

SANDRA LÚCIA DE MORAES

Contribuição ao entendimento do efeito de agente coloidisante no processo de
pelotização de concentrado de minério de ferro

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2014

SANDRA LÚCIA DE MORAES

Contribuição ao entendimento do efeito de agente coloidisante no processo de
pelotização de concentrado de minério de ferro

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia de Minas

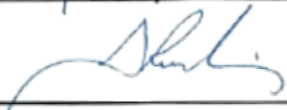
Orientador: Prof. Livre-Docente
José Renato Baptista de Lima

São Paulo
2014

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 27 de novembro de 2014.

Assinatura do autor 

Assinatura do orientador 

Catlogação-na-publicação

Moraes, Sandra Lúcia de

**Contribuição ao entendimento do efeito de agente coloidizante no processo de pelletização de concentrado de minério de ferro / S.L. de Moraes. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
131 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Processamento de minerais metálicos 2.Aglomeração de minerais 3.Ferro I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

Dedico este trabalho ao meu fiel e eterno companheiro e incentivador Jorge, à minha querida filha Júlia, ao meu pai José *in memoriam* e à minha mãe Ruth.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me iluminar por toda essa caminhada.

Agradeço à empresa Vale S.A. e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp pela viabilização da execução desse projeto por meio de apoio financeiro.

Agradeço aos pesquisadores Flávio Beneduce Neto e João Batista Ferreira Neto por terem acreditado e apresentado o trabalho à Fapesp como coordenadores.

Agradeço ao IPT por permitir a apresentação do projeto à Fapesp e custear a minha dedicação a esse projeto.

Agradeço ao Prof. José Renato Baptista de Lima pela orientação, disponibilidade, competência e apoio demonstrados nesses anos em que trabalhamos juntos e por ter aceitado o desafio.

Agradeço a Vale S.A, na pessoa do engenheiro João Júlio Tolentino que sempre tão prontamente atendeu a todas as solicitações.

Agradeço a equipe da Área de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais do Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT, Filipe Soares Silva, Dafne Pereira da Silva, Camila Peres Massola, Lilian Gomes da Silva e a todos aqueles que participaram do estudo experimental, pelo tempo, empenho e seriedade dedicados. Em especial aos colegas Eduardo Mazziero Saccoccio e Cátia Frederice pelo valioso apoio nas análises finais.

Agradeço a Dra. Maria Cristina Martinez Bonesio pelas revisões na forma de apresentação das referências.

Agradeço aos meus amigos Eduardo Albertin e Cláudia Echevengúá Teixeira, cujo incentivo e amizade foram muito significativos.

Nascer sabendo é uma limitação porque obriga a apenas repetir e, nunca, a criar, inovar, refazer, modificar. Quanto mais se nasce pronto, mais refém do que já se sabe e, portanto, do passado; aprender sempre é o que mais impede que nos tornemos prisioneiros de situações que, por serem inéditas, não saberíamos enfrentar.

(Mário Sérgio Cortella)

RESUMO

O uso de aglomerantes na pelotização a quente de minério de ferro visa cumprir duas funções: (1) aumentar a resistência da pelota antes do aquecimento (resistência a verde) e (2) evitar o colapso das pelotas durante a “queima”, quando a expulsão dos gases gerados pela vaporização de água e de voláteis tende a destruir a pelota. A bentonita é o aglomerante mais empregado industrialmente, e seu mecanismo de ligação no processo de ganho de resistência da pelota já foi amplamente estudado e compreendido. Várias tentativas de substituição da bentonita na pelotização de minério de ferro recorrem ao uso de aglomerantes orgânicos cuja composição apresente propriedades aglomerantes em conjunto com dispersantes. O presente trabalho visou contribuir para o melhor entendimento do mecanismo inerente ao uso de agente coloidisante na aglomeração do material particulado no processo de pelotização, por meio da avaliação da influência dos agentes coloidisantes em comparação aos aglomerantes Peridur® e bentonita no processo de pelotização de concentrado de minério de ferro. Para este fim, foram realizados ensaios de bancada visando a identificação de possíveis ações dos aglomerantes/dispersantes na viscosidade, potencial zeta e grau de dispersão das misturas, bem como a sua influência na liberação/aglomeração dos finos. Os resultados destes parâmetros foram confrontados com os resultados de caracterização das pelotas confeccionadas com os diferentes aglomerantes/dispersantes pelos quais foi possível identificar que os dispersantes tem forte atuação sobre o conteúdo de finos do concentrado de minério de ferro. A ação principal se dá pela remoção das partículas ultrafinas que recobrem os grãos mais grosseiros presentes na amostra e as dispersam, no caso dos dispersantes, aumentando a disponibilidade do conteúdo de finos <4 µm, principalmente os finos menores que 1 µm (coloides). No caso do aglomerante orgânico, observa-se também essa ação, no entanto, os finos presentes são aglomerados na faixa entre 26 e 4 µm.

Palavras-Chave: Pelotização. Minério de ferro. Aglomerante. Agente coloidisante.

ABSTRACT

The use of binders for iron ore pelletizing is required to: (1) increase the pellet strength before heating (green strength); (2) prevent the collapse of the pellets during firing, when the gases generated by water vaporization could create cracks. Bentonite is the main binder used in industry, and its binding mechanism in iron ore pellets has been widely studied and understood. Efforts to solve the problems of using bentonite in iron ore pelletizing have focused on the use of organic binders whose composition presents dispersant properties. The objective of this study is to evaluate the influence of colloidal agents compared to binders, Peridur® and bentonite, in the pelletizing process of iron ore concentrate aiming to contribute with the understanding the action of these agents in the mechanisms of agglomeration of the pellets. With this goal, bench tests were carried out to identify possible actions of binders/dispersant in the viscosity, zeta potential and degree of dispersion of the mixtures, as well as its influence on the liberation/agglomeration of the fine particles. The results of these parameters were compared with the results of the characterization of the pellets prepared with different binders/dispersants. By this study, it was identified that the dispersant has a strong influence on the fine particle content on the iron ore concentrate. The main action takes place by the removal of ultrafine particles overlying coarser grains in the sample and the scatter, in the case of dispersants, increasing the availability of fine content <4 micrometers. In the case of the organic binder, this action is also observed; however, the fines are agglomerated in the range between 4 and 26 micrometers.

Keywords: Iron Ore. Pelletizing. Binder. Dispersant. Colloidal agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Capacidade mundial de pelotização instalada	21
Figura 2 – Esquema de um disco pelotizador de laboratório.....	25
Figura 3 – Influência das forças capilares nos mecanismos de ligação	29
Figura 4 – Influência da água na formação de pelotas “cruas”	29
Figura 5 – Fotomicrografias de pelotas confeccionadas com bentonita e Peridur® ..	46
Figura 6 – Estrutura analítica do trabalho.....	60
Figura 7 – Difratoograma de Raios-X do minério de ferro Vale	62
Figura 8 – Procedimento de preparo da amostra de minério de ferro. A) minério de ferro sendo pulverizado em almofariz de ágata e B) pilha de homogeneização do minério pulverizado	65
Figura 9 – Equipamento Zetasizer Nano Series NANO-ZS, da Malvern	65
Figura 10 – Misturador intensivo de laboratório.....	68
Figura 11 – Disco de pelotização	68
Figura 12 – Plataforma de aço usada para determinação do número de quedas	69
Figura 13 – Máquina Universal de Ensaio para ensaios de resistência à compressão.....	70
Figura 14 – Tratamento térmico das pelotas verdes	70
Figura 15 – Perfil térmico utilizado nos ensaios de tratamento térmico das pelotas	71
Figura 16 – Porosímetro marca Automática	72
Figura 17 – Tomógrafo TomoScope HV Compact, marca Werth Messtechnik GmbH	73
Figura 18 – Diferença do percentual de finos em relação ao minério tal qual, empregando aglomerante orgânico e dispersantes em baixas dosagens	79
Figura 19 – Diferença do conteúdo de finos em relação ao minério tal qual: aglomerante orgânico e dispersantes alta dosagem	80
Figura 20 – Diferença do conteúdo de finos em relação ao minério tal qual, empregando aglomerante orgânico, dispersantes baixa dosagem e bentonitas.....	81

Figura 21 – Atuação do aglomerante orgânico a base de CMC (Peridur®) sobre as partículas de minério de ferro.....	82
Figura 22 – Atuação dos dispersantes sobre as partículas de minério de ferro	83
Figura 23 – Medidas de potencial zeta, para um determinado pH, das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações	87
Figura 24 – Medidas de viscosidade das misturas	89
Figura 25 – Correlação da viscosidade (45 s), grau de dispersão e conteúdo de finos <4 µm das misturas de minério de ferro contendo aglomerante orgânico e dispersantes nas concentrações indicadas	91
Figura 26 – Correlação da viscosidade (45 s), grau de dispersão e conteúdo de finos < 26 µm das misturas de minério de ferro contendo aglomerante orgânico e inorgânico (bentonitas) e dispersantes nas concentrações indicadas	92
Figura 27 – Efeito do percentual de finos <4 µm e <26 µm sobre a resistência à compressão de pelotas verdes obtidas com a presença dos aglomerantes orgânicos CMC e Peridur® e dos agentes dispersantes	94
Figura 28 – Correlação entre a resistência à compressão das pelotas secas e o percentual de finos, decorrente do emprego de diferentes aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas	95
Figura 29 – Correlação do percentual de finos com a resistência à compressão da pelota de minério de ferro queimada, para diferentes adições de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas	97
Figura 30 – Difratoograma de raios-X dos minérios de ferro Vale e MG	98
Figura 31 – Análise granulométrica dos concentrados de minério de ferro estudados	99
Figura 32 – Espectro de infravermelho dos minérios analisados. (a) minério de ferro Vale e (b) minério de ferro MG	102
Figura 33 – Espectro de infravermelho do aglomerante orgânico (Peridur®).....	103
Figura 34 – Espectro de infravermelho das misturas de minério de ferro com o aglomerante orgânico. (a) minério de ferro Vale com aglomerante orgânico; (b) minério de ferro com aglomerante orgânico e adição de NaOH; e (c) minério MG com o aglomerante orgânico	105
Figura 35 – Representação esquemática da interação de moléculas de CMC com a superfície de minério de ferro.....	107

- Figura 36** – Comportamento da porosidade das pelotas de minério de ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale produzidas com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas em diferentes etapas de processamento (pelota verde, seca e queimada). Medidas efetuadas em porosímetro automático 110
- Figura 37** – Porosidades e valores de resistência à compressão a verde das pelotas de minério de ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale produzidas com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas 112
- Figura 38** – Porosidade das pelotas verdes de minério ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas, em relação ao percentual de finos <26 e 4 μm 113
- Figura 39** – Porosidade das pelotas secas de minério ferro Vale tal qual e de pelotas secas de minério de ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas, e suas respectivas resistências à compressão 114
- Figura 40** – Porosidade das pelotas queimadas de minério ferro Vale tal qual e de pelotas queimadas de minério de ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas, e suas respectivas resistências à compressão 115
- Figura 41** – Porosidade das pelotas verdes, secas e queimadas de minério ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas. Medidas efetuadas pela técnica de tomografia 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaio de caracterização das pelotas de minério de ferro	33
Tabela 2 – Composição química típica de bentonita	39
Tabela 3 – Estudos de aglomerantes orgânicos no processo de pelletização de minério de ferro	49
Tabela 4 – Estudos de aglomerantes orgânicos no processo de pelletização de minério de ferro (conclusão).....	50
Tabela 5 – Artigos científicos sobre aglomerantes orgânicos para pelletização de minério de ferro	51
Tabela 6 – Classificação de partículas em função do tamanho	56
Tabela 7 – Aditivos químicos utilizados e sua função no processo (continua)	57
Tabela 8 – Composição química média da amostra de concentrado de minério de ferro	61
Tabela 9 – Aglomerantes/agentes coloidisantes utilizados nos trabalhos	63
Tabela 10 – Quantidade utilizada dos aditivos e dos aglomerantes	67
Tabela 11 – Análise granulometria das amostras. Ensaio 0: minério de ferro tal qual. Demais amostras: minério de ferro com adições dos aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas	75
Tabela 12 – Diferença de conteúdo de finos por faixa granulométrica	78
Tabela 13 – Grau de dispersão das amostras	84
Tabela 14 – Medidas de potencial zeta, para um determinado pH, das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações	86
Tabela 15 – Medidas de viscosidade das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas em função do tempo.....	88
Tabela 16 – Resumo dos resultados de viscosidade, potencial zeta, grau de dispersão e conteúdo de finos das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas	90
Tabela 17 – Resultados dos ensaios de pelletização em função do aglomerante/dispersante utilizado nas concentrações indicadas.....	93
Tabela 18 – Diferença de percentual de finos por faixa granulométrica para os minérios de ferro MG e Vale na condição tal qual e na condição em que foram adicionados aglomerantes e dispersantes nas concentrações informadas.....	100
Tabela 19 – Grau de dispersão e conteúdo de finos <26 e 4 µm – minério MG e minério Vale	100
Tabela 20 – Umidade, resistência a quedas e resistência à compressão das pelotas verde, seca e queimada, confeccionadas com os minérios Vale e MG na presença de aglomerantes nas concentrações indicadas	101

Tabela 21 – Valores das bandas de absorção do grupo COO^- em comparação ao valor da banda de absorção do grupo COO^- simétrico no aglomerante orgânico (Peridur®)	106
Tabela 22 – Porosidade das pelotas de minério de ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale produzidas com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas. Medidas efetuadas em porosímetro automático	109
Tabela 23 – Resultados de porosidade obtidos por tomografia em pelotas verdes, secas e queimadas de minério ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas	116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Mecanismos de formação e crescimento de pelotas de minério de ferro	27
Quadro 2 – Comportamento do diâmetro, densidade aparente e porosidade nas fases da vida da pelota	111
Quadro 3 – Valores de porosidade de pelotas verdes, secas e queimadas de minério de ferro Vale contendo diferentes concentrações de aglomerantes e dispersantes obtidos pela técnica do porosímetro automático e pela técnica de tomografia	117

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1 REVISÃO DA LITERATURA	20
1.1 Importância econômica do ferro no Brasil	20
1.2 Processo de pelotização	22
1.2.1 Mecanismos de formação e crescimento das pelotas	23
1.2.2 Tratamento térmico das pelotas (queima)	31
1.2.3 Propriedades físicas das pelotas	32
1.3 Papel dos aglomerantes nas propriedades físicas das pelotas	34
1.3.1 Bentonita	38
1.3.2 Aglomerantes orgânicos	41
1.3.3 Agentes coloidisantes presentes nos aglomerantes	47
1.3.4 Parâmetros para avaliação da ação de agentes coloidisantes em materiais ultrafinos	53
1.3.4.1 Parâmetros reológicos	54
1.3.4.2 Influência de aditivos químicos	56
2 MATERIAIS E MÉTODOS	59
2.1 Avaliação do efeito de dispersantes/aglomerantes	61
2.1.1 Amostra de concentrado de minério de ferro e aglomerantes	61
2.1.2 Ensaio de dispersão	63
2.1.3 Análise granulométrica (conteúdo de finos)	64
2.1.4 Viscosidade	64
2.1.5 Determinação do potencial zeta	64
2.1.6 Interação partícula-aglomerante	66
2.2 Avaliação do uso de dispersantes nos mecanismos de aglomeração de pelotas de minério de ferro	67
2.2.1 Ensaio de pelotização	67

2.2.2	Ensaio de caracterização das pelotas	68
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1	Avaliação do efeito de dispersantes/aglomerantes.....	74
3.1.1	Avaliação do conteúdo de finos.....	74
3.1.2	Avaliação do grau de dispersão.....	83
3.1.3	Avaliação do potencial zeta.....	85
3.1.4	Avaliação da viscosidade	87
3.2	Avaliação do uso de aglomerantes/dispersantes nas propriedades reológicas e coloidais de partículas ultrafinas de minério de ferro.....	89
3.3	Avaliação do uso de dispersantes nos mecanismos de aglomeração de pelotas de minério de ferro.....	92
3.3.2	Avaliação da pelota seca	95
3.3.3	Avaliação da pelota queimada	96
3.3.4	Verificação da necessidade de ativação do aglomerante Peridur®	98
3.3.4.1	Análise mineralógica.....	98
3.3.4.2	Avaliação do conteúdo de finos.....	99
3.3.4.3	Avaliação das pelotas obtidas – minério MG e minério Vale utilizando o aglomerante Peridur®	101
3.3.4.4	Avaliação da interação partícula-aglomerante	101
3.3.5	Avaliação da porosidade das pelotas verdes, secas e queimadas....	108
3.3.5.1	Avaliação da porosidade obtida em porosímetro automático.....	109
3.3.5.2	Avaliação da porosidade obtida por tomografia de raios-X	115
4	CONCLUSÕES	120
	REFERÊNCIAS.....	120
	APÊNDICE A – Análise granulométrica do minério Vale com aglomerantes/dispersantes - % retida simples.....	128

INTRODUÇÃO

A exigência por aços de melhores propriedades e a forte demanda mundial por matérias-primas, em especial as baseadas em ferro e carbono, têm contribuído para o aumento da procura por pelotas de minério de ferro. Tal fato se deve a fatores como a diminuição gradativa da oferta mundial de minério granulado e a necessidade de melhoria contínua dos processos de produção de gusa. Mourão (2008) destaca que as restrições ambientais impostas à expansão da sinterização, também deverão induzir ao maior consumo de pelotas.

As pelotas, além de aumentar a produtividade dos alto-fornos e de ser a principal matéria-prima para redução direta, apresentam propriedades físico-químicas e metalúrgicas em conformidade com os processos industriais das usinas siderúrgicas integradas e com as plantas de redução direta, estas últimas localizadas principalmente em regiões com grande disponibilidade de gás natural a preços competitivos, como ocorre no Oriente Médio e Caribe. Segundo Christo (2005), 70% da produção de pelotas no Brasil são destinadas aos alto-fornos das usinas integradas e 30% aos reatores de redução direta, sendo que 85% destinam-se a exportação.

A indústria siderúrgica tem evoluído muito nos últimos tempos, o que se caracteriza pelo aumento da produtividade dos alto-fornos, diminuição do consumo de coque e de energia, dos teores de impurezas nocivas, das poeiras que afetam o meio ambiente e melhora das condições de higiene e de segurança do trabalho. Com isso, os consumidores exigem, entre outros requisitos, teores cada vez menores de sílica e alumínio nas pelotas de minério de ferro, o que leva os produtores a esforços enormes no sentido de obter concentrados de minério de ferro tipo *pellet feed* cada vez mais puros. Entretanto, a adição da bentonita como aglomerante na operação de pelotização, torna a incorporar nas pelotas estes contaminantes indesejados.

Obter pelotas mais adequadas à produção de cada tipo de aço se tornou tão importante que as mineradoras começaram a se preocupar, não apenas com a qualidade e a quantidade de minério de ferro fornecido, como também com a diversidade de tipos de pelotas oferecidas. A busca pelo melhor rendimento possível é feita tanto para as pelotas destinadas ao processo de redução direta como para as que alimentam o processo de redução nos alto-fornos.

Dois fatores desempenham papéis importantes neste contexto, os quais fornecem diferencial competitivo às empresas: a origem do minério de ferro e os aditivos utilizados quando da etapa de aglomeração, em especial os aglomerantes.

É imprescindível o completo entendimento dos fenômenos associados à mineralogia do minério de ferro e suas alterações durante o processo de tratamento térmico, bem como a sua interação com os aditivos, tendo como foco o seu desempenho técnico e econômico. A microestrutura das pelotas varia de acordo com o aglomerante utilizado, sendo, portanto, fundamental a caracterização detalhada do minério, dos aglomerantes e da pelota para determinação do desempenho.

Estudos relativos à pesquisa e aos novos desenvolvimentos em toda a cadeia produtiva estão sendo realizados pelas empresas pelletizadoras, universidades e centros de pesquisas, dentre eles a prospecção, caracterização química, mineralógica e tecnológica e lavra do minério de ferro, além do processo de beneficiamento de finos de minério com teor na faixa de 50%.

No que tange à operação de pelletização propriamente dita, os estudos no Brasil datam do começo da década de 70.

Lima (1991) estudou o uso da CMC como aglomerante na pelletização de minério de ferro. Experiências anteriores com o uso de reagentes orgânicos haviam conduzido a obtenção de pelotas com propriedades mecânicas reduzidas, especialmente a quente, a custo de produção muito elevado ou ainda, resultando em uma elevada quantidade de água adicionada durante a pelletização, a ponto de causar a deformação da pelota sob seu próprio peso. Estes problemas foram resolvidos pela adição de um aditivo em conjunto com a CMC, no caso o tripolifosfato de sódio (TPP).

Em 1998, Cassola e Chaves realizaram um trabalho cujo objetivo era a substituição da bentonita por um aglomerante orgânico, pelo qual se constatou o fenômeno de dispersão das partículas coloidais de limonita da superfície das partículas de hematita. Tal fenômeno foi considerado pelos autores como o mecanismo fundamental para o processo, o qual assegura a viscosidade intersticial necessária para manter a pelota verde estável e permite a formação de películas de óxido de ferro intergranulares que ajudam a estabilidade da pelota queimada.

O trabalho realizado por Moraes e Cassola (2008) contemplou a avaliação da influência dos aglomerantes (orgânico *Peridur*® e a tradicional bentonita) na microestrutura de pelotas, após tratamento térmico, confeccionadas com diferentes

concentrados de minério de ferro originários do processo. Com aquele trabalho, pôde-se concluir que o aglomerante *Peridur*®, em comparação à bentonita, favorece a obtenção de uma pelota com maior resistência à compressão após tratamento térmico. Naquele estudo, o menor valor de resistência à compressão, apresentado pela pelota confeccionada com bentonita após tratamento térmico, foi atribuído ao fato desta pelota apresentar maior número de ligações entre as partículas por pontes cerâmicas, o que naquele caso foi considerado ponto de fraqueza na pelota.

Pela presente pesquisa vislumbrou-se o melhor entendimento dos mecanismos da ação de agentes coloidisantes na aglomeração das pelotas de concentrado de minério de ferro.

O objetivo geral desse trabalho é contribuir para o melhor entendimento do mecanismo inerente ao uso de agente coloidisante na aglomeração do material particulado no processo de pelletização de concentrado de minério de ferro.

Para isso foram realizadas comparações de diferentes agentes coloidisantes em relação à bentonita e ao aglomerante orgânico comercial *Peridur*® no desempenho de pelotas de concentrado de minério de ferro, por meio da avaliação do efeito de dispersante/aglomerantes em escala de bancada, investigando sua influência nos parâmetros de viscosidade, potencial zeta, grau de dispersão e interação partícula-aglomerante das soluções.

Esse trabalho contou com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, por meio do Convênio N° 2010/51260-4, firmado com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A – IPT, aprovado no âmbito da Chamada FAPESP-VALE.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Importância econômica do ferro no Brasil

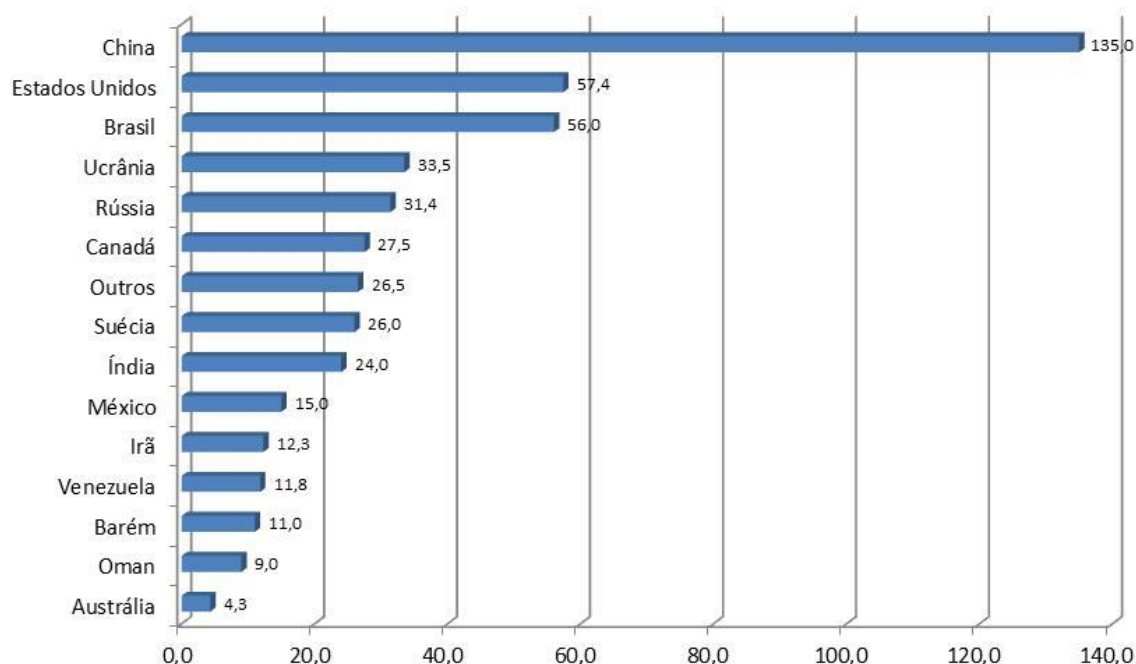
A indústria da mineração do ferro tem grande importância na economia brasileira. Até a década de 1970, os países europeus eram grandes produtores de minério de ferro. No entanto, com as mudanças ocorridas no cenário da geografia mundial do comércio de minério de ferro no período de 1960-2000, os centros de produção passaram a ser China, Brasil, Austrália e Índia.

De acordo com Jesus (2011), as reservas mundiais de minério de ferro (medidas e indicadas) são da ordem de 180 bilhões de toneladas. No Brasil, as reservas chegam a 20,4 bilhões de toneladas (11,6%), situando o país em quinto lugar em relação às reservas mundiais. Porém, em termos de ferro contido, assume lugar de destaque, devido ao alto teor encontrado nos minérios do tipo hematita (60 a 67% de ferro), predominante nos minérios ricos no Pará e Itabirito (43,6% de ferro) predominante em Minas Gerais, devido ao esgotamento das camadas superficiais mais ricas.

A produção de minério de ferro no Brasil em 2012 e 2013 foi da ordem de 398 milhões de toneladas, segundo dados do U.S. Geological Survey, com um teor médio de 64,69% de ferro.

Quanto a etapa de pelotização, dados de Tuck e Virta (2011) mostram que a capacidade mundial instalada é de 480,7 milhões de toneladas por ano. Conforme mostra a **Figura 1**, sendo que a maior capacidade de produção é apresentada pela China. O Brasil detém cerca de 12% da capacidade total (56 milhões de toneladas por ano).

A produção nacional de pelotas em 2011 foi 47,2 milhões de toneladas de acordo com dados do Sindicato Nacional da Indústria da Extração de Ferro e Metais Básicos - SINFERBASE (2013).

Figura 1 – Capacidade mundial de pelotização instalada

Fonte: elaborada pelo autor com dados de Tuck e Virta (2011)

As maiores empresas produtoras de minério de ferro são: Vale (81,7%), Samarco (6,6%), CSN (2,9%), MMX (1,03%), Namisa SA (0,9%) e outras (6,8%).

O Brasil exportou em 2013 cerca de 330 milhões de toneladas de concentrado de minério de ferro. A receita bruta, em dólares norte americanos proveniente das exportações brasileiras de minério de ferro, atingiu US\$ 32,491 bilhões em 2013. Este valor foi superior ao obtido em 2012, que alcançou US\$ 30,989 bilhões. O aumento da receita (+4,84%) ocorreu devido à maior tonelagem exportada em 2012 (+0,95%) e ao aumento do preço médio da tonelada de exportação (+3,85%) (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DA EXTRAÇÃO DE FERRO E METAIS BÁSICOS, 2013).

Segundo dados do SINFERBASE (2013) os estados brasileiros de origem do minério de ferro exportado, bem como o percentual de contribuição de cada um foram os seguintes:

- Minas Gerais – 52,27%
- Pará – 32,44%
- Mato Grosso do Sul – 1,44%
- Amapá – 0,68%
- Outros – <0,00%

Os principais produtos básicos de ferro exportados pelo Brasil em 2013 foram:

- Finos e granulados – 86%
- Pelotas – 14%

1.2 Processo de pelotização

A pelotização consiste em duas operações distintas: formação das pelotas em temperatura ambiente e endurecimento das mesmas, o qual se dá pela cura a frio (no caso da aglomeração a frio) ou pela cura a quente (tratamento térmico à temperatura da ordem de 1300°C).

Conforme Mantovani (1996), no processo de cura a frio o endurecimento das pelotas se dá pelas mudanças físico-químicas do aglomerante ocorridas em baixas temperaturas. Já no processo de cura a quente, que é o mais comum e vem de mais longa data, o endurecimento se dá pela recristalização ou intercrescimento das partículas e pela fusão da ganga que desenvolve algum tipo de escória e aglomera as partículas quando submetidas a elevadas temperaturas. Este trabalho versará apenas sobre processo de endurecimento por cura a quente.

As pelotas são formadas pelo rolamento da mistura de finos de minério e água, com ou sem a adição de aglomerante, em um tambor ou em um disco inclinado. Neste estágio, as pelotas são denominadas pelotas “verdes” e têm resistência adequada para permitir o manuseio até a fase de endurecimento, também conhecido como tratamento térmico “queima”. O tratamento térmico é realizado em fornos, normalmente utilizando gás ou óleo como combustível.

Ball et al. (1973) descrevem que o processo de obtenção de pelotas pelo rolamento de finos de minério úmido em um tambor, seguido de secagem e tratamento térmico foi patenteado por A. G. Andersson em 1913 na Suécia, porém sua patente nunca foi comercializada e seu trabalho foi esquecido.

Um processo similar foi usado na Alemanha por volta de 1930. Utilizou-se silicato de sódio como aglomerante. Nesta ocasião foi construída uma usina piloto em Rheinhausen, que deixou de operar logo depois.

Na mesma década, o United State Bureau of Mines desenvolveu um processo de pelotização, no qual o minério fino era pelotizado em um tambor sem usar

aditivos e as pelotas “verdes” eram tratadas termicamente em temperaturas entre 500°C e a temperatura de fusão do minério (BALL et al., 1973).

Mais ou menos na mesma época, E. W. Davies e colaboradores, na Universidade de Minesota, investigaram o processo de pelotização usando um tambor para pelotizar concentrados finos de magnetita dos depósitos de taconito de Mesabi e um forno rotativo “shaft kiln”, onde ocorria o tratamento térmico.

E.W. Davies, após trinta anos estudando as etapas de britagem, concentração e aglomeração dos taconitos de Mesabi, encerrou suas atividades em 1943, demonstrando o potencial do processo de pelotização utilizando um forno vertical na etapa de tratamento térmico.

De acordo com os autores supracitados, logo após a Segunda Guerra Mundial, trabalhos de pelotização foram realizados na Suécia sob o comando de Jernkontoret.

Por volta de 1950 o processo de pelotização estava consolidado e começou a operar comercialmente na Suécia. Foi usado o sistema “Vertical-Shaft Kiln” em uma usina com capacidade entre dez mil e sessenta mil toneladas por ano.

Em 1955, a primeira usina com capacidade de seis milhões de toneladas por ano começou a operar nos Estados Unidos, utilizando o processo de grelha móvel para tratar termicamente as pelotas.

No Brasil, a pelotização teve início em 1961 com um convênio entre a Companhia Vale do Rio Doce – CVRD, atualmente Vale, e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. Sob orientação do Dr. Carlos Dias Brosch, foram feitas extensas pesquisas, gerando em pouco tempo considerável competência técnica nesta área, resultando na colocação em operação em 1969 a usina de pelotização industrial (LIMA, 1991).

1.2.1 Mecanismos de formação e crescimento das pelotas

No processo de pelotização a adição de quantidade adequada de água é variável dependente da umidade natural do concentrado de minério de ferro e de suas características superficiais.

Estas pelotas são secas, pré-aquecidas e tratadas termicamente, sob condições oxidantes a uma temperatura de 1250-1350°C. Como consequência, são formadas pontes de óxido, crescimento do grão e ligação por escória, do que decorre o ganho de resistência mecânica da pelota, conforme Ball et al. (1973).

Inicialmente as pelotas de minério de ferro eram produzidas comercialmente na sua maior parte em tambores. Com o avanço da tecnologia foram desenvolvidos os discos de pelotização; atualmente os dois equipamentos ainda são utilizados.

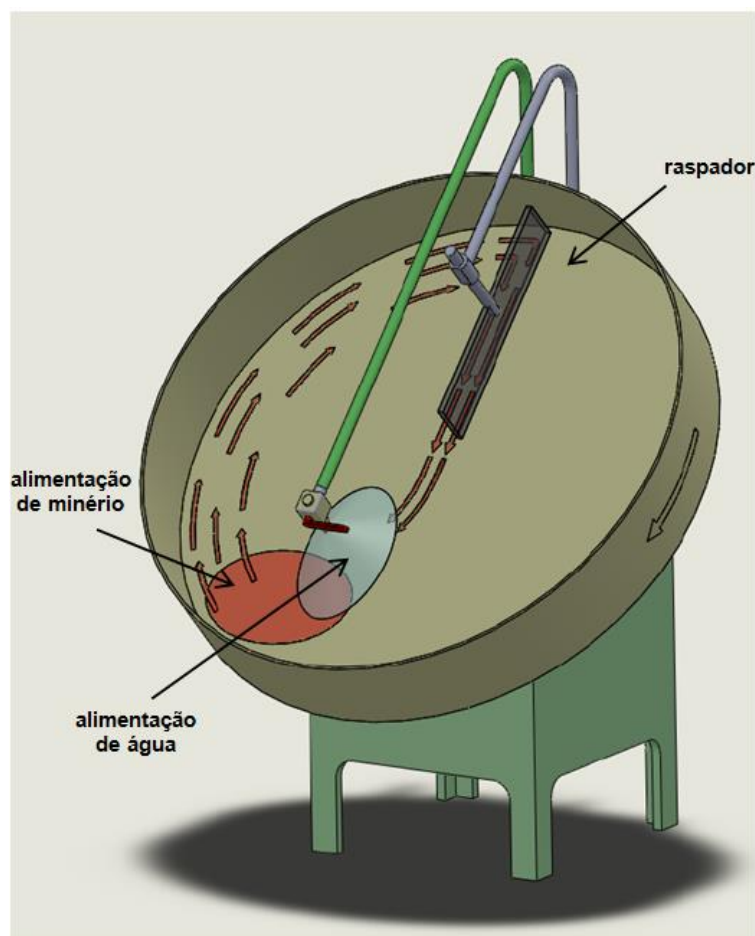
Um disco de pelotização consiste essencialmente em uma base circular, cuja periferia é delimitada por uma parede com altura cerca de quatro vezes menor do que o diâmetro, que gira com uma inclinação com a horizontal da ordem de 45°.

A **Figura 2** apresenta um esquema de um disco em escala de laboratório. Quando o disco está girando, o material é alimentado, com umidade inferior à requerida para a formação de pelotas; o material é lançado para a parte inferior do disco, onde entrará em contato com a água proveniente dos pulverizadores, dando início a etapa de nucleação.

Nesta fase, os núcleos começam a tomar forma de pequenas pelotas, as quais, por ação de rolamento, ocorrem na seção mais baixa, à esquerda do disco, em direção ao alto. Enquanto o minério adicionado vai aderindo à superfície das pelotas, as mesmas aumentam de tamanho, o coeficiente de atrito é reduzido e as pelotas adquirem força centrífuga que as carrega para fora da zona de nucleação, fazendo com que elas se movimentem para o topo do disco, de onde rolam para descrever uma trajetória semicircular, antes de retornar à base do disco.

A altura e a largura da trajetória aumentam com o aumento crescente da pelota até que as mesmas sejam deslocadas para baixo pelas lâminas do raspador, sob os pulverizadores de água, de forma que possam encontrar uma alimentação nova.

Figura 2 – Esquema de um disco pelotizador de laboratório



Fonte: modificado pelo autor com dados de BALL et al. (1973)

As funções dos raspadores são, além de impedir o acúmulo de material no disco, controlar o fluxo do material no crescimento das pelotas. Quando as mesmas alcançam determinado tamanho, são descarregadas do disco. Assim o disco age como um classificador, embora sua finalidade seja produzir pelotas “verdes” numa faixa granulométrica em torno de 10 a 16 milímetros. No entanto, os limites exigidos na prática moderna são bem mais estreitos (12 ± 1 mm). As frações fora desta faixa são eliminadas por meio de peneiras, sendo separadas e, posteriormente, desagregadas e retornam ao disco de pelotização.

Mantovani (1996) cita que a quantidade e a faixa granulométrica das pelotas produzidas num disco de pelotização dependem de vários aspectos:

- a) diâmetro, inclinação e rotações do disco pelotizador;
- b) sistema de carregamento do material a ser pelotizado; e
- c) sistema de umedecimento.

O tamanho do disco influenciará não somente a produção, mas também nas rotações impostas a este. Para altas rotações haverá diminuição do tempo para que as pelotas atinjam o tamanho desejado. O ângulo de inclinação influenciará tanto a quantidade de pelotas, bem como o seu tamanho, para uma determinada quantidade de carga. Os sistemas de carregamento e umedecimento influenciam, principalmente, na faixa granulométrica das pelotas.

Para a formação das pelotas “verdes” duas fases são essenciais: uma sólida (minério) e outra líquida (água). Conforme Silva (2003), as forças de interação geradas nas interfaces sólido/líquido têm um efeito coesivo sobre as partículas. As forças responsáveis pela formação dos aglomerados podem resultar de inúmeras fontes, sendo as principais as forças interfaciais e capilares devido à presença da fase líquida.

As forças que determinam a pressão capilar influenciam na resistência à compressão e na deformação da pelota. Daí a sua importância no mecanismo de formação da pelota.

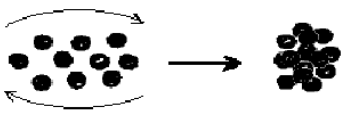
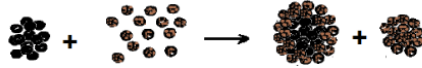

De acordo com Sastry e Fuerstenau (1972), os mecanismos responsáveis pela formação e crescimento de pelotas em processos de pelotização podem ser descritos como: nucleação, coalescência, transferência por abrasão e estratificação (sistema bola de neve).

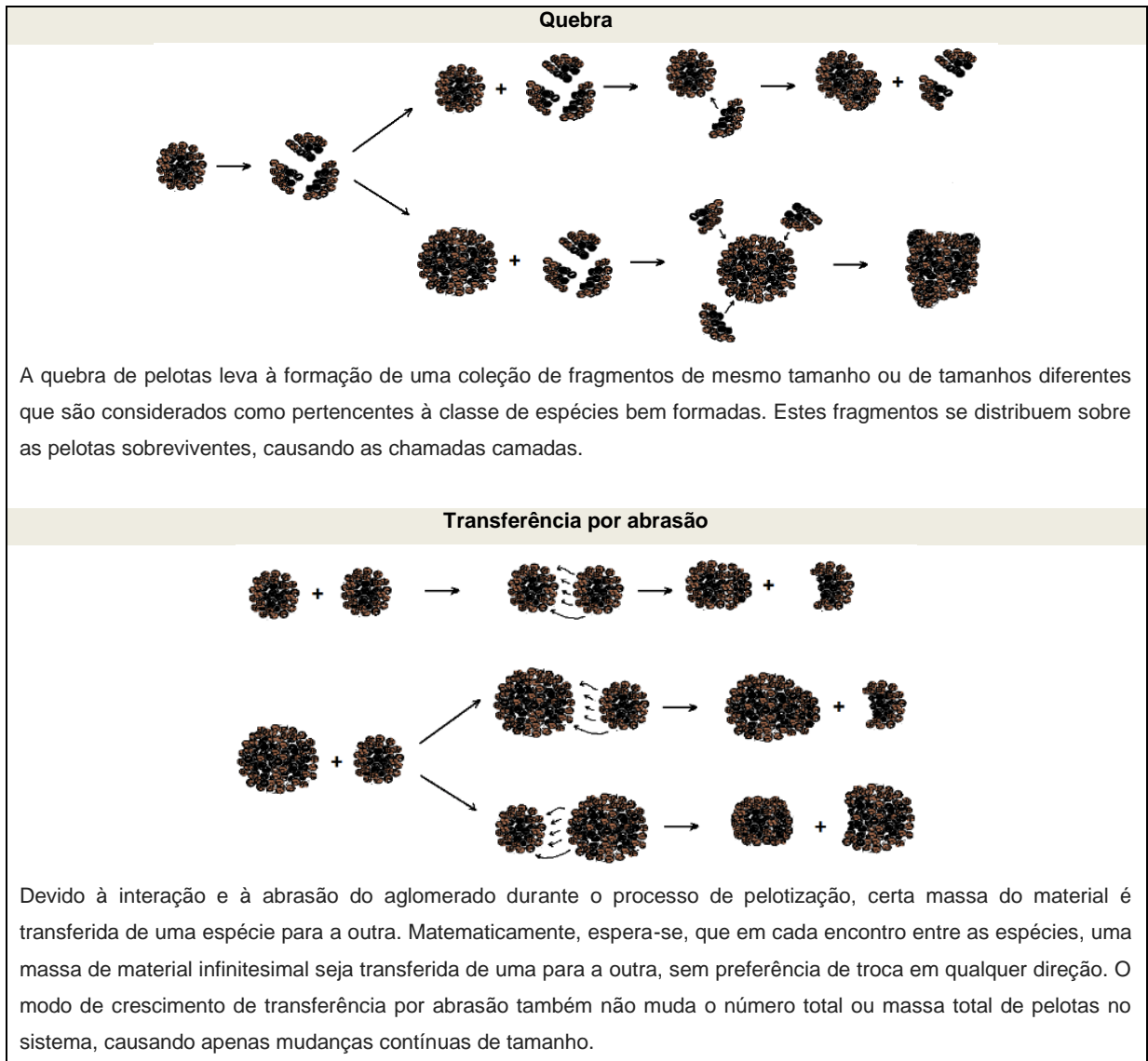
Considerando que os sistemas de pelotização operam continuamente com alimentação nova constante para a formação das sementes (estado inicial das pelotas), aqueles autores conceituam o processo de pelotização a verde em duas classes: as “pelotas bem formadas” e a alimentação úmida adicionada. As pelotas bem formadas são definidas como aquelas com tamanho finito e aquelas que sofreram alterações em seu tamanho e número pela ocorrência de outros mecanismos de crescimento. A alimentação úmida adicionada consiste de espécies de tamanho infinitesimal e que simplesmente contribuem para a formação e/ou crescimento das pelotas bem formadas.

Uma abordagem relativamente mais recente trazida por Iveson et al. (2001) *apud* Ennis e Litster (1997) divide os mecanismos de formação e crescimento em três processos: umidificação e nucleação, consolidação e crescimento, atrito e quebra.

O **Quadro 1** detalha os mecanismos propostos por Sastry e Fuerstenau (1972).

Quadro 1 – Mecanismos de formação e crescimento de pelotas de minério de ferro (continua)

Nucleação	
	<p>Qualquer formação de novas pelotas em um sistema de aglomeração a partir de uma alimentação extra de material úmido é denominada nucleação. A nucleação de novas espécies resulta da atração capilar entre uma coleção individual de partículas úmidas alimentadas. Sendo assim, a ocorrência de nucleação promove alterações na massa e no número de espécies bem formadas no sistema.</p>
Estratificação (bola de neve)	
	<p>Sempre que uma alimentação nova é fornecida a um sistema de pelotização, as pelotas agem como sementes e tendem a acumular o material úmido recém-adicionado. Este mecanismo é chamado de "bola de neve" ou estratificação. Nesse caso, considera-se que todos os núcleos de alimentação úmida nova são unidade de massa e não são considerados como pertencentes à população de aglomerados que estão passando por mudança de tamanho. Além disso, considera-se que o mecanismo de "bola de neve" causa mudança contínua no tamanho da pelota, resultando no aumento na massa total do sistema e não muda o número total de pelotas.</p>
Coalescência	
	<p>Refere-se à produção de espécies de grande porte por meio da agregação de dois ou mais grânulos. A coalescência binária é considerada um evento elementar. Assim, a coalescência pela colisão de duas espécies aglomeradas leva à formação de um aglomerado de tamanho maior com massa ($m_i+m_j=m_{i+j}$). O mecanismo de coalescência causa mudanças discretas na massa dos aglomerados e contribui com a diminuição do número global de pelotas, mas não altera a massa total do sistema.</p>

Quadro 1 – Mecanismos de formação e crescimento de pelotas de minério de ferro (conclusão)

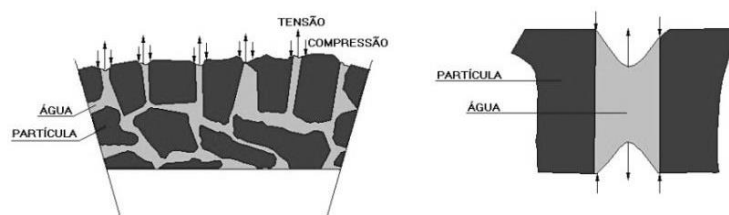
Fonte: adaptado pelo autor com dados de Sastry e Fuerstenau (1972)

A resistência das pelotas verdes resulta de forças físicas que unem as partículas e a magnitude dessas forças são dependentes do tamanho das partículas, da carga superficial, da estrutura cristalina, da proximidade entre as partículas, da quantidade de aditivos e outras propriedades físico-químicas do sistema.

Durante a formação das pelotas, pelo efeito da capilaridade, a água percola, ou seja, penetra através dos vazios e se aloja nos poros dos grãos dos minérios, preenchendo os interstícios entre as partículas sólidas e revestindo cada grão. Forma-se, então, um sistema capilar. Na aproximação de dois grãos ocorre o contato das películas aquosas que os revestem, situação em que as extremidades

dos capilares atingem a superfície externa da pelota (constituindo poros externos), e a sucção capilar desenvolvida na interface ar/água provoca uma reação de igual intensidade sobre os grãos, mantendo as partículas coesas, como pode ser visto na **Figura 3**.

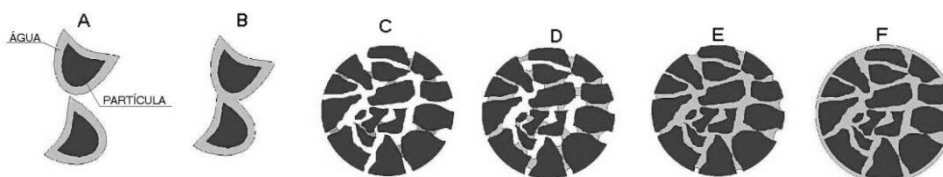
Figura 3 – Influência das forças capilares nos mecanismos de ligação



Fonte: Mendonça et al., 1985

Os movimentos relativos entre as partículas favorecem a adesão entre as mesmas, através do aparecimento de diversos pontos de contato entre grãos e de superfícies, nas quais o maior número possível de capilares deve ser formado. Os vários regimes que podem existir em um aglomerado são observados na **Figura 4**.

Figura 4 – Influência da água na formação de pelotas “cruas”



Fonte: adaptado de Mendonça et al. (1985) e Pietsch (2002)

Conforme Mendonça et al.(1985), Pietsch (2002) e Silva (2003), observam-se na **Figura 4** os seguintes estágios:

- A: as partículas são envolvidas por uma película de água;
- B: devido à tensão superficial da água, são formadas as pontes líquidas (primeiro capilar);
- devido ao rolamento no disco, à medida que mais pontos de contato são formados e os aglomerados crescem, os mesmos passam pelos estado pendular (C) e funicular (D), onde as primeiras pontes líquidas são

formadas e o aglomerado é adensado, com o suprimento de água e o efeito do rolamento, antes de atingirem o estado capilar (E);

- a situação (E) é considerada ótima. Nesta fase as forças capilares das pontes líquidas exercem grande ação. Todos os poros internos estão preenchidos com água, sem, contudo ocorrer um recobrimento total da pelota. Para uma quantidade de água além do estado capilar (E), as partículas estão completamente cobertas com água e somente a tensão interfacial da superfície convexa de uma gota contínua de líquido unirá as partículas (F). Esta é uma situação indesejável, pois reduz drasticamente a resistência da pelota, tornando-a plástica e deformando-se com facilidade.

A mistura inicial é formada de agregados liberados que formarão os núcleos durante os primeiros estágios da aglomeração. A tensão superficial do líquido é responsável pelo fenômeno de aglomeração. A redução na energia livre superficial total do sistema, acompanhada pela queda da área interfacial ar-líquido é a força motriz. A nucleação é mais evidente com partículas menores que 0,045 mm.

O mecanismo de coalescência é favorecido quando se têm partículas menores que 0,045 mm, de distribuição de tamanho mais ampla e maior área superficial. Isso porque resistem à degradação e ao período de consolidação do aglomerado.

É importante que o crescimento dos aglomerados ocorra de forma a garantir as propriedades desejadas no produto. Um crescimento excessivo e rápido pode gerar um produto sem forma, de alta porosidade interna e de baixa resistência.

Silva (2003) cita alguns dos fatores que influenciam o crescimento dos aglomerados e que devem ser controlados que são:

- ✓ umidade;
- ✓ velocidade de rotação do equipamento utilizado para a aglomeração;
- ✓ parâmetros de processo (posição dos raspadores no disco, posição da descarga da alimentação e ângulo de inclinação do equipamento);
- ✓ quantidade de material alimentado no equipamento;
- ✓ tamanho e distribuição de tamanho das partículas do material da alimentação (mistura de minérios e aglomerantes); e
- ✓ presença de sementes ou micro-núcleos.

O crescimento dos aglomerados depende da suscetibilidade dos mesmos a deformação, a degradação, ao coalescimento e ao recobrimento por outras partículas, sob condições de impactos constantes durante o processo.

1.2.2 Tratamento térmico das pelotas (queima)

As pelotas obtidas “verdes” têm uma resistência à compressão da ordem de 1 kgf por unidade, a qual é insuficiente para serem utilizadas nos alto-fornos. Para tal, as mesmas necessitam de uma resistência da ordem de 180 kgf por pelota que é atingida no processo de cura a quente, quando são submetidas a aquecimento a temperaturas da ordem de 1350°C.

Segundo Araújo (1967), este aquecimento é feito cuidadosamente para evitar o choque térmico e dar tempo para a saída dos gases e do vapor d’água. A “queima” das pelotas se faz entre 1250°C e 1350°C, onde se dá a recristalização ou intercrescimento dos grãos.

No processo de “queima” das pelotas são usados fornos verticais, fornos rotativos como os do cimento que promovem a secagem em grelha móvel seguida de “queima”, ou o emprego de esteira com aquecimento a gás ou a óleo.

Os fornos verticais foram concebidos para tratamento de concentrados de magnetita. Têm cerca de 13 m de altura, seção retangular de 2 x 4,5 m. A parte superior do forno é revestida de tijolos sílico-aluminosos e a parte inferior, de tijolos resistentes à abrasão. Os gases quentes resultantes da combustão do gás ou do óleo usados no processo são introduzidos no forno através das janelas situadas perto da parte superior das câmaras. As pelotas “verdes” são alimentadas por uma correia transportadora e atravessam o forno em contra corrente com os gases.

O processo de grelha móvel é a aplicação da grelha Lepol projetada para a indústria de cimento. As pelotas “verdes” são alimentadas sobre uma grelha contínua, para secagem e preaquecimento, aproveitando-se o calor dos gases do forno girante. O material já aquecido vai ao forno onde é levado à temperatura de aglomeração, passando depois a um resfriador e à instalação de peneiramento.

No caso do forno de esteiras, mediante a adaptação do ciclo térmico, são definidas zonas de pré-aquecimento e de resfriamento, aproveitando o calor dos gases. As pelotas atravessam várias zonas de temperatura que asseguram sucessivamente, a secagem e o resfriamento.

1.2.3 Propriedades físicas das pelotas

A identificação de parâmetros que caracterizem as propriedades das pelotas tem sido objeto de intensivos estudos desde o princípio da pelotização.

As pelotas são normalmente transportadas de consideráveis distâncias da unidade de pelotização até os alto-fornos, as quais são escoadas através do transporte transoceânico, fazendo com que muita atenção seja dada para a resistência física destes aglomerados.

As propriedades mecânicas das pelotas “cruas”, não tratadas termicamente, são verificadas através da avaliação do número de quedas sucessivas da pelota “verde” de uma altura de 45 cm, altura esta padronizada e normalizada e pela determinação da resistência à compressão da pelota “verde” e após secagem à temperatura de 100°C (RIPKE, 2002) .

De acordo com Ripke (2002) a avaliação do número de quedas que uma pelota suporta é importante para saber se as pelotas foram confeccionadas satisfatoriamente e consistentemente para suportarem o manuseio até o forno de “queima”.

A força de compressão é importante para avaliar o efeito do aglomerante na resistência da pelota. A medição da resistência à compressão é realizada em equipamento apropriado, onde a força de compressão é medida enquanto uma pelota é esmagada entre dois pratos, sob uma velocidade constante de 20 mm/min e, no momento de ruptura, é registrado o valor da carga final. Isto indica a carga subjacente que a pelota suporta no armazenamento ou no forno.

Para o uso da pelota em alto-forno, um dos fatores mais importantes é a resistência física da pelota depois de “queimada”, isto é, a resistência do material ao impacto e à abrasão. Informações sobre esta propriedade indicarão se o material possui resistência para ser transportado da unidade de tratamento térmico até a unidade de fabricação de aço (BALL et al., 1973).

A necessidade de tratamento térmico das pelotas significa que, um aglomerante com características satisfatórias, deverá manter a pelota íntegra durante o processo de aquecimento.

Mendonça et al. (1985) citam que, no processo de aquecimento, as pelotas “verdes” são expostas bruscamente à ação de gases quentes ascendentes e descendentes, em torno de 320 a 350°C, até chegarem à fase final de tratamento a

1350°C. Nestas fases, as pelotas “verdes” sofrem solicitações térmicas e mecânicas e o aglomerante deve conferir-lhes as características de resistência ao choque térmico, ou seja, à evaporação brusca da água contida nos poros das pelotas, que criam pressões internas, podendo promover trincas e até desintegrar as pelotas. Ainda nesta fase as pelotas devem ter resistência à compressão, pois as camadas inferiores de pelotas no forno de “queima” sofrem a ação do peso das camadas superiores, bem como das pressões dinâmica e estática dos gases quentes.

A avaliação da resistência das pelotas antes e após tratamento térmico é complexa, visto que, por exemplo, no caso das pelotas tratadas termicamente, a resistência pode ser medida como resistência à fragmentação por quedas (Shatter Test) ou pela resistência à abrasão e à compressão.

A **Tabela 1**, elaborada com dados de Campos e Fonseca (2010) e Moraes (2004), apresenta principais ensaios realizados pelas pelletizadoras para caracterização de pelotas de minério de ferro, bem como sua finalidade.

Tabela 1 – Ensaios de caracterização das pelotas de minério de ferro

Tipo de ensaio	Norma	Descrição
Físico	ISO 4701	Distribuição granulométrica
	ISO 4700	Determinação da resistência à compressão
	ISO 3271	Determinação da resistência ao tamboramento e à abrasão
	JIS M 8711	Teste de fragmentação por quedas “Shatter Test”
	Procedimentos internos (pelotizadoras)	Determinação do número de quedas repetidas
Químico		Propriedades químicas das pelotas
Metalúrgico	ISO 4698	Determinação do índice de inchamento livre
	ISO 13930	Degradação dinâmica sob redução a baixa temperatura
	ISO 11257	Determinação da desintegração e metalização
	ISO 11256	Determinação da colagem de matérias para processo de redução direta com reforma de gás
	ISO 7992, ISO 7215, ISO 11257 Procedimentos internos (pelotizadoras)	Redutibilidade Porosidade

Fonte: elaborada pelo autor com dados de Campos e Fonseca (2010) e Moraes (2004)

A avaliação das propriedades das pelotas é extremamente importante, visto que pelotas de minério de ferro de alta qualidade e alto teor aumentam significativamente a produção do alto-forno.

Neste contexto, a porosidade exerce grande influência na qualidade física e metalúrgica da pelota, afetando diretamente a resistência à compressão e redutibilidade nos fornos de redução e, conseqüentemente, a eficiência dos reatores.

Vahdatikhaki et al. (1992) realizaram um trabalho para avaliar os efeitos da porosidade e da quantidade de escória de pelotas de minério de ferro na etapa de redução em alto-forno. De acordo com os autores supracitados a redutibilidade aumenta com o aumento da porosidade e com o decréscimo da quantidade de escória formada, dado que a escória, ao ser fundida, causa a obstrução dos poros.

Yang e Standish (1991) realizaram um estudo que visou investigar quais são os mecanismos fundamentais para a formação de poros em sinter e pelotas de minério de ferro. Por aquele trabalho, os autores concluíram que os mecanismos fundamentais para a formação de poros nesses aglomerados são: poros gerados pelos vazios originados da reação com o calcário; poros formados por vazios não preenchidos ou parcialmente preenchidos entre as partículas de minério de ferro; poros formados pelos vazios provenientes do consumo de carvão. Ainda de acordo Yang e Standish (1991), o tamanho das partículas de calcário e carvão e a quantidade de calcário exercem forte influência sobre estrutura dos poros e esses insumos podem ser utilizados como meios eficazes para mudança dessa estrutura.

1.3 Papel dos aglomerantes nas propriedades físicas das pelotas

Como dito anteriormente, a pelletização é obtida com a adição aos sólidos de quantidade adequada de água, fator fundamental na formação e no crescimento das pelotas, que cria uma tensão superficial que mantém os grãos minerais coesos, permitindo assim o seu manuseio (LIMA, 1991).

Esta tensão de coesão de partículas finas devido à água é denominada tensão neutra. A tensão neutra, no entanto, não é suficiente para manter a coesão dos grãos de um minério de densidade tão elevada quanto a do ferro. Além disto, quando esta pelota é aquecida e ocorre a vaporização da água, a pelota tende a se desintegrar. Para prevenir tais efeitos são acrescentados aditivos que visam:

a) aumentar a resistência da pelota antes do aquecimento (resistência a “verde”); e

b) evitar o colapso destas nas etapas iniciais do aquecimento, quando grande volume de gases gerados pela vaporização de água tende a destruir a pelota.

É de suma importância a avaliação da molhabilidade das partículas minerais para cada tipo de minério.

Conforme estudado por Mourão et al. (1996), a gênese do minério tem influência no teor ótimo de umidade e influi nos níveis de adição de aglomerantes, conseqüentemente, influi nos indicadores de qualidade das pelotas “verdes”. Deve-se, portanto, ao caracterizar os minérios, atentar para os aspectos texturais, o grau de hidratação de cada tipo, a mineralogia, a superfície específica e a forma dos grãos.

A adição de alguns aglomerantes melhora as características mecânicas das pelotas. A distribuição regular da umidade e do aglomerante na alimentação contribui decisivamente para melhorar as suas características, sobretudo em relação à formação de aglomerados indesejáveis antes da pelotização propriamente dita. Se a umidade for muito alta ocorre a tendência de formação de pelotas de formas irregulares e demasiadamente plásticas, com tamanho excessivo e muito frágeis.

Pelotas de minério de ferro, destinadas ao processo de redução nos alto-fornos ou nos fornos de redução direta, com composição e diâmetro aceitáveis e possuindo características físicas e metalúrgicas favoráveis, somente podem ser obtidas se à carga, forem adicionados aditivos e se, em seguida se fizer um processamento térmico em temperatura elevada que assegure a constituição de fases novas e a recristalização, mesmo que parcial, da hematita originária (para pelotas tratadas a quente).

Além disso, como mencionado, com minerais de densidade tão alta como a hematita, a tensão superficial da água, por si só não parece ser suficiente para manter a coesão. Outros produtos, denominados aglomerantes precisam ser adicionados à mistura a pelotizar, com os objetivos de:

a) aumentar a viscosidade da fase líquida dentro dos capilares;

b) manter a pelota verde coesa (aumentar a resistência a verde);

c) controlar a saída dos gases formados pelo aquecimento de forma controlada e que impeça a quebra da pelota; e

- d) auxiliar, durante a “queima”, a formação de pontes cerâmicas ou de óxido de ferro ou ainda a escorificação em pontos discretos, assim contribuindo para a resistência da pelota após a queima.

A tensão de adesão entre os grãos, devido ao meio aglomerante (água+aditivo), apresenta aproximadamente o mesmo valor da tensão de coesão do aglomerante (RUMF, 1962).

Eisele e Kawatra (2003) em seu trabalho de revisão sobre aglomerantes orgânicos para pelletização de minério de ferro, apresentam os princípios propostos para classificar sistematicamente os aglomerantes em 5 grupos, segundo Holley (1980), quais sejam:

1. filme inativo: o aglomerante forma uma camada adesiva (filme) sobre as partículas que promovem a ligação. A ligação pode se dar por força capilar ou por meio de forças de adesão ou coesão. A ligação normalmente é reversível;
2. filme químico: o aglomerante forma uma película sobre a superfície das partículas, a qual em seguida, sofre uma reação química e endurece. A ligação é geralmente irreversível;
3. matriz inativa: o aglomerante forma uma matriz mais ou menos contínua na qual as partículas são encaixadas. Neste caso, muitas vezes, o aglomerante é um material tal que é preciso ser aquecido para torná-lo fluido e, em seguida, endurece após resfriamento ou secagem. As ligações podem ser reversíveis após aquecimento;
4. matriz química: o aglomerante forma uma matriz aproximadamente contínua, a qual sofre uma reação química que a faz endurecer. Aglomerações por este mecanismo geralmente são irreversíveis;
5. reação química: o aglomerante reage quimicamente com o material a ser aglomerado, resultando em uma ligação muito forte. Isto ocorre com alguns materiais específicos e aglomerantes deste tipo não têm sido desenvolvidos para minérios de ferro.

Conforme descrito em Lima e Chaves (1993), as ligações sólidas que dão resistência às pelotas após tratamento térmico, podem ser formadas pelos seguintes fenômenos:

- a) intercrescimento de grãos cristalinos: esta é a ligação mais importante nas pelotas;

- b) reações químicas;
- c) fusão dos pontos de contato das partículas: formam-se ligações de materiais fundidos e a perda da porosidade das pelotas;
- d) endurecimento dos aglomerantes; e
- e) cristalização de materiais dissolvidos, materiais estes formados pelos constituintes dos grãos ou por aditivos quaisquer adicionados às pelotas.

O colapso das pelotas por choque térmico ocorre quando a pressão dos vapores produzidos pela vaporização brusca da água e dos reagentes gera tensões superiores à resistência da pelota.

Ainda segundo Lima e Chaves (1993), os aglomerantes são utilizados no processo de pelletização para auxiliar a formação e manutenção das pelotas e melhorar suas características durante o tratamento térmico, evitando que estas entrem em colapso. Devem ainda melhorar as qualidades finais das pelotas tratadas termicamente, seja pelo aumento da resistência mecânica, seja pela melhora das características de redutibilidade.

De acordo com Bohomoletz *apud* Lima e Chaves (1993) o aglomerante deve exercer ainda as seguintes funções:

- aumentar a resistência mecânica das pelotas “verdes”;
- incrementar a resistência ao choque térmico nas etapas de secagem e tratamento térmico; e
- possibilitar a formação de compostos químicos de interesse nas etapas posteriores.

Os aglomerantes mais comuns utilizados no processo de pelletização são:

- bentonita;
- dolomita;
- outras argilas;
- óxido ou hidróxido de cálcio;
- diversos sais inorgânicos;
- aglomerantes orgânicos.

Iveson et al. (2001) em sua revisão sobre os fenômenos de nucleação, crescimento e quebra em processo de aglomeração agitado a úmido destacam que a quantidade de aglomerante utilizado nos processos afetam os parâmetros de crescimento dos aglomerados. Aumentando a quantidade de aglomerante ocorre o aumento da saturação dos poros. Em um sistema de crescimento constante, a

percentual de crescimento aumenta rapidamente com o aumento do teor de aglomerante, isso porque os aglomerados úmidos tendem a ser mais facilmente deformáveis (devido à redução das forças inter-partículas), têm coeficientes mais baixos de restituição e têm uma quantidade maior de aglomerante disponível em suas superfícies, os quais favorecem o crescimento por coalescência.

A viscosidade do aglomerante é outro fator importante que afeta as propriedades dos aglomerados.

De acordo com Iveson et al. (2001), o aumento da viscosidade do aglomerante reduz a grau de consolidação do grânulo e aumenta a sua resistência, o que reduz a saturação e a área de contato do poro formado durante colisões, os quais inibem o crescimento do grânulo. No entanto, uma vez que um aglomerante viscoso atinge a superfície, é mais eficaz na dissipação da energia cinética de choque e, portanto, promove a coalescência.

Já aglomerantes com viscosidades mais baixas podem promover o crescimento inicial mais rápido.

1.3.1 Bentonita

A bentonita tem ampla aplicação industrial, as quais estão ligadas ao grau de compreensão das propriedades proporcionadas pela sua composição e estrutura. Essas propriedades são utilizadas principalmente quando o material se encontra em suspensão em um líquido, geralmente a água, ou como um pó seco ou grânulos. A maioria das aplicações industriais envolve a propriedade de inchamento da bentonita para formar suspensões aquosas viscosas. Dependendo das proporções relativas de argila e água, essas misturas são usadas como aglomerantes, plastificantes e emulsificantes.

As bentonitas se dispersam em partículas coloidais e, conseqüentemente, atingem uma grande área de superfície por unidade de peso de argila. Essa grande área superficial é uma das principais razões pelas quais a bentonita funciona tão bem em emulsões estabilizadoras, ou como um meio de transporte de outros produtos químicos.

A bentonita é um aglomerante eficaz e é largamente utilizada no processo de pelotização, sendo seu preço relativamente baixo um fator importante.

Conforme descrito em Porto e Aranha (2002), bentonita é o nome genérico das argilas montmoriloníticas, constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área superficial (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem a bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado um grande número de aplicações.

Segundo Lira Filho (1973), embora não seja aparente, as argilas são constituídas por minúsculos cristais que podem ser reduzidos a dimensões coloidais por adição de água. A propriedade de plasticidade das argilas está relacionada com sua capacidade de reter água entre as camadas cristalinas.

Na determinação da sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃), além de óxidos de ferro (Fe₂O₃), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na₂O), potássio (K₂O) e outros, como também quantidades variáveis de água na estrutura. Na **Tabela 2** está apresentada uma faixa típica de composição química de bentonita.

De acordo com Ripke (2002), a bentonita aumenta a resistência das pelotas de minério de ferro por dois motivos. Primeiramente, pela ação do material coloidal que diminui as distâncias entre partículas e, então aumenta a força de Van der Waals. Segundo, forma uma ligação sólida pelo gel endurecido, que gera resistência das partículas nos pontos de contato.

Tabela 2 – Composição química típica de bentonita

Elemento	Concentração (%)
SiO ₂	45-65
Al ₂ O ₃	18-21
Fe ₂ O ₃	4-5
Total (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +TiO ₂ +Fe ₂ O ₃)	67-91
CaO	1,3-4,4
MgO ₂	2-4
Na ₂ O	1-3
K ₂ O	0,3-1,0
TiO ₂	0,1-0,2
MnO ₂	0,0-0,02

Fonte: RIPKE (2002)

Quando usada a bentonita, a resistência das pelotas secas ocorre pela dispersão da umidade e pela redeposição das plaquetas de bentonita nos pontos de contato das partículas constituintes das pelotas.

A bentonita tem a capacidade de absorver, através de suas camadas estruturais, líquidos cujas fórmulas químicas apresentem íons hidroxila, tais como água, álcool, entre outros, formando géis. O poder aglomerante das argilas origina-se da atração mútua das partículas (coesão iônica) e na adesão destas às superfícies dos minerais. Somente em presença de água apresentam esta propriedade, pois o líquido serve como veículo e agente coloidizador.

Stone (1967) realizou um estudo relacionando ao potencial zeta de bentonitas de diferentes origens com a resistência à compressão de pelotas cruas de concentrado de minério de ferro empregando bentonita como aglomerante. Por aquele trabalho, Stone (1967) constatou que a resistência à compressão das pelotas secas é maior quanto mais negativo for o potencial zeta da bentonita.

As argilas montmoriloníticas apresentam potencial negativo na presença de água, independente da composição do eletrólito. Duas teorias são apresentadas referentes às maneiras de como a carga elétrica pode se desenvolver (STONE, 1967):

- 1) a estrutura básica das montmorilonitas são referenciadas como sendo um “sanduíche”, composto por uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica. A camada octaédrica e as camadas tetraédricas são conectadas por fortes ligações covalentes. Os “sanduíches” são ligados por fracas forças de Van der Waals entre as camadas tetraédricas, onde geralmente ocorre a clivagem. As camadas tetraédricas de sílica desenvolvem uma rede negativa devido à substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura. As camadas tetraédricas são mantidas juntas por cátions alcalinos, tais como sódio ou potássio. Quando a clivagem ocorre entre as camadas, os cátions alcalinos entram na solução e o “sanduíche” assume uma carga negativa.
- 2) superfícies perpendiculares às camadas descritas acima são formadas pela quebra das ligações Al-O e Si-O. Sobre essas superfícies os íons potenciais determinantes como H^+ e OH^- definem a carga.

As principais vantagens da utilização da bentonita como aglomerante na pelotização de minério de ferro são baixo custo e estabilidade, mesmo em altas temperaturas. Entretanto apresenta alguns fatores desfavoráveis:

- apresenta na sua composição, como é típico de argilas, sílica e alumina, que são contaminantes indesejáveis e que têm que ser mais tarde escorificados nos alto-fornos, diminuindo assim o volume útil dos mesmos, causando perda de energia e aumento no volume de escória;
- sua adição reincorpora sílica ao particulado de ferro;
- é material de origem natural, portanto com composição variável dependente de sua procedência;
- a quantidade necessária para obtenção de efeito aglomerante adequado é muito grande, da ordem de 0,5% em peso, causando dificuldades e custos no seu manuseio.

Mendes (1961) *apud* Lima (1991) destaca que a resistência das pelotas quando da utilização da bentonita, durante o tratamento térmico, é obtida por um mecanismo de recristalização, proveniente de reações físicas que ocorrem durante o processo, resultando na ligação dos grãos, dando lugar a grãos maiores.

Durante a queima também ocorre a formação de uma série de compostos ou “soluções sólidas”, as quais são obtidas por meio de reações químicas que ocorrem entre elementos básicos e ácidos da ganga de minério e entre a bentonita e o óxido de ferro da pelota.

A ligação entre grãos se forma então por meio de ligações que permitem a captura de grãos minerais de ferro no interior de uma massa vítrea, assim como, por simples reação com a superfície dos grãos.

1.3.2 Aglomerantes orgânicos

Várias tentativas de resolver os problemas da utilização de bentonita no processo de aglomeração de minério de ferro visam a utilização de aglomerantes orgânicos, que apresentam as vantagens de não inserirem contaminantes durante o processo, serem utilizados em menor quantidade e de poderem ser eliminados de forma substancial durante a queima das pelotas, produzindo basicamente dióxido de carbono e vapor de água (KOGEL et al., 2006).

De acordo com Ripke (2002), até 1973, aglomerantes orgânicos como amido e dextrina não eram considerados vantajosos. Embora melhorassem as características de resistência à verde, estes aglomerantes eram queimados antes ocorrer a recristalização, resultando em materiais aglomerados com resistências insuficientes para o seu manuseio.

A partir de 1975 a percepção em relação aos aglomerantes orgânicos começou mudar. Eles passaram a ser utilizados como aditivos em conjunto com outros materiais para a melhoria das propriedades aglomerantes. No entanto, o emprego destes aglomerantes demandava o uso de grande quantidade de água durante o processo de pelotização, a qual era gradualmente liberada durante a etapa de secagem. Entretanto, ainda oferecem vantagens em relação à bentonita, tanto quanto ao aspecto de redução da ganga ácida, quanto ao aumento da porosidade devido à “queima” (eliminação na forma de CO_2 e H_2O) do aglomerante orgânico, contribuindo para a melhoria da redutibilidade e das propriedades metalúrgicas da pelota.

O aumento da porosidade também provoca desafios em relação à resistência à compressão das pelotas em níveis aceitáveis, o que tem sido um dos obstáculos principais para uma utilização mais generalizada de aglomerantes orgânicos.

Os dois principais tipos de aglomerantes orgânicos são os à base de celulose e de poliácridamidas.

Vários aglomerantes orgânicos usados com sucesso na pelotização de minério de ferro são baseados nas estruturas de carboximetilcelulose e apresentam um conteúdo substancial de sódio em sua composição, em virtude da inclusão desse elemento em alguns dos seus grupos aniônicos.

De acordo com Ruzene et al. (2007), CMC é um polímero industrial importante, com uma ampla gama de aplicações em detergentes, têxteis, papel, alimentos, medicamentos, entre outros. É preparado através do tratamento de celulose com hidróxido de sódio aquoso seguido pela reação com ácido cloroacético. Grupos de sódio (carboxymethyl- CH_2COONa) são introduzidos na molécula de celulose, promovendo a solubilidade em água. As várias propriedades das CMC dependem basicamente de três fatores: peso molecular do polímero, teor de carboxil médio por unidade de anidroglicos e a distribuição de substituintes carboxil ao longo das cadeias poliméricas.

Podem ser citados os seguintes documentos de patentes como representativos do estado da técnica:

- US 3.806.414 - refere-se a um método compreendendo aplicar às partículas de ferro umedecidas um aglomerante polimérico, só ou juntamente com bentonita, sendo o aglomerante um copolímero grafitizado de ácido acrílico com um composto poli-hidróxi, por exemplo, derivados de celulose, amidos, açúcares e outros.
- US 3.893.847 - refere-se a um aglomerante compreendendo água e um polímero solúvel de alto peso molecular substancialmente linear, por exemplo, poliacrilamida;
- US 4.767.449 - refere-se a um sistema aglomerante composto de um aglomerante polimérico, por exemplo, poliacrilamida, disperso em um meio não aquoso e uma argila, por exemplo, bentonita;
- US 4.802.914 - refere-se a um processo compreendendo aplicar um aglomerante polimérico sobre o mineral particulado, sob forma de pó ou em meio aquoso, em presença de quantidade de água suficiente para ligar as partículas;
- US 5.002.607 - refere-se a um processo de aglomeração compreendendo misturar as partículas do mineral com partículas maiores que 100 μm de um polímero aglomerante à base de amido, celulose ou de monômeros etilenicamente insaturados;
- US 5.102.455 - refere-se a um processo de aglomeração compreendendo misturar as partículas do mineral em um ambiente úmido com um aglomerante composto de polímero aniônico solúvel, preferencialmente um copolímero de acrilamida e acrilato de sódio, opcionalmente também incluindo bentonita;
- US 5.306.327 - refere-se a um aglomerante para aglomeração de partículas minerais a base de amido natural e de um polímero solúvel, por exemplo, pectina, derivados de amida ou celulose, polímeros vinílicos ou acrílicos entre outros.

Eisele e Kawatra (2003) destacam que os aglomerantes orgânicos, em geral, têm a vantagem de serem altamente eficazes e apresentarem alta reprodutibilidade. A principal desvantagem é o custo alto em relação aos outros tipos de aglomerantes.

Lima (1991) e Lima e Chaves (1993) estudaram o uso da CMC como aglomerante na pelotização de minério de ferro. Experiências anteriores com o uso de reagentes orgânicos haviam conduzido a obtenção de pelotas com propriedades mecânicas reduzidas, especialmente a quente, a custo de produção muito elevado ou ainda, resultando em uma elevada quantidade de água adicionada durante a pelotização, a ponto de causar a deformação da pelota sob seu próprio peso. Estes problemas foram resolvidos pela adição de um aditivo em conjunto com a CMC, no caso o tripolifosfato de sódio (TPP). As pelotas dos estudos foram caracterizadas e as conclusões desses trabalhos foram as seguintes:

- a) isoladamente, a CMC não é adequada, pois a pelota não resiste a temperaturas elevadas, desagregando-se. Isto foi resolvido pela adição de um aditivo, TPP. Este melhora as propriedades, tanto para a pelota verde como após a queima;
- b) a CMC mais o aditivo TPP apresenta boas possibilidades de utilização como aglomerante de pelotização, apresentando, entretanto, variações significativas de desempenho conforme a variedade ensaiada. Quanto maior a viscosidade da solução de CMC em água, melhor é o poder aglomerante e maior a dificuldade de sua dissolução.

Em 1993, Chaves (1993) estudou a aglomeração de finos de calcário. Iniciou o trabalho utilizando o aglomerante identificado nos trabalhos realizados por Lima (1991), ou seja, a mistura: CMC+TPP, bentonita e cimento *portland*.

No esforço de substituir o TPP por produtos mais baratos, diferentes aditivos foram estudados, tendo-se concluído pela vantagem econômica da barrilha (CHAVES, 1993). No caso do calcário não havia o tratamento térmico da pelota, apenas a cura, tendo verificado que a pelota curada tinha propriedades mecânicas notáveis. Interpretou o comportamento da pelota “verde” como resultado da ação da barrilha sobre partículas coloidais de calcário e dos argilo-minerais presentes e o comportamento após a cura como resultado da reação de dupla troca: $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$, onde os íons Ca^{++} e Na^+ da solução e da superfície mineral são trocados, formando pontes de carbonato entre uma partícula e outra.

Motivados pelos excelentes indicativos de potencial de utilização da CMC obtidos por Lima (1991), Cassola e Chaves (1998) estudaram aglomerantes para concentrado de minério de ferro visando a substituição da bentonita; duas linhas de

investigação foram iniciadas: a primeira contemplava a maneira clássica de usar bentonita e CMC+TPP, a segunda contemplava a substituição da bentonita, CMC, e CMC+TPP por produtos alternativos. Os ensaios mostraram que o TPP sozinho era mais efetivo na pelotização que a mistura CMC+TPP. Isto permitiu a elaboração da hipótese de trabalho de que o efeito verdadeiramente importante na aquisição de propriedades mecânicas pela pelota era devido ao efeito do aditivo sobre os finos de minério presentes na amostra, ou seja, ao efeito de cristalização/cimentação de materiais dissolvidos, materiais estes formados pelos constituintes dos grãos.

No entanto, a ideia de se produzir pelotas com aglomerantes alternativos não era nova. O efeito da ação deste aditivo sobre os finos de hematita e limonita presentes no minério de ferro foi que diferenciou os estudos realizados por Cassola e Chaves (1998) e conferiu a estas pelotas a resistência mecânica requerida.

Os trabalhos consistiram da avaliação do comportamento de cinco famílias de aglomerantes orgânicos e inorgânicos, em dosagens variadas e a caracterização dos produtos aglomerados pelo processo de pelotização quanto à sua resistência mecânica. Por estes trabalhos, constatou-se que o efeito da mistura minério+aglomerante é decorrente de dois mecanismos diferentes que se somam para dar o resultado final, quais sejam, aumentar a viscosidade da solução e promover a ação dispersante do aditivo sobre as partículas coloidais de limonita presente na superfície de hematita. É o fenômeno de dispersão das limonitas da superfície das partículas de hematita o mecanismo fundamental para o processo. Ele assegura a viscosidade intersticial necessária para manter a pelota verde estável e permite a formação de películas de óxido de ferro intergranulares, que ajudam a estabilidade da pelota queimada. Tudo isto sem prejuízo da ação dos outros mecanismos de aglomeração, tais como, ligação por escórias, fusão de pontos ou por sinterização de pontos. Essa dispersão pode ser conseguida por quaisquer produtos químicos que possuam essa ação, independente da origem do minério e/ou da granulometria inicial deste. Em especial, os dispersantes que não apótem contaminações indesejáveis para a pelota (Al, Si, P, S, Na) são os mais indicados.

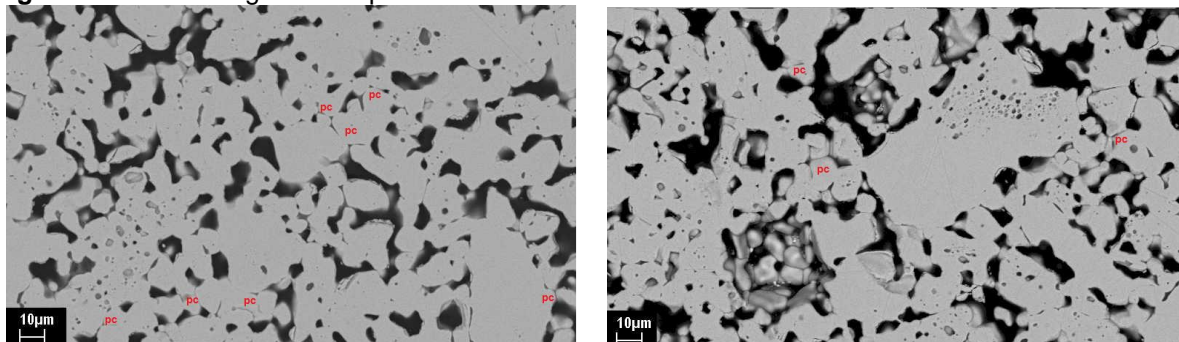
O aglomerante orgânico mais usado atualmente nas usinas de pelotização é o *Peridur*[®], um derivado da celulose especialmente desenvolvido pela empresa *Peridur*[®] – Divisão de Sais e Química Básica, para a pelotização de minério de ferro. O *Peridur*[®] é composto de carboximetilcelulose – CMC (50%), carbonato de sódio - Na₂CO₃ (30%) e NaCl (20%). É um pó branco de fácil dissolução em água,

sendo, geralmente adicionado aproximadamente 10% do valor usado de bentonita (MORAES, 2004).

O *Peridur*® tem como vantagem sobre a bentonita a não contaminação das pelotas por ganga ácida, pois é eliminado durante o tratamento térmico, conseqüentemente aumenta o teor de ferro contido. A dosagem normalmente utilizada é de 0,05% em peso de concentrado úmido.

Moraes e Cassola (2008) realizaram um trabalho sobre a avaliação de aglomerantes de diversas naturezas na microestrutura de pelotas de minério de ferro. Este estudo visou comparar o desempenho dos diferentes aglomerantes, quais sejam bentonita e *Peridur*®, na microestrutura das pelotas confeccionadas com concentrado de minério de ferro. Foram estudadas cinco diferentes amostras de concentrados de minério de ferro de diferentes procedências de minas brasileiras. Foram ensaiadas pelotas produzidas em disco de pelletização de laboratório através da rotina de avaliação de pelotas que incluíram: compressão simples das pelotas verdes e secas e tratadas termicamente à temperatura de 1350°C, quedas repetidas das pelotas úmidas e ensaios de choque térmico. Quanto à análise microestrutural das pelotas após o tratamento térmico, foram identificadas as pontes cerâmicas características quando do uso da bentonita como aglomerante no caso de todos os concentrados estudados, fato este que ocorreu em menor intensidade quando foi utilizado o *Peridur*®. Neste caso, a existência das pontes cerâmicas é devida a presença de sílica constituinte do próprio minério. A **Figura 5** apresenta as fotomicrografias de pelotas confeccionadas com bentonita e *Peridur*®.

Figura 5 – Fotomicrografias de pelotas confeccionadas com bentonita e *Peridur*®



Bentonita: 142,8 kgf/pel

Peridur®: 174,5 kgf/pel

pc = ponte cerâmica

Fonte: Moraes e Cassola (2008)

No caso das pelotas confeccionadas com *Peridur*®, a atuação do aglomerante se dá principalmente na fase anterior ao tratamento térmico, sendo que a carboximetilcelulose (CMC), presente em cerca de 50% da sua composição, atua conferindo resistência à pelota “verde”, uma vez que, por se tratar de um componente orgânico, se queimará em temperaturas maiores do que 105°C. Os sais (NaCl e Na₂CO₃) que compõe outros 50% em massa do *Peridur*®, dispersam os óxidos de ferro presentes e garantem as ligações necessárias que se darão durante o tratamento térmico.

De modo geral, Moraes e Cassola (2008) concluíram que o *Peridur*®, em comparação à bentonita, tem o melhor desempenho na obtenção do produto final que é a pelota “queimada” para os concentrados de minério de ferro estudados. Esta conclusão foi atingida com base na comparação entre as resistências à compressão das pelotas após o tratamento térmico. A apresentação da menor resistência à compressão pelas pelotas obtidas com bentonita foi atribuída ao fato destas apresentarem maior número de ligações por pontes cerâmicas, sugerindo serem estas pontes pontos de fraqueza.

1.3.3 Agentes coloidisantes presentes nos aglomerantes

A bentonita, os aglomerantes orgânicos citados e/ou suas misturas têm sido utilizados visando cumprir duas funções: (1) aumentar a resistência da pelota antes do aquecimento, chamada resistência verde, para fazer com que a coesão entre as partículas seja maior do que a obtida apenas com água. Desta forma, nesta condição trabalha-se com a viscosidade do meio líquido e (2) evitar o colapso das pelotas durante a queima, quando a expulsão de grande volume de gases gerados pela vaporização de água e voláteis tende a destruir a pelota.

Ao se atuar sobre a viscosidade do meio líquido como tem sido feito, e com os aglomerantes utilizados até o presente, o que se obtém é a aglutinação das partículas em qualquer ordem, independente de sua distribuição de tamanho. Ou seja, induz-se a que a nucleação/cristalização seja obtida pelo amontoamento das partículas umas sobre as outras, independente do seu tamanho. Quanto a reduzir a probabilidade de colapso das pelotas durante a queima, a bentonita propicia a formação de pontes cerâmicas entre as partículas, enquanto que, os aglomerantes

em geral, propiciam, por sua cristalização ou endurecimento, ligações físicas entre pontos discretos das partículas.

A presente pesquisa trata de um processo distinto dos encontrados no estado da técnica. Conforme constatado por Cassola e Chaves (1998) e de acordo com o que se propôs estudar neste trabalho, durante a formação das pelotas verdes, o contato dos agentes coloidisantes com os ultrafinos misturados no material particulado, propiciará a formação de um filme envoltório coloidal, diferentemente da conhecida ação de um agente aglomerante sobre as partículas, assegurando a viscosidade intersticial necessária para manter a pelota verde estável e, ao mesmo tempo, a sua estabilidade durante e após a queima.

O contato do agente coloidisante com as partículas de minério de ferro do tipo *pellet feed*, além de propiciar efeito coesivo suficiente entre as partículas, atua sobre a fração ultrafina (limonitas e outros óxidos de ferro, menores 5 μm) que não se aglomeram desordenadamente com, ou sobre as partículas maiores, mas formam uma polpa de óxido de ferro a qual envolve as partículas ou aglomerados de partículas. Na fase posterior de tratamento térmico, o líquido presente evapora-se e a pelota apresenta-se de maneira predominante como uma fase contínua, de porosidade reduzida, composta apenas de óxido, em vez de apresentar pontes ou outros pontos de contato discretos entre as superfícies das partículas como ocorre com a bentonita.

Por agente coloidisante entende-se um composto único ou mistura de compostos que propicia a dispersão da fração ultrafina das partículas de minério de ferro durante a fase de pelletização, sob a forma de um coloide, ou semelhante a um coloide, envolvendo as demais partículas das pelotas em formação, fato que ocorre preferencialmente à sua aglutinação concomitante às demais partículas. De maneira geral, agentes coloidisantes são constituídos de polímeros formados de monômeros de ácidos acrílico, metacrílico, maléico, itacônico, vinilsulfônico, seus derivados acrílicos, vinílicos, etoxilados, propoxilados, sulfônicos ou fosfônicos. São também agentes coloidisantes sulfetados ou sulfonados de condensados de formaldeído com naftaleno, fenol ou melamina. Também são considerados agentes coloidisantes os polímeros que compõem misturas de 2 ou mais monômeros como os ácidos citados anteriormente, junto a seus derivados, como por exemplo ésteres como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de butila, metacrilato de metila,

dibutilmaleato, entre outros. Outros co-monômeros polimerizáveis podem também ser adicionalmente usados, como exemplo típico o acetado de vinila.

Em relação à utilização de bentonita como aglomerante, ou de bentonita com outros aglomerantes orgânicos, os agentes coloidisantes devem propiciar a formação mais rápida de pelotas verdes, pelotas com resistência da mesma ordem de grandeza ou maior que as convencionais, tanto na etapa de formação de pelotas verdes quanto após a queima. Além disso, devem promover a menor presença de contaminantes que o processo de aglomeração convencional. Uma vantagem deste tipo de produto seria o fato de ser eficiente sobre qualquer granulometria de *pellet feed*, ou seja, diferentemente dos processos empregados no estado da técnica, sua eficiência é pouco afetada pela distribuição de tamanhos de partícula, seja ela homogênea ou não, ou tenha ela distribuição normal ou não.

Um levantamento de estudos realizados referentes ao uso de aglomerantes orgânicos no processo de pelletização de minério de ferro mostra que a ação do aglomerante está sempre associada à interação com algum sal inorgânico ou dispersantes de caráter ácido ou básico (entendidos no presente estudo como agentes coloidisantes). A **Tabela 3** resume alguns desses exemplos, os quais tiveram a ação destes agentes comprovada por meio da avaliação da resistência mecânica das pelotas.

Tabela 3 – Estudos de aglomerantes orgânicos no processo de pelletização de minério de ferro (continua)

<i>Estudo (Patente N°)</i>	<i>Aglomerante</i>	<i>Agente coloidisante</i>	<i>Resistência à compressão (kg)</i>	
			<i>Verde</i>	<i>Seca</i>
Allied Colloids Limited (EU 0225171 – 1987)	Copolímero de acrilamida	- Acrilato de sódio (Na ₃ Citrato) - Soda Na ₂ CO ₃	0,4 - 0,71	2,07 - 6,02
Allied Colloids Limited (US 4.684.549 - 1987)	Copolímero de acrilamida / Carboximetil celulose	- Acrilato de sódio (Na ₃ Citrato) - Soda Na ₂ CO ₃	0,4 - 0,71	2,07 - 6,02
Aqualon Company (US 4.863.512 – 1989)	Carboximetil celulose	Tripolifosfato de sódio	0,77-1,54	4,76-7,85
Peridur® Nobel (US 5.698.007 – 1997)	Carboximetil celulose (Peridur®)	Fontes de íons hidroxila (NaOH)	---	0,64-5,4

Tabela 4 – Estudos de aglomerantes orgânicos no processo de pelletização de minério de ferro (conclusão)

<i>Estudo (Patente N^o)</i>	<i>Aglomerante</i>	<i>Agente coloidisante</i>	<i>Resistência à compressão (kg)</i>	
			<i>Verde</i>	<i>Seca</i>
Peridur® Nobel (US 6.071.325 - 2000)	Carboximetil celulose (Peridur®), poliacrilatos, poliacrilamidas, derivados de celulose, goma guar, amido, dextrina, pectinas	Fontes de íons hidroxila (NaOH)	---	0,68-3,22
Clariant S.A. Brasil (EP 2 548 978 A1 – 2013)	Homopolímero de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida	Calcário/esmectita	1,24 – 1,61/ 1,44 – 2,61	2,9 – 6,59

Fonte: elaborada pelo autor

A patente EP 2 548 978 A1 (2013) descreve um método para aglomeração de minerais particulados de ferro, zinco, cobre, entre outros, com dois aglomerantes, os quais são compostos por um agente coloidisante e um agente dispersante. Nesta patente, o agente coloidisante é descrito como compostos de cálcio e magnésio (óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de magnésio) e argilas (esmectitas, serpentinitas, caulinitas, talco e micas). O dispersante é um polímero sintético capaz de dispersar partículas minerais, descrito como aldeído, contendo pelo menos um ou mais grupos NH₂, ou copolímeros obtidos via uma reação radicalar de um monômero insaturado com um derivado de ácido acrílico ou um ácido maléico, ou ainda, homopolímeros obtidos pela polimerização radicalar de um monômero olefínico insaturado, contendo pelo menos um grupo carboxílico.

Das patentes verificadas, apenas a descrita anteriormente cita a realização de um teste para verificação do grau de dispersão obtido com os dispersantes avaliados. No entanto, os resultados obtidos não são apresentados naquele documento.

Alguns artigos científicos, abordando o emprego de aglomerantes para pelletização de minério de ferro são apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Artigos científicos sobre aglomerantes orgânicos para pelotização de minério de ferro

Minério de ferro	Aglomerante	Caracterização		Referência
		Aglomerantes	Pelotas	
Hematita (CVRD)	Peridur® e bentonita	Não	Quedas, compressão (verde, seca)	SOUZA et al. (1984)
Magnetita	Peridur®	Não	Quedas, compressão (verde, seca)	KATER e STEEGHS (1984)
Taconito (Minesota, USA)	CMC (Na ₂ CO ₃ , NaCl), Peridur®, bentonita	Grau de substituição, viscosidade	Quedas, compressão (verde, seca e queimada), propriedades químicas e metalúrgicas	GOETZMAN et. al. (1988)
Magnetita	Aglomerantes orgânicos e bentonita	PWA (plate water absorption test) Viscosidade, tensão	Quedas, compressão (verde, seca e queimada)	HAAS et al. (1989)
Magnetita (Carol Plant, Canadá)	Aglomerantes orgânicos (inclusive Peridur®) e bentonita	Não	Quedas, compressão (verde, seca e queimada), propriedades metalúrgicas	MARTINOVIC et al. (1989)
Hematita (CVRD)	CMC, TPP	Não	Quedas, compressão (verde, seca)	LIMA (1991)
Hematita (Ferteco)	CMC, TPP, aglomerantes orgânicos	Não	Quedas, compressão (verde, seca)	CASSOLA e CHAVES (1998)
Pellet feed (China)	S-1 (Tipo de amido modificado) e Funa (substância rica em ácido húmico obtida do linhito por meio de extração por solução cáustica)	Design molecular, molhabilidade, potencial de ionização, afinidade de elétrons, energia de ligação	Quedas, compressão (verde, seca), choque térmico (820 e 780°C)	QIU et al. (2003)
Pellet feed (Rússia)	(Floform 1049 V) poliácridamida	Não	Propriedades físicas, químicas e metalúrgicas	CHIZHIKOVA e VAINSCHEIN (2003)
Concentrado de minério de ferro	HS (Substâncias húmicas extraídas de linhito)	Viscosidade em função do pH e da temperatura, adsorção	Quedas, compressão (verde, seca), choque térmico (550 e 600°C)	ZHANG et al. (2011)
Pellet feed (Baiama Plant – China)	MHA (ácido fúlvico e ácido húmico)	Viscosidade, potencial zeta, pH, cinética de adsorção	Quedas, compressão (verde, seca), queima	HAN et al. (2012)

Fonte: elaborada pelo autor

A grande maioria dos artigos destacados na **Tabela 5** faz referência ao desempenho do aglomerante considerando os aspectos de resistência à compressão e a quedas, comparativamente ao desempenho da bentonita.

Uma linha de investigação um tanto quanto diferenciada dos demais citados, foi abordada nos trabalhos realizados por Goetzman et al. (1988) e por Haas et al. (1989).

O trabalho de realizado por Goetzman et al. (1988) avaliou a eficiência do uso de CMC (de 1 a 2% de adição) na pelotização de taconito. Os autores caracterizaram os aglomerantes quanto aos seguintes parâmetros:

- grau de substituição (DS) do grupo sódio carboxil substituído por grupos OH na unidade de anidro-glucose na cadeia celulósica (esse é um parâmetro de qualidade especificado pelos consumidores de CMC);
- peso molecular – alto, médio e baixo (Wt);
- viscosidade (cP).

Os resultados de caracterização dos aglomerantes foram associados aos resultados de caracterização das pelotas, sendo que as principais conclusões foram:

- o peso molecular está associado a qualidade da pelota verde;
- CMC com viscosidade intermediária (+500 cP) ou mais alta funcionam satisfatoriamente em adições de até 2%;
- CMC com peso molecular médio e alto causam deformação nas pelotas em níveis de adição mais altos;
- CMC com baixo peso molecular melhoram a resistência a quedas das pelotas;
- a qualidade da pelota queimada não é significativamente afetada pelo grau de substituição (DS) ou peso molecular da CMC.

Haas et al. (1989) avaliaram mais de 30 aglomerantes orgânicos divididos em seis grupos: (celuloses, resíduos lácteos, gomas naturais, amidos, copolímeros acrílico de amido e produtos relacionados com madeira).

Naquele trabalho os autores determinaram os valores de PWAT (absorção de água), viscosidade (em água) e resistência à tensão de cada aglomerante avaliado, os mesmos testes aplicados para caracterização de bentonita. Os valores obtidos para os aglomerantes estudados foram: PWAT: -165 a 50.000 (%); viscosidade: 6 a >150 Cp; e resistência à tensão: <1 a 17,5 kg/cm².

Os valores obtidos para os aglomerantes dos parâmetros supracitados foram associados aos resultados de caracterização das pelotas confeccionadas com concentrado de minério de ferro (resistência à compressão, a quedas, redutibilidade e porosidade). Haas et al. (1989) destacam que os aglomerantes orgânicos mais efetivos para produção de pelotas de minério de ferro, que resultaram em características mínimas desejadas, foram os que apresentaram valores médios de PWAT de 500 a 10.000, alta viscosidade (>75 cP a 6% de sólidos) e alta resistência à tensão.

O trabalho desenvolvido por Qiu et al. (2002) utilizou-se dos conceitos de *design* molecular, química de interface e forças de coesão e estabilidade térmica para o desenvolvimento de dois aglomerantes potenciais para a aplicação na pelotização de minério de ferro. Os aglomerantes sintetizados, S-1 (tipo de amido modificado) e Funa (substância rica em ácido húmico obtida do linhito por meio de extração por solução cáustica) se mostraram efetivos na pelotização de minério de ferro.

1.3.4 Parâmetros para avaliação da ação de agentes coloidisantes em materiais ultrafinos

Conforme já mencionado, no caso da mineração do ferro, devido à recente escassez de minérios de alto teor, a granulometria do produto final tem se tornado cada vez mais fina, sendo necessária a etapa de aglomeração por pelotização do concentrado para uso nos processos de redução, seja nos altos fornos ou nos reatores de redução direta.

Visando verificar o favorecimento do uso de agente coloidisante no processo de pelotização de concentrado de minério de ferro, nesse trabalho fez-se uma revisão da literatura visando avaliar criticamente o entendimento atual da influência de dispersantes no mecanismo de ganho de resistência das pelotas por meio da sua ação nas propriedades reológicas e coloidais dos finos de minério de ferro. Ênfase especial foi dada na obtenção de parâmetros para comprovação prática desta ação no processo de pelotização, seja em escala de bancada e piloto.

O uso de materiais ultrafinos tem crescido substancialmente nos vários segmentos industriais, tais como indústria mineral, cerâmica, produtos químicos, pigmentos, farmacêutica e outros (HE et al., 2004).

A obtenção de tais materiais, via de regra, se dá por meio do processo de cominuição por moagem. Wang e Forssberger (2003) fizeram um levantamento das tecnologias de cominuição existentes para obtenção de materiais cuja granulometria, na maioria dos casos, tem $P_{80} < 20 \mu\text{m}$. Das tecnologias levantadas, grande parte do processo se dá via úmida e faz uso de aditivo de moagem, visando obter melhor eficiência do processo, seja quanto ao aspecto de facilitar a moagem ou quanto a reduzir o desgaste.

Possa (2004) destaca que o beneficiamento de partículas finas se tornou um desafio para os Tratamentistas de Minérios uma vez que, com o decréscimo do tamanho de partículas, inicia-se a diminuição da ação das forças mecânicas sobre as mesmas, tornando significativas as forças referentes aos fenômenos eletrostáticos e aqueles devido a descontinuidade do meio (viscosidade).

O estudo da reologia no tratamento de minérios já vem de longa data e está se tornando mais e mais atrativo na medida em que aumenta a necessidade de obtenção de materiais ultrafinos (FUERSTENAU et al., 1990; FUERSTENAU et al., 1985; HE et al., 2004; POSSA, 2004).

Visando um maior controle da reologia no processo produtivo, a indústria mineral faz uso de uma vasta gama de reagentes químicos nas várias etapas do processo, que vão desde produtos inorgânicos até polímeros sintéticos especiais. Pearse (2005) traz uma visão geral destes vários produtos utilizados e qual a sua função em cada etapa, ou seja, depressores, coletores, controladores de pH, clarificantes, dispersantes, *anti-caking*, aglomerantes e outros.

1.3.4.1 Parâmetros reológicos

Reologia é definida como a ciência que estuda a deformação e o fluxo de materiais sob a ação de uma força (HE et al., 2004; POSSA, 2004).

No caso de fluídos, a viscosidade (η) é um parâmetro extremamente útil e pode ser definida como sendo a propriedade que um fluído apresenta em oferecer uma resistência maior ou menor à deformação, dada pela razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), como mostrado na Equação (1).

Em muitos dos fluxos, a taxa de cisalhamento é equivalente ao gradiente da velocidade.

$$\eta = \tau \dot{\gamma}^{-1} \quad (1)$$

Tradicionalmente, os materiais podem ser classificados em fluidos Newtonianos ou não-Newtonianos. No caso de fluidos Newtonianos, a viscosidade é constante, enquanto que ela é variável no caso dos fluidos não-Newtonianos, fato que significa que a tensão de cisalhamento varia com a taxa de cisalhamento de forma não linear e/ou apresenta $dx/dt = 0$ para pequenos valores de tensão aplicada.

A reologia de suspensões, no âmbito do processamento mineral, é bastante discutida (FERREIRA et al., 2005; HE et al., 2004; KAPUR, et al., 1996, BOGER, 2010, SHI e NAPIER-MUNN, 2002; POSSA, 2004; KAWATRA e EISELE, 1988; KLIMPEL, 1984).

Mewis e Spaul (1976) em sua revisão sobre reologia de suspensões concentradas já mostrava a complexidade do comportamento reológico de polpas, uma vez que inclui fenômenos viscosos, plásticos e elásticos de suspensões, e sua importância para o entendimento dos dados de processos.

Um fluxograma típico de processamento mineral envolve as operações de cominuição, separação por tamanho, concentração, operações de transporte e são realizadas, sempre que possível, em meio aquoso (CHAVES, 1996).

He et al. (2004) trazem uma revisão sobre a reologia de polpa na etapa de moagem ultrafina a úmido na indústria mineral. Neste trabalho os autores destacam que a reologia nesta etapa é altamente complexa e é influenciada por muitos parâmetros, como porcentagem de sólidos, tamanho, distribuição e forma das partículas, temperatura e pH da polpa e pelo uso de dispersantes.

O estudo realizado por Shi e Napier-Munn (2002) indica que os efeitos da reologia da polpa afetam o índice de moabilidade do material afetando assim o seu comportamento.

Kawatra e Eisele (1988) já destacavam que o controle da reologia da polpa em um circuito de moagem requer o controle da porcentagem de sólidos, distribuição de tamanho das partículas e temperatura, além da necessidade da medição *on-line* da viscosidade da polpa.

Especialmente nas operações de moagem fina e flotação os aspectos reológicos são bastante discutidos, mas carecem ainda de melhor entendimento (SHI e NAPIER-MUNN, 2002).

1.3.4.2 Influência de aditivos químicos

A moagem ultrafina tem aumentado à medida que tem aumentado a demanda por materiais ultrafinos nos vários segmentos industriais, ou que os minérios estão se tornando cada vez mais pobres, fazendo-se necessário o aproveitamento de materiais que demandam moagem mais fina para a sua liberação. O processamento de partículas muito finas é um problema principalmente porque possuem pequena massa e grande área de superfície.

Sivamohan (1990) fez uma revisão sobre as dificuldades para recuperação de partículas muito finas no processamento mineral. Naquela revisão, o autor destaca que partículas com pequena massa levam aos seguintes fenômenos na etapa de flotação:

- a) baixa quantidade de movimento;
- b) heterocoagulação;
- c) arraste de partículas no concentrado; e
- d) baixa probabilidade de colisão com bolhas.

Já a grande área de superfície leva a:

- a) alto grau de dissolução em água;
- b) alto consumo de reagentes;
- c) alta viscosidade da polpa; e
- d) revestimento indesejável de partículas de concentrado por ganga (“slime coating”).

Na **Tabela 6** é apresentada uma classificação de partículas em função do tamanho proposto por Sivamohan (1990).

Tabela 6 – Classificação de partículas em função do tamanho

<i>Denominação</i>	<i>Tamanho</i>
Super coloides	< 0,2 μm
Coloides	< 1 μm
Ultrafinos	< 5 μm
Muito finos	< 20 μm
Finos	< 100 μm
Intermediários	< 500 μm
Grosso	> 500 μm

Fonte: Sivamohan (1990)

Com o intuito de minimizar os efeitos do tamanho das partículas bem como da reologia da polpa, em muitas etapas dos processos de beneficiamento mineral são utilizados aditivos químicos como dispersantes, coagulantes e outros (SOMASUNDARAM e CLEVERDON, 1985; HE et al., 2004; BULATOVIC et al., 1999; NSIB et al., 2006; FERREIRA et al., 2005; MAHIUDDIN et al., 1989; KAPUR et al., 1996; RAN et al., 2009; PERMIENT e LAGALY, 1995; PITCHAI et al., 1991; LEE et al., 2007; MOODY, 1992; MANNA, et al., 2011; VIEIRA, 2011). Os aditivos químicos utilizados em cada trabalho, bem como a sua função em cada processo são resumidos na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Aditivos químicos utilizados e sua função no processo (continua)

<i>Material/processo</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Função</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Referência</i>
Minério de ferro – ultrafino / recuperação	Hexametáfosfato de sódio	Dispersante	Granulometria Composição química Tempo agitação Potencial zeta	MANNA et al. (2011)
Polpa de carvão / Separação sólido-líquido	Poliacrilamida	Floculante	Filtragem Teor de umidade	MOODY (1992)
Fe ₃ O ₄ em suspensão / recuperação	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	Surfactante usado como dispersante	Potencial zeta Ângulo de contato pH Diâmetro médio	LEE et al. (2007)
Hematita / moagem	Acetona	Facilitador de moagem	Potencial zeta Dureza da hematita Ph	PICHAJ et al. (1991)
Bentonita / dispersão	Dodecilsulfonato de sódio	Surfactante usado como dispersante	Viscosidade pH	PERMIEN e LAGALY (1995)
Mineral metálico / moagem	Poliacrilamida	Dispersante	Granulometria Viscosidade Porcentagem de sólidos Trajetória de moagem Consumo de energia	KAPUR et al. (1996)
Dolomita / moagem	Ácido policarboxílico	Facilitador de moagem	Densidade da polpa Viscosidade da polpa Multi-torque Tempo de moagem	FUERSTENAU et al. (1985)
Finos de minério de ferro / dispersão seletiva	Humato de sódio	Dispersante	Porcentagem de sólidos Granulometria Tempo de agitação; pH Composição química	MAHIUDDIN et al. (1989)

Tabela 7 – Aditivos químicos utilizados e sua função no processo (conclusão)

Material/processo	Aditivo	Função	Parâmetros	Referência
Hematita / dispersão	Ácido poliacrílico e Ácido polimetacrílico	Estabilidade de suspensão	Viscosidade Potencial zeta Distribuição granulométrica Composição química	NSIB et al. (2006)
Minerais metálicos / Flotação	Polímeros orgânicos	Depressor Dispersante Floculante	Artigo de revisão	BULATOVIC (1999)
Minerais / moagem fina	Dispersantes orgânicos e inorgânicos	Controle da reologia da polpa	Porcentagem de sólidos Distribuição granulométrica Número de rotação Viscosidade Temperatura Forma da partícula	HE et al. (2004)
Polpa de minério de ferro/ dispersão	Hidróxido de sódio e ácido nítrico	Estabilidade da dispersão	Distribuição granulométrica Potencial zeta Porcentagem de sólidos pH Rotação	ABRO et al. (2009)
Quartzo / flotação	Polímero e surfactante	Interação catiônica	Potencial zeta Tempo Rotação	SUMASUNDARAM e CLEVERDON (1985)
Minerais / moagem	Dispersantes orgânicos e inorgânicos	Facilitador de moagem	Parâmetros reológicos	KLIMPEL (1999)
Minério de ferro / moagem	Dispersantes	Aditivo de moagem	Sedimentação em proveta Porcentagem de sólidos pH Parâmetros reológicos	VIEIRA (2011)

Fonte: elaborada pelo autor

Dos trabalhos levantados, a abordagem em termos de reologia na área de processamento mineral está fortemente ligada à etapa de moagem fina. Porém, não se encontraram referências à reologia aplicada ao entendimento da ação de aglomerantes no processo de pelotização.

Da mesma forma, o estado da técnica não apresenta em suas considerações, de maneira atrelada, uma forma de avaliar a influência do aglomerante nos mecanismos de formação e na qualidade do aglomerado.

No entanto, esta revisão permitiu obter parâmetros para a proposição de um método de avaliação do efeito de aglomerantes antes da etapa de pelotização propriamente dita, para minério de ferro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos experimentais foram realizados na Área de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais do Laboratório de Processos Metalúrgicos – LPM do IPT. O desenvolvimento do estudo compreendeu a realização das atividades esquematizadas na **Figura 6**. Conforme a Figura 6, em uma primeira, etapa avaliou-se o efeito do uso de dispersantes nas propriedades reológicas e coloidais de partículas ultrafinas de minério de ferro. Nesta fase foi realizado um levantamento do estado da arte neste tema visando a obtenção de parâmetros para comprovação prática da ação dos dispersantes no processo de pelotização. Os parâmetros selecionados a partir da literatura para aplicação foram: viscosidade, potencial zeta, grau de dispersão, conteúdo de finos e interação partícula-aglomerante.

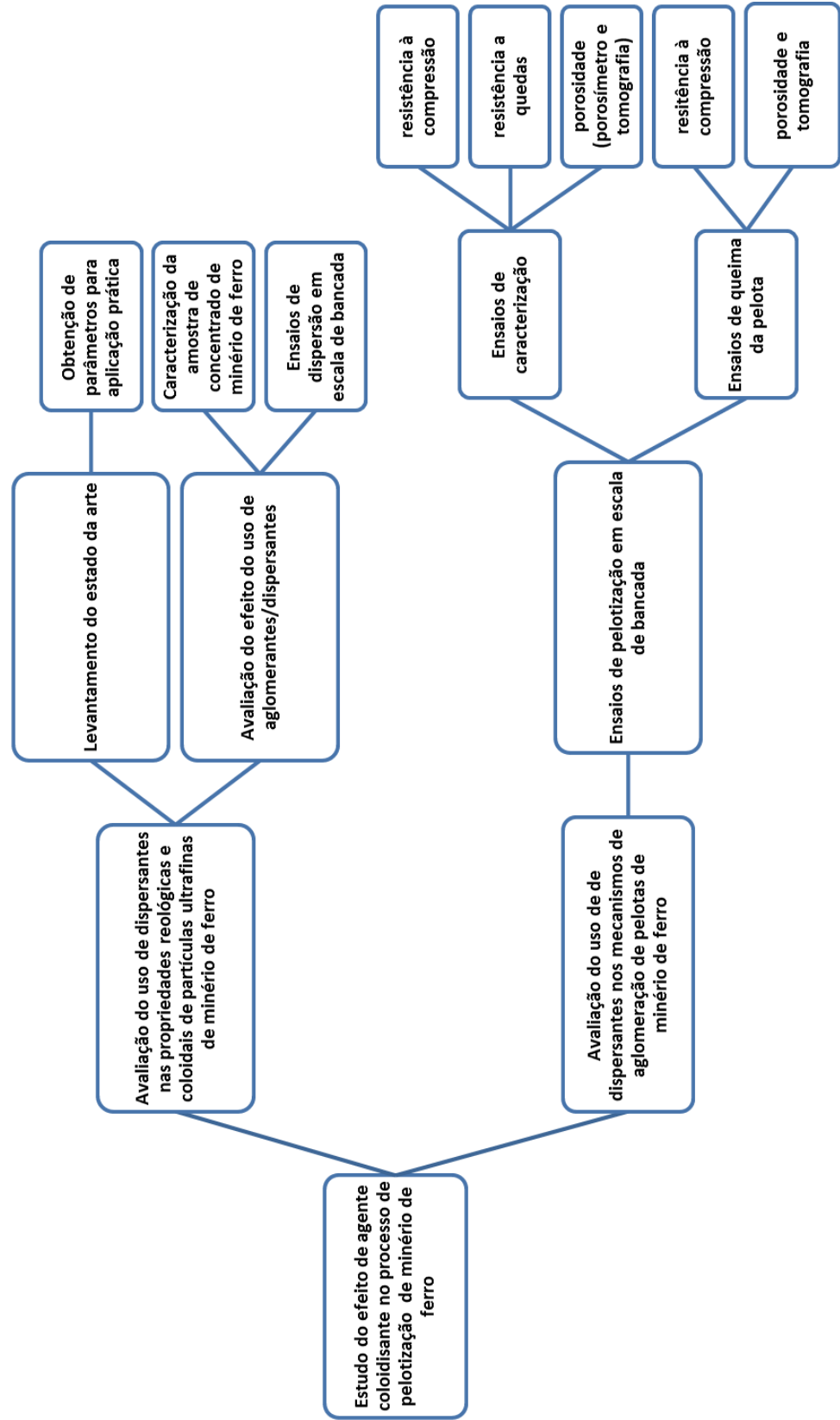
Em uma segunda etapa, foram realizados ensaios de pelotização e caracterização das pelotas obtidas, quais sejam: umidade, resistência a quedas, resistência à compressão das pelotas verdes, secas e queimadas, e porosidade das pelotas. Os resultados obtidos nesta etapa foram confrontados com cada parâmetro obtido na primeira etapa, visando o entendimento da influência dos mesmos nas características de resistência mecânica das pelotas.

Os materiais utilizados estão detalhados nos itens a seguir. Resumidamente, foram estudados um concentrado de minério de ferro tipo *pellet feed*, fornecido pela empresa Vale S.A., e um concentrado que é utilizado nos trabalhos realizados no IPT, também tipo *pellet feed* denominado MG.

Os aglomerantes avaliados foram a bentonita (duas origens) e o orgânico Peridur.

Avaliou-se também um tipo de CMC grau técnico, ou seja, não tratada para fins aglomerantes, uma vez que o objetivo desse estudo era avaliar as implicações decorrentes do emprego de agentes dispersantes/coloidisantes de origem comercial no processo de aglomeração. Os dispersantes utilizados são produtos de uso comercial.

Figura 6 – Estrutura analítica do trabalho



Fonte: elaborada pelo autor

2.1 Avaliação do efeito de dispersantes/aglomerantes

A avaliação do efeito de dispersante/aglomerantes foi realizada em escala de bancada, utilizando-se misturas de concentrado minério de ferro e aglomerantes/dispersante, por meio de parâmetros definidos na etapa de levantamento do estado da arte, quais sejam: viscosidade, potencial zeta, conteúdo de finos (análise granulométrica), grau de dispersão, interação partícula-aglomerante.

2.1.1 Amostra de concentrado de minério de ferro e aglomerantes

Para a realização dos ensaios foram utilizadas amostras representativas de concentrado de minério ferro (mistura de minérios) e os principais aglomerantes em uso em uma unidade industrial usada como exemplo (orgânico a base de CMC e bentonita) e os demais aditivos utilizados na aglomeração, tais como carvão e calcário, oriundas da Vale S/A.

A homogeneização e redução de massa das amostras foram realizadas pelo método de pilha prismática, com retomada de 3 vezes e redistribuição das pontas da última distribuição, da qual foram tomadas alíquotas para os ensaios de caracterização das amostras e para realização dos ensaios de pelotização.

A **Tabela 8** apresenta a análise química média da amostra de concentrado de minério de ferro recebida em 04/2012.

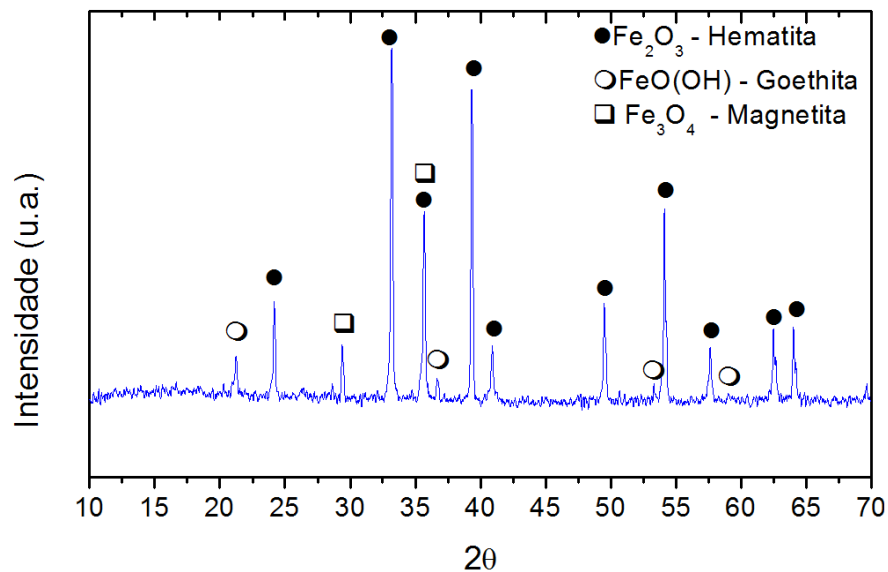
Tabela 8 – Composição química média da amostra de concentrado de minério de ferro

Composição	(%)
Fe _t	66,09
SiO ₂	1,04
Al ₂ O ₃	0,37
P	0,035
Mn	0,085
CaO	0,88
MgO	0,04
TiO ₂	0,06

Fonte: Elaborada pelo autor

A **Figura 7** apresenta o difratograma do minério de ferro Vale obtido em equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação K_{α} do Cu e varredura de $1^{\circ}/\text{min}$. As fichas do *Joint Committee for Powder Diffraction Standards* (JCPDS) utilizadas para a identificação das fases foram: 81-0464 (FeO(OH)), 77-1545 (Fe₃O₄) e 87-1165 (Fe₂O₃).

Figura 7 – Difratograma de Raios-X do minério de ferro Vale

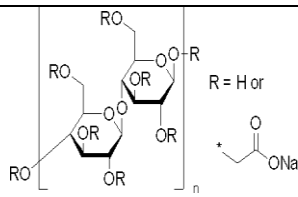


Fonte: elaborada pelo autor

Como é possível observar na **Figura 7**, a distribuição dos picos no difratograma do minério de ferro Vale aponta a presença de três diferentes tipos de óxidos de ferro na sua composição, quais sejam: hematita (Fe₂O₃), goethita (FeO(OH)) e magnetita (Fe₃O₄).

Os aglomerantes/agentes coloidisantes utilizados estão apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9 – Aglomerantes/agentes coloidisantes utilizados nos trabalhos

<i>Aglomerante/agente coloidisante</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Adição (%)</i>
Bentonita Ashapura	-----	Fornecido pela Vale S/A	0,5
Bentonita Bun	-----	Fornecido pela Vale S/A	0,5
Aglomerante orgânico Peridur® – Peridur® 330	Sodium CarboxymethylCellulose	Fornecido pela Vale S/A	0,04
Carbonato de sódio P.A.	Na ₂ CO ₃	Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda	0,02
Hidróxido de sódio (escamas)	NaOH	Impex	0,02
Dispersol® A99	Homopolímero de ácido acrílico neutralizado com hidróxido de cálcio	Clariant S.A.	0,02 / 0,15
Carboximetilcelulose (CMC) pura – Grau técnico (DS – 0,46)		Denver Especialidades Químicas	0,04
Tripolifosfato de sódio (TPP) grau técnico	Na ₅ P ₃ O ₁₀	Anidrol	0,15

Fonte: elaborada pelo autor

2.1.2 Ensaios de dispersão

Os ensaios de dispersão foram realizados em escala de bancada utilizando 2,5 g de mistura (minério de ferro+aglomerante). Em um béquer de vidro foram adicionados a mistura preparada e 50 ml de água deionizada, formando uma solução 5% (p/v). A solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético por 5 minutos e depois transferida para uma proveta de vidro de 250 ml. O material residual no béquer foi lavado e transferido à proveta até completar o volume de 110 ml. A proveta foi agitada manualmente por 15 segundos e deixada em repouso por 7 minutos para sedimentação do material. Ao final deste período, o material sobrenadante e o sedimentado foram retirados separadamente e secos. Após secagem até peso constante o grau de dispersão foi obtido a partir da equação (1).

$$D=100*Ms/Mr \quad (1)$$

Onde, Ms é a massa do sobrenadante após secagem e Mr é massa do sedimentado após secagem.

2.1.3 Análise granulométrica (conteúdo de finos)

As análises granulométricas do concentrado de minério de ferro puro e das misturas minério+aglomerante/dispersante foram realizadas em equipamento analisador de tamanho de partículas por difração a laser, marca Beckman Coulter, modelo LS 13 320 MW, módulo a úmido.

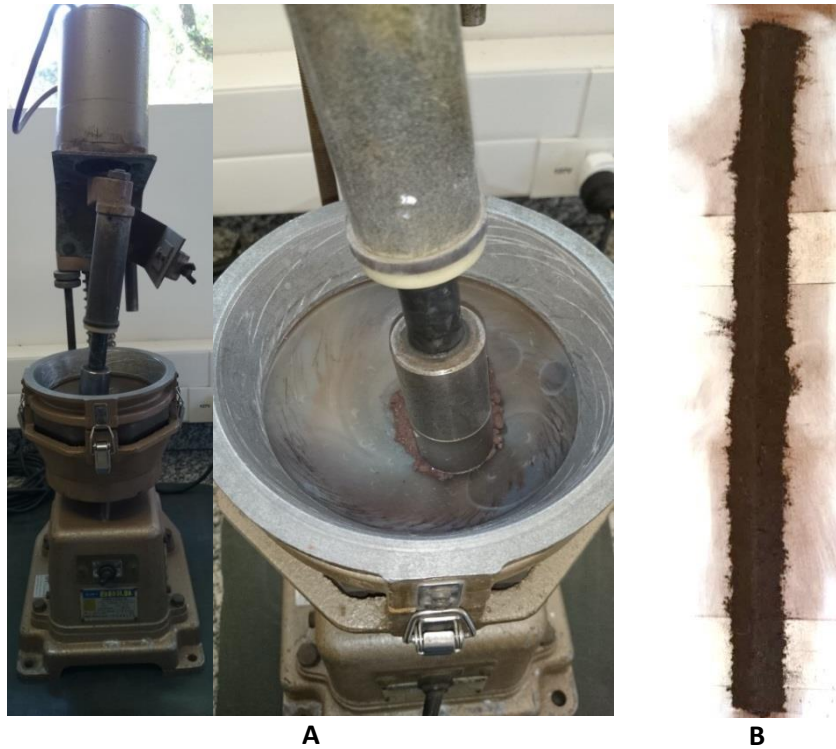
2.1.4 Viscosidade

Os ensaios de viscosidade foram realizados em polpas de minério+aglomerante com 80% de sólidos e após agitação em agitador magnético por 1,5 minutos. Os valores de viscosidade foram determinados em Viscosímetro Rotativo Microprocessado, marca Quimis, Modelo Q860M, em 15, 30 e 45, e 150 segundos.

2.1.5 Determinação do potencial zeta

Para a realização dos ensaios de potencial zeta, o concentrado de minério de ferro foi pulverizado com o auxílio de um almofariz de ágata, por meio do qual se obteve um material com granulometria 80% passante em 43 μm . Em seguida o material foi homogeneizado pelo método de pilha alongada e quarteado em alíquotas de cerca de 20 g. A **Figura 8** ilustra o procedimento adotado.

Figura 8 – Procedimento de preparo da amostra de minério de ferro. A) minério de ferro sendo pulverizado em almofariz de ágata e B) pilha de homogeneização do minério pulverizado



Fonte: elaborada pelo autor

As medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento Zetasizer Nano Series NANO-ZS, da Malvern, em polpas com 0,5% (p/v) em água deionizada (**Figura 9**). Foram feitas medidas de potencial zeta do concentrado de puro, dos aglomerantes e dispersantes puros e da mistura de concentrado de minério de ferro e aglomerante/dispersante no valor de pH apresentado para cada condição.

Figura 9 – Equipamento Zetasizer Nano Series NANO-ZS, da Malvern



Fonte: elaborada pelo autor

2.1.6 Interação partícula-aglomerante

A adsorção é um processo de concentração de uma espécie química entre duas fases que permite a redução da energia livre superficial (PENHA et al., 2001). No caso das superfícies minerais, as interações de interesse entre surfactantes e polímeros se dão na interface líquido/sólido. O estudo destas interações entre a superfície mineral e os componentes presentes nos aglomerantes pode ajudar no entendimento do processo de aglomeração do minério de ferro. A adsorção pode ser física ou química e o processo é governado por um grande número de interações na região interfacial, envolvendo muitas variáveis tais como: a solubilidade e a carga superficial do sólido, o pH, a distribuição do tamanho de partículas e a própria estrutura da espécie química que se adsorve (PENHA et al., 2001).

Conceitualmente, a exposição de um sólido a um líquido polar (por exemplo, a água) possibilita à superfície do sólido adquirir uma carga superficial, a qual pode ser originada da ionização dos grupos de superfície, da adsorção de íons da solução ou a dissolução de íons que compõem a superfície (SHAW, 1992). Sendo assim, dependendo das forças que contribuem para a adsorção ela poderá ocorrer de duas maneiras: química ou física. Adsorção química ocorre quando um adsorbato forma uma ligação covalente com a superfície do adsorvente enquanto que a adsorção física implica na contribuição de forças mais fracas, tais como interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

Neste caso, uma ferramenta que pode ajudar a entender essas interações é a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIV). A FTIV se baseia na capacidade das moléculas em sofrer transições de um estado de energia vibracional para outro, absorvendo a radiação infravermelha. A espectroscopia vibracional mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas. Diferentes ligações químicas possuem diferentes frequências vibracionais. O espectro no infravermelho indica a presença destes diferentes tipos de ligações nas moléculas. Portanto, cada molécula absorve a radiação em uma determinada frequência dependendo da sua natureza. Essa absorção de radiação resulta em um número de bandas de absorção localizadas em diferentes frequências do espectro (POTAPOVA, 2011). Supondo que duas substâncias estejam em contato, e se houver variações nas localizações das bandas dos espectros de IV, em relação às mesmas puras, é um indício de interação entre as substâncias.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 FT-IR.

2.2 Avaliação do uso de dispersantes nos mecanismos de aglomeração de pelotas de minério de ferro

2.2.1 Ensaio de pelotização

A mistura dos componentes a pelotizar foi sempre realizada em misturador intensivo de laboratório marca Eirich Indústria Ltda., modelo R02E (**Figura 10**), durante 15 segundos com correção da umidade das misturas para 9,5% por meio de adição de água.

A quantidade utilizada de cada aglomerante e aditivos foi a padrão para cada concentrado minério de ferro, conforme os trabalhos de otimização desenvolvidos pelas pelotizadoras, as quais são apresentadas na **Tabela 10**. O aglomerante orgânico foi sempre adicionado em pó, como é prática corrente na indústria. A soda cáustica (NaOH) foi adicionada em solução (50%) ao concentrado. A composição de cada mistura é dada em concentração em massa percentual por componente, base seca.

Tabela 10 – Quantidade utilizada dos aditivos e dos aglomerantes

Aditivo/Aglomerante	Adição (%)
Calcário	1,35
Antracito	1,48
Bentonita	0,50
<i>Peridur® Peridur®</i>	0,040
NaOH (solução 50%)	0,02

Fonte: elaborada pelo autor

Os ensaios de pelotização foram realizados em escala de bancada com alíquotas de concentrado de minério de ferro de cerca de 5 kg (base úmida) utilizando-se o disco de pelotização marca Lurgi, apresentado na **Figura 11**, de 1,2 m de diâmetro, rodando a 17 rpm e com inclinação de 45° em todos os ensaios.

Figura 10 – Misturador intensivo de laboratório

Fonte: elaborada pelo autor

Figura 11 – Disco de pelotização

As pelotas obtidas, imediatamente após a pelotização (chamadas na prática industrial de “verdes”), foram amostradas diretamente do disco de pelotização para a determinação da umidade por secagem até peso constante. Em seguida, o lote de pelota foi retirado do disco e submetido a peneiramento manual nas malhas 12,5 e 16,0 mm. As pelotas retidas na malha 16,0 mm e passante na malha 12,5 mm foram descartadas. As pelotas obtidas na faixa de 12,5 a 16,0 mm foram submetidas aos ensaios de caracterização detalhados no item 2.2.2, os quais foram realizados conforme procedimentos internos do IPT, adaptados das normas Vale, descritas neste mesmo item.

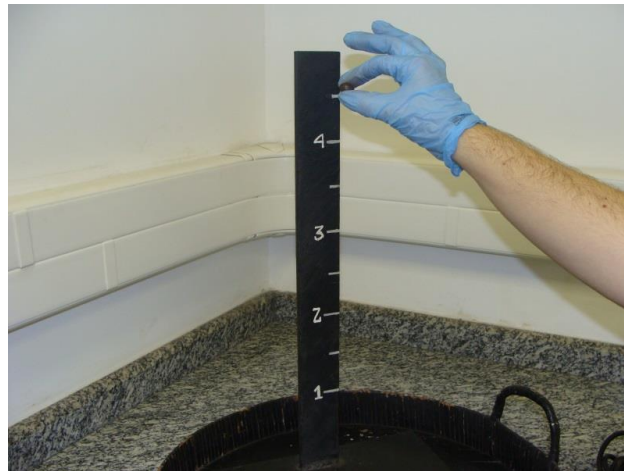
2.2.2 Ensaios de caracterização das pelotas

As pelotas obtidas foram submetidas aos seguintes ensaios:

a) Determinação da resistência a quedas repetidas da pelota “verde”

De cada lote de pelotas obtido na faixa de 12,5 a 16,0 mm, 10 pelotas foram amostradas aleatoriamente e, uma após a outra, deixadas cair livremente de uma altura de 45 cm sobre uma plataforma de aço com haste (**Figura 12**) até o aparecimento da primeira fissura visualmente aparente. O número de quedas suportado por pelota foi anotado e a média aritmética destes valores expressou o resultado do ensaio, em número de quedas por pelota, adotando como padrão o número de quedas necessário para surgir a fissura, ou seja, se a pelota fissurou na primeira queda o valor será 1.

Figura 12 – Plataforma de aço usada para determinação do número de quedas



Fonte: elaborada pelo autor

b) Determinação da resistência à compressão

- Pelota “verde”

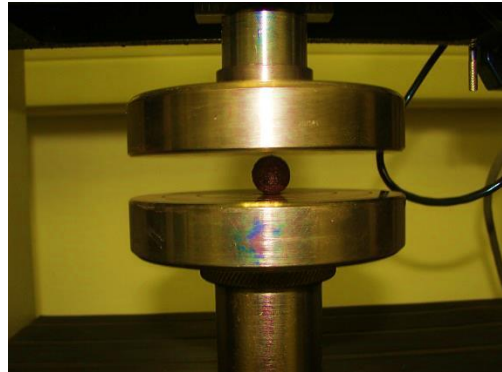
De cada lote de pelotas obtido na faixa de 12,5 a 16,0 mm, 10 pelotas foram amostradas aleatoriamente e, uma após a outra, foram submetidas à compressão em prensa automática até a ruptura. Neste momento, a carga foi registrada e a média aritmética dos valores representou o resultado do ensaio em kgf/pelota.

- Pelota seca

Este ensaio é similar ao realizado com a pelota “verde”, diferenciando-se no fato de que as 10 pelotas foram secas em estufa à temperatura de 105°C por 90 minutos. Após resfriamento ao ar por 15±2 minutos, as pelotas foram submetidas ao ensaio de compressão e o resultado expresso em kgf/pelota.

A resistência à compressão das pelotas foi determinada em Máquina Universal de Ensaio marca EMIC, apresentada na **Figura 13**, com células de carga de 100 N, no caso das pelotas verdes e secas e com célula de carga de 20 kN (~2000 kgf) no caso da pelota tratada termicamente.

Figura 13 – Máquina Universal de Ensaio para ensaios de resistência à compressão



Fonte: elaborada pelo autor

c) Tratamento térmico das pelotas (“Queima”)

O tratamento térmico foi realizado em forno câmara com temperatura de trabalho de 1700°C dotado de programador de tempo e temperatura (**Figura 14**).

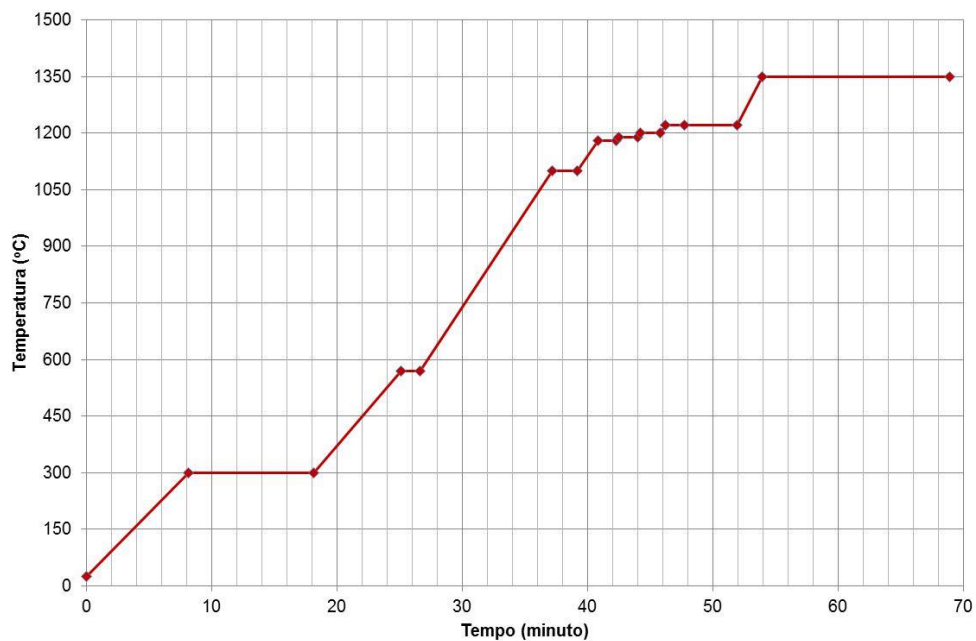
Figura 14 – Tratamento térmico das pelotas verdes



Fonte: elaborada pelo autor

O processo de queima foi desenvolvido em quatro estágios: secagem à temperatura de 300°C por 8,1 min; pré-queima à temperatura de 570°C por 1,5 min; queima propriamente dita em que as pelotas permaneciam à temperatura de 1320°C por 15 min; e, resfriamento natural até atingir a temperatura ambiente. O tempo total de residência das pelotas dentro do forno foi de 68,9 min. Após o ensaio de queima, as pelotas foram caracterizadas quanto a resistência à compressão e porosidade. A **Figura 15** ilustra o perfil térmico utilizado.

Figura 15 – Perfil térmico utilizado nos ensaios de tratamento térmico das pelotas



Fonte: elaborada pelo autor

d) Determinação da porosidade das pelotas

A porosidade das pelotas foi determinada em porosímetro marca Automática (

Figura 16), dotado de sistema para determinação de volume e densidade aparente, porosidade e inchamento. O equipamento é dotado de uma câmera de vídeo para determinar o volume estimado da pelota de minério de ferro. As medidas de porosidade foram realizadas em cinco pelotas de cada fase (verde, seca e queimada) e o resultado apresentado pelo valor médio das medições.

Figura 16 – Porosímetro marca Automática



Fonte: elaborada pelo autor

a) Análise de porosidade das pelotas por tomografia de raios-X

A análise de porosidade por tomografia computadorizada por absorção de raios-X foi realizada nas várias fases da vida da pelota (verde, seca e queimada). Neste tipo de análise a amostra a ser analisada é rotacionada sob a radiação emitida por uma fonte de raios dessa natureza. A distribuição de intensidade dos raios, após atravessarem o objeto, é determinada por meio de um detector plano e digitalmente como uma projeção 2D. As projeções resultantes da rotação completa da amostra alimentam um algoritmo matemático usado para construir um volume virtual 3D que representa amostra interna e externamente. Nesse trabalho foi utilizado o equipamento TomoScope HV Compact, marca Werth Messtechnik GmbH (Figura 17). O cálculo e reconstrução do volume resultante foram realizados pelo software VG Studio MAX, versão 2.1.

Figura 17 – Tomógrafo TomoScope HV Compact, marca Werth Messtechnik GmbH



Fonte: elaborada pelo autor

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação do efeito de dispersantes/aglomerantes

Essa fase dos trabalhos teve como objetivo obter parâmetros que caracterizassem a ação dos aglomerantes/dispersantes quando em solução com o concentrado de minério de ferro. Levantou-se como suposição a aplicação de parâmetros reológicos como forma de avaliar os efeitos da aplicação de aglomerantes que atuam como dispersantes ou vice-versa. Os trabalhos levantados no estado da técnica permitiram identificar parâmetros para a proposição de um método de avaliação do efeito de aglomerantes antes da etapa de pelotização propriamente dita, para minério de ferro. Assim, neste trabalho, as misturas de concentrado minério de ferro e aglomerantes/dispersante foram avaliados quanto à:

- ✓ conteúdo de finos (análise granulométrica);
- ✓ viscosidade;
- ✓ potencial zeta;
- ✓ grau de dispersão; e
- ✓ interação partícula-aglomerante.

Os resultados obtidos por estes parâmetros são discutidos nos itens a seguir:

3.1.1 Avaliação do conteúdo de finos

A variação do conteúdo de finos pela ação dos aglomerantes/dispersantes foi avaliada por meio de análise granulométrica por difração a laser das misturas em relação ao conteúdo apresentado pelo minério tal qual. A **Tabela 11** apresenta os resultados gerais obtidos em cada condição avaliada.

Tabela 11 – Análise granulometria das amostras. Ensaio 0: minério de ferro tal qual. Demais amostras: minério de ferro com adições dos aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas (continua)

Diâmetro (µm)	Ensaio 0	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
	Minério de ferro (100%)	Bentonita Ashapura (0,5%)	Bentonita Bun (0,5%)	Peridur® (0,04%)	CMC Denver (0,04%)	NaOH (0,02%)	Dispersol® (0,02%)	Dispersol® (0,15%)	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	TPP (0,15%)
356,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
203,5	0,00	0,05	0,02	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
140,1	0,38	0,88	2,18	0,15	3,30	0,15	0,09	0,00	0,00	0,52	0,00
105,9	2,66	3,16	4,65	0,33	5,53	0,59	1,10	0,11	1,18	1,92	0,06
80,07	7,43	6,77	6,95	1,17	9,53	1,84	3,19	0,78	6,95	4,27	1,09
60,53	15,64	13,08	12,44	4,69	16,94	5,46	6,24	2,00	16,27	8,84	3,46
45,76	28,04	23,99	21,67	11,31	28,12	11,75	11,19	3,50	29,12	17,23	7,65
41,68	32,78	28,34	25,37	14,29	32,68	14,66	13,44	4,25	34,08	20,86	9,83
37,97	37,60	32,77	29,20	17,64	37,54	17,98	16,01	5,22	39,14	24,75	12,41
28,7	51,29	45,16	40,33	29,17	52,24	29,08	25,05	9,20	52,98	36,81	21,34
26,15	55,34	48,76	43,70	33,32	56,64	32,68	28,33	10,87	56,80	40,77	24,33
19,76	65,94	58,48	53,14	46,82	67,62	43,05	39,08	18,35	66,30	52,86	33,67
14,94	74,39	67,13	62,02	61,41	75,98	53,37	50,65	30,31	73,94	65,47	43,90
13,61	76,70	69,64	64,70	66,03	78,29	56,55	54,19	34,55	76,09	69,48	47,08
11,29	80,64	74,04	69,56	74,34	82,30	62,21	60,40	42,44	79,84	76,77	52,69
7,776	86,44	80,89	77,70	86,46	88,46	71,32	70,11	55,69	85,59	87,69	62,08
5,878	89,60	84,87	82,78	91,96	91,79	76,84	75,93	63,95	88,84	92,76	68,32
4,444	92,03	88,15	87,05	95,13	94,21	81,54	80,85	71,00	91,40	95,71	73,96
4,048	92,70	89,09	88,28	95,81	94,84	82,92	82,27	73,03	92,12	96,33	75,63
3,687	93,30	89,96	89,40	96,34	95,38	84,20	83,57	74,89	92,77	96,81	77,17
3,06	94,35	91,48	91,33	97,06	96,26	86,48	85,82	78,11	93,90	97,43	79,84
2,787	94,80	92,14	92,15	97,29	96,61	87,48	86,78	79,47	94,38	97,62	80,97
2,313	95,56	93,27	93,51	97,61	97,17	89,24	88,40	81,78	95,21	97,86	82,88
2,107	95,90	93,77	94,08	97,73	97,39	90,02	89,09	82,78	95,57	97,94	83,71
1,748	96,51	94,66	95,05	97,94	97,77	91,44	90,35	84,62	96,22	98,07	85,26

Tabela 11 – Análise granulometria das amostras. Ensaio 0: minério de ferro tal qual. Demais amostras: minério de ferro com adições dos aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas (conclusão)

Diâmetro (μm)	Ensaio 0	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
	Minério de ferro (100%)	Bentonita Ashapura (0,5%)	Bentonita Bun (0,5%)	Peridur® (0,04%)	CMC Denver (0,04%)	NaOH (0,02%)	Dispersol® (0,02%)	Dispersol® (0,15%)	Na₂CO₃ (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	TPP (0,15%)
1,593	96,79	95,08	95,48	98,04	97,93	92,10	90,95	85,50	96,52	98,15	86,03
1,204	97,59	96,28	96,63	98,41	98,42	94,01	92,81	88,36	97,38	98,45	88,62
1,097	97,86	96,68	97,00	98,56	98,58	94,65	93,49	89,42	97,67	98,58	89,62
0,910	98,38	97,47	97,72	98,89	98,91	95,93	94,93	91,71	98,23	98,88	91,82
0,755	98,88	98,24	98,41	99,22	99,24	97,17	96,42	94,10	98,78	99,20	94,16
0,688	99,11	98,60	98,74	99,38	99,40	97,75	97,13	95,26	99,03	99,36	95,30
0,571	99,50	99,22	99,30	99,67	99,67	98,76	98,41	97,34	99,47	99,64	97,36
0,474	99,80	99,69	99,72	99,88	99,87	99,51	99,39	98,93	99,79	99,86	98,94
0,393	99,96	99,94	99,95	100,00	99,98	99,91	99,92	99,79	99,96	99,97	99,80

Fonte: elaborada pelo autor

Para facilitar a visualização, a **Tabela 12** traz um resumo obtido pela diferença de conteúdo por faixa granulométrica em relação ao minério tal qual, tomando como base a porcentagem retida simples em cada faixa. Os resultados negativos significam que houve redução de material naquela faixa, enquanto que o valor positivo indica que houve aumento.

A **Figura 18** ilustra a distribuição da diferença do conteúdo de finos tomando o ponto zero como a linha do minério de ferro tal qual, obtida do Apêndice A que apresenta a distribuição granulométrica das misturas avaliadas em porcentagem retida simples.

Deste ponto em diante, nas figuras onde se apresentam Akzo, leiam-se Peridur®.

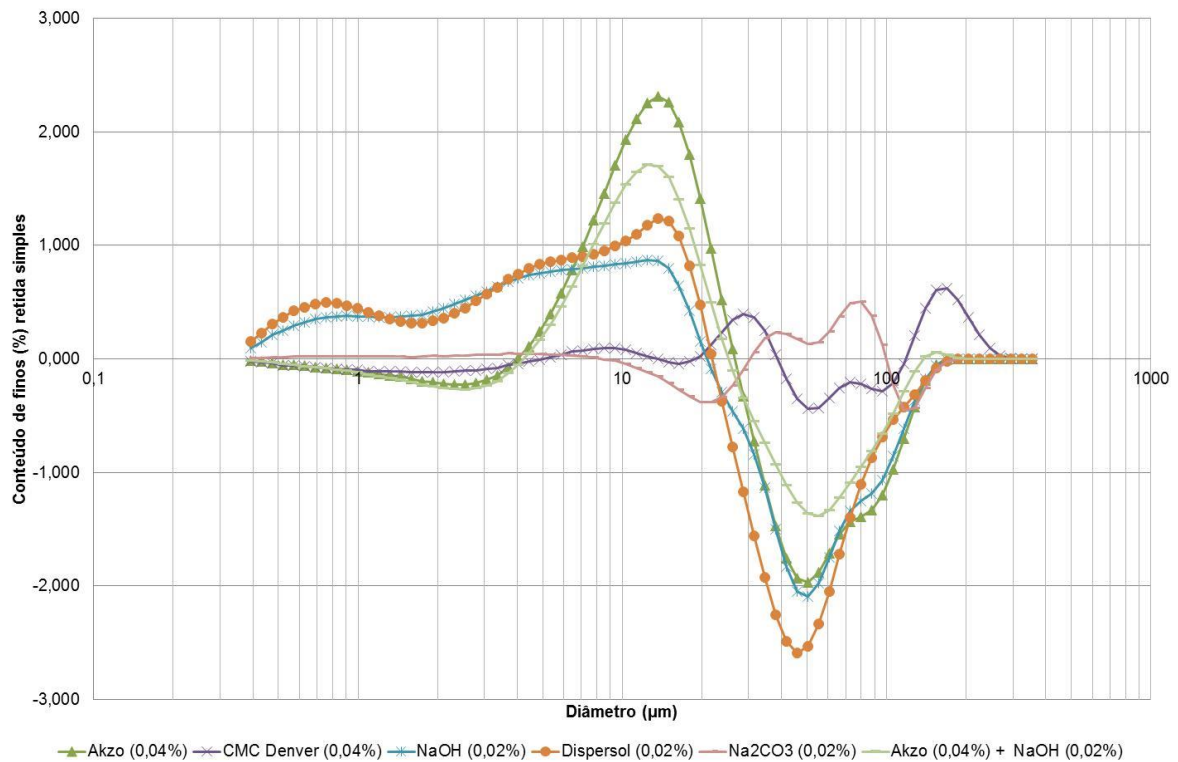
Tabela 12 – Diferença de conteúdo de finos por faixa granulométrica

Diâmetro (µm)	Ensaio 0	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio9	Ensaio 10
	Minério de ferro (100%)	Bentonita Ashapura (0,5%)	Bentonita Bun (0,5%)	Peridur® (0,04%)	CMC Denver (0,04%)	NaOH (0,02%)	Dispersol® (0,02%)	Dispersol® (0,15%)	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	TPP (0,15%)
356,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
295,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
80,07	7,43	-0,66	-0,48	-6,26	2,11	-5,59	-4,24	-6,65	-0,48	-3,16	-6,34
26,15	47,92	-5,93	-11,17	-15,77	-0,81	-17,08	-22,77	-37,83	1,93	-11,42	-24,68
4,048	37,36	2,98	7,22	25,14	0,84	12,88	16,58	24,81	-2,04	18,21	13,94
1,097	5,16	2,43	3,56	-2,40	-1,42	6,58	6,07	11,24	0,39	-2,91	8,84
0,393	2,10	1,16	0,86	-0,67	-0,69	3,16	4,33	8,27	0,19	-0,70	8,08

Fonte: elaborada pelo autor

Conforme apresentado na **Tabela 12** e **Figura 18**, o aglomerante orgânico Peridur® tem ação intensa sobre as partículas de minério de ferro, a qual é notada desde a fração 80 μm . Há uma redução da fração entre 80 e 26 μm de cerca de 22% e um conseqüente incremento de partículas na fração entre 26 e 4 μm da ordem de 25%. A adição de NaOH juntamente com o aglomerante orgânico não altera esta condição, no entanto, reduz a ação nessas faixas para cerca de 18 e 14%, respectivamente. Em ambos os casos há uma diminuição de cerca de 3% do conteúdo de finos na fração <4 μm .

Figura 18 – Diferença do percentual de finos em relação ao minério tal qual, empregando aglomerante orgânico e dispersantes em baixas dosagens



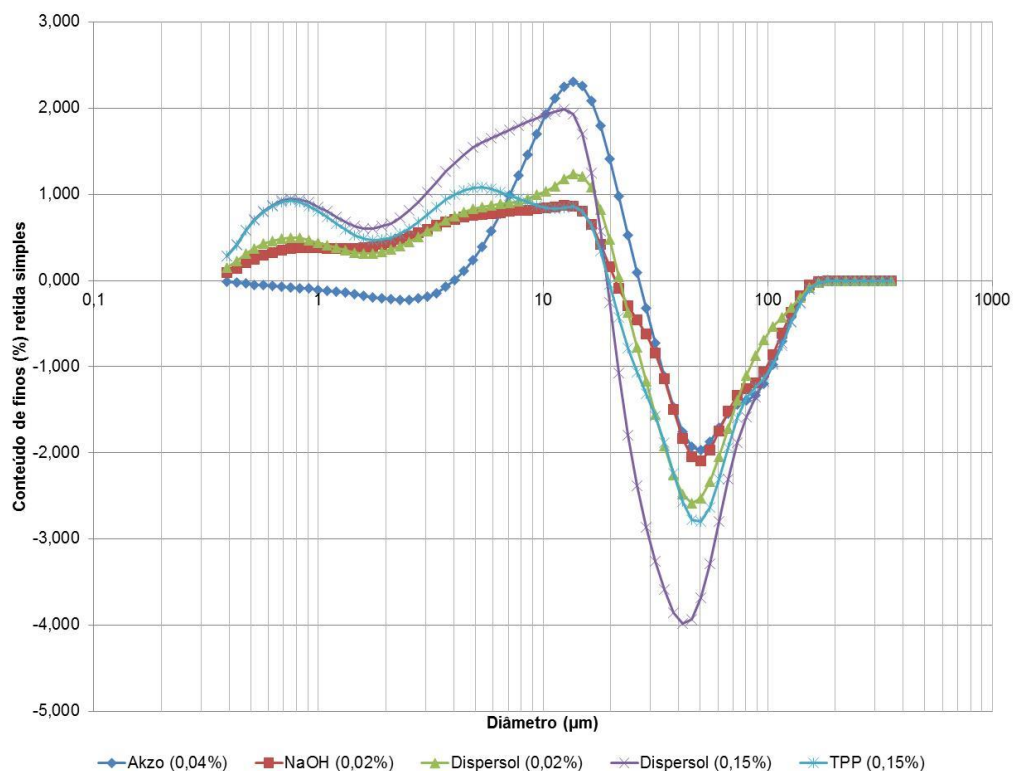
Fonte: elaborada pelo autor

Comportamento similar à ação do aglomerante orgânico é notado quando o NaOH e o dispersante *Dispersol*® são aplicados com dosagem de 0,02%, porém a intensidade é menor. Entretanto, estes dois agentes têm ação inclusive na fração <4,0 μm , aumentado em cerca de 10%, em relação ao minério de ferro tal qual, o conteúdo de finos nesta fração.

O carbonato de sódio e a CMC pura não exercem influência no conteúdo de finos do minério de ferro. Cabe ressaltar que, intencionalmente, a CMC utilizada nesse trabalho é um produto grau técnico, ou seja, uma CMC não purificada, uma vez que o objetivo desse estudo era avaliar as implicações decorrentes do emprego de agentes dispersantes/coloidisantes de origem comercial no processo de aglomeração. O desempenho da CMC como aglomerante para pelotização está associado aos seguintes parâmetros físicos-químicos: grau de substituição (DS), grau de polimerização (DP), peso molecular, viscosidade, ativação, dentre outros. Estes parâmetros são definidos conforme o minério a ser aglomerado.

Conforme apresentado na **Figura 19**, a ação dos dispersantes em dosagens mais altas (0,15%) é mais acentuada sobre o conteúdo de finos. O dispersante *Dispersol*[®] é o que exerce a maior influência nas frações entre 80 e 26 μm , reduzindo em cerca de 45% o conteúdo de material nessa faixa e aumentando em cerca de 20% o conteúdo de finos menores que 4 μm .

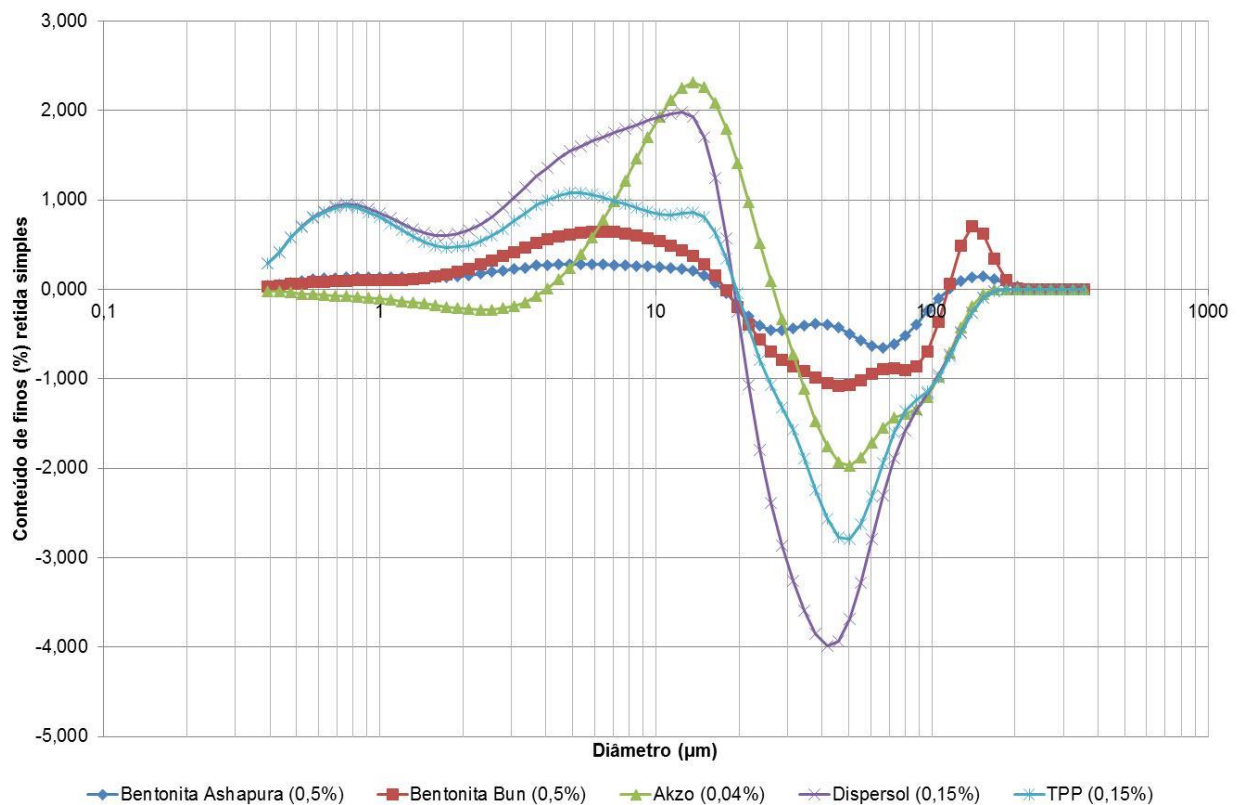
Figura 19 – Diferença do conteúdo de finos em relação ao minério tal qual: aglomerante orgânico e dispersantes alta dosagem



Fonte: elaborada pelo autor

A **Figura 20** apresenta os resultados comparados aos das bentonitas. As bentonitas tem ação semelhante à ação dos dispersantes e diferenciada da ação do aglomerante orgânico Peridur® . Nota-se uma diminuição do conteúdo de finos na faixa de 80 a 26 μm e um aumento na fração entre 26 e 4 μm e na fração menor que 4 μm . No entanto, os valores encontrados são menores que quando do uso de dispersantes. A ação da bentonita Bun é mais intensa do que a ação da bentonita Ashapura.

Figura 20 – Diferença do conteúdo de finos em relação ao minério tal qual, empregando aglomerante orgânico, dispersantes baixa dosagem e bentonitas

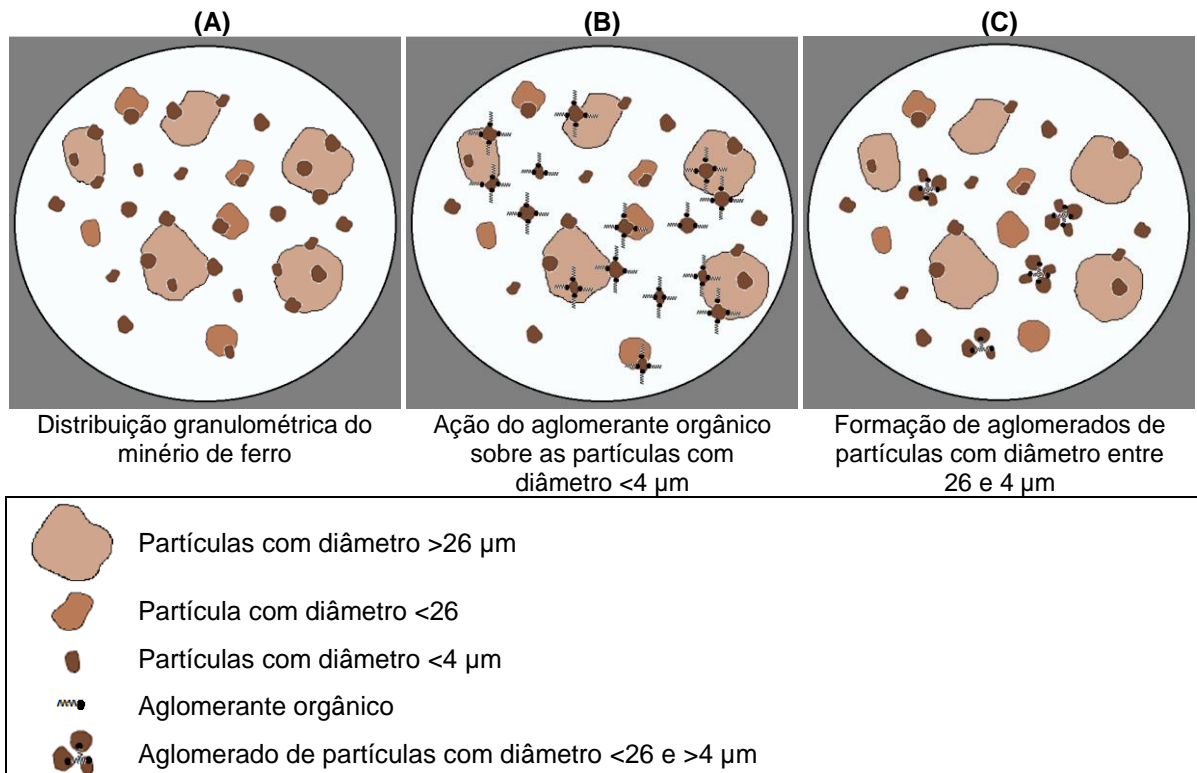


Fonte: elaborada pelo autor

De maneira geral, a avaliação do conteúdo de finos permite afirmar que:

- o aglomerante orgânico a base de CMC (Peridur®) atua sobre a superfície das partículas grosseiras diminuindo a quantidade de finos presente na faixa de 80 a 26 μm e aumentando a quantidade de finos entre 26 e 4 μm (**Figura 21**);

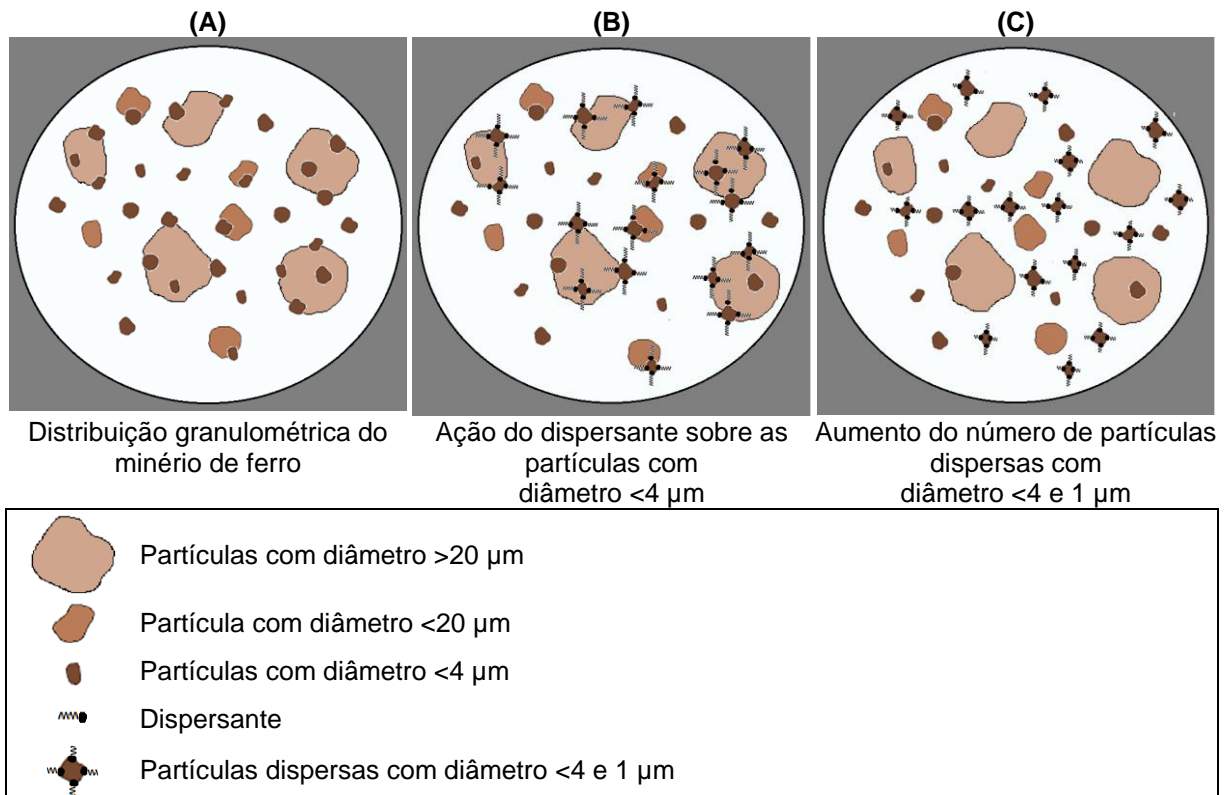
Figura 21 – Atuação do aglomerante orgânico a base de CMC (Peridur®) sobre as partículas de minério de ferro



Fonte: elaborada pelo autor

- os dispersantes utilizados na dosagem de 0,02% tem atuação similar ao do aglomerante orgânico, porém agem também sobre os finos menores que $1 \mu\text{m}$ (coloides), sendo que em dosagem mais altas essa atuação é mais intensa (**Figura 22**);

Figura 22 – Atuação dos dispersantes sobre as partículas de minério de ferro



Fonte: elaborada pelo autor

- não se observou o efeito da CMC pura e do carbonato de cálcio puro sobre as partículas de minério de ferro.

3.1.2 Avaliação do grau de dispersão

Os resultados dos ensaios para determinação do grau de dispersão das misturas estão apresentados na **Tabela 13**. Observa-se na **Tabela 13**, que o maior grau de dispersão foi obtido pelo uso de TPP (8,57%), seguido do *Dispersol*[®] com valor de cerca de 7% nas dosagens indicadas nesta tabela.

O aglomerante orgânico Peridur[®] reduz o grau de dispersão do minério de ferro, que é da ordem de 3%, para 2%; sendo que quando se aplica o aglomerante Peridur[®] com o NaOH este valor cai para cerca de 1%. Observa-se nestas duas condições o aspecto clarificado das soluções ao final do tempo de ensaio, o que sugere que ocorre uma aglomeração das partículas nestas misturas.

Tabela 13 – Grau de dispersão das amostras (continua)












Ensaio	Composição	Aspecto Final	Grau de dispersão (D)
0	Minério de ferro		3,33
1	Bentonita Ashapura (0,5%)		5,74
2	Bentonita Bun (0,5%)		4,53
3	Peridur® (0,04%)		2,02
9	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)		1,21
4	CMC Denver (0,04%)		5,31

Tabela 14 – Grau de dispersão das amostras (conclusão)

Ensaio	Composição	Aspecto Final	Grau de dispersão (D)
8	Na ₂ CO ₃ (0,02%)		4,88
5	NaOH (0,02%)		5,31
6	Dispersol® (0,02%)		6,97
7	Dispersol® (0,15%)		7,38
10	TPP (0,15%)		8,57

Fonte: elaborada pelo autor

3.1.3 Avaliação do potencial zeta

Na **Tabela 15** e **Figura 23** estão apresentados os resultados de potencial zeta obtidos no pH indicado em cada mistura avaliada.

Tabela 15 – Medidas de potencial zeta, para um determinado pH, das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações

Composição	Potencial zeta (mV)	pH
Minério de ferro 100%	-16,6	8,88
CMC Denver (0,04%)	-17,2	9,07
NaOH (0,02%)	-19,0	10,45
Dispersol® (0,15%)	-26,3	9,77
Peridur® + NaOH	-29,3	9,53
Dispersol® (0,02%)	-30,3	9,21
Bentontia Ashapura (0,5%)	-33,1	9,24
Peridur® 0,04%	-33,8	9,28
Bentonita Bun (0,5%)	-39,5	8,33
Na₂CO₃ (0,02%)	-44,8	9,40
TPP 0,15%	-35,9	10,02

Fonte: elaborada pelo autor

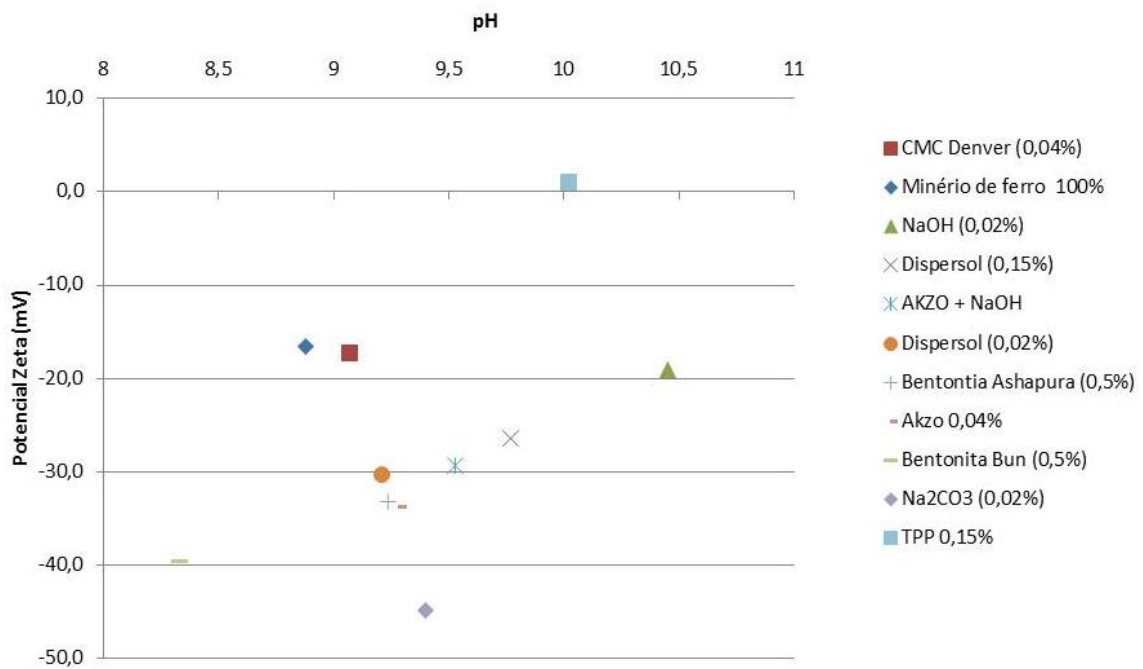
Como se pode observar, os valores de pH variam em entre 8,3 e 10,5. Os menores valores de potencial zeta foram obtidos nas soluções contendo minério puro e minério+bentonita Bun e o maior valor o da solução minério+NaOH.

Em relação ao potencial zeta, todas as misturas avaliadas apresentaram potencial negativo, sendo que os menores valores foram obtidos com o minério puro (-16,6), CMC Denver (-17,2) e minério+NaOH (-19,0). Valores menores de potencial zeta indicam instabilidade coloidal de suspensões que pode levar a agregação.

As misturas contendo bentonita Bun e Na₂CO₃ apresentaram os valores mais altos de potencial zeta, -39,5 e -44,8, respectivamente.

As outras misturas avaliadas apresentaram valores de potencial zeta na faixa de -26,3 a -33,8.

Figura 23 – Medidas de potencial zeta, para um determinado pH, das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações



Fonte: elaborada pelo autor

3.1.4 Avaliação da viscosidade

Os resultados de viscosidade obtidos para as misturas avaliadas contendo 80% de sólidos são apresentados na **Tabela 16** e graficamente na **Figura 24**.

Observa-se que o minério puro, assim como as misturas contendo CMC, Na₂CO₃ e *Dispersol*[®] (0,02%) apresentam valores de viscosidade, nos primeiros 15 segundos, variando de 551 a 651cP e atingindo, ao final dos 150 segundos, valores na faixa de 211 a 279 cPa, com exceção do Na₂CO₃, que apresenta um valor de viscosidade de 414 cP.

As bentonitas apresentam os mais altos valores de viscosidade no início das medições da ordem de 1.325 (Bun) a 1.465 (Ashapura), no entanto, ao final dos 150 segundos, a bentonita Bun atinge um valor de viscosidade de 492 cP, contra 950 cP da bentonita Ashapura. Estes resultados refletem o comportamento tixotrópico das argilas (POSSA e LIMA, 2000).

Tabela 16 – Medidas de viscosidade das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas em função do tempo

Composição	Viscosidade (cP)			
	15	30	45	150
Tempo (segundos)				
Dispersol® (0,15%)	91	90	89	87
TPP (0,15%)	242	226	209	205
NaOH (0,02%)	551	478	418	279
CMC Denver (0,04%)	562	463	407	211
Na₂CO₃ (0,02%)	588	520	474	414
Dispersol® (0,02%)	600	485	415	270
Minério ferro (100%)	651	546	469	270
Peridur® (0,04%)/NaOH (0,02%)	839	826	807	700
Peridur® (0,04%)	963	786	713	310
Bentonita Bun (0,5%)	1325	1136	937	492
Bentonita Ashapura (0,5%)	1465	1353	1266	950

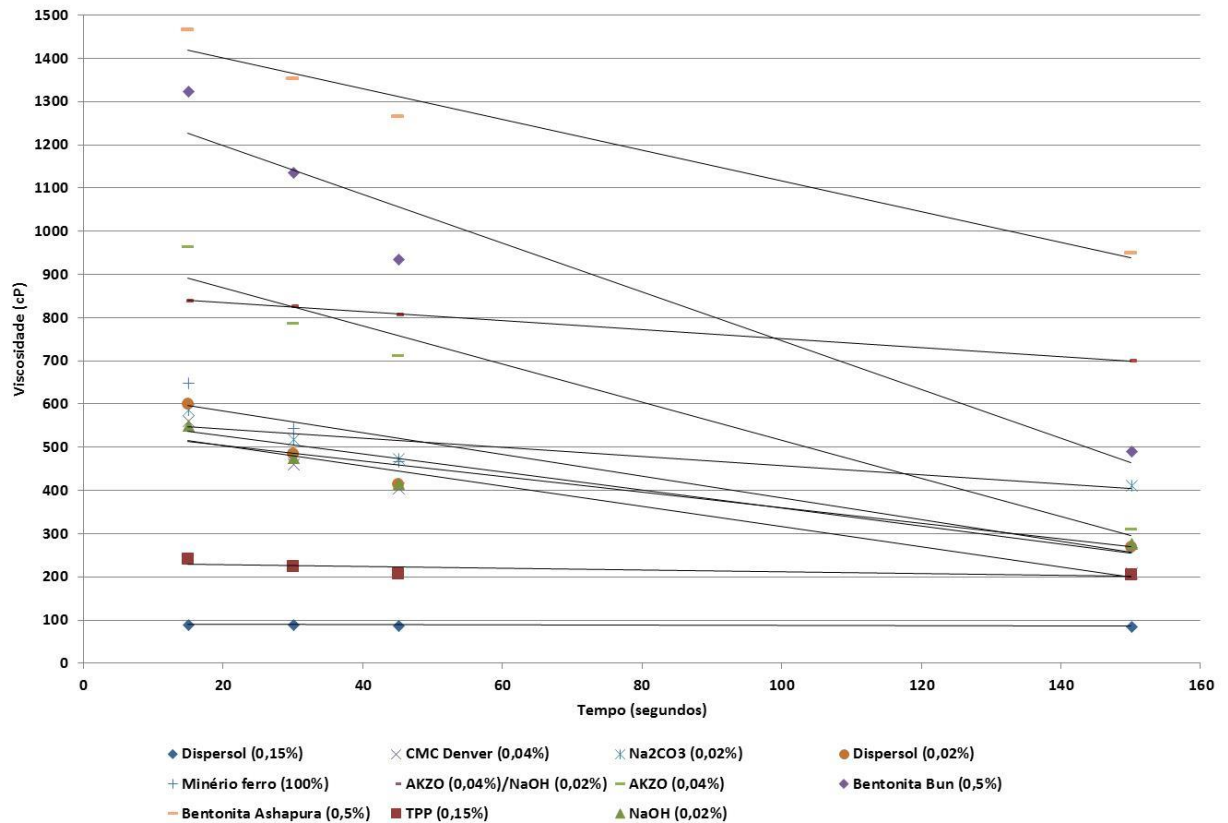
Fonte: elaborada pelo autor

O aglomerante orgânico Peridur® , embora com valor de viscosidade inicial (963 cP) mais baixo do que os das bentonitas, apresenta o mesmo comportamento, ou seja, decai com tempo. A adição de NaOH em conjunto com o aglomerante orgânico altera esta condição, mantendo a viscosidade praticamente constante ao longo do tempo.

Cabe ressaltar que, tanto no caso das bentonitas quanto do aglomerante orgânico, por se tratarem de polpas instáveis, as medidas de viscosidade sofrem interferências devido aos processos de coagulação, precipitação e floculação.

Os dispersantes *Dispersol*® e TPP na dosagem de 0,15% apresentam os menores valores de viscosidade, da ordem de 90 a 240 cP, respectivamente, mantendo-se praticamente constantes até o final da medição aos 150 segundos. Diferentemente das bentonitas, estes dispersantes apresentam características de fluidos newtonianos e polpas mais estáveis.

Figura 24 – Medidas de viscosidade das misturas



Fonte: elaborada pelo autor

3.2 Avaliação do uso de aglomerantes/dispersantes nas propriedades reológicas e coloidais de partículas ultrafinas de minério de ferro

No presente item os resultados obtidos de viscosidade, conteúdo de finos, potencial zeta e grau de dispersão serão comparados entre si para verificar a correlação entre os parâmetros. A **Tabela 17** apresenta um resumo desses resultados.

Tabela 17 – Resumo dos resultados de viscosidade, potencial zeta, grau de dispersão e conteúdo de finos das misturas de minério de ferro tal qual com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas

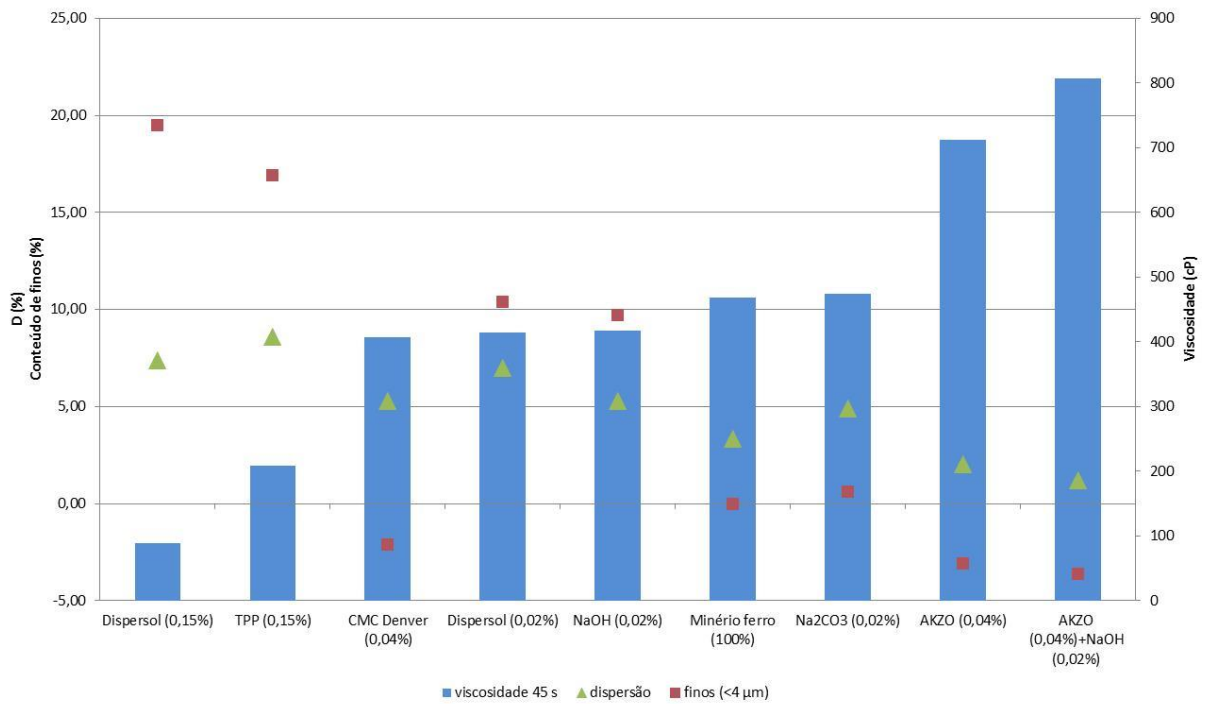
Ensaio	Composição	Viscosidade 45 s	Potencial zeta	Grau de dispersão D (%)	Conteúdo de finos (%)	
					<26 μm	<4 μm
0	Minério ferro (100%)	469	-16,63	3,33	44,61	7,26
1	Bentonita Ashapura (0,5%)	1266	-33,13	5,74	6,57	3,59
2	Bentonita Bun (0,5%)	937	-39,50	4,53	11,64	4,42
3	Peridur® (0,04%)	713	-33,77	2,02	22,07	-3,07
4	CMC Denver (0,04%)	407	-17,20	5,31	-1,27	-2,11
5	NaOH (0,02%)	418	-19,00	5,31	22,62	9,74
6	Dispersol® (0,02%)	415	-30,33	6,97	26,98	10,40
7	Dispersol® (0,15%)	89	-26,33	7,38	44,31	19,51
8	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	474	-44,77	4,88	-1,45	0,59
9	Peridur® (0,04%)+NaOH (0,02%)	807	-29,30	1,21	14,60	-3,61
10	TPP (0,15%)	209	- 35,90	8,57	30,86	16,92

Fonte: elaborada pelo autor

As figuras a seguir se propõem a procurar estabelecer correlações entre a viscosidade, o grau de dispersão e os conteúdos de finos menores que 4 μm (**Figura 25**) e menores que 26 μm (**Figura 26**) comparando o aglomerante orgânico Peridur® e os dispersantes em relação ao minério tal qual.

Observa-se na **Figura 25** que o grau de dispersão está associado ao conteúdo de finos gerados pelas misturas que contêm o aglomerante orgânico e as que contêm os dispersantes. Desta forma, as misturas que apresentam maior grau de dispersão também apresentam maior quantidade de finos gerados (<4 μm), com exceção da mistura que contém CMC. Nota-se também que quanto maiores os valores de grau de dispersão e conteúdo de finos (<4 μm), menor a viscosidade apresentada pelas misturas.

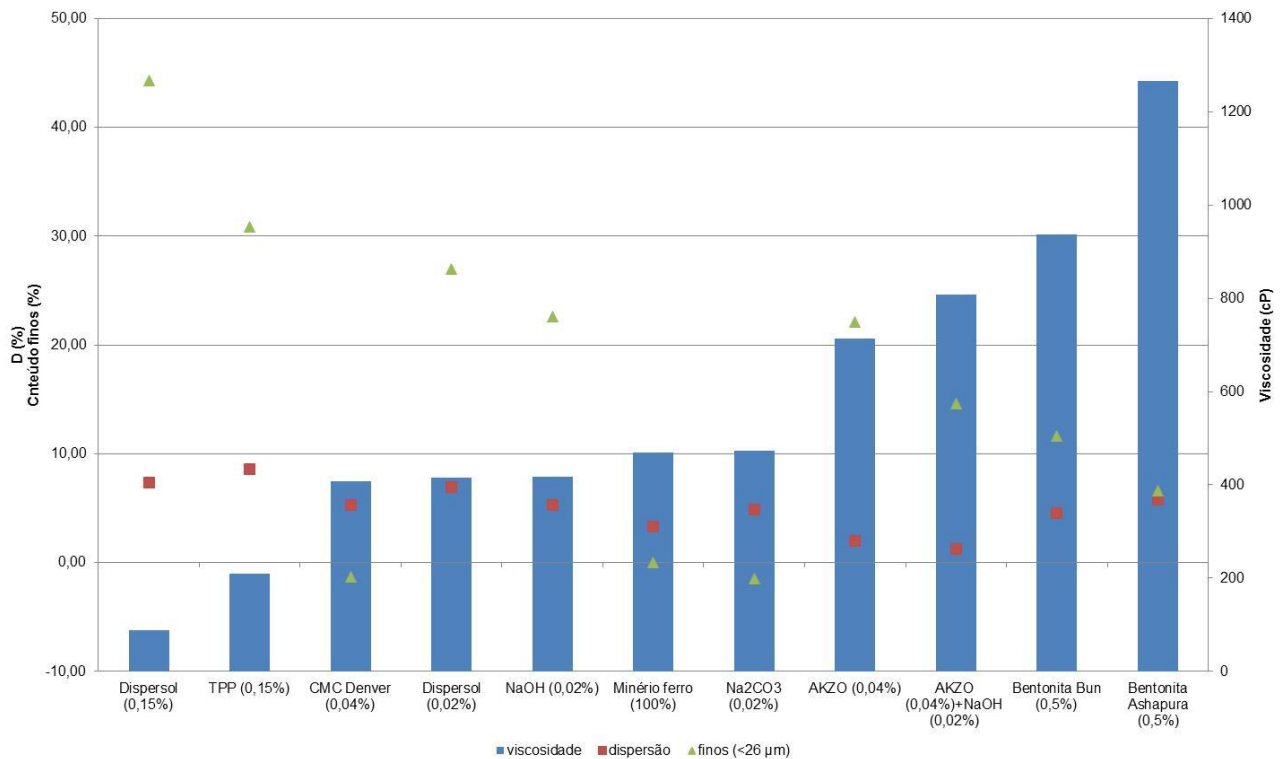
Figura 25 – Correlação da viscosidade (45 s), grau de dispersão e conteúdo de finos <4 µm das misturas de minério de ferro contendo aglomerante orgânico e dispersantes nas concentrações indicadas



Fonte: elaborada pelo autor

Na **Figura 26** é possível observar que o grau de dispersão apresentado pelas misturas que contêm aglomerante orgânico está relacionado com a maior quantidade de finos gerados na faixa entre 26 e 4 µm, o que por sua vez contribui para o aumento da viscosidade destas misturas em relação às que contêm apenas os dispersantes. Esse fenômeno ocorre porque o aglomerante Peridur® diminui o grau de dispersão do minério de ferro, o que decorre da remoção do conteúdo de finos aderido às partículas na fração entre 80 e 26 e aglomerando-os na faixa de 26 e 4 µm, inclusive os finos <4 µm.

Figura 26 – Correlação da viscosidade (45 s), grau de dispersão e conteúdo de finos < 26 µm das misturas de minério de ferro contendo aglomerante orgânico e inorgânico (bentonitas) e dispersantes nas concentrações indicadas



Fonte: elaborada pelo autor

Conforme apresentado na **Figura 26**, as bentonitas apresentam comportamento distinto do comportamento do aglomerante orgânico e dos dispersantes. Tal fato indica que bentonita não tem ação sobre o conteúdo de finos constituintes do minério em solução.

Em relação ao potencial zeta, não foi possível fazer uma correlação deste com os outros parâmetros avaliados nesta fase dos trabalhos.

3.3 Avaliação do uso de dispersantes nos mecanismos de aglomeração de pelotas de minério de ferro

A **Tabela 18** apresenta os resultados obtidos nos ensaios de pelotização de concentrado de minério de ferro quanto à umidade, resistência a quedas e resistência à compressão em função do aglomerante/dispersante utilizado.

Tabela 18 – Resultados dos ensaios de pelotização em função do aglomerante/dispersante utilizado nas concentrações indicadas

Ensaio	Composição	Umidade (%)	Quedas (45 cm) $\pm P_{95}$	Resistência compressão (kgf/pel) $\pm P_{95}$		
				verde	seca	queimada
0	Minério ferro (100%)	10,96	3,1 \pm 0,35	0,79 \pm 0,12	1,04 \pm 0,08	322,7 \pm 38,47
1	Bentonita Ashapura (0,5%)	10,02	5,3 \pm 1,13	1,38 \pm 0,17	6,25 \pm 0,37	296,1 \pm 54,15
2	Bentonita Bun (0,5%)	11,01	4,5 \pm 1,35	1,15 \pm 0,07	4,06 \pm 0,36	341,1 \pm 67,97
3	Peridur® (0,04%)	11,47	5,4 \pm 0,73	1,01 \pm 0,10	1,59 \pm 0,12	389,1 \pm 88,39
9	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	10,95	6,3 \pm 1,65	1,58 \pm 0,11	6,57 \pm 0,67	166,7 \pm 55,53
5	NaOH (0,02%)	10,48	3,3 \pm 0,51	1,01 \pm 0,20	1,32 \pm 0,19	345,5 \pm 67,75
4	CMC Denver (0,04%)	9,49	3,8 \pm 0,79	1,12 \pm 0,12	1,18 \pm 0,09	412,1 \pm 61,16
6	Dispersol® (0,02%)	8,72	2,9 \pm 0,62	1,20 \pm 0,08	1,2 \pm 0,16	371,5 \pm 126,62
7	Dispersol® (0,15%)	9,54	2,5 \pm 0,33	1,51 \pm 0,14	5,43 \pm 0,17	318,9 \pm 97,12
8	Carbonato de Sódio (0,02%)	10,21	3,5 \pm 0,33	1,30 \pm 0,12	1,18 \pm 0,19	371,4 \pm 77,85
10	TPP (0,15)	10,11	3,1 \pm 0,63	1,55 \pm 0,38	6,81 \pm 0,72	267,7 \pm 63,4

Fonte: elaborada pelo autor

Estes resultados serão discutidos nos itens subsequentes.

3.3.1 Avaliação da pelota verde

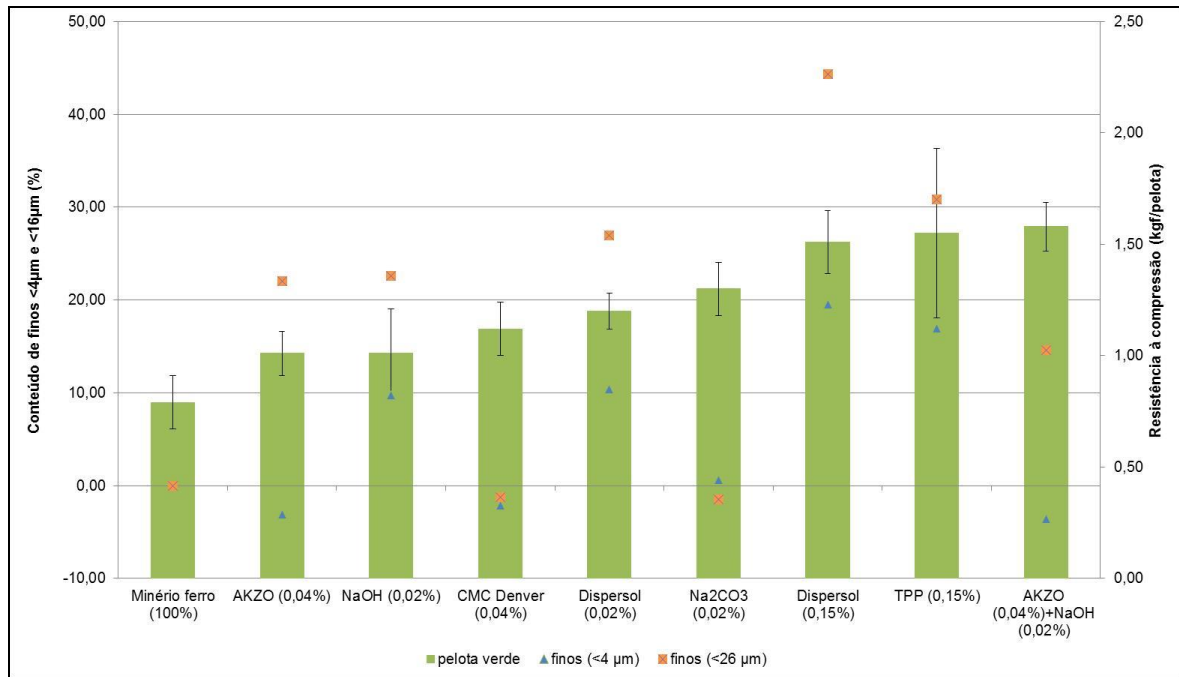
A **Figura 27** traz uma análise do conteúdo de finos <4 μ m e <26 μ m e sua influência no resultado de resistência à compressão da pelota verde obtidas com os aglomerantes orgânicos CMC e Peridur® e os agentes dispersantes. As barras de erros apresentadas no gráfico de resistência à compressão representam o intervalo de confiança de 95% calculados usando a distribuição *t* de *student*.

Nesta Figura verifica-se que a resistência à compressão a verde das pelotas aumenta pela adição de todos os aglomerantes/dispersantes utilizados, em comparação ao concentrado puro, atingindo o valor mínimo estipulado pelas pelotizadoras que é de 1 kgf/pelota. Os maiores valores são obtidos pelas pelotas confeccionadas com o aglomerante Peridur® +NaOH (1,58 kgf/pel) seguido pelo TPP (1,55 kgf/pel) e do Dispersol® 0,15% (1,51 kgf/pel).

Em relação ao aglomerante Peridur® e os dispersantes utilizados, percebe-se que há uma correlação da resistência à compressão a verde com o conteúdo de finos <26 μ m. Isto é, a resistência à compressão a verde aumenta com o aumento do conteúdo de finos <26 μ m presentes na mistura. No caso do aglomerante Peridur®, o aumento da resistência a verde pode ser atribuída à ação de retirada das partículas finas da superfície das partículas mais grosseiras e ao processo de

aglomeração dessas partículas na faixa entre 26 e 4 μm o que causa maior plasticidade da pelota.

Figura 27 – Efeito do percentual de finos <4 μm e <26 μm sobre a resistência à compressão de pelotas verdes obtidas com a presença dos aglomerantes orgânicos CMC e Peridur® e dos agentes dispersantes



Fonte: elaborada pelo autor

O incremento de resistência quando do uso do aglomerante Peridur® +NaOH em cerca de 56% se deve ao fato de que o NaOH atua como um aditivo do aglomerante. Tal ativação exerce influência no DS (grau de substituição), que por sua vez influencia a solubilização da CMC que é considerado um parâmetro extremamente importante para aumentar a eficiência da CMC como aglomerante. Além disso, o NaOH exerce influência também no peso molecular da CMC o qual controla a sua viscosidade que também afeta o desempenho da CMC como aglomerante (GOETZMAN, 1988), (US006071325A, 2000).

A CMC e o Na₂CO₃ também contribuem para o ganho de resistência da pelota verde, no entanto, não afetam o conteúdo de finos.

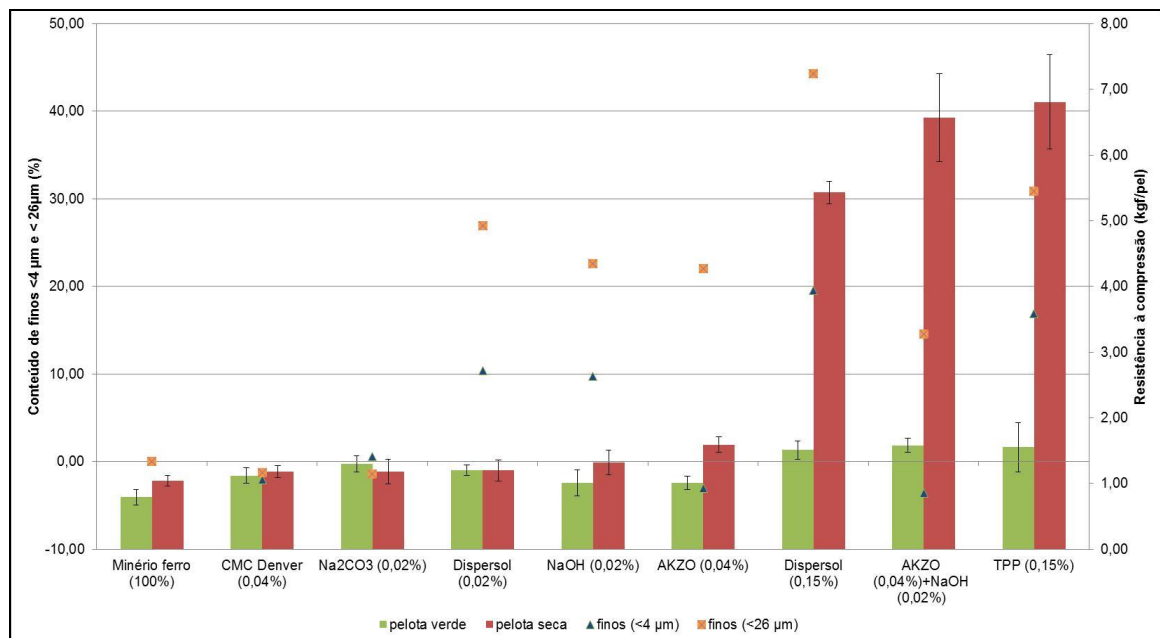
O grau de dispersão não foi discutido isoladamente nesse item devido ao seu comportamento estar associado ao conteúdo de finos, conforme detalhado no item 3.1.2.

Em relação ao potencial zeta, não foi possível neste estudo, fazer uma associação desse parâmetro com a resistência à compressão das pelotas verdes, uma vez que esse dado está associado ao uso de substâncias puras e, nesse caso, estamos tratando de misturas.

3.3.2 Avaliação da pelota seca

Os resultados de resistência à compressão das pelotas secas associados ao conteúdo de finos proporcionado pelos aglomerantes/dispersantes utilizados nesse trabalho estão ilustrados na **Figura 28**. Como se pode observar na **Figura 28**, tanto o NaOH como Dispersol®, no nível de dosagem de 0,02%, embora atuem no aumento do conteúdo de finos <26 μm e <4 μm , não causaram um ganho de resistência da pelota seca no nível de concentração empregado. No entanto, em níveis de dosagem mais altos, o valor de resistência à compressão supera o mínimo estipulado pelas pelletadoras que é de 3,5 kgf/pelota.

Figura 28 – Correlação entre a resistência à compressão das pelotas secas e o percentual de finos, decorrente do emprego de diferentes aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas



Fonte: elaborada pelo autor

Conforme apresentado no item 3.1.1, em que foi discutido o conteúdo de finos, os dispersantes utilizados na dosagem de 0,02% tem atuação similar a do aglomerante orgânico, porém agem também sobre os finos menores que 1 μm

(coloides). Este efeito é mais intenso em dosagens mais altas. No caso do emprego do Dispersol®, na concentração de 0,15%, há um incremento de 91% do conteúdo de finos <1 µm em relação à de 0,02%. Além disso, o aumento da resistência à compressão pode ser atribuído ao incremento do conteúdo de material coloidal, o qual amplia a ação das forças inter-partículas, principalmente a de Van der Waals, a qual é particularmente significativa quando as partículas são coloidais (<1 µm), (HARTLEY et al., 1985). Esta mesma explicação se estende também a atuação do TPP (0,15%) como aglomerante.

Embora o aglomerante Peridur® tenha proporcionado a estabilidade da pelota verde, o mesmo não foi capaz de garantir a ganho de resistência à compressão da pelota na etapa de secagem para o concentrado de minério de ferro avaliado. No entanto, o emprego do aglomerante Peridur® em conjunto com o NaOH proporcionou um incremento significativo da resistência a compressão da pelota seca (6,58 kgf/pelota), a qual é cerca de 1,58 vezes superior ao mínimo estipulado.

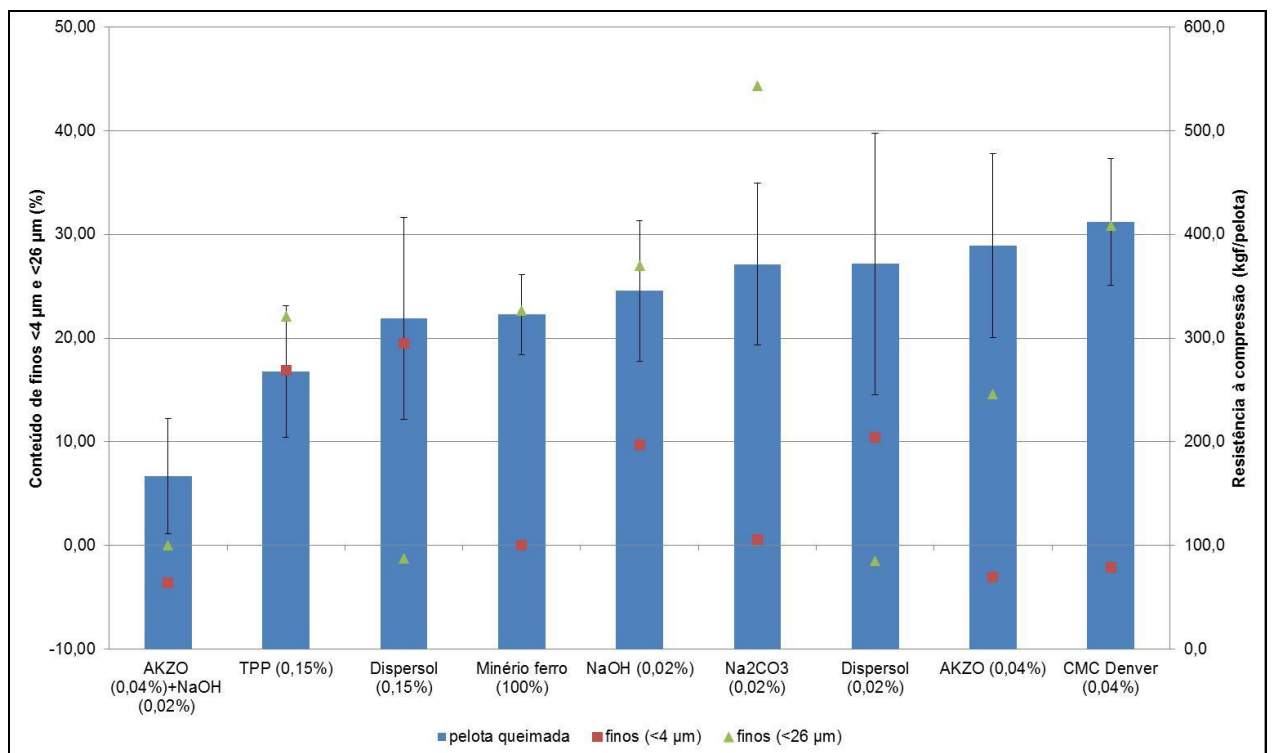
Conforme abordado no item 3.1.1, o aglomerante Peridur® tem uma forte atuação sobre a superfície das partículas grosseiras diminuindo a quantidade de finos presentes na faixa de 80 a 26 µm e aumentando a quantidade de finos entre 26 e 4 µm, condição tal que não é significativamente alterada pela adição de NaOH. Neste caso, não é possível atribuir o fenômeno de remoção/aglomeração dos finos ao ganho da resistência da pelota seca ao uso do NaOH em conjunto com o aglomerante Peridur®. No entanto, conforme apresentado no item 3.1.4, o comportamento da viscosidade do aglomerante Peridur® é influenciado pela adição do NaOH, passando de uma condição de queda da viscosidade para uma condição praticamente constante ao longo do tempo, favorecendo a estabilidade da polpa.

3.3.3 Avaliação da pelota queimada

A **Figura 29** apresenta a correlação do conteúdo de finos com a resistência à compressão da pelota queimada. Observa-se nesta Figura, que em condições de queima que não há grandes solicitações da pelota, teoricamente todas sobreviveriam até a etapa de queima, com um ganho maior ou menor de resistência à compressão, porém, atingindo o valor especificado pelas pelotizadoras que é da ordem de 250 kgf/pelota. A única exceção é observada no caso do emprego do NaOH em conjunto com o Peridur®, já que, neste caso, as pelotas apresentaram

valor de resistência à compressão menor do que o estipulado. Este comportamento pode ser atribuído a alguma interferência devido a inserção de álcalis que pode influenciar as temperaturas de fusão de algumas fases durante a etapa de queima das pelotas. Neste caso, para o minério estudado, o NaOH não seria o melhor aditivo a ser empregado, entretanto, para comprovar tal hipótese, trabalho adicional teria que ser realizado.

Figura 29 – Correlação do percentual de finos com a resistência à compressão da pelota de minério de ferro queimada, para diferentes adições de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas



Fonte: elaborada pelo autor

Dessa forma, o que realmente é determinante na obtenção de pelotas queimadas com resistência mecânica apropriada é a garantia da integridade das pelotas nas etapas de obtenção do aglomerado, logo após a sua confecção e durante a secagem. Pode-se afirmar que o incremento do conteúdo de finos não tem correlação com a resistência à compressão das pelotas queimadas.

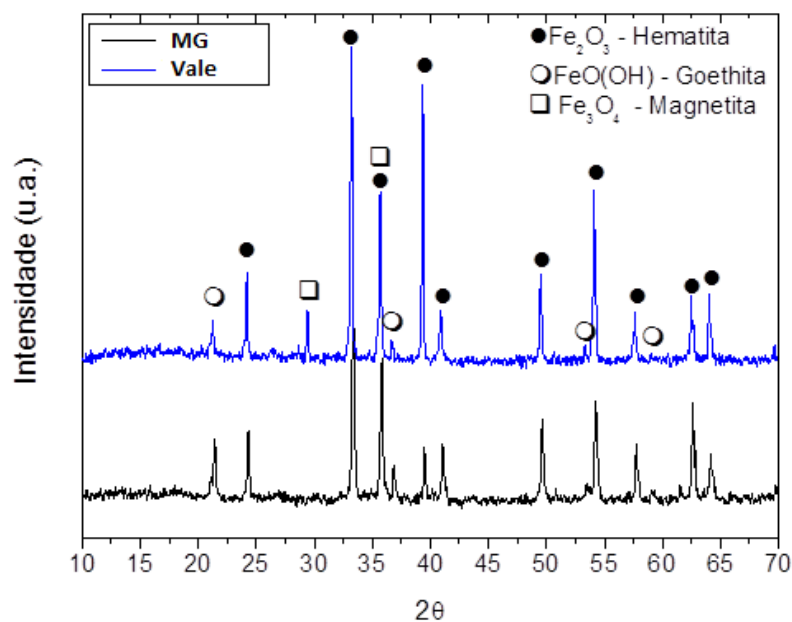
3.3.4 Verificação da necessidade de ativação do aglomerante Peridur®

Visando verificar a necessidade de ativação do aglomerante da Peridur®, foi realizado um teste empregando outro concentrado de minério de ferro denominado minério MG, cujos resultados são apresentados a seguir em comparação com o concentrado de minério de ferro Vale.

3.3.4.1 Análise mineralógica

O minério de ferro MG foi caracterizado por difração de raios-X, cujo difratograma está apresentado na **Figura 30** em conjunto com difratograma do minério de ferro Vale. Como é possível observar na **Figura 30**, o minério de ferro MG também apresenta em sua composição os três óxidos de ferro, a hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e a magnetita (Fe_3O_4). Porém, os picos relacionados à goethita são mais alargados no difratograma do minério MG em comparação ao difratograma do minério Vale. Tal comportamento indica que a goethita está presente em maior quantidade no minério MG do que na amostra de minério Vale.

Figura 30 – Difratograma de raios-X dos minérios de ferro Vale e MG

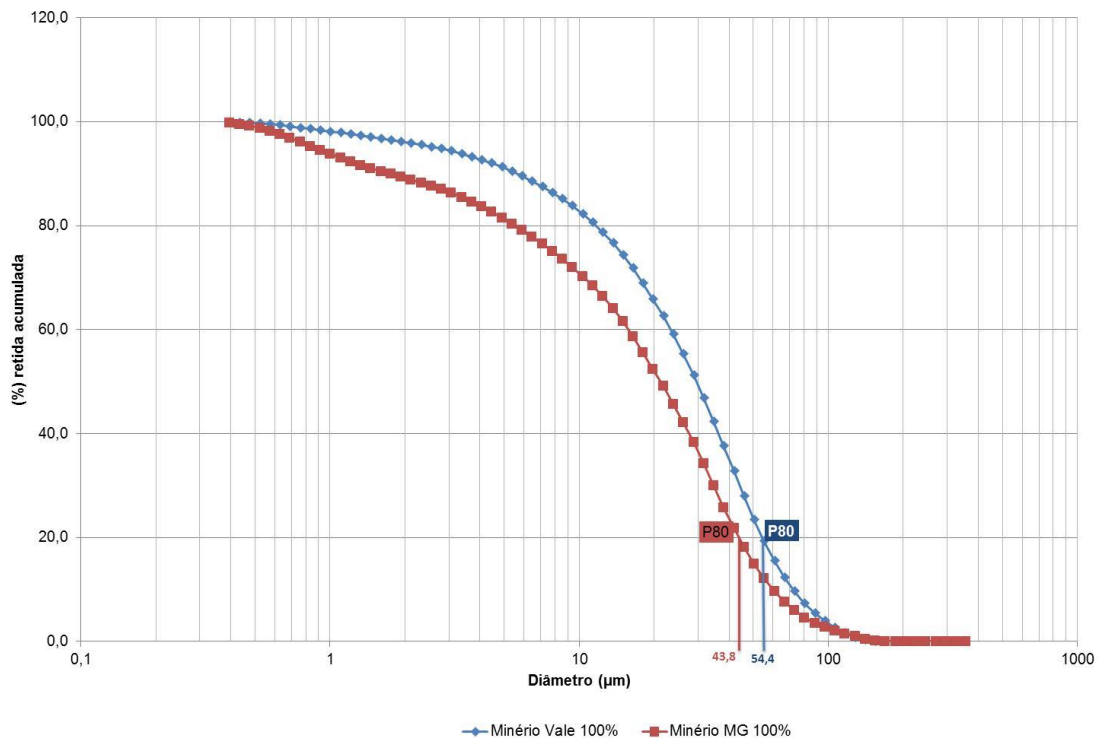


Fonte: elaborada pelo autor

3.3.4.2 Avaliação do conteúdo de finos

A **Figura 31** apresenta uma comparação da análise granulométrica dos dois concentrados de minério de ferro estudados. Como se pode observar, o minério MG é mais fino do que o minério da Vale, sendo que os diâmetros nos quais 80% do material é passante é de 43,76 e 54,38 μm , respectivamente.

Figura 31 – Análise granulométrica dos concentrados de minério de ferro estudados



Fonte: elaborada pelo autor

Na **Tabela 19** são apresentados os conteúdos de finos por faixa granulométrica, obtidos comparativamente para ambos os minérios na presença do aglomerante Peridur®, tal como descrito no item 3.2.1.

Tabela 19 – Diferença de percentual de finos por faixa granulométrica para os minérios de ferro MG e Vale na condição tal qual e na condição em que foram adicionados aglomerantes e dispersantes nas concentrações informadas

Diâmetro (µm)	Minério Vale 100%	Minério MG 100%	Peridur® (0,04%)	NaOH (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	Minério MG + Peridur® (0,04%)
356,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
295,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
80,07	7,43	4,66	-6,26	-5,59	-3,16	2,04
26,15	47,92	37,49	-15,77	-17,08	-11,42	-1,09
4,048	37,36	41,52	25,14	12,88	18,21	12,05
1,097	5,16	9,38	-2,40	6,58	-2,91	-8,00
0,393	2,10	6,77	-0,67	3,16	-0,70	-5,11

Fonte: elaborada pelo autor

Como se pode observar na **Tabela 19**, o conteúdo de finos presentes nas faixas granulométricas entre 26 e 4 µm, 4 e 1 µm e <1 µm, é cerca de 4% superior, em cada faixa, no minério MG em comparação com o minério Vale. A maior quantidade de finos presentes no minério MG pode ser atribuída à maior quantidade de goethita presente na amostra de minério MG.

A **Tabela 20** traz um sumário comparativo dos graus de dispersão e o conteúdo de finos <26 µm e 4 µm entre os dois minérios avaliados na condição tal qual e na condição de adições de NaOH e aglomerante Peridur®. Observa-se que a ação do aglomerante Peridur® ocorre na retirada de partículas finas presentes nas várias faixas granulométricas, propiciando sua aglomeração na faixa entre 26 e 4 µm. Tal ação é tão mais forte quanto maior for a presença de conteúdo <4 µm liberados na mistura. A análise da ação do aglomerante Peridur®+NaOH indica que o NaOH atua na liberação dos finos <4 µm disponibilizando-os para uma maior ação do aglomerante Peridur®.

Tabela 20 – Grau de dispersão e conteúdo de finos <26 e 4 µm – minério MG e minério Vale

Ensaio	Composição	Grau Dispersão D (%)	Conteúdo de finos (%)	
			<26 µm	<4 µm
0	Minério ferro Vale (100%)	3,33	44,61	7,26
5	NaOH (0,02%)	5,31	22,62	9,74
18	Minério MG (100%)	9,42	57,68	16,16
3	Peridur® (0,04%)	2,02	22,07	-3,07
9	Peridur® (0,04%)+NaOH (0,02%)	1,21	14,60	-3,61
13	Minério MG+Peridur® (0,04%)	2,24	-1,06	-13,10

Fonte: elaborada pelo autor

3.3.4.3 Avaliação das pelotas obtidas – minério MG e minério Vale utilizando o aglomerante Peridur®

A Os resultados de resistência à compressão das pelotas confeccionadas com os minérios Vale e MG utilizando o aglomerante Peridur® são apresentados na **Tabela 21**.

Tabela 21 – Umidade, resistência a quedas e resistência à compressão das pelotas verde, seca e queimada, confeccionadas com os minérios Vale e MG na presença de aglomerantes nas concentrações indicadas

Ensaio	Composição	Umidade (%)	Quedas (45 cm) $\pm P_{95}$	Resistência compressão (kgf/pel) $\pm P_{95}$		
				verde	seca	queimada
3	Peridur® (0,04%)	11,47	5,4 \pm 0,73	1,01 \pm 0,10	1,59 \pm 0,12	389,1 \pm 88,39
9	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	10,95	6,3 \pm 1,65	1,58 \pm 0,11	6,57 \pm 0,67	166,7 \pm 55,53
13	Minério MG+Peridur® (0,04%)	9,93	4,7 \pm 0,88	1,78 \pm 0,21	6,86 \pm 0,74	385,7 \pm 93,01

Fonte: elaborada pelo autor

As pelotas confeccionadas com o minério MG utilizando o aglomerante Peridur® na dosagem de 0,04% apresentam resultados de resistência à compressão das pelotas verde e seca significativamente superiores às obtidas com o minério Vale. Estes resultados são similares aos obtidos quando do uso do aglomerante Peridur®+NaOH e o minério Vale.

No entanto, exceção ocorre quanto aos resultados de resistência à compressão da pelota queimada. O uso do aglomerante Peridur® sem o NaOH gera pelotas queimadas com resistência à compressão superiores a 385,7 kgf/pelota com ambos os minérios; enquanto que a adição de NaOH em conjunto com aglomerante Peridur®, no minério Vale, reduz a resistência à compressão da pelota queimada para 166 kgf/pelota.

3.3.4.4 Avaliação da interação partícula-aglomerante

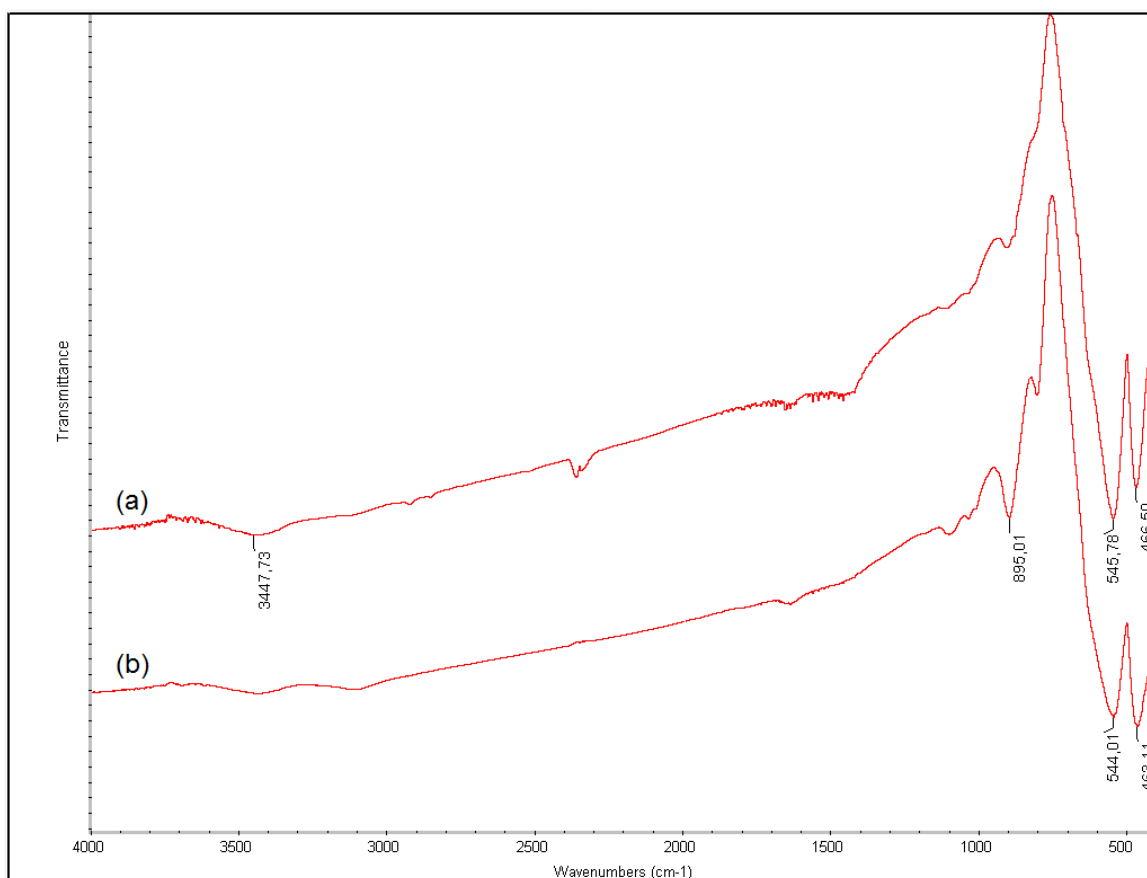
Diante da significativa diferença entre os resultados de resistência à compressão das pelotas produzidas com aglomerante orgânico (Peridur®) e as pelotas produzidas com aglomerante orgânico (Peridur®) com adição de hidróxido de sódio (NaOH), 1,59 e 6,57 kgf/pelota respectivamente, foi realizado um estudo

visando avaliar as possíveis interações químicas e físicas no processo de aglomeração que justifiquem esta diferença.

Em paralelo, o mesmo estudo de interação foi realizado para o minério de ferro MG, com o mesmo aglomerante orgânico (Peridur®), porém sem a necessidade de adição de NaOH, já que as pelotas produzidas atenderam a especificação de resistência à compressão da pelota seca.

Os espectros de infravermelho do minério Vale e do minério MG são apresentados na **Figura 32**. Como pode ser observado na **Figura 32(a)**, para o minério da Vale, as bandas de absorção encontradas em 466,50 e 545,78 cm^{-1} correspondem às vibrações ligações Fe–O. Outra banda em destaque está em 3.447,73 cm^{-1} e pode estar relacionada às vibrações do grupo OH da água ou à presença de grupos OH na superfície (JONES et al., 1998).

Figura 32 – Espectro de infravermelho dos minérios analisados. (a) minério de ferro Vale e (b) minério de ferro MG

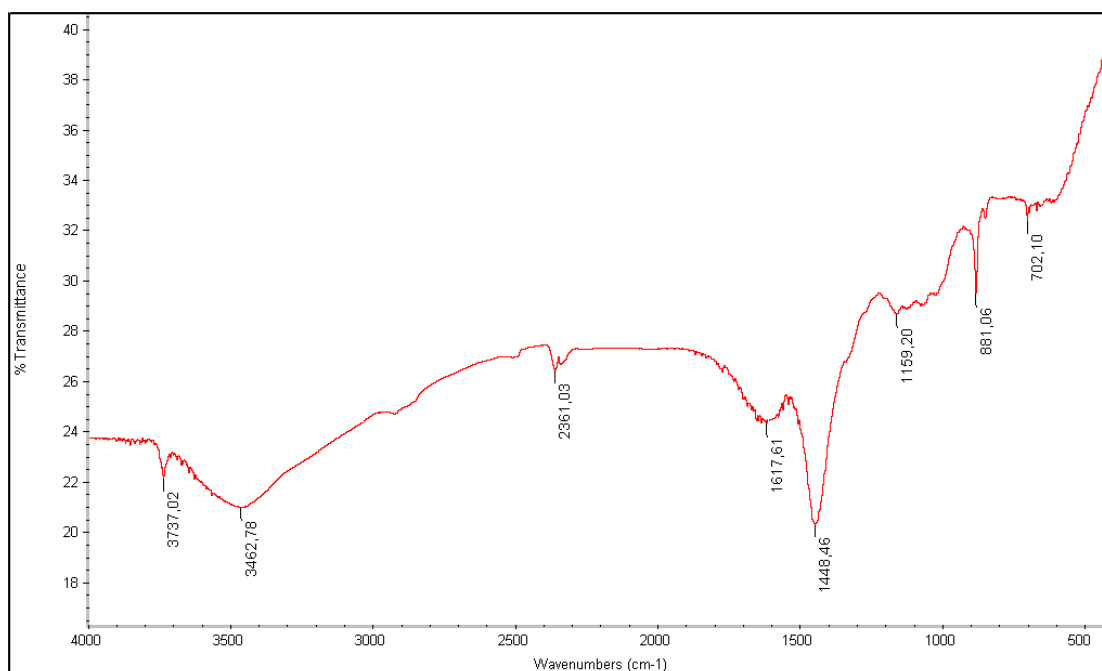


Fonte: elaborada pelo autor

No caso do minério MG, cujos espectros são apresentados na **Figura 32(b)**, foram encontradas bandas de absorção correspondentes à ligação Fe–O, correspondentes à radiação em 463,11 e 544,01 cm^{-1} (FARMER, 1974). Outras duas bandas de absorção principais localizadas em 895,01 e 800 cm^{-1} podem corresponder às vibrações das ligações Fe–O–H na goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Além destas, são observadas outras duas bandas de absorção nas regiões de 3.440 e 3.125 cm^{-1} . A banda de absorção na região de 3.440 cm^{-1} pode ser correspondente às vibrações do grupo OH da água ou à presença de grupos OH na superfície e a banda na região de 3.125 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações do grupo OH na estrutura da goethita (JONES et al., 1998; GOTIC e MUSIC, 2007).

Na **Figura 33** é apresentado o espectro de infravermelho do aglomerante orgânico utilizado. Cabe lembrar que o aglomerante orgânico (Peridur®) é composto por uma mistura de *carboximetilcelulose* (CMC), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e cloreto de sódio (NaCl).

Figura 33 – Espectro de infravermelho do aglomerante orgânico (Peridur®)

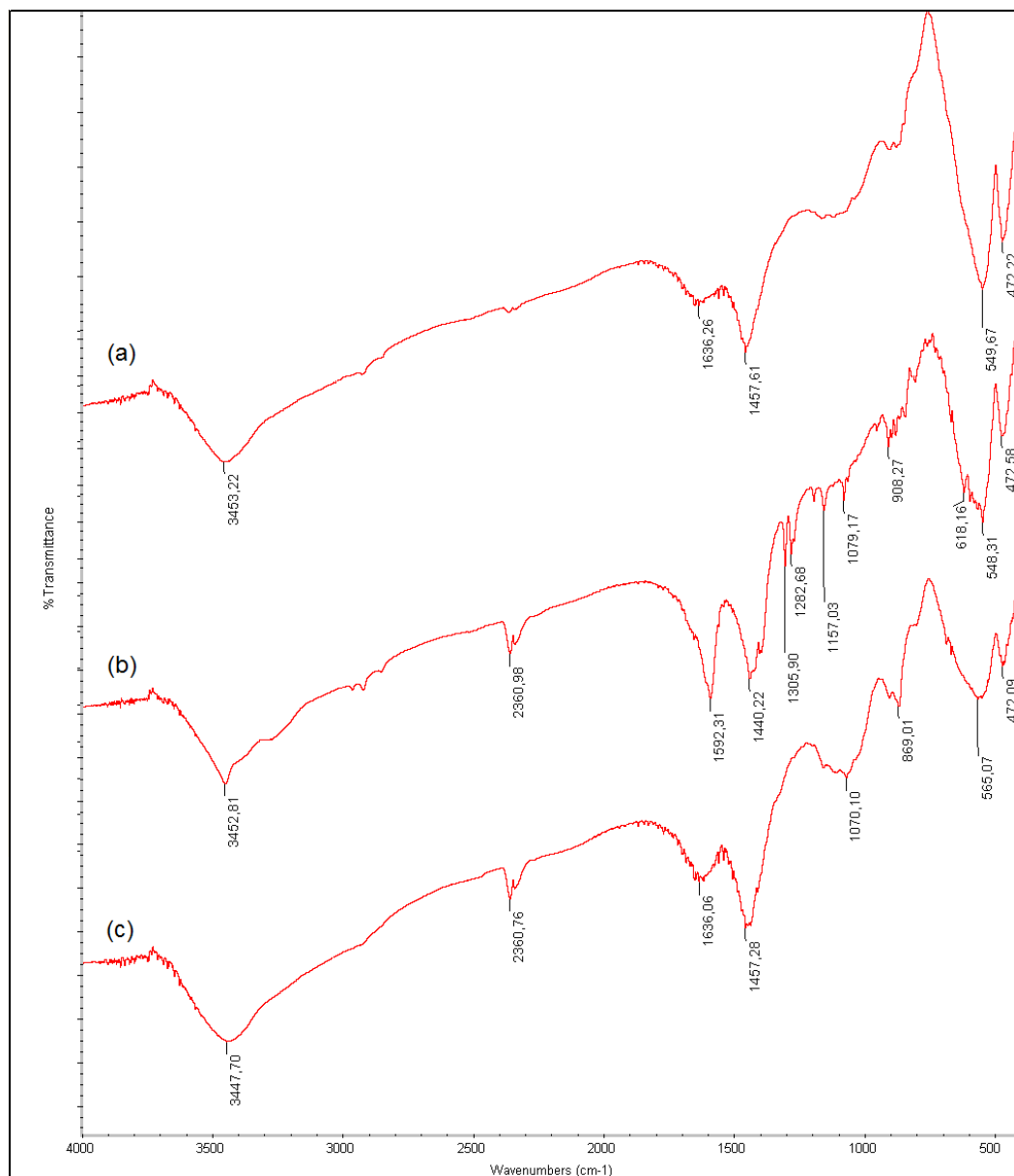


Fonte: elaborada pelo autor

Como é possível observar na **Figura 33**, as bandas de absorção localizadas em 702,10 e 881,06 cm^{-1} correspondem às vibrações da ligação do carbonato de sódio (HUANG e KERR, 1960). As outras bandas de absorção são principalmente correspondentes às ligações da CMC. A banda de absorção em 1.159,20 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações das ligações C–O e dos grupos C–O–C. A absorção na região de 1.770 cm^{-1} refere-se às vibrações do grupo C=O. Assim como nos minérios, observa-se absorção na região de 3.462,78 cm^{-1} que podem ser originadas das vibrações do grupo OH da água. Além disso, são observadas nas regiões de 1.617,61 e 1.448,46 cm^{-1} a absorção das variações simétricas e assimétricas dos grupos COO^- , respectivamente (AHMEN et al., 2013).

Em relação ao estudo da interação entre os dois tipos de minério de ferro com o aglomerante orgânico, as principais variações observadas foram nas bandas de absorção do grupo COO^- simétrico. A **Figura 34** apresenta os espectros de infravermelho das amostras de minério de ferro Vale com aglomerante orgânico (**Figura 34a**), minério de ferro com aglomerante orgânico e adição de NaOH (**Figura 34b**) e de minério MG com o aglomerante orgânico (**Figura 34c**).

Figura 34 – Espectro de infravermelho das misturas de minério de ferro com o aglomerante orgânico. (a) minério de ferro Vale com aglomerante orgânico; (b) minério de ferro com aglomerante orgânico e adição de NaOH; e (c) minério MG com o aglomerante orgânico



Fonte: elaborada pelo autor

Os valores das bandas de absorção do grupo COO^- foram sumarizados na **Tabela 22** e comparados com o valor da banda de absorção do grupo COO^- simétrico no aglomerante orgânico (Peridur®).

Tabela 22 – Valores das bandas de absorção do grupo COO^- em comparação ao valor da banda de absorção do grupo COO^- simétrico no aglomerante orgânico (Peridur®)

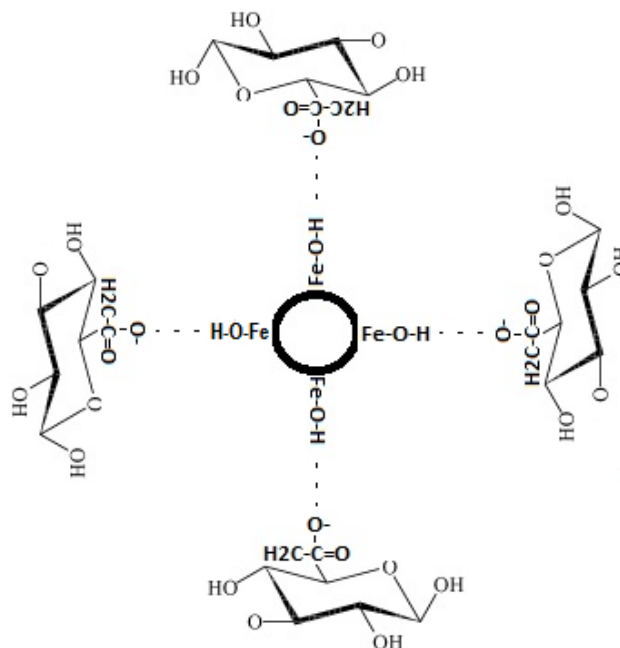
Amostra	Banda de absorção do grupo COO^- (cm^{-1})	Varição em relação a posição do grupo COO^- no Peridur® (cm^{-1})
Peridur®	1617,61	-----
Minério Vale + Peridur®	1636,26	18,65
Minério Vale + Peridur® + NaOH	1592,31	-25,3
Minério MG + Peridur®	1636,06	18,45

Fonte: elaborada pelo autor

A banda de absorção atribuída ao grupo COO^- é deslocada para 1.632 cm^{-1} para as composições de minério de ferro da Vale e MG com aglomerante sem adição de NaOH, e para 1.592 cm^{-1} para a composição do minério Vale com aglomerante+NaOH. Estas variações na localização das bandas sugerem interações entre a superfície do minério de ferro e o grupo funcional COO^- (MORAIS, et al., 2013). Os minérios de ferro Vale e MG apresentam goethita com ligações Fe-O-H. No entanto, como mostra os difratogramas de raios-X de ambos (**Figura 30**), o minério MG apresenta o pico situado em $21,2^\circ$ (2θ), característico da goethita, em maior intensidade que o mesmo pico no difratograma do minério Vale. Esta observação pode ser um indicativo de que o minério da MG apresenta maior quantidade de FeOOH. Se a aglomeração ocorre devido às interações dos grupos $^- \text{OH}$ da superfície do minério com o grupo funcional $=\text{O}-\text{C}-\text{O}^-$ da carboximetilcelulose, espera-se maior número de interações entre os mesmos, formando ligações hidrogênio, que podem ser representadas como na **Figura 35**.

A adição de NaOH no minério da Vale, durante o processo de aglomeração, pode contribuir para a formação de mais sítios $^- \text{OH}$ na superfície do minério de ferro Vale. Com maior número de ligações hidrogênio entre os grupos $^- \text{OH}$ do minério e de COO^- da carboximetilcelulose, há maior interação entre minério e aglomerante, conferindo maior resistência aos aglomerados, cuja composição é formulada com adição de hidróxido de sódio.

Figura 35 – Representação esquemática da interação de moléculas de CMC com a superfície de minério de ferro



Fonte: elaborada pelo autor

Um fato interessante observado no espectro da mistura de minério Vale+Peridur®+NaOH (**Figura 34b**) é que a banda relacionada ao grupo COO^- desloca-se para frequência menor (1.592 cm^{-1}) em relação a mesma do espectro do aglomerante Peridur® (1.632 cm^{-1}). Esta banda é relacionada ao estiramento assimétrico de COO^- . Se muitos sítios OH são formados na superfície e muitas moléculas de CMC formam ligações hidrogênio com os mesmos, pode ocorrer aproximação entre as moléculas de CMC, dificultando a vibração do estiramento assimétrico, demandando maior energia.

Dos estudos realizados tem-se que:

- ✓ foi possível observar interação entre o aglomerante orgânico (Peridur®) e os dois minérios de ferro estudados avaliando o deslocamento das bandas de absorção do grupo COO^- nas diferentes condições estudadas;
- ✓ para o minério da Vale foi observado um deslocamento da banda de absorção do grupo COO^- simétrico de $18,65 \text{ cm}^{-1}$ sem a adição de NaOH e um deslocamento de $25,3 \text{ cm}^{-1}$ com a adição de NaOH;

- ✓ a maior interação entre o minério de ferro Vale e o aglomerante orgânico se deu pela adição de grupos OH na estrutura superficial do minério;
 - a adição de grupos OH possibilitou a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos OH na superfície do minério e os grupos COO⁻ simétricos do aglomerante;
 - atribui-se a essa maior interação os melhores resultados de resistência à compressão;
- ✓ o minério de ferro MG possui maior quantidade de grupos OH em sua estrutura devido a presença mais acentuada de goethita (FeO(OH)) em sua composição;
 - a presença natural de grupos OH na superfície do minério de ferro MG promove uma interação com os grupos COO⁻ do aglomerante orgânico de tal forma que dispensa a utilização de NaOH na mistura.

Os diferentes resultados apresentados pelos dois concentrados de minério de ferro, seja quanto ao papel do conteúdo de finos ou quanto a interação minério-aglomerante, reforçam as considerações expostas por Mourão (2008), quais sejam:

- ✓ uma vez que as propriedades dos minérios de ferro dependem de sua gênese, conseqüentemente, diferentes minérios têm desempenhos variados nos processos, sejam eles mineral (tratamento) ou siderúrgico; e
- ✓ analogamente, as pelotas apresentam características muito particulares e variadas, dependendo do tipo de *pellet feed*, fundentes, grau de moagem, dentre outros parâmetros utilizados na sua confecção.

3.3.5 Avaliação da porosidade das pelotas verdes, secas e queimadas

A porosidade das pelotas exerce grande influência na qualidade física e metalúrgica da pelota, afetando diretamente a resistência à compressão e redutibilidade nos fornos de redução e conseqüentemente a eficiência dos reatores. Neste trabalho, a porosidade foi determinada para as pelotas verdes, secas e queimadas, por meio do porosímetro automático e, em alguns casos, pelo emprego da ferramenta de tomografia de raios-X.

3.3.5.1 Avaliação da porosidade obtida em porosímetro automático

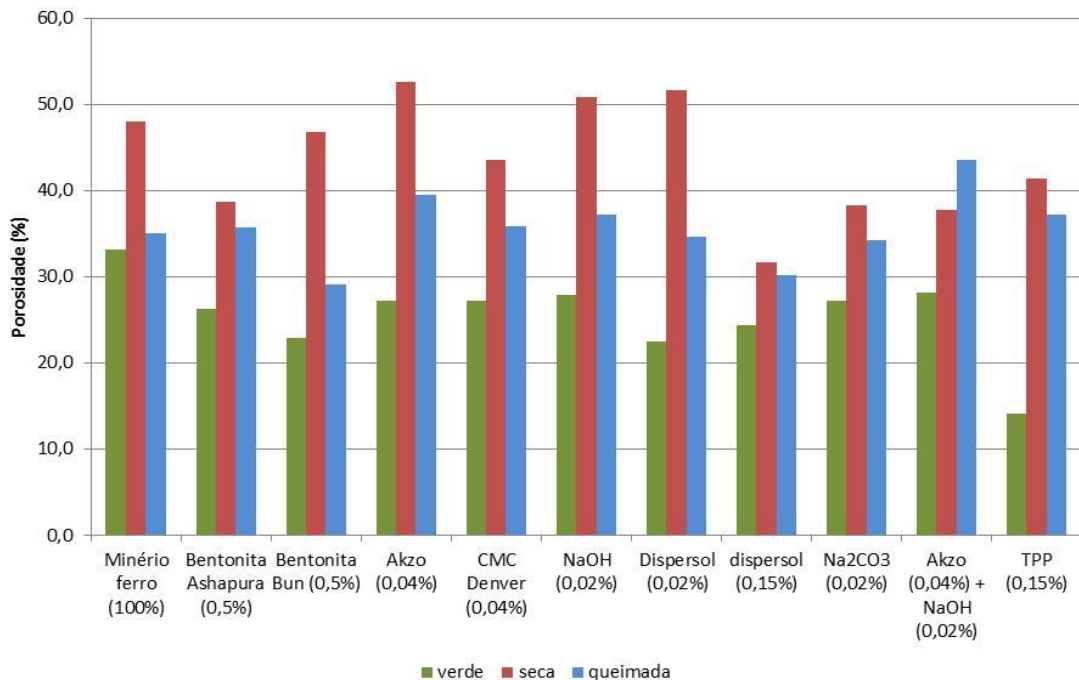
A **Tabela 22** apresenta os resultados de porosidade das pelotas verdes, secas e queimadas obtidos por meio do porosímetro automático. A porosidade indicada é dada pela relação entre a densidade aparente e a densidade real da pelota obtida por meio da massa, do diâmetro e da densidade real das mesmas.

Tabela 23 – Porosidade das pelotas de minério de ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale produzidas com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas. Medidas efetuadas em porosímetro automático

Ensaio	Composição	Densidade aparente da pelota (g/cm ³)			Porosidade (%)		
		Verde	Seca	Queimada	Verde	Seca	Queimada
0	Minério de ferro (100%)	2,75	2,30	3,27	33,18	48,08	35,13
1	Bentonita Ashapura (0,5%)	3,04	2,70	3,23	26,32	38,76	35,80
2	Bentonita Bun (0,5%)	3,16	2,35	3,57	22,99	46,90	29,18
3	Peridur® (0,04%)	3,01	2,10	3,04	27,27	52,62	39,56
4	CMC Denver (0,04%)	3,10	2,50	3,23	27,18	43,59	35,88
5	NaOH (0,02%)	2,99	2,17	3,16	27,93	50,92	37,29
6	Dispersol® (0,02%)	3,21	2,14	3,29	22,48	51,64	34,74
7	Dispersol® (0,15%)	3,13	3,02	3,52	24,45	31,75	30,17
8	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	3,01	2,73	3,31	27,23	38,34	34,33
9	Peridur® (0,04%)+NaOH (0,02%)	2,95	2,75	2,84	28,21	37,81	43,65
10	TPP (0,15%)	3,53	2,59	3,16	14,11	41,41	37,26

A **Figura 36** apresenta o comportamento da porosidade das pelotas em função da etapa no processo de pelletização. Observa-se pela **Figura 36** que as pelotas verdes apresentam valores de porosidade reduzidos que aumentam com a etapa de secagem, porém a porosidade é novamente reduzida após a etapa de queima, mantendo, no entanto, um valor ainda superior ao da pelota verde. Tal comportamento se explica pelo fato de que na fase da pelota verde, a água utilizada no processo tem influência fundamental na redução da porosidade, a qual se deve ao efeito de capilaridade. Nesta etapa, a água penetra os vazios e se aloja nos poros dos grãos dos minérios, preenchendo os interstícios entre as partículas sólidas e revestindo cada grão.

Figura 36 – Comportamento da porosidade das pelotas de minério de ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale produzidas com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas em diferentes etapas de processamento (pelota verde, seca e queimada). Medidas efetuadas em porosímetro automático



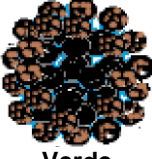
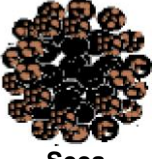

Fonte: elaborada pelo autor

Na fase da pelota seca, a água evapora, dando lugar aos poros provocados pelos espaços vazios deixados no local onde a água estava presente, provocando a redução da densidade aparente da pelota. De acordo com Fonseca (2003), antes de ser queimada a pelota apresenta partículas dispersas e com uma ampla distribuição granulométrica. Após o processo de queima, as partículas formam uma rede sólida contínua e rodeada por poros; ocorre o aumento da densidade aparente da pelota e uma redução em seu volume. Durante o processo de queima, o reagrupamento das partículas pode levar a uma grande redução na área superficial e retração (BATTERHAM, 1986).

No caso da pelota queimada, conforme Yang e Standish (1991), os poros são gerados pelos vazios originados pela liberação do CO₂ resultante da reação térmica de aquecimento do calcário, pelos vazios não preenchidos ou parcialmente preenchidos entre as partículas de minério de ferro ou formados pelos vazios provenientes do consumo de carvão.

O Quadro 2 ilustra o comportamento do diâmetro, da densidade aparente e porosidade, obtidos em porosímetro automático, observado por meio da análise das pelotas produzidas com diferentes aglomerantes, inclusive para o minério de ferro puro. Os valores apresentados no Quadro 2, a título de exemplo, são referentes aos valores médios obtidos para pelotas de minério puro.

Quadro 2 – Comportamento do diâmetro, densidade aparente e porosidade nas fases da vida da pelota

	Fases da vida da pelota		
	 Verde	 Seca	 Queimada
Comportamento do diâmetro	-----	Expansão ou retração*	Retração
Densidade aparente (g/cm³)**	2,75	2,30	3,27
Porosidade (%)**	33,18	48,08	35,13

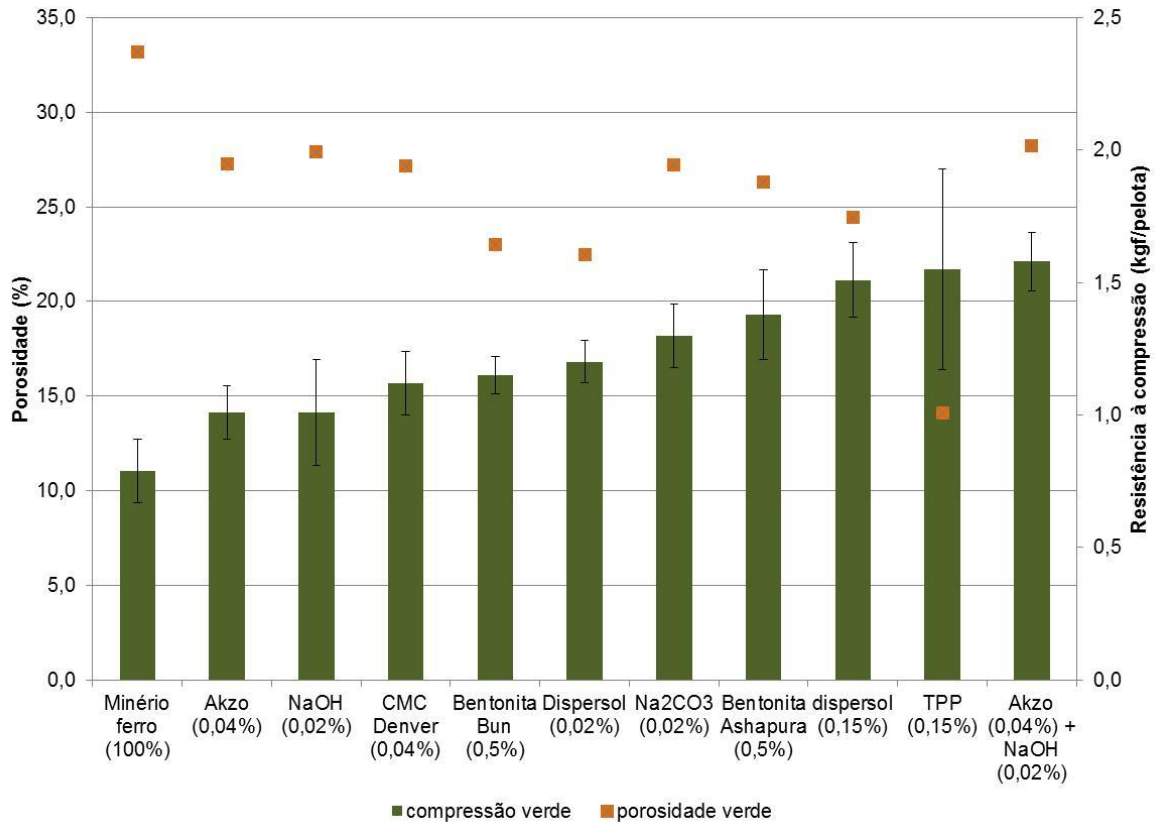
*Comportamento observado analisando pelotas produzidas com diferentes aglomerantes
 **Valores médios obtidos para pelotas de minério de ferro puro em porosímetro automático

Fonte: elaborada pelo autor

A **Figura 37** apresenta as porosidades determinadas para as pelotas verdes associadas aos valores de resistência à compressão obtidos nesta etapa. As porosidades das pelotas verdes variam de 14% até cerca de 33%, sendo que o maior valor é apresentado pelo minério de ferro 100% e o menor valor pelas pelotas de minério de ferro contendo TPP.

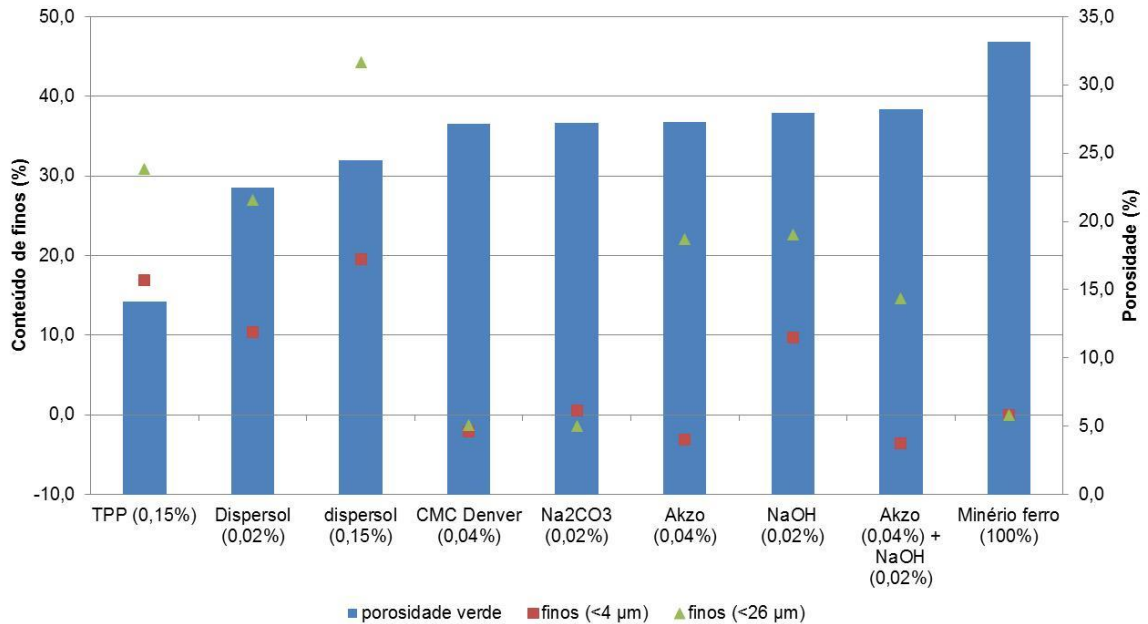
Como se pode observar na Figura 37, não foi possível se estabelecer uma correlação da porosidade da pelota verde com a sua resistência à compressão. A resistência das pelotas verdes resulta de forças físicas que unem as partículas e a sua magnitude é dependente do tamanho das partículas, da carga superficial, da estrutura cristalina, da proximidade entre as partículas, da quantidade de aditivos e outras propriedades físico-químicas do sistema.

Figura 37 – Porosidades e valores de resistência à compressão a verde das pelotas de minério de ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale produzidas com adição de aglomerantes/dispersantes nas concentrações indicadas



No entanto, conforme mostra a **Figura 38**, nota-se que há uma relação da porosidade das pelotas verdes com o conteúdo de finos <26 μm e 4 μm . Principalmente no caso dos dispersantes essa ação é mais evidenciada, sendo observadas menores porosidades quanto maior a presença do conteúdo de finos nessas faixas.

Figura 38 – Porosidade das pelotas verdes de minério ferro Vale tal qual e de pelotas de minério de ferro Vale contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas, em relação ao percentual de finos <26 e 4 μm

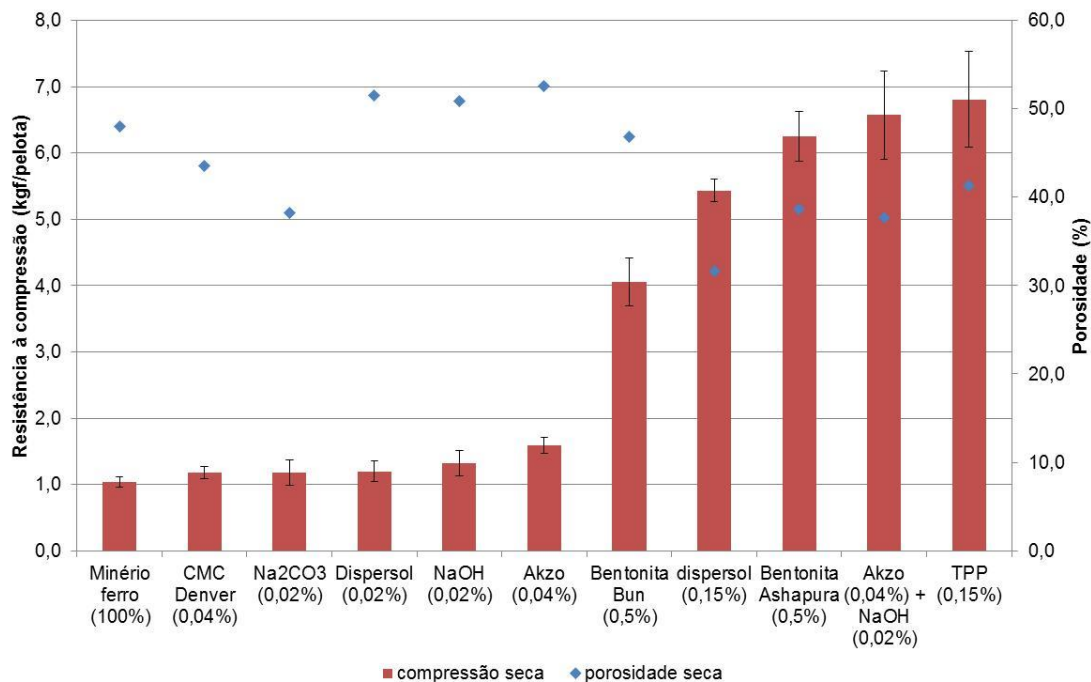


Fonte: elaborada pelo autor

A porosidade das pelotas secas variou de 32 a 53%, sendo que o menor valor é apresentado pelo Dispersol® na dosagem de 0,15% e o maior valor pelo aglomerante orgânico Peridur®. Conforme apresentado na **Figura 39**, não foi possível correlacionar a resistência à compressão das pelotas secas com o valor de porosidade. Embora haja um aumento do valor da porosidade das pelotas secas em relação às pelotas verdes, essa alteração não é o suficiente para promover efeitos detectáveis na resistência à compressão das pelotas nesta fase.

No caso da pelota queimada os valores de porosidade variaram de 30 a 44%, sendo que o menor valor foi apresentado pela pelota confeccionada com Dispersol® na dosagem de 0,15% e, o maior valor, pelo aglomerante Peridur®+NaOH.

Figura 39 – Porosidade das pelotas secas de minério ferro Vale tal qual e de pelotas secas de minério de ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas, e suas respectivas resistências à compressão



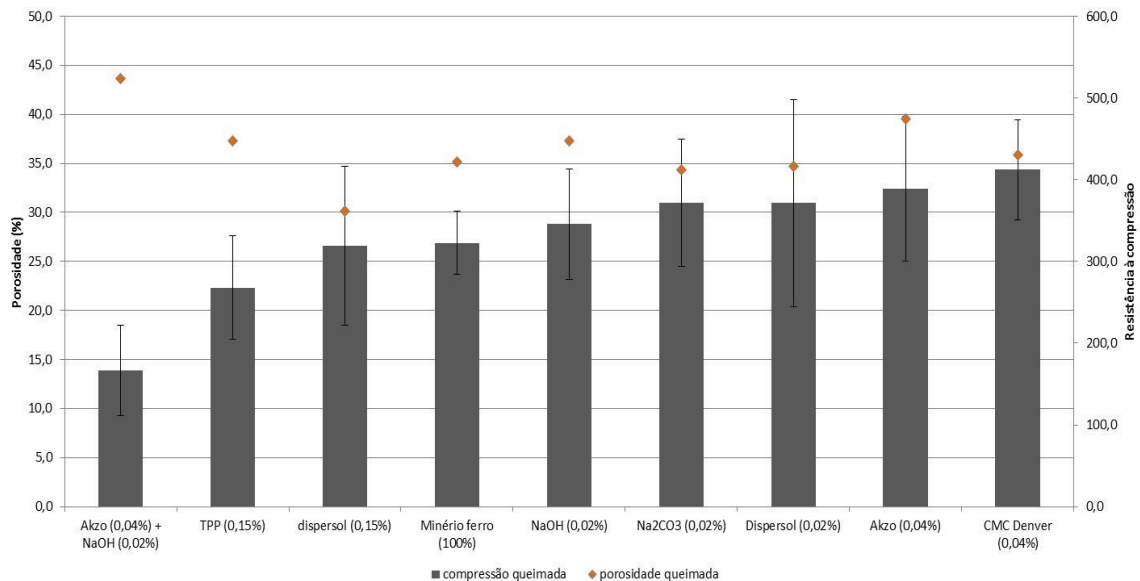
Fonte: elaborada pelo autor

Ao contrário do que ocorre no caso da pelota seca, observa-se o efeito da porosidade das pelotas queimadas no valor de resistência à compressão, conforme mostra a **Figura 40**. Pelotas com valores de porosidade entre 30 e 40% apresentaram valores de resistência à compressão após a queima acima do valor padronizado de 250 kg/pelota. Embora não esteja estabelecido um comportamento que relacione a resistência à compressão nesta faixa de 30 a 40%, é possível observar esta relação nas pelotas mais porosas, onde se observou que quanto maior a porosidade menor a resistência à compressão. Este comportamento é observado no caso das pelotas contendo o aglomerante Peridur®+NaOH (166 kgf/pelota e 44% de porosidade) e do TPP (268 kgf/pelota e 37,6% de porosidade). Cabe ressaltar que no caso da pelota queimada, o aumento da resistência à compressão está associado com as reações de sinterização, o aumento da densidade da pelota e uma redução em seu volume.

A sinterização ocorre em temperaturas próximas ao ponto de fusão de algumas fases presentes. Nesta etapa átomos difundem de uma partícula para outra formando uma ponte unindo-as. Além da ligação das partículas, outros

fenômenos ocorrem no processo de queima das pelotas, os quais são: a agregação das partículas, recristalização e crescimento do grão ao redor do poro (WYNNYCKYJ e FAHIDY, 1974 *apud* COSTA, 2008).

Figura 40 – Porosidade das pelotas queimadas de minério ferro Vale tal qual e de pelotas queimadas de minério de ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas, e suas respectivas resistências à compressão



Fonte: elaborada pelo autor

3.3.5.2 Avaliação da porosidade obtida por tomografia de raios-X

O emprego da tomografia de raios-X objetivou verificar a aplicabilidade dessa ferramenta na obtenção de porosidade das pelotas ao mesmo tempo que propicia a obtenção de imagens durante a medida. Desta mesma forma, é uma ferramenta que tem potencial para introduzir informações durante as medições, de forma a contribuir para um maior entendimento da implicação da porosidade das pelotas na resistência à compressão, principalmente no caso das pelotas queimadas.

A porosidade por tomografia não foi determinada para as pelotas confeccionadas com todos os aglomerantes avaliados. No entanto, nos casos analisados, foram determinadas porosidades das pelotas verdes, secas e queimadas. Na **Tabela 24** são apresentados os resultados de porosidade obtidos por tomografia.

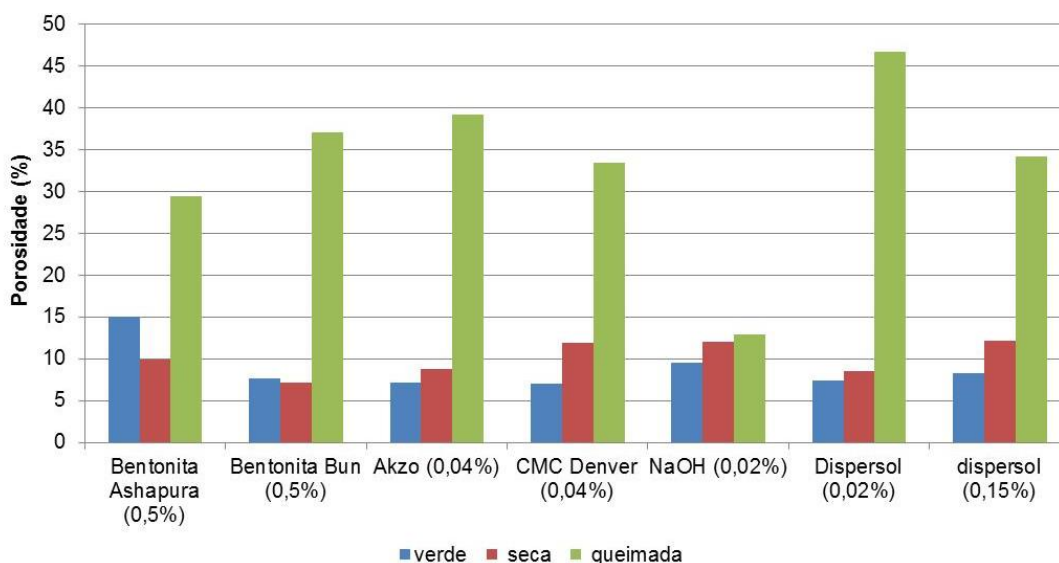
Tabela 24 – Resultados de porosidade obtidos por tomografia em pelotas verdes, secas e queimadas de minério ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas

Ensaio	Composição	Porosidade (%)		
		Verde	Seca	Queimada
1	Bentonita Ashapura (0,5%)	15,06	9,88	29,41
2	Bentonita Bun (0,5%)	7,64	7,17	37,00
3	Peridur® (0,04%)	7,11	8,72	39,20
4	CMC Denver (0,04%)	7,01	11,91	33,45
5	NaOH (0,02%)	9,57	11,97	12,85
6	Dispersol® (0,02%)	7,41	8,47	46,73
7	Dispersol® (0,15%)	8,22	12,17	34,13

Fonte: elaborada pelo autor

A **Figura 41** apresenta o comportamento da porosidade das pelotas em função da etapa no processo de pelotização obtidos por tomografia.

Figura 41 – Porosidade das pelotas verdes, secas e queimadas de minério ferro Vale, contendo diferentes aglomerantes e dispersantes nas concentrações indicadas. Medidas efetuadas pela técnica de tomografia



Fonte: elaborada pelo autor

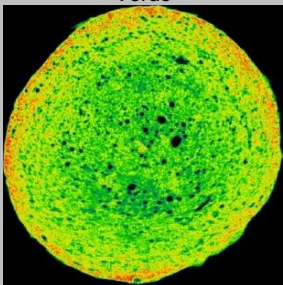
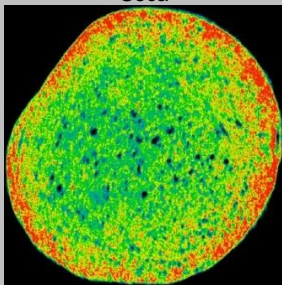
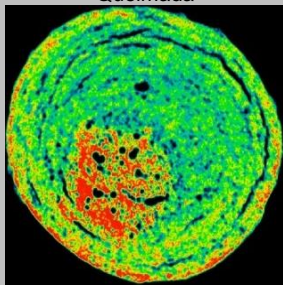
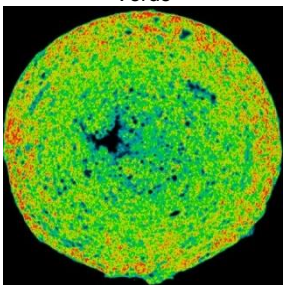
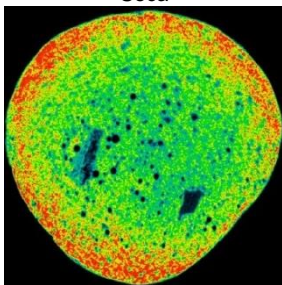
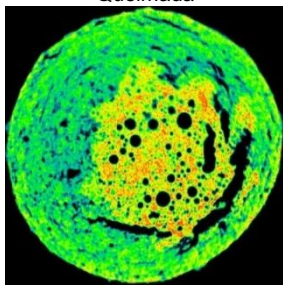
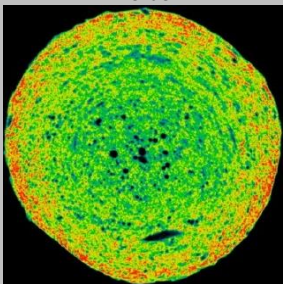
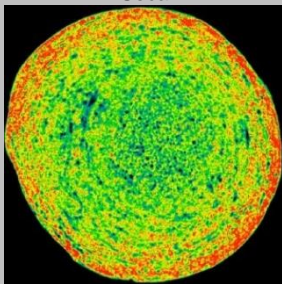
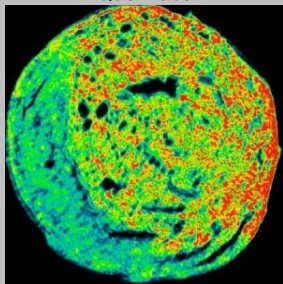
Observa-se na Figura 41 que a porosidade tem comportamento variado de acordo com o tipo de aglomerante utilizado. No caso dos aglomerantes orgânicos e os dispersantes, observa-se uma tendência de aumento da porosidade de acordo com as fases da vida da pelota. Essa mesma tendência não é observada quando do uso de bentonita como aglomerante. Neste caso, o valor de menor porosidade é obtido pela pelota seca, seguida pela pelota verde e queimada.

A faixa de valores obtidos de porosidade em cada fase da vida das pelotas confeccionadas com bentonita, aglomerantes orgânicos e dispersantes variou de:

- ✓ verde: 7 a 15%;
- ✓ seca: 7 a 12%;
- ✓ queimada: 13 a 47%.

O **Quadro 3** apresenta a comparação dos valores de porosidade obtidos pelo porosímetro automático com as porosidades obtidas pelo tomógrafo. O **Quadro 3** traz também imagens geradas pela tomografia, representando uma seção da região central de cada uma das pelotas avaliadas.

Quadro 3 – Valores de porosidade de pelotas verdes, secas e queimadas de minério de ferro Vale contendo diferentes concentrações de aglomerantes e dispersantes obtidos pela técnica do porosímetro automático e pela técnica de tomografia (continua)

Ensaio	Composição	Porosidade (%)		
		Verde	Seca	Queimada
01	Minério de ferro + 0,5% Bentonita Ashapura	 26,32 / 15,06	 38,76 / 9,88	 35,80 / 29,41
03	Minério de ferro + 0,04% Orgânico Vale (Peridur®)	 27,27 / 7,64	 52,62 / 7,17	 39,56 / 37,00
4	Minério de ferro + 0,04% CMC Denver	 27,18 / 7,11	 43,59 / 8,72	 35,88 / 39,20

Quadro 3 – Valores de porosidade de pelotas verdes, secas e queimadas de minério de ferro Vale contendo diferentes concentrações de aglomerantes e dispersantes obtidos pela técnica do porosímetro automático e pela técnica de tomografia (conclusão)

Ensaio	Composição	Porosidade (%)		
		Verde	Seca	Queimada
05	Minério de ferro + 0,02% NaOH			
		27,93 / 7,01	50,92 / 11,91	37,29 / 33,45
06	Minério de ferro + 0,02% Dispersol®			
		22,48 / 9,57	51,64 / 11,97	34,74 / 12,85
07	Minério de ferro + 0,15% Dispersol®			
		24,45 / 7,41	31,75 / 8,47	30,17 / 46,73
08	Minério de ferro + 0,02% Carbonato de sódio			
		27,23 / 8,22	38,34 / 12,17	34,33 / 34,13

← valores de densidade menores

 valores de densidade maiores →

Fonte: elaborada pelo autor

Nas imagens observa-se uma variação de cores dependente da variação de densidade dentro da pelota. Os valores de densidade seguem ordem crescente conforme as cores azul, verde, amarelo e vermelho. Os tons azulados representam valores de densidade menores enquanto que os tons de vermelho representam valores de densidade maiores. Os tons de verde e amarelo representam valores de densidade intermediários. A cor preta representa os vazios, podendo ser interpretados como poros.

De acordo com o **Quadro 3**, os valores determinados pela técnica de tomografia não são próximos dos obtidos pelo porosímetro, no caso das pelotas verdes e secas. No caso da pelota verde, por exemplo, o máximo valor obtido pelo porosímetro foi de 33% contra 15% obtido pelo tomógrafo. Em relação às pelotas queimadas, os valores são mais próximos, no entanto, a diferença exige maiores estudos para que a tomografia possa ser uma alternativa para medição de porosidade das pelotas, bem como que se estabeleça uma curva de calibração que permita correlacionar os dois métodos e eventualmente outros. Além disso, no caso do tomógrafo utilizado neste estudo, a resolução do equipamento impede que poros menores que 5 μm sejam detectados.

É importante registrar que, por meio das imagens obtidas, a tomografia de raios-X demonstra potencial aplicabilidade para o estudo da identificação de possíveis falhas relativas à porosidade, as quais implicariam na resistência à compressão das pelotas. Neste tipo de análise seria possível estabelecer o efeito de possíveis macroporos que poderiam estar afetando a qualidade da pelota.

A aplicação da tomografia para este fim, bem como, a análise da densidade das pelotas por meio de diferentes cores, as quais não foram contempladas neste trabalho, pode ser uma ferramenta bastante útil para avaliação mais detalhada das características das pelotas e deve ser objeto de trabalhos futuros.

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho objetivou contribuir para o melhor entendimento da influência dos agentes coloidisantes no processo de pelotização de concentrado de minério de ferro, visando o entendimento da ação destes agentes nos mecanismos de aglomeração das pelotas. Para isto, realizaram-se comparações com o efeito dos aglomerantes bentonita e Peridur® (Akzo). Os resultados permitiram concluir que:

- o aglomerante orgânico Peridur® atua sobre a superfície das partículas grosseiras do minério de ferro, removendo as partículas finas presentes nas várias faixas granulométricas e aglomerando-as na faixa entre 26 e 4 μm , diminuindo o grau de dispersão e aumentando a viscosidade da mistura. Tal ação é tão mais forte quanto maior a presença de conteúdo <4 μm liberados na mistura;
- a implicação da ação deste aglomerante sobre a resistência à compressão das pelotas, para os minérios estudados, pode não estar relacionada com o conteúdo de finos, mas sim com a interação partícula-aglomerante;
- o grau de interação partícula-aglomerante depende das características do minério empregado que, no caso dos minérios estudados, está associada à quantidade de grupos OH existentes na estrutura do minério. No caso avaliado, a interação partícula-aglomerante possibilitou a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos OH da superfície do minério e os grupos COO- simétricos do aglomerante.
- os dispersantes, embora promovam a remoção das partículas finas presentes na superfície das grosseiras, diferentemente do aglomerante orgânico Peridur®, têm forte atuação sobre os finos menores que 1 μm (coloides), aumentando o grau de dispersão e diminuindo a viscosidade da mistura.
- o ganho de resistência à compressão das pelotas no caso do emprego de dispersantes pode ser atribuído ao incremento do conteúdo de material coloidal na mistura, o qual amplia a ação das forças inter-partículas,

principalmente a de Van der Waals, que é particularmente significativa quando as partículas são coloidais, ou seja, inferiores a 1 μm .

- o comportamento da porosidade das pelotas avaliados por meio do emprego do porosímetro automático mostrou que as pelotas verdes apresentam valores de porosidade reduzidos que aumentam com a etapa de secagem e é novamente reduzido após a etapa de queima, mantendo, no entanto, um valor ainda superior ao da pelota verde;
- a porosidade das pelotas verdes e secas não estão correlacionadas com as suas características de resistência à compressão;
- nota-se uma relação da porosidade das pelotas verdes com o conteúdo de finos <26 e 4 μm . Principalmente no caso dos dispersantes, essa ação é mais evidenciada, sendo menor porcentagem de porosidade quanto maior a presença do conteúdo de finos nestas faixas;
- observa-se o efeito da porosidade das pelotas queimadas no valor de resistência à compressão das mesmas. Embora não esteja estabelecido um comportamento que relacione a resistência à compressão na faixa de 30 a 40%, é possível observar essa relação nas pelotas mais porosas em que quanto maior a porosidade menor a resistência à compressão;
- os valores de porosidade obtidos pela técnica de tomografia não são comparáveis aos obtidos pela técnica de porosimetria no caso das pelotas verdes e secas. Em relação às pelotas queimadas, os valores de ambas as técnicas são mais próximos, no entanto, a diferença observada exige estudos mais profundos para que a tomografia possa ser considerada uma alternativa confiável para medição de porosidade das pelotas;
- verifica-se, por meio das imagens obtidas, que a tomografia de raios-X demonstra potencial de aplicabilidade para identificação de uma não homogeneidade de distribuição de poros, a qual pode implicar na alteração da resistência à compressão das pelotas. A aplicação da tomografia para este fim, bem como, para análise da variação da densidade no interior das pelotas, indicadas por variação de cores das imagens, podem ser objeto de trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- ABRO, M.I.; PATHAN, A.G.; ANDREAS, B.; MALLAH, A.H. Effects of various parameters on the dispersion of ultra fine iron ore slurry. Part-1. **Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry**, v. 10, n. 1/ 2, p. 34-38, 2009.
- AHEMEN, I.; MELUDU, O.; ODOH, E. Effect of sodium carboxymethyl cellulose concentration on the photophysical properties of zinc sulfide nanoparticles. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 3, n. 4, p.1228-1245, 2013.
- ARAÚJO, L. A. **Siderurgia**. São Paulo: FDT, 1967. 483 p.
- BALL, D.F.; DARTNELL, J.; DAVIDSON, J.; GRIEVE, A.; WILD, R. **Agglomeration of iron ores**. London: Heineman Educ., 1973. 388 p.
- BATTERHAM, R.J. Modeling the development of strength in pellets. **Metallurgical Transactions B: process metallurgy**, v. 17, n. 3, p. 479-486, Sept.1986.
- BOGER, D.V. Rheology and the minerals Industry. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: an international journal**, v. 20, p. 1-25, 2010.
- BOHOLOMETZ, P.M. Industrialização dos finos de minério de ferro: pelletização. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 18., 1963, Belo Horizonte, MG. **Anais**. São Paulo: ABM, 1963. p. 729-753.
- BULATOVIC, S.M. Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: a review. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 4, p. 341-354, 1999.
- CAMPOS, A.R.; FONSECA, V.O. Pelotização. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. (Ed.). **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Capítulo 16, parte II, p. 705-750.
- CASSOLA, M.S.; CHAVES, A.P. Effect of the addition of organic binders on the behavior of iron ore pellets. **KONA: powder and Particle**, Osaka, n. 16, p. 136-142, 1998.
- CHAVES, A.P. Recycling of limestone quarry fines via pelletization. In: CONGRESSO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MINAS, 2., 1993, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP/Dipartimento di Ingegneria Mineraria, 1993. v. 2, p. 881-898.
- CHAVES, A.P. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Signus Editora, 1996. V1.
- CHIZHIKOVA, V.M.; VAINSCHEIN, R.M. Composition of iron-ore pellets with different types of additives. **Metallurgist**, v. 47, n. 9-10, 2003.
- CHRISTO, T. Mineração - bola da vez. **Metalurgia e Materiais**, São Paulo, n. 552, p. 23-25, 2005.
- COSTA, R.V.P. **Otimização da resistência à compressão de pelotas de minério de ferro para redução direta pela aplicação de projeto robusto**. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- EISELE, T.C., KAWATRA, S.K. A review of binders in iron ore pelletization. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 24, n. 1, p. 1-90, Jan./Mar. 2003.

ENNIS, B.J.; LITSTER, J.D. Particle size enlargement. In: PERRY, R.H.; GREEN, D.W. (Ed.). **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997. p. 20/56–20/89.

FARMER, V.C. (Ed.). The infrared spectra of minerals. London: Mineralogical Society, 1974. (Mineralogical Society Monograph, 4).

FERREIRA, E.E.; BRANDÃO, P.R.G.; KLEIN, B.; PERES, A.E.C. Reologia de suspensões minerais: uma revisão. **REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 58, n. 1, p. 83-87, 2005.

FONSECA, V.O. **Envelhecimento de pelotas de minério de ferro com diferentes basicidades e teores de MgO**. 2003. 253f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2003.

FUERSTENAU, D.W.; KAPUR, P.C.; VELAMAKANNI, B.V. A multi-torque model for the effects of dispersants and slurry viscosity on ball milling. **International Journal of Mineral Processing**, v. 28, p. 81-98, 1990.

FUERSTENAU, D.W.; VENKATARAMAN, K.S.; VELAMAKANNI, B.V. Effect of chemical additives on the dynamics of grinding media in wet ball mill grinding. **International Journal of Mineral Processing**, v. 15, p. 251-267, 1985.

GOETZMAN, H.E.; BLEIFUSS, R.L.; ENGESSER, J. **Investigation of carboxymethylcellulose binders for taconite pelletizing**. Littleton: SME, 1988. 44 p. (Preprint - Society of Mining Engineers of AIME). Apresentado originalmente em Conferencia da SME, realizado em Luxembourg, 2-3 Oct. 1986.

GOTIC, M.; MUSIC, S. Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834-836, p. 445-453, May 2007.

HAAS, L.A.; ALDINGER, J.A.; ZAHL, R.K. **Effectiveness of organic binders for iron ore pelletization**. Pittsburgh, PA: U.S. Department of the Interior. Bureau of Mines, 1989. (Report of Investigations, RI 9230).

HAN, G.; JIANG, T.; LI, G.; HUANG, Y.; ZHANG, Y. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 134, n. 1, p. 010901/1-010901/5, 2012.

HARTLEY, P.A.; PARFITT, G.D.; POLLACK, L.B. The role of the Van Der Waals force in the agglomeration of powders containing submicron particles. **Powder Technology**, v. 42, p. 35-46, 1985.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. **Powder Technology**, v. 147, p. 94-112, 2004.

HOLLEY, C. A. Agglomeration: the state of the art. In: SOMASUNDARAN, P. (Ed.). **Fine particles processing: proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing**, 24-28 Feb. 1980, Las Vegas, NY. New York: SME of AIME, 1980. v. 2, chap. 72, p. 1421-1441.

HUANG, C.K.; KERR, P.F. Infrared study of the carbonate minerals. **The American Mineralogist**, v. 45, p. 311-324, 1960.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Ferro. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. 6. ed. Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>>. Acesso em: out. 2012.

IVESON, S.M.; LITSTER, J.D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B.J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation process: a review. **Powder Technology**, v. 117, p. 3-39, 2001.

JESUS, C.A.G. Ferro. **Sumário Mineral**, Brasília, v. 31, 2011. Disponível em: <http://www.ibgm.com.br/admin/_upload/biblioteca/documento/477-DNPM-Estatisticasminerais2011.pdf>. Acesso em: out. 2012.

JONES, F.; FARROW, J.B.; BRONSWIJK, W. An infrared study of a polyacrylate flocculant adsorbed on hematite. **Langmuir**, v. 14, p. 6512-6517, 1998.

KAPUR, P.C.; HEALY, T.W.; SCALES, P.J.; BOGER, D.V.; WILSON, D. Role of dispersants in kinetics and energetics of stirred ball mill grinding. **International Journal of Mineral Processing**, v. 47, p. 141-152, 1996.

KATER, T.; STEEGHS, H.R.G. Organic binders for iron ore pelletization. In: ANNUAL MEETING OF THE MINNESOTA SECTION, 57th.; ANNUAL MINING SYMPOSIUM, 45TH., 1984, Duluth, MN. **Proceedings**. Littleton: AIME, 1984. p. 13/1-13/29.

KAWATRA, S.K.; EISELE, T.C. Rheological effects in grinding circuits. **International Journal of Mineral Processing**, v. 22, p. 251-259, 1988.

KLIMPEL, R.R. Influence of material breakage properties and associated slurry rheology on breakage rates in wet grinding of coal and ores in tumbling media mills. In: JONES, M.J.; OBLATT, R. (Ed.). **Reagents in the minerals industry**. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1984. p. 265-270.

KLIMPEL, R.R. The selection of wet grinding chemical additives based on slurry rheology control. **Powder Technology**, v. 105, p. 430-435, 1999.

KOGEL, J.E.; TRIVERDI, N.C.; BARKER, J.M.; KRUKOWSKI, S. **Industrial minerals & rocks: commodities, markets and uses**. 7th. Littleton: SME, 2006. 1548 p.

LEE, H.; YAMAOKA, S.; MURAYAMA, N.; SHIBATA, J. Dispersion of Fe₃O₄ suspensions using sodium dodecylbenzene sulphonate as dispersant. **Materials Letters**, v. 61, p. 3974-3977, 2007.

LIMA, J.R.B. **Estudo da carboxi-metil-celulose como aglomerante para pelotização**. 1991. 145 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade São Paulo, São Paulo, 1991.

LIMA, J.R.B.; CHAVES, A.P. Study of properties in agglomeration process. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 18th, 1993, Sydney. **Selected papers**. Parkville: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1993. v. 5, p. 1395-1402.

LIRA FILHO, D.P. **Perfil analítico da bentonita**. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1973. (Boletim, n. 4)

MAHIUDDIN, S.; BONDYOPADHYAY, S.; BARUAH, J.N. A study on the beneficiation of indian iron-ore fines and slime using chemical additives. **International Journal of Mineral Processing**, v. 26, p. 285-296, 1989.

MANNA, M.; SASMAL, S., BANERJEE, P.K., SENGUPTA, D.K. Effect of mineral geology, mineral size and settling time on selective dispersion and separation process for recovering iron value from iron ultra fines. **Powder Technology**, v. 211, p. 60-64, 2011.

MANTOVANI, M.C. **Comportamento a frio e a quente de pelotas auto-redutoras de resíduo de aciaria elétrica**. 1996. 143 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade São Paulo, São Paulo, 1996.

MARTINOVIC, T.I.; PAQUET, G.; WISON, J.M.D. A laboratory and pilot plant investigation of the performance of various organic binders in the pelletizing of Carol concentrate. Littleton: **Society of Mining Engineers**, 1989. 9 p. (Preprint Series, n. 89-19).

MENDES, M.M.A. Notícias sobre o processo de pelotização de minério de ferro. **Boletim da Associação Brasileira de Metais**, v. 17, n. 66, p. 863-880, set. 1961.

MENDONÇA, C.F.; MOURÃO, J.M.; FREITAS, G.G.; STEGMILLER, L.; PEREIRA, J.R. Aglomerantes para pelotização de minério de ferro. **CVRD Revista**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 19, p. 21-48, mar. 1985.

MEWIS, J.; SPAULL, A.J.B. Rheology of concentrated dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 6, p. 173-200, 1976.

MOODY, G. The use of polyacrylamides in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 3, n. 3-5, p. 479-492, 1992.

MORAES, S.L. **Comparação de desempenho de aglomerante orgânico em relação à bentonita na operação de pelotização de concentrados de minério de ferro brasileiros de diversas procedências**. 2004. 80 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade São Paulo, São Paulo, 2004.

MORAES, S.L.; CASSOLA, M.S. Microstructure of iron ore pellets: organic and inorganic binders. In: INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING, 3rd; INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON IRON ORE, 2nd, 2008, Sept. 22-26th, São Luis, MA, Brasil. **[Proceedings]**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008. p. 464-471.

MORAIS, E.C.; CORREA, G.G.; BRAMBILLA, R.; RADTKE, C.; BAIBICH, I.F.; SANTOS, J.H.Z. The interaction of encapsulated pharmaceutical drugs with a silica matrix. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, n. 1, p. 422-429, Mar. 2013.

MOURÃO, J.M.; FREITAS, G.G.; GARIGLIO, E.; KLEIN, M.S. Influência da gênese dos minérios de ferro na etapa de formação de pelotas cruas no processo de pelotização. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO: Caracterização, Beneficiamento e Pelotização, 1., Ouro Preto, 1996. **Anais**. Ouro Preto: ABM, 1996. p. 75-94.

MOURÃO, J.M. **Estudo prospectivo do setor siderúrgico: NT minério de ferro e pelotas: situação atual e tendências 2025**. São Paulo: ABM, 2008.

NSIB, F.; AYED, N.; CHEVALIER, Y. Dispersion of hematite suspensions with sodium polymetracrylate dispersants in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 286, p. 17-26, 2006.

PEARSE, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 139-149, 2005.

PENHA F.B.; SPIER, V.C.; DEBACHER N.A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 612-615, 2001.

PERMIEN, T.; LAGALY, G. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds v. bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 2, p. 229-236, 1995.

PIETSCH, W. **Agglomeration process**: phenomena, technologies, equipment. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 622 p.

PITCHAI, N.; NAYAK, U.B.; LAHIRI, A.K. The influence of chemical additives on surface charge and hardness of hematite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 31, p. 131-144, 1991.

PORTO, J.P.P.; ARANHA, I.B. Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2002, Rio de Janeiro. [**Anais**]. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. (Série Anais, v. 10). Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/html/serie_anais_X_jic_2002.html>. Acesso em: Dez. 2003.

POSSA, M.V. Reologia no tratamento de minérios. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. (Ed.). **Tratamento de minérios**. 4ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. Cap. 13, p. 535-570.

POSSA, M.V.; LIMA, J.R.B. **Comportamento reológico de polpas de minério**. Rio de Janeiro: CETEM, 2000. 37 p. (Série Tecnologia Mineral, n.77).

POTAPOVA, E. **Adsorption of surfactants and polymers on iron oxides**: implications for flotation and agglomeration of iron ore. 2011. 144f. Thesis (Doctor of Philosophy) – Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, Division of Sustainable Process Engineering. Lulea University of Technology, Luleå, 2011.

QIU, G.; JIANG, T.; LI, H.; WANG, D. Functions and molecular structure of organic binders for iron ore pelletization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 224, p. 11-22, 2003.

RAN, Q.; SOMASUNDARAM, P.; MIAO, C.; LIU, J.; WU, S.; SHEN, J. Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 624-633, 2009.

RIPKE, S.J. **Advances in iron ore pelletization by understanding bonding and strengthening mechanisms**. 2002. 186. Tese (Doutorado) - Michigan Technological University, Houghton, MI, 2002.

RUMPF, H. The strenght of granules and agglomerates. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGGLOMERATION, 1961, Philadelphia. **Agglomeration**: proceedings. New York: Interscience, 1962. p. 379-418.

RUZENE, D.S.; GONÇALVES, A.R.; TEIXEIRA, J.A.; AMORIM, M.T.P. Carboxymethylcellulose obtained by ethanol/water organosolv process under acid conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136-140, p. 573-582, 2007.

SASTRY, K.V.S.; FUERSTENAU, D.W. Mechanism of agglomerate growth in green pelletization. **Powder Technology**, v. 7, p. 97-105, 1972.

SCHMITT, J., inventor; Peridur® Nobel nv, assignee. Binder composition and process for agglomerating particulate material. United States patent US 006071325A. 2000 Jun 6.

SHAW, D.J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4th. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

SHI, F.N.; NAPIER-MUNN, T.J. Effects of slurry rheology on industrial grinding performance. **International Journal of Mineral Processing**, v. 65, p. 125-140, 2002.

SILVA, C.E.A. Estudo dos fatores que influenciam a formação e a qualidade de pelotas de minério de ferro hematíticos. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, 13., 2003, Ouro Preto, MG. **Anais**. Ouro Preto: ABM, 2003. p. 554-563. 1 CD-ROM.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DA EXTRAÇÃO DE FERRO E METAIS BÁSICOS. **Relatório anual 2012**: minério de ferro. Brasília, 2013.

SIVAMOCHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing: a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 28, p. 247-288, 1990.

SOMASUNDARAM, P.; CLEVERDON, J. A study of polymer/surfactant interaction at the mineral/solution interface. **Colloids and Surfaces**, v. 13, p. 73-85, 1985.

SOUZA, R.P.; MENDONÇA, C.F.; KATER, T. Production of acid iron ore pellet for direct reduction using an organic binder. **Mining Engineering**, v. 36, n. 10, p. 1437-1441, 1984.

STONE, R.L. Relation between the zeta potential of bentonite and the strength of unfired pellets. **Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME**, v. 238, n. 3, p. 284-292, 1967.

TUCK, C.A.; VIRTA, R.L. Iron ore. 2011 **Minerals Yearbook**, USGS, 2013. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_ore/myb1-2011-feore.pdf> .Acesso em: mai. 2014.

VAHDATIKHAKI; J.; KASHIWAYA, Y.; ISHII, K. Effects of porosity and the amount of slag-forming oxides on the rate of heating-up reduction of self-fluxed pellet. **Hokkaido Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku**, v. 162, p. 273-281, 1992.

VIEIRA, M.G. **Efeitos da reologia de polpa e avaliação de dispersantes como aditivos de moagem na remoagem de um concentrado de minério de ferro**. 2011. 151 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

WANG, Y.M.; FORSSBERG, E. International overview and outlook on comminution technology. Föreningen Mineralteknik / **Swedish Mineral Processing Research Association**, p. 4-52, 2003.

WYNNYCKYJ, J.R.; FAHIDY, T.Z. Solid state in the induration of iron ore pellet. **Metalurgical Transactions**, v. 5, p. 991-999, 1974.

YANG, Y.H.; STANDISH, N. Fundamental mechanisms of pore formation in iron ore sinter and pellets. **ISIJ International**, v. 31, n. 5, p. 468-477, 1991.

ZHANG, Y.; HAN, G.; JIANG, T.; HUANG, Y.; LI, G.; GUO, Y.; YANG, Y. Structure characteristics and adhesive property of humic substances extracted with different methods. **Journal of Central South University of Technology**, v. 18, n. 4, p. 1041-1046, 2011.

APÊNDICE A – Análise granulométrica do minério Vale com aglomerantes/dispersantes - % retida simples (continua)

Diâmetro (µm)	Ensaio 0	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03	Ensaio 04	Ensaio 05	Ensaio 06	Ensaio 07	Ensaio 08	Ensaio 09	Ensaio 10
	Minério de ferro (100%)	Bentonita Ashapura (0,5%)	Bentonita Bun (0,5%)	Peridur® (0,04%)	CMC Denver (0,04%)	NaOH (0,02%)	Dispersol® (0,02%)	Dispersol® (0,15%)	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	TPP (0,15%)
356,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
324,4	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0
295,5	0	0	0	0	0,006	0	0	0	0	0	0
269,2	0	0	0	0	0,033	0	0	0	0	0	0
245,2	0	0,002	0	0	0,099	0	0	0	0	0	0
223,4	0	0,011	0,001	0	0,213	0	0	0	0	0	0
203,5	0	0,033	0,015	0	0,367	0	0	0	0	0,001	0
185,4	0,003	0,071	0,106	0,005	0,523	0,002	0	0	0	0,014	0
168,9	0,023	0,133	0,37	0,023	0,647	0,013	0,002	0	0	0,063	0
153,8	0,098	0,24	0,72	0,05	0,703	0,044	0,017	0	0	0,157	0
140,1	0,26	0,393	0,97	0,07	0,71	0,087	0,068	0,002	0,004	0,28	0
127,7	0,49	0,58	0,98	0,067	0,693	0,123	0,18	0,01	0,059	0,383	0,001
116,3	0,76	0,767	0,823	0,057	0,72	0,147	0,337	0,031	0,307	0,473	0,008
105,9	1,03	0,93	0,663	0,055	0,817	0,171	0,493	0,071	0,807	0,55	0,048
96,5	1,3	1,057	0,603	0,099	1,017	0,232	0,61	0,133	1,423	0,643	0,16
87,9	1,573	1,183	0,71	0,24	1,31	0,387	0,7	0,22	1,957	0,763	0,34
80,07	1,89	1,37	0,987	0,503	1,673	0,637	0,783	0,31	2,393	0,94	0,53
72,94	2,27	1,657	1,383	0,833	2,067	0,933	0,877	0,383	2,76	1,183	0,673
66,45	2,723	2,07	1,833	1,177	2,47	1,21	1,003	0,417	3,1	1,503	0,787
60,53	3,22	2,587	2,277	1,51	2,873	1,473	1,173	0,427	3,46	1,887	0,91

**APÊNDICE A – Análise granulométrica do minério Vale com aglomerantes/dispersantes - % retida simples
(continuação)**

Diâmetro (μm)	Ensaio 0	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03	Ensaio 04	Ensaio 05	Ensaio 06	Ensaio 07	Ensaio 08	Ensaio 09	Ensaio 10
	Minério de ferro (100%)	Bentonita Ashapura (0,5%)	Bentonita Bun (0,5%)	Peridur® (0,04%)	CMC Denver (0,04%)	NaOH (0,02%)	Dispersol® (0,02%)	Dispersol® (0,15%)	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	TPP (0,15%)
55,14	3,717	3,147	2,7	1,84	3,287	1,743	1,38	0,433	3,867	2,333	1,087
50,23	4,163	3,67	3,097	2,197	3,723	2,073	1,633	0,477	4,293	2,803	1,367
45,76	4,517	4,087	3,437	2,583	4,163	2,47	1,93	0,583	4,69	3,25	1,743
41,68	4,74	4,35	3,697	2,983	4,563	2,91	2,257	0,757	4,963	3,627	2,177
37,97	4,82	4,437	3,833	3,35	4,86	3,323	2,567	0,967	5,057	3,893	2,583
34,59	4,76	4,357	3,847	3,65	5,007	3,623	2,84	1,17	4,943	4,023	2,877
31,51	4,59	4,15	3,733	3,863	4,96	3,75	3,033	1,33	4,65	4,04	3,02
28,7	4,34	3,88	3,55	4,013	4,737	3,723	3,17	1,477	4,247	4	3,027
26,15	4,057	3,6	3,363	4,147	4,4	3,6	3,28	1,67	3,82	3,953	2,99
23,82	3,78	3,38	3,22	4,303	4,013	3,487	3,407	1,983	3,443	3,957	2,997
21,7	3,523	3,227	3,133	4,497	3,647	3,437	3,57	2,453	3,14	4,02	3,093
19,76	3,293	3,117	3,093	4,703	3,317	3,45	3,77	3,043	2,917	4,12	3,25
18	3,06	3,023	3,05	4,857	3,037	3,483	3,883	3,63	2,73	4,21	3,403
16,4	2,823	2,897	2,977	4,91	2,78	3,47	3,903	4,067	2,55	4,23	3,46
14,94	2,567	2,723	2,847	4,827	2,54	3,367	3,78	4,267	2,357	4,167	3,373
13,61	2,31	2,513	2,68	4,62	2,31	3,177	3,543	4,24	2,153	4,007	3,173
12,4	2,073	2,303	2,51	4,327	2,097	2,947	3,253	4,06	1,96	3,783	2,92
11,29	1,863	2,1	2,35	3,977	1,917	2,717	2,96	3,827	1,787	3,51	2,693
10,29	1,673	1,92	2,21	3,603	1,753	2,517	2,71	3,6	1,63	3,21	2,517
9,371	1,51	1,77	2,083	3,213	1,603	2,343	2,503	3,397	1,493	2,887	2,387

**APÊNDICE A – Análise granulométrica do minério Vale com aglomerantes/dispersantes - % retida simples
(continuação)**

Diâmetro (μm)	Ensaio 0	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03	Ensaio 04	Ensaio 05	Ensaio 06	Ensaio 07	Ensaio 08	Ensaio 09	Ensaio 10
	Minério de ferro (100%)	Bentonita Ashapura (0,5%)	Bentonita Bun (0,5%)	Peridur® (0,04%)	CMC Denver (0,04%)	NaOH (0,02%)	Dispersol® (0,02%)	Dispersol® (0,15%)	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	TPP (0,15%)
8,537	1,373	1,633	1,973	2,833	1,467	2,19	2,323	3,213	1,37	2,567	2,287
7,776	1,25	1,52	1,873	2,47	1,34	2,06	2,173	3,043	1,263	2,257	2,203
7,084	1,143	1,417	1,783	2,133	1,217	1,943	2,043	2,893	1,167	1,96	2,133
6,453	1,047	1,327	1,693	1,827	1,11	1,837	1,937	2,75	1,08	1,683	2,077
5,878	0,963	1,243	1,603	1,54	1,003	1,743	1,833	2,62	1	1,423	2,027
5,355	0,887	1,167	1,52	1,28	0,9	1,657	1,743	2,49	0,927	1,19	1,967
4,878	0,81	1,093	1,423	1,05	0,803	1,567	1,643	2,353	0,853	0,977	1,887
4,444	0,737	1,017	1,33	0,847	0,713	1,473	1,533	2,2	0,783	0,787	1,783
4,048	0,67	0,943	1,227	0,677	0,627	1,377	1,42	2,033	0,717	0,62	1,67
3,687	0,6	0,867	1,123	0,527	0,547	1,283	1,303	1,863	0,653	0,477	1,543
3,359	0,553	0,797	1,02	0,407	0,473	1,19	1,183	1,693	0,59	0,357	1,407
3,06	0,497	0,723	0,913	0,313	0,407	1,09	1,067	1,527	0,533	0,267	1,267
2,787	0,447	0,657	0,817	0,237	0,347	1	0,957	1,36	0,483	0,193	1,127
2,539	0,403	0,597	0,723	0,18	0,3	0,92	0,853	1,217	0,437	0,137	1,007
2,313	0,363	0,54	0,64	0,14	0,257	0,843	0,767	1,093	0,393	0,1	0,907
2,107	0,337	0,497	0,57	0,117	0,223	0,78	0,697	1	0,36	0,079	0,83
1,919	0,31	0,46	0,51	0,105	0,197	0,727	0,647	0,937	0,337	0,069	0,783
1,748	0,297	0,433	0,46	0,101	0,18	0,687	0,61	0,897	0,317	0,068	0,76
1,593	0,28	0,417	0,423	0,106	0,167	0,66	0,597	0,887	0,297	0,074	0,77
1,451	0,27	0,403	0,397	0,113	0,163	0,643	0,597	0,903	0,29	0,084	0,8

APÊNDICE A – Análise granulométrica do minério Vale com aglomerantes/dispersantes - % retida simples (conclusão)

Diâmetro (µm)	Ensaio 0	Ensaio 01	Ensaio 02	Ensaio 03	Ensaio 04	Ensaio 05	Ensaio 06	Ensaio 07	Ensaio 08	Ensaio 09	Ensaio 10
	Minério de ferro (100%)	Bentonita Ashapura (0,5%)	Bentonita Bun (0,5%)	Peridur® (0,04%)	CMC Denver (0,04%)	NaOH (0,02%)	Dispersol® (0,02%)	Dispersol® (0,15%)	Na ₂ CO ₃ (0,02%)	Peridur® (0,04%) + NaOH (0,02%)	TPP (0,15%)
1,322	0,267	0,397	0,383	0,123	0,16	0,637	0,62	0,947	0,287	0,098	0,86
1,204	0,267	0,4	0,373	0,137	0,16	0,637	0,647	1,003	0,287	0,117	0,93
1,097	0,267	0,4	0,367	0,15	0,16	0,64	0,68	1,067	0,287	0,13	1,007
0,999	0,263	0,397	0,363	0,157	0,167	0,64	0,707	1,12	0,283	0,147	1,07
0,91	0,26	0,397	0,36	0,167	0,167	0,64	0,73	1,167	0,28	0,157	1,127
0,829	0,253	0,39	0,353	0,167	0,167	0,63	0,747	1,197	0,277	0,16	1,167
0,755	0,243	0,377	0,34	0,167	0,163	0,61	0,743	1,197	0,267	0,16	1,177
0,688	0,23	0,357	0,323	0,16	0,157	0,58	0,717	1,16	0,25	0,157	1,14
0,627	0,21	0,33	0,297	0,15	0,143	0,53	0,667	1,083	0,23	0,147	1,073
0,571	0,187	0,297	0,267	0,137	0,13	0,477	0,613	0,993	0,21	0,137	0,983
0,52	0,167	0,26	0,233	0,117	0,11	0,413	0,537	0,873	0,18	0,12	0,867
0,474	0,13	0,207	0,19	0,097	0,092	0,34	0,44	0,717	0,147	0,098	0,717
0,432	0,093	0,15	0,137	0,069	0,066	0,237	0,317	0,513	0,101	0,069	0,507
0,393	0,064	0,101	0,092	0,046	0,045	0,16	0,217	0,35	0,07	0,047	0,35
	99,957	99,94	99,954	99,997	99,981	99,909	99,923	99,794	99,964	99,975	99,8

Fonte: elaborada pelo autor