

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Efeito do dispersante silicato de sódio alcalino na aglomeração de partículas ultrafinas
de minério de ferro para o processo de sinterização em escala piloto

Autor: Thiago Pinto Silva
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro
Coorientador: Prof. Leandro Rocha Lemos

Maio/2019

Thiago Pinto Silva

Efeito do dispersante silicato de sódio alcalino na aglomeração de partículas ultrafinas de minério de ferro para o processo de sinterização em escala piloto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro
Coorientador: Prof. Leandro Rocha Lemos

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2019

S586e	<p>Silva, Thiago Pinto.</p> <p>Efeito do dispersante silicato de sódio alcalino na aglomeração de partículas de minério de ferro para o processo de sinterização em escala piloto [recurso eletrônico] / Thiago Pinto Silva. - 2019.</p> <p>1 recurso online (xv, 93 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Luiz Fernando Andrade de Castro. Coorientador: Leandro Rocha Lemos.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 91-93. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Sinterização - Teses. 3. Dispersão - Teses. I. Castro, Luiz Fernando Andrade de. II. Lemos, Leandro Rocha. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669 (043)</p>
-------	--

Dedico esse trabalho aos meus pais, Pedro José da Silva e Maria da Conceição Pinto,
à minha esposa, Ludmila,
ao meu filho, Theo,
aos meus irmãos, Bruno e Erich.

Agradecimentos

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

À Usiminas, Carlos Salaroli de Araújo e Aldo Henrique de Almeida Barbosa, por me conceder a oportunidade de iniciar o mestrado e à Vale, Rogério Carneiro e Felipe Viana Pimenta, pela oportunidade de terminá-lo.

À Beatriz Fausta Gandra, Henriquison Magela Bottrel Reis e Tsutomu Okada pelo incentivo e pelas ricas discussões que originaram o tema dessa dissertação.

Ao Aloisio Borges, Flávio de Castro Dutra, Alei Leite Alcântara Domingues, Delciane Porfiro, Valdirene Gonzaga de Resende, Wilhan Nunes da Costa, Julio Cesar Rodrigues, Gerson Evaristo, Cleyde Regina, Maximiliano Silva, Ana Calazans Gomes e Etevani Andrade Gomes pelo apoio na execução dos testes.

Aos professores do DEMET da UFOP pela sólida formação na graduação, em especial, Dr. Cláudio Batista Vieira.

Aos professores da UFMG, em especial, Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro, Dr. Leandro Rocha Lemos e Dr. Maurício Covceovich Bagatini pela troca de conhecimento. Agradeço também à minha madrinha Efigênia Neves.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Notações	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Sinterização de Minério de Ferro.....	20
3.2 Mecanismos de Aglomeração.....	25
3.3 Mecanismos de Dispersão.....	29
3.3.1 Dispersão de Calcário em Meio Aquoso.....	34
3.3.2 Aplicação de Dispersante na Sinterização.....	37
4. METODOLOGIA	40
4.1 Caracterização Química e Física das Matérias-Primas.....	42
4.2 Determinação do Grau de Dispersão do Calcário.....	43
4.3 Fabricação dos Aglomerados a Frio.....	45
4.4 Avaliação e Caracterização Microestrutural dos Aglomerados a Frio.....	49
5. RESULTADO E DISCUSSÕES.....	51
5.1 Caracterização Química e Física do Calcário para Dispersão.....	51
5.2 Dispersão do Calcário em Água.....	53
5.3 Caracterização Química e Física das Matérias-Primas para Aglomeração a Frio.....	57

5.4 Efeito da Umidade e da Polpa de Calcário na Aglomeração a Frio de Misturas à Sinterizar	60
5.4.1. Mistura grossa	60
5.4.2. Mistura fina	67
5.5 Influência de Rotas de Aglomeração a Frio no Comportamento das Misturas com Polpa de Calcário	74
6. CONCLUSÕES	89
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Comportamento da produtividade de sinterizações brasileiras.....	19
Figura 3.2 - Comportamento do teor de sílica no sinter fabricado por siderúrgicas brasileiras.....	19
Figura 3.3 - Comportamento de dois tipos de sinter feed consumidos por algumas siderúrgicas brasileiras.....	20
Figura 3.4 - Fluxograma de uma sinterização industrial de minério de ferro.....	20
Figura 3.5 - Produtos da sinterização. a) Quasepartículas. b) Bolo de sinter.	21
Figura 3.6 - Estrutura de quasepartícula.	21
Figura 3.7 - Efeito da granulometria do minério na produtividade de uma sinterização.....	22
Figura 3.8 - Corte longitudinal na máquina de sinterização contínua.....	23
Figura 3.9 - Corte transversal e perfil térmico na máquina de sinterização contínua ...	23
Figura 3.10 - Micrografia de um sinter mostrando a união de partículas de minérios de ferro (M) por uma matriz (Ma).	26
Figura 3.11 - Estágios para diferentes teores de umidade nas partículas sólidas. a) Seco. b) Adsorção de camadas. c) Pontes líquidas (estado pendular). d) Transitório (estado funicular). e) Totalmente saturado (estado capilar). f) Gotícula.....	27
Figura 3.12 - Típica relação entre a umidade e permeabilidade de um leito.....	27
Figura 3.13 - Seções de um aglomerado ou uma massa sólida de partícula. a) volume de poros preenchidos com aglomerante tipo matriz; b) volume de poros preenchidos com líquido; c) ponte líquida nos pontos de coordenação; d) força de adesão nos pontos de coordenação	29
Figura 3.14 - Representação esquemática da dupla camada elétrica	30
Figura 3.15 - Interação energética entre duas partículas.....	31
Figura 3.16 - Influência do pH e da dosagem de silicato de sódio alcalino no grau de dispersão e no potencial zeta de uma polpa com hematita	33
Figura 3.17 - Potencial zeta da calcita em função da dosagem do poliacrilato	34
Figura 3.18 - Potencial zeta de calcário em função do pH (SILVA et al., 2010).	35
Figura 3.19 - Potencial zeta em função do pH da calcita com e sem agitação	35
Figura 3.20 - Potencial zeta da calcita em função do pH. NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica.	36
Figura 3.21 - Influência de dispersantes na força coesiva em função da umidade da mistura à sinterizar	37

Figura 3.22 - Influência de dispersantes (APD, sal mineral e surfactante) no índice de granulação	38
Figura 3.23 - Influência do dispersante APD no índice de granulação.....	38
Figura 3.24 - Desenho esquemático do fenômeno de migração das micropartículas na aglomeração a frio.....	39
Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia empregada no estudo.....	41
Figura 4.2 - Aparato usado no teste de dispersão. a) Foto da montagem do sistema. b) Dimensões do tubo.	44
Figura 4.3 - Rotas tecnológicas adotadas para a homogeneização e granulação das misturas Grossa e Fina.	47
Figura 4.4 - Fluxograma do teste para determinação do índice de granulação.....	50
Figura 5.1 - Distribuição granulométrica do calcário calcítico da pelletização determinada por granulometria a laser.....	51
Figura 5.2 - Resultados gráficos do modelo BJH aplicado ao calcário. a) Isotermas de adsorção e dessorção com N ₂ a 77K. b) Distribuição dos poros. (Continuação)	53
Figura 5.3 - Efeito do teor de sólidos no grau de dispersão do calcário.....	53
Figura 5.4 - Foto evidenciando a concentração de partículas no canal de saída do aparato usado no teste de dispersão.....	54
Figura 5.5 - Efeito do pH no grau de dispersão do calcário.	55
Figura 5.6 - Relação entre o grau de dispersão e silicato de sódio em diferentes pH. (Continuação).....	56
Figura 5.7 - Relação entre o grau de dispersão e a quantidade de silicato de sódio em níveis de alcalinidade.	57
Figura 5.8 - Distribuição granulométrica do pellet feed determinada por granulometria a laser.	59
Figura 5.9 - Efeito da umidade e da polpa de calcário com dispersante na granulação da mistura Grossa, utilizando a rota A. (Continuação)	61
Figura 5.10 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa com umidade 7%, fabricada na rota A.	62
Figura 5.11 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa com umidade 8%, fabricada na rota A.	63
Figura 5.12 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados sem e com polpa de calcário na mistura Grossa, utilizando rota A.....	64
Figura 5.13 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados a partir da mistura Grossa com umidade 7% e 8%, utilizando rota A.....	65

Figura 5.14 - Proporção dos tipos de aglomerados fabricados da mistura Grossa com 7% e 8% de umidade, utilizando rota A.	66
Figura 5.15 - Proporção dos tipos de núcleos das quasepartículas oriundos da mistura Grossa sem e com polpa, com 7% e 8% de umidade, utilizando rota A.	66
Figura 5.16 - Efeito da umidade e da polpa de calcário com dispersante na granulação da mistura Fina, utilizando a rota A. (Continuação)	68
Figura 5.17 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina com umidade 7%, fabricada na rota A.	69
Figura 5.18 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina com umidade 8%, fabricada na rota A.	70
Figura 5.19 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados sem e com polpa de calcário na mistura Fina, utilizando rota A.	71
Figura 5.20 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados sem e com polpa de calcário na mistura Fina, em diferentes umidades, utilizando rota A.	72
Figura 5.21 - Proporção dos tipos de aglomerados fabricados por meio da mistura Fina sem e com polpa, com 7% e 8% de umidade e utilizando a rota A.	73
Figura 5.22 - Proporção dos tipos de núcleos das quasepartículas oriundas da mistura Fina sem e com polpa, com 7% e 8% de umidade e utilizando a rota A.	73
Figura 5.23 - Desempenho da mistura Grossa com e sem polpa nas rotas A, B e C.	75
Figura 5.24 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa fabricada na rota A.	76
Figura 5.25 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa fabricada na rota B.	77
Figura 5.26 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa fabricada na rota C.	78
Figura 5.27 - Desempenho da mistura Fina com e sem polpa nas rotas A, B e C.	79
Figura 5.28 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina fabricada na rota A.	80
Figura 5.29 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina fabricada na rota B.	81
Figura 5.30 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina fabricada na rota C.	82
Figura 5.31 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados a partir da mistura Grossa com e sem polpa, nas rotas A, B e C.	83

Figura 5.32 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados a partir da mistura Fina com e sem polpa, nas rotas A, B e C.	84
Figura 5.33 - Mistura Grossa sem polpa de calcário granulada na rota C.	86
Figura 5.34 - Mistura Grossa com polpa de calcário granulada na rota C.	87
Figura 5.35 - Proporção (% em volume) dos tipos de aglomerados da mistura Grossa fabricada na rota C.....	88
Figura 5.36 - Proporção (% em volume) dos núcleos das quasepartículas da mistura Grossa fabricada na rota C.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Classificação dos tamanhos das partículas	29
Tabela III.2 - Principais dispersantes.....	32
Tabela III.3 - Resumo comparativo das condições usadas por diversos autores para dispersar calcário.	36
Tabela III.4 - Principais indicadores da sinterização piloto das misturas com e sem dispersantes.....	39
Tabela IV.1 - Técnicas/ensaios usados na caracterização das matérias-primas.	42
Tabela IV.2 - Planejamento de experimento do teste de dispersão.	43
Tabela IV.3 - Composição química do silicato de sódio alcalino.....	44
Tabela IV.4 - Componentes das misturas Grossa e Fina, % em massa.	46
Tabela IV.5 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na granulação a frio.....	46
Tabela IV.6 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na rota A.....	47
Tabela IV.7 - Plano de testes considerando umidade e uso da polpa de calcário na rota A.	48
Tabela IV.8 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na rota B.....	48
Tabela IV.9 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na rota C.	49
Tabela V.1 - Análise química do calcário calcítico de pelotização, % em massa.	51
Tabela V.2 - Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio aplicado ao calcário.	52
Tabela V.3 - Composição química das matérias-primas, % em massa.	58
Tabela V.4 - Análise granulométrica das matérias-primas, % em massa.	58
Tabela V.5 - Parâmetros granulométricos e químicos das cargas de minérios das misturas Grossa e Fina, % em massa.	59
Tabela V.6 - Componentes das misturas Grossa e Fina, % em massa.	60

LISTA DE NOTAÇÕES

- SFCA – *Silico Ferrite of Calcium and Aluminum*
- HPS – *Hybrid Pelletized Sinter*
- MEBIOS – *Mosaic Embedding Iron Ore Sintering*
- DCE – Dupla Camada Elétrica
- DLVO – *Derjaguin Landau Verwey Overbeek*
- NTU – Unidade de Turbidez Nefelométrica.
- CMC – Carboximetilcelulose
- TPP – Tripolifosfato
- APD – *Anionic Polymer Dispersant*
- BET – *Brunauer, Emmett, Teller*
- BJH – *Barrett, Joyner, Halenda*
- PPC – Perda Por Calcinação
- RDI – *Reduction Disintegration Index*
- RI – *Reducibility Index*

RESUMO

A perspectiva das sinterizações brasileiras sobre a qualidade do *sinter feed* oriundo do quadrilátero ferrífero aponta para a piora drástica de sua composição química e física. Como solução, o uso de *pellet feed* na sinterização tem sido a alternativa adotada para elevação do teor de ferro no sinter, mas com perdas significativas na produtividade deste processo.

Diante deste cenário, alternativas que permitam a utilização de *pellet feed* sem que haja prejuízo produtivo têm sido estudadas. Entre elas, destacam-se otimizações na etapa de aglomeração a frio da sinterização, exemplificadas por estudos envolvendo aglomerantes, equipamentos (misturador intensivo horizontal e vertical, disco pelotizador, aumento do comprimento do tambor e de suas configurações, HPS, MEBIOS e granulação seletiva). De maneira ainda incipiente, colocam-se neste grupo estudos sobre a aplicação de dispersantes na sinterização.

O presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito do silicato de sódio alcalino na dispersão de partículas ultrafinas no processo de granulação a frio da sinterização, em escala piloto. Primeiramente, foi necessário investigar o efeito do pH, teor de sólidos e quantidade de dispersante na dispersão do sistema composto por calcário calcítico, água e silicato de sódio. Para isso, utilizou-se o teste de dispersão realizado em escala de bancada. Isso foi necessário para garantir que a polpa estivesse com o máximo de partículas ultrafinas do calcário calcítico dispersas pelo silicato de sódio. Em escala piloto, essa polpa substituiu a água na fabricação dos aglomerados a frio, utilizando dois tipos de misturas de minério de ferro, nomeados como Grossa (24,7% <0,15mm) e Fina (42,8% <0,15mm). Os aglomerados a frio foram produzidos em três rotas tecnológicas de aglomeração a frio. Na primeira rota, o tambor foi usado para homogeneizar e granular. Nesse momento determinou-se a umidade que proporcionou a melhor condição de granulação, prosseguindo com esse valor para as demais rotas de aglomeração. Na segunda rota, utilizou-se o misturador intensivo para homogeneizar, mantendo o tambor como granulador. Na terceira rota, o misturador intensivo foi usado para homogeneizar e granular. Para mensurar o desempenho dos aglomerados a frio produzidos com e sem polpa, determinou-se o índice de granulação que visa quantificar as partículas <0,25mm aderidas aos aglomerados. Além disso, a microestrutura desses aglomerados foi avaliada por microscopia óptica.

Os resultados do teste de dispersão evidenciaram a forte influência dos fatores investigados (pH, teor de sólidos e quantidade de silicato do sódio). A polpa com máxima

dispersão foi produzida com 1,23% de calcário calcítico, pH igual a 11 e silicato de sódio alcalino líquido (0,2mL para cada 1g de calcário calcítico). Na etapa de fabricação dos aglomerados a frio verificou-se que 8% foi a umidade que proporcionou o melhor desempenho dos aglomerados, para os dois tipos de misturas de minério. O efeito da polpa de calcário com silicato de sódio foi condicionado ao tipo da mistura e à rota tecnológica. Na rota com somente tambor, essa polpa afetou negativamente o índice de granulação, e reduziu o tamanho médio dos aglomerados, independentemente do tipo da mistura. Nas rotas com o misturador intensivo utilizando a mistura Fina (42,8% <0,15mm), a polpa também reduziu o índice de granulação e o tamanho médio dos aglomerados. Entretanto, naqueles fabricados a partir da mistura Grossa (24,7% <0,15mm) nas rotas com misturador intensivo e tambor ou com somente misturador intensivo, a polpa de calcário com silicato de sódio elevou os seus tamanhos médios e os índices de granulação.

PALAVRAS-CHAVE: dispersante; sinterização; silicato de sódio; calcário calcítico

ABSTRACT

The Brazilian sintering perspective on the quality of the sinter feeds from the 'Quadrilátero Ferrífero' indicates a drastic deterioration of its chemical and physical composition. As a solution, the use of pellet feed in the sintering has been the alternative adopted for raising the iron content in the sinter feed, but with significant losses in the productivity of this process.

Given this scenario, projects have been evaluated that allow the use of pellet feed without any productive damage. Among them, the alteration in the cold agglomeration stage, exemplified by studies involving binders, equipment (horizontal and vertical intensive mixer, pelletizing disc and drum elongation) and its configurations (HPS, MEBIOS and selective granulation). In a still incipient way, there are few studies about application of dispersants in the sintering.

The objective of this study was to evaluate the effect of alkaline sodium silicate on the dispersion of ultrafine particles in cold granulation process on a pilot scale, for the iron ore sintering process. First, it was necessary to investigate the effect of pH, solids content and amount of dispersant in the dispersion of the system composed by limestone, water and sodium silicate. For this, the dispersion test on a bench scale was used. This was necessary to ensure that the pulp had the maximum of ultrafine particles of the calcitic limestone dispersed by the sodium silicate. At the pilot scale, this pulp replaced the water in the cold agglomerates, using two types of iron ore mixtures, named Coarse Blend (24.7% <0.15mm) and Fine Blend (42.8% <0.15mm). Cold agglomerates were produced on three cold agglomeration technological routes. In the first route, the drum was used to homogenize and granulate. At that moment the moisture effect was evaluated which the value that provided the best granulation condition was proceeding to further agglomeration routes. In the second route, the intensive mixer was used to homogenize, keeping the drum as a granulator. In the third route, the intensive mixer was used to homogenize and granulate. To measure the performance of the cold agglomerates produced with and without pulp, the granulation index was determined to quantify the particles <0.25mm adhered to the agglomerates. In addition, the microstructure of these agglomerates was evaluated by light microscopy.

The results of the dispersion test evidenced the strong influence of the investigated factors (pH, solids content and amount of sodium silicate). The pulp with maximum dispersion was produced with 1.23% of calcitic limestone, pH equal to 11 and liquid alkali sodium silicate (0.2mL for each 1g of calcitic limestone). In the manufacturing stage of

the cold agglomerates it was verified that 8% was the moisture that provided the best performance of the agglomerates for the two types of sintering mixtures. The effect of the limestone pulp with sodium silicate was conditioned to the type of mixture and the technological route. In the drum route, this pulp negatively affected the granulation index and reduced the average size of the agglomerates, regardless of the mixture type. In the intensive mixer routes using the Fine blend (42.8% <0.15mm), the pulp also reduced the granulation index and the average size of the agglomerates. However, in those made from the Coarse Blend (24.7% <0.15 mm) with intensive mixer and drum or with only intensive mixer, the limestone pulp with sodium silicate improved the average size and the granulation index of cold aggregates.

KEYWORDS: dispersant; sintering; sodium silicate; limestone

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, as sinterizações de minério de ferro no Brasil vêm apresentando perda de produtividade e aumento do teor de sílica no sinter. A razão para isso é a diminuição da granulometria e a elevação do teor de sílica contida no minério de ferro (*sinter feed*), destinado a esse processo.

Diante desse contexto, siderúrgicas brasileiras se mobilizam para recuperar a perda produtiva e reduzir o teor de sílica no sinter. A maioria das mobilizações tem se concentrado na etapa de aglomeração a frio: (i) maior participação do aglomerante cal virgem; (ii) estudos por aglomerantes alternativos e (iii) alteração da rota tecnológica da aglomeração a frio. Para a redução do teor de sílica, tem-se apontado para uso do *pellet feed* na sinterização.

A busca por outros aglomerantes com melhor desempenho que a cal virgem na aglomeração a frio indica ser um caminho para reverter àquela situação. Segundo PIESTCH (2002), existe uma gama de aglomerantes com possibilidade de uso na aglomeração de minério de ferro. Contudo, a cal virgem tem sido amplamente utilizada na sinterização em razão do seu alto teor de cálcio e adequado desempenho na aglomeração a frio e a quente. Além disso, o uso da cal virgem, por substituir parcialmente o calcário, proporciona redução do consumo de combustível na sinterização, devido a calcinação do carbonato de cálcio. Portanto, aglomerantes alternativos para uso na sinterização devem apresentar melhor desempenho que a cal virgem e composição química adequada, o que reduz bastante a gama de aglomerantes para uso na sinterização.

OKADA *et al.* (2006) verificaram em escala piloto aumento de produtividade na sinterização de minério de ferro, em escala piloto, em decorrência da substituição da cal virgem por outros aglomerantes (carboximetilcelulose associado ao tripolifosfato) e dispersante (polímero aniônico não revelado pelos autores). KAWACHI e KASAMA (2009) propuseram o mecanismo da ação do dispersante na etapa de aglomeração a frio de finos de minério de ferro para sinterização. Segundo esses autores, o dispersante evita que as partículas ultrafinas $<10\mu\text{m}$ se aglomerem na superfície das partículas nucleantes das quasepartículas, migrando-as para a região periférica. Após a evaporação da água, essas partículas ultrafinas se aglomeram

formando pontes sólidas que promovem a união de partículas que não conseguem aderência às quasepartículas. Isso aumenta o tamanho médio dos aglomerados e, conseqüentemente, a permeabilidade do leito da máquina da sinterização.

O silicato de sódio tem sido aplicado como dispersante do tipo no beneficiamento de minério de ferro. Além disso, pode ser utilizado como aglomerante de partículas minerais. A adição desse agente no processo de sinterização de minério de ferro aumentará o teor de sílica e de sódio no sinter o que é totalmente indesejável, pois a adição de sílica via silicato eleva o *slag rate do alto-forno*, e o sódio promove a formação de cascão no alto-forno. Portanto, é desejável a menor utilização do silicato de sódio na sinterização.

Para que o dispersante consiga estabilizar a solução, é necessário que se tenha partículas ultrafinas ($<10\mu\text{m}$) na polpa. Para garantir a presença de partículas com esse tamanho, optou-se pelo calcário calcítico, usado em pelletização, por conter o óxido de cálcio, o qual é importante para formar fases essenciais ao sinter de alta redutibilidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar o efeito do silicato de sódio como dispersante associado ao calcário calcítico, sob a forma de polpa, na etapa de aglomeração a frio de minério de ferro, em escala piloto, visando propor condições para elevar a produtividade do processo de sinterização.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o teor de sólidos, pH e a dosagem de silicato de sódio de modo a proporcionar dispersão adequada de partículas de calcário calcítico da pelletização em forma de polpa.
- Avaliar o comportamento de misturas granulometricamente distintas, denominadas Fina e Grossa, com e sem polpa de calcário calcítico da pelletização, e em diferentes teores de umidades na aglomeração a frio, considerando a rota tecnológica com somente tambor.
- Avaliar o efeito da rota com dois misturadores intensivos e daquela com misturador intensivo associado ao tambor, no desempenho de misturas granulometricamente distintas, denominadas Fina e Grossa, com e sem polpa de calcário calcítico da pelletização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de sinterização de minério de ferro tem sido estudado em nível mundial com o foco em permitir a utilização de minérios cada vez mais finos, sem que haja perda da produtividade. O uso de *pellet feed* é uma tendência por permitir melhorar a composição química do sinter. Entretanto, o grande desafio é a sua utilização mantendo os níveis de produtividade nas sinterizações. As principais alterações estão nas rotas de preparação, nos sistemas de carregamento e de queima no processo de sinterização. É possível evidenciar nas Figuras 3.1 a 3.3 a queda da produtividade, a elevação do teor de sílica do sinter das principais sinterizações brasileiras durante um determinado período bem como a redução da fração maior que 1mm de dois tipos de *sinter feeds* consumidos em algumas dessas sinterizações.

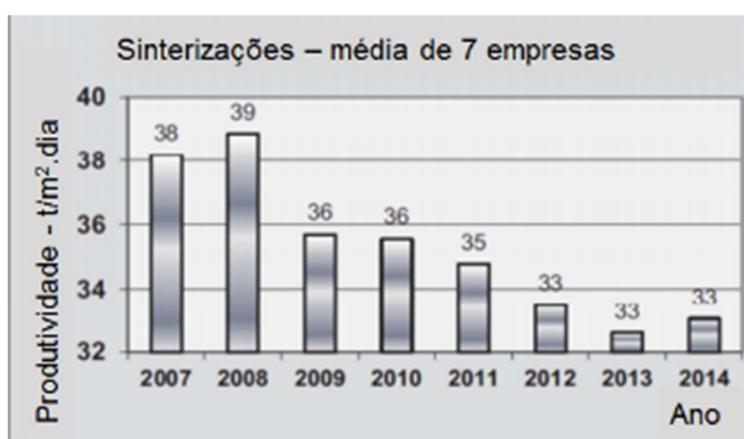


Figura 3.1 - Comportamento da produtividade de sinterizações brasileiras (OLIVEIRA *et al.*, 2015).



Figura 3.2 - Comportamento do teor de sílica no sinter fabricado por siderúrgicas brasileiras, (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

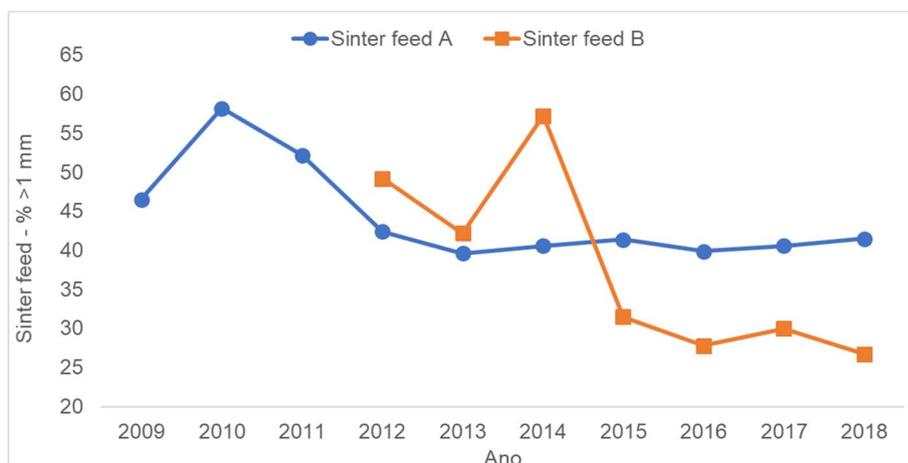


Figura 3.3 - Comportamento de dois tipos de *sinter feed* consumidos por algumas siderúrgicas brasileiras.

3.1 Sinterização de Minério de Ferro

Na siderurgia, a sinterização é um processo utilizado para aglomerar finos de minério de ferro com granulometria na faixa entre 6,35mm e 0,105mm (*sinter feed*), agentes fluxantes e resíduos siderúrgicos, visando à fabricação do sínter, que é uma carga ferrífera destinada ao alto-forno. Essas matérias-primas passam pelas etapas de aglomeração: a frio e a quente. Na Figura 3.3 é mostrado um fluxograma típico desse processo.

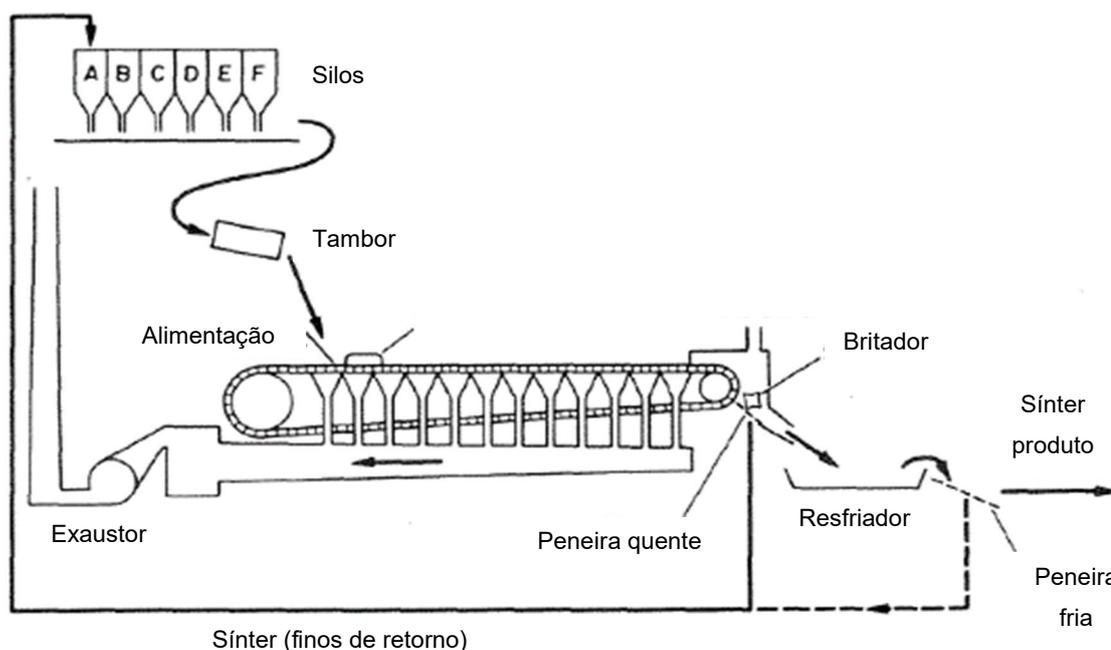


Figura 3.4 - Fluxograma de uma sinterização industrial de minério de ferro (BALL *et al.*, 1973).

Na Figura 3.4 são mostrados, de maneira esquemática, os produtos da aglomeração a frio (quasepartículas) e a quente (bolo de sínter). O sínter a ser enviado ao alto-forno passa por tratamento mecânico, adequando a sua granulometria para atender aos parâmetros físicos exigidos por esse reator.

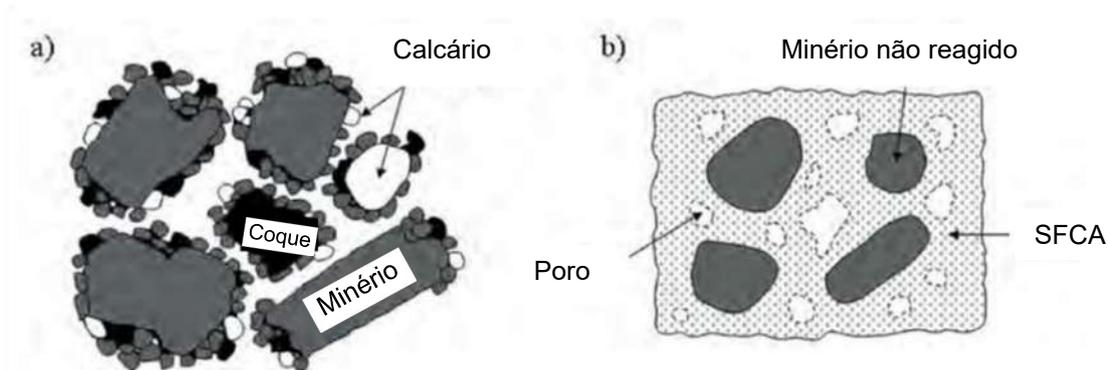


Figura 3.5 - Produtos da sinterização. a) Quasepartículas. b) Bolo de sínter. (WEBSTER *et al.*, 1973).

A aglomeração a frio na sinterização é realizada por meio da adição de ligante (usualmente cal virgem) e água ao *sinter feed* associado ao processamento de aglomeração, geralmente, no equipamento denominado tambor rotativo. Os produtos dessa etapa são agregados intitulados por quasepartículas, micropelotas e partículas não aglomeradas. Entre eles se destacam as quasepartículas, que são estruturas compostas por uma partícula nucleante aderida por partículas finas, conforme mostrado na Figura 3.5.

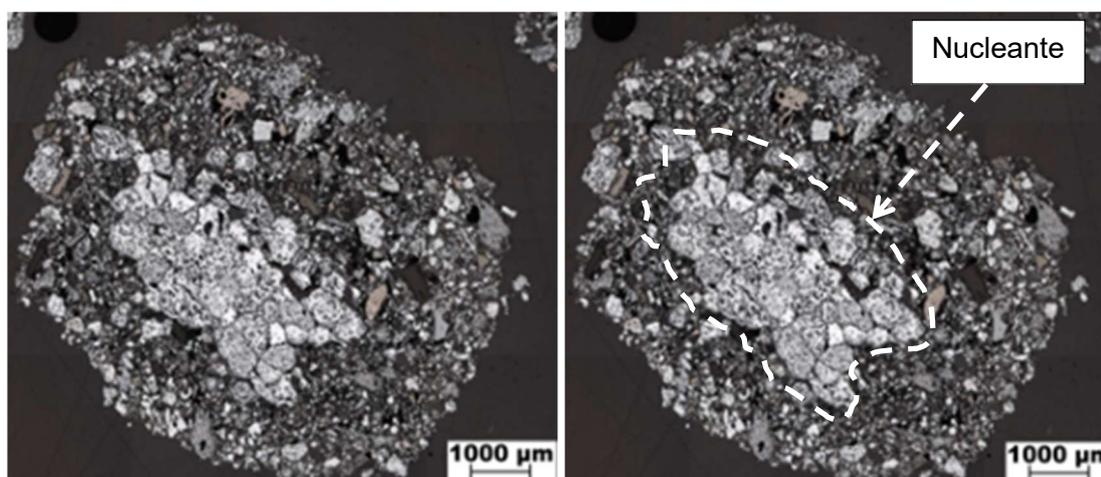


Figura 3.6 - Estrutura de quasepartícula.

Segundo ISHIKAWA *et al.* (1975), as partículas nucleantes são maiores que 0,7mm, as aderentes são menores que 0,2mm e as demais, situadas entre 0,7mm e 0,2mm, correspondem àquelas que dificilmente se comportam como nucleantes ou aderentes.

SASAKI e HIDA (1982) complementam que a proporção ideal de nucleantes é 60% e a de aderentes é 40%, tendo o mínimo possível de partículas intermediárias.

Em decorrência da diminuição da granulometria dos *sinter feeds*, o que prejudica a produtividade das sinterizações, conforme Figura 3.6, outras tecnologias são aplicadas à etapa de aglomeração a frio, além do tambor aglomerador. As principais são a granulação seletiva, o misturador intensivo, o disco pelletizador (*Hybrid Pelletized Sinter – HPS*) e *Mosaic Embedding Iron Ore Sintering* (MEBIOS).

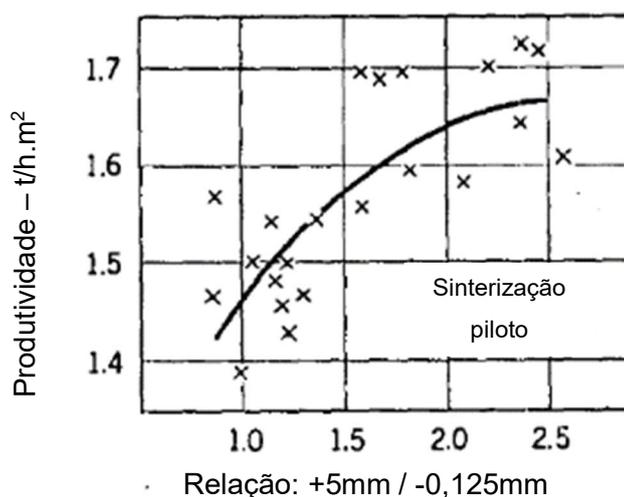


Figura 3.7 - Efeito da granulometria do minério na produtividade de uma sinterização (SASAKI e HIDA, 1982).

Cabe dizer que, das principais sinterizações no Brasil em 2019, a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), a Ternium Brasil e a Usiminas colocaram o misturador intensivo no processo de sinterização dessas referidas empresas. A Gerdau Ouro Branco e ArcelorMittal João Monlevade optaram pela tecnologia HPS. Por outro lado, ArcelorMittal Tubarão e a Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP) permanecem com o tambor na etapa de aglomeração a frio.

Os produtos da etapa a frio prosseguem para máquina de sinterização, onde ocorre a aglomeração a quente. BALL *et al.* (1973) descrevem a aglomeração a quente ou

sinterização como um processo de reação gás/sólido na qual a mistura com minério de ferro, combustível sólido e aditivos é carregada numa esteira e submetida à sucção dos gases e ar por meio dessa mistura. A partir da ignição dada ao combustível sólido presente na superfície da camada, uma frente de queima desloca-se da região superior para a inferior, realizando a sinterização das partículas.

NAJAR (1981) complementa que a aglomeração a quente das partículas desenvolve-se a partir da transferência de calor da camada superior para inferior em consequência da sucção dos gases, bem como da combustão do combustível que, ao gerar o calor, cria-se uma frente de reações químicas.

Ao considerar um corte longitudinal (Figura 3.7) e transversal (Figura 3.8) numa máquina de sinterização contínua do tipo *Dwight Lloyd*, é possível distinguir as zonas de resfriamento, reação, secagem e úmida.

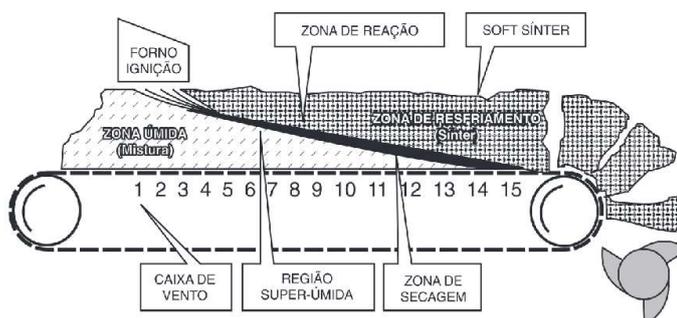


Figura 3.8 - Corte longitudinal na máquina de sinterização contínua (LEMOS, 1979).

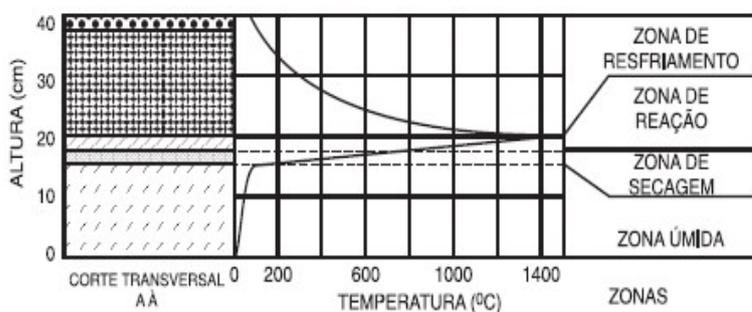


Figura 3.9 - Corte transversal e perfil térmico na máquina de sinterização contínua (NAJAR, 1981).

Na região inferior da máquina, está situada a zona úmida onde se encontra a mistura úmida com temperatura em torno de 100°C sob atmosfera redutora. Nesta região ocorre

hidratação da cal virgem e a condensação da água evaporada na região superior da esteira.

A zona de secagem com atmosfera redutora apresenta temperatura entre 100°C e 500°C. Nesta faixa ocorrem reações endotérmicas como a evaporação da água, desidratação da cal e de minério de ferro.

Na zona de reação que está sob atmosfera redutora (de 500°C à temperatura máxima que varia entre 1200°C e 1400°C) ocorrem: a principal reação exotérmica do processo (combustão dos combustíveis sólidos); decomposição dos carbonatos; e formação de escórias, que atuarão como fase ligante. Por fim, chega-se a zona de resfriamento do sinter, agora com atmosfera oxidante, na qual se encontra o sinter bruto.

SASAKI e HIDA (1982) de maneira minuciosa descreveram as zonas de reação e resfriamento. As etapas acontecem da seguinte maneira:

- com a combustão dos combustíveis (700°C a 800°C), o gás monóxido de carbono (CO) gerado reduz a hematita para magnetita nas partículas nucleantes e aderentes. Em paralelo, inicia-se a decomposição das fases carbonatadas e, com isso, uma pequena quantidade de calcioferrita é formada;
- em torno de 1200°C, escórias binárias e ternárias de baixo ponto de fusão surgem, tais como, CaO-Fe₂O₃ a 1250°C, FeO-SiO₂ a 1180°C e CaO-Fe₂O₃-SiO₂ a 1192°C. O composto Al₂O₃ rapidamente se dissolve nestas escórias. Nesse momento, o líquido gerado começa a penetrar na superfície do minério nucleante;
- à medida que o CaO e Al₂O₃ são dissolvidos no líquido, forma-se a calcioferrita acicular que possui silício em solução sólida;
- a calcioferrita acicular decompõe-se a 1300°C e se transforma em hematita e o cálcio se dissolve em silicatos no momento que a pressão parcial de oxigênio está elevada e quando a temperatura é menor que 1350°C ou se transforma em magnetita quando a pressão parcial de oxigênio é baixa e a temperatura é maior que 1350°C;

- se a máxima temperatura não excede 1300°C ou o tempo de residência nela é extremamente curto, a estrutura do sinter no resfriamento apresenta minérios parcialmente reagidos. Se a temperatura excede 1300°C ou o tempo de residência é longo, a magnetita absorve alumínio e titânio do líquido e, com isso, torna-se multicomponente e estável. Ao ser resfriado em baixas taxas e em contato com o oxigênio, transforma-se em partículas grossas de hematita secundária romboédrica esqueletiforme. Em paralelo, a calcioferrita precipitada do líquido muda de uma estrutura pequena e fina (acicular) para grande e grossa (colunar).

3.2 Mecanismos de Aglomeração

Segundo PIETSCH (2002), a aglomeração de partículas pode ocorrer por:

- (i) pontes sólidas;
- (ii) forças de coesão e adesão;
- (iii) tensão superficial e pressão capilar;
- (iv) forças de atração entre sólidos;
- (v) união por entrelaçamento.

As pontes sólidas são formadas por sinterização, fusão parcial, endurecimento do ligante, recristalização ou secagem. Esta última acontece pela recristalização de substâncias dissolvidas ou deposição de partículas coloidais.

A sinterização é caracterizada pela coalescência das partículas formando um pescoço entre elas, em alta temperatura. Diante disso, pode-se dizer que o termo sinterização de minério de ferro dado ao processo é inapropriado, de acordo com a definição proposta por PIETSCH (2002), tendo em vista que não há união daquela forma, mas, sim, por fusão das partículas aderentes que formam uma matriz, conforme mostrado na Figura 3.9.

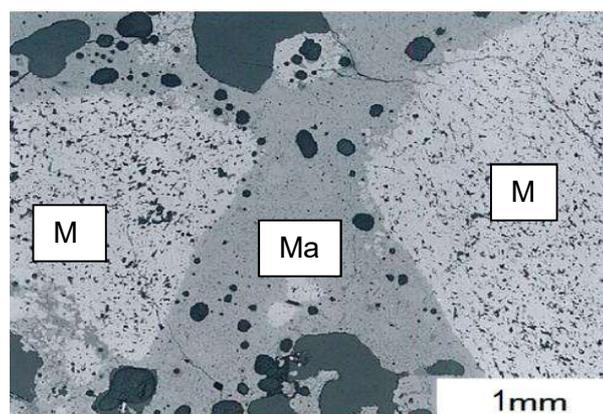


Figura 3.10 - Micrografia de um sinter mostrando a união de partículas de minérios de ferro (M) por uma matriz (Ma).

De acordo com LINS e ADAMIAN (2000), as pontes sólidas formadas por secagem com a deposição de coloides ocorrem devido à diminuição das pontes líquidas, compactando as partículas coloidais. A adesão dessas partículas é causada por forças elétricas e magnéticas.

A união de partículas por pontes líquidas (água) é um dos principais fenômenos que ocorre na aglomeração a frio em uma sinterização de minério de ferro. Segundo PIESTCH (2002), a água desenvolve pontos de coordenação entre as partículas, as quais favorecem a aglomeração. Contudo, a falta e o excesso de água geram perdas processuais significativas em virtude da menor permeabilidade do leito, em ambos os casos.

PIESTCH (2002) sugere ainda que o comportamento do sistema entre sólido e líquido desenvolve-se conforme etapas mostradas na Figura 3.10. Partículas sólidas totalmente secas, conforme mostrado na Figura 3.10 (a). Na Figura 3.10 (b), as camadas de moléculas de água, que são rapidamente formadas na superfície dos sólidos, não apresentam ligações fortes e não causam saturação. No entanto, as camadas adsorvidas podem participar do desenvolvimento da resistência devido à intensificação das forças de van der Waals. Com o aumento da quantidade de umidade ou saturação das pontes líquidas atingem-se os estados pendular e funicular, conforme mostrado nas Figuras 3.10 (c) e (d), todos os pontos de coordenação da estrutura são preenchidos. Na Figura 3.10 (e) é apresentada a situação (estado capilar) quando a maior saturação teoricamente é alcançada, com todos os vazios do aglomerado preenchidos e o menisco côncavo formado nos poros. Além da saturação completa, na Figura 3.10 (f) é mostrado

o formato de gota líquida, provocada pela tensão superficial que circunda toda a partícula.

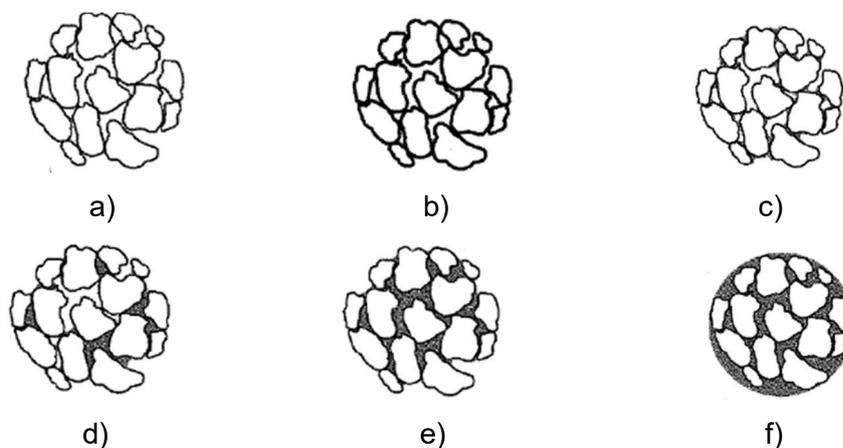


Figura 3.11 - Estágios para diferentes teores de umidade nas partículas sólidas. a) Seco. b) Adsorção de camadas. c) Pontes líquidas (estado pendular). d) Transitório (estado funicular). e) Totalmente saturado (estado capilar). f) Gotícula. (PIESTCH, 2002).

BALL *et al.* (1973) complementam que o aumento da proporção da água faz com que haja o desenvolvimento do aglomerado, seguido da elevação da permeabilidade até um limite, a partir do qual acontece o colapso dos aglomerados e, com isso, prejudica a permeabilidade do leito da máquina de sinterização, conforme Figura 3.11.

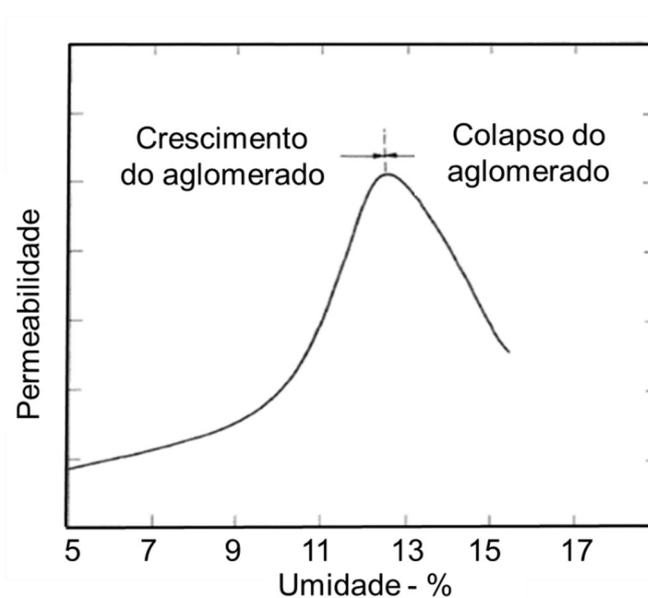


Figura 3.12 - Típica relação entre a umidade e permeabilidade de um leito (BALL *et al.*, 1973).

MORAES *et al.* (2003) explicam que a água utilizada amplamente em processos de aglomeração a frio cria uma tensão superficial na mistura de minérios, denominada tensão neutra, que mantém os grãos minerais coesos, permitindo assim o seu manuseio. Porém, esta tensão não é suficiente para manter a coesão dos grãos de minério, devido a sua elevada densidade (em torno de $5,0\text{g/cm}^3$). Além disso, quando os aglomerados são aquecidos, ocorre a vaporização da água que favorece a desintegração desses aglomerados. Por isso, a utilização de aglomerantes orgânicos e inorgânicos juntamente com a água é de extrema importância para aglomeração de finos e ultrafinos de minério de ferro.

Os aglomerantes são componentes adicionados antes ou durante a aglomeração que visam aumentar a resistência dos produtos aglomerados. Os corpos ou fragmentos tornam-se coesos por meio da ligação rígida de suas partículas por mecanismos físicos e/ou químicos. A resistência do produto pode ser obtida diretamente ou após um processo de cura a quente, explica PIESTCH (2002).

Na Figura 3.12 são mostradas seções de um aglomerado qualquer, com as estruturas comumente formadas durante a aglomeração. Na Figura 3.12 (a) todo o espaço dos poros encontra-se preenchido com uma substância que confere resistência ao aglomerado. Na Figura 3.12 (b) é mostrado o volume inteiro dos poros preenchido com um líquido que molha a superfície dos sólidos. Se o menisco apresentar a forma côncava na superfície do aglomerado, uma pressão capilar negativa se desenvolve dentro dos poros, fornecendo resistência ao aglomerado. Na Figura 3.12 (c) são mostradas pontes líquidas formadas devido a saturação nos pontos de coordenação. Na Figura 3.12 (d) é mostrada a ação das pontes sólidas ou forças nos pontos de coordenação na estrutura do aglomerado. Exemplos típicos deste tipo de ligação são agregados naturais de partículas muito finas, as quais são atraídas por forças moleculares ou pontes sólidas nos pontos de coordenação, e são formadas durante a secagem de aglomerados, originalmente molhados pela recristalização de materiais que foram dissolvidos no líquido.

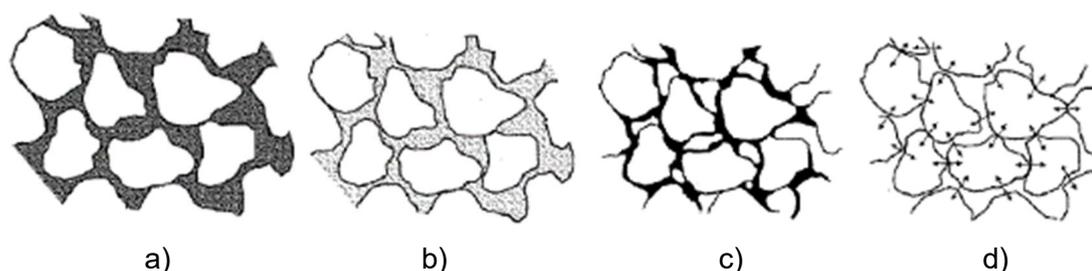


Figura 3.13 - Seções de um aglomerado ou uma massa sólida de partícula. a) volume de poros preenchidos com aglomerante tipo matriz; b) volume de poros preenchidos com líquido; c) ponte líquida nos pontos de coordenação; d) força de adesão nos pontos de coordenação. (PIESTCH, 2002).

3.3 Mecanismos de Dispersão

De acordo com SHAW (1979), é considerada como dispersão coloidal um sistema que possui duas fases, sendo a fase dispersa constituída por partículas e o meio de dispersão como a outra fase. As partículas coloidais são aquelas com tamanho entre $1\mu\text{m}$ e $10^{-3}\mu\text{m}$. BRANDÃO (2008) estipulou um critério prático para a classificação de tamanhos das partículas no tratamento de minério de ferro, mostrada na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Classificação dos tamanhos das partículas (BRANDÃO, 2008).

Classificação	Faixa de tamanho
Finas	100 μm a 10 μm
	20 μm a 5 μm (flotação)
Ultrafinas	10 μm a 1 μm
Coloides	1 μm a $10^{-3}\mu\text{m}$
Lamas = coloides + ultrafinas	10 μm a $10^{-2}\mu\text{m}$

No caso da sinterização, as partículas das matérias-primas ocupam, majoritariamente, a posição com tamanho superior ao grupo Finas (100 μm a 10 μm).

A interação entre as partículas coloidais em meio aquoso tem sido explicada pela força de van der Waals, teoria da dupla camada elétrica, teoria (Derjaguin Landau Verwey Overbeek) DLVO e DLVO Estendida, segundo LINS (2000).

Segundo PARKS (1975), a dupla camada elétrica é composta pela camada de Stern e pela camada de Gouy Chapman (ou difusa). A camada de Stern representa os íons com cargas opostas àquelas da superfície, e a camada difusa representa o meio com os íons distribuídos aleatoriamente, mostrado na Figura 3.13.

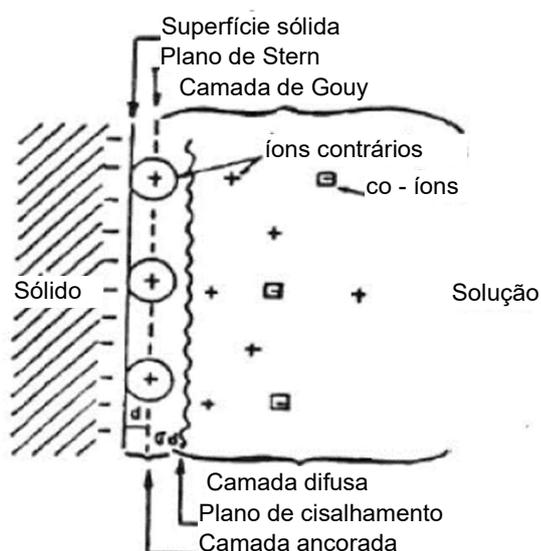


Figura 3.14 - Representação esquemática da dupla camada elétrica (PARKS, 1975).

Segundo BRANDÃO (2008), como a abordagem da dupla camada elétrica adota como premissa a superfície plana, foi desenvolvida outra teoria baseada em partículas e gotículas coloidais, intitulada por DLVO. Essa teoria diz basicamente que a energia de interação total é igual à soma das energias de interações de van der Waals e da dupla camada elétrica. Na Figura 3.14 é possível notar essas energias em função da distância entre duas partículas. O mínimo primário é a energia na qual a aglomeração é irreversível e o mínimo secundário é a energia na qual a aglomeração, por ser fraca, pode ser evitada com agitação e, com isso, ocorre a dispersão.

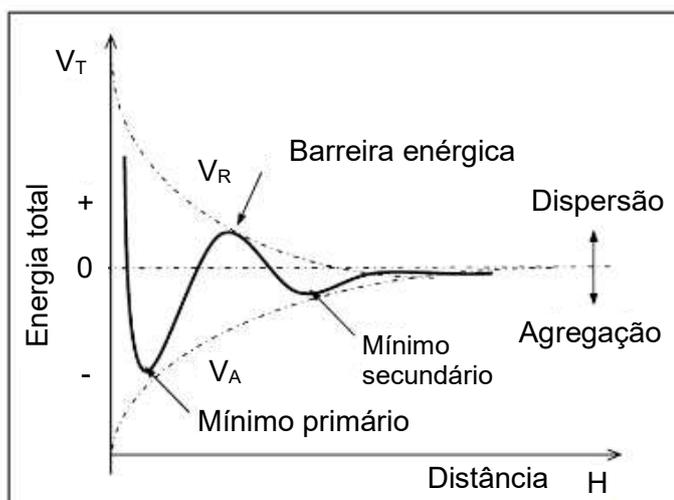


Figura 3.15 - Interação energética entre duas partículas, BRAGANÇA (2008).

Para que ocorra a agregação, a força de van der Waals deve ser maior que a força de repulsão entre as partículas, tornando o sistema termodinamicamente instável, conforme pontuado por TOTOU (2010).

Por outro lado, a dispersão das partículas coloidais é alcançada mediante a não transposição da barreira energética que causa a aglomeração irreversível, baseada na teoria DLVO, ou seja, a repulsão eletrostática deve ser maior que a força de van der Waals (SHAW, 1975).

De acordo com BRANDÃO (2008), novos fatores foram acrescentados à teoria DLVO, por apresentar desvios significativos na quantificação da energia de interação total. A essa nova abordagem, chamada de X-DLVO ou DLVO estendida, foram acrescentados os seguintes fatores: (i) energia estrutural devido às forças repulsivas de hidratação ou atrativas hidrofóbicas; (ii) energia atrativa hidrofóbica das cadeias orgânicas; (iii) energia de repulsão elétrica entre as partes externas de polímeros adsorvidos e (iv) energia magnética causada por partículas magnéticas.

Com o estabelecimento da teoria estendida DLVO, foram propostas outras formas de estabilização dos sistemas coloidais: (i) estérica e (ii) eletroestérica. Segundo HIEMENZ (1997), a primeira caracteriza-se pela adsorção de polímero na superfície das partículas, de forma que a sua cadeia se prolonga na solução, evitando a aglomeração. Na segunda, eletroestérica, polímeros ionizáveis (aniônicos ou catiônicos) e adsorvidos

na superfície das partículas produzem forças de repulsão em razão dos íons liberados pelos polímeros e do efeito estérico.

Dispersantes são reagentes químicos capazes de evitar a aglomeração das partículas coloidais. Segundo BRANDÃO (2008), o excesso de dispersante pode causar efeito de aglomeração. Na Tabela III.2 são apresentados os principais dispersantes usados em processamento mineral.

Tabela III.2 - Principais dispersantes (BRANDÃO, 2008).

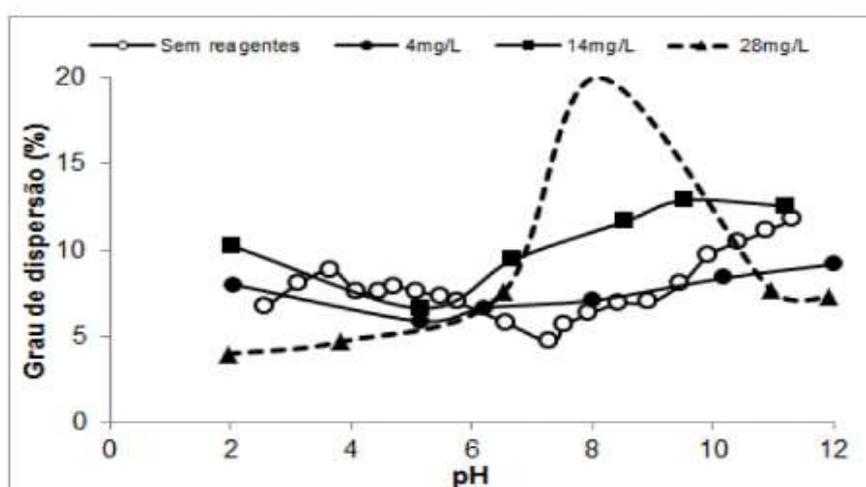
Classe	Tipo	Mecanismo	Produtos
Inorgânicos	Fosfatos de sódio	Elevação da carga na DCE e adsorção química	Hexametáfosfato
			Tripolifosfato
			Pirofosfato
			Ortofosfato
	Silicatos de sódio	Elevação da carga negativa na DCE	Relação SiO ₂ /Na ₂ O varia de 1,5 a 3,5
	Sais de sódio	Elevação da carga na DCE e adsorção química	Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇)
Aluminato (NaAlO ₂)			
Carbonato (Na ₂ CO ₃)			
Fluoreto (NaF)			
Hidróxido (NaOH)			
Orgânicos poliméricos	Poliacrilato de sódio	Elevação da carga negativa na DCE	(CH ₂ =CH-COONa) _m
	Lignossulfonatos e taninos	Solvatação e estabilização estérica	Estrutura complexa com radicais aromáticos
	Polissacarídeos		Dextrina
	Surfactantes etoxilados e propoxilados	Estabilização estérica	Carboximetilcelulose
			Nonil-fenol etoxilado

PASHLEY e KARAMAN (2004) pontuaram que a estabilidade de muitas soluções aquosas coloidais depende da magnitude do potencial zeta (carga no plano de cisalhamento) da superfície dos coloides. BRANDÃO (2008) acrescenta que o conhecimento deste potencial contribui para explicar os estados de dispersão ou agregação de partículas em polpas.

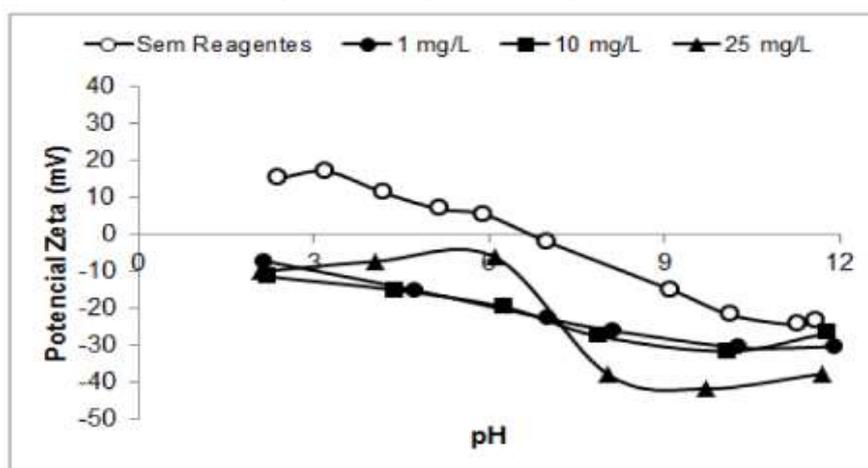
O potencial zeta é uma variável fundamental em sistemas coloidais cuja estabilidade é do tipo eletrostática. Seu valor está relacionado com o pH, sendo positivo em meio

ácido, e negativo em meio básico. Quando este valor é zero, atribui-se o nome de ponto isoelétrico (REEDS, 1995).

ALEXANDRINO (2013) verificou a relação entre o potencial zeta, grau de dispersão e pH em soluções com minério de ferro. Para isso, testaram-se diversos reagentes entre eles o silicato de sódio que apresentou o melhor desempenho, obtendo 20% no grau de dispersão. A quantidade de 28 mg/l e pH na faixa 6 a 9 corresponderam ao potencial zeta mais negativo, conforme Figura 3.15.



(a) pH versus grau de dispersão



(b) pH versus potencial zeta

Figura 3.16 - Influência do pH e da dosagem de silicato de sódio alcalino no grau de dispersão e no potencial zeta de uma polpa com hematita. (ALEXANDRINO, 2013).

3.3.1 Dispersão de Calcário em Meio Aquoso

THOMPSON e POWNALL (1989) enfatizaram que os resultados sobre as propriedades elétricas da calcita (principal mineral do calcário calcítico) em meio aquoso divergem largamente, não somente nos valores, mas também no sinal da carga presente em sua superfície. Apesar disso, foi verificado que a presença dos íons H^+ e OH^- não altera a carga superficial para valores de pH acima da faixa 7 a 12.

ROGAN *et al.* (1994) investigaram a estabilidade da dispersão de calcário coloidal com o agente dispersante poliacrilato de sódio. O calcário estudado apresentou 90% de suas partículas menores que $1\mu m$ e 99% de calcita. Além disso, a polpa apresentou 70% de sólidos. Na Figura 3.16 é mostrado que o potencial zeta máximo da polpa foi obtido com 7mg de agente para cada grama de calcário, sendo, portanto, o maior grau de dispersão. Baseada na teoria DLVO, a dispersão do calcário com pouca quantidade de poliacrilato de sódio foi atribuída à repulsão da dupla camada elétrica. Em maior proporção, a explicação para a estabilidade foi atribuída à repulsão estérica.

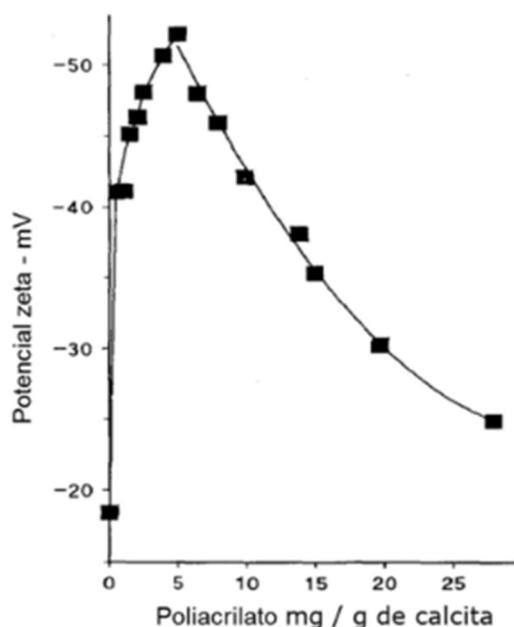


Figura 3.17 - Potencial zeta da calcita em função da dosagem do poliacrilato (ROGAN *et al.*, 1994).

SILVA *et al.* (2010) mostraram que o potencial zeta máximo de uma polpa de calcário foi atingido no pH 12. Além disso, pH entre 9,5 e 10,0 ocorreu aglomeração. O calcário tinha 90% de partículas menores que $10\mu m$, o pH foi alterado pela adição de soluções

de HCl e NaOH e a polpa foi fabricada com 0,5% de sólido com água deionizada (Figura 3.17).

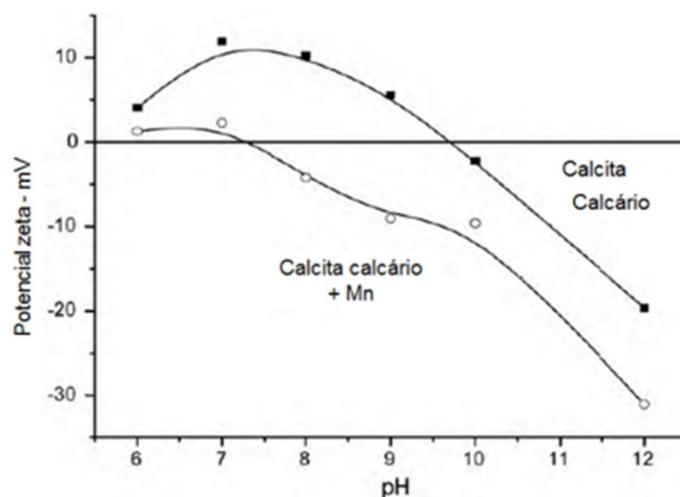


Figura 3.18 - Potencial zeta de calcário em função do pH (SILVA *et al.*, 2010).

SOMASUNDARAN e AGAR (1967) investigaram a influência do potencial zeta em função da agitação e do pH. Foi utilizado HNO₃ e NaOH para alteração do pH e água desmineralizada. Não foi observada alteração significativa no potencial devido à agitação, porém houve para o pH, conforme mostrado na Figura 3.18.

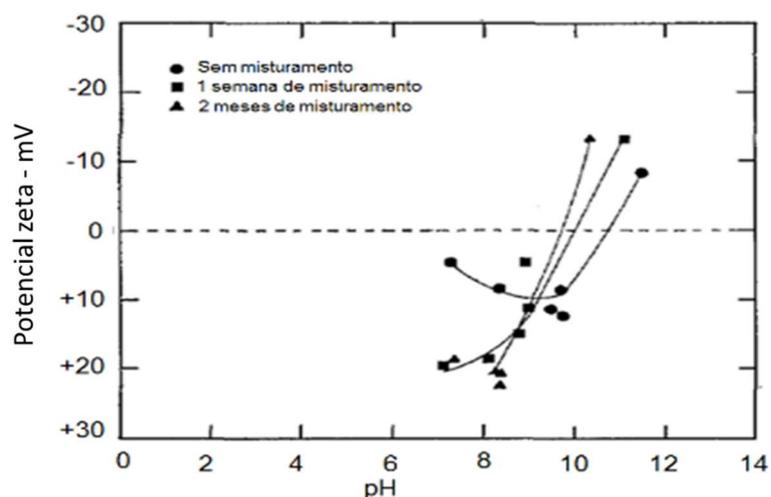


Figura 3.19 - Potencial zeta em função do pH da calcita com e sem agitação (SOMASUNDARAN e AGAR, 1967).

OLIVEIRA (2005) avaliou o estado de agregação e dispersão das partículas de calcário tipo *Ground Calcium Carbonate* (GCC) com 2,9m²/g de superfície específica variando o

pH. Preparou-se uma polpa com 30% de sólidos menores que $12,5\mu\text{m}$, deixando-a em sedimentação e o sobrenadante foi recolhido para análise. O sistema foi mais disperso na faixa de pH 8 a 11, conforme evidenciado na Figura 3.19.

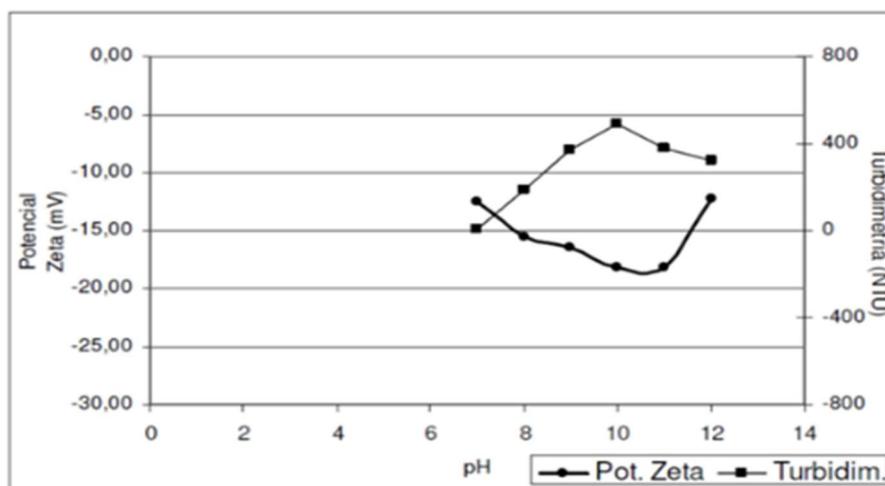


Figura 3.20 - Potencial zeta da calcita em função do pH (OLIVEIRA, 2005). NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica.

O comportamento do potencial zeta de calcário mostrou ser bastante variável, conforme Tabela III.3 que mostra um resumo comparativo das condições usadas por diversos autores para avaliar a estabilidade da polpa. De forma geral, o pH mais alcalino indicou ser o mais adequado para se obter a máxima dispersão das partículas de calcário, por apresentar potencial zeta mais negativo. Segundo a teoria DLVO, isso significa que a repulsão eletrostática prevalece sobre as forças de van der Waals entre as partículas, ocorrendo, então, a dispersão.

Tabela III.3 - Resumo comparativo das condições usadas por diversos autores para dispersar calcário.

Autor	Tamanho	Teor de sólidos (%)	Dispersante	Regulador de pH	pH para dispersão
SILVA <i>et. al</i> (2010)	90% $10\mu\text{m}$	0,5	Sem	NaOH e HCl	12
SOMASUNDARAN e AGAR (1967)	Não informado	11		NaOH e HNO ₃	7 ~ 8 e 12
SILVA (2011)	50% $94\mu\text{m}$	Não informado	Amina e silicato de sódio	NaOH e HCl	7 ~ 11
OLIVEIRA (2005)	100% $12,5\mu\text{m}$	30	Sem		8 ~ 11

3.3.2 Aplicação de Dispersante na Sinterização

Com o intuito de criar condições para permitir o uso de minérios finos no processo de sinterização, OKADA *et al.* (2006) investigaram o efeito dos dispersantes carboximetilcelulose (CMC) associado ao tripolifosfato (TPP) em solução aquosa e de um tipo não revelado chamado *Anionic Polymer Dispersant* (APD) com um aditivo também não revelado. Em termos de aglomeração a frio, o efeito dos dispersantes superou o desempenho da mistura com somente água, Figura 3.20, porém com mecanismo diferente. A mistura CMC e TPP aumentou a força coesiva das partículas de minérios em virtude do aumento da viscosidade da água enquanto que o APD promoveu maior força coesiva em consequência da dispersão das partículas <math><10\mu\text{m}</math>.

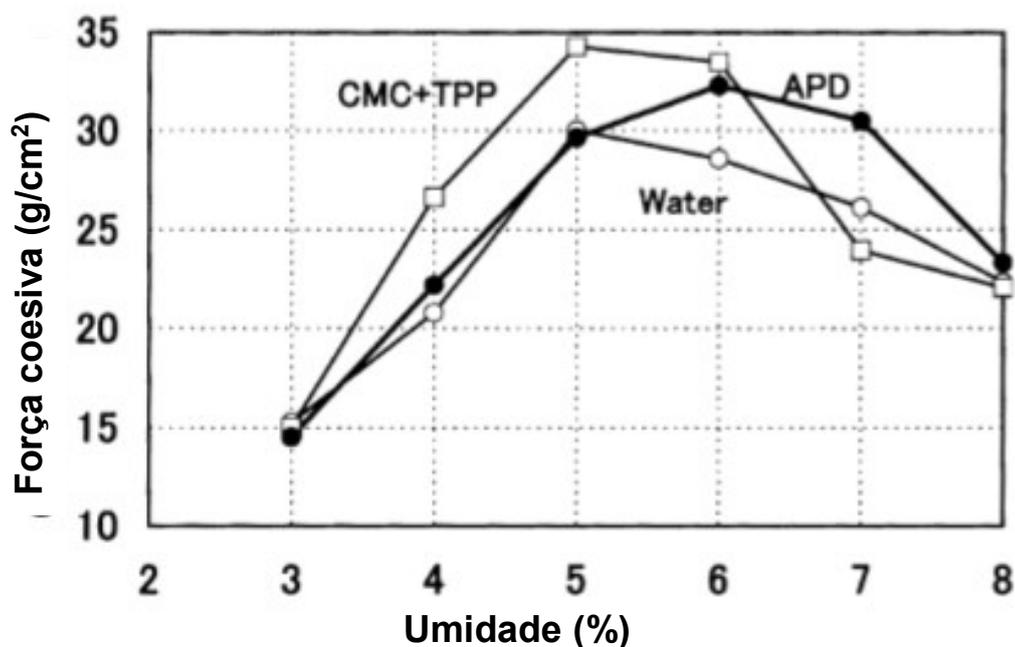


Figura 3.21 - Influência de dispersantes na força coesiva em função da umidade da mistura à sinterizar (OKADA *et al.*, 2006).

OKADA *et al.* (2006) também mostraram a relação entre a dispersão e a aglomeração das misturas com outros dispersantes. Na Figura 3.21 infere-se que quanto mais partículas finas (<math><10\mu\text{m}</math>) dispersas, maior o *Granulation Index* (GI). Ademais, verificaram que a partir de 0,03% de dispersante na mistura para a sinterização, o APD é inócuo na resistência da camada aderente das quasepartículas (Figura 3.22). O teste que determina o GI, desenvolvido por SATOH (1981), visa representar indiretamente a degradação mecânica sofrida pelos agregados na saída da etapa de granulação até a

sua secagem na esteira da máquina. O indicador GI mede a quantidade de partículas menores que 0,5mm que compuseram os aglomerados após secagem e peneiramento.

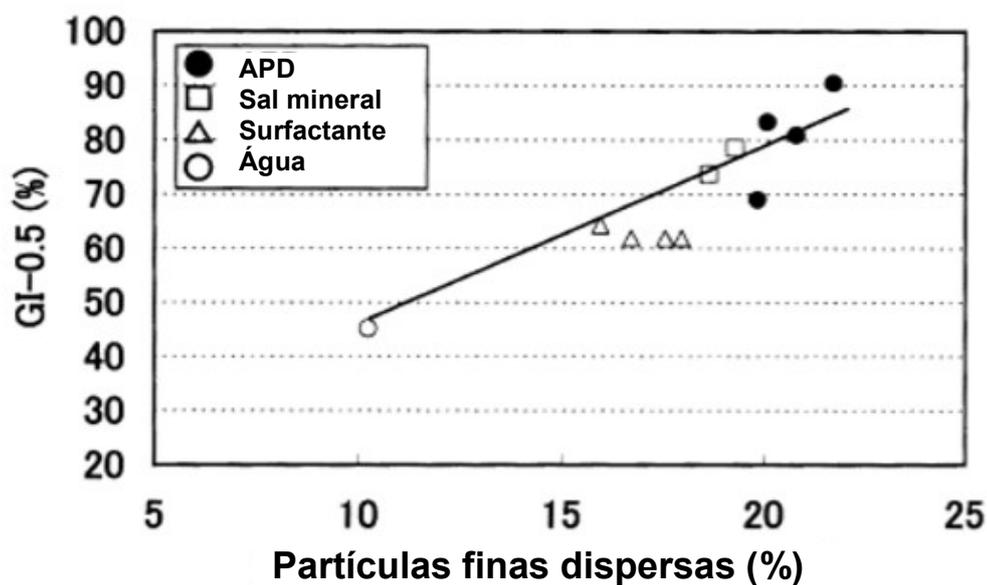


Figura 3.22 - Influência de dispersantes (APD, sal mineral e surfactante) no índice de granulação (OKADA *et al.*, 2006).

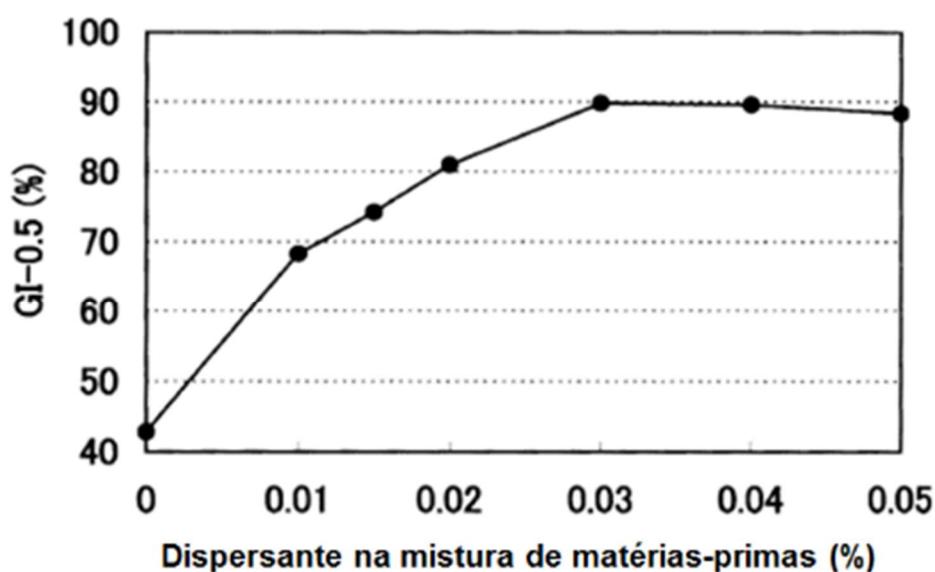


Figura 3.23 - Influência do dispersante APD no índice de granulação (OKADA *et al.*, 2006).

Em relação ao efeito das misturas com dispersantes na sinterização piloto, foi verificado ganho considerável de produtividade, conforme Tabela III.4.

Tabela III.4 - Principais indicadores da sinterização piloto das misturas com e sem dispersantes.

Parâmetros	Água	Cal virgem	CMC + TPP	APD
Aglomerante (%)	0	2,00	0,05	0,05
GI _{0,5} (%)	72,4	75,0	99,1	93,7
Tempo de sinterização (min)	39,8	39,1	31,6	33,4
Produtividade (t/dia.m ²)	20,1	23,5	28,6	27,1
Rendimento (%)	65,5	75,9	74,3	74,1

Na Figura 3.23 é apresentado o mecanismo da ação do dispersante em misturas a sinterizar, segundo KAWACHI e KASAMA (2009). Na aglomeração convencional ocorre a formação de pontes líquidas geradas por meio da adição de água à mistura. Com a adição do dispersante, as micropartículas (<10µm) de minério são dispersas na água, causando o aumento efetivo da quantidade de fase líquida. Como resultado, o grau de saturação aumenta, permitindo a granulação do minério com uma menor quantidade de água. Com o movimento da água no processo de secagem, as micropartículas dispersadas se concentram, formando uma ponte sólida. O aumento da força da ligação pela ponte sólida é responsável por conter a degradação das quasepartículas após secagem.

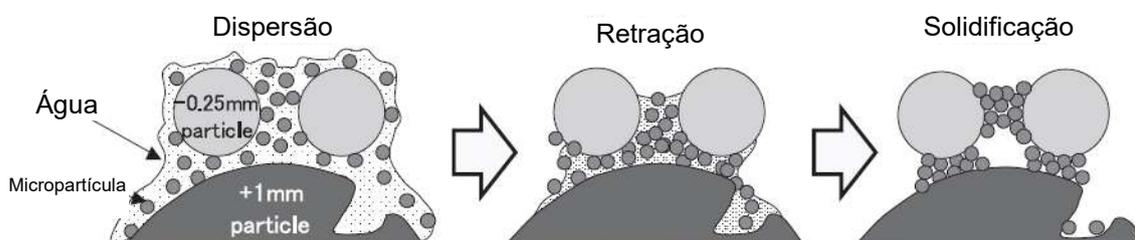


Figura 3.24 - Desenho esquemático do fenômeno de migração das micropartículas na aglomeração a frio (KAWACHI e KASAMA, 2009).

O uso do silicato de sódio como dispersante na sinterização implica necessariamente em aumentar o teor de sódio no alto-forno, considerando maior ou mesma proporção de sínter em sua carga. Segundo OMORI *et al.* (1987), o sódio e o potássio são elementos que circulam no interior do reator, influenciando na formação de cascão e nas propriedades de amolecimento e fusão da carga ferrífera e carbonosa. Portanto, a adição desses elementos é rigorosamente controlada no alto-forno. Com a dissecação de reatores japoneses, foi estimada a quantidade circulante de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) entre 13kg e 24kg por t de gusa. CANTARINO (2011) afirma que alguns altos-fornos norte-americanos limitam a adição na faixa de 2 a 4kg de ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) por t de gusa.

4. METODOLOGIA

Todas as análises e testes foram realizados nos laboratórios do Centro de Tecnologia de Ferrosos Vale, localizado em Nova Lima/MG, Brasil. A metodologia aplicada neste estudo consistiu em quatro etapas mostradas em forma de fluxograma na Figura 4.1 e descritas a seguir:

- (i) caracterização química e física das matérias-primas usadas no teste de dispersão e aglomeração;
- (ii) determinação do grau de dispersão do calcário calcítico utilizado na pelotização com silicato de sódio;
- (iii) fabricação dos aglomerados a frio;
- (iv) avaliação e caracterização microestrutural dos aglomerados fabricados a partir das misturas com polpa de calcário e silicato de sódio.

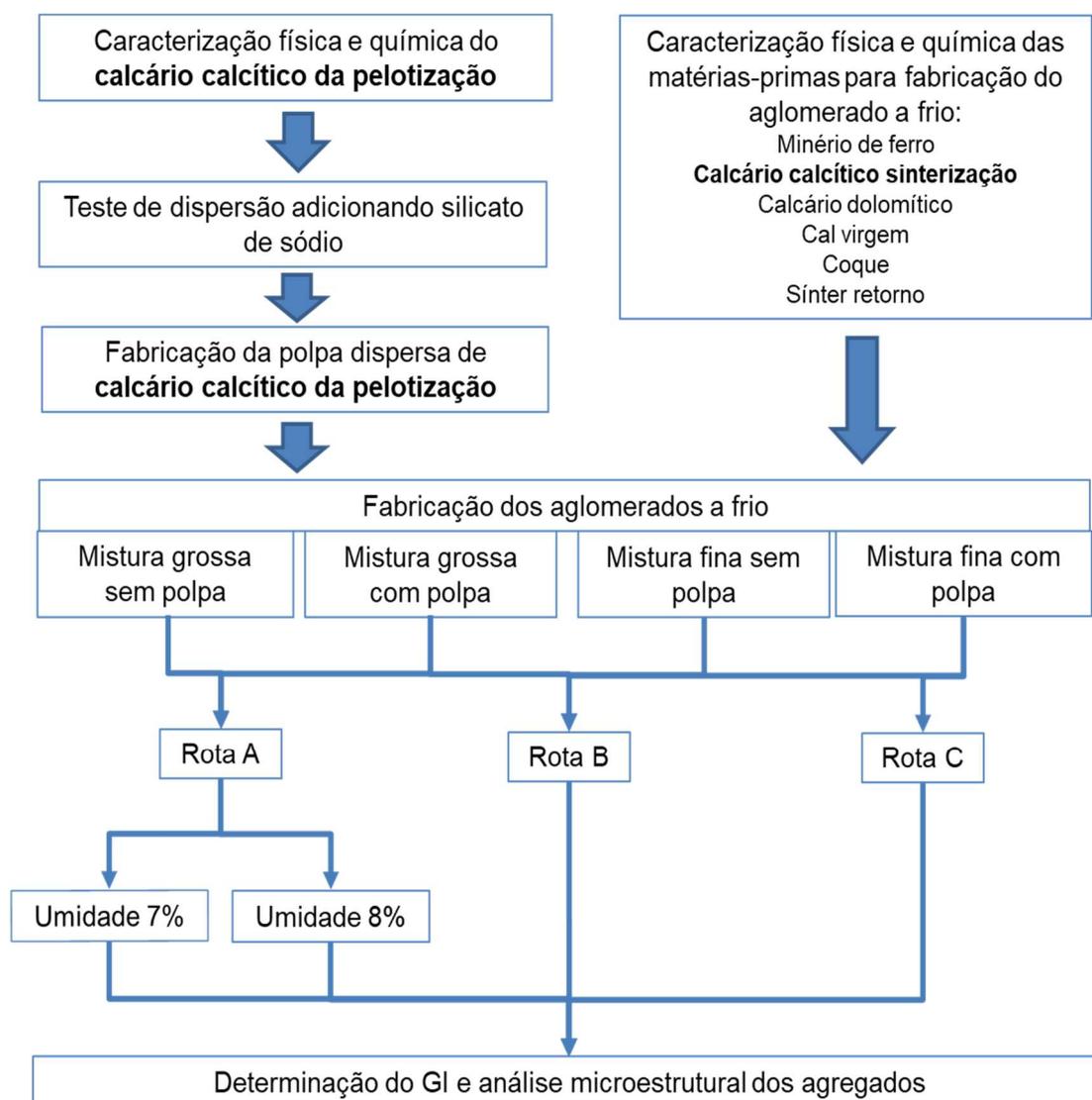


Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia empregada no estudo.

4.1 Caracterização Química e Física das Matérias-Primas

Foi utilizado o calcário calcítico comumente aplicado em processo de pelletização de minério de ferro para ser usado associado ao silicato de sódio alcalino líquido no teste de dispersão. Na Tabela IV.1 são apresentadas as técnicas e ensaios aplicados para caracterizar as matérias-primas.

Tabela IV.1 - Técnicas/ensaios usados na caracterização das matérias-primas.

Matéria-prima	Química	Tamanho de partículas	Superfície específica	
Calcário calcítico pelletização para dispersão	Espectrometria por fluorescência de raios-X e termogravimetria	Granulometria a laser	Adsorção gasosa	<i>Blaine</i>
Minério de ferro, calcário calcítico sinterização, calcário dolomítico, sinter retorno, cal virgem e coque		Granulometria a seco	-	

Os compostos SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , P_2O_5 e Fe foram analisados via espectrometria por fluorescência de raio-X no espectrômetro da marca Siemens® modelo SRS 3000. A perda por calcinação (PPC) foi determinada por termogravimetria utilizando o equipamento da marca LECO®, modelo TGA-701.

Para a determinação da granulometria por espalhamento a laser foi utilizado o equipamento da marca Cilas, modelo 1064. A análise do tamanho de partículas foi baseada no espalhamento e difração do laser. Este equipamento é capaz de analisar partículas com granulometria abaixo de $500\mu\text{m}$. O calcário foi analisado na forma de polpa com água.

A área superficial específica do calcário foi medida por dois métodos, *Blaine* e adsorção gasosa. No método de adsorção de nitrogênio, a amostra na forma de pó foi submetida à etapa para limpeza dos poros em condições de vácuo durante 1h a 100°C . Os parâmetros reportados foram determinados em um aparelho NOVA 1000e, marca Quantachrome, que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do sólido, por meio da técnica de BET (Brunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barrett, Joyner e Halenda), utilizando o gás nitrogênio. Foram obtidos parâmetros de área superficial específica, volume dos poros, tamanho médio e máximo dos poros e distribuição do tamanho de poros. A amostra foi analisada na forma de pó. No método *Blaine*, utilizou-se permeabilímetro da marca ZEB® modelo PC Blaine Star. A amostra foi desagregada na peneira de 0,15mm, destinando o *undersize* para o teste.

A granulometria das matérias-primas foi determinada, após secagem a 105°C. Usou-se as peneiras: 6,3mm; 1mm e 0,15mm para a classificação.

4.2 Determinação do Grau de Dispersão do Calcário

Na Tabela IV.2 é mostrado o planejamento de experimento para determinação da condição mais favorável à dispersão do calcário, considerando teor de sólidos, pH e quantidade de dispersante. Para isso, o plano foi dividido em três etapas. Na primeira, avaliou-se o impacto de massas diferentes daquela estabelecida por GALERY (1985). Na segunda, foi investigado o efeito do pH do sistema na dispersão do calcário. Por último, foi elucidada a influência do silicato de sódio, como dispersante, em sistemas com diferentes valores de pH. A melhor condição obtida desse plano foi aplicada na fabricação da polpa de calcário para os testes de granulação a frio das misturas a sinterizar.

Tabela IV.2 - Planejamento de experimento do teste de dispersão.

Etapa 1 (Efeito do teor de sólidos na dispersão do calcário)	
Massa do calcário (g)	2,5; 5,0; 10,0
Etapa 2 (Efeito do pH na dispersão do calcário)	
pH	8; 11; sem ajuste*
Etapa 3 (Efeito do pH e do dispersante silicato de sódio na dispersão do calcário)	
pH	8; 11; sem ajuste**
Dosagem do silicato de sódio (mL)	0; 0,04; 0,10; 0,20

*pH da água com calcário **pH da água, calcário e silicato de sódio

A dispersão do calcário foi avaliada pelo teste proposto por GALERY (1985). Os materiais usados no teste de dispersão foram:

- silicato de sódio alcalino;
- calcário calcítico usado em pelotização;
- água destilada;
- balança;
- medidor de pH (Digimed® modelo DM-22);
- HCl (0,1Molal);
- NaOH (0,1Molal);

- aparato em acrílico para realização do teste;
- béquer;
- estufa;
- seringa (0,1mL);
- agitador magnético.

As características químicas do silicato de sódio alcalino são apresentadas na Tabela IV.3.

Tabela IV.3 - Composição química do silicato de sódio alcalino.

Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Umidade (%)	SiO ₂ /Na ₂ O
14,8	33,0	52,2	2,23

O aparato utilizado no teste de dispersão é composto por tubos de acrílico e foi posicionado sobre o agitador magnético, Figuras 4.2(a) e (b).

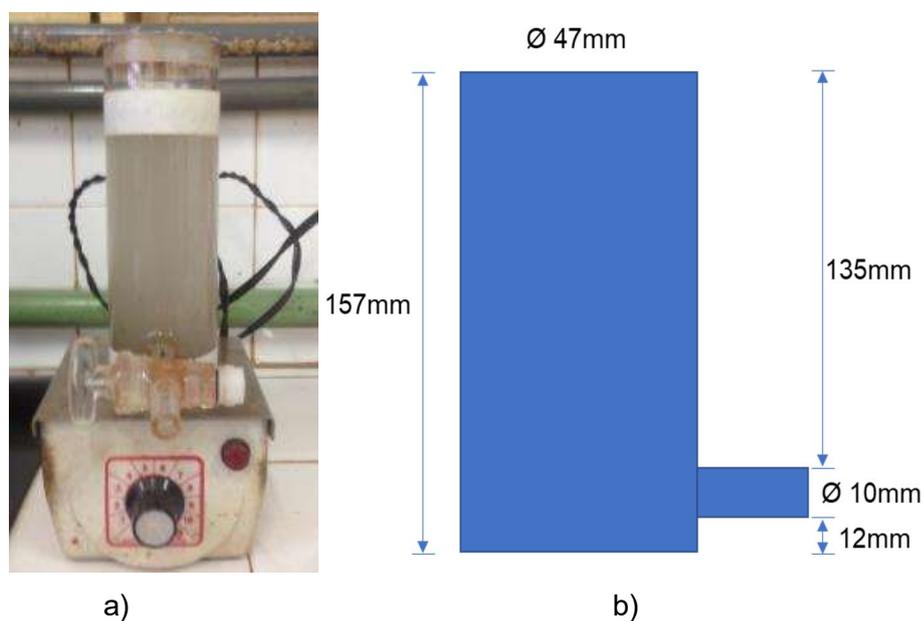


Figura 4.2 - Aparato usado no teste de dispersão. a) Foto da montagem do sistema. b) Dimensões do tubo.

A metodologia para determinação do grau de dispersão do calcário baseada em estudos de GALERY (1985) é descrita, resumidamente, a seguir:

- secagem do calcário a 105°C durante 1h;

- adição do calcário ao recipiente;
- adição de 13,5mL de água destilada ao recipiente;
- adição do silicato de sódio, quando previsto;
- início da agitação (300RPM) e condicionamento por 3min;
- adição de água destilada com o pH requerido até preencher 200mL no recipiente;
- condicionamento por mais 3min;
- término da agitação, deixando o sistema em sedimentação por 3min;
- coleta da massa dispersa e sedimentada para secagem;
- secagem a 105°C para posterior pesagem das frações.

O grau de dispersão (GD) foi calculado conforme mostrado na Equação 4.1, sendo o teste realizado em duplicata, e foi adotado 3% como a diferença máxima entre os resultados. Caso contrário, o teste foi repetido.

$$GD = \frac{m_d}{m_d+m_f} \times 100 \quad (4.1)$$

Em que:

m_d é a massa das partículas dispersas;

m_f é a massa das partículas remanescentes no fundo do aparato.

4.3 Fabricação dos Aglomerados a Frio

Foram considerados dois tipos de misturas típicas de sinterização industrial para avaliar o efeito da polpa de calcário com silicato de sódio na granulação a frio. A diferença entre elas está fundamentalmente na distribuição granulométrica. Essas misturas foram intituladas como Grossa ou Fina.

A massa de cada mistura correspondeu a 2,5kg compostos pelas matérias-primas que são apresentadas na Tabela IV.4. A proporção da polpa de calcário calcítico, de pelotização, com silicato de sódio foi determinada pós teste de dispersão.

Tabela IV.4 - Componentes das misturas Grossa e Fina, % em massa.

Matérias-primas		Mistura Grossa		Mistura Fina	
		Carga de minérios	Mistura total	Carga de minérios	Mistura total
Minério de ferro	<i>Sinter feed A</i>	51	56,7	34	58,1
	<i>Sinter feed B</i>	24		24	
	<i>Sinter feed C</i>	9		2	
	<i>Sinter feed D</i>	7		11	
	<i>Sinter feed E</i>	5		2	
	<i>Sinter feed F</i>	4		2	
	<i>Pellet feed</i>	0		25	
Fundente	Calcário calcítico		5,6		4,3
	Calcário dolomítico		2,2		2,1
Aglomerante	Cal virgem		2,0		2,0
	Polpa com calcário calcítico pelotização e silicato de sódio	-	*	-	*
Combustível	Coque		3,5		3,5
Carga circulante	Sínter (retorno)		30,0		30,0
Total (%)		100	100	100	100

*proporção determinada pós teste de dispersão

Na etapa de granulação a frio foram usados o tambor e o misturador intensivo de bancada, cujos detalhes técnicos são apresentados na Tabela IV.5.

Tabela IV.5 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na granulação a frio.

Etapa	Equipamento	Parâmetro	Valor
Tambor (<i>drum</i>)		Fabricante	Vale
		Rotação do tambor	18RPM
		Volume	0,012m ³
		Comprimento	0,250m
Misturador intensivo		Fabricante / modelo	Eirich® / R02E
		Rotação do elemento misturador	3000RPM (máx.)
		Diâmetro do elemento misturador	0,085m
		Volume	0,005m ³
		Capacidade	8kg

Estes equipamentos foram posicionados em três diferentes rotas tecnológicas, identificadas como Rotas A, B e C, conforme desenho esquemático mostrado na Figura 4.2. Em todas as rotas foram realizados ensaios com e sem polpa de calcário.

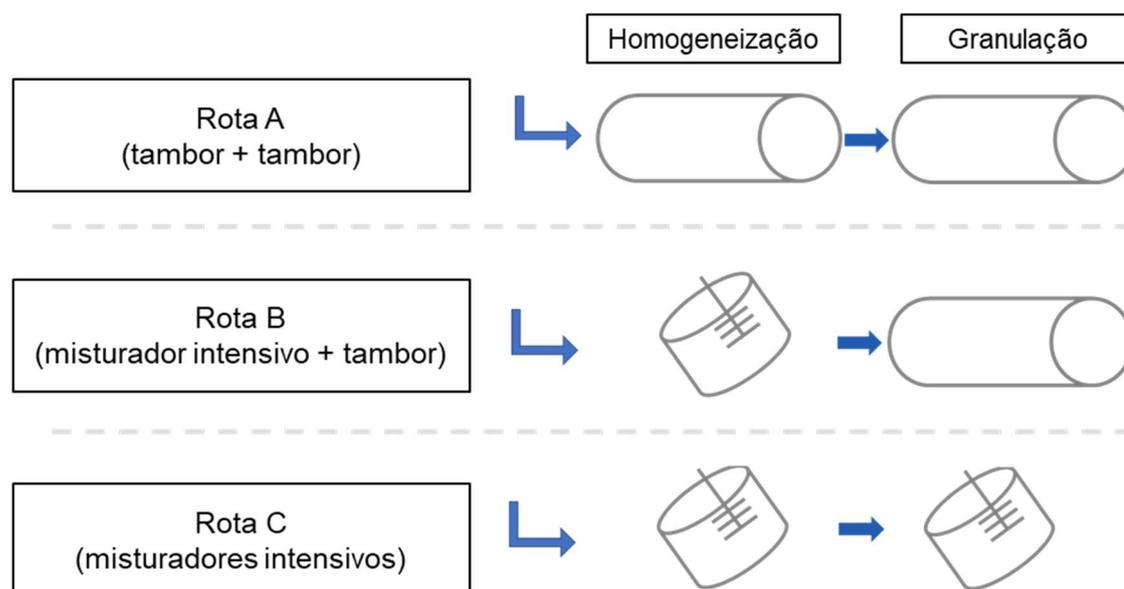


Figura 4.3 - Rotas tecnológicas adotadas para a homogeneização e granulação das misturas Grossa e Fina.

Na rota A, a mistura foi homogeneizada durante 120s a seco, e logo após foi iniciada a etapa de granulação com adição da água ou polpa de calcário via pisseta durante 360s, Tabela IV.6.

Tabela IV.6 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na rota A.

Etapa	Equipamento	Parâmetro	Valor
Homogeneização		Tempo	120s
		Rotação do tambor	18RPM
Granulação		Tempo	360s
		Rotação do tambor	18RPM
		Adição de água ou polpa de calcário	100%

A umidade, por exercer forte influência na granulação a frio do processo de sinterização, foi variada buscando identificar impacto no processamento da mistura com polpa de calcário. Para isso, as misturas Grossa e Fina foram fabricadas nas umidades 7% e 8%

somente na rota A, conforme Tabela IV.7. A umidade que proporcionou o melhor desempenho às misturas Grossa e Fina nesta rota, foi aplicada às rotas B e C.

Tabela IV.7 - Plano de testes considerando umidade e uso da polpa de calcário na rota A.

Mistura	Grossa				Fina			
Umidade da mistura total (%)	7		8		7		8	
Polpa de calcário	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim

Na rota B, a mistura foi homogeneizada a seco no misturador intensivo durante 15s a 470RPM. Após, adicionou-se 2/3 da água ou da polpa de calcário para proporcionar mais contato entre a água e as partículas, reduzindo a rotação para 360RPM e permanecendo por mais 45s. Em seguida, a mistura foi levada ao tambor para iniciar a fase de granulação, adicionado o restante da água ou da polpa de calcário via pisseta, durante 360s a 18RPM (Tabela IV.8).

Tabela IV.8 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na rota B.

Etapa	Equipamento	Parâmetro	Valor
Homogeneização		Tempo (a seco)	15s
		Rotação do elemento misturador (a seco)	470RPM
		Tempo (a úmido)	45s
		Rotação do elemento misturador (a úmido)	360RPM
		Adição de água ou polpa de calcário	2/3
Granulação		Tempo (a úmido)	360s
		Rotação do tambor	18RPM
		Adição de água ou polpa de calcário	1/3

Por fim, na rota C, somente os parâmetros da etapa de granulação foram diferentes da rota B. Neste caso, a mistura foi granulada durante 60s a 250RPM (Tabela IV.9).

Tabela IV.9 - Parâmetros dos equipamentos utilizados na rota C.

Etapa	Equipamento	Parâmetro	Valor
Homogeneização		Tempo (a seco)	15s
		Rotação do elemento misturador (a seco)	470RPM
		Tempo (a úmido)	45s
		Adição de água ou polpa de calcário	2/3
		Sentido de rotação da panela	Anti-horário
Granulação		Rotação do elemento misturador (a úmido)	360RPM
		Tempo (a úmido)	60s
		Rotação do elemento misturador	250RPM
		Adição de água ou polpa de calcário	1/3
		Sentido de rotação da panela	Horário

4.4 Avaliação e Caracterização Microestrutural dos Aglomerados a Frio

O desempenho dos agregados fabricados a frio foi inferido pelo teste de granulação desenvolvido por SATOH (1981). Utilizou-se o divisor tipo carrossel com doze divisórias para quarterar a massa total (em torno de 2,5kg) de agregados. Quatro alíquotas com aproximadamente 420g cada foram compostas por duas divisórias opostas, sendo duas delas destinadas ao teste de granulação, uma para análise ao microscópio e a outra à determinação da umidade. As duas alíquotas que seguiram para o teste de granulação foram submetidas a peneiramentos nas seguintes malhas: 4,76mm; 2mm; 1mm; 0,5mm e 0,25mm. E posterior desagregação, visando determinar a quantidade de partículas menores que 0,25mm, aderidas aos aglomerados maiores que 0,25mm. Para inferir esse desempenho, foi utilizado o índice de granulação (GI) calculado a partir da Equação 4.2, representando a média de dois testes. Caso a diferença entre os resultados fosse maior que 3%, o teste deveria ser repetido. Na Figura 4.4 é mostrado o fluxograma das principais etapas para determinação do índice de granulação. Além do GI, foi averiguada a distribuição granulométrica dos aglomerados e, após a sua

desagregação, analisou-se a distribuição granulométrica das partículas que formaram os agregados, chamadas de partículas primárias.

$$GI = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (4.2)$$

Em que:

'a' é a quantidade de partículas menores que 0,25mm aglomeradas, somadas àquelas não aglomeradas, em g;

'b' é a quantidade de partículas menores que 0,25mm não aglomeradas, em g.

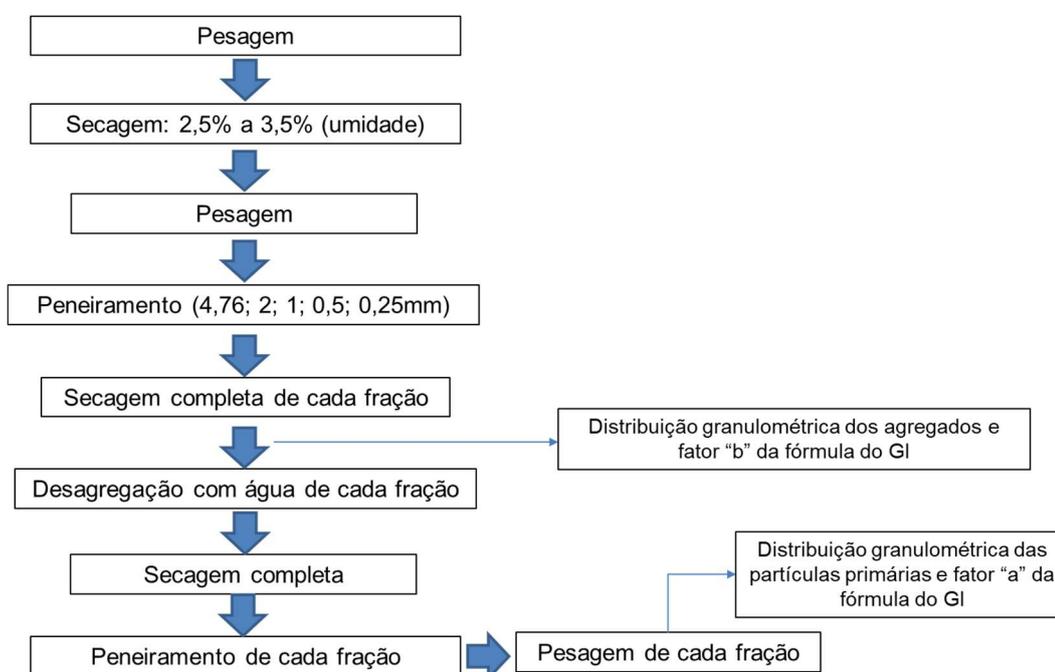


Figura 4.4 - Fluxograma do teste para determinação do índice de granulação.

A alíquota destinada ao microscópio óptico foi classificada nas faixas granulométricas >4,76mm, 4,76mm a 2mm e 2mm a 1mm. Os agregados dessas faixas foram embutidos com resina poliéster tipo isoftálica de cura lenta. Foi utilizado um microscópio de luz refletida da marca Carl Zeiss® modelo Axiolmager Z2m com *software* para tratamento de imagem. Procedimentos internos de análise de imagens, do Centro de Tecnologia de Ferrosos Vale, foram utilizados para determinar os tipos de agregados, a quantidade de quasepartículas, identificar os seus núcleos e a espessura de sua camada aderente. Os tipos de agregados (quasepartículas, micropelotas e partículas não aglomeradas) foram quantificados por contagem de pontos ao microscópio óptico.

5. RESULTADO E DISCUSSÕES

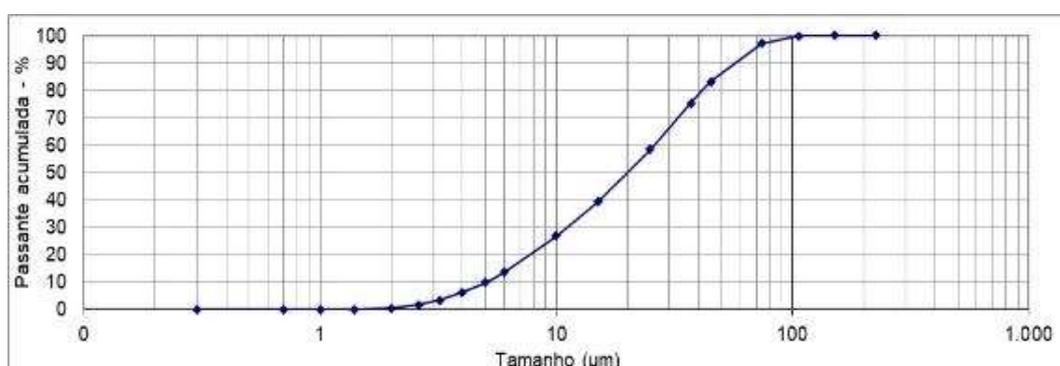
5.1 Caracterização Química e Física do Calcário para Dispersão

A análise química do calcário calcítico de pelotização usado no teste de dispersão é mostrada na Tabela V.1.

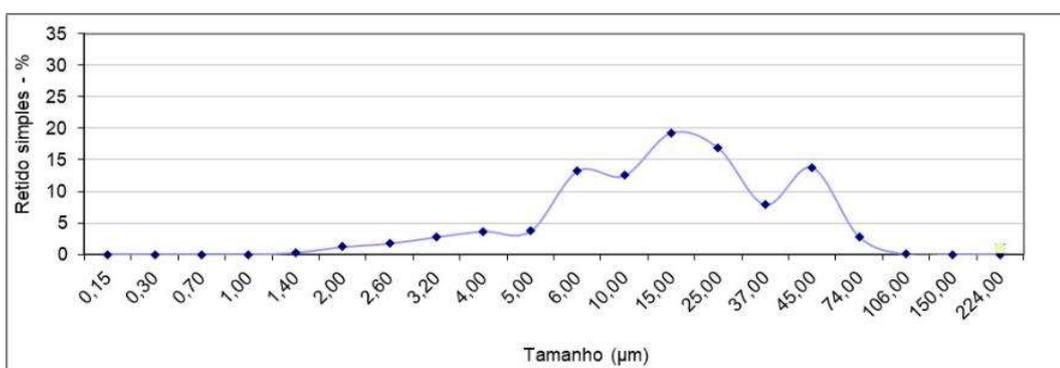
Tabela V.1 - Análise química do calcário calcítico de pelotização, % em massa.

CaO	MgO	PPC	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe total	P	Mn
50,99	0,69	40,43	1,42	5,01	0,70	0,082	0,17

De acordo com os resultados da granulometria determinada a laser, infere-se que as partículas do calcário são menores que 100 μ m, sendo 28% delas situadas entre 10 μ m e 2 μ m, conforme Figura 5.1. Importante destacar que não foi encontrada partícula coloidal (<1 μ m) no calcário, provavelmente devido à qualidade físico-química da água como dispersante.



a) Passante acumulado



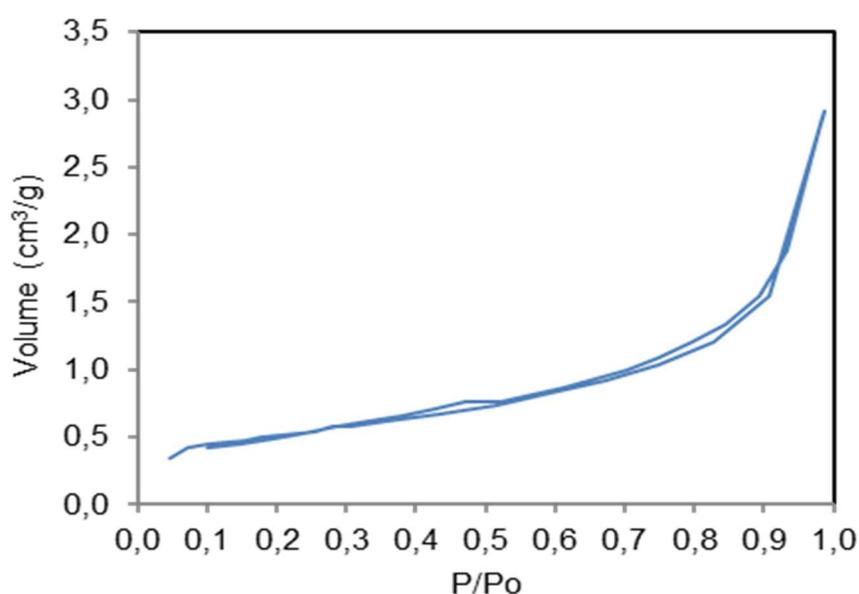
b) Retido simples

Figura 5.1 - Distribuição granulométrica do calcário calcítico da pelotização determinada por granulometria a laser.

O calcário apresentou superfície específica igual a $3.030\text{cm}^2/\text{g}$, determinada pelo método *Blaine*. Os resultados da adsorção gasosa são apresentados na Tabela V.2. A curva apresentada na Figura 5.2(a) representa estágios de adsorção do gás nitrogênio, a temperatura constante (-196°C), nos quais a pressão do sistema diminui à medida que os poros são preenchidos. Já a curva de dessorção do gás, quando forma uma histerese com a curva de adsorção, significa que houve alteração nos mecanismos de condensação e evaporação, sendo causada pela geometria dos poros. Na Figura 5.2(b) são mostradas duas curvas, o volume retido e acumulado de nitrogênio em cada faixa de poro medidos pelo modelo BJH, utilizando dados da dessorção. A pequena histerese ocorrida entre as curvas de adsorção e dessorção, associada ao perfil da distribuição dos poros, sugere que o calcário é um material predominantemente macroporoso (poros $>50\text{nm}$), conforme padrão sugerido por THOMMES *et al.* (2015).

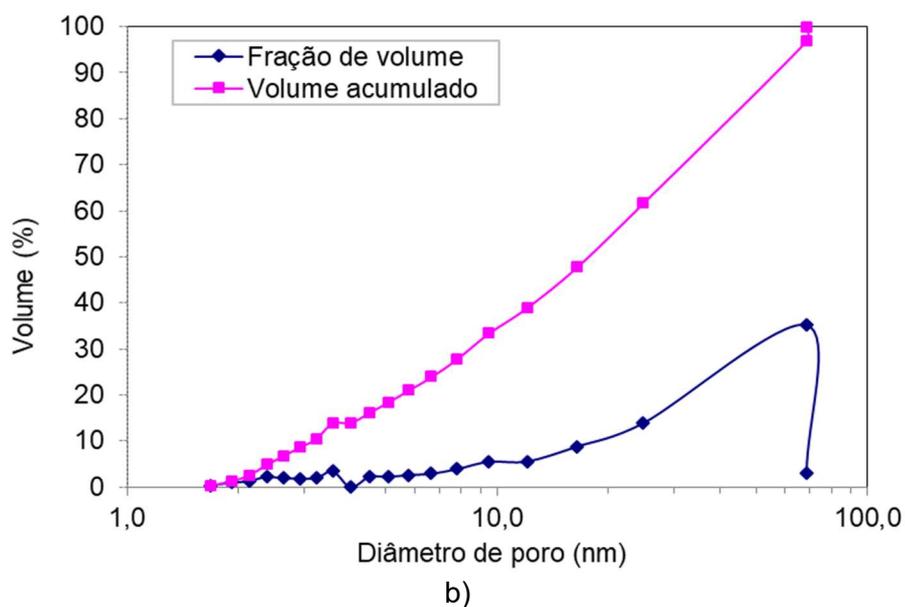
Tabela V.2 - Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio aplicado ao calcário.

Superfície específica (m^2/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume total de poros (cm^3/g)	Diâmetro máximo dos poros (nm)
1,81	10,0	0,0045	68,3



a)

Figura 5.2 - Resultados gráficos do modelo BJH aplicado ao calcário. a) Isotermas de adsorção e dessorção com N_2 a 77K . b) Distribuição dos poros.



b)
 Figura 5.2 - Resultados gráficos do modelo BJH aplicado ao calcário. a) Isotermas de adsorção e dessorção com N_2 a 77K. b) Distribuição dos poros. (Continuação)

5.2 Dispersão do Calcário em Água

O efeito do teor de sólidos no grau de dispersão é mostrado na Figura 5.3 e é um importante fator para a dispersão do sistema. Como esperado, quanto maior a participação de sólidos, menor foi o nível de partículas dispersas, atingindo patamar próximo a 5% no grau de dispersão, para os teores entre 2,5% e 4,8% em massa.

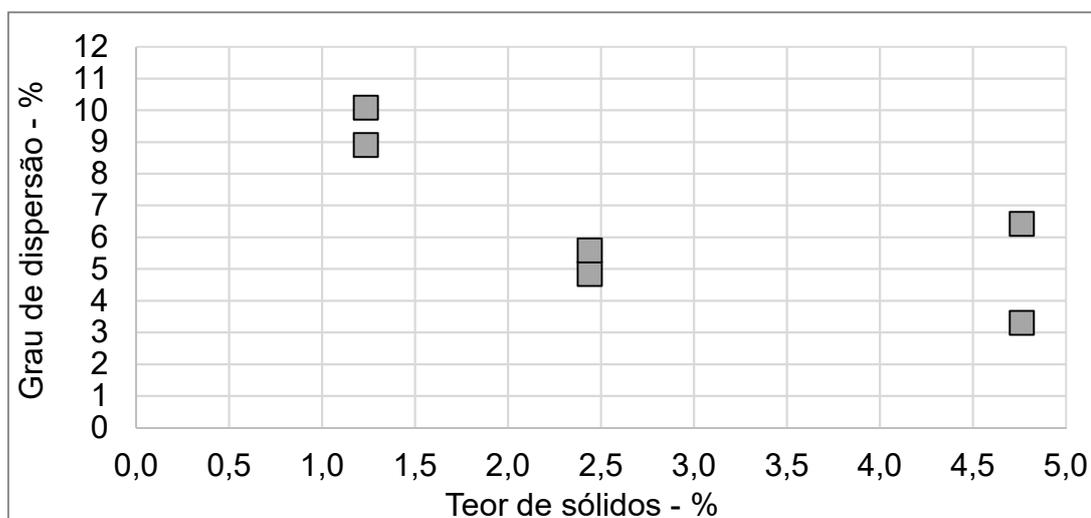


Figura 5.3 - Efeito do teor de sólidos no grau de dispersão do calcário.

Cabe pontuar que, durante a execução dos testes com teor de sólido igual a 4,8%, foi observado acúmulo de partículas, no canal de saída do aparato, que não participaram da agitação, refletindo na maior dispersão dos dados. Isso ocorreu em função do tamanho do aparato que mostrou ser incompatível para a massa de calcário utilizada (10g). Na Figura 5.4 é mostrada foto que evidencia o erro ocorrido no teste.

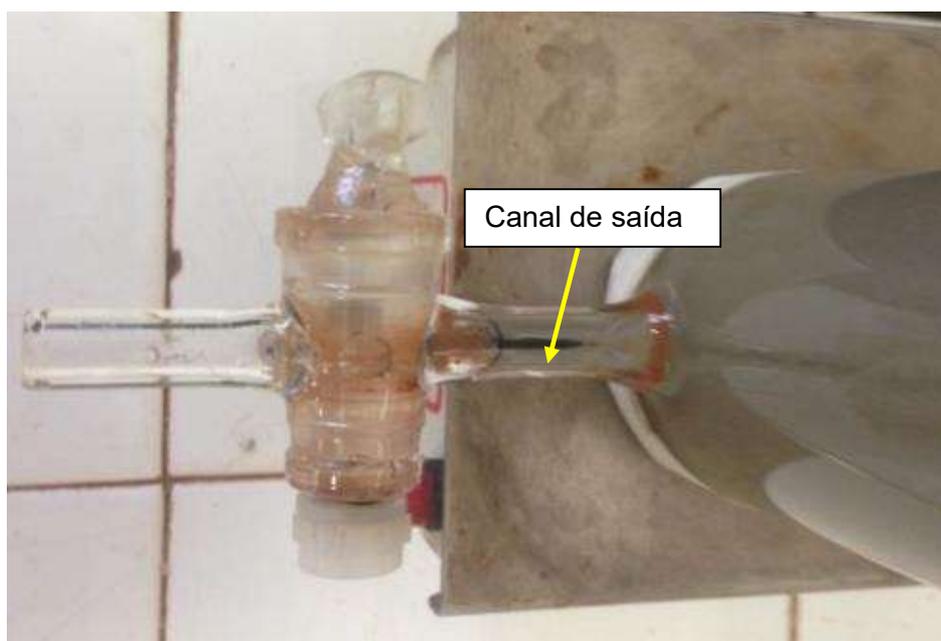


Figura 5.4 - Foto evidenciando a concentração de partículas no canal de saída do aparato usado no teste de dispersão.

Diante da impossibilidade de fabricação de outro tubo para refazer o teste com teor de sólidos igual a 4,8% (10g) e da tendência observada nos resultados, optou-se por utilizar o teor de sólidos igual a 1,23% (2,5g de calcário diluídos em 200mL de água) nos testes seguintes, por ser a condição mais favorável à dispersão.

Outro fator relevante para a dispersão do calcário foi o pH, conforme mostrado na Figura 5.5. Utilizando 1,23% de teor de sólidos, determinado anteriormente, verificou-se que a menor alcalinidade, proporcionada pela adição do regulador HCl, resultou em um sistema mais disperso. Importante observar que o pH natural do sistema, sem a adição de reguladores, foi 9,2.

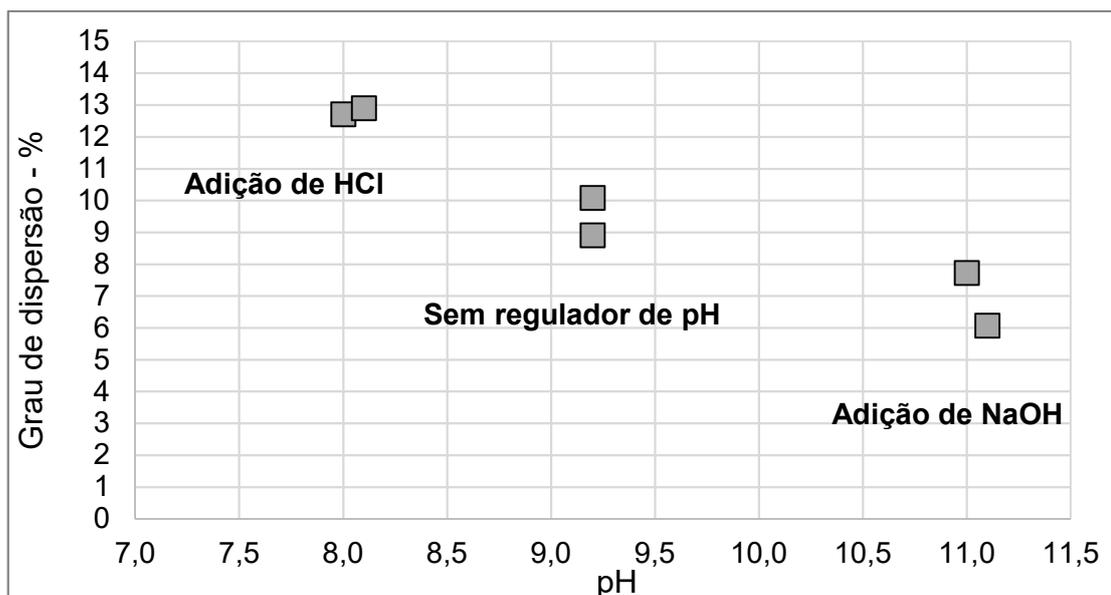
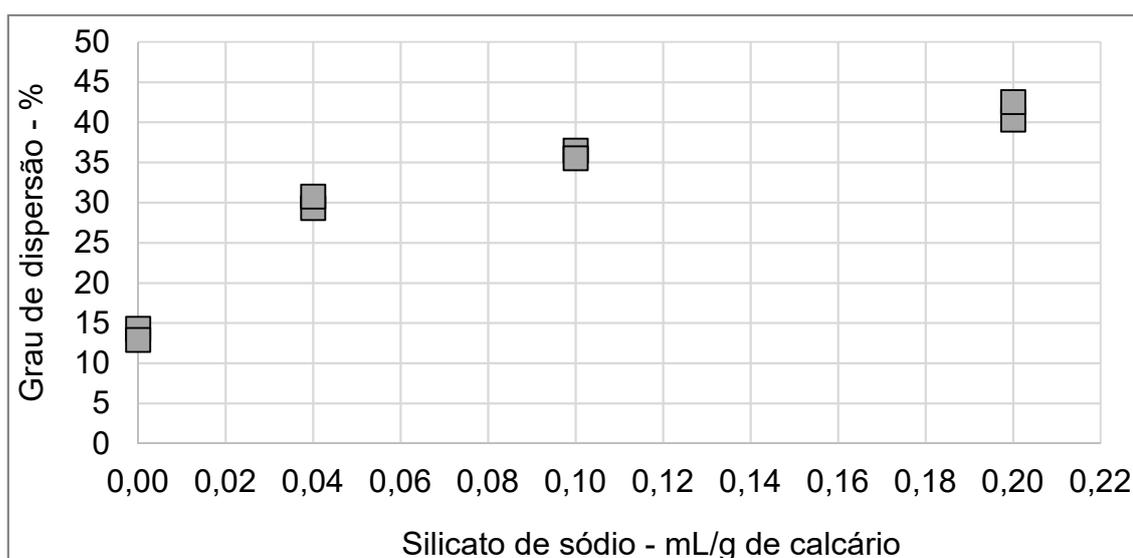


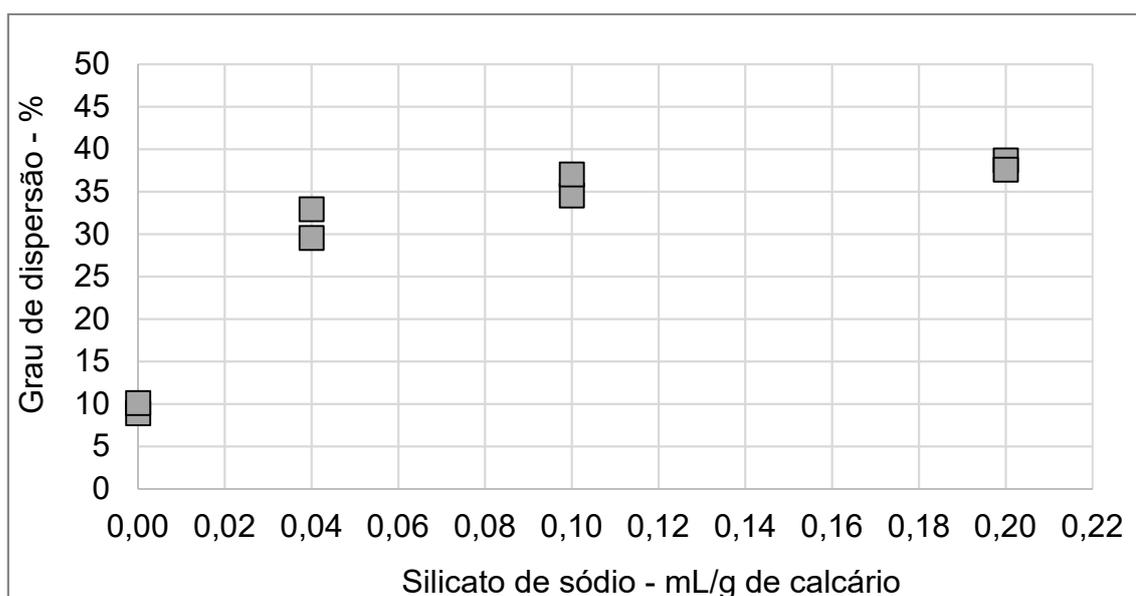
Figura 5.5 - Efeito do pH no grau de dispersão do calcário.

Em relação ao efeito do agente dispersante silicato de sódio, nota-se que esse fator exerceu também forte influência na estabilidade do sistema, Figura 5.6. Verifica-se elevação da dispersão das partículas de calcário para maiores quantidades de silicato de sódio. O aumento mais relevante da dispersão ocorreu com adição de 0,04mL de silicato de sódio para cada 1g de calcário. A partir deste valor, o aumento da dispersão foi menos pronunciado, indicando que o sistema pode atingir, a partir de 0,2mL, um limite no qual o efeito do silicato de sódio se torna inócuo.

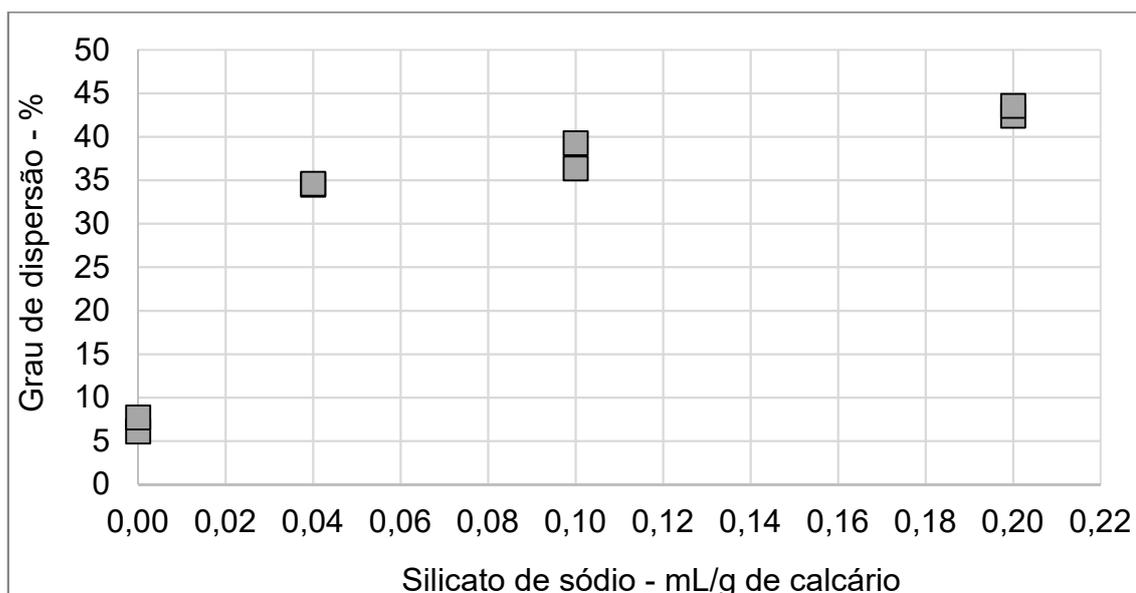


a) Ambiente menos alcalino obtido com regulador HCl, pH = 8,0

Figura 5.6 - Relação entre o grau de dispersão e silicato de sódio em diferentes pH.



b) Ambiente alcalino obtido sem regulador, pH = 9,2 a 10,1



c) Ambiente mais alcalino obtido com regulador NaOH, pH = 11,0

Figura 5.6 - Relação entre o grau de dispersão e silicato de sódio em diferentes pH. (Continuação)

Comparando as médias dos graus de dispersão em função da quantidade do agente dispersante por níveis de alcalinidade, nota-se na Figura 5.7 que o fator pH exerceu menos efeito que a quantidade do silicato de sódio na dispersão do sistema. Ainda assim, pode-se identificar que os sistemas mais alcalinos (pH = 11,0) tenderam a elevar a dispersão do calcário nos casos em que foi adicionado o silicato de sódio.

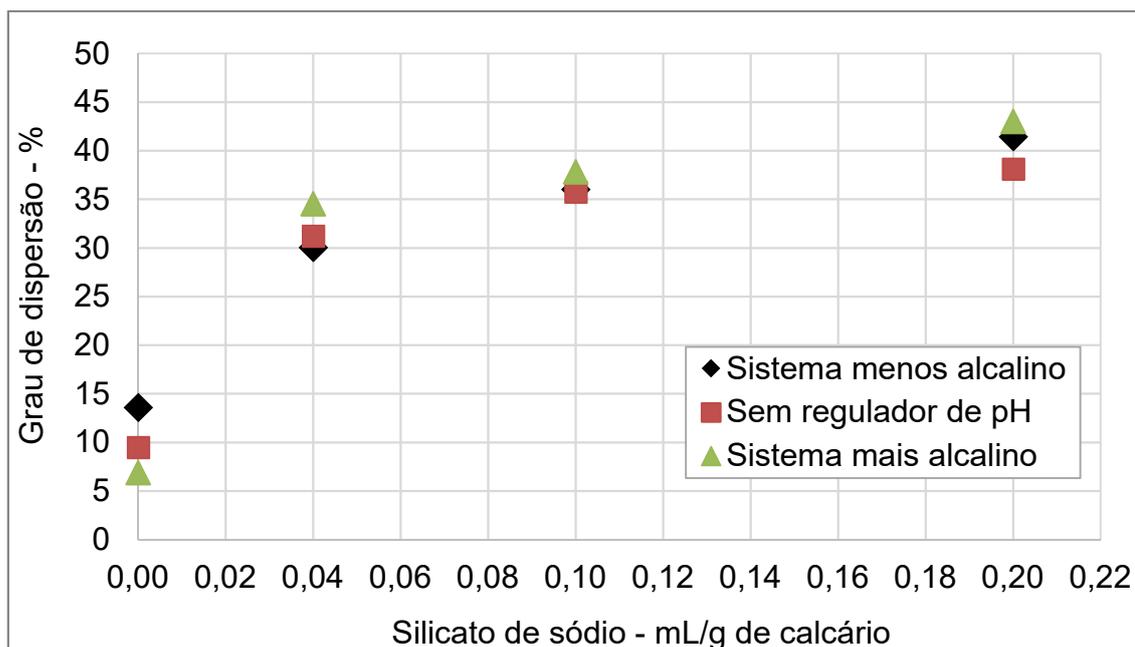


Figura 5.7 - Relação entre o grau de dispersão e a quantidade de silicato de sódio em níveis de alcalinidade.

Diante dos resultados obtidos, a fabricação da polpa de calcário com dispersante foi realizada com silicato de sódio (0,2mL para cada 1g de calcário), teor de sólidos igual a 1,23% e regulador NaOH para atingir pH 11,0 na polpa.

5.3 Caracterização Química e Física das Matérias-Primas para Aglomeração a Frio

A caracterização química e granulométrica das matérias-primas usadas na produção dos agregados, a partir das misturas Grossa e Fina, são mostradas nas Tabelas V.3 e V.4. Importante pontuar que na mistura Fina houve adição de 25% de *pellet feed* na carga de minérios. Na Tabela V.5 é mostrada a composição química e análise granulométrica dos minérios de ferro avaliados.

Tabela V.3 - Composição química das matérias-primas, % em massa.

Matérias-primas	Fe total	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PPC	P	Mn	MgO	CaO
<i>Sinter feed A</i>	57,3	1,49	5,52	10,7	0,033	0,03	0,04	0,04
<i>Sinter feed B</i>	64,8	1,59	2,61	1,8	0,027	0,40	0,09	0,04
<i>Sinter feed C</i>	60,9	2,61	4,24	5,4	0,089	0,12	0,01	0,03
<i>Sinter feed D</i>	63,2	1,13	6,64	2,2	0,060	0,19	0,04	0,08
<i>Sinter feed E</i>	57,0	3,07	5,14	9,8	0,022	0,04	0,01	0,12
<i>Sinter feed F</i>	59,1	1,82	4,34	8,1	0,038	0,86	0,01	0,02
<i>Pellet feed</i>	67,5	0,30	2,07	0,6	0,020	0,06	0,02	0,08
Calcário calcítico	0,4	0,73	3,78	41,4	0,050	0,09	0,66	51,83
Calcário dolomítico	2,2	0,22	1,39	45,3	0,066	0,38	19,53	29,75
Cal virgem	0,6	0,33	2,95	3,9	0,100	0,03	0,38	92,14
Calcário calcítico pelotização da polpa	0,7	1,42	5,01	40,4	0,082	0,17	0,69	50,99
Coque	1,1	3,31	6,72	87,5	0,040	0,03	0,15	-
Sínter retorno	55,5	1,31	5,75	-	0,053	0,19	1,19	9,71

Tabela V.4 - Análise granulométrica das matérias-primas, % em massa.

Matérias-primas	>6,3mm	>1mm	<0,15mm
<i>Sinter feed A</i>	17,5	72,7	1,9
<i>Sinter feed B</i>	21,4	56,5	8,1
<i>Sinter feed C</i>	11,0	54,4	11,5
<i>Sinter feed D</i>	15,4	51,1	23,5
<i>Sinter feed E</i>	8,9	59,7	6,3
<i>Sinter feed F</i>	18,6	75,8	3,12
<i>Pellet feed</i>	0	0,3	88,5
Calcário calcítico	0	54,0	15,0
Calcário dolomítico	2	50,5	19,5
Cal virgem	0	0	85,2
Calcário calcítico pelotização da polpa	0	0	100
Coque	2	64,0	28,5
Sínter retorno	0	85,0	10,0

Na Figura 5.8 é mostrada a distribuição granulométrica do *pellet feed*, a qual não se nota presença de partículas menores que 10 μ m, tampouco aquelas menores que 1 μ m (coloidais).

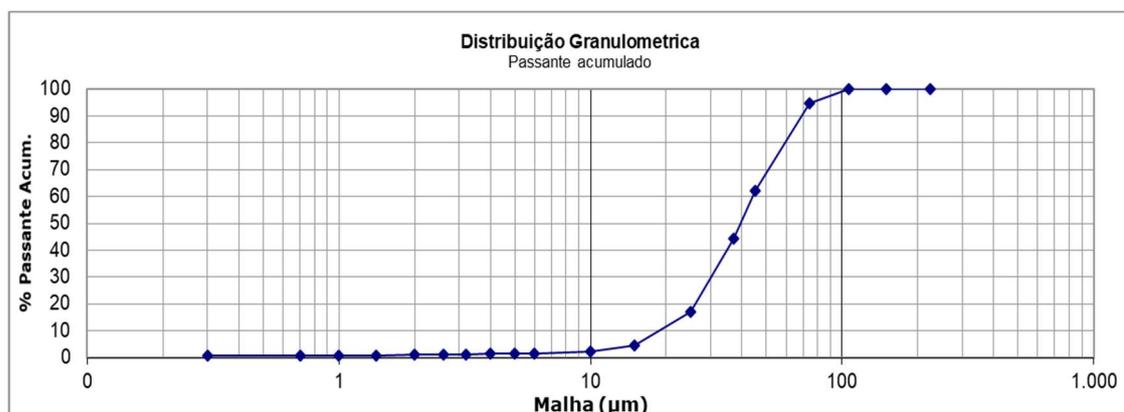


Figura 5.8 - Distribuição granulométrica do *pellet feed* determinada por granulometria a laser.

Tabela V.5 - Parâmetros granulométricos e químicos das cargas de minérios das misturas Grossa e Fina, % em massa.

Parâmetros (% em massa)	Mistura Grossa	Mistura Fina
+6,3mm	14,6	11,0
+1mm	52,8	38,3
-0,15mm	24,7	42,8
+1mm / -0,15mm	2,1	0,9
FeT	59,9	62,2
SiO ₂	4,72	4,31
Al ₂ O ₃	1,68	1,21
P	0,038	0,029
Mn	0,17	0,17
PPC	7,36	4,86

Após determinação das condições que maximizaram a dispersão da polpa, calculou-se a quantidade de calcário calcítico de pelotização e de silicato de sódio alcalino líquido, necessários para a fabricação dos aglomerados, Tabela V.6. O volume de polpa adicionado para conferir 7% e 8% de umidade foi de 115mL e 145mL para a mistura Grossa. Para a mistura Fina, o volume de polpa necessário foi 145mL e 175mL para atingir umidade de 7% e 8%, respectivamente, no aglomerado a frio.

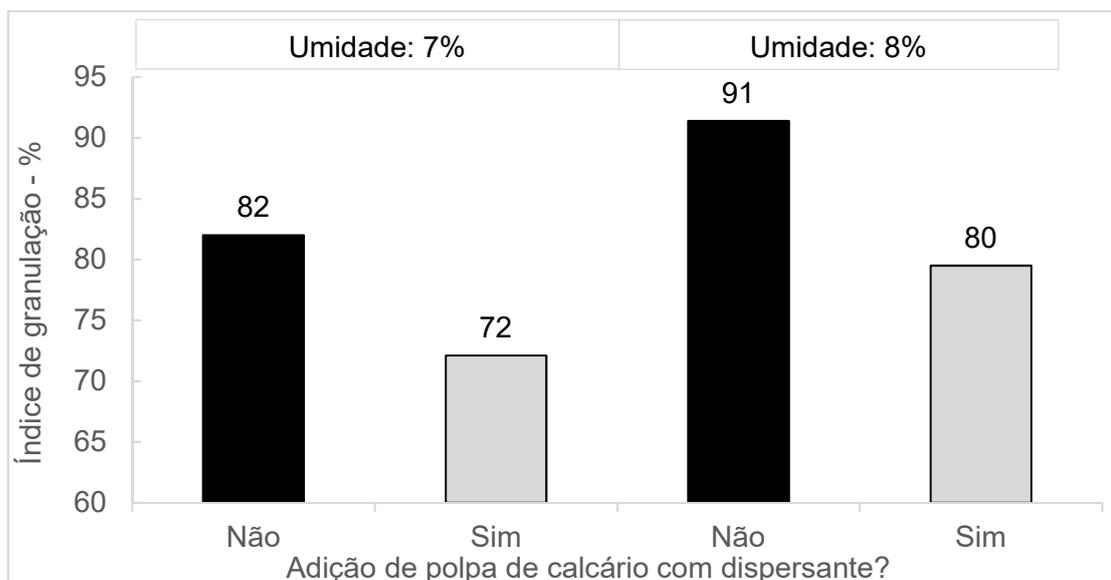
Tabela V.6 - Componentes das misturas Grossa e Fina, % em massa.

Matérias-primas		Mistura total Grossa		Mistura total Fina	
		Umidade 7%	Umidade 8%	Umidade 7%	Umidade 8%
Minério de ferro	<i>Sinter feed A</i>	56,7		58,1	
	<i>Sinter feed B</i>				
	<i>Sinter feed C</i>				
	<i>Sinter feed D</i>				
	<i>Sinter feed E</i>				
	<i>Sinter feed F</i>				
	<i>Pellet feed</i>				
Fundente	Calcário calcítico	5,6		4,3	
	Calcário dolomítico	2,2		2,1	
Aglomerante	Cal virgem	2,0		2,0	
	Calcário calcítico pelotização via polpa	0,06	0,07	0,07	0,08
	Silicato de sódio líquido via polpa	0,03	0,03	0,03	0,04
Combustível	Coque	3,5		3,5	
Carga circulante	Sínter (retorno)	30,0		30,0	
Total		100			

5.4 Efeito da Umidade e da Polpa de Calcário na Aglomeração a Frio de Misturas à Sinterizar

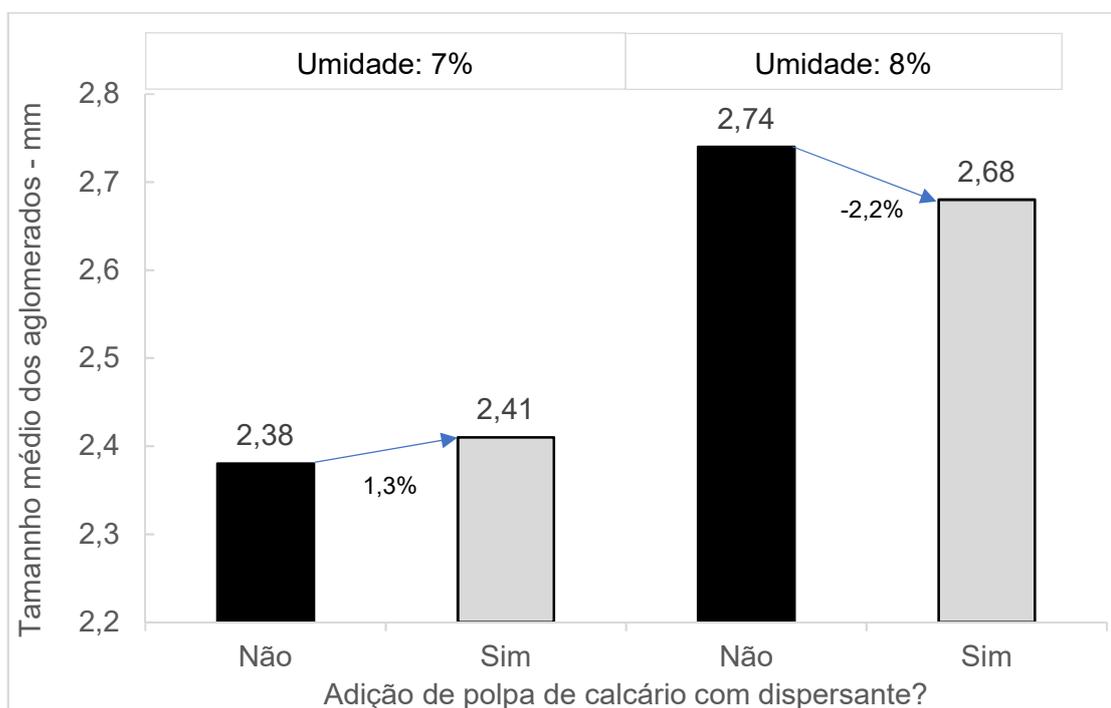
5.4.1. Mistura grossa

A mistura Grossa (52,8% >1mm e 24,7% <0,15mm) quando utilizada na rota A, com e sem polpa de calcário, apresentou melhor comportamento na umidade igual a 8%, evidenciado pelo maior índice de granulação e maior tamanho médio dos grânulos, conforme Figura 5.8. Ainda é possível inferir que, sob a mesma umidade, a adição do calcário na forma de polpa dispersa reduziu o índice de granulação. Todavia, o tamanho médio dos grânulos não foi alterado significativamente.



a) Índice de granulação – GI

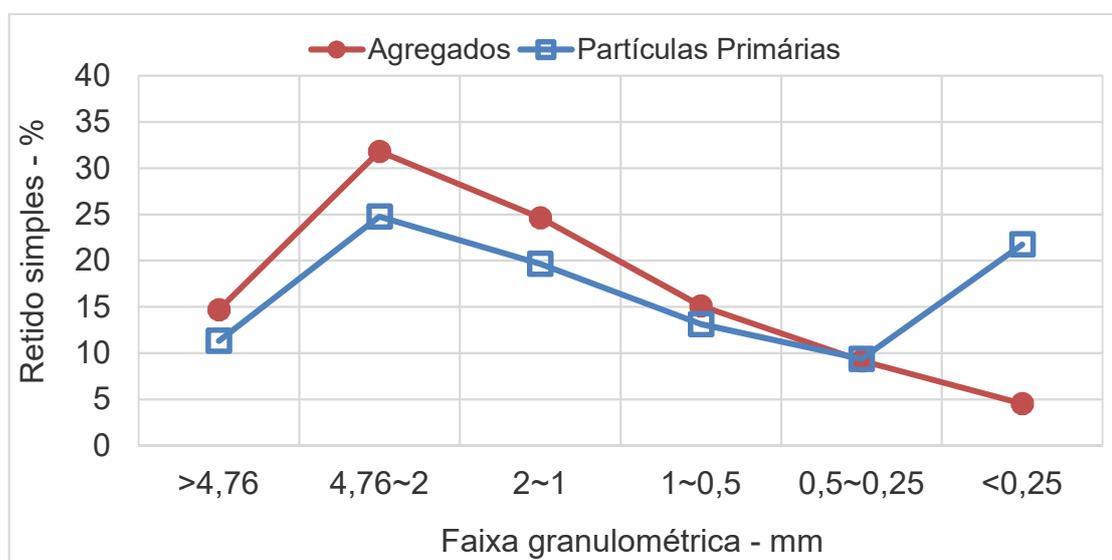
Figura 5.8 - Efeito da umidade e da polpa de calcário com dispersante na granulação da mistura Grossa, utilizando a rota A.



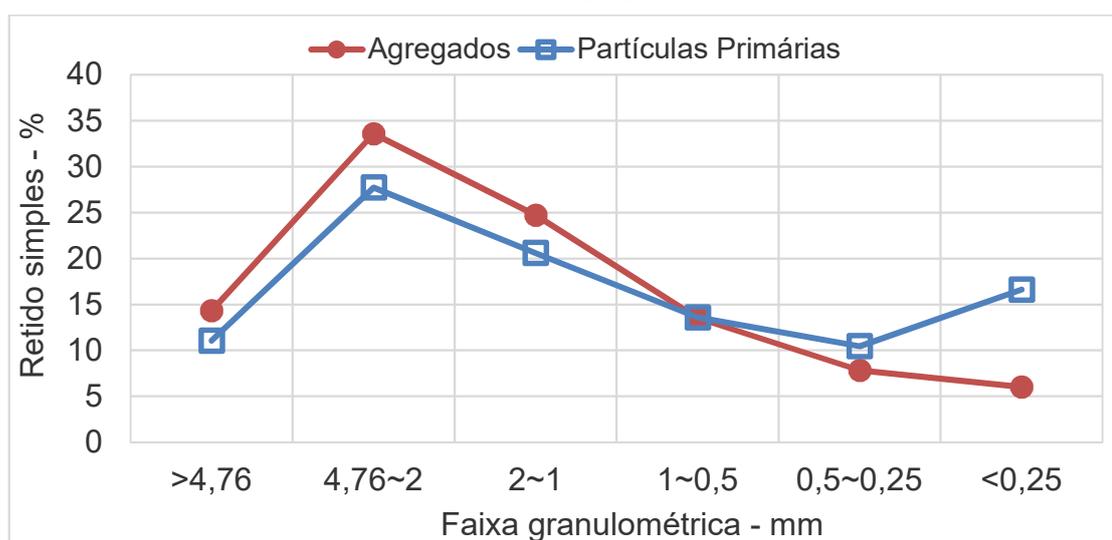
b) Tamanho médio dos aglomerados

Figura 5.9 - Efeito da umidade e da polpa de calcário com dispersante na granulação da mistura Grossa, utilizando a rota A. (Continuação)

Nas Figuras 5.9 e 5.10 são mostradas as distribuições granulométricas das partículas que compuseram o agregado, obtidas após a sua desagregação. É possível inferir a fração granulométrica na qual houve aderência das partículas primárias <0,25mm nos agregados. Importante destacar o comportamento inerte da fração 1mm a 0,5mm, em que a quantidade de partículas primárias é sempre a mesma que a de aglomerados. Destaca-se o impacto positivo da umidade com 8% e o efeito deletério da polpa de calcário.

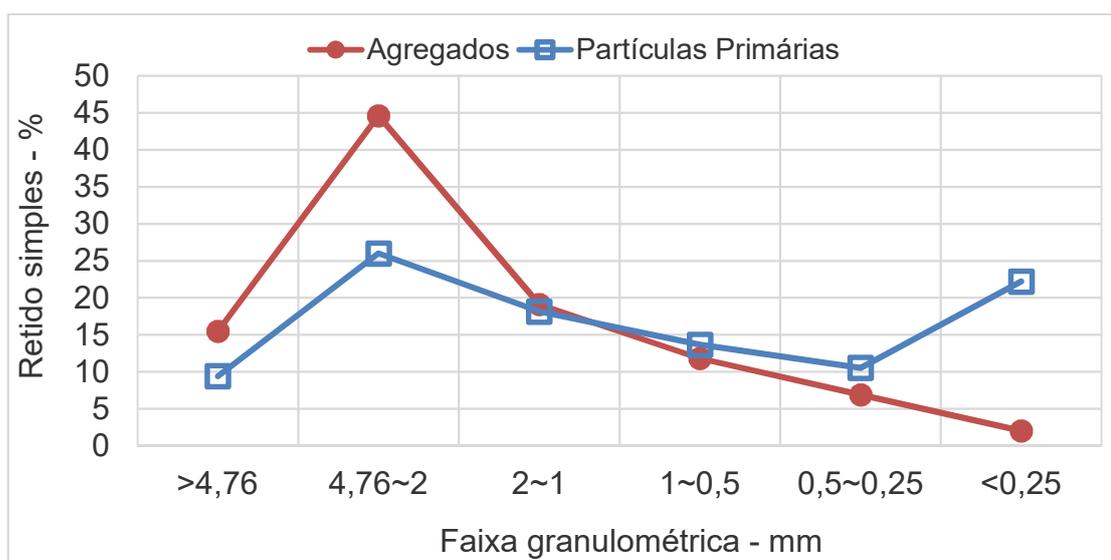


a) Sem polpa

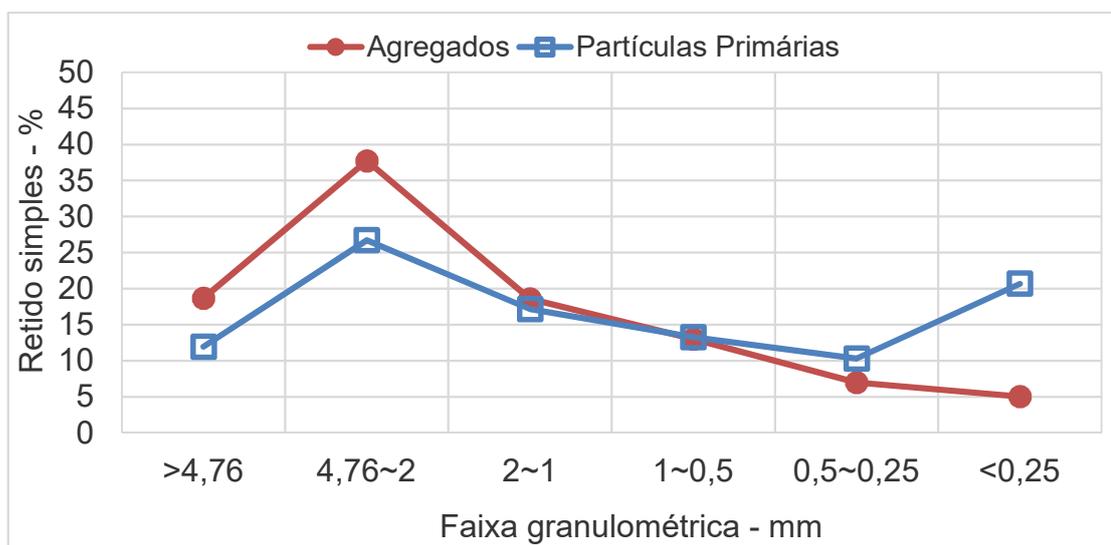


b) Com polpa

Figura 5.10 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa com umidade 7%, fabricada na rota A.



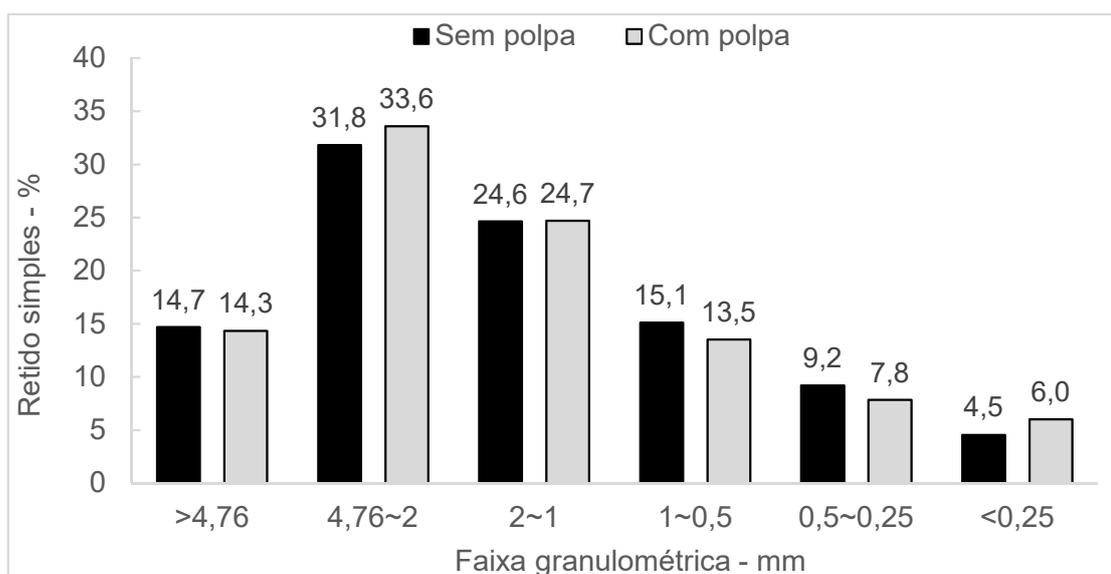
a) Sem polpa



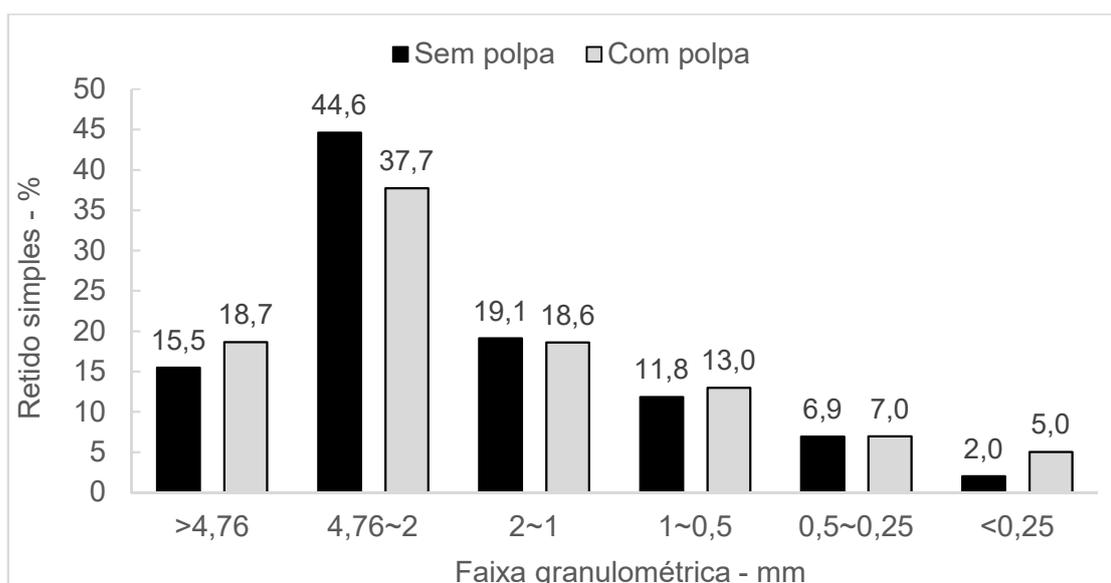
b) Com polpa

Figura 5.11 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa com umidade 8%, fabricada na rota A.

A polpa de calcário exerceu efeito diferente na distribuição granulométrica dos agregados produzidos a partir da mistura Grossa, com umidade 7% e 8%, conforme Figura 5.11. Na mistura com 7% de umidade, a polpa de calcário elevou a participação de grânulos entre 2mm e 4,76mm o que é benéfico para se obter um leito mais poroso, apesar do pequeno reflexo no tamanho médio (aumento de 1,2%). Por outro lado, a presença da polpa impactou negativamente a forma da distribuição granulométrica dos grânulos, fabricados a partir da mistura Grossa com 8% de umidade, além da redução de 2,2% no tamanho médio.



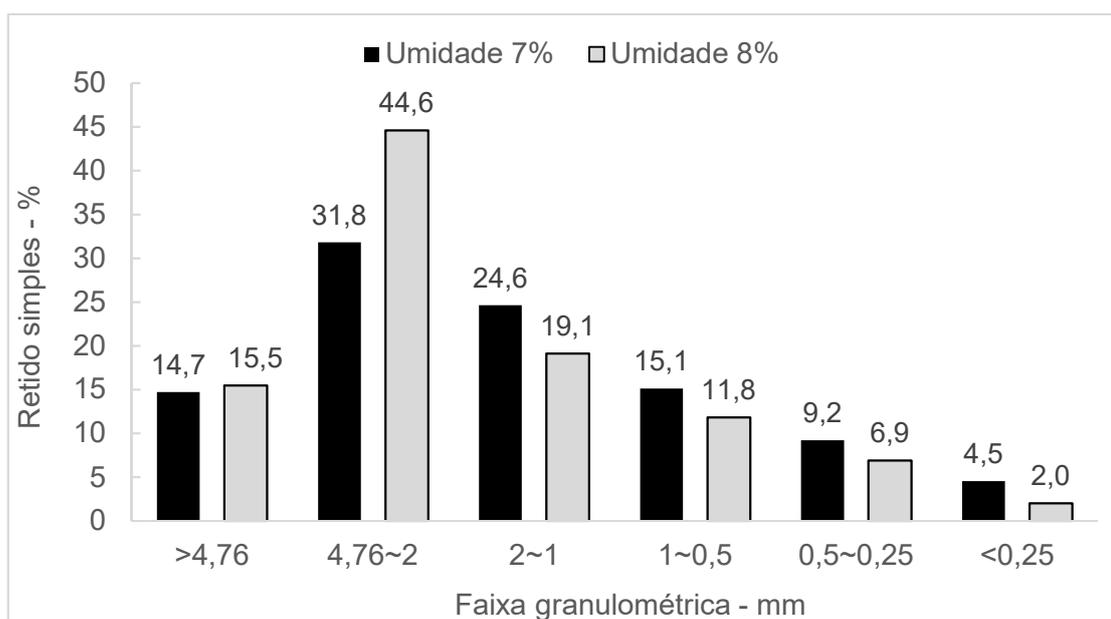
a) Umidade 7%



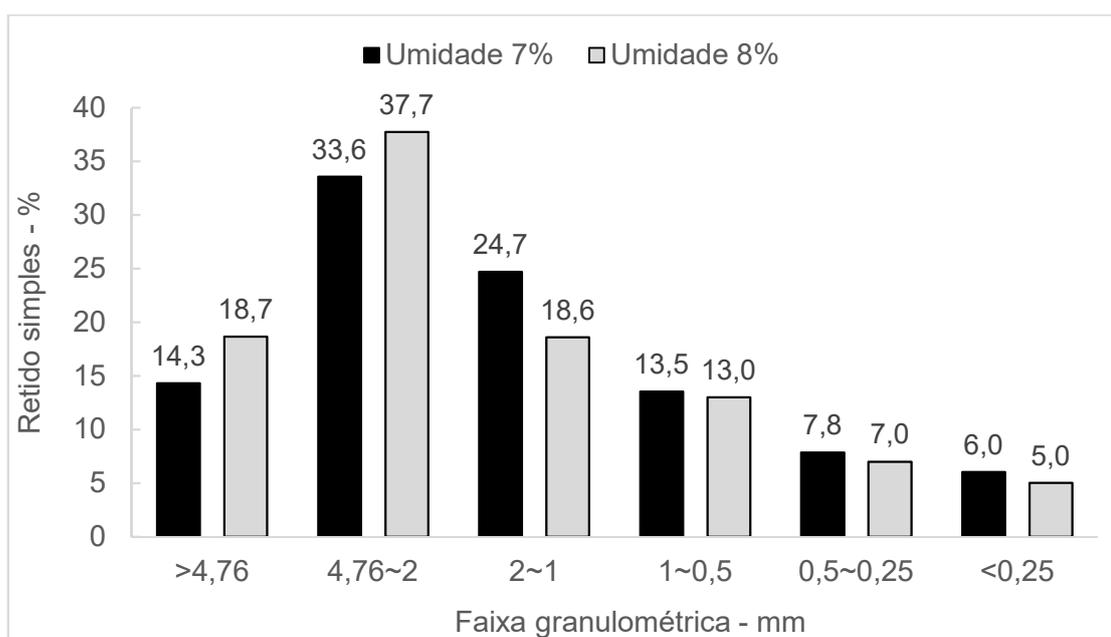
b) Umidade 8%

Figura 5.12 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados sem e com polpa de calcário na mistura Grossa, utilizando rota A.

Ainda em termos de distribuição granulométrica, o efeito da alteração da umidade de 7% para 8% na mistura Grossa sem polpa foi mais relevante (aumento de 15% no tamanho médio) do que naquela com polpa (aumento de 11% no tamanho médio). Verifica-se elevação consistente da proporção de grânulos na faixa 2mm a 4,76mm, Figura 5.12.



a) Sem polpa



b) Com polpa

Figura 5.13 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados a partir da mistura Grossa com umidade 7% e 8%, utilizando rota A.

A quantificação dos tipos de agregados formados a partir da mistura Grossa é mostrada na Figura 5.13. Infere-se que, para a mesma umidade e uso de polpa, houve elevação da participação de quasepartículas e redução da formação das micropelotas.

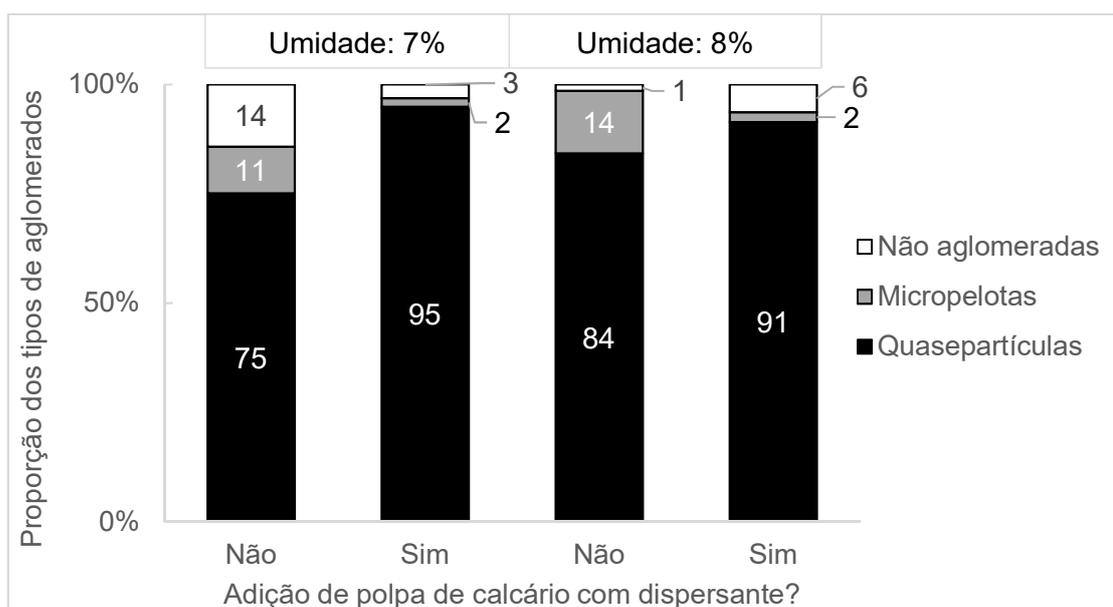


Figura 5.14 - Proporção dos tipos de aglomerados fabricados da mistura Grossa com 7% e 8% de umidade, utilizando rota A.

Em relação aos núcleos formadores das quasepartículas, não foi identificada relação com a umidade nem com a polpa de calcário, Figura 5.14. Importante pontuar que o sínter de retorno e a goethita foram majoritariamente os núcleos das quasepartículas.

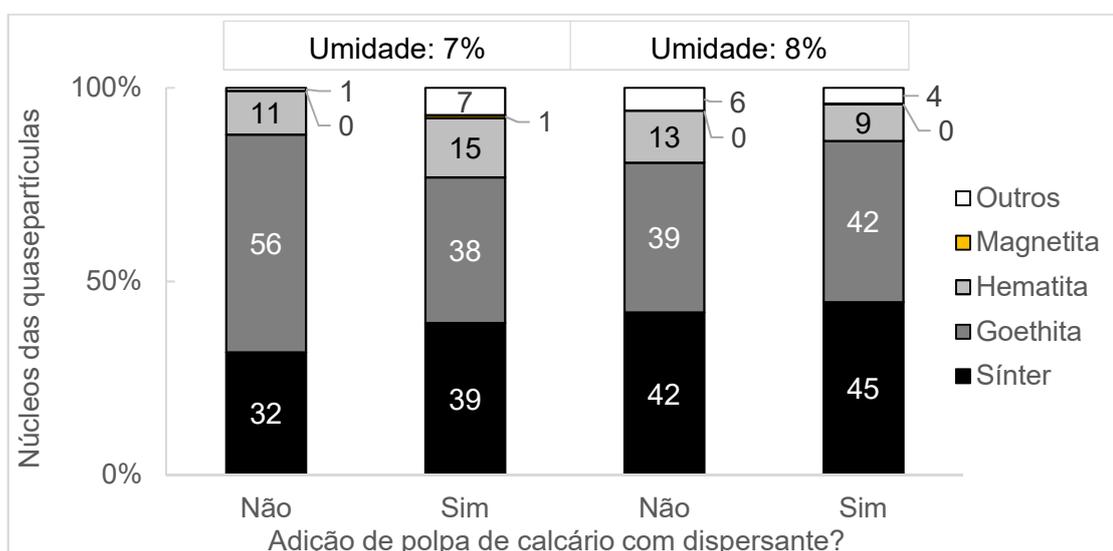


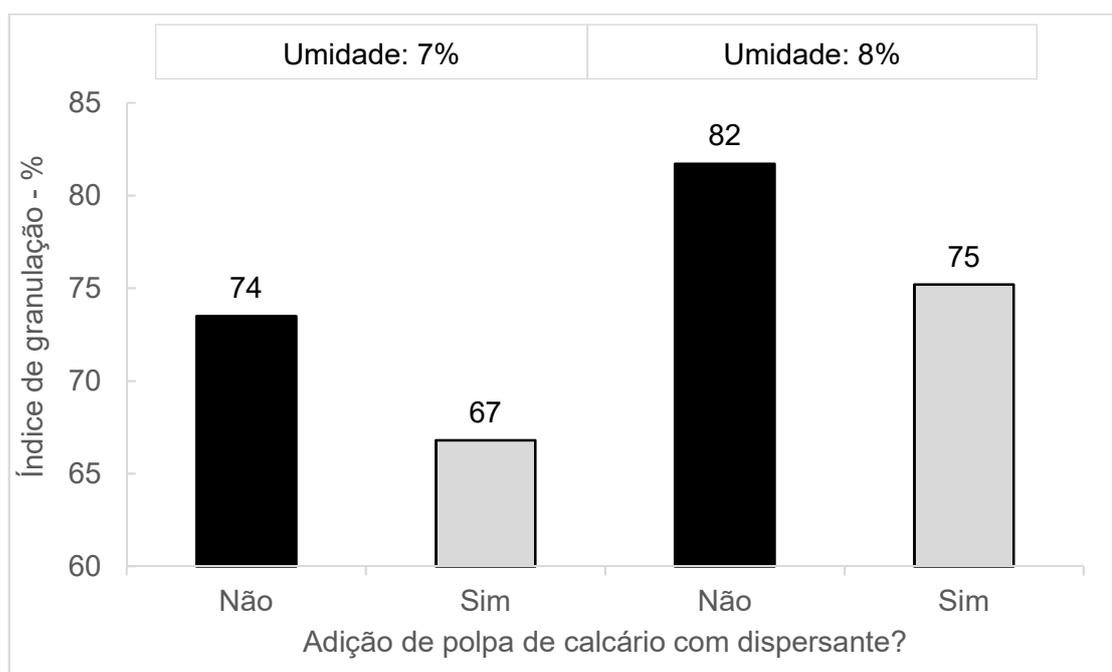
Figura 5.15 - Proporção dos tipos de núcleos das quasepartículas oriundos da mistura Grossa sem e com polpa, com 7% e 8% de umidade, utilizando rota A.

Em suma, pode-se dizer que a adição de calcário, sob a forma de polpa, prejudicou o desempenho da mistura Grossa (52,8% >1mm e 24,7% <0,15mm) via rota A (somente

tambor). Apesar disso, a elevação da umidade de 7% para 8% atenuou a redução do índice de granulação e a redução do tamanho médio dos agregados.

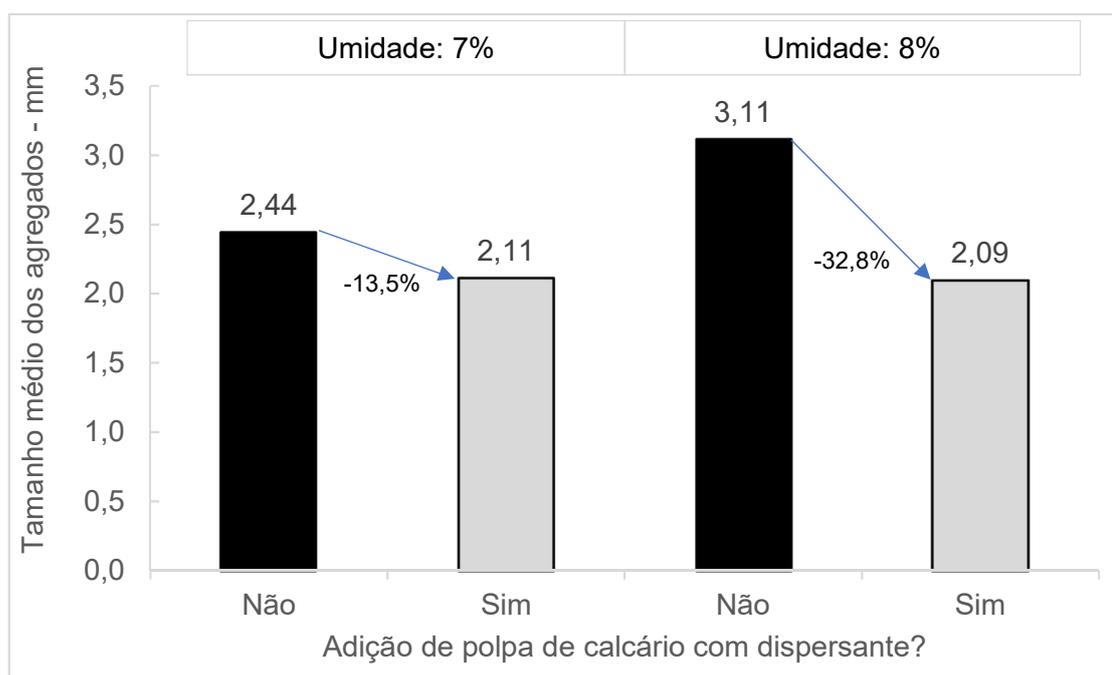
5.4.2. Mistura fina

A mistura Fina (38,3% >1mm e 42,8% <0,15mm), quando aplicada na rota A, apresentou melhor comportamento com umidade igual a 8% e sem polpa de calcário, evidenciado pelo maior índice de granulação (81,7%) e maior tamanho médio dos grânulos (3,11mm), conforme Figura 5.15. Em relação aos agregados fabricados sem polpa, houve redução de 13,5% (7% de umidade) e 32,8% (8% de umidade) de seus tamanhos médios. Portanto, o efeito da polpa de calcário foi deletério ao tamanho médio e ao índice de granulação dos agregados.



a) Índice de granulação – GI

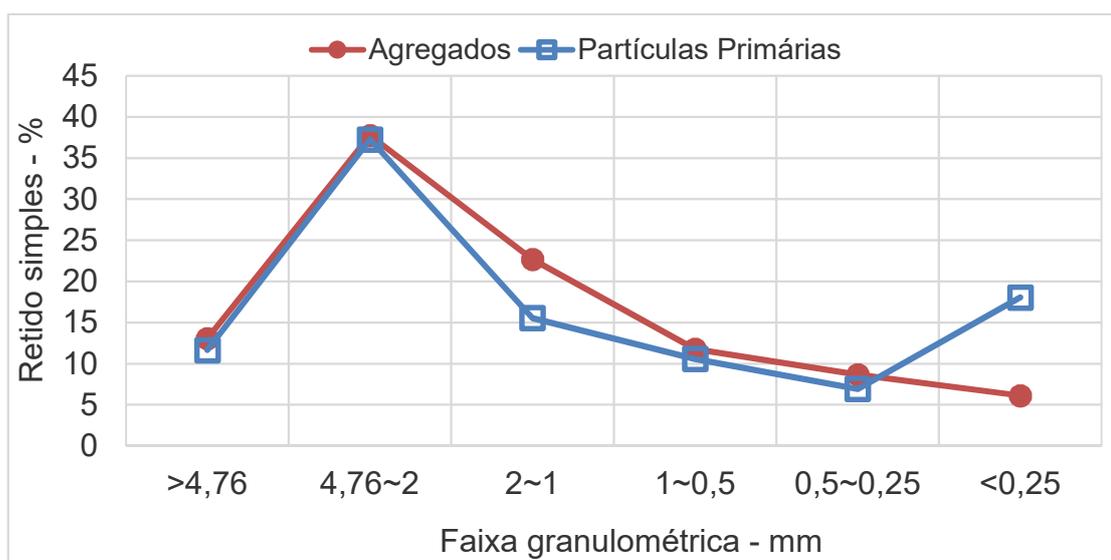
Figura 5.15 - Efeito da umidade e da polpa de calcário com dispersante na granulação da mistura Fina, utilizando a rota A.



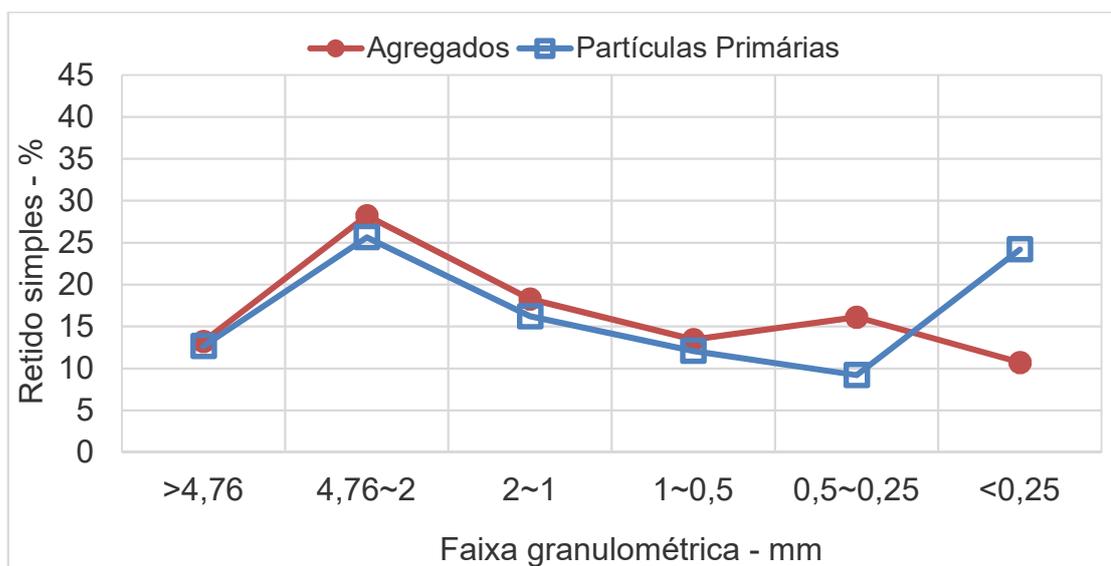
b) Tamanho médio dos aglomerados

Figura 5.16 - Efeito da umidade e da polpa de calcário com dispersante na granulação da mistura Fina, utilizando a rota A. (Continuação)

Na Figura 5.16 é mostrada a distribuição granulométrica das partículas que compuseram o agregado, obtidas após a sua desagregação. Com 7% de umidade, a mistura Fina apresentou desempenho inferior, uma vez que a quantidade de aglomerados superiores a 1mm foi similar à de partículas primárias, indicando deficiência de aglomeração. As partículas <0,25mm aderiram mais aos agregados situados entre 1mm e 2mm enquanto que, na mistura com polpa de calcário, essas partículas aglomeraram na fração entre 0,25mm e 0,5mm.



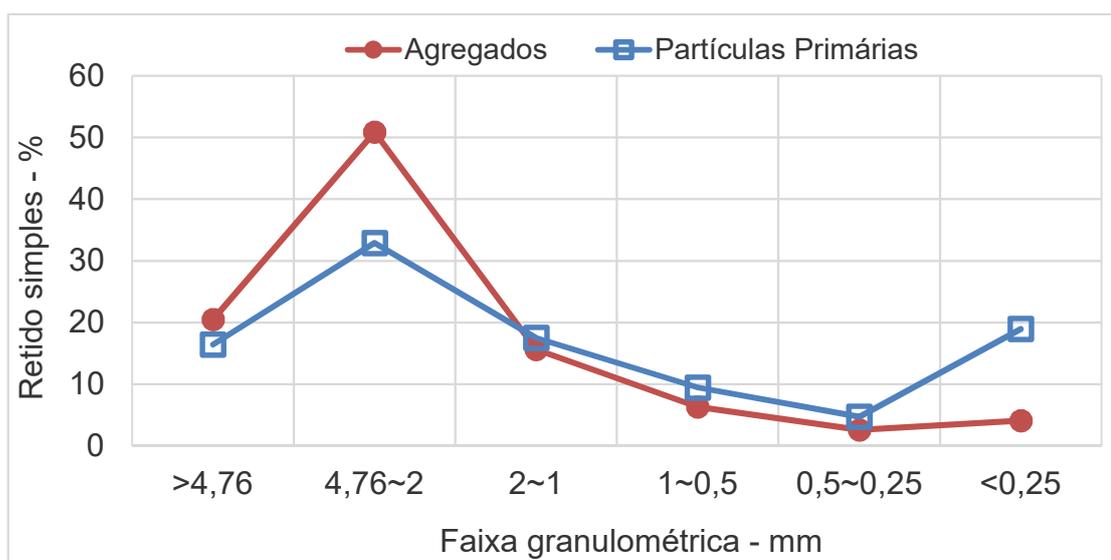
a) Sem polpa



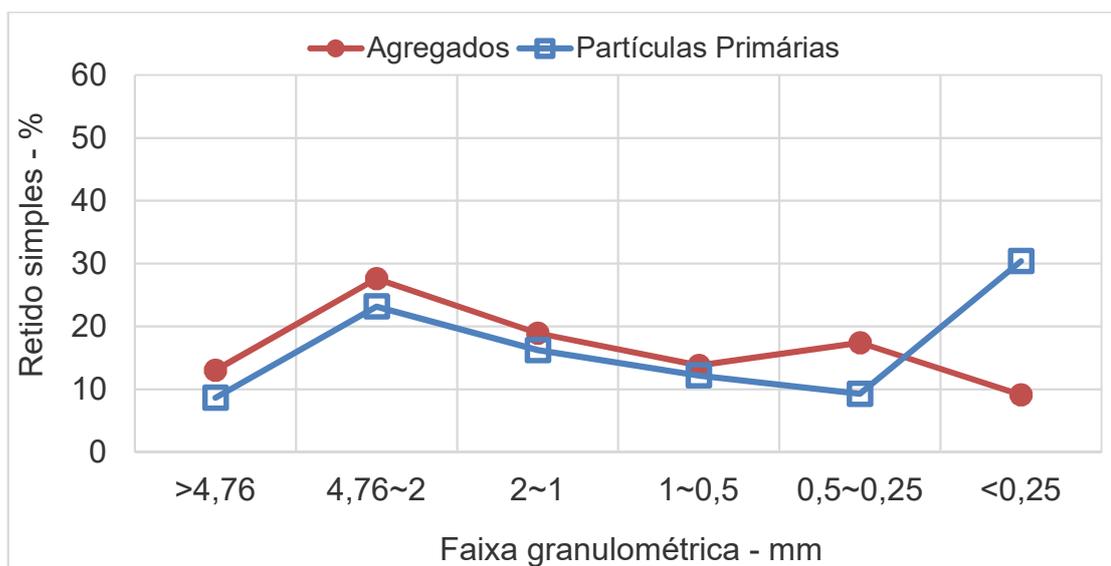
b) Com polpa

Figura 5.17 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina com umidade 7%, fabricada na rota A.

A deficiência de aglomeração a frio da mistura Fina foi sanada pelo aumento da umidade de 7% para 8%, Figura 5.17(a), todavia, a polpa de calcário deteriorou a aglomeração, conforme Figura 5.17(b).



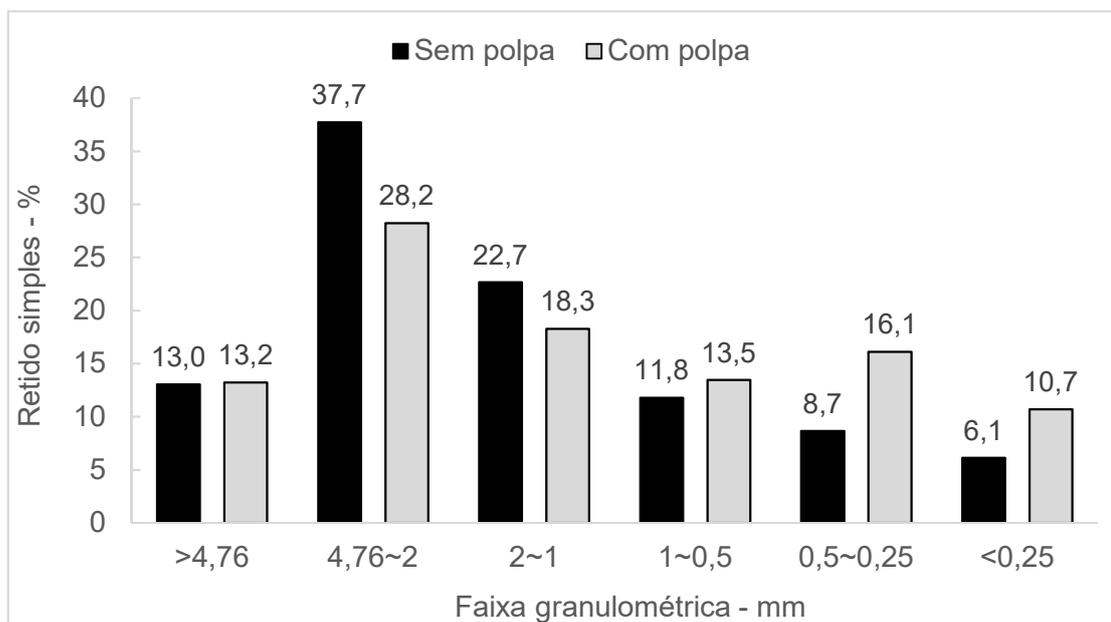
a) Sem polpa



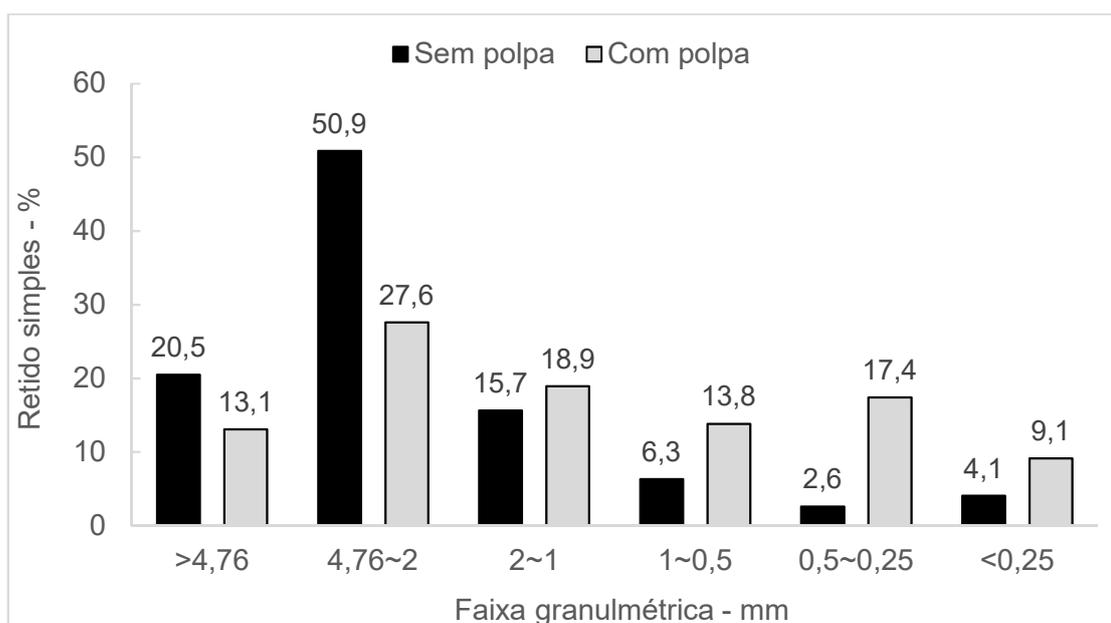
b) Com polpa

Figura 5.18 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina com umidade 8%, fabricada na rota A.

Comparando a distribuição granulométrica dos agregados, considerando somente o efeito da polpa de calcário (Figura 5.18) nos dois níveis de umidade, nota-se alargamento da distribuição dos agregados com polpa. Esse tipo de distribuição é indesejável para sinterizações que buscam alta produtividade, por reduzir a permeabilidade do leito da sinterização.



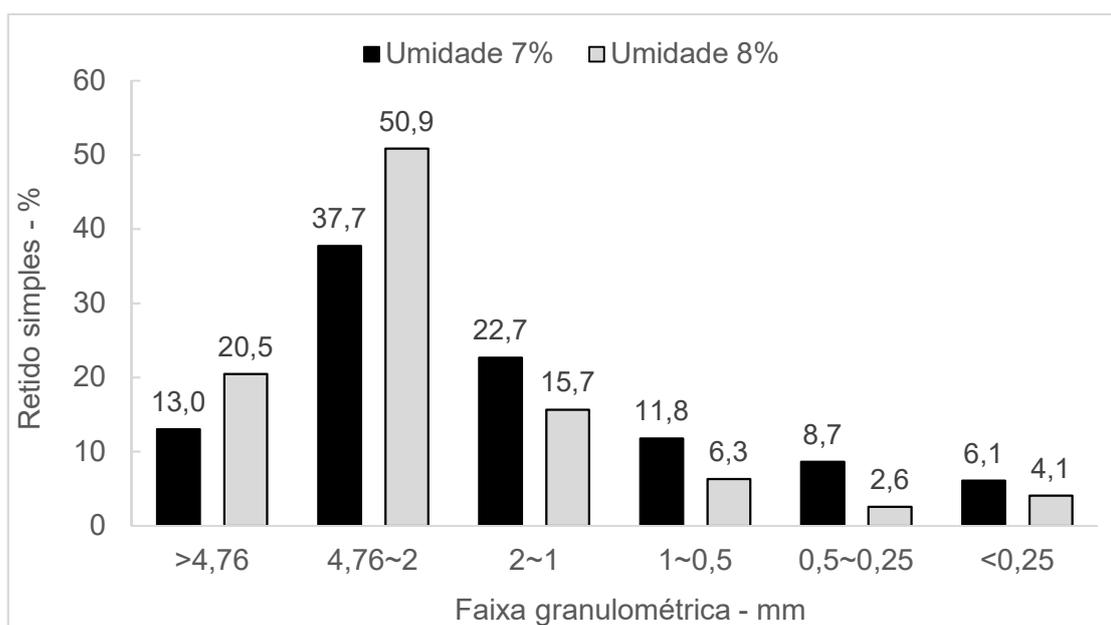
a) Umidade 7%



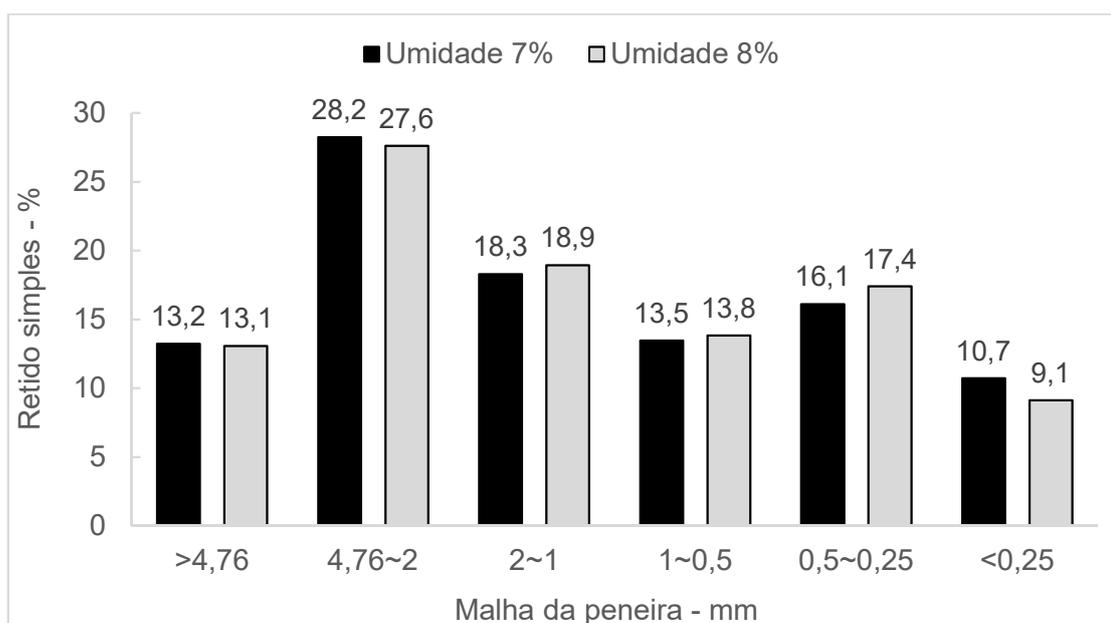
b) Umidade 8%

Figura 5.19 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados sem e com polpa de calcário na mistura Fina, utilizando rota A.

Comparando a distribuição dos aglomerados e considerando somente o efeito da umidade, verifica-se que a elevação da umidade de 7% para 8% aumentou consideravelmente a quantidade de agregados maiores que 2mm fabricados sem polpa, Figura 5.19(a). Ao passo que naqueles fabricados com polpa de calcário, a umidade não alterou significativamente a distribuição granulométrica, Figura 5.19(b).



a) Sem polpa



b) Com polpa

Figura 5.20 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados sem e com polpa de calcário na mistura Fina, em diferentes umidades, utilizando rota A.

A identificação via microscopia óptica de luz refletida dos tipos de agregados formados, a partir da mistura Fina, é mostrada na Figura 5.20. É possível constatar a presença majoritária das quasepartículas, seguidas pelas micropelotas e partículas não aglomeradas, independente da condição de fabricação. A polpa de calcário pode ter contribuído para elevar a proporção de quasepartículas.

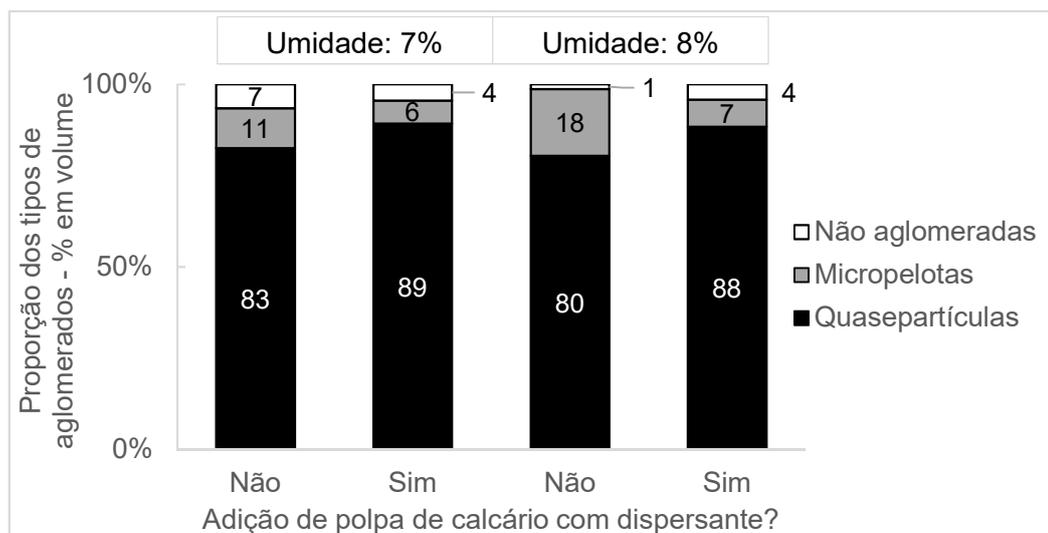


Figura 5.21 - Proporção dos tipos de aglomerados fabricados por meio da mistura Fina sem e com polpa, com 7% e 8% de umidade e utilizando a rota A.

Em relação aos núcleos das quasepartículas, verifica-se que a goethita, sínter e a hematita foram os principais núcleos deste tipo de agregado, Figura 5.21. Não houve relação entre a condição de fabricação e o tipo de núcleo da quasepartícula.

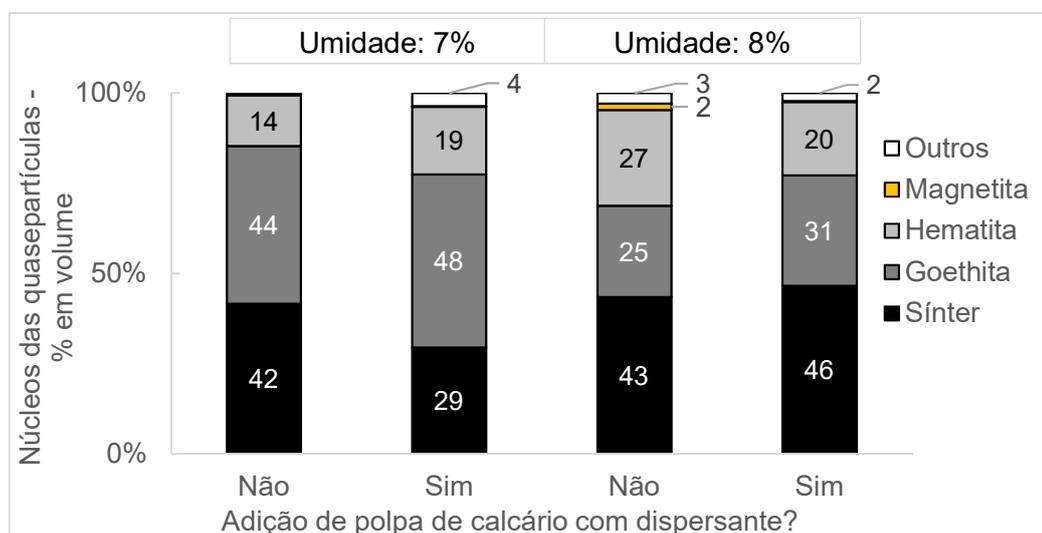
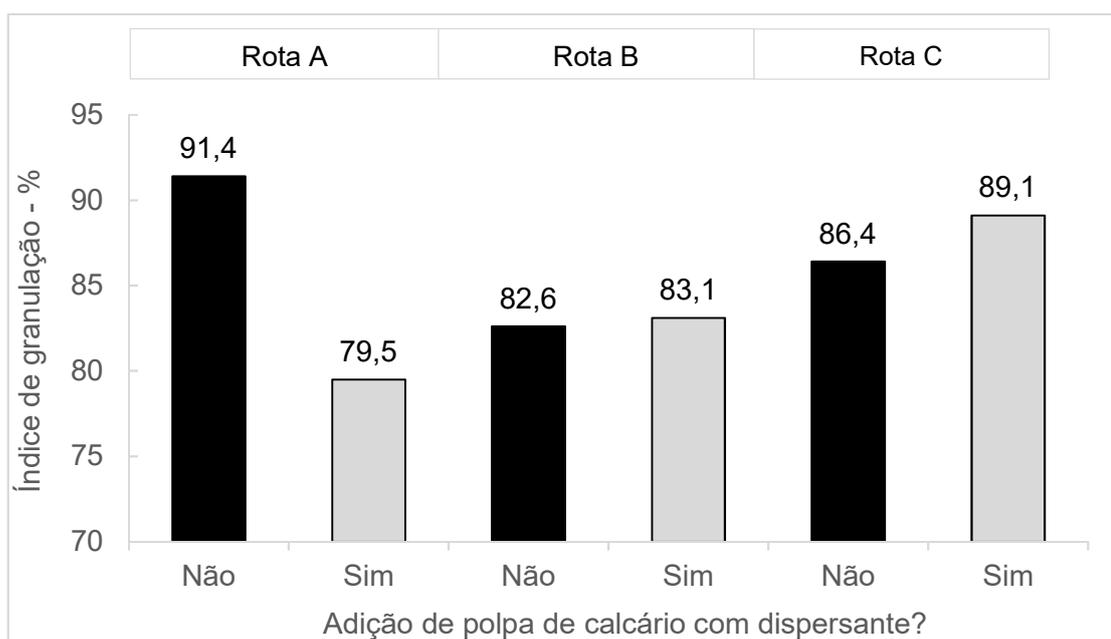


Figura 5.22 - Proporção dos tipos de núcleos das quasepartículas oriundas da mistura Fina sem e com polpa, com 7% e 8% de umidade e utilizando a rota A.

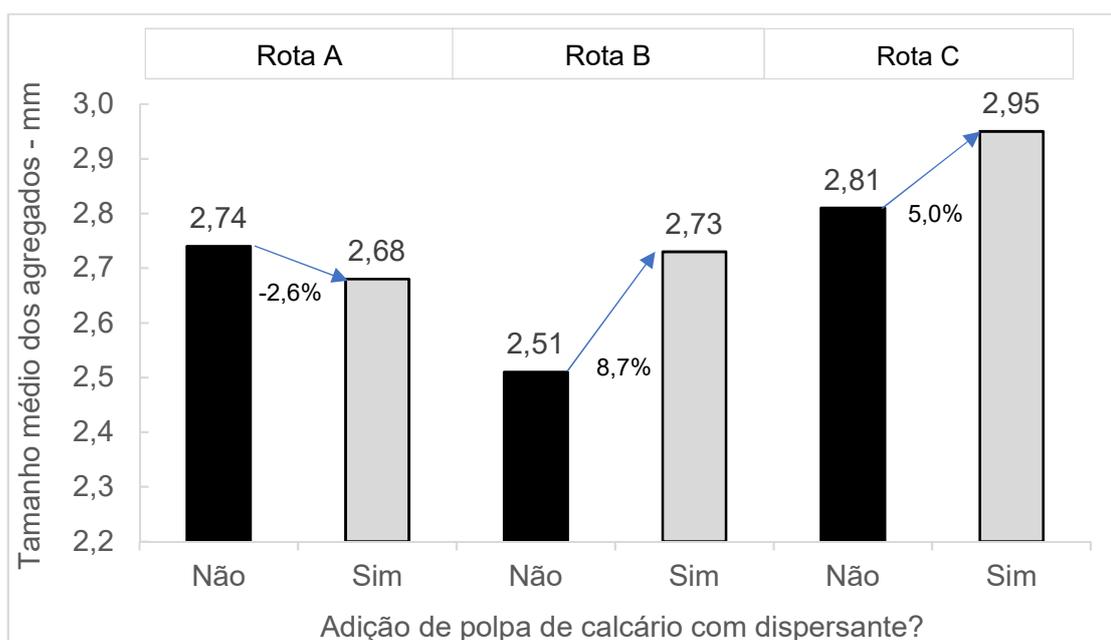
Em suma, o efeito da adição do calcário calcítico pelotização e silicato de sódio, sob a forma de polpa, foi deletério ao desempenho da mistura Fina (38,3% >1mm e 42,8% <0,15mm) na etapa de aglomeração a frio, utilizando a rota A. A elevação da umidade de 7% para 8% melhorou o índice de granulação das misturas.

5.5 Influência de Rotas de Aglomeração a Frio no Comportamento das Misturas com Polpa de Calcário

Dado que a umidade em 8% indicou ser a condição mais adequada para os dois tipos de misturas, não foram avaliados os comportamentos com 7% de umidade, utilizando as rotas B e C. A rota tecnológica influenciou de maneira pronunciada o comportamento da mistura Grossa (52,8% >1mm e 24,7% <0,15mm) com polpa de calcário, conforme Figura 5.22. Diferente do comportamento apresentado quando utilizado na rota A (somente tambor) em que houve desempenho inferior em função da polpa, o uso do misturador intensivo associado ao tambor (rota B) permitiu manter o índice de granulação da mistura com polpa. Além disso, houve crescimento considerável dos aglomerados, conforme tamanho médio (elevação de 8,7%). Na rota C (com uso somente do misturador intensivo), o desempenho da mistura com a polpa foi ainda melhor, pois além de se observar elevação do índice de granulação, houve crescimento dos agregados (5,0%), atingindo o maior tamanho médio (2,95mm). Portanto, pode-se dizer que a mistura fabricada com polpa de calcário na rota C superou o desempenho daquela fabricada sem polpa na rota A (condição com melhor desempenho, até então).



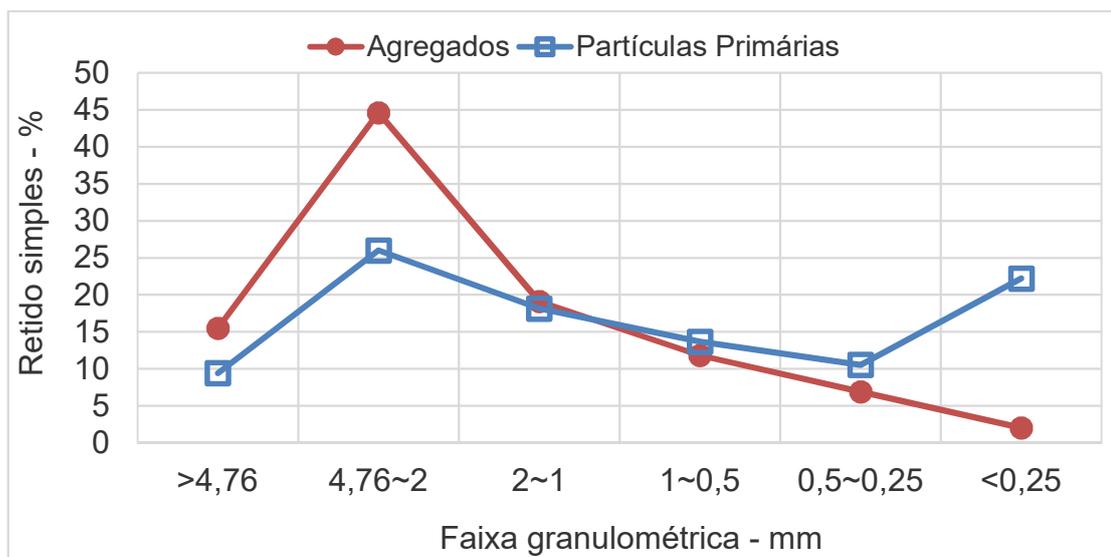
a) Índice de granulação



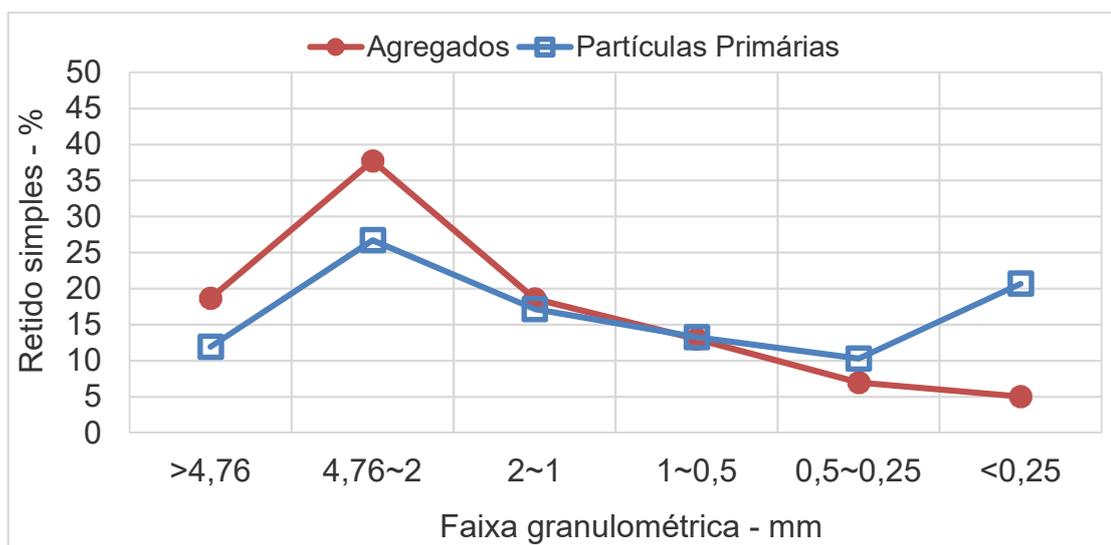
b) Tamanho médio dos agregados

Figura 5.23 - Desempenho da mistura Grossa com e sem polpa nas rotas A, B e C.

Diferente da rota A, a polpa de calcário adicionada à mistura Grossa, nas rotas B e C, não prejudicou a formação dos agregados, conforme Figuras 5.23 a 5.25.

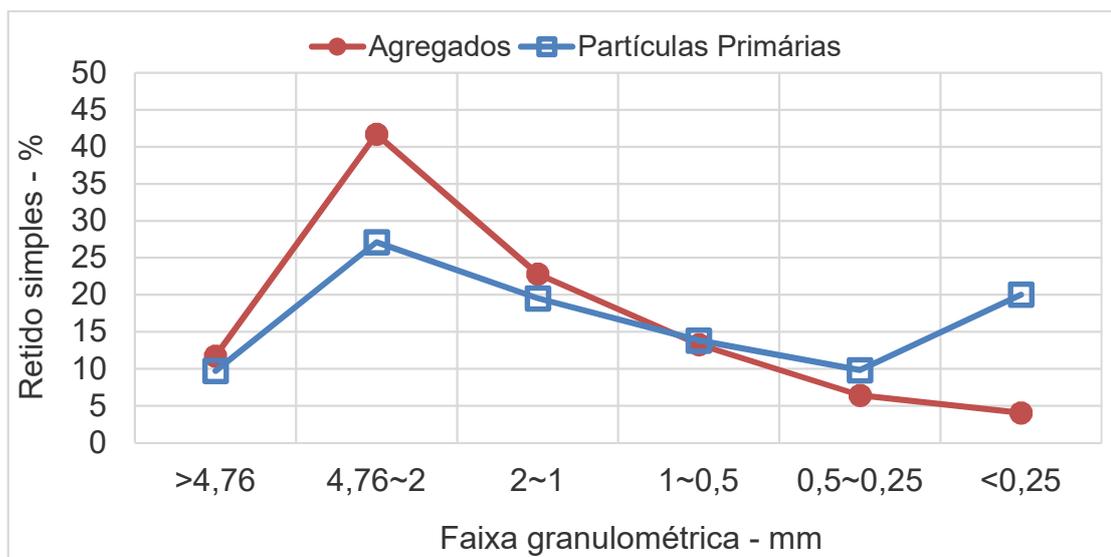


a) Sem polpa

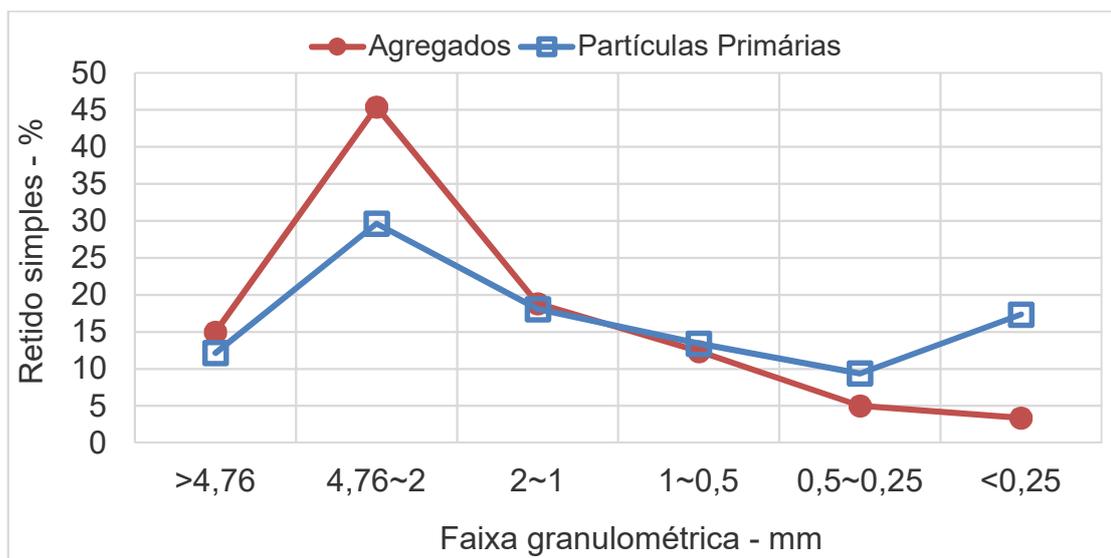


b) Com polpa

Figura 5.24 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa fabricada na rota A.

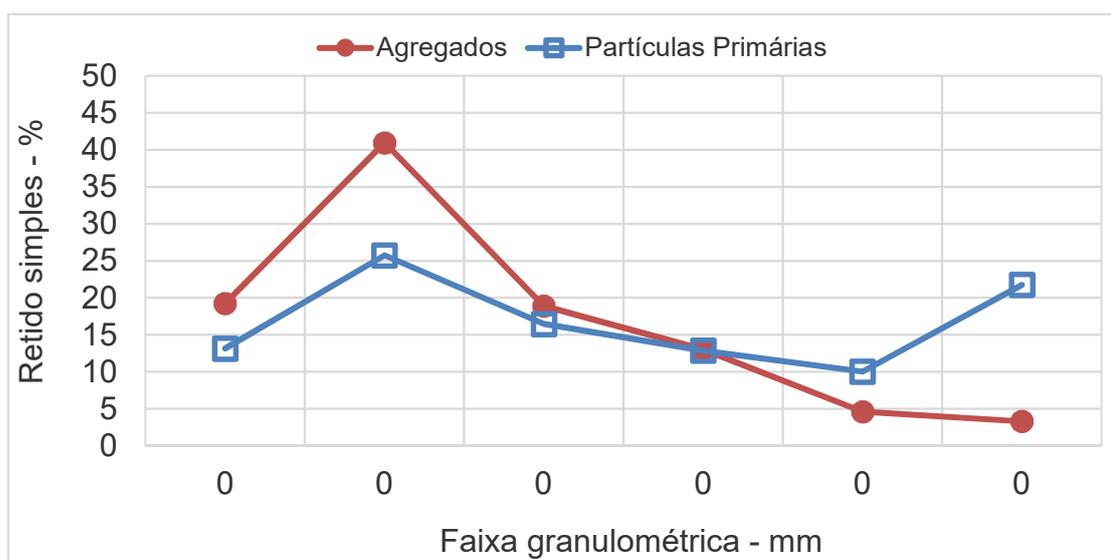


a) Sem polpa

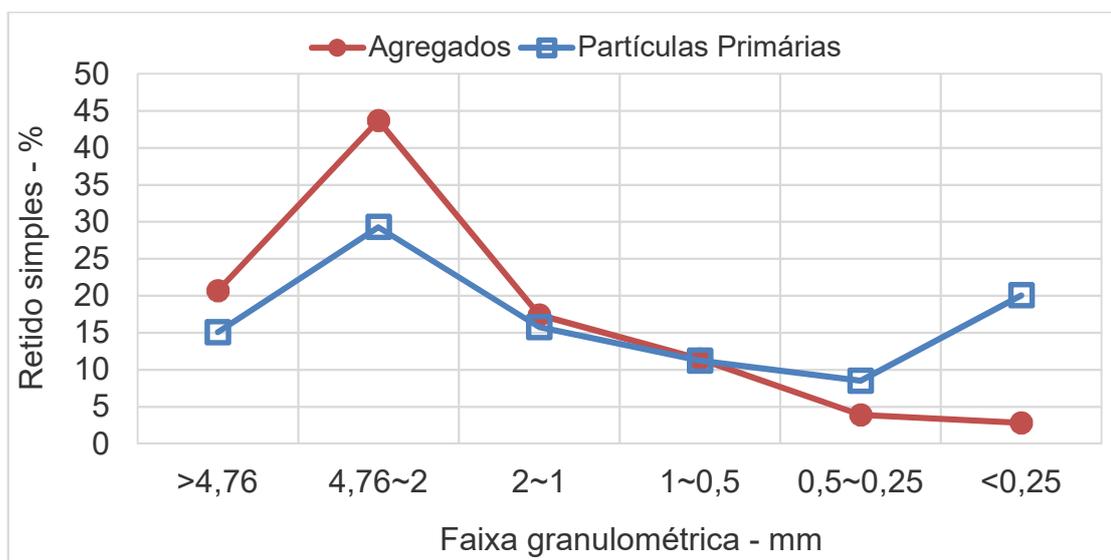


b) Com polpa

Figura 5.25 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa fabricada na rota B.



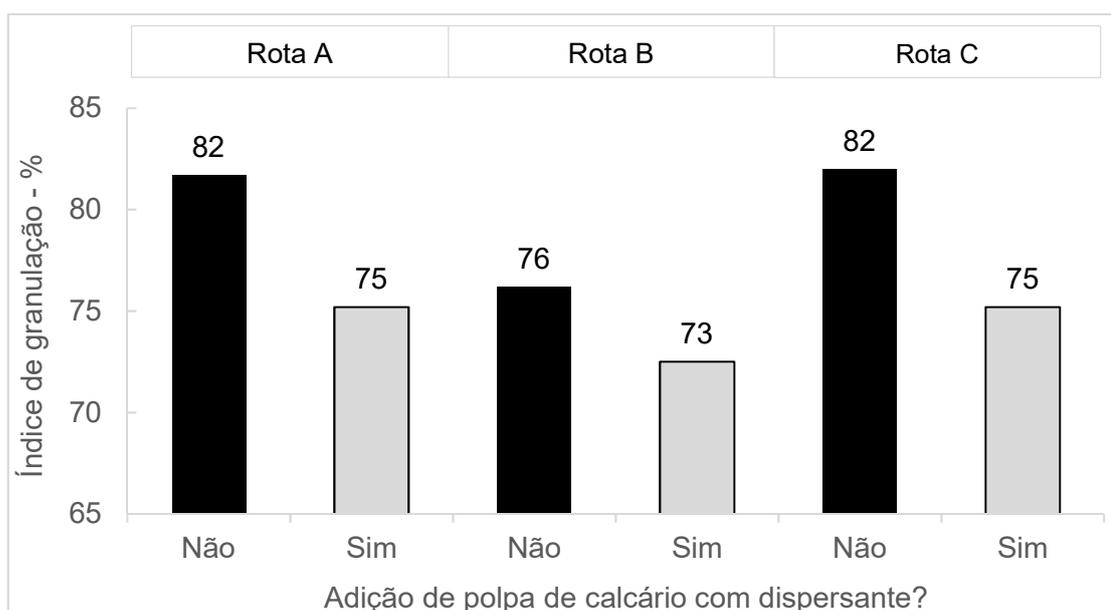
a) Sem polpa



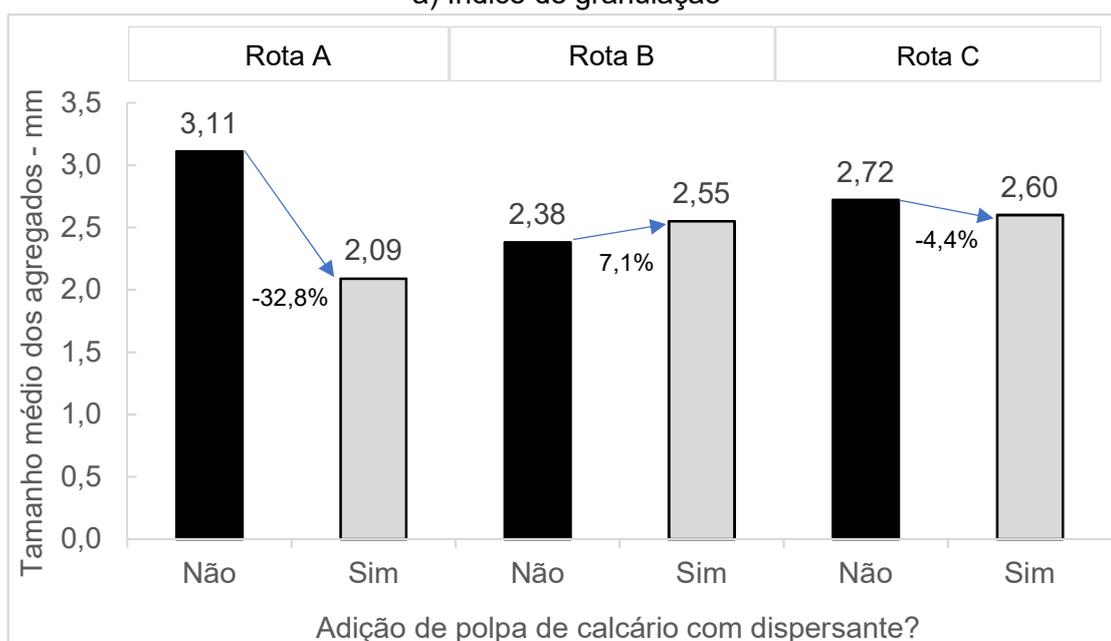
b) Com polpa

Figura 5.26 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Grossa fabricada na rota C.

Por outro lado, no caso da mistura Fina (38,3% >1mm e 42,8% <0,15mm), a adição de calcário, na forma de polpa, prejudicou o índice de granulação, independente da rota tecnológica, Figura 5.26(a). Sobre o tamanho médio, Figura 5.26(b), o único caso em que houve elevação foi na rota B, contudo, ainda inferior ao tamanho médio dos agregados obtidos na rota A sem polpa.



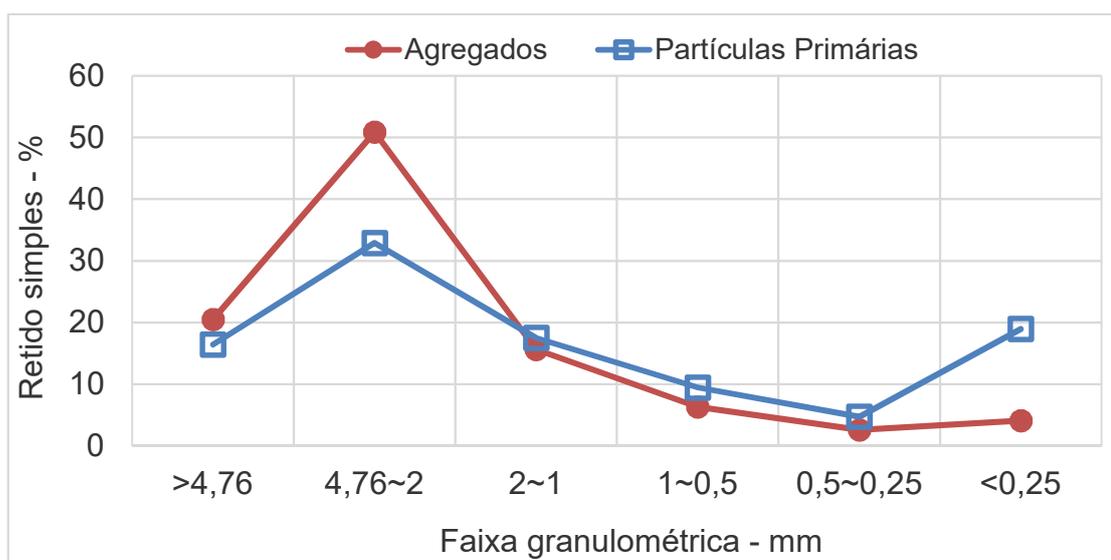
a) Índice de granulação



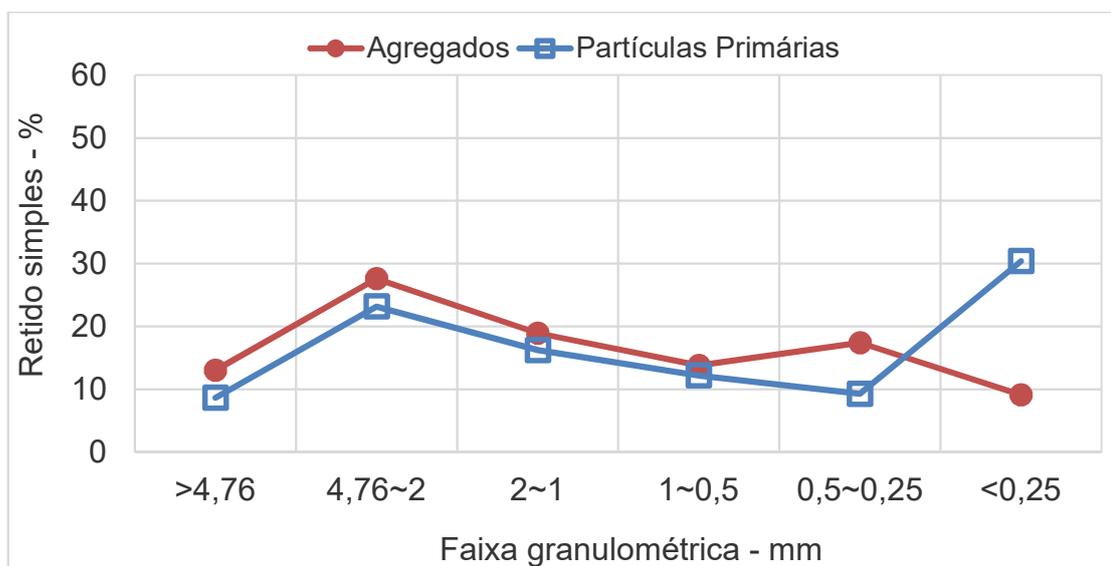
b) Tamanho médio dos agregados

Figura 5.27 - Desempenho da mistura Fina com e sem polpa nas rotas A, B e C.

Analisando as Figuras 5.27 a 5.29, nota-se que, assim como observado na rota A com mistura Fina, a polpa de calcário e silicato de sódio prejudicou a aderência de partículas <0,25mm. Entretanto, na rota B houve adequada aderência dessas partículas finas.

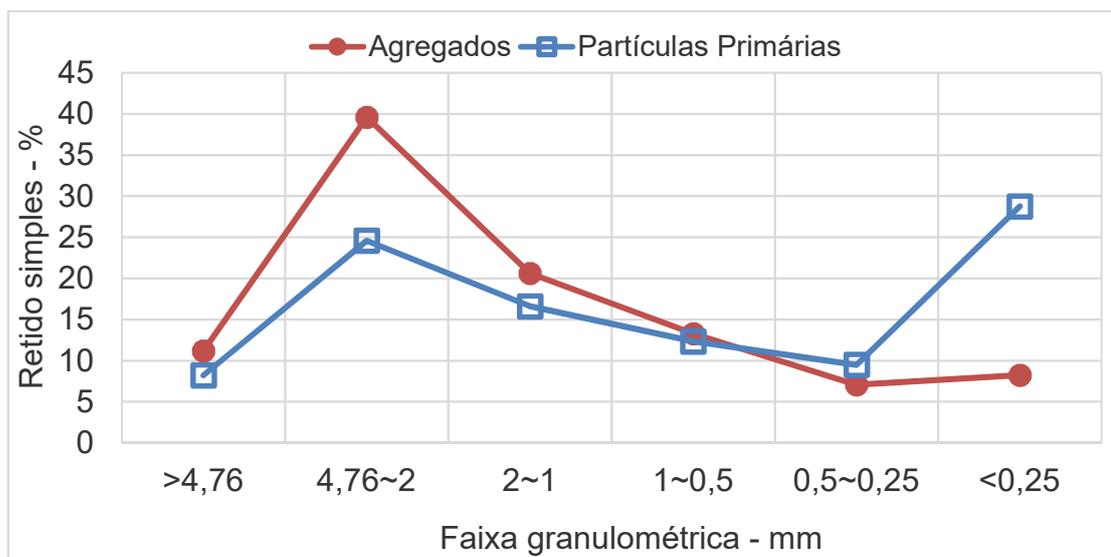


a) Sem polpa

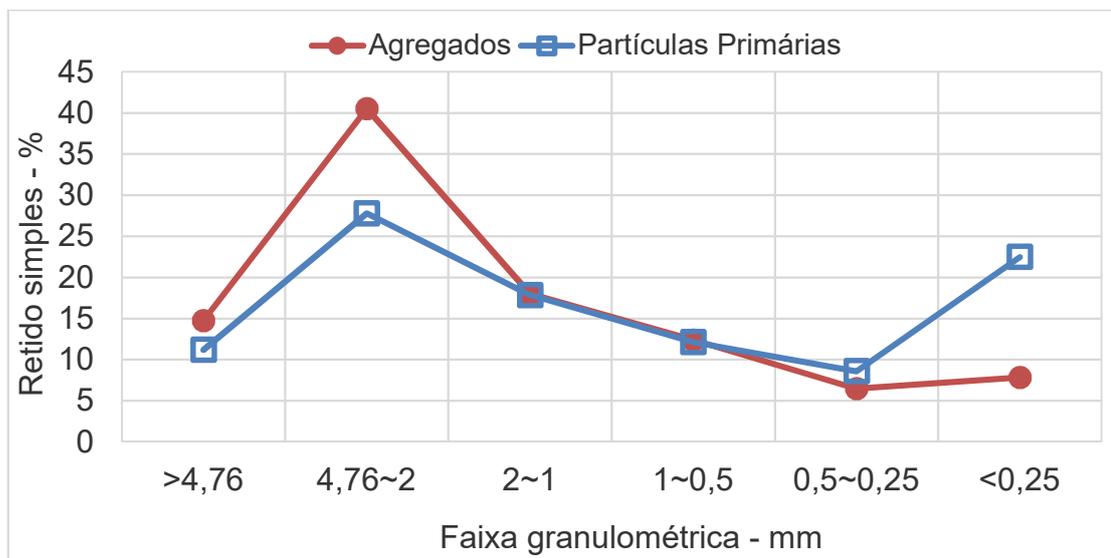


b) Com polpa

Figura 5.28 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina fabricada na rota A.

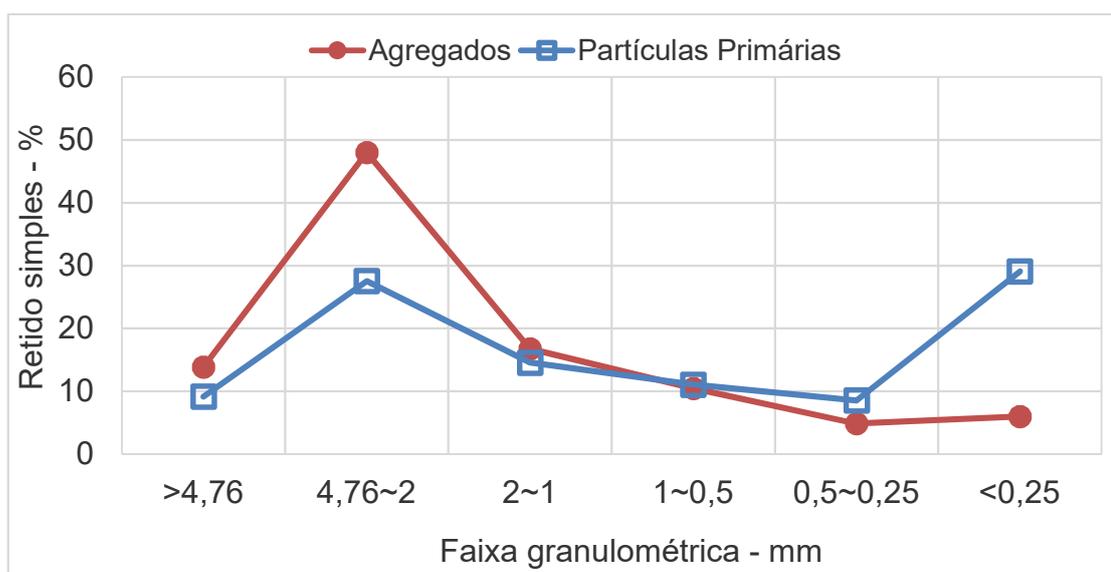


a) Sem polpa

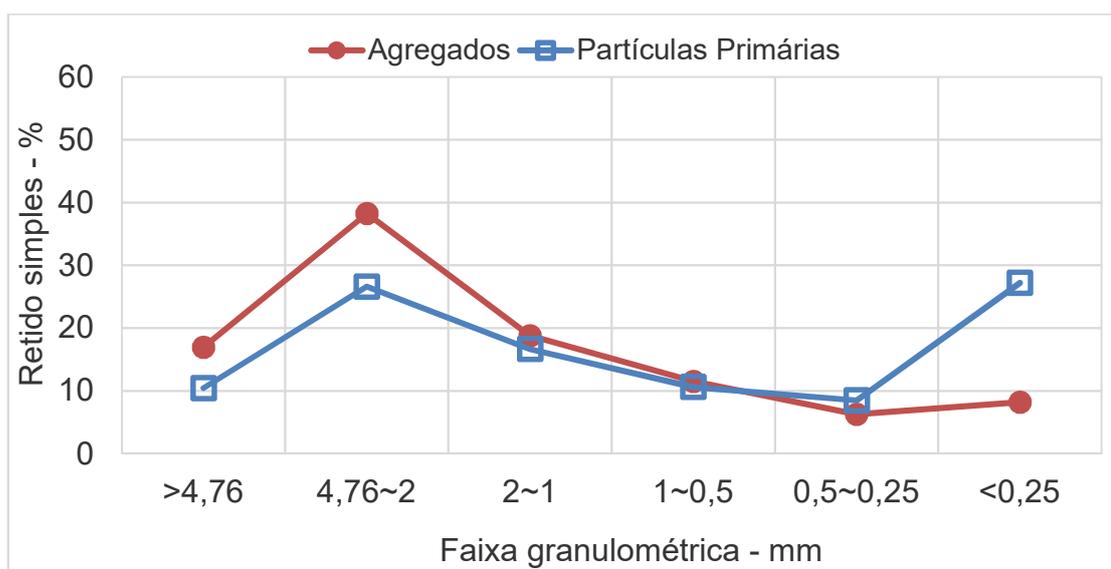


b) Com polpa

Figura 5.29 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina fabricada na rota B.



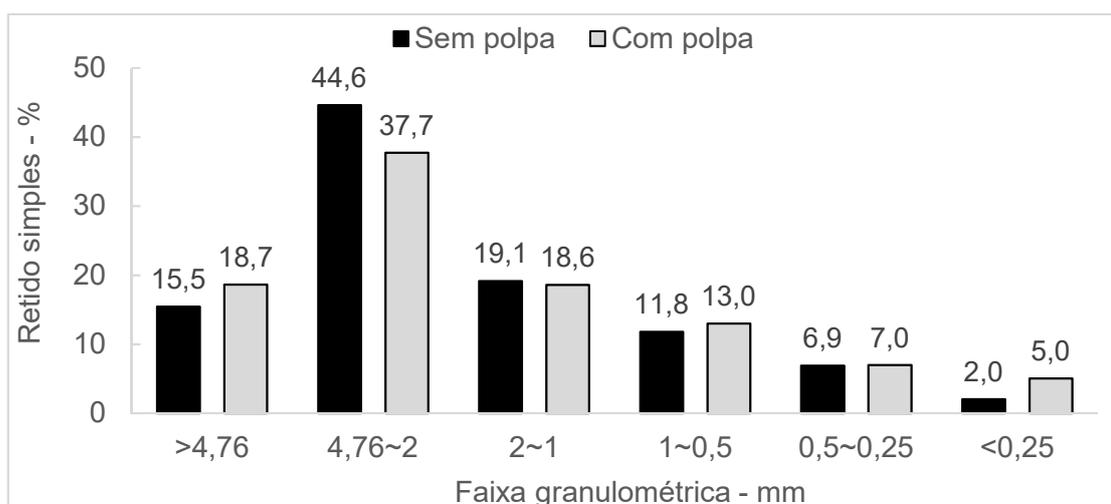
a) Sem polpa



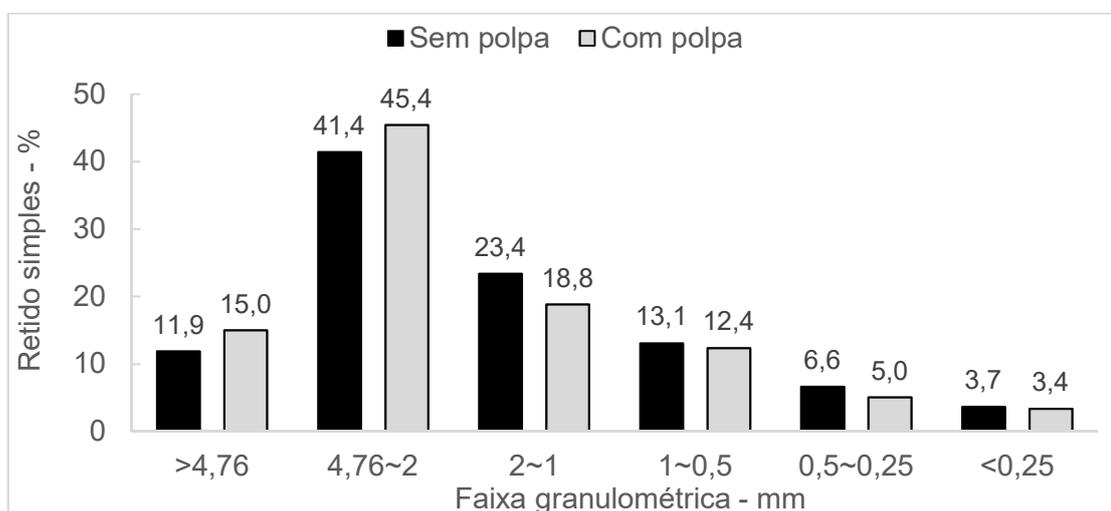
b) Com polpa

Figura 5.30 - Distribuição granulométrica dos agregados e de suas partículas primárias da mistura Fina fabricada na rota C.

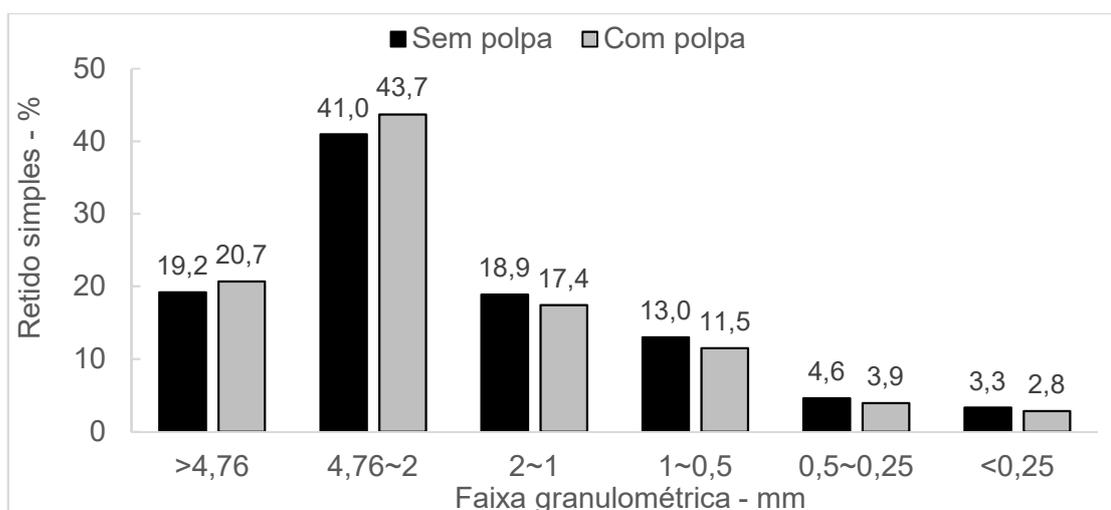
As distribuições granulométricas dos agregados fabricados a partir da mistura Grossa e Fina, sob as rotas A, B e C, são comparadas nas Figuras 5.30 e 5.31, respectivamente. Na rota A, foi notória a alteração do perfil granulométrico, de estreito para largo, em decorrência da adição da polpa nos dois tipos de misturas avaliadas. Na Rota B houve pequena alteração do perfil de largo para estreito. Já na rota C com mistura Grossa, o comportamento do perfil foi similar à rota B, enquanto que para a mistura Fina o comportamento do perfil foi similar à rota A.



a) Rota A

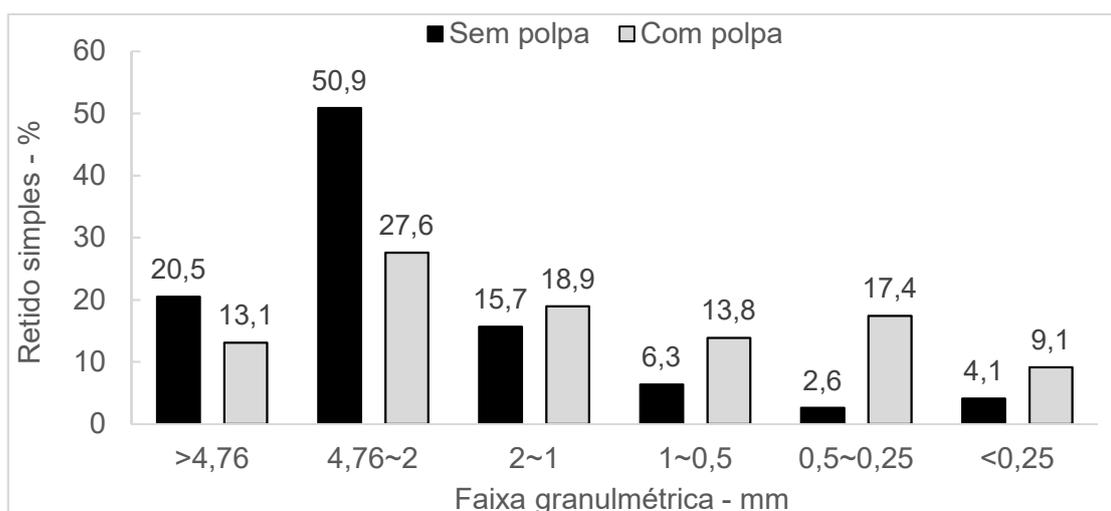


b) Rota B

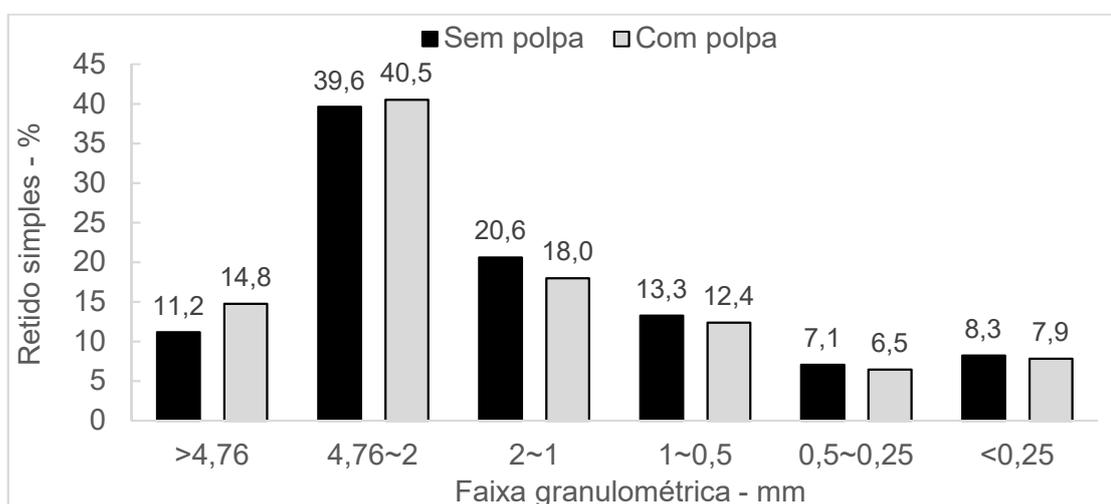


c) Rota C

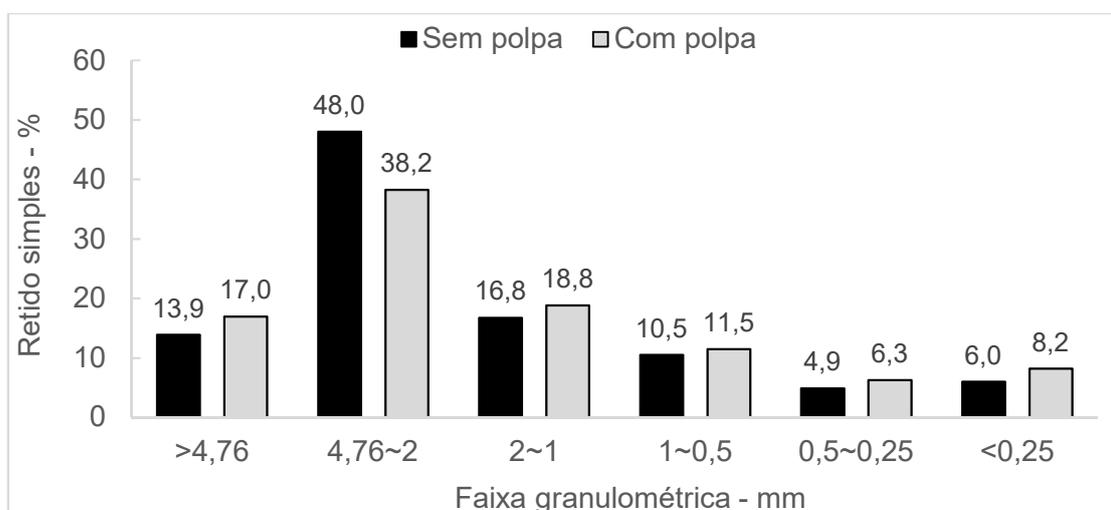
Figura 5.31 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados a partir da mistura Grossa com e sem polpa, nas rotas A, B e C.



a) Rota A



b) Rota B



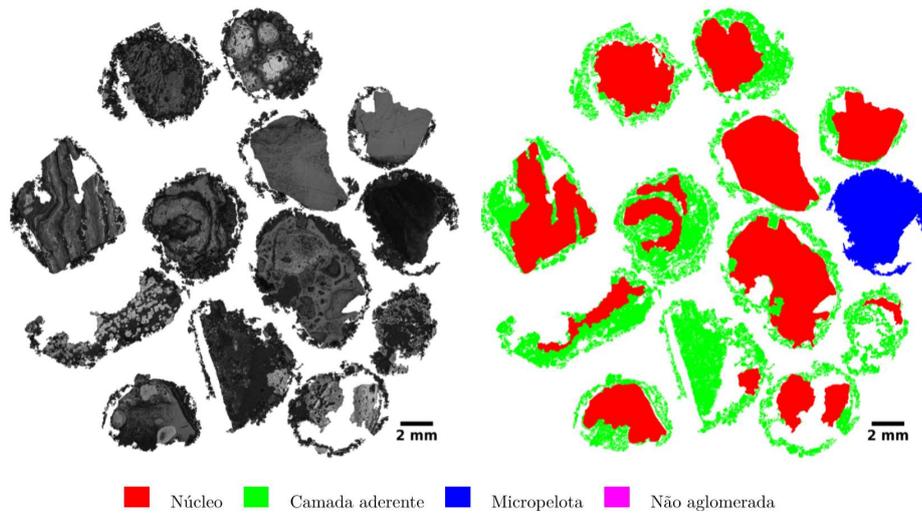
c) Rota C

Figura 5.32 - Distribuição granulométrica dos agregados fabricados a partir da mistura Fina com e sem polpa, nas rotas A, B e C.

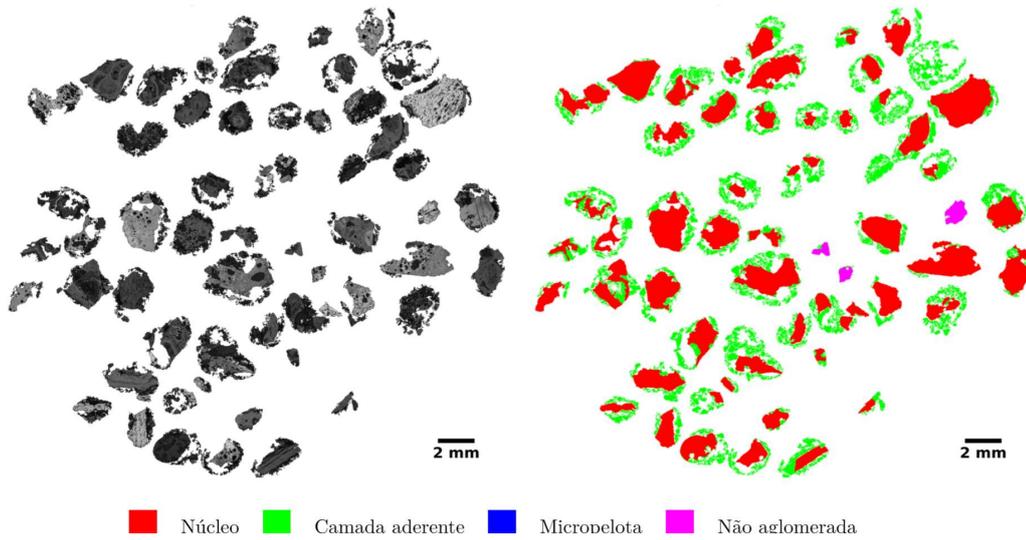
Os resultados mais significativos foram obtidos com a mistura Grossa, usando a polpa de calcário e silicato de sódio em rotas que contiveram o misturador intensivo. Isso pode ser explicado pela melhor homogeneização da polpa promovida por esse equipamento, em relação ao tambor. As partículas ultrafinas ($<10\mu\text{m}$) de calcário calcítico de pelotização que estavam aderidas por silicato de sódio, foram melhor distribuídas, aumentando os pontos de coordenação (formados por partículas ultrafinas $<10\mu\text{m}$) entre as partículas aderentes ($<0,15\text{mm}$). Além disso, o silicato de sódio pode ter agido como aglomerante e/ou como dispersante de outras partículas, além do calcário calcítico de pelotização.

Por outro lado, o desempenho da mistura Fina com polpa na aglomeração a frio não foi melhorado com o uso do misturador intensivo. Pode-se aventar que a quantidade de calcário calcítico de pelotização ou de silicato de sódio não foi suficiente para aglomerar as partículas finas, ou que a presença de partículas menores que $0,15\text{mm}$ (aderentes) foi excessiva de tal modo que o uso da polpa foi inócuo, independentemente da quantidade do silicato de sódio e do calcário.

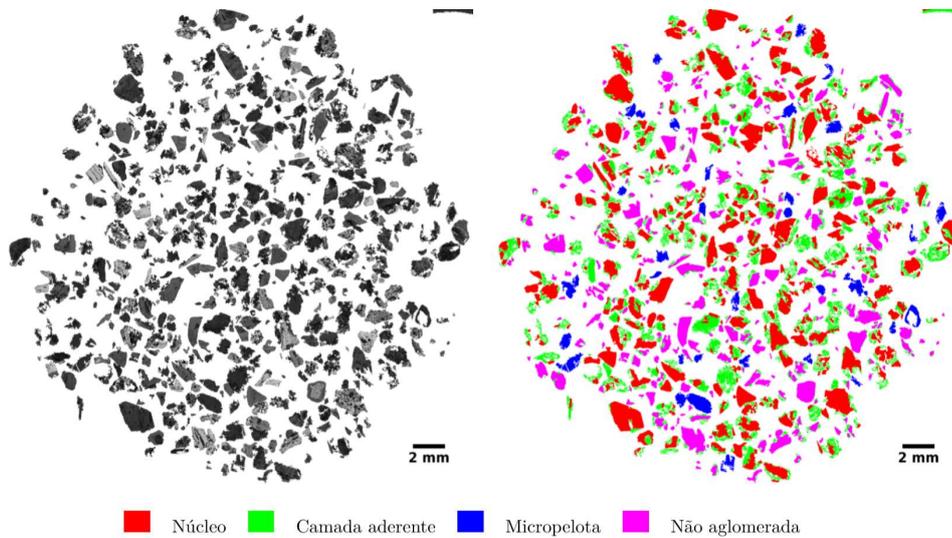
Como o melhor desempenho da polpa com calcário foi obtido com a mistura Grossa fabricada na rota C, realizou-se a caracterização estrutural somente desses agregados e daqueles oriundos da mistura sem polpa, sendo mostrados nas Figuras 5.32 e 5.33. Nelas são mostradas quasepartículas, micropelotas e partículas não aglomeradas. As quasepartículas possuem estrutura composta por uma partícula nucleante ($>0,7\text{mm}$) aglomeradas por partículas aderentes ($<0,2\text{mm}$). As micropelotas são caracterizadas pela ausência de um núcleo, formadas geralmente por partículas aderentes ($<0,2\text{mm}$). Por fim, as partículas não aglomeradas são as que não atuaram como núcleos, e tampouco como aderentes na aglomeração a frio.



a) Aglomerados na faixa >4,76mm

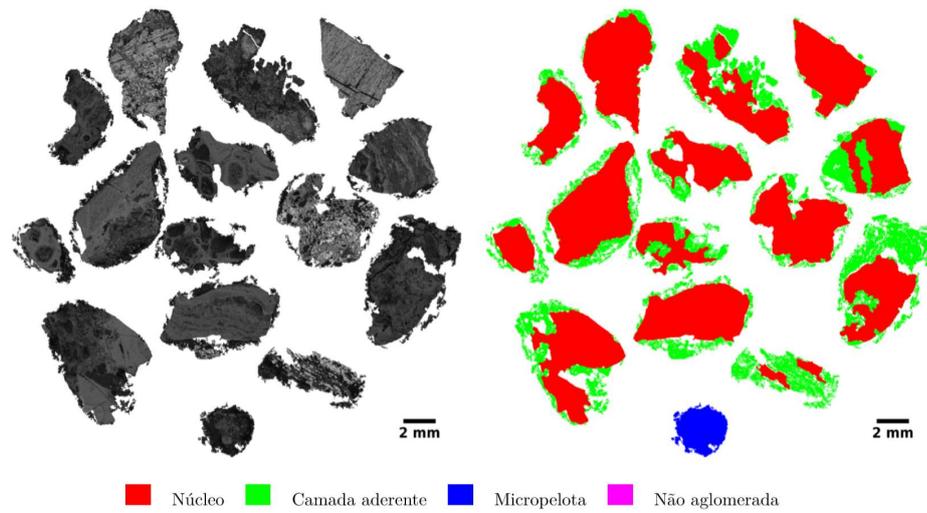


b) Aglomerados na faixa 2mm~4,76mm

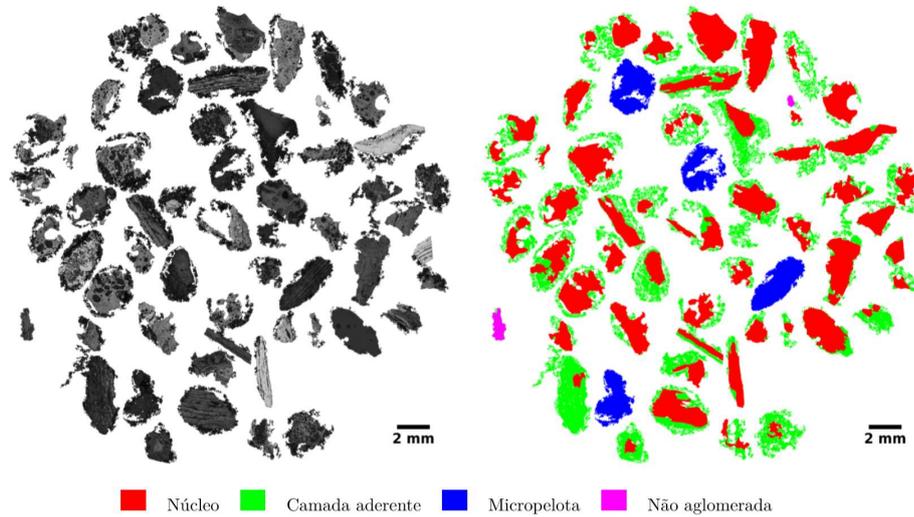


c) Aglomerados na faixa 1mm~2mm

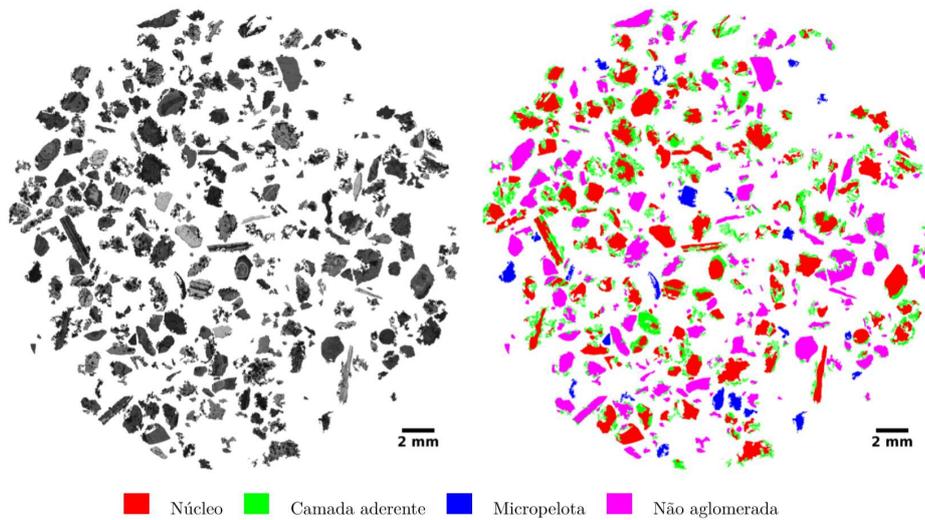
Figura 5.33 - Mistura Grossa sem polpa de calcário granulada na rota C.



a) Aglomerados na faixa >4,76mm



b) Aglomerados na faixa 2mm~4,76mm



c) Aglomerados na faixa 1mm~2mm

Figura 5.34 - Mistura Grossa com polpa de calcário granulada na rota C.

Comparando o tipo de estrutura dos aglomerados obtidos da mistura Grossa, com e sem polpa, fabricadas na rota C, nota-se redução das quasepartículas e aumento das partículas não aglomeradas, Figura 5.34. As quasepartículas produzidas com polpa de calcário foram compostas por mais núcleos de sínter e menos goethita, Figura 5.35. Essa mudança também foi observada nos agregados fabricados na rota A, a partir da mistura Grossa.

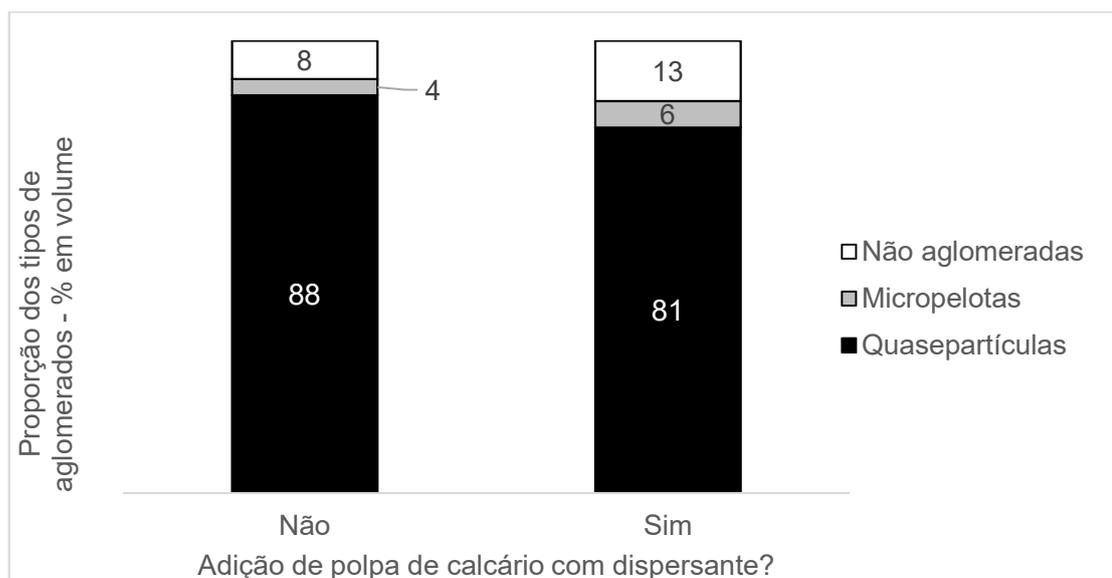


Figura 5.35 - Proporção (% em volume) dos tipos de aglomerados da mistura Grossa fabricada na rota C.

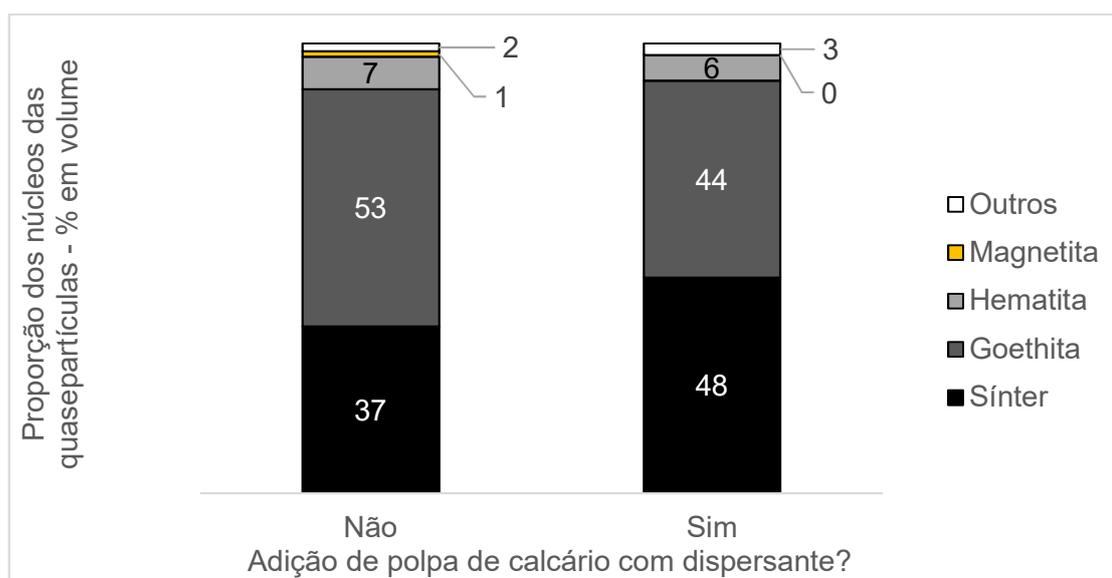


Figura 5.36 - Proporção (% em volume) dos núcleos das quasepartículas da mistura Grossa fabricada na rota C.

6. CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados, deste trabalho, permitiram que fossem obtidas as seguintes conclusões:

- A dispersão do calcário calcítico de pelotização em meio aquoso mostra relação inversa com teor de sólidos (1,2% a 4,8%) e apresenta maior estabilidade em pH igual a 8;
- A utilização do silicato de sódio alcalino líquido (47,8% de Na_2O e SiO_2) eleva consideravelmente a dispersão do calcário calcítico de pelotização em meio aquoso. A adição de 0,2mL de silicato para cada 1g de calcário aumentou o nível de dispersão do calcário de 15% para 43%. O pH 11 promove maior dispersão do calcário calcítico de pelotização no sistema com o silicato de sódio;
- A polpa de calcário calcítico de pelotização com dispersante silicato de sódio alcalino, no estado líquido, em substituição à água, reduziu o índice de granulação e o tamanho médio dos aglomerados, fabricados na rota de aglomeração a frio com somente tambor (rota A). Esse efeito deletério foi observado na mistura Grossa com 24,7% <0,15mm e naquela classificada como Fina (42,8% <0,15mm), tanto na umidade 7% quanto 8%;
- Nas rotas B (misturador intensivo e tambor) e C (somente misturador intensivo), a polpa de calcário calcítico de pelotização com silicato de sódio, melhorou o desempenho da mistura com 24,7% % <0,15mm, conforme elevação do índice de granulação e do tamanho médio dos aglomerados. Isso pode assegurar maior permeabilidade na máquina de sinterização, elevando a sua produtividade. Todavia, para a mistura Fina (42,8% <0,15mm) a polpa deteriorou o índice de granulação e o tamanho médio dos aglomerados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Mensurar o desempenho de misturas, com polpa de calcário e silicato de sódio alcalino, em testes em sinterização piloto, bem com avaliar o comportamento metalúrgico (RDI, RI e amolecimento e fusão) e físico dos sínteres (teste de queda e de tamboramento).
- Avaliar o efeito da adição do calcário com dispersante silicato de sódio na forma de polpa em misturas na aglomeração a frio, utilizando a rota tecnológica de aglomeração a frio tipo HPS e em testes de sinterização piloto, em escala piloto.
- Avaliar o efeito de outros dispersantes (poliacrilato de sódio, carboximetilcelulose e tripolifosfato) e da superfície específica do calcário no grau de dispersão do calcário.
- Investigar o efeito da adição de finos de barragem de minério de ferro, na forma de polpa dispersa na aglomeração a frio e sinterização.
- Verificar a influência da mineralogia de minérios de ferro no processo de aglomeração a frio com polpa de calcário no processo de sinterização.
- Avaliar o efeito da aplicação direta do silicato de sódio no processo de aglomeração a frio do processo de sinterização, em escala piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRINO, J. S. *Correlação entre Estado de Dispersão, Propriedades Eletrocinéticas e Flotabilidade de Hematita*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. 92p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

BALL, D. F., DARTNELL, J., DAVISON, J., GRIEVE, A., WILD, R. *Agglomeration of Iron Ores*. London. Heinemann Education Books, 1973. 408p.

BRAGANÇA, A. C. C. R. *Avaliação de Reagentes Alternativos para Substituição da Cal em Sistema de Bombeamento de Longa Distância de Polpa de Minério de Ferro*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. 116p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

BRANDÃO, P. R. G. *Agregação e Dispersão*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008 (Notas de aula). Apud: BRAGANÇA, A. C. C. R. *Avaliação de Reagentes Alternativos para Substituição da Cal em Sistema de Bombeamento de Longa Distância de Polpa de Minério de Ferro*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. 116p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

CANTARINO, M. V. *Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2011. 97p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

CASSOLA, M. S., CHAVES, A. P. Effect of the Addition of Organic Binders on the Behavior of Iron Ore Pellets. *Kona Powder and Particle Journal*. Tóquio, v.16, p136s-142s, 1998.

GALERY, R. *Influência do Estado de Dispersão na Flutuabilidade do Sistema Willemita/Dolomita*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1985. 103p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

ISHIKAWA, Y., SUGAWARA, K., UMEZU, Y. Latest Development of Sintering Technology. *Agglomeration AIME*, New York, 77, p503s-525s, 1977.

KAWACHI, S., KASAMA, S. Quantitative Effect of Micro-particles in Iron Ore on the Optimum Granulation Moisture. *ISIJ International*. v.49, n.5, p637s-644s, 2009.

LEMOS, M. R. C. Curso: Preparação de Carga para Altos-Fornos. *ABM*. Poços de Caldas, MG, Brasil, p.313-347, 1979.

LINS, F. A. F. *Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000. 29p. (Série Tecnologia Mineral, nº 78).

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., REINOSO, F. R. Jean ROUQUEROL, J. e SING, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* v.87, n.9-10, p1051s–1069s, 2015.

MORAES, S. L., LIMA, J. R. B., NETO, J. B. F. Influence of Dispersants on the Rheological and Colloidal Properties of Iron Ore Ultrafine Particles and Their Effect on the Pelletizing Process – A Review. *Journal of Materials Research and Technology*. São Paulo, v.2, n.4, p386s-391s, 2003.

NAJAR, F.J., SANTOS, J. F. Curso de Sinterização. USIMINAS, Ipatinga, MG, Brasil, p.32s-66s, 1981.

OKADA, T., OKAZAKI, J., NAKANO, M., KAWANO, K., MIURA, S. Influence of Polymer Dispersant on the Granulation of Raw Materials for Sintering Process. *ISIJ International*. v.92, n.12, p735s-741s, 2006.

OLIVEIRA, J. L. R., DORNELAS, F. C., FARIA, J. A., BISPO, E. T. Developments in Ironmaking in South America. In: AISTECH, 2015, Cleveland. *Proceedings*, Cleveland: AISTECH, 2015. p.1452s-1462s.

OLIVEIRA, F. V. *Processamento de Carbonato de Cálcio para Aplicação nas Indústrias de Papel e Plástico*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 63p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

OMORI, Y. *et alli*. Blast Furnace Phenomena and Modelling. The Iron and Steel Institute of Japan. New York: Elsevier, 1987. 631p.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: ALEXANDRINO, J. S. Correlação entre Estado de Dispersão, Propriedades Eletrocinéticas e Flotabilidade de Hematita. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. 92p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

PASHLEY, R. M., KARAMAN, M. E. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. England: John Wiley & Sons, 2004. 181p.

PIETSCH, W. *Agglomeration Processes; Phenomena, Technologies, Equipment*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 614p.

ROGAN, K. R., BENTHAM, A. C., GEORGE, I. A., SKUSE, D. R. Colloidal Stability of Calcite Dispersion Treated with Sodium Polyacrylate. *Colloid and Polymer Science*. v.272, n.10, p1175s-1189s, 1994.

SASAKI, M., HIDA, Y. Considerations on the Properties of Sinter from the Point of View of Sintering Reactions. Nippon Steel Corporation. *Tetsu-to-Hagané*, v.68, 1982.

SATOH, K. Preparation of Raw Materials Centering Around the Improvement of Quasi-particles. *Flotation*. v.28, n.2, p99s-109s, 1981.

SHAW, D. J. *Introdução à química dos coloides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 181p.

SILVA, A. M., LIMA, R. M. F., TEIXEIRA, M. C., LEÃO, V. A. Manganese and Limestone Interactions during Mine Water Treatment. *Journal of Hazardous Materials*. n.181, p514s-520s, 2010.

SILVA, J. P. P. *Mecanismo de Ação do Silicato de Sódio como Depressor em Flotação*. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2011. 79p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

SOMASUNDARAN, P., AGAR, G. E. The Zero Point of Calcite. *Journal of Colloids and Interface Science*. v.24, p433s-440s, 1967.

WEBSTER, N. A. S., POWNCEBY, M. I., MADSEN, I. C. In: *High Temperature Processing Symposium*, Swinburne University of Technology (2012) 10. Apud: DOMINGUES, A. L. A. *Estudo Comparativo da Formação da Microestrutura em Aglomerados Produzidos com Minério Hematítico, Goethítico e Magnetítico*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2016. 147p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).