

FT-619

**ESTUDO DA CARBOXI-METIL-CELULOSE  
COMO AGLOMERANTE PARA PELOTIZAÇÃO**

**JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA**

JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA

ESTUDO DA CARBOXI-METIL-CELULOSE COMO AGLOMERANTE  
PARA PELOTIZAÇÃO

Tese apresentada à  
Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo  
para a obtenção do título  
de Doutor em Engenharia  
Mineral.

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves

Depto. Eng. de Minas da EPUSP

São Paulo

1991

## ÍNDICE

I.	RESUMO E "ABSTRACT" .....	iii
II.	ÍNDICE DE TABELAS .....	v
III.	ÍNDICE DE FIGURAS .....	vi
IV.	AGRADECIMENTOS .....	ix
V.	NOTA SOBRE A REDAÇÃO .....	x
1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	OBJETIVOS .....	5
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
3.1	- Metodologia empregada na pesquisa bibliográfica .....	6
3.2	- Histórico da pelotização .....	7
3.3	- Estudo do processo de pelotização .....	10
3.4	- Estudo dos mecanismos de pelotização .....	11
3.5	- Aglomerantes .....	24
3.5.1	- Processos de pelotização .....	28
3.5.2	- Aglomerantes inorgânicos .....	32
3.5.3	- Aglomerantes orgânicos .....	40
3.6	- Estudo sobre a carboxi-metil-celulose .....	59
3.7	- Estudo sobre a goma guar .....	63
3.8	- Ensaio de caracterização das pelotas .....	64

4.	METODOLOGIA E PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS .....	71
4.1	- Materiais utilizados .....	74
5.	DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS .....	75
5.1	- Ensaios de briquetagem .....	75
5.2	- Ensaios de pelotização .....	80
6.	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	88
6.1	- Resultados dos ensaios de briquetagem .....	88
6.2	- Discussão dos resultados dos ensaios de briquetagem .....	95
6.3	- Resultados dos ensaios de pelotização .....	96
6.3.1	- Discussão dos ensaios de pelotização comparados com o padrão bentonita ....	99
6.3.2	- Ensaios de pelotização com adições menores de aglomerantes .....	118
6.3.3	- Discussão dos resultados dos ensaios de pelotização com adições menores de aglomerantes .....	124
6.3.4	- Ensaios complementares .....	126
6.3.5	- Discussão dos resultados dos ensaios complementares .....	127
7.	CONCLUSÕES .....	133
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	137
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	139

## RESUMO

Foi estudado o desempenho da carboxi-metil-celulose (CMC) como reagente aglomerante para a pelletização de concentrado de minério de ferro. Diversos trabalhos anteriores mostram que o CMC apresenta possibilidades de uso, porém, concluem que, além do custo elevado, as pelotas não apresentam características adequadas quando são submetidas a altas temperaturas ou são obtidas com umidade muito elevada. Neste trabalho, através da combinação do CMC com outros reagentes, os problemas citados foram resolvidos.

## ABSTRACT

Carboxi-methyl-cellulose has been investigated as a binder for the pelletizing of iron ore concentrates. Previous studies have demonstrated the possibilities of the use of CMC, but in addition to its high cost, the pellets presented improper behaviour at high temperatures or when obtained with high moisture levels. In the work here described, these problems have been solved through the addition of other reagents to CMC.

## II - ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.8.1 - NORMA DA CVRD PARA ENSAIOS DE CHOQUE TÉRMICO .....	69
Tabela 9.1 - CARACTERÍSTICAS DAS VARIEDADES DE CMC ENSAIADAS .....	74
Tabela 6.1 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO "PELLET FEED" ...	88
Tabela 6.1.1 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE BRIQUETAGEM ...	90
Tabela 6.3.1 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE PELOTIZAÇÃO COMPARANDO COM O PADRÃO BENTONITA .....	98
Tabela 6.3.1.1 - RESULTADOS DOS ENSAIOS COM ADIÇÃO DE MELAÇO .....	117
Tabela 6.3.3.1 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE PELOTIZAÇÃO COM BAIXA ADIÇÃO DE AGLOMERANTES .....	121
Tabela 6.3.4.1 - RESULTADOS DOS ENSAIOS COMPLEMENTARES DE PELOTIZAÇÃO COM BAIXA ADIÇÃO DE AGLOMERANTES .	129

## III - ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 5.1.1. - FABRICAÇÃO DOS BRIQUETES EM PRENSA HIDRÁULICA .....	77
Fig 5.1.2. - MEDIDA DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES EM PRENSA MANUAL .....	78
Fig. 5.1.3. - VISUALIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS DE BRIQUETAGEM, ATRAVÉS DE UM FATORIAL COMPLETO .....	79
Fig. 5.2.1. - ADIÇÃO DOS REAGENTES E DE ÁGUA .....	82
Fig. 5.2.2. - FORMAÇÃO DAS PELOTAS .....	83
Fig. 5.2.3. - VERIFICAÇÃO DO TAMANHO DAS PELOTAS FABRICADAS .....	84
Fig. 5.2.4. - ENSAIO DE RESISTÊNCIA A QUEDAS REPETIDAS DA ALTURA DE 45 cm .....	85
Fig. 5.2.5. - ENSAIOS DE CHOQUE TÉRMICO .....	86
Fig. 5.2.6. - ENSAIOS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PELOTAS VERDES, SECAS E DAS PELOTAS SUBMETIDAS A ENSAIOS DE CHOQUE TÉRMICO .....	87
Fig. 6.1.1. - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO SIMPLES DOS BRIQUETES .....	91
Fig. 6.1.2. - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES A VERDE COM CMC D32/90 E TPP, VARIANDO A PROPORÇÃO E A ADIÇÃO .....	92
Fig. 6.1.3. - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES A VERDE COM CMC D29/90 E TPP, VARIANDO A PROPORÇÃO E A ADIÇÃO .....	93
Fig. 6.1.4. - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES A VERDE COM CMC D30/90 E TPP, VARIANDO A PROPORÇÃO E A ADIÇÃO .....	94



Fig. 6.3.1.1. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 65:35%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	101
Fig. 6.3.1.2. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 50:50%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	102
Fig. 6.3.1.3. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 65:35%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	103
Fig. 6.3.1.4. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 50:50%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	104
Fig. 6.3.1.5. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM AS DUAS VARIEDADES DE CMC: D32/90 E D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 65:35%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	106
Fig. 6.3.1.6. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM AS DUAS VARIEDADES DE CMC: D32/90 E D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 50:50%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	107
Fig. 6.3.1.7. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90 E TPP NA ADIÇÃO DE 0,05%, VARIANDO A PROPORÇÃO .....	108
Fig. 6.3.1.8. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90 E TPP NA ADIÇÃO DE 0,10%, VARIANDO A PROPORÇÃO .....	114
Fig. 6.3.1.9. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90, TPP E AÇÚCAR NA PROPORÇÃO DE 50:25:25%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	115
Fig. 6.3.1.10. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90, TPP E AÇÚCAR NA PROPORÇÃO DE 50:25:25%, VARIANDO A ADIÇÃO .....	116

Fig. 6.3.1.11. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90, TPP, MELAÇO E CAL NA ADIÇÃO DE 0,20% E VARIANDO A PROPORÇÃO .....	117
Fig. 6.3.3.1. - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM BAIXA ADIÇÃO DE AGLOMERANTE .....	122
Fig. 6.3.3.2. - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM ADIÇÃO DE GOMA GUAR COM O MELHOR RESULTADO OBTIDO COM O CMC D29/90 .....	123
Fig. 6.3.4.1. - RESULTADOS OBTIDOS COM ADIÇÃO DE CMC D29/90, TPP E BARRILHA, EM DIFERENTES ADIÇÕES .....	130
Fig. 6.3.4.2. - RESULTADOS OBTIDOS COM ADIÇÃO DOS DOIS TIPOS DE CMC (D29/90 E D30/90), TPP E BARRILHA, EM DIFERENTES ADIÇÕES .....	131
Fig. 6.3.4.3. - RESULTADOS COMPARATIVOS DAS DUAS MISTURAS .....	132

## IV. AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus mais sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

Aos colegas, professores e alunos do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP.

A Ultraquímica São Paulo S. A. pela colaboração tanto na execução, quanto no custeio de todo o trabalho experimental e, em especial, ao Dr. Pedro Wongtschowski, Diretor Superintendente da Ultraquímica pela liberação dos resultados da pesquisa, que soube entender o alcance do trabalho desenvolvido, contribuindo com o engrandecimento da Tecnologia Brasileira.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo pela execução do trabalho e, em especial, aos Engenheiros Oscar De Nucci, Hiran Rodrigues de Souza e ao Técnico Iraci Teixeira da Silva pelo auxílio na execução dos ensaios.

A Bibliotecária Maria Cristina Martinez Bonesio pelo auxílio no trabalho de levantamento bibliográfico e pelas exaustivas revisões desta.

Expressa, também, seus maiores agradecimentos ao orientador Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves pelo entusiasmo e dedicação com que orientou este trabalho.

## V. NOTAS SOBRE A REDAÇÃO

Devido as limitações do editor de texto utilizado para a impressão do texto, foram omitidos e mudados alguns símbolos. Assim, graus Celsius foram representados apenas por C.

Devido as limitações do editor de texto da planilha eletrônica utilizada para a impressão das tabelas, as palavras não aparecem acentuadas assim como, não aparece a cedilha.

Finalmente, nos diversos gráficos de barras apresentados, aparece no eixo vertical a legenda "resistência (Kgf/cm<sup>2</sup>)", referindo-se a resistência média a compressão que levou a ruptura os corpos de prova ensaiados (briquete ou pelota). São apresentados nos mesmos gráficos, o resultado da resistência a quedas repetidas onde, obviamente, não vale esta unidade de resistência. Para a média de quedas repetidas foi utilizada a média do número de quedas que a pelota resistiu, ou seja: se a pelota se partiu na primeira queda a sua resistência a quedas repetidas foi igual a zero. Assim, como se trata de uma média, este valor não é necessariamente um número inteiro.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui enormes reservas de minério de ferro. Diversos autores, como Dorr (1), destacam o enorme potencial de reservas de ferro do Brasil e a sua excelente qualidade. De fato, o minério de ferro brasileiro apresenta, naturalmente, altíssimo teor de ferro contido e quantidades relativamente pequenas de impurezas, no material constituinte da camada superficial. Este minério é normalmente constituído por hematitas. O proto-minério, formado por itabiritos, embora apresente teores menores, vem sendo concentrado desde a década de 70.

Os minérios apresentam uma fração significativa de material fino (seja natural, no caso do minério da camada superficial, seja gerado pelos processos de cominuição), impossível de ser aproveitado sem uma prévia aglomeração. Conforme destaca Araújo (2), diversas técnicas de aglomeração são empregadas para o aproveitamento desse minério, sendo que a granulometria define a forma como o material deverá ser aglomerado: se sinterizado ou pelletizado (para minérios e concentrados de ferro, a briquetagem não é utilizada industrialmente). Para a sinterização, 90% do minério ou concentrado devem ter granulometria superior à malha 100 escala Tyler (0,15 mm); para a pelletização, 99% do minério deve estar abaixo de malha 100. Nas usinas industriais o minério ou concentrado de ferro é moído ainda mais fino, com 75 a 90% menor que malha 325 (0,04 mm), a fim de se terem melhores condições de formação das pelotas.

Embora a sinterização seja uma técnica menos dispendiosa que a pelletização, não é possível a utilização de material muito fino nas máquinas de sinter pois a presença dos finos reduziria muito a permeabilidade da camada. Além disso, haveria problemas devido

à liberação de poeira, prejudicando o ambiente.

O transporte do material fino para pelotização até a usina acarreta transtornos, e assim as instalações de pelotização ficam normalmente junto da mina. Entretanto, no caso da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), as minas ficam em Minas Gerais e a pelotização, em Vitória, ES.

Martins (3) destaca que o processo de aglomeração por diversas técnicas como a briquetagem e a pelotização tem se tornado de fundamental importância no aproveitamento de finos gerados pela indústria mineral e por outros segmentos industriais (siderurgia, ferro-ligas, fundição, cerâmica, etc.), que utilizam matérias-primas minerais. Assim, necessitam ser aglomerados, além dos finos de minério de ferro, os concentrados obtidos pela indústria mineral de fosfato, de manganês, os resíduos e rejeitos que precisam ser estocados e/ou manuseados (como determinadas lamas e "tortas" de filtros), os finos que podem ser reciclados devido à sua composição química, tais como os rejeitos de usinas siderúrgicas, os finos de carvão, os materiais que necessitam de solubilização controlada, como os fertilizantes, entre muitos outros.

Materiais finos ainda precisam ser aglomerados para aumentar a sua densidade, mudar a forma, melhorar suas características de manuseio, entre outras.

Bunge et al. (4) destacam que pelotas de alta qualidade e alto teor aumentam significativamente a produção do alto forno. O uso de pelotas permitiu que se mantivesse o custo do metal líquido em um período de aumento do custo de mão-de-obra. Além disso, o uso de pelotas de minério de ferro resultou em um aumento de produtividade, sem o correspondente investimento em ampliação da coqueria e alto-forno.

Para a pelotização, a granulometria do material é

fundamental. Não é possível pelletizar materiais que possuam uma fração granulométrica acima de um determinado valor.

No caso do minério de ferro, a pelletização é utilizada para minérios ou concentrados finos, normalmente menores que 0,07 ou 0,04 mm (malha 200 ou 325 Tyler), para alimentação em altos-fornos.

Classicamente, a pelletização é obtida com a adição aos sólidos de quantidade adequada de água, que cria uma tensão que mantém os grãos minerais coesos, permitindo assim seu manuseio. Essa tensão de coesão de partículas finas, devida à água, é denominada em Mecânica de Solos como tensão neutra, nomenclatura que adotaremos no texto. A tensão neutra, no entanto, não é suficiente para manter a coesão de grãos de um minério de densidade tão alta quanto o de ferro. Além disso, quando esta pelota é aquecida e ocorre a vaporização da água, a pelota tende a se desintegrar. Para prevenir tais efeitos são acrescentados certos reagentes que visam:

-aumentar a resistência da pelota antes do aquecimento (resistência "a verde");

-evitar o colapso destas nas etapas iniciais do aquecimento, quando o grande volume de gases gerado pela vaporização da água tende a destruir a pelota.

O aglomerante clássico para a pelletização é a bentonita. Este reagente é uma argila que confere às pelotas propriedades adequadas de resistência mecânica. Suas principais vantagens são o baixo custo e estabilidade, mesmo em altas temperaturas.

Apresenta, no entanto, alguns problemas, quais sejam: a quantidade a ser acrescentada à pelota é relativamente grande (da ordem de 0,5% em peso) e deixa resíduo característico das

argilas: sílica e alumínio, principalmente, que têm que ser escorificados, diminuindo portanto o volume útil do forno.

Diversos reagentes vêm sendo estudados para se tentar substituir a bentonita e, destes, os reagentes orgânicos destacam-se por apresentarem, como principais vantagens, a quantidade acrescida na pelota ser significativamente menor (da ordem de 5 a 10 vezes menos); não deixarem resíduos, pois em altas temperaturas esses reagentes são totalmente volatilizados; grande homogeneidade, já que são produtos artificiais em que se pode controlar as condições de produção; e não gerarem resíduos poluentes.

As principais desvantagens destes aglomerantes são a baixa resistência que estes conferem em altas temperaturas e seu custo que é, em peso, geralmente muito maior que o da bentonita. Mesmo sendo usado em quantidades muito menores, ainda apresentam custos elevados.

O trabalho que se segue estudou o uso da carboxi-metil-celulose (CMC), que é um reagente orgânico que apresenta as características acima citadas, como aglomerante. Ela foi ensaiada em conjunto com diversos outros reagentes para tentar resolver os problemas de resistência em temperaturas elevadas, da aglomeração com alta umidade, e de custos.



## 2. OBJETIVOS

Definir o desempenho da carboxi-metil-celulose na pelotização de amostra de minério de ferro fornecida pela CVRD.

Uma vez definida a possibilidade do seu emprego, buscar otimizar as condições técnicas e econômicas da pelotização com CMC.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica que se segue procurou inicialmente descrever o histórico da pelletização, os mecanismos envolvidos e a cinética da pelletização. Em seguida foram estudados os aglomerantes mais usados e, em especial, os aglomerantes orgânicos.

Foram levantados os procedimentos para a caracterização das pelotas e foi realizado um estudo mais intensivo sobre a aplicação da carboxi-metil-celulose como aglomerante para pelletização.

#### 3.1 - Metodologia empregada na pesquisa bibliográfica

Foi realizada uma extensa pesquisa bibliográfica sobre o assunto. Inicialmente foram levantados os títulos nacionais e internacionais nas Bibliotecas dos Departamentos de Engenharia de Minas e Metalurgia da EPUSP.

Em seguida, foram levantados os títulos nas bibliotecas Central e do Departamento de Metalurgia do IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A.

Este trabalho inicial orientou uma pesquisa na biblioteca da ABM - Associação Brasileira de Metais, que complementou o levantamento com referências do Instituto Brasileiro de Siderurgia. Nesse levantamento foram utilizados diversos bancos de dados nacionais, procurando tornar a pesquisa a mais completa possível.

Foram obtidas referências da ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland, das bibliotecas de diversas empresas e de outras escolas de Engenharia. Foram feitos levantamentos no

Departamento de Engenharia Química, complementando o levantamento sobre os reagentes orgânicos que deveriam ser ensaiados.

Este trabalho foi sempre acompanhado de novos levantamentos, à medida que um novo título aparecia: a revisão bibliográfica deste servia como referência para a pesquisa seguinte.

Finalmente, a pesquisa foi complementada com um levantamento no banco de dados Dialog, na base Compendex Plus, cuja abrangência inclui obras de 1970 em diante, com atualizações mensais.

Todo esse levantamento permitiu a consulta a mais de duas centenas de artigos, dos quais foram selecionados aproximadamente cem, que compuseram as referências bibliográficas deste trabalho.

### 3.2 - Histórico da pelletização

As primeiras experiências de pelletização aconteceram na segunda década do século XX (5, 6 e 7). Resumidamente, poder-se-ia relacionar os seguintes fatos sobre a história da pelletização:

1911 - Suécia: A. G. Anderson tenta aglomerar concentrados finos de minério de ferro úmidos através do rolamento dos mesmos sobre a superfície interna de um tambor. As pelotas assim obtidas, foram secadas e calcinadas adquirindo resistência mecânica. Nesse trabalho inicial, Anderson (8) já recomenda a utilização de reagentes (aglomerantes) que melhorem as características das pelotas geradas, em particular a resistência mecânica a verde e após a secagem.

1913 - Alemanha: C. A. Brackelsberg (9) patenteia um processo de pelletização utilizando silicato de sódio como aglomerante. Foram obtidas pelotas cruas, adicionando aglomerante, como Anderson, e

endurecendo as pelotas pela evaporação da água a baixa temperatura.

1926 - Alemanha: em Rheinhausen é construída uma usina piloto para testar o processo de Brackelsberg. Algum tempo depois essa usina deixa de operar.

1929 - Áustria: é registrada na Áustria uma patente de Brackelsberg referente a processos e equipamentos para produzir pelotas em fornos rotativos a partir de materiais pulverulentos.

1934/36 - EUA: independentemente dos trabalhos de Brackelsberg, Barret (10) e Dean (11), do Bureau of Mines patentearam nos Estados Unidos um processo de pelletização de minério de ferro. Este processo não adicionava qualquer aglomerante, porém submetia as pelotas a tratamento térmico. Esses autores foram os primeiros a assinalar que a formação das pelotas cruas é uma função da quantidade de água adicionada e a destacar a importância da maneira pela qual esta adição é feita, e das composições mineralógica e granulométrica do minério ou concentrado.

Na mesma época, Dean verificou que era possível se obterem pelotas com considerável resistência mecânica, desde que as mesmas tivessem sido tratadas termicamente à temperatura entre 500 C e o ponto de fusão do minério.

1943 - EUA: a Mines Experiment Station, da University of Minnesota, empreende trabalhos de pesquisa sobre a pelletização dos concentrados de taconitos do Lago Superior.

1944 - EUA: continuam os trabalhos na Universidade de Minnesota dirigidos por E. W. Davis, em cooperação com C. V. Firth, H. H.

Hade e outros. Nesta ocasião Barret realiza experiência de acordo com as sugestões de Dean, cuja patente chamou a atenção de Davis e Firth, ocasião em que Firth publicou o primeiro trabalho de pesquisa sobre a pelotização de minério de ferro.

1946 - Suécia: é criado um comitê especial pelo Jernkontoret para realizar experiências de pelotização. Foi então estabelecido um acordo com a Universidade de Minnesota. O comitê propriamente dito era constituído por S. Moertsell, M. Wiberg, G. Helmer, B. Hessle, S. Fornander e K. Goerling, sob a presidência do Dr. Magnus Tigerchioeld, contando com a colaboração de diversos pesquisadores.

Como fruto desses trabalhos, em 1951 foram construídas as primeiras usinas industriais de pelotização nos EUA e Suécia.

Bunge et al. (4) destacam que a Hanna foi a primeira companhia a se interessar ativamente por pesquisas de pelotização, no começo de 1950, quando extensos programas de ensaios foram conduzidos em Hibbing com concentrados de Groveland.

No Brasil, a pelotização teve início com um convênio entre CVRD e IPT. Diversos pesquisadores, sob a orientação do Dr. Carlos Dias Brosch, fizeram extensa pesquisa, gerando em pouco tempo considerável competência técnica nesta área. Resumidamente, poderiam se destacar os seguintes fatos:

1961 - convênio entre CVRD e IPT para desenvolvimento de pesquisas de pelotização. Contratação do Dr. Magnus Tigerchioeld como consultor da CVRD.

1962 - remessa de minério da CVRD ("blue dust") para diversas empresas para ensaios de pelotização.

1963 - relatório preliminar com os primeiros resultados dos ensaios;

1964 - estudos econômicos e coleta de fundos para a implantação do projeto;

1965 - especificação e coleta de preços para a aquisição dos equipamentos principais da usina de pelotização de Vitória - ES.

1969 - início da operação de pelotização industrial.

### 3.3 - Estudo do processo de pelotização

Para a pelotização, os minérios ou concentrados recebidos são geralmente homogeneizados em pilhas. Esses são retomados, sendo então moídos e classificados pois conforme já foi citado anteriormente, um dos aspectos principais para a pelotização é a granulometria do material a ser alimentado na usina.

A granulometria a ser obtida na moagem varia com o minério e o processo de pelotização; geralmente esta tem de ser muito fina. No caso da CVRD, o concentrado de ferro será moído até a obtenção de área específica de 1600 a 1700  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Esta moagem é geralmente feita a úmido, em circuito fechado com classificadores (ciclones).

A polpa de minério é então desaguada em espessadores e depois em filtros, para obtenção de umidade ao redor de 8%, que é adequada para a formação das pelotas.

Após o desaguamento, este recebe quantidades adequadas de aglomerante, passa por um misturador e segue para a pelotização.

A pelotização propriamente dita ("balling") é geralmente

feita em tambores ou discos, pelo rolamento das partículas úmidas previamente misturadas com o reagente aglomerante.

Após a formação das pelotas estas são submetidas a uma etapa de tratamento térmico ("heat hardening"), que visa aumentar sua resistência mecânica, para valores superiores a 250 kg/pelota.

Nessa etapa as pelotas passam por uma secagem, pré-aquecimento, "queima" a temperaturas da ordem de 1300 C e resfriamento.

Existe um processo de pelletização que dispensa a etapa de tratamento térmico onde, geralmente, as pelotas são obtidas com cimento. Será descrita adiante esta técnica, que apresenta diversos problemas, especialmente com relação ao tempo de endurecimento do cimento, e por isso não é muito utilizada.

#### 3.4 - Estudo dos mecanismos de pelletização

Baseado nos trabalhos propostos por Barret e Dean, Firth (12) publica um trabalho no início da década de 50 tentando estabelecer uma explicação para o mecanismo da pelletização de concentrados de minério de ferro. Segundo ele, a formação das pelotas verdes estaria associada a um processo mecânico no qual, após a formação dos primeiros núcleos, uma partícula livre iria se incorporar à pelota devido às enormes pressões que a pelota exerceria sobre esta, pois esta se apoiaria sobre uma área mínima, correspondente à área de contato partícula-pelota. Esta hipótese partia da premissa de que a pelota, em cada instante, ficaria apoiada sobre uma única partícula.

Esse modelo foi contestado por Tigerchiold e Ilmoni (6), segundo os quais era impossível uma pelota permanecer sobre uma única partícula. Além disso, uma pelota verde é elástica e não completamente rígida a ponto de não sofrer deformação, quando

submetida a tais pressões.

Esses autores consideram que a umidade da carga seria um fator fundamental na formação e no crescimento das pelotas. Os mesmos pesquisadores assumiram a hipótese de a tensão superficial da água acarretar uma compressão na pelota que está sendo formada. Essa hipótese é reforçada pela observação de que uma pelota imersa em água se desintegra, e a adição de um reagente tenso-ativo na água da pelotização tende a reduzir muito a resistência da pelota a verde. Gilchrist (13) destaca também a importância da umidade, citando que a formação da pelota ocorre pelo rolamento das partículas úmidas na superfície interna de um tambor, ou cone, ou na superfície de um disco.

Meyer et al. (14) destacam que após a formação da pelota, o empacotamento da partículas seria importante na resistência das mesmas. Silva Neto et al. (15) destacam a importância da forma das partículas na resistência das pelotas. Segundo estes, quanto mais irregulares os grãos, maior a resistência final obtida. Citam ainda que partículas lamelares e/ou arredondadas dificultam a formação das pelotas e, quando formadas, apresentam baixa resistência mecânica. Destacam, ainda, a importância da molhabilidade das partículas e da tensão superficial do líquido. A resistência física das pelotas a verde depende principalmente dos fenômenos capilares e, em consequência, da tensão superficial da fase líquida.

Newitt et al. (16) e Rumpf (17) destacam a importância da umidade na resistência dos aglomerados de partículas finas. A adição de algumas substâncias (aglomerantes) melhora as características mecânicas destes aglomerados ou pelotas. A distribuição regular da umidade na alimentação contribui decisivamente para melhorar as características das pelotas, sobretudo em relação à formação de aglomerados indesejáveis antes



da pelotização propriamente dita.

Se a umidade é excessiva ocorre tendência à formação de pelotas de formas irregulares.

Segundo esses autores, o parâmetro mais importante, na descrição do fenômeno da aglomeração, refere-se ao volume de vazios ( $Y$ ). Quando os espaços vazios entre os grãos são apenas parcialmente preenchidos, formam-se pontes de líquido e diz-se que foi atingido um "estado pendular". Se os espaços estiverem completamente preenchidos pelo líquido, existindo superfícies côncavas entre os poros, formam-se pressões capilares negativas e os grãos são submetidos a uma tensão que tende a mantê-los unidos. Essa situação é chamada de "estado capilar".

A situação intermediária entre os dois estados acima é chamada de "estado funicular".

Estudos realizados por Rumpf e outros (17) sugerem que o estado pendular ocorre quando  $Y$  é menor que 0,3, e que o estado capilar ocorre quando  $Y$  é maior que 0,8. O modelo desenvolvido por Rumpf para a tensão é baseado no pressuposto de que todas as partículas estão completamente em contato com o líquido. O modelo proposto pode ser escrito como:

$$\sigma_{t,w}(\text{cap}) \cong 8 \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\gamma}{d} \cos \theta.$$

Onde:

$\sigma_{t,w}(\text{cap})$	- tensão de capilaridade
$\epsilon$	- porosidade
$\theta$	- ângulo de contato
$\gamma$	- tensão superficial
$d$	- tamanho das partículas

A tensão de capilaridade seria de acordo com esse modelo,

diretamente proporcional à porosidade, ao ângulo de contato e à tensão superficial e inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

A tensão de aglomeração no estado capilar é aproximadamente três vezes a tensão no estado pendular e, conseqüentemente, a pelotização deve ser realizada com umidade que garanta situação de  $Y$  ao redor de 0,8.

Existem situações onde não se pode controlar a umidade de pelotização. Assim, quando a pelotização é feita diretamente com a torta de filtro, a umidade de pelotização será a que for obtida na filtragem. Quando isso ocorre, é importante que o aglomerante tenha capacidade de influir sobre as características da pelota que dependem da umidade (especialmente a viscosidade e a tensão superficial).

Além disso, outro fenômeno que pode ocorrer é a condensação de vapor de água na superfície das pelotas durante o processo de secagem, causando deformação.

Roorda et al. (18) citam que o modelo capilar foi estendido por Wada e Tsuchiya, que desenvolveram o "modelo de aglomeração viscocapilar". Este modelo leva em consideração o aumento de resistência das pelotas devido à viscosidade do fluido intersticial. Embora existam modelos para tentar prever a ruptura das pelotas submetidas a ensaios de compressão, estes ainda não se mostraram adequados.

Alta resistência à compressão é observada quando a porosidade é menor e quando os grãos constituintes das pelotas são pequenos ou têm grande área específica (embora quanto menor os grãos maior a área específica, existe a variável "formato dos grãos", que afeta grandemente o valor deste parâmetro).

Diversos estudos demonstraram que concentrados de minério de ferro, com área específica entre 1600 a 2100  $\text{cm}^2/\text{g}$ , são

facilmente pelotizáveis.

Resultados de ensaios de quedas repetidas demonstraram a estreita relação existente entre a viscosidade e a resistência a verde. Quanto maior a viscosidade do aglomerante, maior a resistência observada. Existe, no entanto, um limite para o aumento de viscosidade. Esta não pode crescer acima de determinados valores, devido à cinética do processo de pelotização e aos custos do aglomerante. Além disso, a adição do aglomerante pode tornar as pelotas muito plásticas, que se tornarão susceptíveis de deformação no manuseio.

Resultados experimentais de diversos trabalhos demonstraram que a resistência das pelotas secas provém de pontes entre partículas. A resistência de um aglomerado constituído de esferas de mesmo diâmetro, aleatoriamente distribuídas, pode ser calculada pela fórmula proposta por Rumpf (17):

$$\sigma_{t,d} \cong 1.1 \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} H/d^2,$$

Onde:

- $\sigma_{t,d}$  - resistência do aglomerado
- $\epsilon$  - porosidade
- $H$  - resistência média das pontes entre grãos
- $d$  - diâmetro das partículas

Observa-se que um aumento da resistência a seco normalmente implica uma perda da porosidade das pelotas. Observa-se também que a tensão de adesão entre os grãos, devida ao meio aglomerante (água e reagentes), apresenta aproximadamente o mesmo valor da tensão de coesão do aglomerante.

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

A pressão resultante da vaporização da água para um sistema poroso, formado por esferas de mesmo diâmetro, pode ser descrita pela equação de Kozeny-Karman como:

$$\Delta p = k \frac{\eta}{d^2} \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} Lv,$$

Onde:

$\Delta p$	- pressão gerada pelos gases
K	- constante de Kozeny-Karman
$\eta$	- viscosidade da solução
d	- diâmetro das partículas (esferas)
$\epsilon$	- porosidade
L	- variável dependente do aglomerante
v	- velocidade de fluxo (seco)

Esta fórmula está em concordância com a observação experimental de que a tendência ao colapso da pelota aumenta quando esta é formada por grãos de maior diâmetro e decresce com o tamanho dos grãos e, conseqüentemente, com a porosidade.

Bohomoletz (19 e 20), apresenta para o modelo pêndulo-capilar a seguinte descrição: as partículas de minério são envolvidas por um filme de água, formando assim um conjunto fundamental, minério-água. O contato de dois ou mais conjuntos forma um núcleo, porquanto a coalescência de diversos filmes de água, por efeito da tensão superficial, irá buscar o estado de equilíbrio. Isso impõe a energia livre mínima à superfície do sistema, resultando então, para este núcleo, na forma geométrica mais estável e, conseqüentemente, de menor energia.

Obtidos esses núcleos, a continuação do processo de formação das pelotas ocorrerá pelo crescimento dos mesmos. Esta segunda etapa do processo pode ser obtida de três modos:

- 1) adsorção de partículas secas pelo núcleo;
- 2) adsorção pelo núcleo de outros conjuntos-fundamentais; e
- 3) reunião de dois ou mais núcleos.

Os núcleos maiores resultantes desses fenômenos continuam a crescer mediante a incorporação de novas partículas de minério, por ação de rolamento e entrechoques. Essa concepção deve-se à equipe de pesquisadores da United State Steel, que se dedica ao estudo do problema. A estabilidade das pelotas assim obtidas é assunto de investigações permanentes.

O fenômeno capilar, responsável portanto pela resistência das pelotas verdes, depende diretamente da superfície específica e, por conseguinte, da granulometria dos minerais. As condições ótimas de formação das pelotas exige um empacotamento conveniente das partículas minerais, bem como uma concentração adequada de água.

Assim, a adição da quantidade adequada de água possibilita a obtenção dos estados pendular, funicular e capilar, que proporcionam o crescimento e tornam a pelota a verde resistente. Nas etapas posteriores de secagem e queima, começarão a ser formadas pontes de ferro, fusões pontuais e ligações do tipo cerâmica, que aumentarão a resistência da pelota.

Sastry et al. (21) dividem as forças que interagem na formação das pelotas (verdes) em dois tipos:

- a) forças "naturais"; e
- b) forças "mecânicas".

As forças naturais são principalmente forças de Van der Waals, magnéticas, forças devidas ao entrelaçamento entre partículas (que são diretamente correlacionadas com a forma das mesmas), forças de adesão e coesão e forças capilares provocadas pelo líquido intergranular.

As forças mecânicas podem ser divididas em forças

ocasionadas pelo rolamento das partículas sobre o disco ou tambor pelotizador, e forças ocasionadas pela compactação e compressão das partículas durante a operação de pelotização.

A resistência a verde das pelotas ainda depende de diversos fatores, como tamanho e tipo de superfície das partículas, estrutura cristalográfica, densidade e tipo de aglomerante, entre outros.

As forças mecânicas ainda, segundo os autores supracitados, fazem com que as forças naturais sejam ativadas, isto é, o movimento de rolamento, a agitação, a compactação e a compressão fazem com que as forças naturais se tornem mais efetivas.

Garcia (22) e Silva Neto et al. (23), baseados na teoria de Rumpf, propõem que as ligações que dão resistência às pelotas verdes possam ser classificadas em cinco categorias principais:

1. ligações sólidas;
2. forças interfaciais (pressão capilar), existentes em sistema sólido-líquido;
3. forças de adesão e coesão que ocorrem na presença de ligantes viscosos e camadas de adsorção;
4. atração entre partículas sólidas (forças de Van der Waals, eletrostáticas, magnéticas, etc.); e
5. entrelaçamento das partículas devido ao formato dos grãos que formarão a pelota.

Na formação das pelotas e na sua resistência a verde, os dois primeiros desempenham o papel mais importante: as ligações sólidas, quando as pelotas já estão endurecidas; enquanto que as forças interfaciais são as principais responsáveis pela estabilidade da forma esférica das pelotas, antes de serem submetidas ao tratamento térmico e ao endurecimento.

A ação de um líquido intergranular dá origem a três

diferentes mecanismos. Variando a umidade do material a ser pelotizado, teremos:

- 1) o espaço vazio entre as partículas é preenchido parcialmente pelo líquido, que forma pontes entre as mesmas;
- 2) o espaço vazio entre as partículas é totalmente preenchido com o líquido que não é suficiente para recobrir o aglomerado. Nas bordas externas do aglomerado formam-se superfícies côncavas do líquido.
- 3) o líquido envolve totalmente o sólido, sendo as superfícies côncavas anteriormente citadas substituídas por convexas.

Mais especificamente são as forças interfaciais e capilares responsáveis por estas ligações. A viscosidade do líquido não pode ser elevada demais.

O terceiro grupo refere-se à formação de pontes não livremente móveis. Há dois mecanismos distintos aqui associados: ligantes viscosos, que eventualmente podem se solidificar, e camadas de adsorção.

As atrações entre partículas constituem um quarto grupo. Além das forças moleculares, particularmente as de Van der Waals, para distâncias da ordem de 100 Å, observam-se atrações devidas às cargas elétricas e magnéticas.

Finalmente, existe a possibilidade de ligação por entrelaçamento de partículas de formas especiais - fibrosas, chatas e volumosas. Estes mecanismos podem, evidentemente, atuar simultaneamente.

Assim, as forças interfaciais e capilares são de suma importância na formação e manutenção das pelotas verdes.

Cada conjunto de mecanismos citados atua principalmente em determinadas etapas do processo de pelotização.

As ligações sólidas, que dão resistência às pelotas queimadas, podem ser formadas pelos seguintes fenômenos:

1. intercrescimento de grãos cristalinos: esta é a ligação mais importante nas pelotas;
2. por reações químicas;
3. por fusão: nos pontos de contato das partículas formam-se ligações de materiais fundidos;
4. por endurecimento de ligantes inorgânicos; e
5. por cristalização de materiais dissolvidos, materiais estes formados pelos constituintes dos grãos ou por aditivos quaisquer adicionados às pelotas.

Mendes (24) destaca que a resistência das pelotas queimadas é obtida por um mecanismo de ligação dos grãos que se passa durante o tratamento pirometalúrgico. A cementação, a recristalização dos grãos e a formação de escória são os principais responsáveis. Cada um desses processos é estabelecido de acordo com a transferência de energia térmica ao grão mineral.

Da recristalização, proveniente de reações físicas que ocorrem durante o processo, resulta a ligação dos grãos, dando lugar a grãos secundários maiores, determinando uma diminuição da energia superficial.

Da formação de escória, resultante de reações químicas que ocorrem entre elementos básicos e ácidos da ganga do minério e o óxido de ferro formado, resulta uma série de compostos ou soluções sólidas. A fase assim formada provoca a ligação, capturando grãos minerais de ferro dentro de uma massa vítrea e, também, por simples reação com a superfície dos grãos. Os dois processos podem ocorrer simultaneamente, dando lugar ao sistema de ligação mista.

Desse mecanismo resulta a transformação do aglomerado mantido coerente pela ação da água em um aglomerado coerente, compacto e consolidado.

Cooke e Ban, citados em Mendes (24), estudando o processo de



pelotização observaram que em uma pelota de magnetita acabada e queimada, existem quatro tipos de ligações:

- 1) Ligações de hematita entre grãos de magnetita parcialmente oxidados. Esse tipo de ligação começa a ocorrer numa faixa de temperatura entre 200 e 300 C. A oxidação ocorre primeiramente em certas direções cristalográficas da superfície dos cristais da magnetita original. Devido à grande mobilidade dos átomos durante a oxidação, formam-se cristais de hematita no ponto de contato, ligando assim os grãos entre si.
- 2) Com a presença de ar e aumento da temperatura, verifica-se um aumento da oxidação e uma ligação mais eficiente. Resultará um sistema de ligação devido à recristalização da hematita e ao crescimento dos cristais. A recristalização da hematita se verifica à temperatura de 1100 a 1200 C.
- 3) Se a quantidade de ar é insuficiente (atmosfera neutra), a oxidação pode ser retardada a tal ponto de que, mesmo à temperatura de 900 C, a magnetita permanece inalterada. Terão então lugar a recristalização e o crescimento dos cristais de magnetita, de modo análogo ao que ocorre para a hematita.
- 4) Em temperatura ainda mais elevada ocorre a formação de escória e possivelmente de faialita. A escória recobre os grãos de magnetita, retardando a oxidação subsequente. A escória contida nas pelotas, quando resfriadas, age como um cimento entre os grãos de magnetita. Esse tipo de ligação, conforme destacam os autores, não é, entretanto, muito eficiente.

Os fatores principais que contribuem para a resistência das pelotas queimadas são:

- 1) composição mineralógica do concentrado;
- 2) arranjo das partículas no interior da pelota;
- 3) granulometria do concentrado;
- 4) máxima temperatura à qual as pelotas são submetidas e a

duração da permanência nesta temperatura;

5) velocidade de elevação ou diminuição da temperatura para atingir a máxima e desta cair até o resfriamento das pelotas; e

6) caráter da atmosfera com a qual as pelotas têm contato.

O tamanho das pelotas tem importância fundamental. Conforme observado por Ilmoni e Uglá (e posteriormente, demonstrado matematicamente por Edstron) citados em Mendes (24), o diâmetro das pelotas influi significativamente nos resultados.

Se a operação é direcionada no sentido de se obterem pelotas oxidadas, a produção do forno depende do diâmetro das pelotas, e quanto menor o diâmetro, maior a produção, dentro de limites, pois se forem muito pequenas, causarão perda na permeabilidade da carga com conseqüente perda de produção.

Em geral o tamanho das pelotas é determinado tendo em vista a sua finalidade. Assim, as pelotas destinadas aos fornos Siemens-Martin, tinham diâmetros geralmente maiores que aquelas destinadas aos altos-fornos.

Brosch (25 e 26) e D'Abreu (27) discutem a importância do tamanho e da forma das pelotas. No início do processo de pelotização, as pelotas eram produzidas com diâmetro entre 25 a 50 mm (1 a 2"). Gradualmente este tamanho foi reduzido, passando a variar numa faixa entre 12 a 16 mm (1/2 a 5/8"). Atualmente, para concentrados de minério de ferro, este é da ordem de 10 mm. À medida que diminui o tamanho das pelotas, melhoram as condições de exposição das mesmas aos gases redutores (aumento da área específica da superfície externa), mas em contraposição diminui a permeabilidade da carga de pelotas, obrigando a aumentar a potência das máquinas sopradoras destinadas à injeção de ar, para compensar a maior perda de carga provocada por esta redução de permeabilidade.

O rendimento da troca térmica entre os gases quentes e a

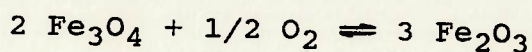
carga constituída de partículas esféricas, diminui com a redução do raio de curvatura, o que contraria o efeito vantajoso da maior superfície de exposição. Procurou-se contornar esse efeito com a produção de pelotas achatadas. No trabalho supracitado, Broch afirma existir pouca literatura técnica a respeito deste assunto, porém existem referências de esse procedimento ter tido origem na União Soviética. A principal desvantagem das pelotas achatadas reside no maior atrito observado entre as pelotas durante sua descida nos altos fornos.

Grebe et al. (28) destacam a perda de estabilidade de pelotas a temperaturas inferiores a 550 C. Esse fenômeno não pôde ser correlacionado com a composição química das pelotas. Esta desintegração ocorre, segundo o autor, devido a fatores referentes à estrutura química e mineralógica dos grãos que formaram as pelotas. Devido a esses condicionantes pode-se formar um tipo particular de estrutura lamelar da magnetita que provoca o colapso da pelota.

Araújo (2) destaca que, para a obtenção da resistência à compressão adequada para as pelotas queimadas, da ordem de 250 kg/pelota, as pelotas são tratadas em temperaturas da ordem de 1300 C. O aquecimento é feito cuidadosamente para evitar a saída brusca dos gases decorrentes da vaporização da água, com o conseqüente colapso da pelota. O aglomerante deve, entre outras coisas, atenuar os efeitos decorrentes do choque térmico e fazer com que as pelotas suportem as pressões decorrentes do peso da camada colocada sobre ela no forno.

Quando o material a ser pelletizado é a magnetita, as características exigidas na pelletização são obtidas mais facilmente porque a recristalização e o intercrescimento dos grãos iniciam-se em uma temperatura mais baixa (600 C). No caso da hematita o intercrescimento de grãos tem lugar acima de 900 C.

Quando se usam concentrados ricos de magnetita, as pelotas são oxidadas superficialmente segundo a reação:



Esta reação é exotérmica, contribuindo para a homogeneidade do aquecimento das pelotas. O consumo de calor na queima das pelotas de hematita é maior que na queima das pelotas de magnetita: de 350.000 a 400.000 kcal/kg contra 200.000 a 250.000 kcal/kg.

Haas et al. (29) destacam ainda que, num estudo comparativo, ficou demonstrado existir uma estreita e extremamente importante dependência entre a composição dos gases de redução e a temperatura na redução dos concentrados aglomerados de ferro.

### 3.5 - Aglomerantes

Aglomerantes ou ligantes ("binders") são reagentes utilizados no processo de pelotização para auxiliar a formação e manutenção das pelotas, melhorar determinadas características destas nas etapas de tratamento térmico - evitando que as pelotas entrem em colapso na queima - e, finalmente, devem ainda melhorar as qualidades finais das pelotas queimadas, seja pelo aumento da resistência mecânica, seja pela melhora das características de redutibilidade.

Segundo Bohomoletz (30), o aglomerante deve exercer as seguintes funções principais:

- aumentar a resistência mecânica das pelotas verdes ao manuseio (transporte e na eventual estocagem);
- incrementar a resistência ao choque térmico nas etapas de secagem e queima; e
- possibilitar a formação de compostos químicos de interesse às

etapas posteriores como, no caso das pelotas de minério ou concentrado, por exemplo:  $\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO.Fe}_2\text{O}_3$  e outros, formação de compostos com sílica, alumina, entre outros.

Os aglomerantes mais comuns no processo de pelotização são:

- a) bentonitas;
- b) óxido ou hidróxido de cálcio;
- c) dolomita;
- d) outras argilas;
- e) diversos sais inorgânicos; e
- f) aglomerantes orgânicos.

Diversos processos de pelotização não utilizam reagentes aglomerantes. Brosch et al. (31) descrevem um processo de pelotização de minério de manganês, onde não são usados ligantes, pois somente a água consegue manter as pelotas estáveis.

No caso do minério de ferro, que é um mineral muito denso, torna-se muito difícil a pelotização sem aglomerantes, que embora seja até possível, não é recomendada.

Segundo Tigerchiold (32), uma vez estabelecida a umidade ótima de pelotização, esta deve ser mantida dentro de uma faixa estreita, de aproximadamente  $\pm 0,25\%$ .

Bunge et al. (4) destacam que, se pelotização for feita sem aglomerantes, entre outros problemas, a estabilidade e resistência das pelotas se tornam extremamente dependentes da umidade, difícil de ser controlada na operação industrial. Com a adição de aglomerantes este controle pode ser menos rígido.

Essa observação é reforçada por Mendes (24), que salienta que como o material a ser pelotizado é muito fino, se este for previamente concentrado a úmido, o problema de retirar o excesso de água não é fácil, mesmo usando filtros de alto vácuo. Pode-se neste caso optar por uma secagem prévia do minério para baixar a umidade, porém isso implica custos elevados.

Assim, embora a pelotização em muitos casos possa ser desenvolvida sem aglomerante, haveria perda de capacidade da instalação de pelotização, e certamente a maior capacidade obtida com o aglomerante compensaria seus custos.

Souza et al. (33) salientam que a etapa mais crítica da pelotização do minério de ferro refere-se à preparação das pelotas verdes, quando são necessários aditivos ou aglomerantes. Estudos realizados por Fuerstenau em 1977, citado em Souza (33), sobre o mecanismo de formação das pelotas verdes, demonstraram que a cinética depende da umidade do processo de pelotização. Em particular, o tamanho das pelotas é controlado pela umidade livre. Desta forma, é fundamental que o aglomerante tenha capacidade de imobilizar a água, permitindo alguma variação na umidade da alimentação.

Adicionalmente o aglomerante deve propiciar características de resistência mecânica às pelotas, tornando-as adequadas às etapas posteriores. As principais características exigidas são resistência à compressão a verde, resistência a quedas repetidas ("droptest"), deformação sob carregamento, deformação durante a condensação de vapor ("overwetting"), resistência ao choque térmico ("shocktemperature") e resistência a seco.

Odenwald (34) destaca a grande importância da granulometria e da superfície específica na pelotização. Lo Ré (35) salienta a importância da umidade e do tempo de mistura. Stevenson et al. (36) destacam que o tempo decorrido entre a obtenção das pelotas verdes e a sua queima é extremamente importante. As pelotas devem possuir resistência suficiente e plasticidade adequada para resistirem às operações de manuseio e, dependendo do processo de pelotização, resistirem ao peneiramento posterior (no caso da utilização de tambores). No entanto, não podem ser duras demais que se quebrem, ou plásticas demais que se deformem. Pelotas

muito duras tendem a quebrar em pequenos fragmentos, que diminuem a permeabilidade da carga do forno de redução. Por outro lado, pelotas muito plásticas tendem a se achatar, prejudicando o manuseio e piorando a permeabilidade, dificultando sua posterior redução.

Ridgion et al. (37) destacam a importância da umidade na pelotização. Em ensaios realizados com concentrados de minério de ferro de Sierra Leone e Sydvaranger, em tambores de pelotização, observou-se que a umidade ótima era ao redor de 8 a 10%.

No passado, a qualidade da pelota era muito influenciada pela experiência e talento do operador. Os ensaios de determinação de sua qualidade consistia unicamente em verificar a resistência à compressão das pelotas queimadas. Segundo o autor, posteriormente, as pelotas passaram a ser ensaiadas quanto a resistência a quedas (repetidas e altura máxima), que são parâmetros relacionados ao manuseio.

Além disso, é extremamente importante conhecer se as pelotas tendem a se deformar. Todas essas observações devem ser feitas com pelotas bitoladas em tamanhos determinados, tendo em vista que a deformação, por exemplo, depende do diâmetro da pelota.

Goksel (38) salienta que a resistência das pelotas queimadas tende a aumentar quando a temperatura a que são submetidas no tratamento térmico aumenta.

Souza et al. (39) verificaram em laboratório que pelotas com a mesma composição química, queimadas em temperaturas crescentes até 1300 C, apresentavam variações significativas no grau de inchamento, porosidade e resistência à compressão. Tais variações são maiores para as pelotas para as quais a temperatura de queima e/ou o tempo de residência nesta temperatura foram insuficientes.

Observaram também que, para temperatura de queima abaixo de 1100 C, a resistência à compressão das pelotas se mantém muito

baixa, inferior a 80 kg/pelota. A resistência começa a aumentar a partir de 1250 C, podendo-se obter valores até 300 kg/pelota.

Acima de 1380 C, observou-se queda na resistência, atribuída ao fissuramento ocorrido nas pelotas em face da decomposição térmica da hematita.

Observou-se finalmente que pelotas que apresentam porosidade muito elevada ou alto inchamento significam temperatura de queima e/ou tempo de residência insuficientes.

Mourão (40) destaca que a velocidade da reação de redução das pelotas de minério de ferro aumenta com a adição de aglomerantes. A adição de cal ou bentonita aumenta a velocidade em cerca de 1,5%, e já de cimento Portland, em cerca de 10%. O autor justifica o aumento na velocidade de reação pela liberação de água de cristalização durante a redução, e pela presença de matérias voláteis nas pelotas e no reagente, sendo que a expulsão dos voláteis pelo aquecimento causa aumento na porosidade das pelotas.

A adição de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{MgCO}_3$  também aumentam a velocidade de reação devido à catálise da reação de Boudouard.

O autor ainda salienta que, para o emprego de pelotas auto-redutoras, será necessário que estas apresentem grande resistência mecânica, que permita seu manuseio e estocagem e que resistam ao processo de redução sem apresentarem inchamento excessivo. Devem, portanto, sofrer um processo de aglomeração que atenda a esses requisitos. O desenvolvimento de métodos e reagentes alternativos de aglomeração para este tipo de pelota seria de grande valia.

### 3.5.1 - Processos de pelotização

A pelotização pode ser dividida em dois tipos principais, de



acordo com a forma de preparação das pelotas: a pelotização a "frio", onde o aglomerante possibilita obter pelotas com elevada resistência mecânica sem tratamento térmico, e a pelotização a "quente", onde as pelotas, após a sua formação, são aquecidas a altas temperaturas que através dos mecanismos já discutidos, provocam aumento na resistência mecânica.

A pelotização a frio é geralmente feita com cimento Portland. As pelotas obtidas são deixadas em repouso por um determinado período, quando ocorre o endurecimento do cimento ("cura") e obtém-se a resistência mecânica adequada. Diversos processos são citados em literatura, utilizando essa técnica.

George et al. (41) citam que a técnica de utilização de cimento como aglomerante não é nova: na Alemanha, em 1959, foi publicado um artigo mostrando que os briquetes produzidos com cimento Portland apresentavam grande resistência mecânica para emprego nos fornos. Essa técnica, no entanto, é limitada por exigir longos períodos de cura, exigindo grandes áreas ou volumes de estocagem. Além disso, nesta fase, os corpos obtidos mostram-se muito frágeis e plásticos, tornando muito difícil sua estocagem e manuseio.

Os autores supracitados discutem o aproveitamento de diversos subprodutos finos perdidos na indústria de ferro, através da pelotização. O processo Grangcold utiliza cimento Portland como aglomerante e, através de técnica de aplicação de pressão sobre as pelotas em um reator, aumenta-se sua resistência mecânica e minimiza-se o efeito de deformação que as pelotas apresentam, tornando-se possível manuseá-las. Esta técnica foi ensaiada industrialmente com sucesso na Suécia, na década de 70.

Os ensaios executados com este material demonstraram que as pelotas apresentavam qualidade superior à do sinter. Apresentavam

maior redutibilidade e produziam menos finos nos ensaios de tamboreamento. Assim, havendo disponibilidade na usina de pelotização, pode-se, através desta técnica, aproveitar os pós recolhidos pelo sistema de desempoeiramento dos fornos, entre outros resíduos na pelotização. Além disso, este processo permite ganhos em termos ambientais pois, ao reaproveitar os finos, estes deixam de ser despejados no ambiente.

Destaca-se no trabalho da NKK-Corac (42) de 1985 que, com o aumento do preço dos combustíveis, as pelotas obtidas por processo a altas temperaturas ("fired pellet") podem perder sua competitividade em relação ao sinter.

As pelotas fabricadas a frio apresentam como principal problema seu tempo de cura, ou seja, o tempo dispendido até a obtenção da resistência mecânica adequada às etapas subsequentes do processo, que pode variar de alguns dias a mais de uma semana. Pode-se reduzir esse tempo utilizando-se autoclaves, porém os custos são muito elevados em função das elevadas pressões e temperaturas necessárias ao processo.

NKK-Corac desenvolveu um processo que obtém pelotas com resistência mecânica adequada em intervalo de tempo muito menor, da ordem de dez horas. Este processo se baseia na produção de pelotas utilizando cimento Portland como aglomerante e colocando as pelotas em reatores que fazem a cura das pelotas em temperaturas da ordem de 200 C.

O autor conclui que as principais vantagens desse processo referem-se ao fato de ser contínuo, as pelotas obtidas apresentarem características semelhantes às obtidas em altas temperaturas e menor consumo energético. Segundo o autor, pode-se obter economia significativa nos custos de produção das pelotas, da ordem de 15 a 20%.

Carcedo et al. (43) apresentam os resultados de diversos

ensaios realizados em laboratório visando à pelletização de concentrados de minérios de ferro espanhóis a frio, utilizando cimento Portland como aglomerante. Os ensaios demonstraram que adições ao redor de 10% produzem resultados satisfatórios.

Foi verificado também, que o diâmetro da pelota influi grandemente nos resultados de resistência e redutibilidade das pelotas.

O autor acrescenta porém, que os ensaios foram unicamente feitos em laboratório, e conclui que serão necessários ensaios complementares.

Mourão (40) cita que os processos convencionais de aglomeração a frio empregam materiais contendo óxidos básicos (cal, cimento Portland) que favorecem o inchamento das pelotas auto-redutoras.

Nos processos de obtenção de pelotas a quente, são normalmente empregados reagentes aglomerantes que devem inicialmente contribuir para o aumento da resistência mecânica das pelotas verdes, possibilitando seu manuseio. Deve também contribuir para o aumento da resistência das pelotas secas e evitar que estas entrem em colapso quando submetidas a temperaturas elevadas.

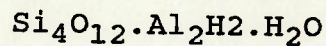
Diversos reagentes têm sido aplicados para a produção de pelotas. Pode-se dividi-los simplificadamente em aglomerantes orgânicos e inorgânicos. Assim, as argilas, especialmente a bentonita, as cales, (tanto cálcicas quanto magnesianas), entre outros, são aglomerantes inorgânicos.

### 3.5.2 - Aglomerantes inorgânicos

#### a) bentonita

A bentonita é atualmente o aglomerante mais usado na pelotização de minério de ferro. Souza Santos (44) apresenta um estudo das diversas argilas aplicadas industrialmente.

Nascimento Jr. (45) destaca que as argilas designadas genericamente por bentonitas são argilas onde o mineral predominante é a montmorilonita, cuja fórmula geral é:



Zandonadi, citado em Souza Santos (44), afirma que no Brasil são disponíveis argilas da família da morilonitas, do tipo nontronitas.

Freire Júnior et al. (46) destacam ainda que no Brasil os depósitos de argilas homogêneas existentes não apresentam minerais predominantemente montmoriloníticos (grupo esmectítico). Para serem utilizáveis como aglomerantes de finos de minério de ferro, precisam ter parte dos íons, do mineral predominante, trocável por outro que aumente o poder de aglomeração da argila. Este processo é chamado de troca iônica.

Cátions como sódio, potássio e lítio têm a propriedade de fazer crescer a capacidade peptizante das argilas, por promover a dispersão de suas partículas e o aumento de sua superfície ativa.

As argilas têm capacidade de absorver, através de suas camadas estruturais, líquidos cujas fórmulas químicas apresentem íons hidroxila, tais como: água, glicerina, álcool, etc., formando géis que se liquefazem quando agitados ou gelatinizam-se

quando em repouso (tixotropia).

O poder aglomerante das argilas origina-se da atração mútua das partículas (coesão iônica) e na adesão destas à superfície dos minerais. Somente em presença de água apresentam esta propriedade, pois o líquido serve como veículo e agente coloidizador. Assim, quanto maior a superfície específica e o teor de colóides, maior a capacidade de aglomeração das argilas.

Ao adsorverem água, as bentonitas sódicas (ou argilas ativadas), quando em repouso, tornam-se mais plásticas, ocasião em que adsorvem até cinco vezes o seu peso em água, inchando até quinze vezes mais que seu volume original. As bentonitas cálcicas não incham.

As sódicas produzem estruturas abertas nos aglomerados, devido ao intumescimento causado pela formação do gel com grande adsorção de água, dilatando-se quando molhadas e contraindo-se quando secas.

Cada argila tem uma curva típica de perda de peso por aquecimento, e quando aquecidas a 400 C, sofrem acentuada perda de água, o que confere aos aglomerados formados a essa temperatura baixa resistência à compressão.

Observou-se que a capacidade de aglomeração das bentonitas está intimamente ligada à sua propriedade de inchar, fato que decorre da elevada capacidade de reincorporação da água intercalada entre as camadas expansíveis com a formação de sóis e géis tixotrópicos. Se durante o processamento da argila (tratamento térmico) a água interlamelar for removida, dificilmente esta argila apresentará o inchamento na mesma velocidade e quantidade desejadas na produção industrial de pelotas; assim, a bentonita para uso em pelotização, deve apresentar uma capacidade mínima de inchamento em um certo período, que depende do tempo de repouso da mistura polpa-

bentonita antes da pelotização.

Como a capacidade de reincorporar água é dependente da ativação e está relacionada às superfícies de contato da argila com o elemento ativador, torna-se importante o controle do sódio livre da superfície das argilas ativadas por este elemento.

Portanto, o tratamento térmico inadequado das argilas provoca uma grande redução de sua área específica. Secadas em temperaturas acima de 600 C, as bentonitas brasileiras apresentam área específica entre 3700 a 6200 cm<sup>2</sup>/g. Esses valores são considerados muito baixos para esta aplicação, o que significa que seriam necessárias argilas com maiores áreas específicas para obtenção de boas propriedades de aglomeração.

Souza (47) destaca que a bentonita é um importante aditivo de pelotização de minério de ferro que, além de controlar a umidade das pelotas, ainda confere significativa melhora nas propriedades mecânicas destas.

Brosch (48) relata experiência com minério de ferro onde a adição de bentonita e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> favorece sensivelmente a resistência a verde e a seco das pelotas.

Haas et al. (49) destacam que a maior parte da produção americana de minério de ferro vem dos estados de Minesota e Michigan. Em 1987, 96% da produção americana veio destes dois estados, sendo 71% e 25% respectivamente.

O aglomerante tradicionalmente usado nesta região é a bentonita produzida no Wyoming e transportada em navios até a região produtora de ferro. Estima-se que 2/3 dos custos da bentonita devem-se as despesas de transporte. Obviamente, poder-se-ia obter ganhos reais se houvesse a possibilidade de trabalhar com aglomerantes alternativos mais baratos e, principalmente, com melhores resultados nas etapas subsequentes. Considera-se que aproximadamente 15% do custo das pelotas deve-se ao reagente da

pelotização.

Avelar et al. (50) destacam que a CVRD, após extensas pesquisas, adotou o processo Lurgi/Dravo de pelotização, no qual o minério recebido é moído via úmida, de forma a obter de 90 a 95% do material passante em 325 malhas Tyler (0,044 mm) ou área específica de 1450 cm<sup>2</sup>/g. Posteriormente, esse material é classificado em ciclones, sofre desaguamento em espessador e finalmente é filtrado até a umidade entre 8 e 9% de sólidos. Em seguida, o material recebe quantidades adequadas de aglomerante (cal ou bentonita) e é pelotizado em discos pelotizadores de 6 m de diâmetro.

Zandonadi et al. (51) realizaram um estudo sobre ligantes para areias de fundição e destacam que diversas argilas poderiam ser utilizadas como ligantes, dentre elas, a argila haloisítica, a paligorsquítica (atapulgita) e, sobretudo, as montmoriloníticas sódicas (bentonitas sódicas).

Mendes (24) cita que ensaios de pelotização, realizados com diversos concentrados de minério de ferro brasileiros, utilizando bentonita com adições entre 0,25 e 0,50% deram um aumento significativo na resistência à compressão das pelotas verdes e das pelotas secas. A resistência das pelotas queimadas também melhorou, porém constatou-se um aumento no número de fendas internas. A adição de 0,5% de bentonita melhorou a redutibilidade das pelotas.

b) cal

A cal, contendo óxidos de cálcio e magnésio, é um importante aglomerante na pelotização. Além de contribuir para a melhora da resistência das pelotas a verde e a seco, devido à presença dos cátions magnésio e cálcio, forma produtos que aumentam a

resistência das pelotas queimadas. Além disto, estes cátions são importantes na formação da escória e na catálise da reação de Boudouard.

Tanto a cal magnesiana quanto a calcítica apresentam aplicação como aglomerante na pelotização.

Mendes (24) cita que a cal hidratada apresenta bons resultados como aglomerante. Apresenta custo relativamente baixo e é interessante seu uso em pelotas para alto-forno em função de agregar uma certa quantidade de  $\text{CaO}$ . Observam-se melhoras significativas nos ensaios de quedas repetidas e na resistência à compressão das pelotas secas. Para as pelotas queimadas, a resistência aumenta com a adição.

Brosch et al. (52) apresentam a possibilidade da utilização de cal como aglomerante para os concentrados de minério de ferro brasileiros. Os autores observaram resultados melhores com a bentonita e depois com a cal magnesiana. A utilização de cal de baixo magnésio não mostrou bons resultados.

Brosch também cita que foram ensaiados diversos concentrados de minério de ferro e conclui que, de modo geral, as pelotas contendo bentonita ou cal dolomítica apresentaram os melhores resultados. Nos ensaios de choque térmico, as pelotas produzidas com bentonita deram os melhores resultados, seguidas pelas produzidas com cal dolomítica. Comparando-se pelotas sem aglomerante com as que o continham, verificou-se que com a adição de aglomerante, a porosidade das pelotas é superior.

O autor supracitado conclui ainda que a adição de cal mostrou-se mais interessante do que a adição de bentonita, visto este material ser um dos constituintes da escória nos altos fornos, embora as características mecânicas das pelotas produzidas com bentonita sejam superiores.

Aguiar (53) destaca que, no projeto inicial da CVRD, foi



prevista a utilização de 1% de cal hidratada como aglomerante.

Niño et al. (54) destacam ensaios de pelotização de concentrados de minério de ferro da zona sudoeste da Espanha com a utilização de 1% de cal hidratada.

Bohomoletz (20 e 30) cita que, de diversos aglomerantes inorgânicos investigados, destacam-se as bentonitas e o hidróxido de cálcio, que tem a propriedade de formar, em combinação com a hematita, a ferrita monocálcica que desempenha função aglomerante na pelota queimada.

Wendling et al. (55) estudaram a possibilidade de utilização de calcário em lugar da cal hidratada como aglomerante na formação de pelotas, substituição esta interessante devido aos altos custos da cal comparado ao do calcário. Foi realizado um estudo comparativo das propriedades termodinâmicas e da energia necessária à dissociação dos dois aglomerantes considerados.

A dissociação do calcário fornece os óxidos básicos de cálcio e magnésio às pelotas, que são catalisadores nas reações de Boudouard que ocorrem neste processo metalúrgico.

Em relação à cal, o calcário tem um poder aglomerante muito menor e por isso não pode ser usado isoladamente. Deve-se adicionar outro aglomerante como, por exemplo, a bentonita.

O autor supracitado acrescenta que, por se tratar de um estudo preliminar, a sua finalidade se restringiu à comparação de energia de dissociação e consumo de óleo combustível para cada caso.

Considerando-se que a produção de uma tonelada de pelotas, usando cal hidratada, consome 28 l de óleo combustível, dos quais 1,1 l são consumidos na dissociação de 34 kg de cal, e que, a produção da mesma quantidade de pelotas, usando 46 kg de calcário (calcítico ou dolomítico) consome 1,8 l na dissociação do calcário, conclui-se que serão consumidos 0,7 l de óleo a mais

por tonelada de pelotas, ou seja, um aumento de 2,5%.

O autor salienta que, apesar do maior consumo de óleo, poderá haver uma economia nos custos de produção das pelotas de aproximadamente 6%, devido ao custo do calcário ser menor que o da cal. Estes valores foram calculados baseados em custos reais da Samarco Mineração S. A.

O autor salienta, no entanto, que não foram considerados os acréscimos de custo com o manuseio e estocagem maior de massa (a cal, em relação ao calcário, requer quantidades menores) e nem os custos de moagem do calcário.

Bunge et al. (4) destacam que alguns finos de hematita ensaiados eram sensíveis à temperatura na secagem e não produziam pelotas de boa qualidade com o ciclo de pelletização normal. Uma solução encontrada foi a redução na velocidade de queima em alta temperatura por diminuição do fluxo gasoso, aumentando o tempo de permanência das pelotas. A adição de pequenas quantidades de calcita também melhora a qualidade das pelotas.

O autor recomenda o uso de aglomerantes, o que, embora aumente o custo da pelletização e cause problemas de manuseio destes, gera um aumento de produtividade e uma melhora sensível na qualidade das pelotas produzidas.

Jager (56) descreve sucintamente as instalações de transporte (através de "pipeline") e a pelletização da Samarco S.A. de Mineração. O concentrado de ferro para a pelletização ("pellet feed") chega com 65 a 67% de ferro e cerca de 85% abaixo de 0,044 mm (malha 325 Tyler). Através do processo Lurgi-Dravo, o minério é pelletizado em discos pelletizadores com cerca de 8,5% de umidade, obtida através de espessamento e filtragem do minério. A pelletização é realizada com a adição de hidróxido de cálcio.

Stirling (57), em um trabalho sobre a extrusão a vácuo de minério de ferro, observou que o hidróxido de cálcio auxiliava no

controle da umidade. O autor cita que esta não é uma técnica usual para aglomeração de minério de ferro.

c) outros aglomerantes inorgânicos

Além da cal e das argilas, diversos outros compostos têm sido estudados como aglomerantes para pelotização. Estes são usados individualmente ou em conjunto com outros aglomerantes.

Brosch (48) relata experiência com minério de ferro onde a adição de bentonita e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  favorece sensivelmente a resistência a verde e a seco das pelotas.

Brosch et al. (52) em estudo anteriormente citado, observaram resultados interessantes com a adição de 5% de cloreto de magnésio hidratado e 5% de óxido de magnésio, composição esta que produziu pelotas com resistência à compressão adequada. Essa adição corresponde ao chamado "cimento Sorel" ou cimento oxiclоро-magnésiano. Estas pelotas apresentam como inconveniente o fato de serem higroscópicas quando submetidas a atmosferas úmidas, o que resulta em perda da resistência à compressão da ordem de 90%.

Mendes (24) cita que, segundo Tigerchiold, o cloreto de cálcio pode ser usado como agente aglomerante. Ensaio realizados demonstraram que adições entre 0,25 e 0,50% de  $\text{CaCl}_2$  não mostraram influência na resistência das pelotas verdes, porém melhoraram a resistência à compressão das pelotas secas. Não foi verificada qualquer influência na resistência das pelotas queimadas. Apresentaram, porém, sensível melhora na redutibilidade das pelotas. Este aditivo apresenta custo relativamente baixo e é facilmente dissolvido pela umidade do concentrado.

A adição de 0,25% de cloreto de sódio não apresentou

influência sobre as propriedades das pelotas verdes e pouca melhora na resistência à compressão das pelotas secas. Observou-se uma melhora significativa nos ensaios de choque térmico. A resistência das pelotas queimadas e a redutibilidade foram melhoradas. Devido à baixa resistência obtida, torna-se impossível o uso deste aditivo quando se usa alta porcentagem de pelotas nos altos fornos.

A adição de 0,15% de bórax (borato de sódio) não apresentou efeito sobre as propriedades das pelotas verdes, e somente muito pouco efeito sobre as pelotas secas.

Dos reagentes inorgânicos citados destacam-se a cal e a bentonita. A cal produz, de modo geral, pelotas de baixa resistência mecânica. A bentonita produz boa resistência mecânica porém, além de se dispor de poucas reservas no Brasil, este aglomerante agrega elementos indesejáveis às pelotas, e por isso a importância da busca de reagentes alternativos aos citados.

### 3.5.3 - Aglomerantes orgânicos

A principal razão da busca de reagentes orgânicos decorre do fato de que após a queima da pelota, esses reagentes são oxidados sem deixar resíduos apreciáveis. Isso pode ser de fundamental importância na produção de alguns tipos de aço, onde a quantidade de impurezas presentes deve ser mínima. Além disso, obviamente, buscam-se novos reagentes que possam tornar o processo mais econômico. De fato, embora, regra geral, o custo dos aglomerantes orgânicos por unidade de massa seja muito mais elevado que os inorgânicos como a bentonita, a quantidade adicionada é muito menor, o que implica economia, seja na adição do reagente, seja no transporte e manuseio.

Gupta (58) afirma que há basicamente duas razões para que os

reagentes orgânicos não sejam atualmente usados: alto custo do aglomerante e baixa resistência mecânica das pelotas obtidas. Foram ensaiadas gomas naturais para aglomeração de minério de ferro. Em ensaios de laboratório observaram-se bons resultados porém, não foram usadas industrialmente provavelmente porque se verificou que seu custo era elevado. Observa ainda que, em relação ao CMC, as gomas possuem menor quantidade de sódio contido.

Guthenow citado em Roorda et al. (18), chama a atenção para reagentes orgânicos que liberam substâncias tóxicas em temperaturas elevadas, como alguns tipos de subprodutos da indústria do petróleo ou carvão, que liberam óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ).

Diversos autores têm se preocupado recentemente com a aplicação de aglomerantes orgânicos.

Steeghs et al. (59), Haas et al. (49), Roorda et al. (18), Nuñez et al. (60), Tames Batia et al. (61), Arturo Lazcano et al. (62), entre outros, citam que a busca de reagentes alternativos à bentonita para a pelotização de minério de ferro deve-se ao fato desta adicionar às pelotas sílica e alumínio e, devido ao acréscimo de massa, decrescer a quantidade de ferro por pelota e acarretar aumento na adição de fluxantes.

Os produtos alternativos em relação à bentonita muitas vezes não possuem nitrogênio, enxofre ou fósforo podendo apresentar custo e desempenho equivalentes e características de manuseio das pelotas similares.

Souza et al. (33) citam os problemas acima e acrescentam que a adição de 1% de bentonita, que possui cerca de 85% de  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reduz o conteúdo de ferro em 0,6%. Esta ganga adicional requer maior consumo de energia em fornos elétricos (Meadowcraft, 1977). Isto foi calculado por Astier et al. em 1977, observando

que para cada 1% de ganga ácida a mais, o valor do material pré-reduzido nos Estados Unidos decresce de US\$ 2.00 a US\$ 2.50 por tonelada de produto. Esses valores aumentaram ainda mais com os sucessivos aumentos nos custos com energia (Paps e Lavite, 1980).

Comparativamente aos aditivos inorgânicos como a bentonita, os aglomerantes orgânicos apresentam a vantagem de serem totalmente (ou quase totalmente) eliminados durante o tratamento térmico das pelotas, portanto não contaminam o produto por não deixarem resíduos. Esta vantagem tem motivado diversas empresas a estudarem reagentes alternativos para a pelotização.

Haas et al. (49) ainda citam que esses aglomerantes apresentam características metalúrgicas interessantes, que reduzem os custos com energia de aquecimento. Além disso, os aglomerantes orgânicos são usados em quantidades menores, o que reduz os custos de manuseio e estocagem.

Estes autores observam ainda que adições de 1% de bentonita, que representam 10 kg de bentonita por tonelada de minério, reduzem o conteúdo total de ferro em 0,6%. Além disso, todo o material não combustível deverá ser manuseado juntamente com as pelotas, reduzindo a capacidade de transporte destes equipamentos. O tratamento da ganga incorporada também consome energia.

Lyons et al. (63) acrescentam que, além dos problemas citados com relação à sílica e à alumina, a adição de bentonita implica uma redução na porosidade da pelota, condição essencial para o aumento da cinética da reação de redução.

Ranade et al. (64) acrescentam que para os aglomerantes orgânicos sintetizados, as condições de produção podem ser controladas obtendo-se produtos com grande homogeneidade, ao contrário da bentonita que, por ser um produto mineral, está sujeita a variações da formação geológica.

Mendonça et al. (65) citam que a CVRD produz pelotas para alto forno empregando a bentonita, com adições da ordem de 0,5%. Essa adição apresenta como principal inconveniente o aumento do teor de sílica e alumina nas pelotas (da ordem de 0,40%). Isso limita a produção de pelotas "baixa sílica" (menos de 0,6% de sílica contida), pois seria necessária a obtenção de concentrados de ferro com teores de sílica muito baixos, o que implica um aumento proibitivo de custos.

Brosch (26) destaca em um estudo sobre pelotas auto-redutoras, que será necessário o desenvolvimento de aglomerante especial, uma vez que a bentonita não atende as características da resistência necessária ao processo.

Mourão et al. (66) destacam a grande importância da qualidade das pelotas. Deve-se especial atenção à quantidade de componentes ácidos, como a  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que afetam o desempenho dos fornos elétricos a arco, aumentando o volume de escória, gerando aumento no consumo de energia elétrica, de refratários e de eletrodos, com conseqüente aumento nos custos do aço produzido.

Dada a evolução contínua dos processos de redução direta, as exigências do mercado, no tocante à qualidade das pelotas de ferro, têm sido cada vez mais rigorosas, forçando a otimização dos produtos.

Diversos reagentes orgânicos foram estudados, sendo que alguns demonstraram potencial para utilização como aglomerante na pelotização.

Shusterich (67) relata o uso do reagente designado por peridur. Trata-se de um produto derivado da celulose, que consiste de uma longa cadeia de moléculas, com muitos radicais hidroxila e carboxilas. Apresenta-se na forma de um pó branco, semelhante à bentonita, de fácil solubilização em água.

Esse produto não contém sílica e sua adição não dilui a quantidade de ferro pois, após a queima das pelotas, este reagente não deixa resíduos. Apresenta grande homogeneidade.

Utilizado pela Island Steel, obtiveram-se resultados satisfatórios. Para a obtenção de características comparáveis à bentonita do Wyoming, sua adição às pelotas é de 10 a 20% em peso. A importância da menor adição, além do menor consumo de aglomerante, deve-se à redução nos custos de transporte e estocagem. O peridur apresenta custo de cerca de 17 vezes o da bentonita por unidade de massa.

Com adições da ordem de 10% da quantidade de bentonita, observou-se diminuição na energia necessária à redução.

Foi executada uma bateria de ensaios para verificar possíveis problemas que este reagente pudesse causar. Os resultados obtidos demonstraram que a redutibilidade das pelotas produzidas com o peridur foi superior à obtida com as pelotas feitas com bentonita. As características de resistência a verde das pelotas foram melhores.

Pelo incremento na permeabilidade do leito, torna-se mais fácil a redução. Isso provoca mudança nos parâmetros cinéticos. O autor cita ainda que a duração do ensaio não permitiu uma otimização das características de resistência das pelotas.

Souza et al. (33) destacam ensaios realizados com o peridur. A primeira parte do programa de ensaios foi desenvolvida em escala de laboratório.

O minério era misturado em um misturador intensivo Eirich com adições do aglomerante entre 0,1 a 0,4% e as pelotas eram preparadas em disco de pelotização de laboratório. Os resultados iniciais foram insatisfatórios. A resistência à compressão a úmido, a seco e a quedas repetidas, crescia com o aumento da adição do aglomerante, porém a resistência ao choque térmico foi



inadequada. Com adições de 0,4% de peridur observou-se choque térmico a 250 C, muito embora a resistência destas pelotas à compressão a seco tenha sido elevada, acima de 15 Kgf/pelota.

A segunda série de ensaios foi desenvolvida com adições menores de peridur. Com adições entre 0,05 e 0,10%, foi observada resistência ao choque térmico em temperaturas superiores a 950 C, embora a resistência a verde tenha sido inferior ao mínimo desejável.

Observaram-se problemas com a distribuição homogênea do peridur com adições muito pequenas, inferiores a 0,05%, nos ensaios de laboratório.

Foram executados ensaios adicionando o peridur em pó na polpa imediatamente antes da filtragem. Adicionando-se o aglomerante desta forma obtinha-se uma boa distribuição deste no material a ser alimentado na pelotização. Observou-se que a hematita respondia diferentemente da magnetita, porém esta forma de adição provocava perda de eficiência na filtragem.

A forma de adição do aglomerante mostrou-se muito importante. Caso a dispersão não fosse eficiente, os resultados não seriam bons. Os aglomerantes orgânicos se dispersam mais facilmente que a bentonita, no entanto, como são utilizados quantidades muito menores (de 5 a 15% em relação à bentonita), a mistura do reagente tem de ser muito cuidadosa.

Foi executado um ensaio em escala semi-industrial, com 50.000 t de concentrado de minério de ferro. Durante 6 dias foi alimentado um forno com pelotas fabricadas com o peridur e não foram observados problemas. As pelotas não entraram em colapso nas etapas iniciais de aquecimento. O consumo de óleo manteve-se nos mesmos níveis anteriores. Concluiu-se que adições de peridur variando entre 0,04 e 0,06% forneciam bons resultados, sendo que os melhores resultados foram obtidos com adições de 0,045%.

Devido à eliminação do reagente após a queima das pelotas, e às características das pelotas obtidas, este reagente mostra-se muito interessante, havendo, porém, restrições quanto aos custos.

Steeghs et al. (59) descrevem ensaios utilizando peridur e bentonita como aglomerantes para concentrados de taconito americano. Observou-se que aumentos de adição de peridur provocam a queda da taxa de crescimento das pelotas. Com adições maiores as pelotas apresentaram deformação e perda de resistência ao choque térmico.

A bentonita retarda o crescimento da pelota pelo aprisionamento da água em sua estrutura. Já o peridur, inicialmente, dissolve-se na água e associa moléculas de água ao redor de sua estrutura. Portanto, quanto maior quantidade de água puder ser associada ao peridur, menor a adição do aglomerante. Assim, maior umidade do minério, maior a adição do peridur.

Quando é usada bentonita, a resistência das pelotas secas ocorre pela dispersão da umidade e pela redeposição das plaquetas de bentonita nos pontos de contato das partículas constituintes da pelota. O peridur resulta em uma solução viscosa quando úmido e em uma estrutura contínua, semelhante a uma ponte, quando seco.

Ao redor de 208 C estas pontes começam a se oxidar, quase sem deixar resíduos. No caso da magnetita ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a oxidação começa a ocorrer ao redor de 375 C, e no caso da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ao redor de 530 C. A redução começa a ocorrer a 1100 C.

Os ensaios descritos no referido trabalho foram realizados com taconito com alto conteúdo de sílica (4,8% de  $\text{SiO}_2$ ), 0,07% de alumina, 0,11% de CaO e 0,17% de MgO. A granulometria do material estava 75,7% abaixo de 325 malhas Tyler (0,04 mm), e a área específica, igual a 1848  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Não foram observados problemas de resistência com as pelotas com baixo conteúdo de sílica.

Observou-se um grande aumento na porosidade das pelotas

obtidas com peridur. Houve incremento de 20 a 30% na velocidade de redução em relação às pelotas com bentonita.

Algumas características ainda estão sendo investigadas. Os custos globais que incidirão sobre a pelletização, o que inclui o preço do aglomerante, estocagem, transporte, propriedades metalúrgicas das pelotas, entre muitos outros, que ainda não foram completamente estabelecidos.

Roorda et al. (18) também relatam ensaios realizados com peridur, com concentrados de minério de ferro americanos. Esses autores observaram que, na média dos resultados de resistência a verde, a seco e ao choque térmico, o melhor valor de adição era de 0,15%. A resistência das pelotas ao choque térmico tende a se reduzir com o aumento de temperatura (acima de 400 C) e volta novamente a aumentar em temperaturas acima de 850C.

Os valores mais baixos de resistência das pelotas observaram-se com a adição de 0,15% de Peridur e 0,40% de  $\text{CaCO}_3$ ; esta combinação, no entanto, foi a que apresentou a melhor resistência a compressão das pelotas queimadas a 1320 C.

O autor alega pendência de patente e não revela a fórmula química deste produto. Ressalta que a sua queima produz apenas  $\text{CO}_2$  e água, não gerando materiais tóxicos ou perigosos.

Ranade et al. (64) destacam que nos ensaios realizados com peridur, para adições de 0,76 kg/t, observaram-se características de resistência mecânica aceitáveis. As pelotas apresentaram redutibilidade significativamente melhor, observando ainda maior conteúdo de ferro (0,2%) que as pelotas produzidas com bentonita. Apresentaram menor teor de sílica e álcalis, e distribuição de tamanho das pelotas mais homogêneo.

Como principais desvantagens, além do elevado custo, o reagente é altamente higroscópico, polimerizando-se facilmente em água, e produz pelotas com menor resistência à compressão, tanto

a verde como a seco.

Schusterich (67) relata ensaios com um tipo de peridur cuja formulação inclui metil-celulose com bons resultados.

De Suza citado por Haas (49), obteve com adição de 0,07% de CMC e com 9,4% de umidade, um número de quedas repetidas ao redor de 2,6 e resistência à compressão de 1,8 Kgf/pelota.

Haas et al. (60 e 61) também citam o crescente interesse por aglomerantes orgânicos como substitutos para a bentonita, devido às vantagens já citadas. Diversos aglomerantes orgânicos foram ensaiados no passado para substituir a bentonita.

Goskel, citado por Haas (49), estudou o efeito de diversos aglomerantes orgânicos no tratamento térmico das pelotas e seu efeito no comportamento mecânico e metalúrgico, observando resultados promissores e mesmo superiores aos obtidos com a bentonita.

Kuriakose, citado por Haas (49), estudou o uso de polímeros orgânicos e do carbonato de cálcio na pelotização de minério de ferro.

Kramer, citado por Haas (49), estudou diversos aglomerantes orgânicos para a pelotização, observando resultados semelhantes aos obtidos com a bentonita.

Nigro, citado por Haas (49), estudou o efeito da adição de polímeros orgânicos como reforçadores das qualidades mecânicas das pelotas.

A grande maioria destes eram polímeros sintéticos, sendo ensaiados alguns polímeros naturais de baixo custo.

Não foram normalizados ensaios de pelotização com reagentes orgânicos. Os ensaios para a bentonita são padronizados pela norma PWAT (68).

No trabalho apresentado por Haas (49) foram ensaiados cerca de 30 reagentes, que foram divididos em seis grupos: celuloses,

gomas naturais, "wastes", amidos, copolímeros acrílico-amidos e produtos derivados de madeira.

Muitos reagentes deste tipo contêm significativas quantidades de cloreto de sódio, que é um resíduo associado à carboxi-metil-celulose de sódio.

Diversos produtos derivados da madeira foram ensaiados, como a hemicelulose, que é um aglomerante de baixo custo, usada para "aglomerar" finos de madeira. Sulfonato de lignina tem sido usado como "aglomerante" de partículas finas para evitar que estas sejam dispersas pelo vento.

Polímeros de acrilato de amido foram ensaiados devido à sua alta capacidade de absorção de água, propriedade esta que poderia mostrar-se importante para essa finalidade.

Os amidos foram ensaiados devido ao seu custo mais baixo que o do CMC, e a apresentarem estrutura semelhante. Foram ensaiados diversos tipos de amido (de milho, de batata, de trigo), previamente gelatinizados, através de processos térmicos.

O minério de ferro usado para este trabalho foi o taconito retirado da porção oeste de Mesabi Range. Foi previamente seco à temperatura de 105 C.

Verificou-se inicialmente, para os diversos aglomerantes, sua viscosidade quando dispersos em água. Os resultados demonstraram que apenas o polímero de acrilato de amido apresentou alta viscosidade, maior que 150 cP a 1%. A goma guar também apresenta alta viscosidade. O CMC apresenta em geral viscosidade superior à do amido. Os outros produtos ensaiados mostraram viscosidade mais baixa (menor que 50 cP a 6%).

A dispersão destes polímeros de cadeias longas tem de ser feita com extremo cuidado. O misturador não deve quebrar as cadeias para não degradar o reagente. Assim, utilizando um misturador magnético, observaram-se resultados de viscosidade

muito mais altos do que os obtidos em misturadores com hélices de pás cisalhantes, pois as pás girando a altas velocidades tendem a cortar as cadeias.

Espera-se que as pelotas obtidas com aglomerantes alternativos tenham propriedades mecânicas próximas àquelas obtidas com a bentonita. Não se definiu, no entanto, qual o valor mínimo a ser obtido com tais reagentes.

Os autores supracitados estabeleceram como valores mínimos, para este estudo, média de quedas repetidas igual a 3,5, e para resistência à compressão a seco, média de 1,8 Kgf/pelota. Estes valores são superiores aos obtidos com as pelotas sem reagentes, porém menores que os obtidos com 0,5% de bentonita.

Os valores de resistência obtidos com a adição de 0,1% de CMC foram geralmente superiores aos obtidos com a bentonita adicionada a 0,5%, porém inferiores aos obtidos com 1%. Para cerca de 8% de umidade foram obtidos os melhores valores de resistência com o CMC.

Conforme verificado por Roorda (18), quanto maior a viscosidade do CMC, maior a resistência a quedas repetidas. Roorda e Jipping, citados por Haas (49), verificaram que a adição de soda melhora as propriedades das pelotas a verde. Verificou-se melhora nas propriedades das pelotas com adições de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaCl}$ . Com adição de 0,15% de CMC e 0,03% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou de  $\text{NaCl}$  obtiveram-se resultados melhores. A mistura dos dois sais inorgânicos, associada ao CMC, não apresentou resultados melhores.

O melhor resultado foi obtido com a adição de 0,15% de CMC e 0,06% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

O método de adição do reagente também foi investigado. Verificou-se que a forma de adição do aglomerante teve pouca influência na resistência à compressão a seco, porém teve

importância na resistência a quedas repetidas, obtendo-se o melhor resultado com adição do reagente em solução, talvez por esta forma propiciar a melhor adsorção de água.

As pelotas obtidas com 0,2% de lactose ou com 0,1% de soro de leite não atingiram o valor mínimo na compressão a seco. A lactose também não atingiu o mínimo nas quedas repetidas. O soro de leite contém maior quantidade de carboidratos e menos proteínas que a lactose, e talvez isso tenha provocado melhores resultados. Este soro, quando em pó, absorve mais umidade do ar, o que provoca a formação de "pedras" quando exposto ao ar.

Com a goma guar como aglomerante foi facilitada a obtenção de pelotas com umidade mais alta. Isso provocou melhores resultados nos ensaios de quedas repetidas. A goma guar apresenta grande viscosidade, o que está relacionado à melhora na resistência a quedas. A utilização de uma goma com menor solubilidade e maior velocidade de hidratação possibilitou a colocação de maior quantidade de água com conseqüente aumento na resistência a quedas.

Com a utilização de hemicelulose, mais que 0,1% de aglomerante era necessário para obter os valores mínimos de resistência à compressão a verde e a quedas repetidas. Com a adição de quantidades maiores, observou-se um aumento na resistência, sendo este aumento muito maior na resistência à compressão a seco do que nas quedas repetidas. Baixa resistência à queda foi observada sempre que a viscosidade do aglomerante era inferior a 75 cP a 6% de sólidos.

Os resultados quase sempre foram inferiores aos obtidos com CMC ou gomas.

As pelotas obtidas com polímeros de acrilato de amido apresentaram bons resultados de resistência a quedas repetidas, porém os resultados de resistência à compressão a seco foram

muito baixos. Esses resultados provavelmente estão relacionados à altíssima capacidade de absorção de água deste reagente, que deve causar grande expansão, gerando tensões que implicam baixa resistência à compressão a seco.

Com adições de até 0,1% não se obtiveram valores de resistência a quedas nem com dextrina, nem com amido pré-gelatinizado. Adicionando-se amidos gelatinizados com álcalis esses valores não foram atingidos, nem com adições da ordem de 0,3%. Esses resultados reforçam a observação anterior de que reagentes que apresentam viscosidade inferior a 75 cP a 6% de sólidos, resultam em pelotas com baixa resistência a quedas.

Com amido de batata, de milho ou de trigo, obtiveram-se valores superiores ao mínimo, tanto em quedas como na compressão a seco, com adições da ordem de 0,1%.

Desde que estes amidos sejam usados na flotação, poderiam ter influência na pelotização. No caso da adição deste na flotação, poderia provocar dificuldade na filtragem, obtendo-se produto com maior umidade final, com consequências na pelotização. No entanto, não se pode adicionar o amido nesta etapa porque parte significativa perder-se-ia no processo.

A resistência das pelotas queimadas tende a aumentar quando a temperatura de queima aumenta. Observou-se queda na resistência para temperaturas ao redor de 300 C e aumento subsequente.

Os ensaios de choque térmico foram executados colocando-se um certo número de pelotas em mufla pré-aquecida em temperaturas pré-determinadas e por tempo de 30 minutos. Foram resfriadas e contou-se o número de pelotas que resistiram ("sobreviventes"). Observou-se que a resistência aumenta com a redução na adição de reagente. Isso pode ser explicado pela quantidade de gases gerados pela queima dos reagentes e também pela maior dificuldade que o vapor de água tem de sair das pelotas.



Pelotas obtidas com aglomerantes orgânicos e queimadas a 1200 C apresentaram taxas de redução superiores às obtidas com pelotas feitas com bentonita. As melhores taxas de redução são obtidas com pelotas sem reagentes. Pelotas queimadas em temperaturas mais elevadas (1250 C), apresentam maior resistência à compressão, porém menor taxa de redução.

Pelotas obtidas com aglomerantes orgânicos e queimadas a 1250 C apresentam melhores taxas de redução que às obtidas com 1% de bentonita.

O tempo de redução de pelotas obtidas com CMC foi inferior aos tempos obtidos com 1% de bentonita. Com a adição de 0,06% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 0,15% de CMC, observa-se diminuição no tempo de redução, reforçando a importância do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como catalisador da reação de Boudouard.

A utilização de outros aglomerantes orgânicos mostrou tempos maiores de redução que os obtidos com bentonita. Este tempo de redução está relacionado com a porosidade. Observou-se que as pelotas obtidas com 0,1% de CMC apresentavam porosidade maior que a obtida nas pelotas com 1% de bentonita.

Foram ensaiados mais de 30 tipos diferentes de aglomerantes. Em ordem decrescente, quanto às melhores propriedades das pelotas a verde, foram a goma guar, o CMC e o amido pré-gelatinizado a quente. Os aglomerantes que forneceram os piores resultados foram a dextrina, o amido não gelatinizado, polímeros de acrilato de amido e outros derivados da madeira (exceto o CMC).

Haas et al. concluem inicialmente que serão necessários mais ensaios para confirmar os resultados apresentados. Observaram que os aglomerantes mais eficientes foram os que apresentaram valores de viscosidade em água destilada maior que 75 cP a 6% de sólidos e tensão de adesão superior a 4 Kgf/cm<sup>2</sup>. Pelotas feitas com 0,1% de aglomerante que atendeu a essas características,

geralmente superaram os valores mínimos pre-estabelecidos quanto à resistência a quedas repetidas e à compressão.

As pelotas úmidas submetidas a ensaios de choque térmico a 900 C superaram os valores mínimos, exceto as obtidas com goma guar, hemicelulose e a carboxi-metil-celulose na forma de éster (CMCH) adicionado a 0,15% com 0,03% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaCl}$ . Para os outros reagentes não se observou o rompimento das pelotas no ensaio.

Para os ensaios de compressão executados com as pelotas queimadas a 1200 C, a adição do aglomerante orgânico foi de 0,1%. Os valores mais baixos foram os observados com goma guar. Para adições maiores de aglomerantes foi necessário queimar as pelotas a 1250 C.

Para os aglomerantes orgânicos usados, que não possuíam álcalis, quanto maior a adição do aglomerante, menor a resistência das pelotas queimadas.

A redutibilidade das pelotas obtidas com os diversos aglomerantes orgânicos ensaiados foi superior à obtida com bentonita. A adição de carbonato de sódio ao CMC piora a redutibilidade.

Haas et al. concluem que o estudo comprovou que os aglomerantes mais promissores são o CMC e o amido gelatinizado. Embora as pelotas obtidas com amido apresentem menor resistência a quedas repetidas que as com CMC, o amido é um produto de menor custo. O amido gelatinizado tem custo superior ao do CMC, porém as pelotas apresentam características metalúrgicas superiores.

Humphrey, citado por Haas (49), observa que a lactose apresenta potencial como aglomerante para minério de ferro, sendo economicamente viável, e que apresenta baixo conteúdo de fósforo, além de conter quantidades menores de potássio e sódio que o CMC.

Em outro estudo, Haas et al. (69) investigaram o potencial

do uso da lama da fábrica de papel Northeastern Papermill como aglomerante para pelotização do concentrado de taconito de Mesabi Range.

Foram ensaiados 5 tipos de lamas, que foram misturadas ao concentrado de ferro em um misturador Sympson convencional. O aglomerante foi reempalpado a 2% de sólidos antes de ser adicionado ao concentrado, procurando evitar que as pelotas apresentassem grumos visíveis.

Observou-se que a forma de adição dos reagentes e a forma de mistura do reagente com o concentrado de minério de ferro, tinham influência sobre os resultados.

As propriedades físicas mínimas foram obtidas com adições ao redor de 5% (o que representa 1 a 2% da lama seca). Adições maiores provocam aumento tanto da resistência à queda quanto da resistência à compressão. Este aglomerante apresenta a mesma facilidade de obtenção das pelotas quanto a bentonita.

As diversas lamas ensaiadas mostraram potencial como aglomerante para pelotização de concentrado de ferro. Os produtos com maior quantidade de fibras mostraram maior dificuldade de mistura com o taconito.

Um dos produtos que apresentou grande quantidade de fibras (mais de 50%), foi misturado à água a 2% de sólidos e adicionado ao concentrado úmido de ferro. Este material foi filtrado e pelotizado. Não se observou a existência de grumos na torta do filtro ou nas pelotas. Esse procedimento, no entanto, implica um aumento de cerca de três vezes no tempo de filtragem.

A resistência mecânica (quedas repetidas e compressão), bem como a redutibilidade, aumentam com as adições de aglomerante. Para a obtenção de valores equivalentes, deve-se adicionar de duas a três vezes a quantidade de bentonita ou cerca de dez vezes para aglomerantes orgânicos puros.

As propriedades metalúrgicas obtidas foram superiores às obtidas com bentonita. Assim, a redutibilidade foi cerca de 30% maior do que a obtida com bentonita.

O autor conclui que será necessária uma quantidade muito maior de lama do que de bentonita, embora esta lama possa apresentar custo zero de produção, uma vez que é um produto atualmente descartado e possa gerar pelotas com custo mais baixo. O autor alerta que o número de ensaios executados não permite conclusões mais precisas, necessitando de estudos mais aprofundados.

Haas et al. (70) observaram que adições de reagentes orgânicos juntamente com bentonita produzem melhora na resistência das pelotas em relação à bentonita pura.

Geralmente a adição de reagentes orgânicos melhora a resistência à queda. Com a adição de 0,08% de poliacrilatos (PAC) e de 0,75% de bentonita, a média do número de quedas repetidas aumenta de 3,4 para 11,0.

A viscosidade da bentonita em água aumenta consideravelmente quando são adicionados poliacrilatos ou goma guar. Esse resultado é consistente com a observação experimental que mostra existir uma estreita correlação entre o aumento da viscosidade e o aumento da resistência a quedas repetidas.

A resistência à queda está intimamente ligada à umidade da pelota. Observa-se que umidades mais elevadas, até determinados limites, aumentam a resistência a queda. Nos ensaios descritos com a bentonita americana observou-se que umidades ao redor de 9% proporcionam grande resistência, porém, tornam muito difícil a pelletização em condições industriais.

A adição de aglomerantes orgânicos isoladamente, normalmente implica pelotas com baixa resistência a altas temperaturas, muito inferior à obtida com a bentonita ou a mistura com

bentonita. A resistência diminui à medida que aumenta a proporção de aditivos orgânicos.

Haas et al. (69) observam que a resistência das pelotas queimadas a 1250 C aumenta em relação às obtidas a 1200 C; no entanto, a redutibilidade decresce.

Nos ensaios executados com bentonita e reagentes orgânicos, utilizaram-se reagentes com menos de 3% de sódio, pois este elemento provoca danos aos refratários dos fornos. Com a adição de 0,1% de reagentes orgânicos (exceto goma guar) e de 0,5% de bentonita, observou-se melhora na resistência à compressão das pelotas queimadas.

Observaram também melhora na redutibilidade com a mistura. Isso se deve ao aumento da porosidade observada com a mistura em relação à bentonita isolada.

Os ensaios de tamboreamento mostraram que se obteve maior fração retida em 6,35 mm com a mistura de 0,05 e 0,01% de bentonita/reagentes orgânicos do que com a bentonita somente.

Utilizando a bentonita de Minnesota e amido gelatinizado (0,5 e 0,1%, respectivamente), obtiveram-se resultados equivalentes aos obtidos com a bentonita usada como padrão de comparação.

Lazcano et al. (62) ensaiaram diversos concentrados de minério de ferro mexicanos, com lignina e uma série de reagentes orgânicos, cuja composição química eles não revelam.

Os resultados obtidos demonstraram que as pelotas fabricadas com lignina apresentam resistência mecânica inferior à obtida com cal. Observou-se efeitos adversos na pelotização com dolomita. Esse efeito foi minimizado com a adição de lignina. Os autores concluem que serão necessários ensaios adicionais.

Souza Santos (47) realizou estudos para a produção de briquetes a partir de melaço e mogul. Observou que o mogul

acarreta a desintegração dos briquetes em temperaturas relativamente baixas e o melaço, por absorver umidade ambiente com grande intensidade, provoca baixa resistência dos briquetes em dias úmidos.

Vieira (71) realizou um estudo sobre a briquetabilidade da hematita de Jacutinga, utilizando como aglomerantes dextrina, alcatrão e silicato de sódio reagindo com dióxido de carbono.

A adição da dextrina foi feita misturando o minério com o aglomerante em pó e adicionava-se posteriormente a água necessária. Quanto maior a pressão de compactação e adição de dextrina maior a resistência obtida. Os briquetes, no entanto, perdem acentuadamente resistência em temperaturas superiores a 250 C. Este problema poderia ser contornado com a secagem em temperaturas mais baixas.

A dextrina em briquetes secos absorve a umidade ambiente, porém sem comprometer a resistência. Nos dias secos e quentes o briquete pode secar ao ar e adquirir grande resistência mecânica, dispensando o uso de secadores.

A briquetagem com silicato de sódio e dióxido de carbono permite maior rapidez e automatização na produção, dispensando estufagem.

Vieira relata que o alcatrão usado como aglomerante foi adicionado a 2, 3 e 4%. Os ensaios realizados com adições de alcatrão com 1%, mostraram briquetes muito frágeis, não resistindo ao manuseio. Com adições acima de 3% obtiveram-se resultados satisfatórios.

Na briquetagem da hematita de Jacutinga o reagente que apresentou os melhores resultados foi o alcatrão, que é o aglomerante de menor custo unitário dos experimentados.

Embora para a pelletização do minério de ferro normalmente seja exigida a adição de aglomerantes, existe uma situação em

especial na qual esta pelotização pode ser feita sem reagentes. Isso é feito com minérios com alto conteúdo de limonita.

Cappel et al. (72) citam que minérios com alto conteúdo de limonita geram pelotas que apresentam uma série de problemas e até há pouco tempo esses minérios não eram pelotizados. Os principais problemas referem-se ao conteúdo de água presente na limonita: as pelotas geradas apresentam baixa resistência ao choque térmico; devido à quantidade de ganga aluminosa, a temperatura de queima das pelotas tem de ser controlada dentro de uma faixa estreita; além disso, o consumo energético é maior do que o observado para pelotas formadas de magnetita ou hematita.

Outra desvantagem refere-se à moagem, que deve ser feita a seco, pois é muito difícil baixar a umidade, caso este seja moído a úmido, pois a limonita tende a dificultar a filtragem.

Por outro lado, a limonita tem capacidade aglomerante e isso possibilita a pelotização sem a adição de aglomerantes.

### 3.6 - Estudo sobre a carboxi-metil-celulose

Carboxi-metil-celulose de sódio, também chamada de celulose glicolato de sódio, designada comercialmente simplesmente por CMC, é obtida conforme a equação:



Yarsley et al. (73) observam que a carboxi-metil-celulose de sódio é manufaturada na Europa desde a década de 20 como substituta do amido na pasta de papel e como agente aglomerante. Nos EUA, devido aos menores preços do amido, a produção do CMC foi iniciada mais tarde, em 1945, quando se descobriu que este podia substituir gomas naturais de preço elevado.

Brandt et al. (74) observam que existem diversos fabricantes de CMC no mundo. Cada fabricante cita apenas nomes alfanuméricos, não fornecendo especificações quanto à viscosidade, grau de substituição ou outras características do CMC. No ano de 1982, a capacidade instalada no mundo ocidental era de aproximadamente 300000 t/ano de CMC, sendo a maior parte produzida nos Estados Unidos e Europa Ocidental.

Wagner et al. (75) informam que a carboxi-metil-celulose é provavelmente o derivado de celulose solúvel mais conhecido e importante. Normalmente é comercializado na forma de "sal" de sódio devido à forma de produção e porque o ester não é solúvel. Desta forma, é mais propriamente designada de carboxi-metil-celulose de sódio.

Brandt et al. (76) e Perham et al. (77) citam que a produção do CMC é relativamente mais simples que a de outros ésteres porque os produtos que são usados na sua composição apresentam-se na forma líquida ou sólida. Além disto, o CMC pode ser manufaturado à pressão atmosférica. O reagente "esterificante" é o ácido cloroacético ou o cloroacetato de sódio. Este reagente é facilmente manuseável e muito eficiente. Devido às suas características de produção e às suas propriedades como espessante, como colóide protetor e como agente que retém água, o CMC tornou-se o éster de celulose mais usado industrialmente.

A produção do CMC é geralmente feita por técnica convencional, usando 0,8 mol de NaOH por mol de glucose anidra. A reação de Willianson com cloroacetato de sódio requer quantidades estequiométricas de álcali, mas um pequeno excesso (aproximadamente 5%) é necessário para completar a reação, em um período de tempo adequado. Se for usado ácido cloroacético, será necessário quantidade adicional de álcalis, gerando cloreto de



sódio.

Mark et al. (78) citam que as propriedades do CMC dependem basicamente de quatro variáveis:

1. Grau de substituição (DS): o DS é definido como sendo o número de grupos carboximetil introduzidos por unidade de glucose anidra da celulose. O CMC comercial varia entre 0,4 a aproximadamente 1,4.
  2. Grau de polimerização ou tamanho da cadeia (DP): o CMC é um derivado de celulose com DP maior que 5000. Pelo DP é possível estimar a viscosidade do produto: quando o DP cresce, a viscosidade cresce. Comercialmente o CMC apresenta viscosidade de 3000 cP ou mais em solução a 1%.
  3. Uniformidade: diversos processos são empregados para a produção do CMC. Dependendo desses, a uniformidade das substituições e, conseqüentemente, do produto obtido, também varia. Determinadas aplicações exigem produtos uniformes.
  4. Pureza: certas aplicações, como na indústria alimentícia, exigem que o CMC esteja muito purificado. Em outras, como em detergentes, esta exigência é menor. O CMC não-purificado contém elevadas quantidades (cerca de 30%) de cloreto de sódio e glicolato de sódio.
- Observa-se que o CMC não se degrada quando submetido 24 h à temperatura de 90 C.
- Brandt et al. (76) e Perham et al. (77) observam que a maioria das soluções com CMC tem comportamento reológico pseudoplástico. Apresentam frequentemente propriedade tixotrópica

(géis que sob agitação, fluidificam-se). No caso do CMC esta agitação tem de ser vigorosa. Em outras palavras, quando agitado, a viscosidade diminui. Após cessar a agitação, a solução recupera lentamente a viscosidade inicial.

A viscosidade do CMC depende do pH da solução; em particular as variedades de CMC de altas viscosidades, apresentam-na máxima em pH entre 6 e 7. Yarsley et al. (73) citam ainda que a viscosidade do CMC é controlada pela degradação do alcali-celulose em presença do ar. Em  $\text{pH} < 2$ , ocorre precipitação do CMC. A dissolução de sais inorgânicos não afeta a viscosidade nem provoca a precipitação.

A carboxi-metil-celulose é incompatível com metais pesados (cobre, prata, chumbo) ou cátions de metais trivalentes (cromo, alumínio, ferro). Quando estes estão presentes o CMC precipita na forma de um sal ou complexo insolúvel. A adição de sais de cálcio tende a precipitar o CMC. Geralmente, o aumento de substituições no CMC aumenta sua solubilidade.

O CMC tende a formar filmes que absorvem grandes quantidades de água. Isso possibilita a estabilização de dispersões aquosas de argilas.

Kirk et al. (75) destacam que a carboxi-metil-celulose de sódio é solúvel tanto em água fria quanto quente. A viscosidade da solução depende da forma como o sal é disperso em água. De modo geral, quanto maior a agitação, menor a viscosidade da solução. A viscosidade permanece relativamente constante em faixa de pH entre 3 e 10. Devido à natureza iônica da solução, a viscosidade é influenciada pela presença de íons dissolvidos. Assim, cátions monovalentes reduzem a viscosidade. Cátions trivalentes formam precipitados e cátions bivalentes atuam de forma intermediária.

A carboxi-metil-celulose é relativamente higroscópica,

absorvendo de 20 a 30% de umidade.

A carboxi-metil-celulose é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.

O CMC é usado em diversas aplicações industriais, como na produção de detergentes, na indústria têxtil, nos fluidos de perfuração ("lamas" de perfuração), como agente emulsificante (colóide protetor), na indústria de papel, na alimentícia como espessante, na farmacêutica entre outras. É usado também como agente aglomerante na indústria cerâmica e de vidros.

### 3.7 - Estudo sobre a goma guar

Kirk et al. (79) destacam que o conceito moderno de goma refere-se a substâncias que dissolvidas ou dispersas em água geram uma solução (ou dispersão) viscosa. Na indústria, o termo "goma" é usado para designar substâncias que possam ser dissolvidas ou dispersas em água fria ou quente que gere uma solução ou dispersão viscosa. Incluem-se, nesta categoria, os derivados de celulose (como a carboxi-metil-celulose), derivados de amido, derivados de polissacarídeos, que na sua forma original não são solúveis em água, alguns produtos à base de proteínas, como certas gelatinas e caseína e seus derivados, que possuam a propriedade anteriormente citada.

Existem também as gomas artificiais, criadas à base de polímeros orgânicos, como polímeros à base de vinil, acrílicos, óxido de etileno, entre outros. Pode-se classificar as gomas simplificadamente em três categorias: naturais, semi-sintéticas e sintéticas.

A goma guar é uma goma natural obtida a partir de uma planta de nome científico *Cyanopsis tetragonolobus*, que é abundante no Paquistão e na Índia. Foi introduzida nos Estados Unidos no

começo do século.

A goma guar se dispersa em água fria formando uma dispersão muito viscosa, ainda que sejam colocadas pequenas quantidades de goma. O pH de uma solução de goma guar em água a 1% varia de 5,5 a 6,1, tendendo a se tornar mais ácida com adições maiores.

A goma guar é compatível com outras gomas solúveis, amidos, gelatinas, produtos protéicos solúveis, entre outros. A presença de sais solúveis ou solventes miscíveis em água alteram a capacidade de dispersão da goma guar.

A goma guar é utilizada na indústria alimentícia como estabilizante na preparação de sorvetes, como absorvente de umidade para a preparação de cremes de queijo. É utilizada como aglomerante para comida de cães, além de ser um excelente espessante para diversas aplicações.

Apresenta ainda diversas aplicações na indústria de papel, cerâmica, têxtil, entre outras. Na indústria mineral é usada como aditivo para a flotação e como aglomerante para "lamas".

### 3.8 - Ensaio de caracterização das pelotas

A literatura técnica apresenta muitos trabalhos que procuram normalizar os ensaios de caracterização das pelotas. Isto se deve basicamente aos altos custos necessários à realização de ensaios em escala industrial. De fato, um ensaio em usina irá obrigar à utilização de uma linha, seja de um disco ou um tambor, durante um período relativamente longo. Isso implicará em perdas significativas de produção.

Os ensaios de caracterização das pelotas visam fornecer parâmetros que permitam prever o comportamento do reagente quando usado em escala industrial e tentar prever o comportamento das pelotas obtidas com o minério ou concentrado, no que se refere ao

manuseio, e seu comportamento no forno de redução.

Ries (80) destaca a importância da homogeneidade do material a ser ensaiado. Além disso chama a atenção para os cuidados com o disco de pelotização de laboratório.

Barnaba (81) chama a atenção da importância dos ensaios que o CSM (Centro Sperimentale Metallurgico) aplica aos sinteres e às pelotas, procurando verificar a qualidade destes para utilização nos altos-fornos. Existem diversas zonas dentro deste, com reações pirometalúrgicas específicas em cada região. Os aglomerados (como as pelotas) devem atender certas especificações mínimas aos diversos tipos de solicitação.

Formoso et al. (82) observam que para garantir uma marcha estável, alta produtividade e baixo consumo energético, é necessário que as pelotas atendam rígidas especificações físicas, químicas e metalúrgicas.

Dado que as pelotas devem ser transportadas do local de sua produção até o alto forno, elas devem apresentar resistência adequada ao manuseio. Os autores destacam como principais características físicas a granulometria, resistência à abrasão e resistência à compressão.

Sabe-se que as pelotas finas, menores que 5 mm de diâmetro, causam grandes problemas no alto-forno pela redução da permeabilidade da carga. Exige-se, atualmente, que 90% das pelotas estejam compreendidos entre 9 a 16 mm de diâmetro e no máximo 5% abaixo de 5 mm.

Para a determinação da resistência mecânica das pelotas queimadas, o ensaio usado pela CVRD é o tamboreamento. Em um tambor de 914 mm de diâmetro e 457 mm de comprimento, são colocados 11,3 kg de pelotas previamente secadas em estufa a  $105 \pm 5$  C e peneiradas entre 6,35 e 38,1 mm. Após 200 voltas, o material é peneirado, determinando-se dois parâmetros:

- 1.- dureza : fração maior que 6,3 mm;
- 2.- abrasão: fração menor que 0,6 mm.

Consideram-se valores adequados para as pelotas, dureza entre 85 e 95% e abrasão entre 3 a 7%. A dureza mede a resistência à degradação, e a abrasão é um índice relacionado à formação de pó.

Mede-se a resistência à compressão das pelotas queimadas. São submetidas à compressão simples 10 pelotas calcinadas. Estas são comprimidas até a ruptura. São considerados valores adequados, resistências da ordem de 250 kg/pelota.

Além dos ensaios descritos, são ainda analisadas as composições química e mineralógica das pelotas.

Carter et al. (83) realizaram estudos sobre a influência do tempo e da temperatura de pelotização, da quantidade de sílica, alumina, lamas e do grau de moagem do material.

Foram feitas medidas dos índices de abrasão, resistência à compressão, redutibilidade e porosidade em condições isotérmicas.

Observou-se que a temperatura de queima das pelotas interage com a granulometria do minério e ambas influem sobre a resistência à abrasão. Assim, para moagens mais finas, pode-se trabalhar com temperaturas mais baixas de queima com resultados equivalentes.

A quantidade de lama influi na resistência à abrasão dependendo da quantidade de sílica. Assim, para teores de sílica inferiores a 2%, uma maior quantidade de lama aumenta a resistência à abrasão. Para teores de sílica superiores a 10% ocorre uma queda na resistência, com o aumento da quantidade de lama.

A resistência à compressão cresce com o aumento da temperatura de queima das pelotas. A influência da quantidade de lama depende da quantidade de sílica. Assim, aumentando a

quantidade de lama tende há acréscimo na resistência das pelotas, mantendo-se baixos teores de sílica (ao redor de 2%). Se a quantidade de sílica superar 10%, esta tendência se inverte.

Mendonça et al. (65) informam que a Companhia Vale do Rio Doce tinha, em 1983, uma capacidade instalada de 17 milhões de toneladas por ano, em seis usinas de pelotização. Após a pelotização, pelo processo Lurgi-Dravo, as pelotas são queimadas em forno tipo grelha contínua.

Após intensas pesquisas, a CVRD adotou os seguintes ensaios para avaliação do desempenho de um aglomerante:

#### 1.) Quedas repetidas

Prepara-se um lote de pelotas. São tomadas ao acaso 15 e, uma a uma, são deixadas cair de uma altura de 45 cm sobre uma espessa chapa de aço repetidamente, até o aparecimento de fissuras.

Conta-se o número de quedas de cada pelota até a fissura, não inclusa a queda onde esta ocorreu. A média aritmética desses valores expressa o resultado do ensaio em número de quedas por pelota.

#### 2.) Resistência à compressão das pelotas verdes

De um lote de pelotas, tomam-se 15 ao acaso com diâmetro de  $12 \pm 1$  mm. Uma a uma, são submetidas à compressão até o surgimento de fissura em uma prensa apropriada, registrando-se a carga de ruptura. A média aritmética dos valores encontrados representa o resultado do ensaio.

### 3.) Resistência à compressão das pelotas secas

De um lote de pelotas, tomam-se 15 ao acaso que são secadas a uma temperatura de  $110 \pm 5$  C, durante 120 minutos. Após o resfriamento ao ar, uma a uma é submetida à compressão até a ruptura, em prensa apropriada. Nesse momento é anotada a carga. A média aritmética dos valores encontrados representa o resultado do ensaio.

### 4.) Resistência ao choque térmico

De um lote de pelotas, tomam-se 60 ao acaso, que são divididas em 6 grupos de 10 pelotas cruas, peneiradas na faixa de  $12 \pm 1$  mm, que são submetidas à ação de ar quente, dentro de uma mufla a temperaturas pré-determinadas, por períodos de tempo prestabelecidos, conforme mostrado na tabela 3.8.1.

Este ensaio é considerado o mais importante para a definição de um aglomerante.

Tabela 3.8.1 - NORMA DA CVRD PARA ENSAIOS DE CHOQUE TÉRMICO

temperatura (C)	tempo (min)
100	60
200	30
300	10
400	10
500	10
600	10



Decorrido o intervalo de tempo, as pelotas são retiradas da mufla e resfriadas ao ar; observa-se a ocorrência de fissuras e/ou trincas, ou mesmo desintegração das pelotas. As pelotas inteiras são submetidas, uma a uma, à compressão, anotando-se a carga de ruptura. A média aritmética dos valores encontrados representa o resultado do ensaio para cada temperatura. As médias são plotadas em função das temperaturas crescentes, mostrando a evolução da resistência do reagente.

Meyers et al. (84) propõem dois métodos diferentes para a medida da resistência mecânica das pelotas. No primeiro, uma pelota é colocada entre duas placas contendo saliências que simulam três esferas em cada placa. Quando a pelota é colocada neste conjunto, ela é tocada em seis pontos, simulando um arranjo cúbico de face centrada.

Esse conjunto é então comprimido, simulando uma situação mais realista do que a compressão simples da pelota entre duas placas planas, onde a pelota é tocada em apenas dois pontos.

Após diversos ensaios, os autores concluem que, embora a dispersão dos resultados continue elevada, como no caso da compressão entre duas placas planas, este método simula mais realisticamente o que ocorre dentro de um silo ou no forno.

As pelotas retiradas, tomadas ao acaso do mesmo lote e ensaiadas pelos dois métodos, quando comprimidas segundo o arranjo de seis esferas, mostram resistência à compressão média mais elevada (cerca de 30% maior).

O segundo método, proposto pelos autores supracitados, consiste em encher um cilindro com pelotas e comprimi-las através de um pistão. Como são ensaiadas um grande número de pelotas, os resultados não sofrerão tantas variações decorrentes das muitas variáveis de pelotas individuais. Esse método ainda precisa ser padronizado, porém os autores acreditam que seja mais

representativo que a compressão de pelotas individualmente, por ser menos influenciado pelas singularidades de pelotas isoladas.

As pelotas são obtidas com tamanhos variáveis. Além disso, sua forma não é perfeitamente esférica. Assim, os ensaios de compressão acabam sendo muito influenciados pelo diâmetro das pelotas e pela direção pela qual foi realizada a compressão, pois sua seção transversal é variável de pelota para pelota, e também de acordo com a direção.

Devido a estas características, na pesquisa-objeto desta Tese, usaram-se na etapa inicial ensaios de briquetagem, conforme será descrito adiante, devido aos briquetes apresentarem forma padronizada e seção transversal constante.

## 6.2. - Discussão dos resultados dos ensaios de briquetagem.

Do exame da tabela 6.1.1. e das diversas figuras, pode ser observado que:

1. os briquetes fabricados com o reagente D30/90 forneceram resultados inferiores aos obtidos com os reagentes D32/90 e D29/90;
2. com a proporção 65/35 de CMC e TPP, obtiveram-se o maior número de resultados favoráveis e as resistências mecânicas mais elevadas;
3. a quantidade de resultados negativos (valores inferiores à média dos briquetes feitos somente com água) aumenta à medida que se tende na direção de adição de 0,10% e proporção CMC/TPP de 35/65.

Estabelecidos estes resultados, foram definidos os seguintes passos para o estudo subsequente:

1. realizar ensaios inicialmente com os reagentes D29/90 e D32/90. O reagente D30/90 foi relegado devido aos resultados inferiores;
2. programar os ensaios com adições em torno de 0,02% e tentar valores menores;
3. programar os ensaios com proporções de CMC/TPP de 65/35 ou ainda maiores de CMC, pois os resultados a verde tenderam a melhorar com proporções maiores de CMC em relação ao TPP.

### 6.3. - Resultados dos ensaios de pelotização.

A partir dos resultados da etapa anterior foram definidas as duas melhores variedades de reagente (D29/90 e DD32/90), as duas melhores adições (0,05 e 0,10%) e as melhores composições (65/35% e 50/50% de CMC/TPP) para as pelotas. Seguiu-se a preparação de diversos lotes de pelotas com cada uma dessas composições. As pelotas foram avaliadas segundo ensaios adotados pela CVRD.

Conforme citado anteriormente, com os resultados obtidos programava-se os ensaios seguintes, procurando caminhar no sentido dos melhores valores. Adotou-se esta técnica tendo em vista os elevados custos e o tempo dispendido para a execução dos ensaios de pelotização.

Para efeito de organização, os ensaios foram divididos em três etapas distintas: a primeira refere-se aos ensaios comparando com o padrão bentonita; a segunda, procurando definir adições mais baixas e reagentes adequados a umidades mais elevadas, procurando simular o processo industrial, onde são obtidas pelotas com umidade mais elevada; e a terceira etapa refere-se à otimização do melhor conjunto de reagentes e adição obtido, procurando o menor custo com resultados de resistência adequados.

Foram inicialmente ensaiadas as diversas variedades de CMC com a adição de TPP. Os resultados mostraram que as pelotas tinham uma boa resistência residual ao choque térmico a baixas temperatura, porém observava-se que acima de 400 C, esta resistência caía drasticamente. Além do CMC e do TPP, foram ensaiados também, em conjunto com o CMC, açúcar, melaço e cal calcítica.

Os resultados são apresentados na tabela 6.3.1. Estes foram lançados nas figuras 6.3.3.1. a 6.3.3.11. e na tabela 6.3.1.1. que permitem uma visualização dos resultados obtidos.

Tabela 6.3.1.1. - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE PELOTIZAÇÃO COMPARANDO COM O PADRÃO BENTONITA.

NUM.	REAGENTES	PROPORCAO ADICAO (%)	DEFORM. (B SECA). (VISUAL). (45 cm).	RES. A VERDE (%)	RES. SECA (%)	DETERMINACAO DA RESISTENCIA AO CHOQUE TERMICO													
						100	200	300	400	500	600								
1	D32/90 + TPP	65:35	0,6	10,30	1,05	7,55	0,77	8,14	0,83	7,16	0,73	6,57	0,67	5,20	0,53	2,26	0,23	2,16	0,22
2	D32/90 + TPP	65:35	1,0	8,44	0,86	27,08	2,76	17,17	1,75	12,65	1,29	7,06	0,72	3,83	0,39	3,92	0,40	4,32	0,44
3	D32/90 + TPP	70:30	1,0	6,67	0,68	23,05	2,35	18,74	1,91	8,83	0,90	8,73	0,89	4,91	0,50	4,02	0,41	4,12	0,42
4	D32/90 + TPP	50:50	1,0	7,75	0,79	26,49	2,70	34,34	3,50	24,53	2,50	14,42	1,47	10,79	1,10	9,12	0,93	7,65	0,78
5	D32/90 + TPP	50:50	1,0	7,85	0,80	13,05	1,33	11,18	1,14	14,13	1,44	9,52	0,97	4,61	0,47	4,22	0,43	4,02	0,41
6	D29/90 + TPP	65:35	1,0	11,77	1,20	8,04	0,82	6,77	0,69	7,26	0,74	4,71	0,48	3,04	0,31	3,43	0,35	4,02	0,41
7	D29/90 + TPP	65:35	1,0	8,93	0,91	21,58	2,20	20,60	2,10	12,36	1,26	7,36	0,75	4,32	0,44	4,61	0,47	5,20	0,53
8	D29/90 + TPP	50:50	1,0	12,16	1,24	17,66	1,80	29,14	2,97	20,31	2,07	11,97	1,22	6,18	0,63	5,98	0,61	6,57	0,67
9	D29/90 + TPP	50:50	1,0	10,99	1,12	39,24	4,00	42,87	4,37	53,66	5,47	24,23	2,47	9,22	0,94	8,34	0,85	8,93	0,91
10	D29/90 + TPP	50:50	1,0	13,64	1,39	53,46	5,45	52,97	5,40	36,00	3,67	42,18	4,30	10,01	1,02	7,06	0,72	7,85	0,80
11	D32/90 + TPP	50:50	1,0	10,40	1,06	54,45	5,55	36,30	3,70	41,53	4,23	25,51	2,60	9,68	0,99	9,94	1,01	8,50	0,87
12	D32/90 + TPP	50:50	1,0	12,36	1,26	34,34	3,50	53,30	5,43	35,32	3,60	16,48	1,68	8,44	0,86	8,31	0,85	6,87	0,70
13	D32/90 + TPP	35:65	1,0	9,71	0,99	27,47	2,80	27,14	2,77	37,93	3,87	19,29	1,97	11,12	1,13	10,86	1,11	9,35	0,95
14	D32/90 + TPP	65:35	1,0	6,78	0,99	24,03	2,45	42,18	4,30	39,57	4,03	17,79	1,81	6,87	0,70	5,69	0,58	6,21	0,63
15	D29/90 + TPP	50:50	1,0	6,61	1,68	39,73	4,05	51,01	5,20	36,62	3,73	22,89	2,33	6,34	0,65	8,96	0,91	9,03	0,92
16	D29/90 + TPP	65:35	1,4	12,46	1,27	45,62	4,65	46,11	4,70	51,34	5,23	13,28	1,35	5,23	0,53	5,36	0,55	5,36	0,55
17	D29/90 + TPP	35:65	1,0	13,73	1,40	32,86	3,35	34,99	3,57	30,08	3,07	21,58	2,20	7,06	0,72	6,47	0,66	6,93	0,71
18	D29/90 + TPP + REAGENTE B	50:25:25	1,0	7,26	0,74	7,75	0,79	7,00	0,71	6,61	0,67	2,62	0,27	1,90	0,19	2,03	0,21	2,55	0,26
19	D32/90 + TPP + REAGENTE B	50:25:25	1,2	12,16	1,24	22,09	2,25	31,72	3,23	23,22	2,37	9,16	0,93	4,12	0,42	5,10	0,52	4,91	0,50
20	D29/90 + TPP + REAGENTE B	50:25:25	1,2	12,07	1,23	29,43	3,00	36,95	3,77	22,89	2,33	11,38	1,16	5,89	0,60	6,87	0,70	7,46	0,76
21	D32/90 + TPP + REAGENTE B	50:25:25	1,0	11,48	1,17	36,79	3,75	33,68	3,43	44,15	4,50	10,07	1,03	5,95	0,61	5,76	0,59	7,26	0,74
22	D29/90 + TPP + REAGENTE B	50:25:25	1,8	16,19	1,65	73,08	7,45	77,17	7,87	59,51	6,07	14,39	1,47	7,33	0,75	7,85	0,80	10,07	1,03
23	D32/90 + TPP + MELACO + CAL	19:6:25:50	1,2	10,89	1,11	38,26	3,90	32,05	3,27	43,82	4,47	11,90	1,21	4,38	0,45	4,64	0,47	5,17	0,53
24	D32/90 + TPP + MELACO + CAL	40:20:20:20	1,0	8,53	0,87	19,13	1,95	18,64	1,90	23,87	2,43	9,09	0,93	3,86	0,39	4,25	0,43	3,79	0,39

obs.: reagente B = acucar

### 6.3.1. - Discussão dos ensaios de pelotização comparados com o padrão bentonita.

Foram executados os ensaios, conforme mostrados na tabela 6.3.1. Observou-se, em linhas gerais, que quanto maior a adição maior a resistência observada, tanto nos ensaios de resistência das pelotas verdes e quedas repetidas, quanto na resistência a seco. A resistência tende a estabilizar-se com adições ao redor de 0,20%. Este valor é relativamente elevado e adições ainda maiores tornaria o custo do reagente inviável.

Os ensaios de choque térmico mostraram que as pelotas preparadas com os diversos tipos de CMC, perdem resistência nas temperaturas mais elevadas. Esta característica torna as pelotas obtidas com reagentes orgânicos inferiores às obtidas com bentonita.

Nos ensaios de choque térmico a 600 C pode-se perceber um ligeiro crescimento na resistência das pelotas, provavelmente motivado pelo início de fusões pontuais que começam a formar uma estrutura mais resistente.

As diversas figuras apresentadas a seguir, mostram o andamento dos resultados.

A figura 6.3.1.1 mostra a evolução dos resultados para o CMC D32/90 e TPP, adicionados na proporção de 65:35% respectivamente. Pode-se observar que os resultados melhoram à medida que se aumenta a adição, especialmente nas resistências à verde e a seco. No choque térmico, os resultados são melhores à medida que se aumenta a adição, sendo que acima de 400 C os valores tendem a cair bruscamente.

Comparando com os resultados obtidos com a bentonita, observa-se que, para adições entre 0,05 e 0,10%, obtêm-se

resultados superiores aos da bentonita nos ensaios de resistência a verde, a seco e no choque térmico até 200 C. Acima desta temperatura, a bentonita confere resistência superior.

A figura 6.3.1.2 mostra os resultados obtidos com os ensaios utilizando o CMC D32/90 e TPP, adicionados na proporção de 50:50%. Pode-se observar que os resultados melhoram à medida que se aumenta a adição, especialmente na resistência a verde e a seco. No choque térmico houve ligeiro ganho, com resultados superiores aos obtidos com bentonita até 300 C. Isto pode ser explicado pela maior proporção do TPP empregado, confirmando as expectativas de que este reagente melhoraria a resistência às altas temperaturas.

Para a resistência a verde e a seco (baixas temperaturas) foram obtidos melhores resultados com maiores proporções do CMC mais elevadas. Este fato pode ser entendido pelo efeito aglomerante que este reagente apresenta. Por outro lado o TPP tem, em diversas aplicações, efeito dispersante e assim estabelece-se uma relação inversa:

-maior proporção de CMC: melhores resultados em baixa temperatura;

-maior proporção de TPP: piores resultados em baixas temperaturas e melhores nas altas.

No ensaio de choque térmico a 300 C, observa-se resultado superior aos obtidos com a bentonita para adições mais elevadas (0,12%). Acima de 400 C os resultados obtidos são inferiores aos da bentonita.

As figuras 6.3.1.3. e 6.3.1.4. mostram os resultados obtidos com os ensaios utilizando o CMC D29/90 e TPP, adicionados na proporção de 65:35% e 50:50% respectivamente.

Observa-se a mesma relação que nos ensaios anteriores, ou seja, maior quantidade de TPP aumenta a resistência em altas



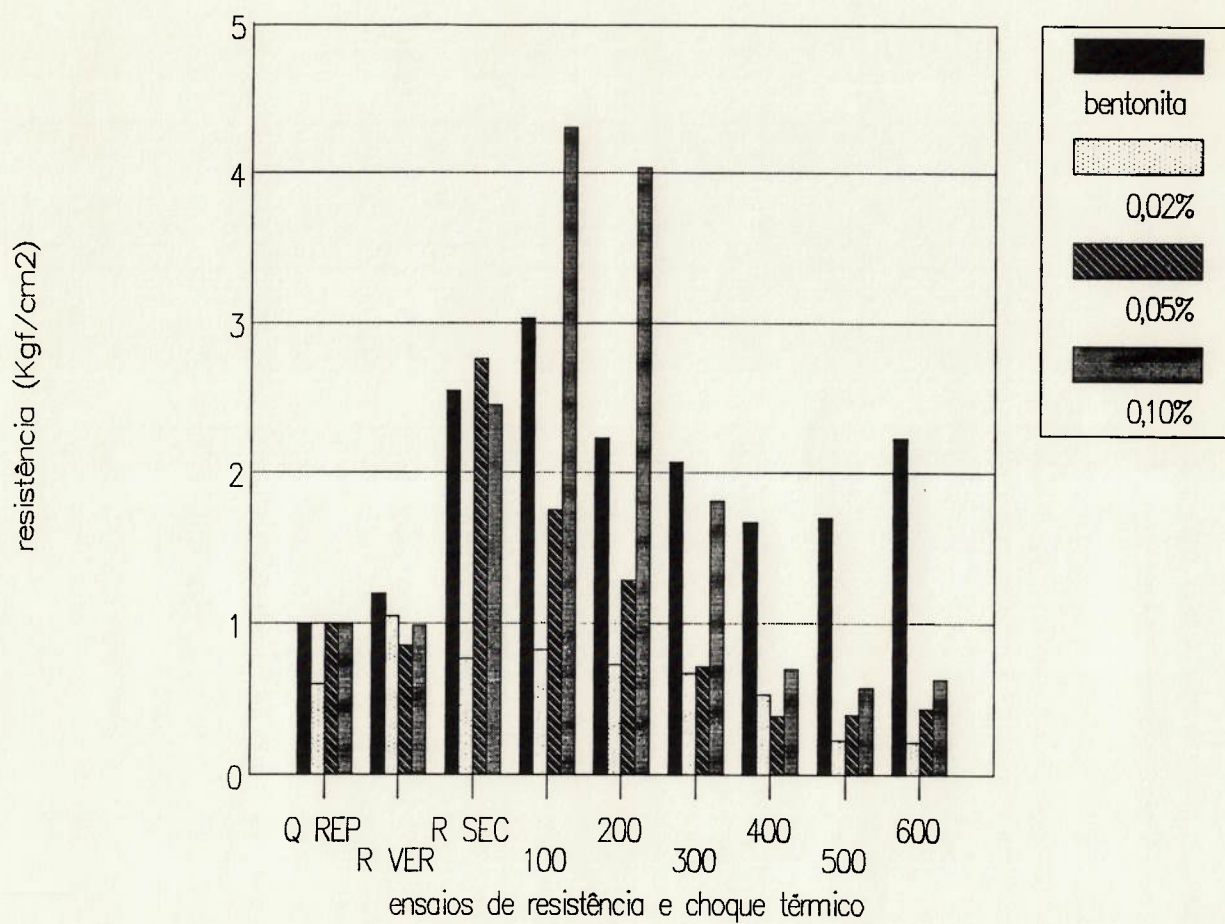


Fig. 6.3.1.1. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 65:35%, VARIANDO A ADIÇÃO.

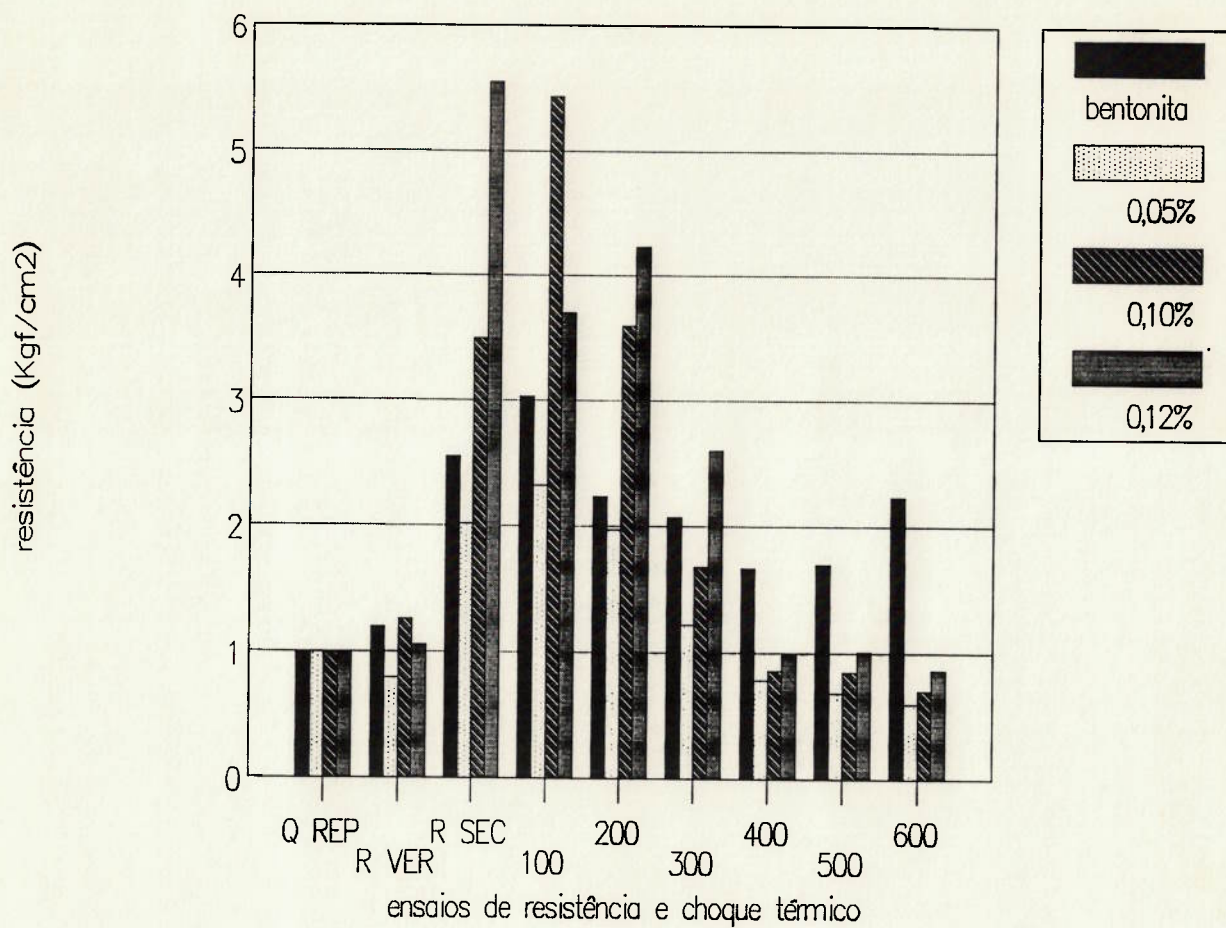


Fig. 6.3.1.2. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 50:50%, VARIANDO A ADIÇÃO.

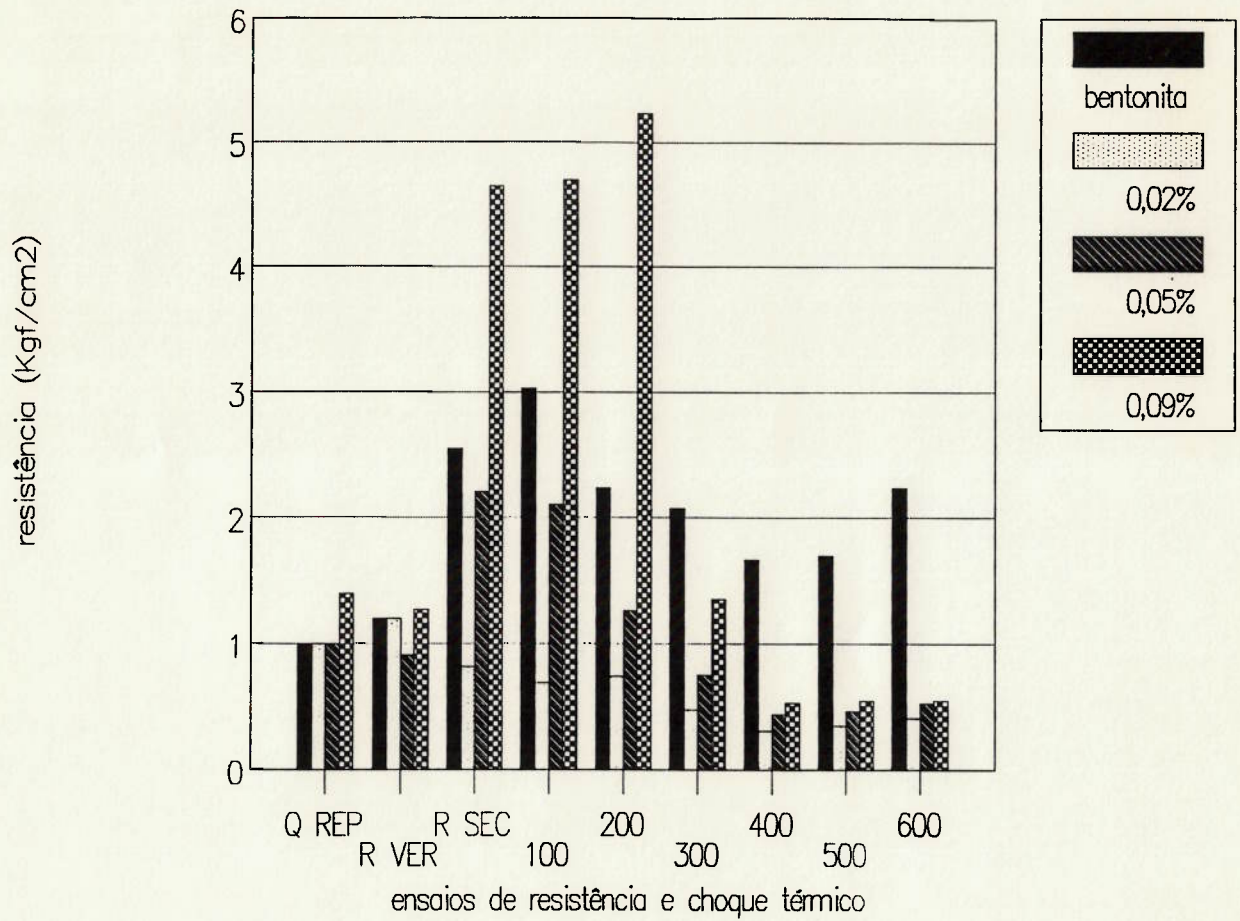


Fig. 6.3.1.3. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 65:35%, VARIANDO A ADIÇÃO.

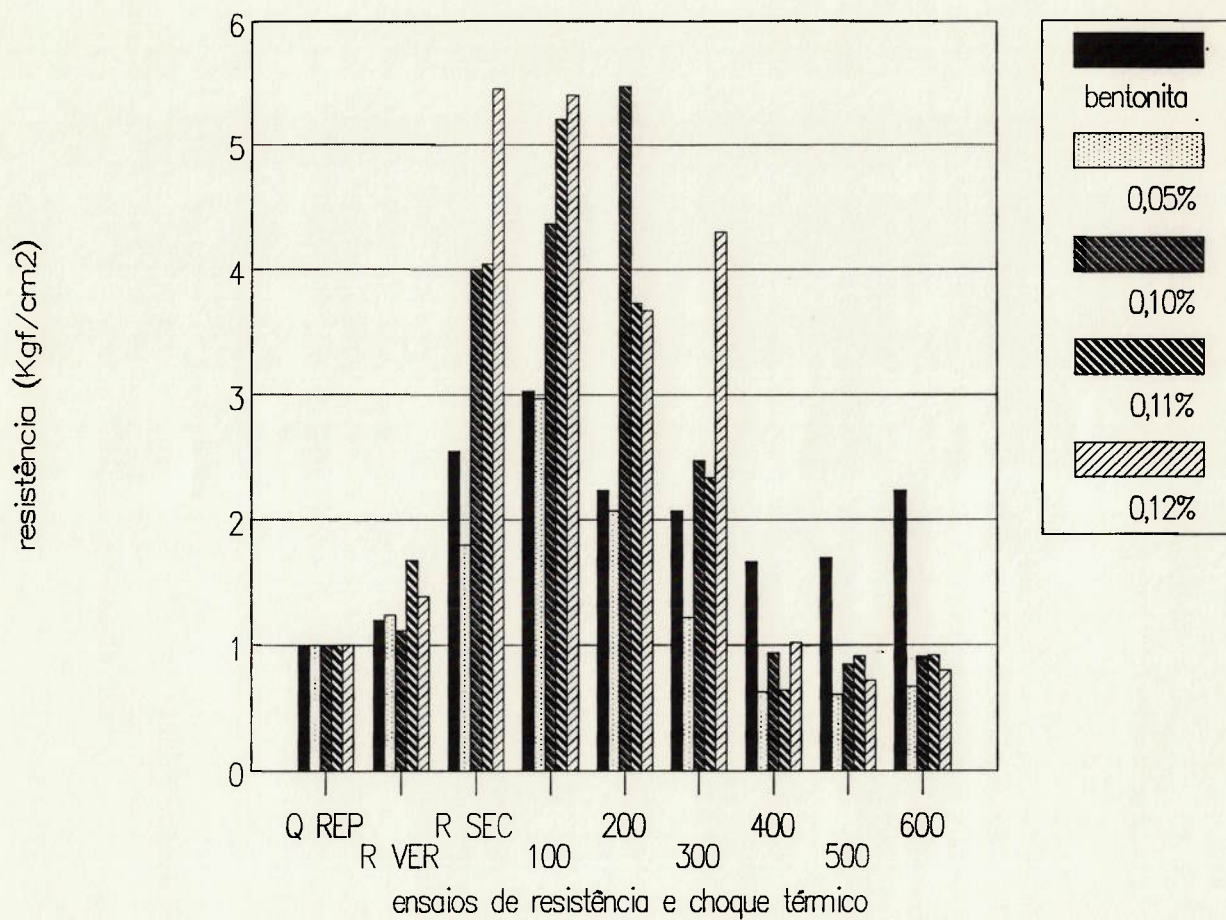


Fig. 6.3.1.4.- COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 50:50%, VARIANDO A ADIÇÃO.

temperaturas e reduz nas baixas, para as mesmas adições.

Este reagente mostrou resultados superiores aos da bentonita em ensaios de choque térmico até 300 C com adições da ordem de 0,10% na proporção de 50:50% com TPP.

Os resultados obtidos com as duas variedades de CMC com adições da ordem de 0,10% mostraram bons resultados, superiores aos com bentonita, até choque térmico a 300 C.

A figura 6.3.1.5. mostra a comparação entre as duas variedades de CMC com TPP na proporção de 65:35% e, na figura 6.3.1.6, na proporção 50:50%. Pode-se observar que, para a mesma quantidade adicionada, o reagente D32/90 mostra resultados de resistência, quase sempre, ligeiramente superiores aos obtidos com o D29/90 na proporção 65:35%. No caso da proporção 50:50%, o CMC D29/90 mostra-se melhor nas temperaturas mais elevadas.

Pode-se observar, no entanto, que o reagente D29/90 mostrou uma faixa de atuação mais ampla de resultados superiores aos com bentonita. De fato, com o reagente D32/90, os resultados de choque térmico acima de 200 C são quase sempre inferiores aos da bentonita e somente se consegue superar a referência neste ensaio a 300 C, com adições da ordem de 0,12%, enquanto para o D29/90, são obtidos resultados melhores que a referência até 300 C com adições ao redor de 0,10%.

Os resultados obtidos nas temperaturas mais baixas são superiores aos da bentonita para adições entre 0,05 e 0,10%.

Observou-se que o reagente D32/90 mostrou melhores resultados em proporções maiores de CMC. Assim, pode-se ver na figura 6.3.1.7 os resultados de proporções maiores de CMC em relação ao TPP. À medida que se deslocou da proporção de 65:35%, observou-se piora dos resultados, para a mesma adição, nas baixas temperaturas. Nas mais elevadas, a proporção 50:50% mostrou os melhores resultados e a 70:30% os piores.

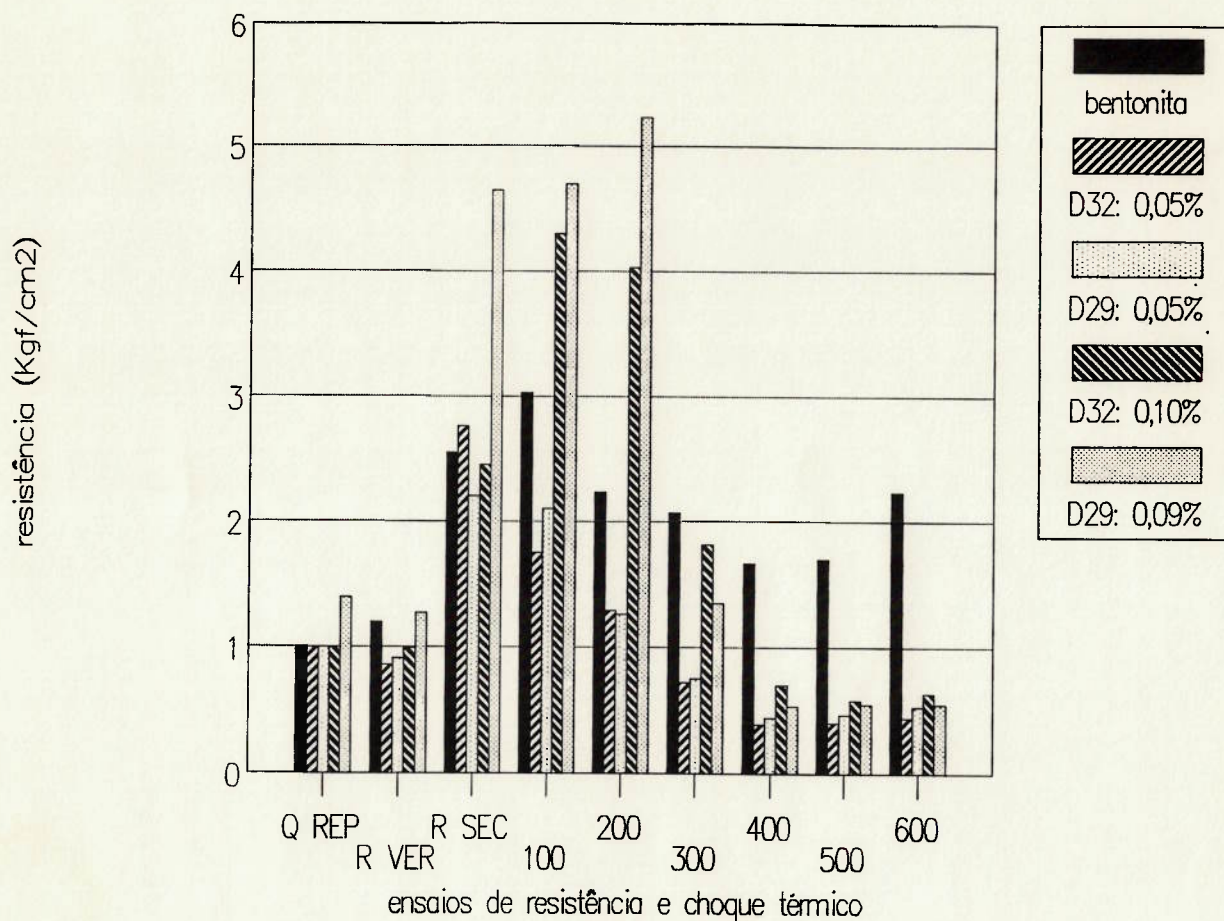


Fig. 6.3.1.5. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM AS DUAS VARIEDADES DE CMC: D32/90 E D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 65:35%, VARIANDO A ADIÇÃO.

#### 4. METODOLOGIA E PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS

Para a realização dos ensaios de pelotização com a carboximetil-celulose, foram ensaiadas amostras de minério de ferro fornecidas pela CVRD.

Este concentrado foi amostrado pela CVRD de modo a ser representativo do material designado como "pellet feed", ou seja o material que alimenta a pelotização industrial da CVRD.

Foram recebidas duas amostras: a primeira de material proveniente dos filtros ("filter cake"), com a umidade com que ele seria alimentado na pelotização. Outra amostra, também úmida, foi previamente misturada com bentonita, aglomerante usado industrialmente pela CVRD. Este material com bentonita serviu como referência para a primeira etapa dos ensaios. Estes materiais foram cuidadosamente embalados para evitar contaminação ou perda de umidade durante o transporte e a estocagem.

Todos os ensaios descritos foram realizados nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).

O material foi quarteado duas vezes em quarteador Jones. A quarta parte foi homogeneizada em pilha prismática alongada, as extremidades retomadas e redistribuídas sobre a pilha, e as amostras para os diferentes ensaios foram tomadas desta, mediante retomadas sistemáticas a partir de uma das suas extremidades. Inicialmente tomou-se uma alíquota para medida de umidade e outra para análise granulométrica.

Foram, inicialmente, ensaiadas três variedades de carboximetil-celulose (CMC). Estas apresentavam dificuldades de se dissolverem em água. Para todos os ensaios, foi utilizado um agitador magnético que, embora exigisse um intervalo de tempo relativamente grande para a dissolução do reagente, provocava uma

agitação branda, o que preservava a estrutura do polímero. Um agitador cisalhante poderia cortar as longas cadeias do CMC e afetar sua capacidade de aglomeração. A dissolução sempre foi feita a baixas temperaturas para evitar a degradação do reagente.

Constatou-se nas referências bibliográficas consultadas que, as pelotas obtidas unicamente com a adição de reagentes orgânicos, podem apresentar baixa resistência nos ensaios a altas temperaturas. Essa constatação sugeriu que seria necessária a inclusão de algum reagente auxiliar que aumentasse a resistência nas altas temperaturas. Constatou-se que a adição de alguns sais inorgânicos poderia suprir esta deficiência. Assim, inicialmente, foi ensaiado juntamente com o CMC, tripolifosfato de sódio (TPP).

Os estudos de aglomeração iniciaram-se com ensaios de briquetagem, visando definir qual das três variedades de CMC seria o melhor aglomerante. Acreditávamos que as resistências obtidas seriam próximas e, em consequência, as diferenças pudessem ser mascaradas pela heterogeneidade das seções transversais das pelotas e de dimensões inerentes ao processo de pelotização. Esta heterogeneidade poderia comprometer a precisão das medidas de resistência mecânica (força por área de secção transversal). Temíamos que a variação da seção transversal das pelotas pudesse ser tão grande a ponto de mascarar as diferenças de resultados entre as variedades de reagentes, quantidades adicionadas ou composições.

A briquetagem permite obter corpos muito mais regulares, possibilitando, assim, a comparação das medidas de resistência com um menor número de variáveis. Esse procedimento mostrou-se particularmente interessante por causa da umidade. Nas pelotas era extremamente difícil controlar a umidade final, pois além do processo de pelotização naturalmente perder água, esta não se



distribui igualmente pelas pelotas, enquanto que na briquetagem, como não há perda de água, a umidade se mantém constante.

Planejou-se um fatorial completo, com três reagentes, a três adições e três proporções de mistura CMC/TPP.

Na briquetagem, foram sempre fabricados três corpos de tamanho, forma e umidade padronizados. Estes, imediatamente após sua confecção, eram rompidos em prensa manual e depois anotada a carga de ruptura.

A partir dos resultados da etapa anterior, foram definidas as composições de melhores resultados e foram executados os ensaios de pelotização. Seguiu-se a preparação de diversos lotes de pelotas que foram avaliadas segundo os ensaios adotados pela CVRD, conforme descrito no item 3.6.

Os ensaios de pelotização sempre foram feitos em escala descontínua, sendo controlado o tamanho das pelotas através de peneiramento, mantendo as pelotas dentro do tamanho definido pelas normas adotadas pela CVRD ( $12 \pm 0,5$  mm).

Inicialmente foi feito e avaliado um lote de pelotas com a mistura básica fornecida pela CVRD, apenas com bentonita e na umidade recebida. Os resultados obtidos serviram como base de comparação para os resultados experimentais.

Em sequência, iniciando-se com os melhores resultados obtidos na briquetagem, passou-se a preparar lotes de pelotas e a ensaiá-los. Como a avaliação dos resultados tinha que ser feita imediatamente após a fabricação do lote de pelotas, para evitar qualquer eventual alteração ou degradação do CMC e seu efeito sobre os parâmetros de resistência das pelotas, cada ensaio completo (fabricação e medidas de resistência) era realizado no mesmo dia. Desta forma, ao final de cada dia, avaliavam-se os resultados, comparavam-se com os resultados anteriores e se programava o ensaio seguinte, procurando caminhar sempre na

direção dos resultados mais favoráveis. Trata-se de uma variação expedita da técnica de planejamento experimental EVOP ou "evolutionary operation", conforme descrito em Chaves (85).

#### 4.1 - Materiais utilizados

As variedades de CMC ensaiadas foram fornecidas pela Ultraquímica São Paulo S. A., e identificadas como CMC AV D29/90, CMC AV D30/90 e 4X BONATIEL 2,95 AT D32/90 (doravante designadas apenas por D29/90, D30/90 e D32/90). As principais características desses reagentes, podem ser vistas na tabela 9.1.

Tabela 9.1 - CARACTERÍSTICAS DAS VARIEDADES DE CMC ENSAIADAS.

	VISCOSIDADE a 2% (cp)	GRAU DE SUBST. (DS)	pH a 1%
CMC D29/90	600	0,8	11
CMC D30/90	200	0,8	11
CMC D32/90	50	0,8	11

Além das variedades de CMC, ainda foram ensaiados os seguintes reagentes:

- barrilha g. t. da Companhia Nacional de Alcalis
- tripolifosfato de sódio g. t. da Copebrás S. A.
- celulose de pinus g. t. da Companhia Nipo-Brasileira S. A.
- goma guar g. t. da Indian Gum
- açúcar refinado grau alimentício da União dos Refinadores
- melaço em pó para uso siderúrgico da Indústria do Melaço S. A.
- cal cálcica hidratada da Itau S. A.

## 5. DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS

### 5.1 - Ensaio de briquetagem

A briquetagem é um processo de aglomeração de finos largamente utilizada. Aplica-se normalmente para materiais mais grossos que os aglomerados por pelotização. Este processo consiste em submeter as partículas a uma determinada pressão em um molde, gerando um corpo de forma definida (briquete). Normalmente não é utilizado industrialmente para concentrados de minério de ferro devido à alta densidade e abrasividade deste concentrado, além da capacidade limitada das prensas de briquetagem para os volumes de concentrado de ferro que são aglomerados.

Os briquetes foram produzidos em prensa hidráulica. Após exaustivas tentativas, definiu-se que estes teriam forma cilíndrica, com 30 mm de altura por 30 mm de diâmetro, umidade de 8,5% base seca (7,8% base úmida) e pressão de compactação de 9,8 MPa (100 Kgf/cm<sup>2</sup>).

A ruptura seria executada por compressão simples aplicada na base, paralelamente ao eixo do cilindro, em prensa manual.

Para a execução dos ensaios de briquetagem foi realizado um planejamento, através de um fatorial completo. Foi definido que seriam ensaiados as três variedades de CMC, com três proporções diferentes de CMC/TPP e três adições, perfazendo um total de 27 ensaios de briquetagem, além de uma replicação para cada variedade de CMC. Adotou-se este procedimento, apesar do grande número de ensaios, pela facilidade, rapidez e baixo custo da briquetagem que, além disso, consumia pequena quantidade de reagente e de concentrado. Além disso, trata-se de um método

estatístico consagrado, que permite controlar o erro experimental e definir o efeito individual e conjunto das variáveis operacionais.

Os briquetes foram avaliados pela resistência a compressão a verde.

Foram produzidos três briquetes com cada uma das misturas e foi medida a resistência à compressão simples de cada um deles em prensa manual, tendo-se adotada a média aritmética da resistência dos três briquetes.

As figuras 5.1.1 e 5.1.2 mostram os equipamentos usados nestes ensaios.

A figura 5.1.3 mostra esquematicamente o planejamento dos ensaios de briquetagem. No eixo vertical (y) são apresentadas as três variedades de CMC: D29/90, D30/90 e D32/90. No eixo horizontal (x) são representadas as composições percentuais da mistura CMC/TPP, respectivamente 35/65, 50/50 e 65/35%, e no outro eixo (z), as adições dessas misturas, 0,02, 0,05 e 0,10% em massa de reagente (ou mistura de reagentes) em relação à massa de minério. Cada ponto destacado representa um ensaio. A ordem dos ensaios foi sorteada, para evitar erros sistemáticos. Sorteou-se ainda um ensaio de cada reagente para ser replicado de modo a avaliar o erro experimental. Foram executados também ensaios "em branco" (sem adição de reagente), para se ter um parâmetro mínimo de referência, que permitiria avaliar as características de aglomerabilidade da mistura.

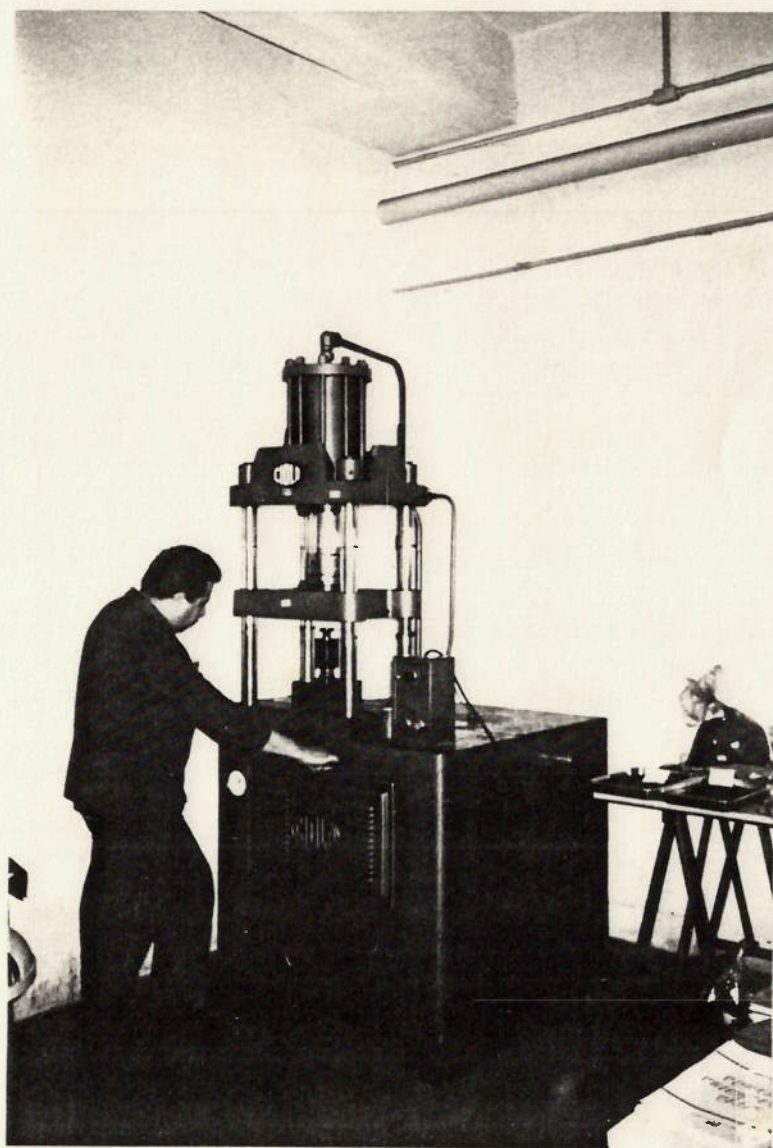


Fig. 5.1.1. - FABRICAÇÃO DOS BRIQUETES EM PRENSA HIDRÁULICA

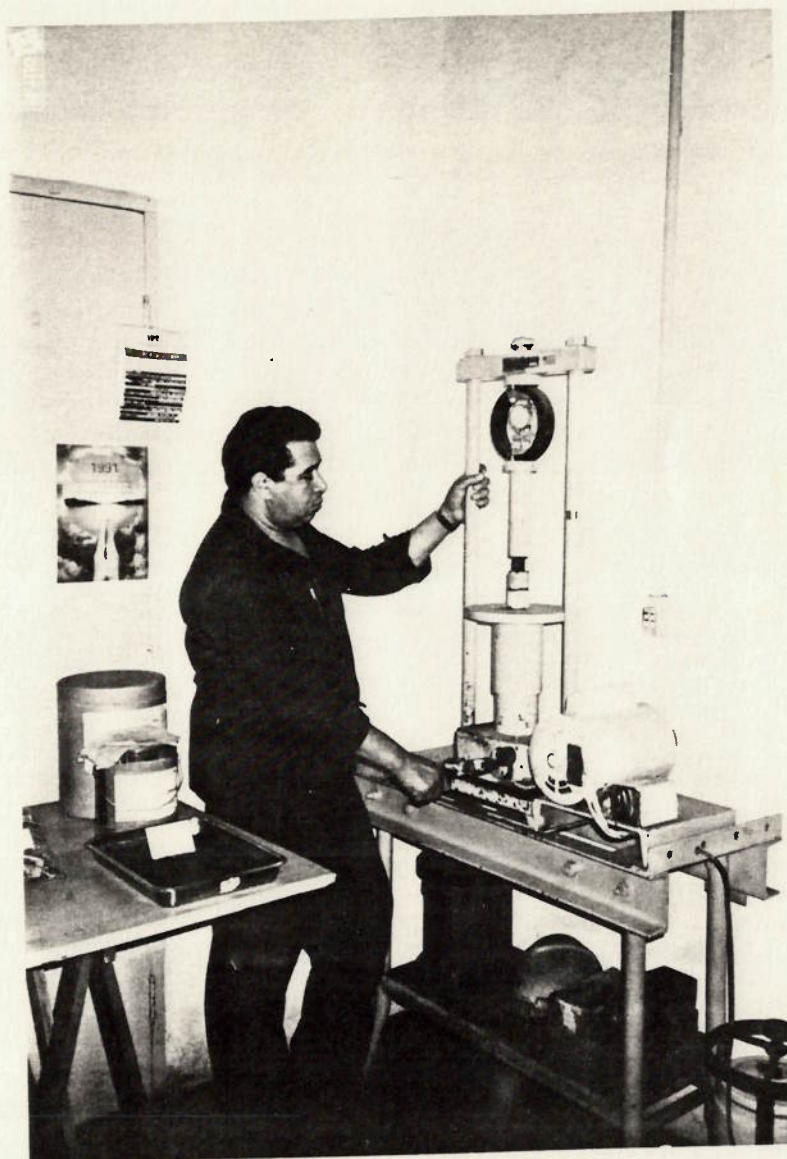


Fig 5.1.2. - MEDIDA DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES EM PRENSA MANUAL.

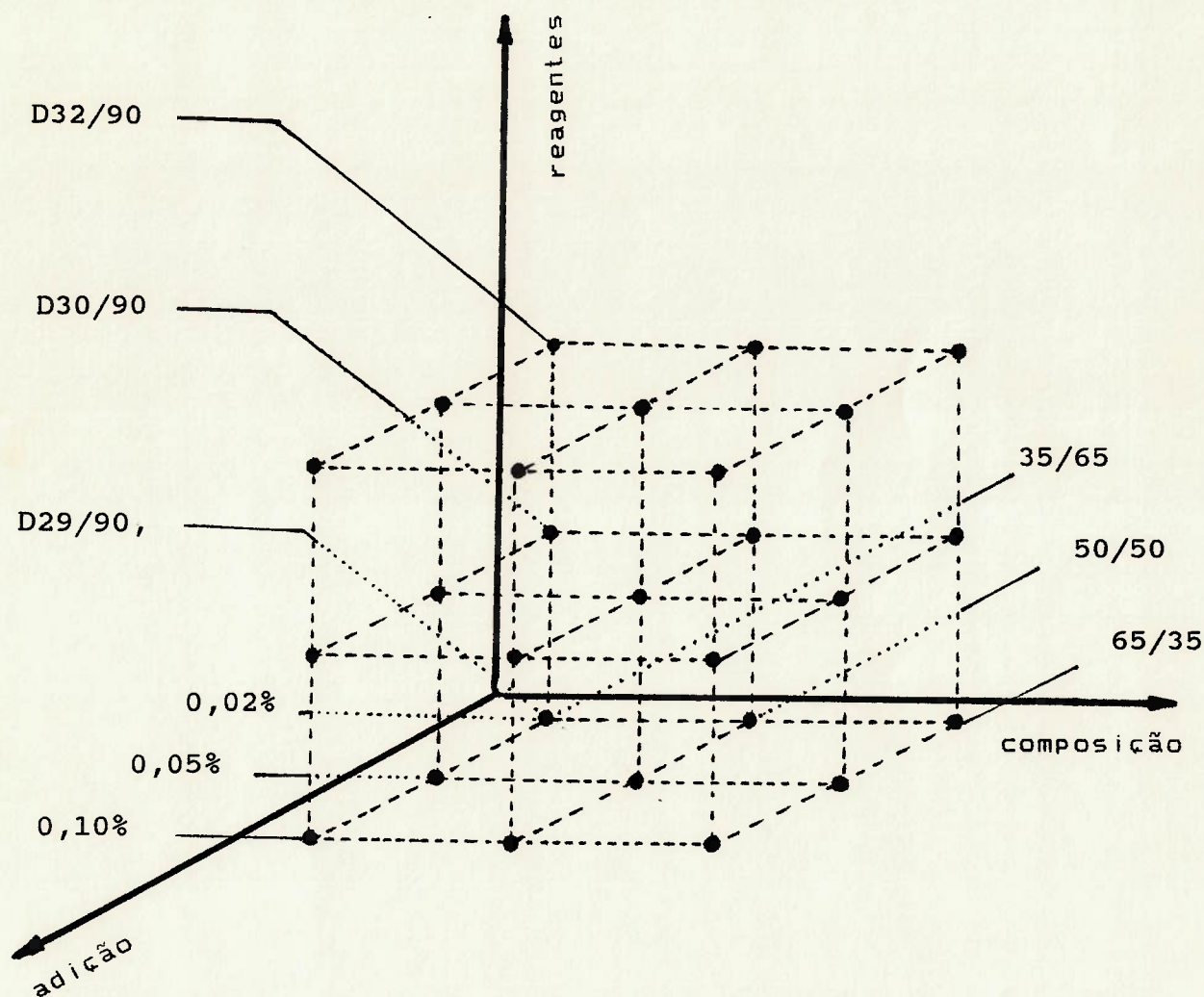


Fig. 5.1.3. - VISUALIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO DOS ENSAIOS DE BRIQUETAGEM, ATRAVÉS DE UM FATORIAL COMPLETO.

**Observação:**

O primeiro eixo representa os três reagentes: D29/90, D30/90 e D32/90; o segundo a composição das misturas CMC/TPP: 35/65, 50/50 e 65/35% e o terceiro, as adições dessas misturas: 0,02, 0,05 e 0,10% em massa da mistura de reagentes em relação à massa de concentrado de minério. Cada intersecção representa um ensaio.

## 5.2. - Ensaaios de pelotização

A rotina adotada para a execução dos ensaios de pelotização, conforme exposto anteriormente e em função das peculiaridades dos reagentes, foi a seguinte:

a - preparação da solução diariamente: nunca se deixou a solução preparada para o dia seguinte. A dissolução foi sempre feita a baixa temperatura (inferior a 60 C);

b - secagem do minério antes da pelotização, pois é a única maneira de controlar rigorosamente a umidade;

c - adição da mistura: partia-se sempre de 8 kg de minério seco. Adicionava-se a quantidade de solução necessária para a adição programada de reagentes e depois a água para perfazer a umidade pré-estabelecida;

d - mistura dos reagentes e água ao minério: sempre feita em um misturador do tipo Simpson, para areia de fundição, por intervalo superior a 20 minutos, o que garantia distribuição homogênea da água e dos reagentes;

e - pelotização: utilizou-se sempre o mesmo disco pelotizador, de 1m de diâmetro, inclinado de 43 graus, rodando a 19 rpm. A água adicional, quando necessária para a aglomeração, era adicionada nesta etapa. Foi feito um controle expedito da água adicional, pesando-se a pisseta antes e depois, anotando-se, por diferença, o peso de água adicionado às pelotas. As pelotas eram peneiradas em tela de 13 mm. As que estavam acima da especificação de tamanho eram desintegradas, sendo o material retornado ao disco;



f - imediatamente após a pelotização: eram retiradas aleatoriamente 10 pelotas para medida de resistência à compressão a verde e mais 10 pelotas para medida de resistência à compressão após secagem e determinação da umidade final. Outras 5 pelotas foram usadas para o ensaio do número de quedas sucessivas da altura de 45 cm. Finalmente, cada lote foi ensaiado à resistência ao choque térmico, conforme o ensaio-padrão da CVRD.

As figuras 5.2.1 a 5.2.7 mostram os equipamentos usados neste trabalho, bem como as diversas etapas da pelotização e dos ensaios de resistência das pelotas.

Não foram executados ensaios com as pelotas queimadas ou ensaios metalúrgicos. Buscava-se apenas verificar o potencial do CMC como reagente aglomerante para pelotização, procurando observar as características de resistência mecânica que este era capaz de assegurar às pelotas.



Fig. 5.2.1. - ADIÇÃO DOS REAGENTES E ÁGUA.

Observação:

Os reagentes foram sempre adicionados com água, devido aos volumes muito pequenos.

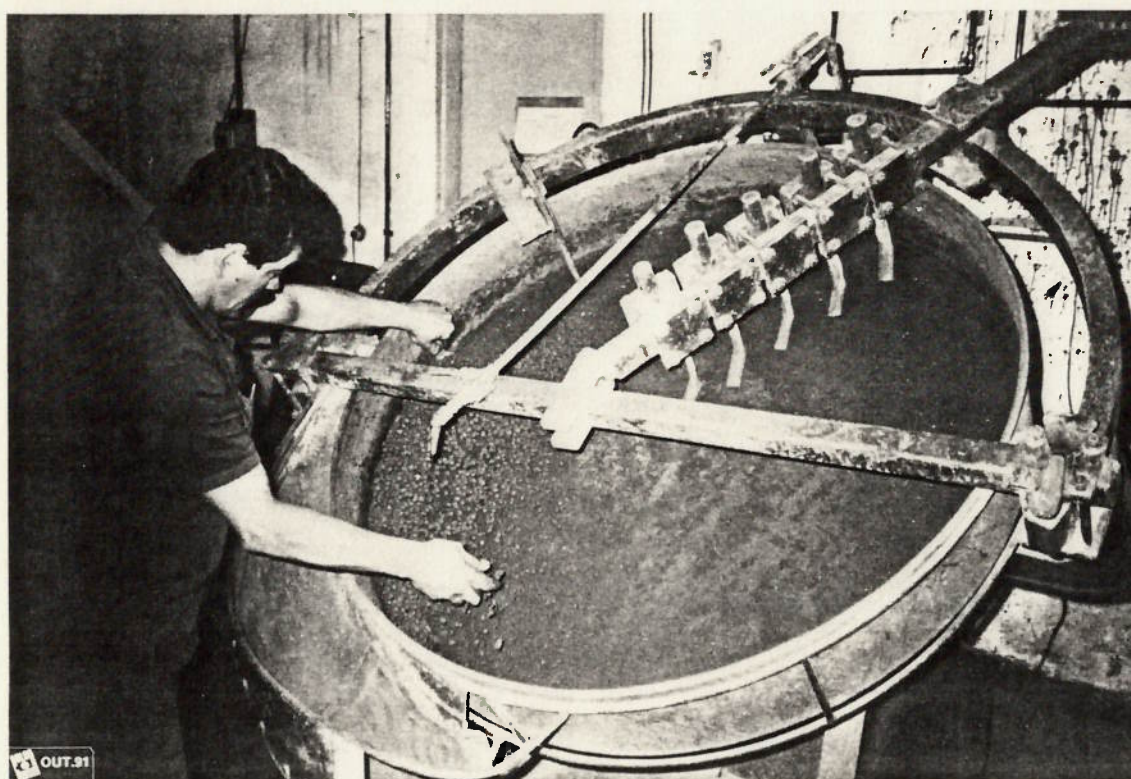


Fig. 5.2.2. - FORMAÇÃO DAS PELOTAS.

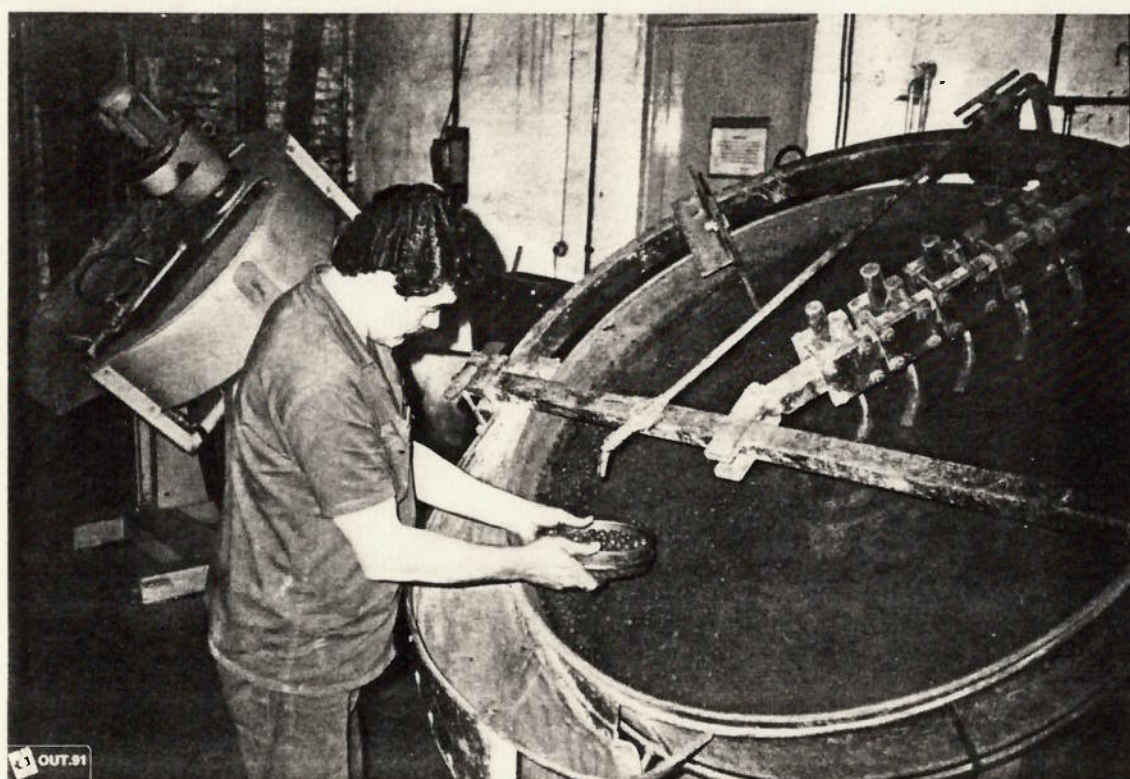


Fig. 5.2.3. - VERIFICAÇÃO DO TAMANHO DAS PELOTAS FABRICADAS.



Fig. 5.2.4. - ENSAIO DE RESISTÊNCIA A QUEDAS REPETIDAS DA ALTURA DE 45 cm.

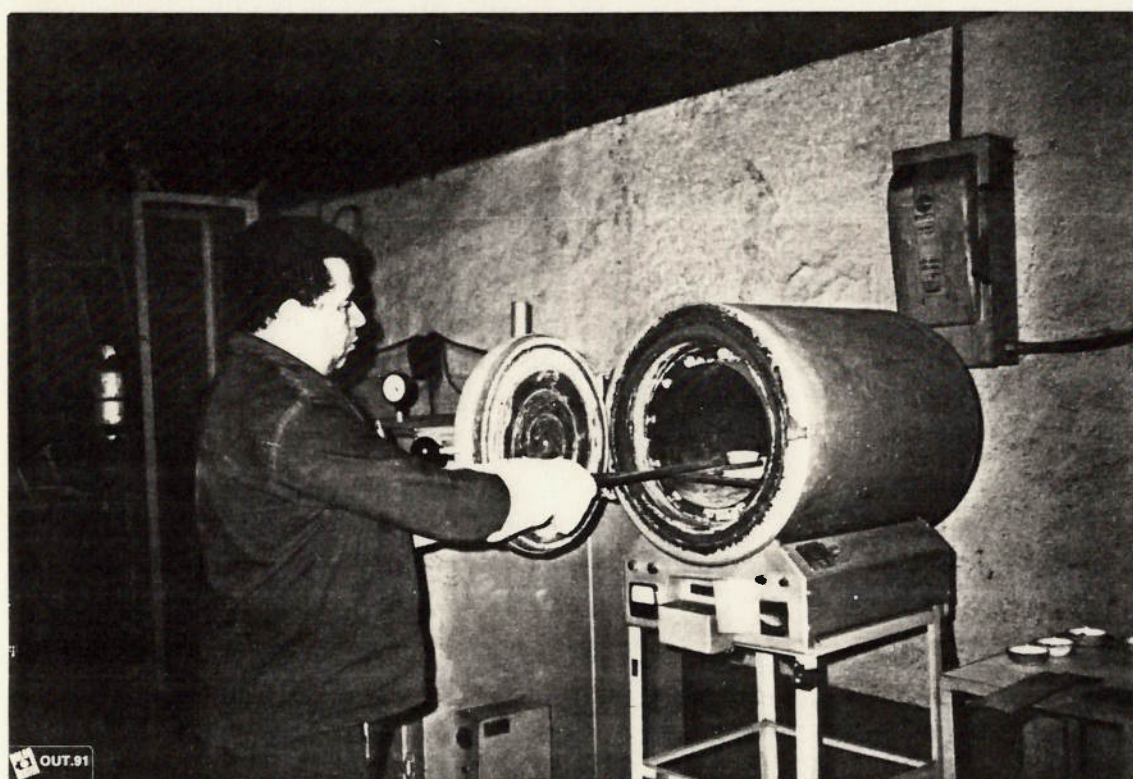


Fig. 5.2.5. - ENSAIOS DE CHOQUE TÉRMICO.

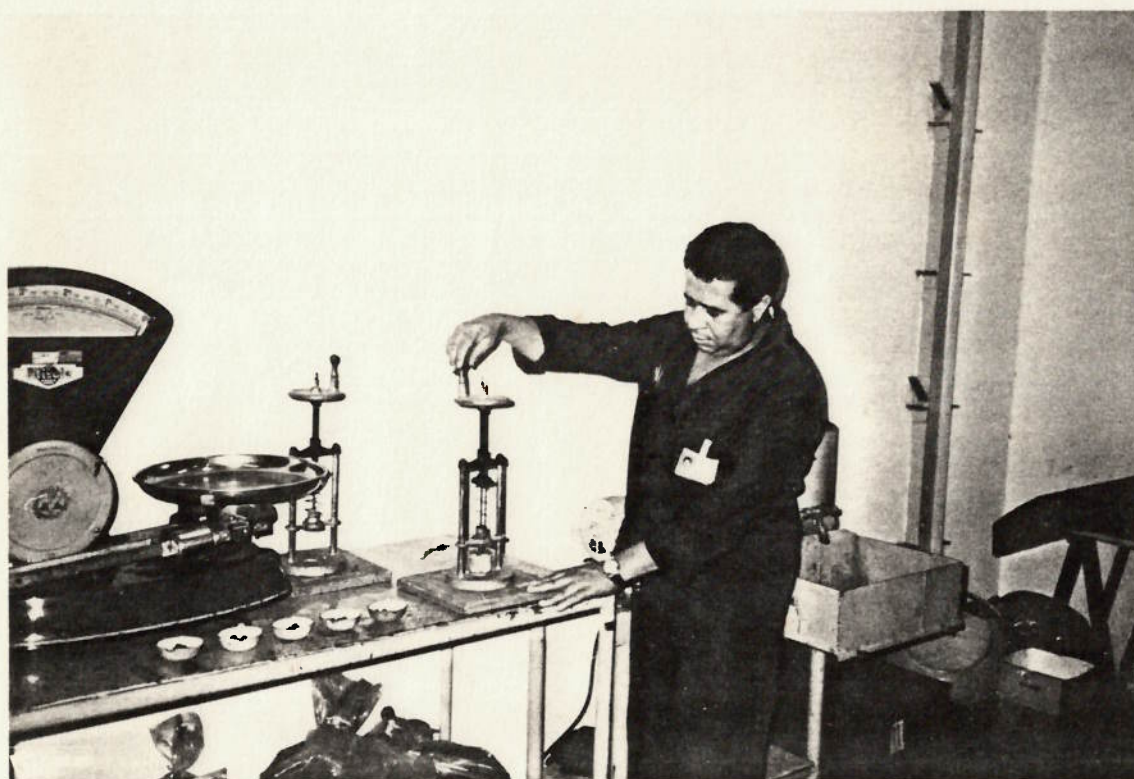


Fig. 5.2.6. - ENSAIOS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DAS PELOTAS VERDES, SECAS E DAS PELOTAS SUBMETIDAS A ENSAIOS DE CHOQUE TÉRMICO.

## 6. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

A análise granulométrica do concentrado recebido da CVRD foi feita em peneirador vibratório a úmido. Este material era uma torta de filtro úmida que, segundo as informações da CVRD, é muito homogêneo, representando a alimentação da pelotização. O resultado pode ser visto na tabela 6.1. Observa-se que o material apresenta mais de 99% abaixo de 0,074 mm e mais de 50% abaixo de 0,044 mm.

Em seguida determinou-se a umidade do material tal qual o recebido. Esta umidade foi determinada pela pesagem de amostra, submetida a secagem em estufa a 105 C até peso constante. A medida de umidade deste concentrado resultou em 7,43% base úmida ou 8,50% base seca.

Tabela 6.1. - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO "PELLET FEED".

malha (Tyler)	100	150	200	325	-325
abertura (mm)	0,150	0,105	0,074	0,044	-0,044
.....					
% retida	0,09	0,17	0,03	45,48	53,87
% ret. acum.	0,09	0,26	0,29	46,13	100,00

### 6.1. - Resultados dos ensaios de briquetagem.

Conforme destacado anteriormente, foi realizada uma etapa inicial de briquetagem visando a definição das melhores condições operacionais para a pelotização.



A tabela 6.1.1. resume as condições operacionais e os resultados obtidos. Pode-se observar os resultados com cada variedade de CMC e as repetições. Além destes, foram realizados três ensaios sem reagentes (apenas com água) e um ensaio com bentonita, para servirem de referência.

Não se replicou o ensaio correspondente à terceira série porque já se observava, através dos resultados obtidos das duas séries anteriores, boa reprodutibilidade.

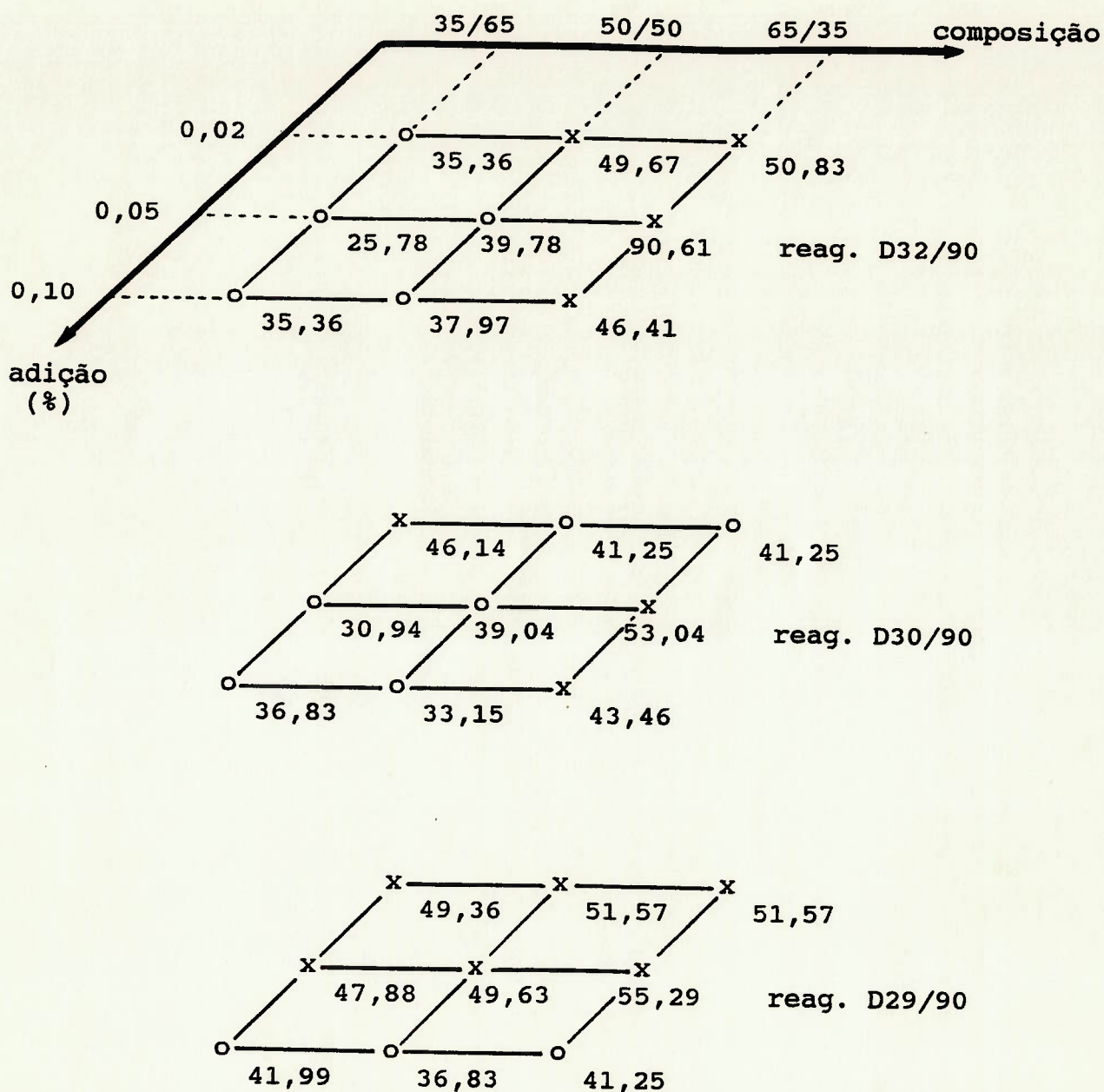
Os resultados desta tabela foram inicialmente colocados na figura 6.1.1. Esta figura apresenta a média aritmética dos três resultados da medida da força de compressão, que levou à ruína cada composição (três briquetes). Em termos estatísticos, isto equivale a projetar os pontos do experimento (fig. 5.1.3) em cada um dos planos, ou seja, a abstrair o efeito da variável que não pertence a este plano. Em outras palavras, estes planos virtuais abstraem o efeito de uma das variáveis consideradas no planejamento e mostram o efeito da interação de apenas as outras duas, conforme descrito em Chaves (85).

Nos três planos estão mostradas as médias de cada série de ensaios. No plano vertical frontal estão mostradas as médias aritméticas de cada linha de composição da mistura e no plano horizontal estão mostradas as médias de cada adição/composição.

As figuras 6.1.2. a 6.1.4. apresentam os resultados comparativos dos diversos ensaios.

Tabela 6.1.1. - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE BRIQUETAGEM.

ENS	REAG	PROPORC (%)	ADICAO (%)	MISTURA (ml)	AGUA (ml)	BRIQ 1 kgf/briq	BRIQ 2 kgf/briq	BRIQ 3 kgf/briq	MEDIA kgf/briq
1	D32/90	65 /35	0,05	10,30	10,34	90,61	90,61	22,10	67,77
2	D32/90	35 /65	0,10	20,64	0,00	28,73	33,15	37,57	33,15
3	D32/90	35 /65	0,02	4,02	16,62	33,15	33,15	38,78	35,03
4	D32/90	65 /35	0,10	20,64	0,00	46,41	39,78	53,04	46,41
5	D32/90	65 /35	0,02	4,02	16,62	48,62	53,04	50,83	50,83
6	D32/90	50 /50	0,02	4,02	16,62	48,62	46,41	41,99	45,67
7	D32/90	50 /50	0,10	20,64	0,00	39,78	33,15	39,78	37,57
8	D32/90	50 /50	0,05	10,30	10,34	39,78	37,57	41,99	39,78
9	D32/90	35 /65	0,05	10,30	10,34	26,52	26,52	24,31	25,78
10	D32/90	35 /65	0,10	20,64	0,00	39,78	33,15	39,78	37,57
*	-	-	0,00	0,00	20,34	48,62	44,20	39,78	44,20
11	D30/90	35 /65	0,10	20,64	0,00	39,78	33,15	37,57	36,83
12	D30/90	50 /50	0,05	10,30	10,34	35,36	44,20	37,57	39,04
13	D30/90	65 /35	0,02	4,02	16,62	39,78	44,20	39,78	41,25
*	-	-	0,00	0,00	20,34	28,73	39,78	37,57	35,36
14	D30/90	35 /65	0,02	4,02	16,62	50,83	39,78	48,62	46,41
15	D30/90	65 /35	0,10	20,64	0,00	44,20	39,78	46,41	43,46
16	D30/90	35 /65	0,05	10,30	10,34	37,57	22,10	33,15	30,94
17	D30/90	50 /50	0,02	4,02	16,62	37,57	48,62	37,57	41,25
18	D30/90	65 /35	0,05	10,30	10,34	48,62	57,46	50,83	52,30
19	D30/90	50 /50	0,10	20,64	0,00	33,15	33,15	33,15	33,15
20	D30/90	65 /35	0,05	10,30	10,34	59,67	53,04	48,62	53,78
*	-	-	0,00	0,00	20,34	46,41	53,04	46,41	48,62
21	D29/90	65 /35	0,10	20,64	0,00	37,57	48,62	37,57	41,25
22	D29/90	50 /50	0,02	4,02	16,62	46,41	55,25	53,04	51,57
23	D29/90	35 /65	0,10	20,64	0,00	39,78	41,99	44,20	41,99
24	D29/90	65 /35	0,05	10,30	10,34	50,83	53,04	61,88	55,25
25	D29/90	50 /50	0,05	10,30	10,34	41,99	57,46	48,62	49,36
26	D29/90	35 /65	0,05	10,30	10,34	46,41	46,41	50,83	47,88
27	D29/90	65 /35	0,02	4,02	16,62	44,20	55,25	55,25	51,57
28	D29/90	35 /65	0,02	4,02	16,62	41,99	55,25	50,83	49,36
29	D29/90	50 /50	0,10	20,64	0,00	35,36	35,36	39,78	36,83
30	D29/90	50 /50	0,05	0,00	20,34	35,36	30,94	37,57	34,62
ref	bentonita	-	-	-	-	19,86	17,68	22,10	19,88



(o) - resultados inferiores aos obtidos sem reagentes (somente água);

(x) - resultados superiores aos obtidos somente com água.

Fig. 6.1.1. - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO SIMPLES DOS BRIQUETES

Observação:

Cada intersecção representa um ensaio. O valor apresentado corresponde a média aritmética dos resultados da medida da força de compressão que levou à ruína cada briquete.

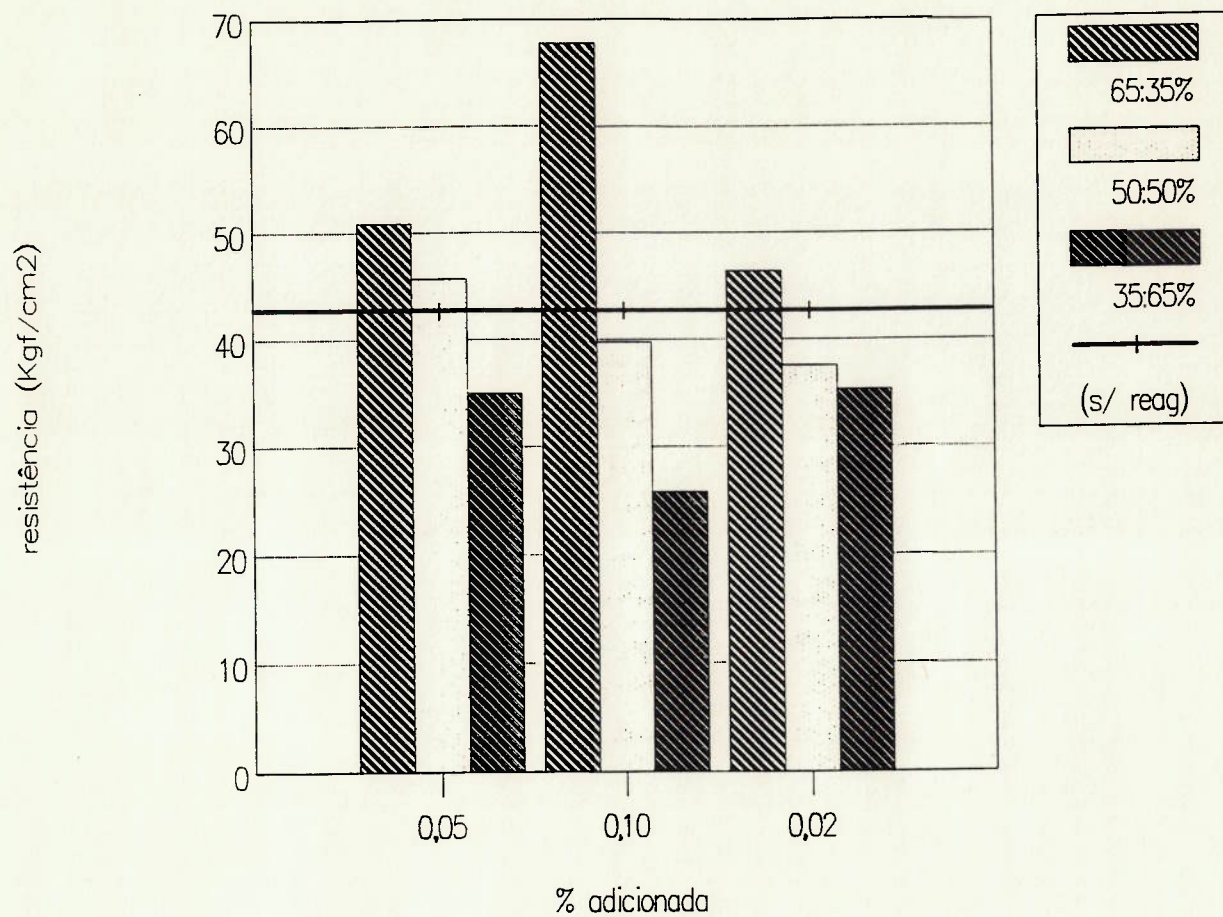


Fig. 6.1.2. - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES A VERDE COM CMC D32/90 E TPP VARIANDO A PROPORÇÃO E A ADIÇÃO.

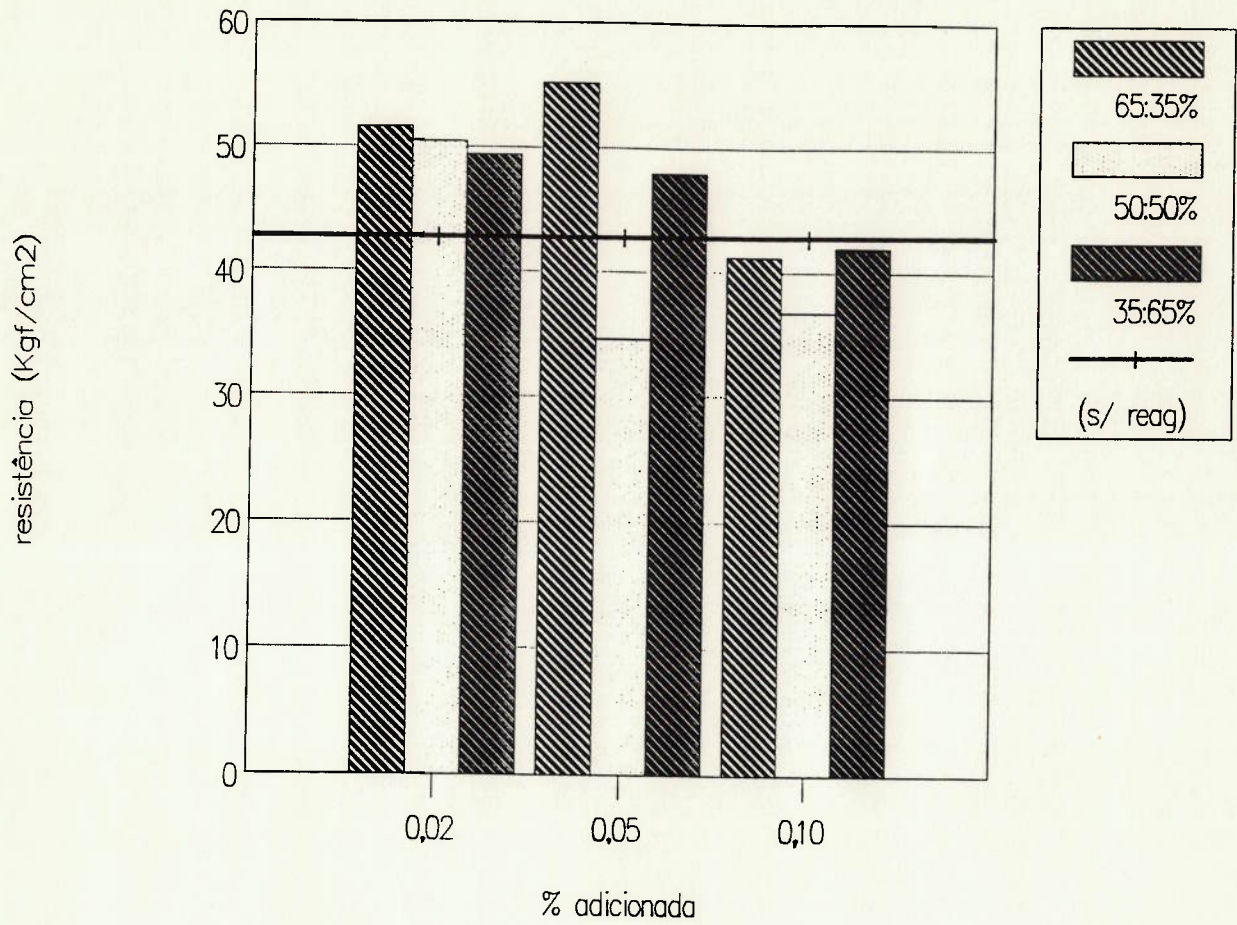


Fig. 6.1.3. - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES A VERDE COM CMC D29/90 E TPP VARIANDO A PROPORÇÃO E A ADIÇÃO.

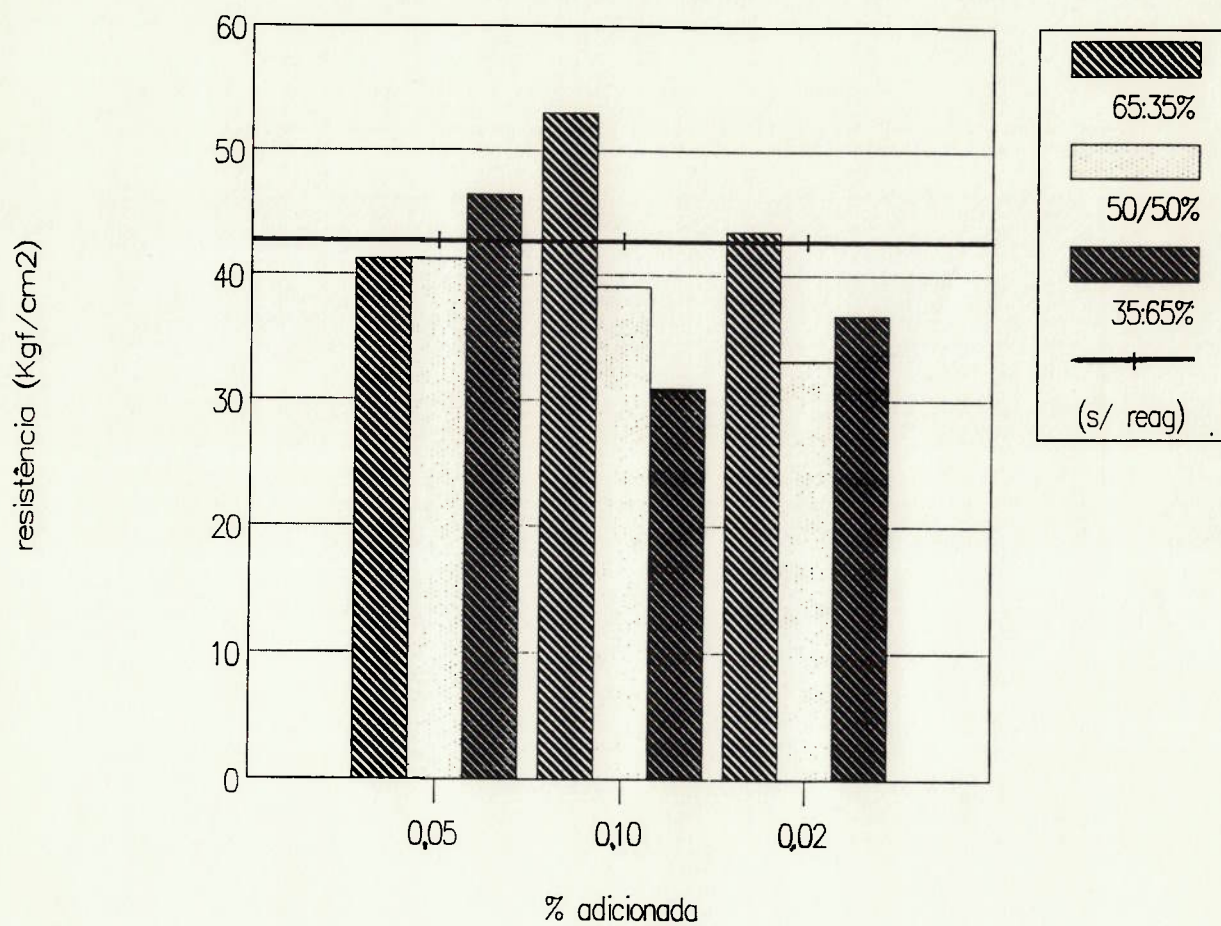


Fig. 6.1.4. - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES A VERDE COM CMC D30/90 E TPP VARIANDO A PROPORÇÃO E A ADIÇÃO.

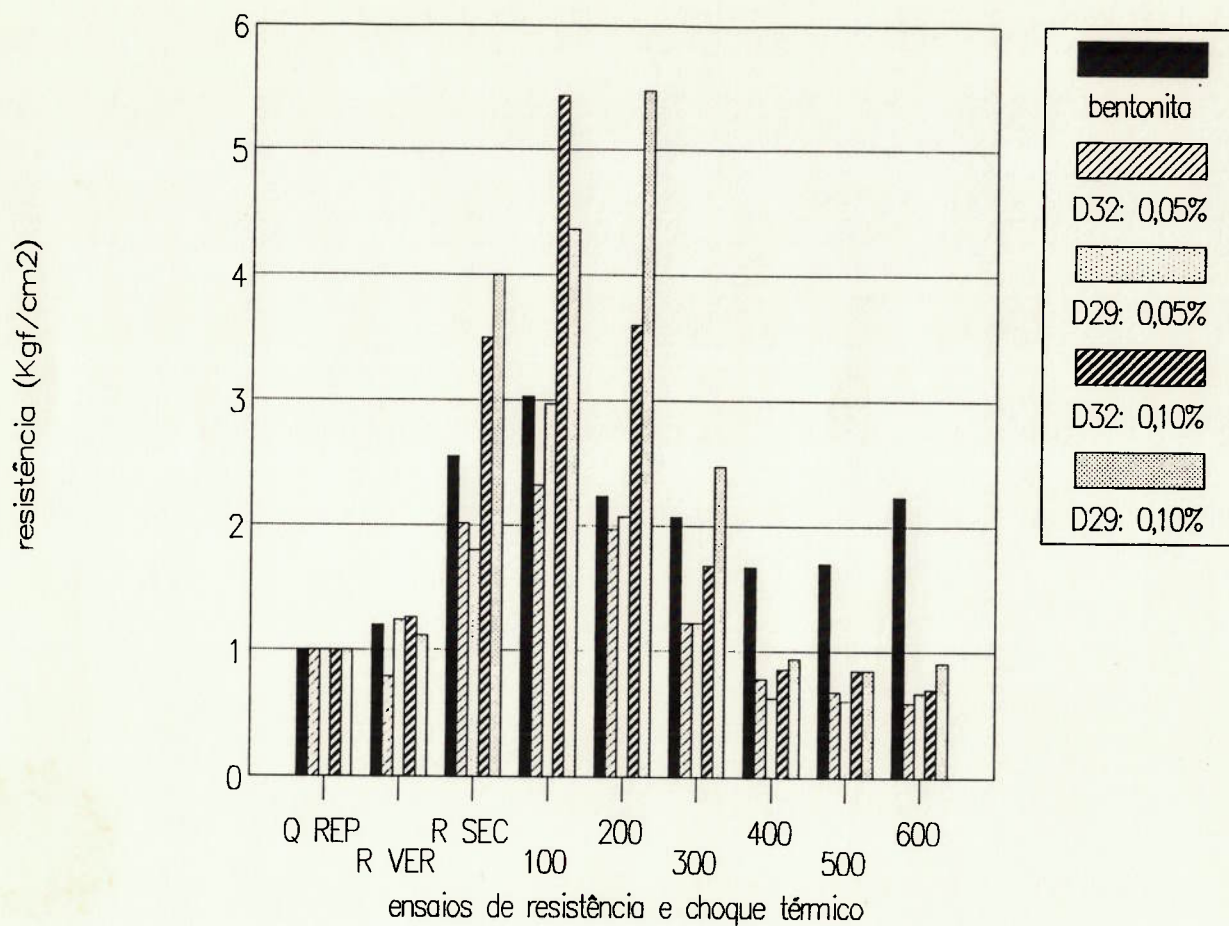


Fig. 6.3.1.6. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM AS DUAS VARIEDADES DE CMC: D32/90 E D29/90 E TPP NA PROPORÇÃO DE 50:50%, VARIANDO A ADIÇÃO.

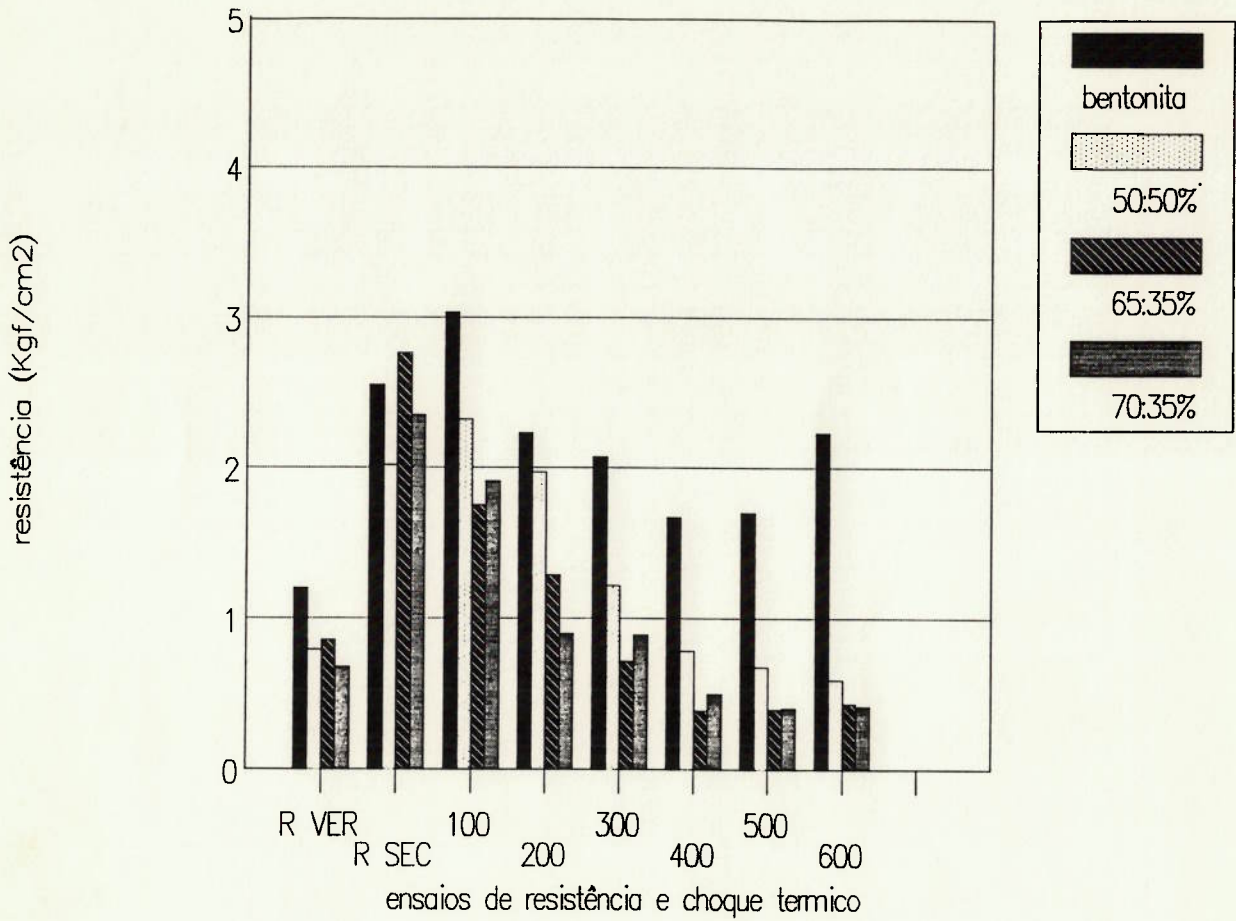


Fig. 6.3.1.7. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90 E TPP NA ADIÇÃO DE 0,05%, VARIANDO A PROPORÇÃO.



A figura 6.3.1.8 mostra os resultados obtidos com a variação na proporção do reagente D29/90 e TPP. Nota-se que quantidades maiores de TPP tornam os resultados piores nas baixas temperaturas. Os melhores resultados foram obtidos com a menor proporção de TPP.

Nas temperaturas mais elevadas, a maior proporção de TPP traz resultados melhores, porém em adições de 35:65% de CMC e TPP, observa-se piora nos resultados, sugerindo haver um ponto ótimo da proporção CMC/TPP entre 35:65 e 65:35%.

Ao final desta série de ensaios concluiu-se que:

-resistência a verde: os resultados crescem à medida que aumentam a adição de aglomerante e a proporção em relação ao TPP. As variações dos resultados são porém pequenas. Nesta etapa, a umidade é de extrema importância, sugerindo que os resultados podem ter sido grandemente influenciados por esta variável. Deve-se notar que é extremamente difícil controlar a umidade uma vez que, no processo, há perda de água por evaporação e as condições de temperatura e umidade do ar são de grande importância em um ensaio com quantidades tão pequena de material. O melhor reagente nesta análise foi o D29/90 na adição de 0,11% e proporção de 50:50%, resultado este que pode ter sido afetado por variações não controladas da umidade;

-quedas repetidas: os resultados foram muito próximos, com a média ao redor de 1 queda. Observou-se que os resultados melhores foram obtidos com o reagente D29/90 a 50:50%. Deve-se salientar que a umidade é um fator extremamente importante também nos resultados deste ensaio, valendo as mesmas considerações feitas anteriormente;

-resistência a seco: o andamento dos resultados é semelhante ao da resistência a verde e os melhores resultados são os obtidos para adições mais elevadas e maior proporção de CMC em relação ao TPP. Adições de 0,05% apresentam resultados quase sempre inferiores aos com bentonita em todos os ensaios e adições de 0,10% superiores. Os melhores resultados foram obtidos com o reagente D32/90 na proporção de 50:50% e com D29/90 na proporção de 65:35 em relação ao TPP;

-choque térmico: não se observou ruptura das pelotas por choque térmico. A resistência residual das pelotas submetidas ao choque térmico tende a aumentar com adições crescentes. Nota-se aqui uma inversão nos resultados quando a temperatura é mais elevada, observando que maiores proporções de TPP tornam os resultados melhores, até certos limites.

Nas temperaturas mais baixas observou-se resultados superiores aos da bentonita até cerca de 300 C com o reagente D29/90 a 50:50% com adições ao redor de 0,10% ou menores (superiores, no entanto, a 0,05%). O reagente D32/90 mostrou-se inferior, tendo apresentado os melhores resultados nas baixas temperaturas com a proporção de 65:35% e nas temperaturas intermediárias (300 e 400 C) com proporção de 50:50%.

Finalmente, pôde-se observar que acima de 400 C não se obteve resultados superiores aos obtidos com a bentonita em quaisquer adições, reagentes ou composições. Isto pode ser explicado pelo fato que os reagentes ensaiados, que eram orgânicos, são oxidados (com o oxigênio da atmosfera), formando principalmente CO<sub>2</sub> e água e não deixando resíduos, que sejam capazes de contribuir para a resistência das pelotas.

Foram ensaiados outros reagentes em associação com o CMC,

para verificar possíveis melhoras na resistência nas temperaturas mais elevadas, tendo em vista os resultados inferiores aos obtidos com a bentonita até então observados nestas condições.

Por sugestão de Souza \*, foram realizados alguns ensaios exploratórios com a adição de açúcar. Estes resultados podem ser vistos nas figuras 6.3.1.9. e 6.3.1.10. A figura 6.3.1.9. mostra os resultados obtidos com a adição do açúcar combinado com o CMC D29/90 e TPP. mantiveram-se constantes as proporções de CMC, açúcar e TPP em 50:25:25%, respectivamente, variando a adição.

Foram executados 3 ensaios variando a adição em 0,05, 0,10 e 0,20%. Os resultados não apresentaram melhoras, sobretudo nas temperaturas mais elevadas. Adições ao redor de 0,10% possibilitam a obtenção de resultados superiores aos da bentonita para temperaturas até 200 C. A partir dos 300 C não se observaram resultados superiores aos da bentonita, porém pôde-se verificar que embora inferiores, os resultados melhoram com adições maiores.

Foram feitos dois ensaios com o CMC D32/90. A figura 6.3.1.10 mostra que este CMC apresentou resistência inferior aos obtidos com o D29/90 nos ensaios anteriores e como os resultados obtidos em adições de 0,05% foram insuficientes, foram realizados ensaios com quantidades maiores de reagentes (0,10 e 0,20%). Observou-se que até 200 C os resultados foram superiores aos da bentonita e acima desta temperatura, inferiores.

Observou-se também que os resultados foram inferiores aos obtidos com o CMC D29/90, para os mesmos valores de adição.

-----  
(\* ) Souza, W. J. (Gerente de Produto da Ultraquímica São Paulo S. A.). Comunicação pessoal, 1991.

Outro reagente utilizado classicamente para pelotização é o melão. Este reagente é normalmente empregado com a adição de cal, que fornece cálcio para a formação de compostos quimicamente mais estáveis (sacaratos de cálcio), que auxiliam na obtenção de maior resistência. Foram feitos dois ensaios variando a proporção entre os reagentes, conforme é mostrado na figura 6.3.1.11. A adição nos dois ensaios foi de 0,20% da mistura em peso.

Os resultados não mostraram evolução em relação à bentonita. De fato, com adições de 0,20% os resultados foram superiores aos da bentonita até 200 C. Acima desta temperatura, os resultados foram inferiores. Observa-se que o ensaio com maior adição de cal em relação ao melão (3:1) apresentou resultados superiores aos obtidos com adições iguais.

As quantidades adicionadas de cada reagente podem ser vistas na tabela 6.3.1.1. Pode-se verificar nesta tabela que as quantidades de CMC usadas no ensaio 2 foram inferiores às do ensaio 1. Isto poderia sugerir possibilidade de obter resultados melhores nestas condições. No entanto, as resistências residuais das pelotas submetidas ao choque térmico em temperaturas mais elevadas não recomendaram a continuidade dos ensaios com estes reagentes, embora exista uma possibilidade de futuros estudos. Um problema adicional que deve ser relatado, refere-se à forma de adição da cal. Essa foi adicionada ao material seco e não juntamente com os outros reagentes, devido à sua reatividade em água.

Os resultados obtidos permitem observar que os reagentes ensaiados apresentaram resultados de resistência mecânica inferiores aos obtidos com a bentonita nas temperaturas mais elevadas e não se conseguiu melhoras em relação a esta característica.

Tabela 6.3.1.1. - RESULTADOS DOS ENSAIOS COM ADIÇÃO DE MELAÇO.

reag.	ensaio 1		ensaio 2	
	(%)	(g)	(%)	(g)
CMC	19	0,037	40	0,080
TPP	6	0,013	20	0,040
MELAÇO	25	0,050	20	0,040
CAL	50	0,100	20	0,040
total	100	0,200	100	0,200

## Observação:

Comparação das quantidades de reagentes adicionadas nos dois ensaios, onde o ensaio 2 apresentou melhores resultados.

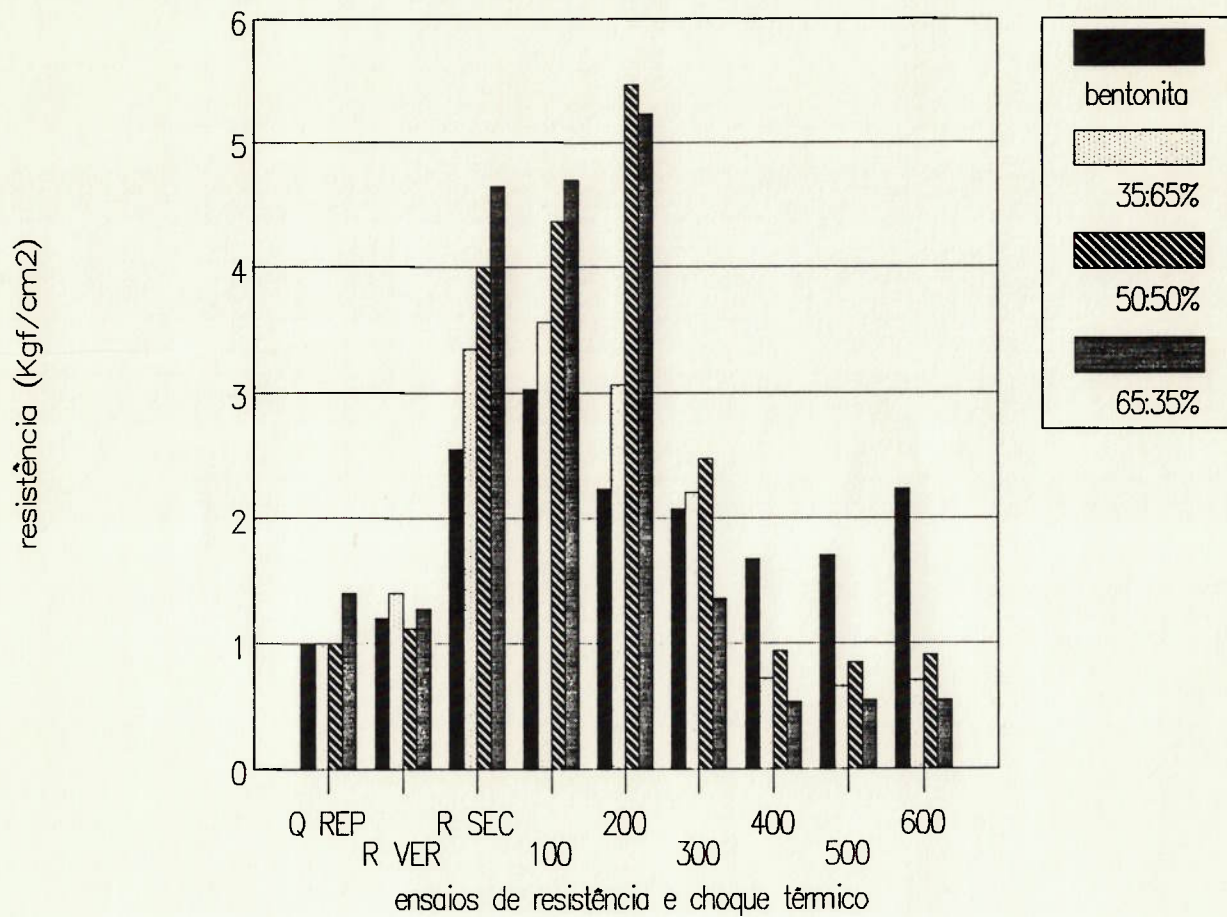


Fig. 6.3.1.8. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90 E TPP NA ADIÇÃO DE 0,10%, VARIANDO A PROPORÇÃO.

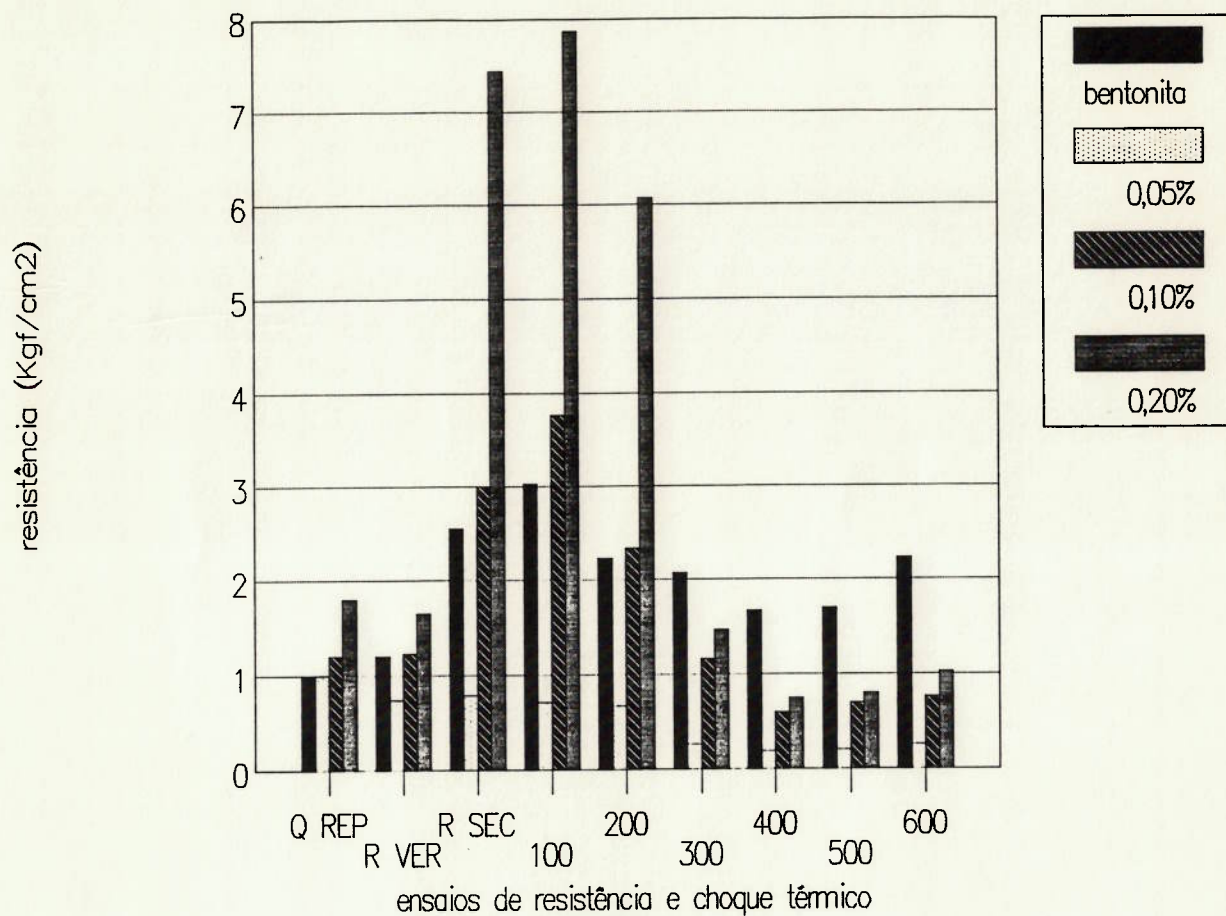


Fig. 6.3.1.9. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D29/90, TPP E AÇÚCAR NA PROPORÇÃO DE 50:25:25%, VARIANDO A ADIÇÃO.

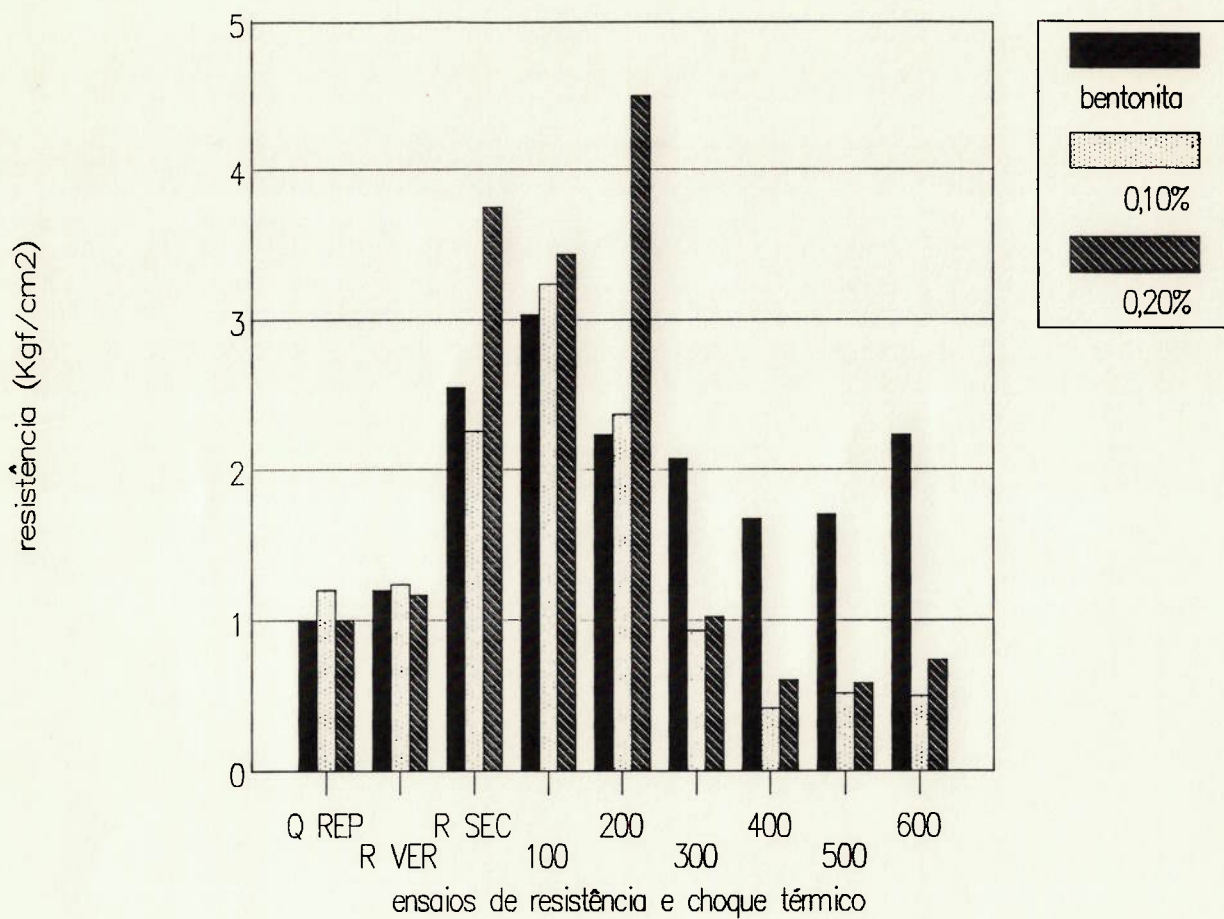


Fig. 6.3.1.10. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90, TPP E AÇÚCAR NA PROPORÇÃO DE 50:25:25%, VARIANDO A ADIÇÃO.



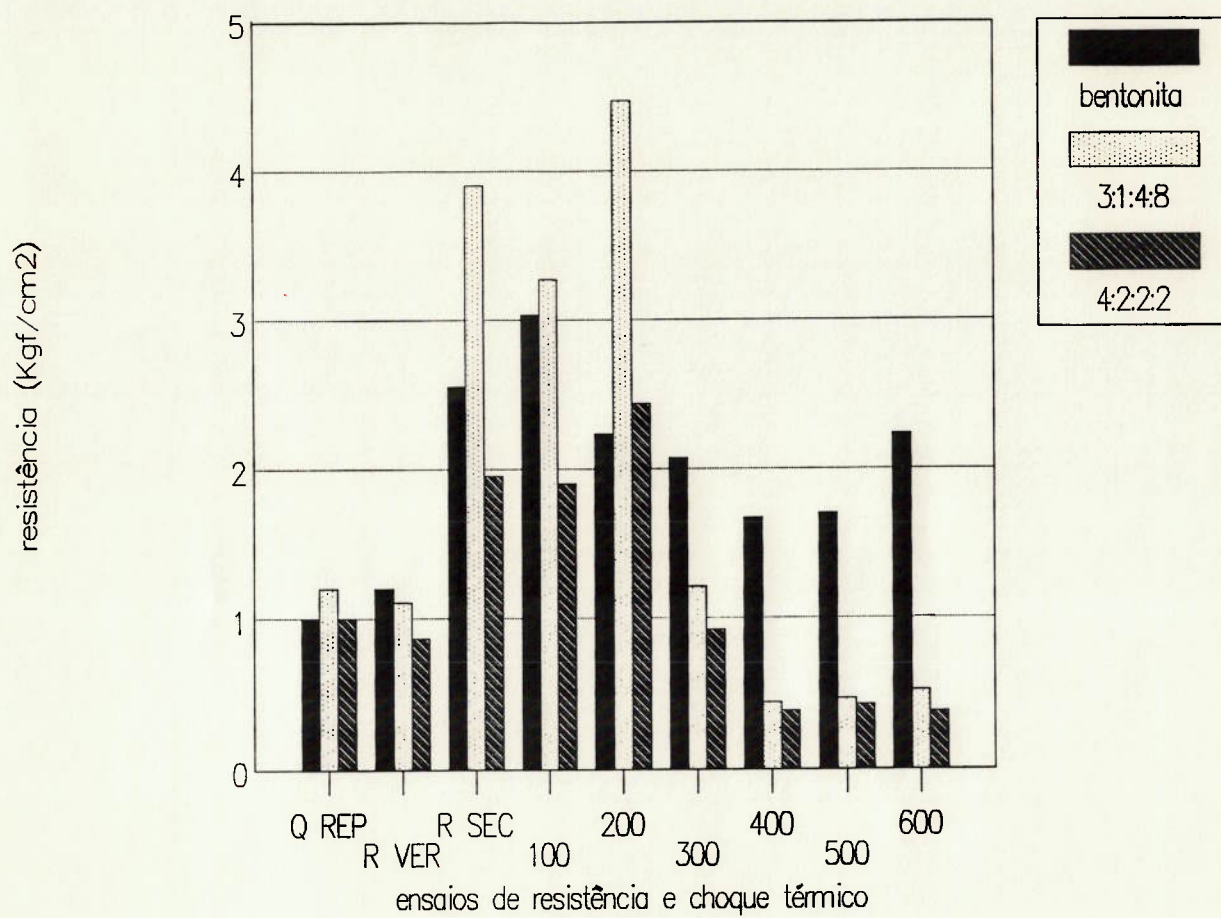


Fig. 6.3.1.11. - COMPARAÇÃO DA BENTONITA COM O CMC D32/90, TPP, MELAÇO E CAL NA ADIÇÃO DE 0,20% E VARIANDO A PROPORÇÃO.

### 6.3.2. - Ensaios de pelotização com adições menores de aglomerantes.

Conforme já citado anteriormente, os preços dos reagentes ensaiados são muito maiores que os da bentonita. No decorrer dos ensaios, verificou-se que para permitir que estes fossem competitivos em termos de custos, a adição deveria ser da ordem de 10% (em massa) da quantidade adicionada de bentonita.

Após a execução dos ensaios descritos anteriormente, decidiu-se pela execução de ensaios procurando simular as condições de umidade das pelotas obtidas no processo da CVRD, pois verificou-se que a umidade final das pelotas obtidas ficava abaixo dos valores observados no processo industrial.

Foram executados alguns ensaios com umidades elevadas e observou-se que as pelotas verdes, quando deixadas em repouso em uma superfície plana e rígida, deformavam-se pela ação de seu próprio peso.

De fato, conforme já destacado anteriormente, o processo de pelotização perde naturalmente água. No processo descontínuo, porém, esta perda é muito maior que na pelotização industrial. Assim, para tentar simular esta característica, foram executados diversos ensaios com maior umidade inicial, procurando obter pelotas com umidade final mais próxima à da observada industrialmente.

Para tentar definir as melhores condições e os melhores reagentes com estas novas condições, foram executados 9 ensaios expeditos, que serviram como indicativos dos trabalhos futuros.

Estes ensaios consistiram em realizar uma pelotização com alguns novos reagentes e aditivos, na umidade pré-determinada com a medição da resistência a verde, a seco, quedas repetidas e

observação quanto a deformação. Não foram realizados nesta etapa ensaios de choque térmico por estes serem ensaios demorados, que demandam várias horas de trabalho, por serem considerados dispensáveis tendo em vista que nesta etapa buscava-se definir reagentes e condições potenciais e por serem caros.

Para a umidade foi definido inicialmente que os ensaios seriam realizados a 8,8% de umidade, base seca. As pelotas obtidas seriam ensaiadas e observar-se-ia a existência de deformação.

Após os primeiros ensaios observou-se, que a umidade final era muito baixa. De fato, quando se trabalha em condições descontínuas e com um volume de material tão pequeno, a perda de umidade na pelletização, que é inerente ao processo, torna-se muito importante. Os primeiros ensaios mostraram umidade final ao redor de 6,5 a 7,0% base seca. Esta condição não deve se repetir no processo industrial tendo em vista que os grandes volumes de material tornam as perdas de água menos apreciáveis.

Para tentar contornar este problema optou-se por trabalhar com adições de água cada vez mais elevadas, para obter-se umidade final maior. Este procedimento é muito arriscado, pois a umidade adequada é condição fundamental para a estabilidade das pelotas, que a verde são mantidas principalmente pela tensão neutra da água e esta ocorre em faixa de umidade estreita. Se houver falta ou excesso de água não se consegue pelletizar o material e mesmo que se obtenham pelotas, estas não apresentam resistência e entram em colapso.

Assim, foram realizados ensaios preliminares para tentar obter valores de umidade adequados. Ao final de uma longa série de tentativas, optou-se por trabalhar com a umidade inicial de 11,0%, obtendo-se pelotas com umidade final ao redor de 8%. Não se consegue umidade final constante, ainda que a inicial seja

mantida, porque a perda de água por evaporação na pelotização não é controlável, variando com o tempo de pelotização, com a temperatura ambiente, com a umidade do ar, etc.

As pelotas obtidas com quantidades iniciais tão grandes de água ficam ligeiramente ovaladas, não se conseguindo obtê-las tão esféricas como as obtidas com valores menores.

Outro aspecto importante refere-se ao grande número de reagentes testados nesta etapa. De fato, para realizar-se um fatorial completo com os diversos reagentes propostos, seriam necessários dezenas de ensaios, o que se tornaria inviável tanto em prazo de execução como em custos.

Além dos reagentes testados na primeira etapa dos trabalhos, foram acrescentados os seguintes reagentes:

código	reagente
D30/90	CMC D30/90
BL100	barrilha
CELCEN	celulose
GOMA	goma guar

Assim, foram reunidas algumas variáveis diferentes no mesmo ensaio, tornando muito complexa a avaliação dos resultados e impossibilitando a quantificação precisa dos efeitos destas.

A tabela 6.3.3.1. resume os resultados obtidos nesta etapa. As figuras 6.3.3.1. e 6.3.3.2., obtidas através dos resultados apresentados na referida tabela, permitem a comparação dos resultados.

Tabela 6.3.3.1 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE PELOTIZAÇÃO COM BAIXA

## ADIÇÃO DE AGLOMERANTES

NUM	REAGENTE	PROPORCAO (%)	ADICAO (%)	UMIDADE (B. SECA)	DEFORM	QUEDA . REPET . (45 cm)	R VERDE	R SECO
							Kgf/pel	Kgf/pel
1	D29/90 + BL100	65:35	0,035	7,34	NAO	1,0	5,89	4,81
2	D30/90 + BL100	65:35	0,035	7,45	NAO	1,0	6,57	6,77
3	D30/90 + BL100	65:35	0,035	8,17	NAO	1,0	6,18	4,22
4	D30/90 + D31/90 + BL100	12,5:52,5:35,0	0,035	10,13	+/-	1,0	4,61	4,61
5	D29/90 + CELCEN	65:35	0,035	8,69	SIM	1,2	5,59	2,16
6	D29/90 + TPP	65:35	0,035	8,55	NAO	1,4	6,67	11,48
7	D30/90 + GOMA	65:35	0,050	8,24	NAO	1,6	5,30	3,63
8	D30/90 + GOMA + BL100	50:25:25	0,050	8,11	NAO	1,6	6,47	6,08
9	D29/90 + GOMA	65:35	0,050	8,40	NAO	1,6	6,87	8,53

obs.: CELCEN = celulose cenibra, GOMA = goma guar, BL100 = barrilha

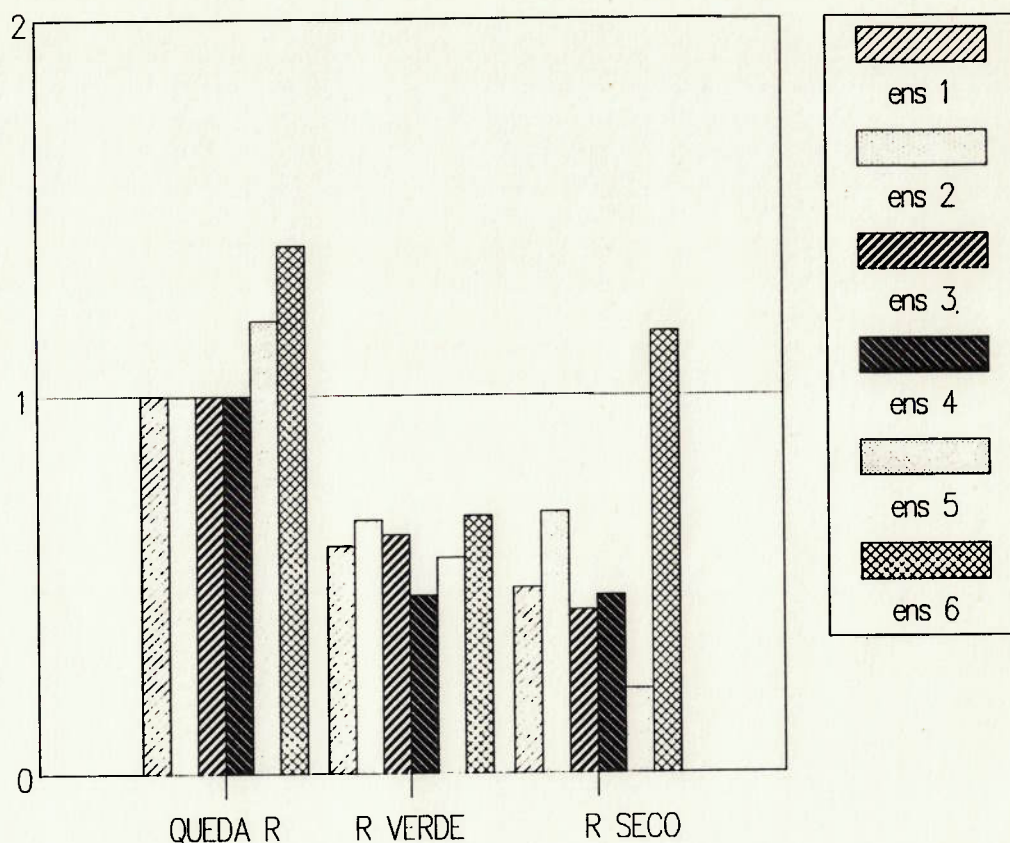


Fig. 6.3.3.1. - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM BAIXA  
ADIÇÃO DE AGLOMERANTES.

Observações:

1. Todos os ensaios foram executados com adições de mistura e reagentes de 0,035%.
2. A umidade final de todos os ensaios foi superior a 8%.
3. Observou-se deformação das pelotas nos ensaios 4 e 5 provavelmente devido a umidade final muito elevada.

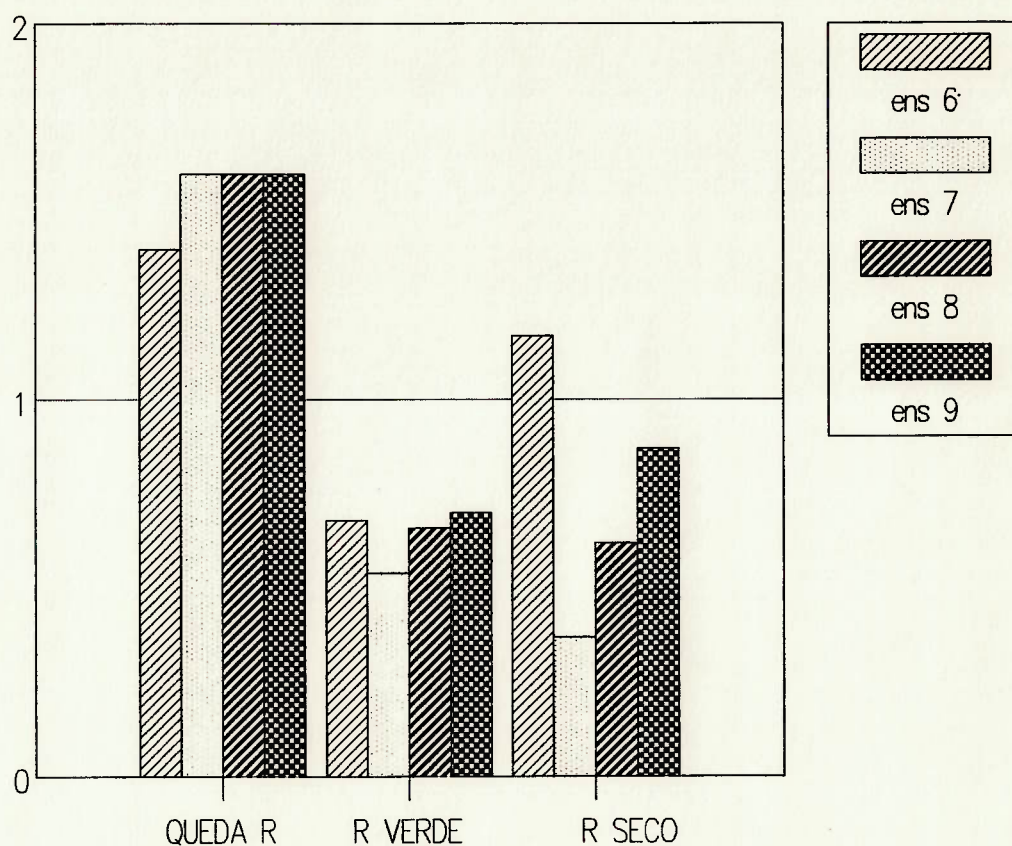


Fig. 6.3.3.2. - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM ADIÇÃO DE GOMA GUAR COM O MELHOR RESULTADO OBTIDO COM O CMC D29/90

**Observações:**

1. A mistura CMC + goma guar foi adicionada a 0,050% (ensaios 7, 8 e 9) e o CMC D29/90 a 0,035% (ensaio 6).
2. Não se observou deformação das pelotas.

6.3.3. - Discussão dos resultados dos ensaios de pelotização com adições menores de aglomerantes.

Observou-se que, nesta faixa de umidade, alguns ensaios apresentaram deformação (ensaios 4 e 5).

Os ensaios de números 1 a 6 foram realizados com adição de 0,035% e os ensaios 7 a 9, com adição de 0,050% de aglomerante. Esta diferença deveu-se a uma avaliação inicial de custos, que mostrava que a goma guar poderia permitir adições maiores com custos equivalentes.

A figura 6.3.3.1 mostra os resultados comparativos dos ensaios executados com adição de 0,035% de aglomerante. Pode-se ver que com adições tão baixas, as pelotas ficam muito frágeis, apresentando resistência mecânica muito baixa.

O melhor resultado obtido foi o ensaio 6, com o reagente D29/90 e TPP. Observou-se que adição de barrilha pode tanto melhorar os resultados em temperaturas elevadas, como também contribuir para evitar deformação, além de provocar uma redução do custo total de reagentes, tendo em vista ser o componente de custo mais baixo dos ensaiados.

O ensaio 4 não apresentou resultado tão bom, porém esta composição das duas variedades de CMC tinha uma relação de custo favorável e, por isto, foi escolhida para ensaios completos na etapa seguinte de ensaios.

A figura 6.3.3.2 mostra que mesmo com adições maiores da mistura de reagentes com goma guar, esta não apresentou resultados satisfatórios. De fato, mesmo com adições da ordem de 40% maiores que a de CMC e TPP, esta mistura apresentou resultados de resistência mecânica inferiores. Isto obviamente



não permite comparar os resultados da goma guar como aglomerante com o do CMC. Apenas permite concluir que a composição de CMC mais goma apresenta resultados piores do que o CMC isoladamente na resistência a verde e a quedas repetidas.

#### 6.3.4. - Ensaio complementares.

Verificado o potencial das referidas misturas, foram selecionadas, com base nas etapas anteriores, duas composições e realizados seis ensaios com estas. Optou-se por realizar três ensaios completos com cada uma delas em três adições diferentes, permitindo quantificar melhor o efeito da quantidade, condição básica para a economicidade do reagente.

A ordem de execução dos ensaios foi sorteada para evitar a ocorrência de erro sistemático.

Conforme observado anteriormente, os resultados apresentaram melhora com adições maiores. Porém, os custos também aumentam e, assim nesta terceira etapa, tentou-se um estudo de otimização.

Estabeleceu-se que a primeira série seria executada com os reagentes CMC D29/90, TPP e barrilha na proporção de 50:25:25%, respectivamente. Para a segunda série foram ensaiados os reagentes CMC D29/90, CMC D30/90, TPP e barrilha na proporção de 25:25:20:30%, respectivamente. Adotou-se ainda como adições: 0,035, 0,050 e 0,065% para a primeira série e 0,040, 0,060 e 0,080% para a segunda, em função dos custos mais baixos que a segunda mistura apresentava, possibilitando adições maiores.

Foram realizados os ensaios mostrados na tabela 6.3.4.1. Estes foram lançados nas figuras 6.3.4.1. a 6.3.4.3.

A umidade inicial foi mantida constante em 11%, o que é um valor elevado. As pelotas obtidas foram ensaiadas quanto à deformação, além da rotina de ensaios já descrita.

### 6.3.5. - Discussão dos resultados dos ensaios complementares.

Observa-se que a umidade final variou bastante, em função do processo e das condições de temperatura e umidade do ar no momento da pelotização. A umidade é fator importantíssimo sobre a deformação e, por isso os ensaios cuja umidade final foi muito elevada apresentaram deformação.

Os ensaios 5 e 6 apresentaram umidade final de, respectivamente, 8,6% e 9,4% base seca, observando-se alguma deformação nas pelotas no ensaio 6.

A umidade somente, no entanto, não é fator decisivo: o ensaio 3 apresentou umidade final elevada e não se observou deformação, sugerindo que o reagente controlou este efeito.

Observa-se que adições maiores tendem a apresentar resistência maior, especialmente na resistência a verde, a seco e nas temperaturas mais baixas do ensaio de choque térmico. Observa-se também que para qualquer das duas composições, na medição da resistência à compressão das pelotas submetidas a choque térmico em temperaturas superiores a 300 C, o ganho de resistência com adições maiores cresce com taxas muito menores, sugerindo que esta resistência tende a se estabilizar em uma determinada adição.

Assim, a figura 6.3.4.1. mostra a evolução da resistência mecânica das pelotas nos diversos ensaios. Pode-se observar que a adição de 0,035% da mistura apresenta resistência à compressão a verde e a seco muito baixas, inferiores a 1 Kgf/pelota. Com adições de 0,050%, esta resistência cresce significativamente, tendo-se observado que a adição de 0,065%, aumenta ainda mais a resistência. Observa-se, no entanto, que entre a adição de 0,050

e 0,065%, nas pelotas submetidas a temperaturas maiores que 300 C, o aumento de resistência foi pequeno.

Na figura 6.3.4.2. observa-se tendência semelhante, porém para adição de 0,080% da mistura das duas variedades de CMC, que a resistência das pelotas submetidas ao choque térmico em temperaturas superiores a 300 C, estabiliza-se e mesmo decresce. Esta tendência sugere que a resistência não cresce indefinidamente com a adição, mas sim que existe um valor ótimo.

Na figura 6.3.4.3., foram plotados os resultados obtidos com os dois reagentes. Pode-se ver que, mesmo com adições menores da combinação do CMC D29/90, os resultados são superiores em praticamente toda a faixa.

A composição da mistura de CMC, TPP e barrilha adotada (50:25:25%) foi escolhida para tentar aliar o melhor resultado de resistência a verde e em baixas temperaturas observado nos ensaio anteriores, com a melhor resistência em altas temperaturas e no que tange a deformação. Esta composição provavelmente pode ser ainda melhorada.

Nas temperaturas superiores a 400 C há um decréscimo na resistência das pelotas com qualquer das composições com reagentes orgânicos ensaiados.

Finalmente, pode-se destacar que a constante troca de informações com a Ultraquímica e desta com a CVRD, possibilitou o início dos trabalhos pela CVRD, que observou bons resultados em laboratório com a mistura proposta, devendo executar ensaios contínuos brevemente.

Tabela 6.3.4.1.1. - RESULTADOS DOS ENSAIOS COMPLEMENTARES DE PELOTIZAÇÃO COM BAIXA ADIÇÃO DE AGLOMERANTES.

NUM	REAG USADOS; (PROP PERC); TEOR REAG EM MASSA	.UNIDADE.QUED RE. (CB SECA. (45 cm).	RES A VERDE	RES SECA	DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO														
					.N/PEL	Kgf/PEL	.N/PEL	Kgf/PEL	.N/PEL	Kgf/PEL	.N/PEL	Kgf/PEL							
26	D29/90 + REAGENTE A + BL100 (50:25:25); AD: 0,035%	7,87	1,0	7,85	0,80	7,55	0,77	7,59	0,77	6,34	0,65	4,91	0,50	3,01	0,31	3,27	0,33	2,75	0,28
27	D29/90 + REAGENTE A + BL100 (50:25:25); AD: 0,050%	7,68	1,0	10,40	1,06	16,68	1,70	18,31	1,87	13,54	1,38	10,79	1,10	7,98	0,81	7,19	0,73	7,06	0,72
28	D29/90 + REAGENTE A + BL100 (50:25:25); AD: 0,065%	8,72	2,0	11,67	1,19	43,65	4,45	43,82	4,47	30,41	3,10	16,15	1,65	8,37	0,85	7,98	0,81	7,19	0,73
29	D29/90 + D32/90 + REAGENTE A + BL100 (25:25:20:30); AD: 0,040%	7,53	1,6	8,53	0,87	10,01	1,02	9,16	0,93	7,72	0,79	6,55	0,67	3,53	0,36	3,92	0,40	3,92	0,40
30	D29/90 + D32/90 + REAGENTE A + BL100 (25:25:20:30); AD: 0,060%	8,55	1,4	9,81	1,00	21,09	2,15	19,16	1,95	13,80	1,41	10,20	1,04	5,10	0,52	6,41	0,65	5,56	0,57
31	D29/90 + D32/90 + REAGENTE A + BL100 (25:25:20:30); AD: 0,080%	9,39	2,4	10,40	1,06	30,41	3,10	28,45	2,90	25,83	2,63	11,05	1,13	4,91	0,50	5,43	0,55	4,97	0,51

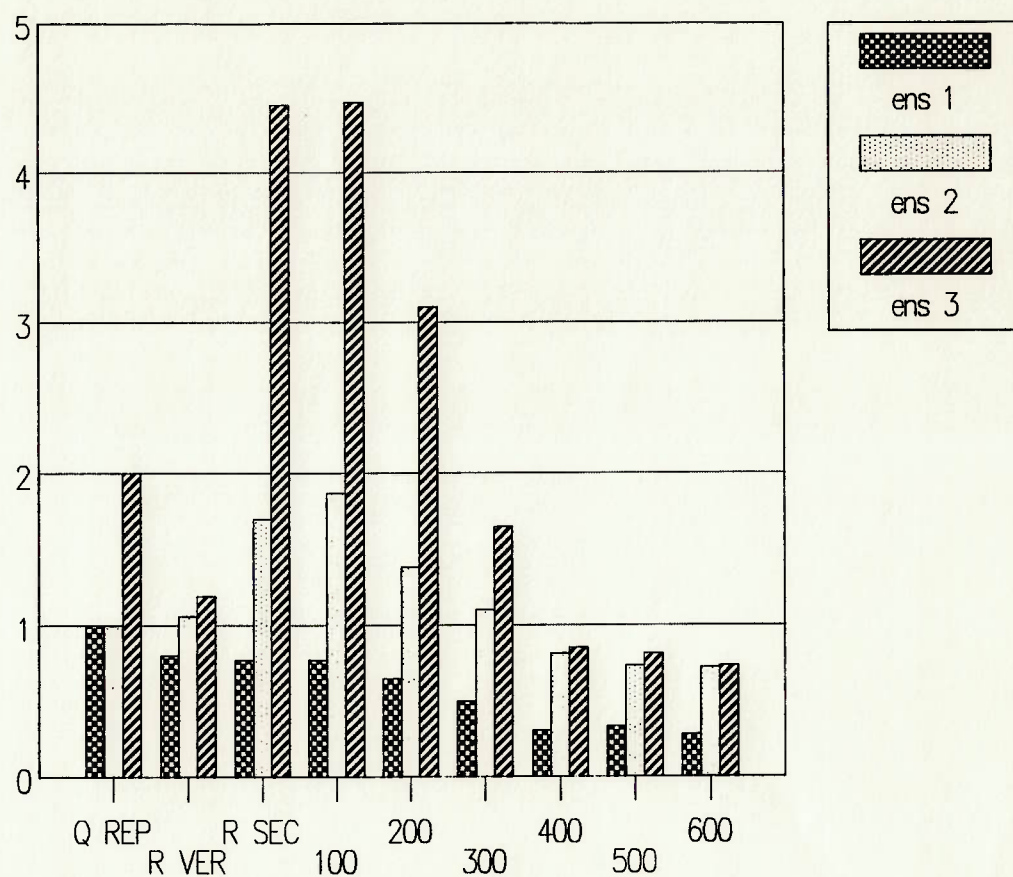


Fig. 6.3.4.1. - RESULTADOS OBTIDOS COM ADIÇÃO DE CMC D29/90, TPP E BARRILHA, EM DIFERENTES ADIÇÕES.

Observação:

1) Proporção de CMC:TPP:BARRILHA: 50:25:25%.

2) Adição da mistura:

ens. 1: 0,035%

ens. 2: 0,050%

ens. 3: 0,065%

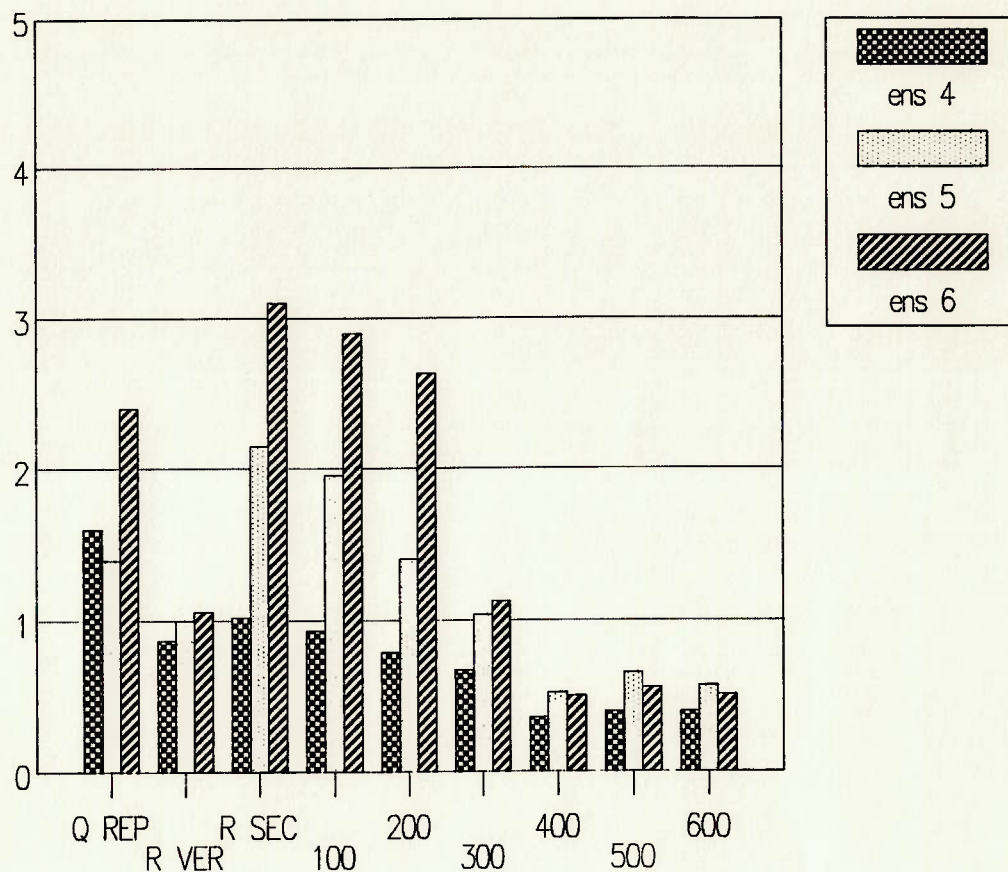


Fig. 6.3.4.2. - RESULTADOS OBTIDOS COM ADIÇÃO DOS DOIS TIPOS DE CMC (D29/90 E D30/90), TPP E BARRILHA, EM DIFERENTES ADIÇÕES.

**Observação:**

1) Proporção: D29/90:D30/90:TPP:BARRILHA: 25:25:25:25%.

2) Adição da mistura:

ens. 4: 0,040%

ens. 5: 0,060%

ens. 6: 0,080%

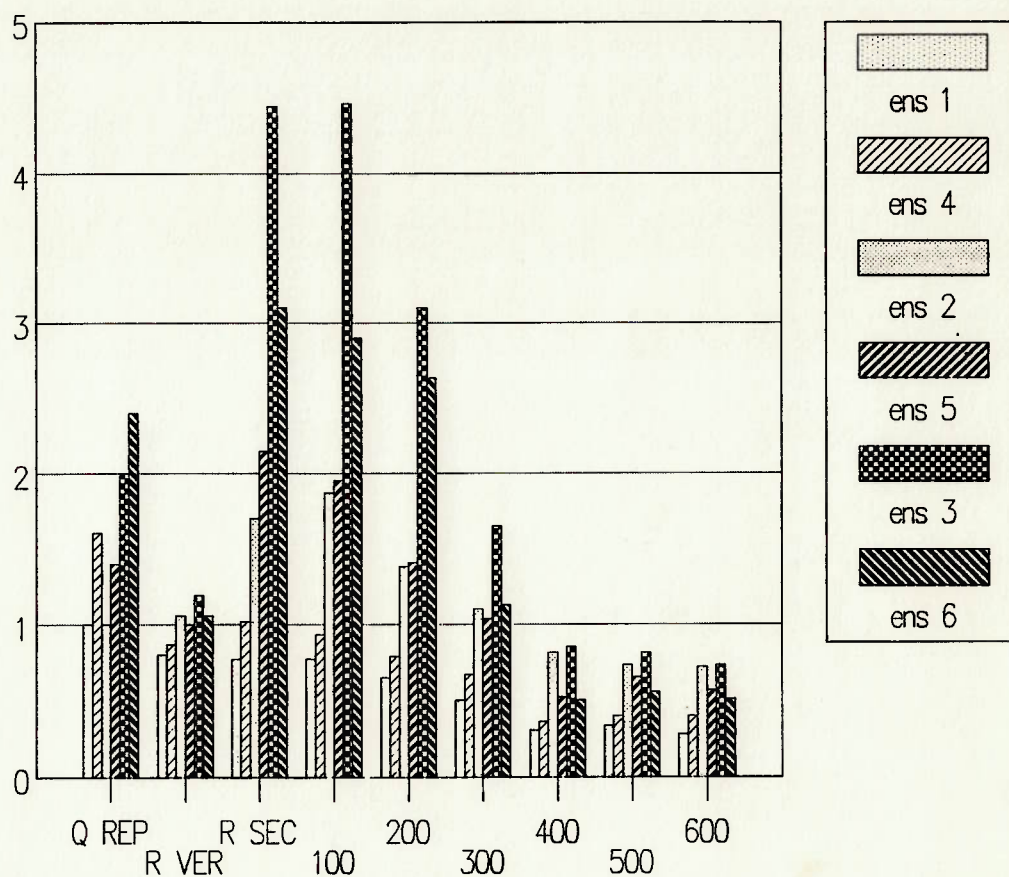


Fig. 6.3.4.3. - RESULTADOS COMPARATIVOS DAS DUAS MISTURAS.

Observação:

CMC:TPP:BARRILHA  
(50:25:25%)

ens. 1: 0,035%  
ens. 2: 0,050%  
ens. 3: 0,065%

D29/90:D30/90:TPP:BARRILHA  
(25:25:25:25%)

ens. 4: 0,040%  
ens. 5: 0,060%  
ens. 6: 0,080%



## 7. CONCLUSÕES.

Os diversos ensaios executados permitiram concluir que:

1. A carboxi-metil-celulose (CMC), apresenta boas probabilidades de utilização como aglomerante para pelotização. Apresenta, variações significativas de desempenho conforme a variedade ensaiada, sugerindo que poderia ser desenvolvido um importante trabalho de otimização quanto à sua estrutura.

2. As diversas variedades de CMC ensaiadas apresentaram grande dificuldade para dissolverem-se em água, característica esta que pode e precisa ser modificada. Deve-se salientar que o reagente tal qual ensaiado poderá apresentar problemas na prática industrial pois, se a sua dissolução for muito lenta, haverá um grande custo associado à sua dispersão. Por outro lado, a utilização de misturadores com hélices cisalhantes poderá acarretar danos à cadeia do polímero, com deterioração do reagente e conseqüente perda de capacidade de aglomeração.

3. A utilização do CMC isoladamente permite obter bons resultados nos ensaios de resistência a verde, quedas repetidas e resistência a seco, podendo inclusive superar os valores obtidos com a bentonita com adições da ordem de 0,050% ou menores, ou seja de 10 a 12 vezes menores.

4. A variedade de CMC de maior viscosidade apresentou os melhores resultados.

5. A utilização do CMC isoladamente mostrou-se inadequada porque este perde acentuadamente resistência nas temperaturas mais elevadas nos ensaios de choque térmico. Pode-se minimizar este problema através da adição de reagentes que, como o tripolifosfato de sódio (TPP) aumentem a resistência a temperaturas elevadas.

6. Observa-se que a adição de TPP contribui para o aumento da resistência residual das pelotas submetidas a choque térmico em temperaturas elevadas (acima de 300 C).

7. Observa-se queda na resistência a verde e a seco quando a adição do TPP é muito elevada.

8. Adições proporcionalmente muito elevadas de TPP, reduziram a resistência também em temperaturas elevadas, permitindo concluir que existe um ponto de máxima resistência em relação à mistura CMC/TPP. Esta máxima resistência deverá ser obtida em proporções entre 35:65% e 65:35% de CMC/TPP.

9. Das três variedades de CMC ensaiadas com maior ênfase, a que apresentou melhor resultado foi o D29/90, em seguida o D32/90 e finalmente o D30/90. Com o CMC D31/90 não foram executados ensaios suficientes para permitir comparação.

10. Os ensaios executados comparando com o padrão bentonita permitiram concluir que a mistura CMC e TPP apresenta maior resistência em temperaturas baixas (ensaios de choque térmico até 300 C), com adições da ordem de 0,050 a 0,100%. Com adições menores observou-se resistência muito baixa.

11. Adições da ordem de 0,12% da mistura D29/90 e TPP na proporção 50:50 a 65:35%, respectivamente, permitem no ensaio de choque térmico resultados superiores aos da bentonita até 300 C.

12. Em nenhuma condição obteve-se resistência com a mistura CMC/TPP superior à bentonita nos ensaios de choque térmico acima de 400 C, mesmo com adições das diversas misturas da ordem de 0,20%.

13. Nos ensaios iniciais trabalhou-se com umidade baixa e portanto não se constatou deformação das pelotas.

14. A deformação pode ser constatada em alguns ensaios. Abaixo de 8,0% de umidade final não se observou deformação.

15. A resistência a verde e a quedas repetidas é grandemente influenciada pela umidade. Estes resultados apresentam variações difíceis de quantificar, pela dificuldade de controle da umidade final.

16. A adição de barrilha aparentemente reduziu o problema da deformação. A quantidade ótima não foi definida. Observa-se, no entanto, que sua adição não prejudica a resistência mecânica obtida. Note-se ainda que a barrilha é um reagente de baixo custo, o que contribui positivamente para a redução do custo final dos reagentes.

Os reagentes ensaiados demonstraram boas possibilidades de uso, sobretudo a mistura CMC, TPP e barrilha.

As adições entre 0,035 e 0,050%, mostraram resistência

adequada. O problema de deformação das pelotas não foi observado nos ensaios executados. Observou-se que a deformação está intrinsecamente ligada à umidade e a granulometria do material. Concentrados de minério de ferro mais finos admitem umidade maiores, devido à sua maior área específica.

Deve-se ressaltar que todos os ensaios foram executados em condições descontínuas e, portanto, conclusões mais precisas somente poderão ser obtidas após ensaios em escala industrial.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os diversos ensaios executados, permitiram definir a possibilidade do uso do CMC para a pelotização, porém deverão ser iniciados ensaios sistemáticos para permitir a quantificação de uma série de parâmetros e para isso sugere-se que:

1. ensaios de definição das melhores proporções, especialmente em relação ao CMC, TPP e barrilha;
2. ensaios para definição da melhor adição da mistura;
3. ensaios complementares de deformação, tentando definir em qual umidade esta efetivamente ocorre para cada composição;
4. a mistura de CMC, melaço e TPP deverá ser retomada em ensaios futuros, pois apresentou resultados interessantes, sobretudo pelo preço mais baixo da cal e do melaço em relação ao CMC;
5. para a mistura anterior, deve ser estudada a conveniência ou não da adição de barrilha;
6. outros sais inorgânicos poderão ser ensaiados em conjunto, ou não, com o TPP para tentar melhorar o desempenho da mistura e reduzir os custos, como por exemplo o carbonato de cálcio (calcário) e de magnésio, outros tipos de polifosfatos, entre outros;
7. tentar melhorar a solubilidade do CMC, inclusive para prevenir a utilização de equipamentos de dissolução inadequado que poderiam deteriorar o reagente e prejudicar seu desempenho;

8. execução de ensaios contínuos para verificar os resultados que podem ser obtidos industrialmente.

10. ensaio de outras variedades de CMC, que possuam maior resistência à temperatura e/ou solubilidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. DORR, J. V. The iron ores of central Minas Gerais, Brazil. Engenharia, Mineração e Metalurgia, v. 16, n. 92, p. 95-100, jul./ago. 1951.
2. ARAÚJO, L. A. Siderurgia. São Paulo, F. T. D., 1967.
3. MARTINS, J. Métodos de aglomeração por pelotização e briquetagem. Mineração e Metalurgia, v. 50, n. 479, p. 18-9, ago./set. 1986.
4. BUNGE, F. H.; WAKEMAN, J. S. A pesquisa sobre pelotização de minério de ferro; sua correlação com usinas em operação Metalurgia. ABM, v. 24, n. 129, p. 619-33, ago. 1968.
5. SOUZA, R. P. Aparecimento, desenvolvimento e aperfeiçoamento da pelotização. /Apresentado ao 1. Simpósio de Beneficiamento e Tratamento dos Minérios, 1966/.
6. TIGERSCHIOLD, M.; ILMONI, P. A. Fundamentals factors influencing the strenght of green and burned pellets made from fine magnetite-ore concentrates. In: BLAST FURNACE, COKE OVEN AND RAW MATERIALS CONFERENCE, Cincinnati, 1950. Proceedings. New York, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1950. v. 9, p. 18-45.
7. GOLDSTICK, T. K. A survey of the literature pertinent to iron ore pelletizing. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGGLOMERATION, 1., Philadelphia, 1961. Agglomeration: proceedings. New York, Interscience, 1962. p. 1067-109.
8. ANDERSON, A. G. Briquetting ores. FR. n. 458,066. Mai 1913.
9. BRACKELSBURG, C. A. Method and apparatus for producing rolled bodies from powderous materials. US n. PI 1,921,114. August 1933.
10. BARRET, E. P. Shaft-furnace reduction by the glomerule method. Washington, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1934. ( U. S. Bureau of Mines. Report of Investigations, 3229).
11. DEAN, R. S. Treatment of ores. US n. PI 2,131,006. January 1936.
12. FIRTH, C. V. Agglomeration of fine iron ores. In: BLAST FURNACE, COKE OVEN AND RAW MATERIALS CONFERENCE, 1944. Proceedings. S. n. t. v. 4, p. 46.
13. GILCHRIST, J. D. Extraction metallurgy. 3 ed. Oxford, Pergamon, 1989. Pt. 5, p. 89-93: Pelletizing.

14. MEYER, K. J. E.; RAUSCH, H. Lurgi pelletizing process: combined updraft-downdraft technique. Journal of Metals v. 10, n. 2, p. 129-33, Feb. 1953.
15. SILVA NETO, P. P. et al. Pelotização - aspectos teóricos e práticos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 19., São Paulo, 1964. Anais. São Paulo, ABM, 1964. p. 631-64.
16. NEWITT, D. M.; CONWAY-JONES, J. M. A contribution to the theory and practice of granulation. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, v. 36, n. 6, p. 422-42, 1958.
17. RUMPF, H. The strenght of granules and agglomerates. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGGLOMERATION, 1., Philadelphia, 1961. Agglomeration: proceedings. New York, Interscience, 1962. p. 379-418.
18. ROORDA, H. J. et al. Organic binders for iron-ore agglomeration. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 11, Cagliari, 1975. Proceedings. Cagliari, Instituto di Arte Mineraria, 1975. p. 139-58.
19. BOHOMOLETZ, P. M. Industrialização dos finos de minério de ferro: pelotização; parte 1. Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 19, n. 78, p. 729-56, set. 1963.
20. BOHOMOLETZ, P. M. Pelotização de minérios de ferro. Boletim do Instituto Brasileiro de Siderurgia, v. 1, n. 7, p. 43-50, jul./ago. 1964.
21. SASTRY, K. V. S.; FUERSTENAU, D. W. Kinetic and process analysis of the agglomeration of particulate materials by green pelletization. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGGLOMERATION, 2., Atlanta, 1977. Agglomeration 77: proceedings. New York, AIME, 1977. p. 381-402.
22. GARCIA, L. F. S. Processos de pelotização. Metalurgia. ABM, v. 23, n. 120, p. 879-88, nov. 1967.
23. SILVA NETO, P. P. et al. Pelotização - aspectos teóricos e práticos. Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 20, n. 85, p. 631-59, nov. 1964.
24. MENDES, M. M. A. Notícias sobre o processo de pelotização de minério de ferro. Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 17, n. 66, p. 863-80, set. 1961.
25. BROSCH, C. D. Evolução recente do processo de pelotização de minérios de ferro; parte 2. Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 19, n. 78, p. 757-72, set. 1963.
26. INDUSTRIALIZAÇÃO dos finos de minério de ferro; parte 3/ discussão conjunta dos trabalhos da 1 e 2 partes/ Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 19, n. 78, p. 773-81, set. 1963.



27. D'ABREU, J. C. Fenomenologia e cinética da redução de pelotas e sinteres no intervalo 900-1350 C em condições isotérmicas e simuladas do alto-forno. São Paulo, 1984. 321 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
28. GREBE, K.; KEDDEINIS, H. Influence of chemical and mineralogical composition and production conditions on the properties of fired acid iron ore pellets. Stahl und Eisen v. 95, n. 8, p. 338-41, Apr. 1975.
29. HAAS, L. A.; NIGRO, J. C.; ZAHL, R. K. Utilization of simulated coal gases for reducing iron ore pellets. Washington, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1985. (U. S. Bureau of Mines. Report of Investigations, 8997).
30. BOHOLOMETZ, P. M. Industrialização dos finos de minério de ferro: pelotização. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 18, Belo Horizonte, 1963. Anais. São Paulo, ABM, 1963. p. 729-53.
31. BROSCH, C. D.; SOUZA, R. P.; FURUNA, J. K. Pelotização de minério de manganês. Metalurgia. ABM, v. 23, n. 118, p. 695-7, set. 1967.
32. TIGERSCHILD, M. Aspects on pelletizing of iron ore concentrates. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 117, pt. 1, p. 13-24, May 1954.
33. SOUZA, R. P.; MENDONÇA, C. F.; KATER, T. Production of acid iron ore pellet for direct reduction using an organic binder. Mining Engineering, v. 36, n.10, p. 1437-41, Oct. 1984.
34. ODENWALD, B. H. Aplicação na moagem de minério de ferro. Minérios: Extração e Processamento, v. 13, n. 148, p. 96-100, maio 1989.
35. LO RÉ, V. L. Areias de fundição aglomeradas por silicato de sódio e gás carbônico. Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 13, n. 47, p. 129-37, abr. 1957.
36. STEVENSON, C. L.; BERGSTROM, B. H. New tool to evaluate green pellets. Mining Engineering, v. 14, n. 4, p. 52-62, Apr. 1962.
37. RIDGION, J. M.; COHEN, E. The development of a pelletizing process for fine iron ores. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 177, p. 43-59, May 1954.
38. GOKSEL, M. A; OZTURK, S. Organic binders and their behavior in iron ore pellets during firing. In: BIENNIAL CONFERENCE OF THE INSTITUTE FOR BRIQUETTING AND AGGLOMERATION, 19., Baltimore, 1985. Proceedings. Erie, Institute for Briquetting and Agglomeration, 1985. v. 19, p. 253-74.

39. SOUZA, R. P. et al. Correlação temperatura de queima das pelotas versus inchamento, porosidade e resistência à compressão. In: SIMPÓSIO SOBRE RACIONALIZAÇÃO E SUBSTITUIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PARA A REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, Rio de Janeiro, 1981. Racionalização e substituição de combustíveis para a redução de minério de ferro. São Paulo, ABM, 1981. p. 281-98.
40. MOURÃO, M. B. Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. São Paulo 1988. 191 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
41. GEORGE, H. D.; BOARDMAN, E. B. IMS-Grangcold pelletizing system for steel mill waste material. Iron and Steel Engineer, v. 50, n. 11, p. 60-4, Nov. 1973.
42. NKK-CORAC process for continuous rapid curing of cold bonded pellets. Steel Times, v. 213, n. 1, p. 17-8, Jan. 1985.
43. GRACÍA CARCEDO, F.; MARTÍN MOYANO, R. Peletización en frío de concentrados de manetita españoles. Revista de Metalurgia.CENIN, v. 6, n. 3, p. 273-77, mayo/jun. 1970.
44. SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. São Paulo, Edgard Blücher, EDUSP, 1975. 2 v.
45. NASCIMENTO JR., R. C. Estudo experimental da pelotização de finos de minérios de manganês. São Paulo, 1983. 186 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
46. FREIRE JÚNIOR, J. P.; STEGMILLER, L. Determinação das características físicas e tecnológicas das hematitas e especificações para seu recebimento e uso. CVRD Revista, v. 4, n. 12, p. 15-22, jun. 1983.
47. SOUZA SANTOS, T. D. Estudo experimental sobre a produção de ferro-esponja em recipientes de ferro fundido com 26% Cr. Boletim da Associação Brasileira de Metais, vol. 13, n. 47, p. 129, 1959.
48. BROSCH, C. D. Argilas e bentonitas para fundição. Boletim da Associação Brasileira de Metais. v. 30, n. 9, p. 73-108, jan. 1953.
49. HAAS, L. A.; ALDINGER, J. A.; ZAHL, R. K. Effectiveness of organic binders for iron ore pelletization. Washington, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1989. (U.S. Bureau of Mines. Report of Investigations, 9230).
50. AVELAR, F. P.; DYBWAD, B. O.; AVELAR, W. P. Pelotização. In: CIODARO FILHO, A.; ANDRADE, J. O. C., coord. Preparação de carga para altos-fornos. s. l., Associação Brasileira de Metais, 1979. Cap. 5, p. 281-312.

51. ZANDONADI, A. R.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C. Montmorilonitas brasileiras como aglomerantes ou ligantes em areias de moldagem em fundição e na pelletização de minérios de ferro - uma revisão. Mineração e Metalurgia, v. 40, n. 383, p. 16-27, 1977.
52. BROSCH, C. D. et al. Estudos sobre pelletização de minérios de ferro feitos através do convênio CVRD-IPT. Metalurgia. ABM, v. 21, n. 86, p. 35-50, jan. 1965.
53. AGUIAR, F. A. L. Sistema de pelletização da Companhia Vale do Rio Doce, em Tubarão. Metalurgia ABM, v. 23, n. 110, p. 31-5, jan. 1967.
54. NIÑO, J. L.; MARTÍN, R.; GARCIA, F. Estudio preliminar sobre concentración e peletización de un mineral de hierro del suroeste de España (Zona de Cala). Revista de Metalurgia. CENIN, v. 4, n. 2, p. 170-81, mar./abr. 1968.
55. WENDLING, F.; CANO, J. A. M. Estudo termodinâmico das reações de dissolução de calcário e cal hidratada, visando a substituição da cal hidratada por calcário no processo de pelletização. In: SEMINÁRIO SOBRE AVALIAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS METALÚRGICAS E OPERAÇÃO DE ALTOS FORNOS, Vitória, 1980. Avaliação de matérias primas metalúrgicas e operação de altos fornos. São Paulo, ABM, 1980. p. 73-86.
56. JAEGER, F. Samarco (Brasil) iron ore concentrate pipeline and pelletizing installation now in operation. MPT: Metallurgical Plant and Technology, v. 2, n. 2 p. 73-4, 1979.
57. STIRLING, A. The pelletizing of northampton sand ironstone by vacuum extrusion. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 177, p. 25-42, May 1954.
58. GUPTA, R. et al. Additives to increase bentonite effectiveness in iron ore pelletizing. New York, AIME, 1978. (Soc. Min. Eng. AIME Preprint, n. 76-B-97).
59. STEEGHS, H. R. G.; KATER, T. Recent experience with organic binder for iron ore pelletizing. Skilling's Mining Review, v. 73, n. 50, p. 6-11, Dec. 1984.
60. NUÑES, C.; ROCA, A. Concentration of iron oxides by flotation from Gossam ore tailings. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 23, n. 4, p. 393-7, Oct./Dec. 1984.
61. TAMES BATIA, H.; CANDELAS RAMIREZ, J.; PEDROZA CONTRERAS, M. A. Contribución al estudio de concentrados y pellets de minerales de hierro mexicanos. Revista de Metalurgia. CENIN, v. 15, n. 3, p. 167-80, mayo/jun. 1979.

62. LAZCANO, N. A.; AGUAYO LIZARRAGA, L. Utilizacion de diferentes aditivos organicos en la produccion de pelets de mineral de hierro. In: SEMINARIO ILAFA-IVES, FUENTES METALICAS EN SIDERURGIA, Caracas, 1985. Fuentes metalicas en siderurgia: trabajos presentados. Santiago, Instituto Latinoamericano del Fierro y el Acero, 1985. p. E1-E16.
63. LYONS, R. G. et al. Evaluation of taconite pellets made with an organic binder. In: IRONMAKING CONFERENCE, 45; INTERNATIONAL IRON AND STEEL CONGRESS, 5, Washington, 1986. Ironmaking proceedings. Warrendate, Iron and Steel Society, 1986. v. 45, pt. 2, p. 31-6.
64. RANADE, M. G. et al. A blast furnace evaluation of iron ore pellets produced with an organic binder. In IRONMAKING CONFERENCE, 45; INTERNATIONAL IRON AND STEEL CONGRESS, 5, Washington, 1986. Ironmaking proceedings. Warrendate, Iron and Steel Society, 1986. v. 45, pt. 2, p. 37-47.
65. MENDONÇA, C. F. et al. Aglomerantes para pelotização de minérios de ferro. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, Cubatão, 1983. Redução de minério de ferro e matérias-primas 83. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1983. p. 129-50.
66. MOURÃO, J. M.; SOUZA, R. P. Pelotas CVRD para redução direta. CVRD Revista, v. 7, n. 26, p. 11-40, dez. 1986.
67. SHUSTERICH, F. L. Production of peridur pellets at Minorca. Skellings Mining Review, v. 74, n. 28, p. 6-10, July 1985.
68. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for water absorption of bentonite porous plate method; E946-83. Annual Book of ASTM Standards, v. 03.05, sec. 3, p. 894-6, 1984.
69. HAAS, L. A.; ALDINGER, J. A.; NIGRO, J. C. Utilization of papermill sludges as binders for iron ore concentrate. Washington, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1989. (U.S. Bureau of Mines. Report of Investigations, 9257).
70. HAAS, L. A. et al. Sampling, characterization and evaluation of midwest clays for iron ore pellet bonding. Washington, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1985. (U. S. Bureau of Mines. Report of Investigations, 9116).
71. VIEIRA, E. L. Estudo da briquetabilidade de Jacutinga visando a produção de ferro-esponja. Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 16, n. 59, p. 249-72, abr. 1960.
72. CAPPEL, F.; STRUVE, G. Progresos recientes en la sinterización y peletización de minerales de hierro. Revista de Metalurgia.CENIN, v. 6, n. 3, p. 262-73, mayo/jun. 1970.

73. SODIUM carboximethyl cellulose. In: YARSLEY, V. E. et al. Cellulosic plastics. London, The Plastics Institute, 1964. Cap. 4, pt. 4.6, p. 74-6.
74. BRANDT, L. Economic facts. In: ULLMANN'S encyclopedia of industrial chemistry. 5 ed. rev. Weinheim, VCH, 1986. v. A5, cap. 10, p. 486-7.
75. WAGNER, F. A. Polymer types. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F., eds. Encyclopedia of chemical technology. 2 ed. rev. New York, Interscience, 1968. v. 17, p. 389-401.
76. BRANDT, L. Cellulose ethers. In: ULMANN'S encyclopedia of industrial chemistry. 5. ed. Weinheim, VCH, 1986. v. A5, p. 477-80.
77. PERHAM, R. N. et. al. Enzymes. In: ULMANN'S encyclopedia of industrial chemistry. 5. ed. Weinheim, VCH, 1986. v. A9, p. 385-99.
78. SODIUM carboximethylcellulose. In: ENCYCLOPEDIA of polymer science and technology. New York, Interscience, 1965. v. 3, p. 520-36.
79. GLICKISMAN, M. Natural gums. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F., eds. Encyclopedia of chemical technology. 2 ed. rev. New York, Interscience, 1966. v. 10, p. 741-54.
80. RIES, H. B. Pelletizing in mix pelletizers and pelletizing discs. In: MASCHINENFABRIK GUSTAV EIRICH. Pelletizing methods and applications. Hardheim, M. G. Eirich, s. d. p. 1-8.
81. BARNABA, P. La qualité de l'aggloméré pour les hauts fourneaux modernes. Revue de Metallurgie. CIT, v. 79, n. 7, p. 571-91, juil. 1982.
82. FORMOSO, A. et al. Calidad de pelets siderúrgicos. Revista de Metalurgia.CENIN, v. 17, n. 2, p. 71-84, mayo/abr. 1981.
83. CARTER, N. B. et al. Major variable influencing hematite pellet properties. Ironmaking and Steelmaking, v. 10, n. 6, p. 243-52, 1983.
84. MEYERS, M. A.; MEYERS, P. P. Ensaios mecânicos de pelotas. Verificação da resistência à compressão. Metalurgia. ABM, v. 39, n. 305, p. 199-201, abr. 1983.
85. CHAVES, A. P. Flotação de carvão de Santa Catarina: região do alto metalúrgico. São Paulo, 1982. 142 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.