5-a) para sinterização. O sinter final tem aspecto poroso conforme a Figura 5-b.

Figura 5: a) Reator de leito fixo; b) Sínter de minério de ferro após a sinterização



Em seguida amostras dos sínters MCV 7%, MCV 10%, MCV 15%, MCV20% seguiram para microscopia eletrônica de varredura com o sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sínter com 7% de moinha de carvão vegetal

A Figura 6 mostra a microscopia eletrônica de varredura para o sínter MCV 7% com ampliação de 10 micrômetros, o resultado da composição para os pontos 1 2 e 3 estão dispostos na Tabela 5.

Figura 6: Microscopia do sínter MCV 7% com ampliação de 10 micrômetros

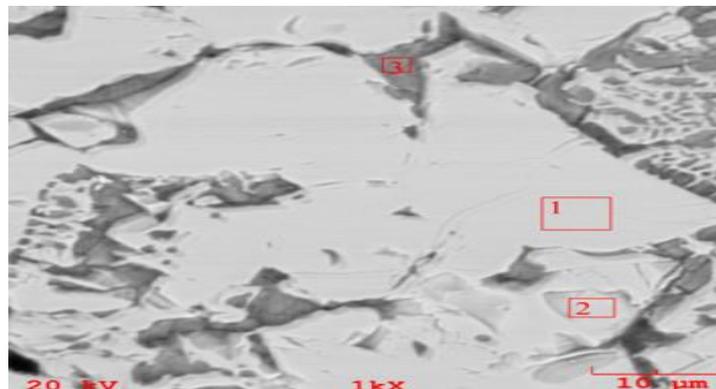


Tabela 5: Composição em porcentagem de peso (wt %) dos pontos da microscopia da amostra de sínter MCV 7%

Elemento/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
<i>Oxigênio</i>	25,419 wt%	26,609 wt%	35,069 wt%
<i>Ferro</i>	74,581 wt%	73,391 wt%	5,236 wt%
<i>Silício</i>	---	---	13,915 wt%
<i>Calcio</i>	---	---	45,781 wt%
<i>Total</i>	100,0 wt%	100,0 wt%	100,0 wt%

Na região analisada em torno do Ponto 1, observa-se uma área extensa e uniforme, caracterizada por um contraste mais claro nas imagens. A análise EDS indica uma alta concentração de ferro e oxigênio, sugerindo a predominância de um óxido de ferro, possivelmente hematita (Fe_2O_3). A composição química na região do Ponto 2 apresenta similaridades com a região 1, porém com a presença de uma fase minoritária, visualizada como uma área mais escura nas imagens que possivelmente pode indicar a presença de magnetita (Fe_3O_4) em menor proporção.

A ocorrência dos teores de cálcio e silício se dá pelos finos de calcário calcítico, a coloração mais escura ocorre de forma menos presente e neste ponto indica que pode ter havido a formação de silicatos de cálcio neste sinter devido à presença desses elementos oriundos dos fundentes utilizados como matéria-prima do processo de sinterização, no entanto também devido ao teor de ferro pode-se inferir que há a formação de cálcio-ferrita que irá influenciar na redutibilidade do sinter produzido. De modo geral os sínteres com 7% de moinha de carvão vegetal apresentaram características que indicam que esse material é majoritariamente composto por hematita, podendo ter formações de silicatos de cálcio que, pode, aliado a uma porosidade mais uniforme caracterizar um sinter resistente mecanicamente.^[8]

Sinter com 10% de moinha de carvão vegetal

O resultado da microscopia com ampliação de 10 micrômetros do sinter com 10% de moinha de carvão vegetal está evidenciado na Figura 7, o resultado da composição para os pontos 1, 2 e 3 estão dispostos na Tabela 6.

Figura 7: Microscopia do sinter MCV 10% com ampliação de 10 micrômetros

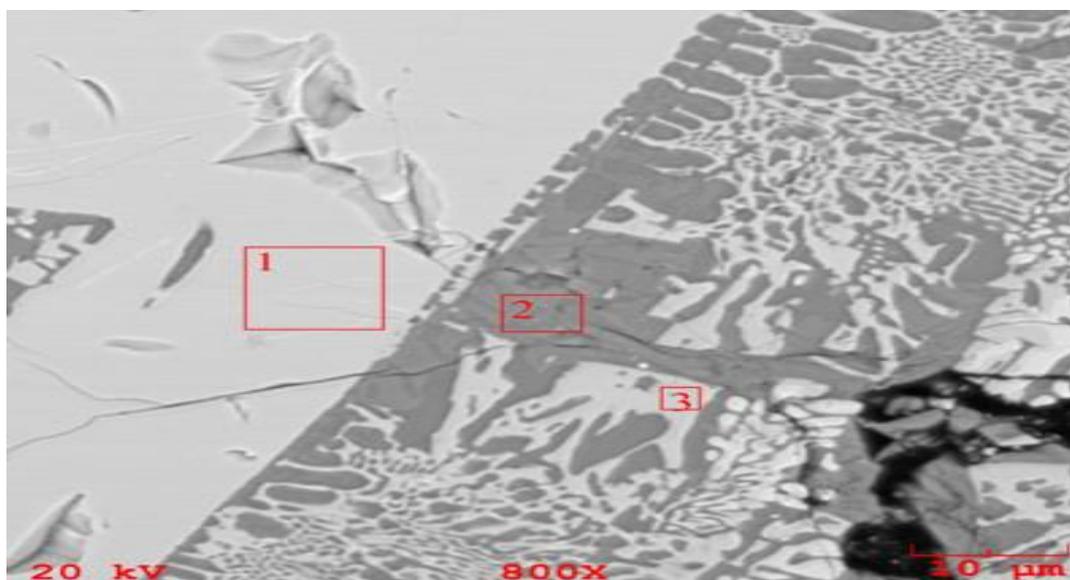


Tabela 6: Composição em porcentagem de peso (wt %) dos pontos do sinter MCV 10%

Elemento/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
<i>Oxigênio</i>	25,217 wt%	35,036 wt%	35,069 wt%
<i>Ferro</i>	73,071 wt%	13,102 wt%	5,236 wt%
<i>Silício</i>	---	18,040 wt%	13,915 wt%
<i>Calcio</i>	0,516	29,958 wt%	45,781 wt%
<i>Alumínio</i>	1,196 wt%	3,864 wt%	100,0 wt%

O resultado de ferro no ponto 1 indica que o teor desse elemento é similar ao do sinter MCV7% no ponto 2. É observado também que devido a relação entre a composição de ferro e oxigênio há a indicação da predominância de hematita com presença de cálcio-ferritas que pode ser observado pelo resultado de cálcio do MEV/EDS, o que condiz com os finos de minério de ferro e finos de calcário utilizados como matéria-prima no processo de sinterização.

Os teores dos elementos como oxigênio ferro, alumínio, silício e cálcio presentes no sinter sugerem a presença de silicatos de cálcio, aluminossilicatos de cálcio e cálcio-ferritas que podem contribuir para a redutibilidade, a coesão, as propriedades térmicas e a resistência mecânica do material. Nos resultados de MEV/EDS do ponto 3 na amostra de sinter MCV10% é observado que o teor 69,431 de ferro e de 26,638% de oxigênio indicam que pode haver a presença tanto de magnetita quanto de hematita, enquanto o teor de cálcio indica que pode ter havido uma pequena formação de cálcio-ferrita que pode ser estabilizada pela presença de alumínio. O alumínio tal como o silício pode estar associado as impurezas do calcário.

Sinter com 15% de moinha de carvão vegetal

A Figura 8 apresenta a micrografia do sinter com 10% de moinha de carvão vegetal, obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 10 micrômetros. A Tabela 7 resume a composição química, em porcentagem de peso, dos pontos 1, 2 e 3 selecionados na micrografia.

Figura 8: Microscopia do sinter MCV 15% com ampliação de 10 micrômetros

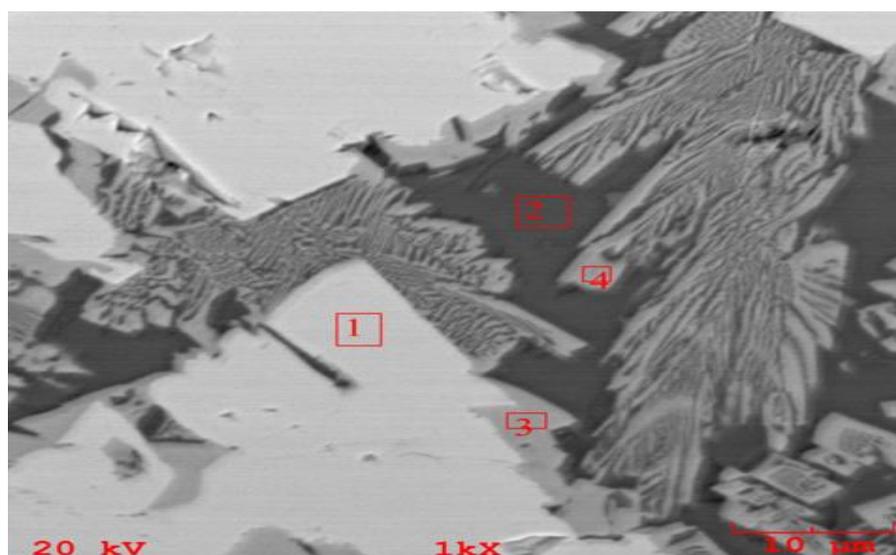


Tabela 7: Composição em porcentagem de peso (wt %) dos pontos do sinter MCV 15%

Elemento/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
<i>Oxigênio</i>	25,025 wt%	35,181 wt%	28,478 wt%	29,989wt%
<i>Ferro</i>	74,975 wt%	9,671 wt%	51,554 wt%	46,135wt%
<i>Silício</i>	---	21,025 wt%	4,584 wt%	5,784 wt%
<i>Calcio</i>	---	30,700 wt%	12,272 wt%	14,479wt%
<i>Alumínio</i>	---	3,423 wt%	3,113 wt%	3,614 wt%

O aumento da adição de moinha de carvão vegetal provocou uma redução da área de fase clara nas micrografias, o que pode ser atribuído a uma menor quantidade de hematita e um aumento nas proporções de calcário e magnetita. Os resultados das análises dos pontos 1 e 2 corroboram estudos anteriores, e observa-se uma tendência à distribuição mais uniforme de fundentes e minerais de ferro com o incremento da moinha de carvão. Idealmente, um sinterizado deve apresentar regiões homogêneas de calcário (fase escura) e ferro (fase clara).

Os resultados de MEV/EDS dos pontos 3 e 4 indicam do mesmo modo que no ponto 2 que houve uma redução no teor de ferro e aumento nos teores de alumínio, cálcio e silício em relação ao ponto 1 do sinter MCV15%. Assim essas regiões podem apresentar maior predominância de magnetita em relação à hematita. Os resultados de alumínio, cálcio e silício podem indicar a formação de aluminossilicatos de cálcio, cálcio-ferritas e faialita que podem ter sido originadas devido ao aumento de temperatura e à atmosfera redutora causada pelo aumento no teor de moinha de carvão de vegetal na matéria-prima dessa amostra de sinter.

Sínter com 20% de moinha de carvão vegetal

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sínter com 10% de moinha de carvão vegetal revelou a microestrutura apresentada na Figura 9. A composição química dos pontos 1, 2 e 3, determinada por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), está detalhada na Tabela 8.

Figura 9: Microscopia do sínter MCV 20% com ampliação de 10 micrômetros

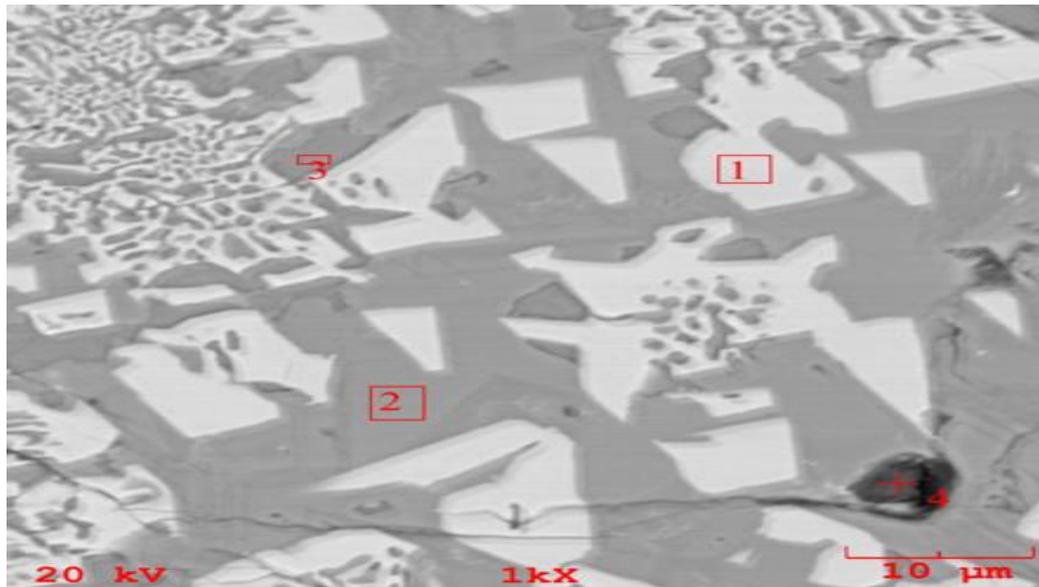


Tabela 8: Composição em porcentagem de peso (wt %) dos pontos do sínter MCV 20%

Elemento/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
<i>Oxigênio</i>	25,854 wt%	33,63 wt%	36,374 wt%	38,785wt%
<i>Ferro</i>	74,146 wt%	7,563 wt%	--- wt%	8,917wt%
<i>Silício</i>	---	18,504 wt%	17,566 wt%	6,362 wt%
<i>Calcio</i>	---	40,303 wt%	46,059 wt%	11,143wt%
<i>Alumínio</i>	---	---	---	34,793wt%

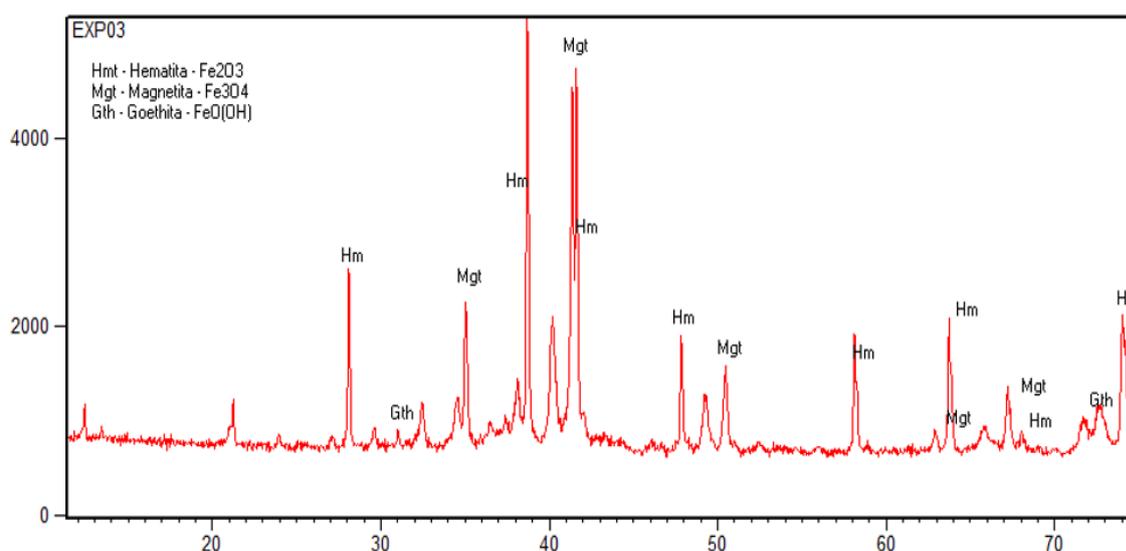
Na Figura 9, observa-se que há um aumento na região representada pelo Ponto 2 o que condiz com os teores representados pelos resultados do |MEV/EDS na Tabela 16, em que ocorre a redução do teor de ferro e aumento dos teores de silício e cálcio em relação às amostras de sínter MCV7% e MCV10% o que pode sugerir a formação de cálcio-ferritas e faialita devido ao aumento de temperatura e atmosfera redutora produzidos pelo teor de carbono mais elevado da moinha de carvão vegetal do sínter MCV20% pela superfície da Amostra.

No ponto 3 a região não apresenta teor de ferro, contendo teores elevados de cálcio e silício que pode indicar que contém somente silicatos de cálcio. O ponto 4 foi medida a fim de se obter detalhes da região mais escura, e foi constatado uma

região onde há um aumento no teor de alumínio, cálcio e silício em relação ao ferro cuja presença é menor. Os teores desses elementos nesse ponto também sugerem a formação de aluminossilicatos de cálcio, cálcio-ferrita e faialita.

Para a identificação dos minerais presentes no sínter, foi realizada análise por difratometria de raios X na amostra de ínter MCV-7%. Os resultados obtidos estão apresentados no difratograma (Figura 10).

Figura 10: Difratograma Sínter MCV-7%



As análises das diferentes regiões do sínter corroboram os resultados obtidos pela difratometria de raios X, indicando a presença de múltiplas fases mineralógicas do ferro, como hematita, magnetita e goethita.

CONCLUSÃO

Foi constatado que os sínters com MCV7% e MCV10% apresentam altas concentrações de óxidos de ferros por toda sua região, o que pode caracterizar um sínter resistente, porém não apresenta propriedades de diminuição de ponto de fusão nos reatores, além disso a alta concentração de óxidos de ferro contribui para uma menor porosidade que leva o sínter a ter pouca queima.

O sínter de MCV15% apresenta uma diminuição nas quantidades de óxidos de ferro e regiões onde começam a ocorrer de forma uniforme óxidos de ferro e fundentes, caracterizando um sínter com alta propriedade de queima. O sínter MCV20% apresentou o melhor resultado, tendo distribuição uniforme de ferro e cálcio pela superfície, pela ocorrência das regiões pode-se constatar que esse sínter é o mais poroso o que caracteriza maior teor de combustível.

Todos os sinteros apresentaram impurezas provenientes dos finos de ferro e calcário. Assim, conclui-se que com os resultados obtidos, a incorporação gradual de moinha de carvão vegetal promoveu alterações significativas na morfologia e composição do sinter sendo uma alternativa ambiental muito mais eficiente em relação ao combustível fóssil predominantemente utilizado na produção de sinter na indústria siderúrgica, também foi observado modificações na distribuição e concentração de elementos químicos na matriz, que tem nos elementos ferro, cálcio, oxigênio a sua predominância, além de presenças significativas de poros que permitirá uma maior reatividade do sinter.

REFERÊNCIAS

- [1] INSTITUTO AÇO BRASIL. Folder Institucional. São Paulo: Instituto Aço Brasil, 2024. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/>. Acesso em: 25 abr 2024.
- [2] RIZZO, F. Introdução aos processos siderúrgicos. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2012
- [3] CASTRO L. F. A.; TAVARES, R. P.; MORELATO A. P. Injeção de Carvão Pulverizado nas Ventaneiras do Alto-Forno. Belo Horizonte: Convênio entre USIMINAS e Fundação Christiano Ottoni, Demet, UFMG. 1997.
- [4] QUITES E. E. C. Redução de Minério de Ferro em Altos-Fornos. Introdução a Siderurgia. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.
- [5] SILVA, A.G.P., ALVES JUNIOR, C.; A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização.
- [6] WEBER S. H. J. V. Caracterização de Misturas de Finos de Carvões Vegetais e Mineral para Injeção nas Ventaneiras do Alto-Forno. Belo Horizonte: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas; UFMG. 1990.
- [7] Ismail, A. F., Khulbe, K. C., Matsuura, T., Ismail, A. F., Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2019). RO membrane characterization. Reverse Osmosis; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 57-90.
- [8] SOUZA JÚNIOR, Dilermando Salvador de. Estudo do comportamento de escórias de alto-forno a carvão vegetal produzidas a partir de ativação à quente. 2007. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade de Minas Gerais, Minas Gerais, 2007.