



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Tese de Doutorado



"Estudos fenomenológicos associados à aplicação de silicato de sódio em aglomeração a frio de finos de minério de ferro"



Autor: Flávio de Castro Dutra
Orientador: Prof. Anderson Dias

Setembro de 2015



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Flávio de Castro Dutra

"Estudos fenomenológicos associados à aplicação de silicato de sódio em aglomeração a frio de finos de minério de ferro"

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Anderson Dias

Ouro Preto, setembro de 2015.

D978e Dutra, Flávio de Castro.

Estudos fenomenológicos associados à aplicação de silicato de sódio em aglomeração a frio de finos de minério de ferro [manuscrito] / Flávio de Castro Dutra. - 2015.

118f.: il.: color; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Dias.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Beneficiamento de minério. 2. Resistência de materiais. 3. Silicatos. 4. Separação (Tecnologia). I. Dias, Anderson. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 622.341:661.683



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



“Estudos Fenomenológicos Associados à Aplicação de Silicato de Sódio em Aglomeração a Frio de Finos de Minério de Ferro”

Autor: Flávio de Castro Dutra

Tese defendida e aprovada, em 11 de setembro de 2015, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Anderson Dias (Doutor) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT

Psq. Valdirene Gonzaga de Resende (Doutora)
Vale S/A

Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro (Doutor)
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Geraldo Magela da Costa (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Cláudio Batista Vieira (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT

Dedico esta tese às mulheres da minha vida, adorada esposa Aline e querida filha Clara, pelo apoio, compreensão e motivação durante os estudos. Dedico também aos meus pais, Marília e Dutra (in memoriam), responsáveis pelos ensinamentos que me fizeram tornar um homem de caráter e com disciplina ao trabalho.

AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grato ao meu orientador, Professor Dr. Anderson Dias, pela excelente orientação, grandiosas ideias, valiosos ensinamentos e diretrizes.

Gostaria de agradecer ao professor Dr. Geraldo Magela da Costa, pelas constantes contribuições, incentivo e interesse nos estudos.

À amiga Dra. Valdirene Rezende, pela ajuda quase que diária na condução dos estudos e pelas contribuições sempre positivas.

Meus sinceros agradecimentos ao Hamilton Pimenta, grande incentivador desse estudo e por acreditar na pesquisa como parte fundamental do desenvolvimento de trabalhos de excelência.

Aos pesquisadores, técnicos e laboratoristas do Centro de Tecnologia de Ferrosos da Vale, pela dedicação, profissionalismo e qualidade na interpretação e execução dos ensaios.

À Vale, por permitir e incentivar o meu crescimento profissional e intelectual.

“Se a vida é feita de degraus, mais nada, por mais que nós embaixo nos achemos, sentimos, sempre, nos degraus da escada, uma esperança de que subiremos. Sem nunca estarmos como nós queremos, pois sempre estamos a subir na escada, ambicionando seu degrau supremo...”

(Américo Monteiro de Castro)

Sumário

Lista de figuras	viii
Lista de tabelas	xii
Lista de abreviaturas e símbolos	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xv
Capítulo 1: Introdução	01
Referências bibliográficas	04
Capítulo 2: Objetivos	06
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica	07
3.1 Principais métodos de aglomeração de finos de minérios de ferro	07
3.2 O uso de silicato de sódio líquido como aglomerante	09
3.3 Propriedades e estruturas dos silicatos de sódio solúveis	09
3.4 Mecanismos de secagem/cura do silicato de sódio	11
3.5 Formação e consolidação dos filmes poliméricos de silicato de sódio	13
3.6 Aplicações de nanomateriais em aglomeração a frio	14
Referências bibliográficas	17
Capítulo 4: Parte Experimental	23
4.1 Materiais	23
4.2 Preparação das amostras	24
4.3 Caracterização	25
4.3.1 Avaliação de resistência mecânica da minipelota	25
4.3.2 Avaliação de morfologia e mineralogia da minipelota	26
4.3.3 Avaliação de interações químicas/físicas entre constituintes da minipelota	27
4.3.4 Avaliação de propriedades físicas da minipelota	27
4.3.5 Avaliação de propriedades químicas da minipelota	28
4.3.6 Avaliação das propriedades da minipelota após intemperismo	28
4.3.7 Avaliação de desempenho da minipelota em sinterização piloto	29
4.3.8 Avaliação das propriedades físico-metalúrgicas do sínter com minipelotas	31

Capítulo 5: Mecanismos de secagem e cura do silicato de sódio	34
5.1 Efeitos da temperatura de secagem sobre a resistência mecânica da minipelota	34
5.2 Efeitos da atmosfera de secagem sobre a resistência mecânica da minipelota	35
5.3 Efeitos da temperatura de secagem sobre a macro/microestrutura da minipelota	40
5.4 Efeitos da temperatura e atmosfera gasosa sobre a solubilidade do filme	47
5.5 Modelos fenomenológicos da formação e cura do filme de silicato de sódio	48
5.6 Considerações	52
Referências bibliográficas	54
Capítulo 6: Desempenho da minipelota	55
6.1 Desempenhos da minipelota durante transporte e manuseio	55
6.2 Efeitos do intemperismo sobre as propriedades físicas da minipelota	61
6.3 Efeitos do intemperismo sobre a morfologia da fase ligante da minipelota	63
6.4 Desempenhos da minipelota no processo de sinterização piloto	65
6.5 Considerações	73
Referências bibliográficas	75
Capítulo 7: Nanocompósitos	76
7.1 Aplicações de nanomateriais para aumento de resistência mecânica da minipelota	76
7.2 Efeitos do tempo de repouso dos nanomateriais no silicato de sódio	78
7.3 Redução de silicato de sódio em minipelota com nanomateriais de carbono	82
7.4 Nanomateriais de carbono e suas interações com o silicato de sódio	83
7.5 Considerações	94
Referências bibliográficas	96
Capítulo 8: Conclusões e relevância dos resultados	98
Capítulo 9: Sugestões de trabalhos futuros	101
Publicações do autor relacionadas com o trabalho	102

Lista de figuras

Figura 5.1 - Efeito da temperatura de secagem sobre a resistência à compressão da minipelota após exposição à água durante 1 e 30 dias.....	34
Figura 5.2 - Efeito da vazão e tempo de exposição do CO ₂ sobre a resistência à compressão da minipelota secada a 250°C.....	37
Figura 5.3 - Efeito do momento de aplicação do CO ₂ sobre a resistência à compressão da minipelota secada a 250°C.....	38
Figura 5.4 - Efeito da temperatura e atmosfera de secagem sobre a resistência à compressão da minipelota com exposição à água durante 24 h e 30 dias.....	39
Figura 5.5 - Evolução da relação SiO ₂ /Na ₂ O nos filmes em função da temperatura e a sua relação com a resistência à compressão da minipelota.....	40
Figura 5.6 - Evolução da morfologia da fase ligante na minipelota durante secagem oxidante (ar) em função da temperatura.....	41
Figura 5.7 - Filamentos aciculares presentes nas amostras tratadas termicamente a 250°C em atmosfera de CO ₂	42
Figura 5.8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra antes (a) e após (b) imersão em água.....	42
Figura 5.9 - Difratomogramas de raios X das amostras com 20% de silicato de sódio e 10% de NaOH.....	43
Figura 5.10 - Curvas de DSC/TG das minipelotas com silicato de sódio e NaOH.....	44
Figura 5.11 - Espectros Raman da minipelota secada com ar atmosférico (250°C).....	45
Figura 5.12 - Espectros Raman das amostras de silicato de sódio puro e minipelota com NaOH, secadas a 250°C com 100% de CO ₂	46
Figura 5.13 - Solubilidade do sódio e sílica presente na minipelota secada com ar.....	47
Figura 5.14 - Solubilidade do sódio e sílica presente na minipelota secada com CO ₂	48
Figura 5.15 - Modelo fenomenológico de secagem e cura do silicato de sódio em minipelotas de minério de ferro.....	49

Figura 5.16 - Modelo fenomenológico da formação de filme de silicato de sódio em minipelotas de minério de ferro durante secagem com CO ₂ .	51
Figura 5.17 - Modelo fenomenológico da formação de filme de silicato de sódio em minipelotas de minério de ferro durante secagem sem CO ₂ .	51
Figura 6.1 - Resistência à compressão da minipelota seca e após imersão em água por 24 h.	56
Figura 6.2 - Geração de finos por abrasão e queda das minipelotas.	56
Figura 6.3 - Geração de finos por abrasão e queda das minipelotas e de <i>sinter feeds</i> .	57
Figura 6.4 - Resistência à compressão da minipelota seca produzida com <i>pellet feed</i> com diferentes superfícies específicas.	58
Figura 6.5 - Geração de finos por abrasão e queda das minipelotas com <i>pellet feed</i> de diferentes superfícies específicas.	58
Figura 6.6 - Densidade aparente da minipelota em função da superfície específica do <i>pellet feed</i> .	59
Figura 6.7 - Porosidade da minipelota em função da superfície específica do <i>pellet feed</i> .	59
Figura 6.8 - Evolução da microestrutura da minipelota em função da superfície específica do <i>pellet feed</i> : (a) <i>pellet feed</i> com 550 cm ² /g; (b) <i>pellet feed</i> com 800 cm ² /g; (c) <i>pellet feed</i> com 1200 cm ² /g e (d) <i>pellet feed</i> com 1600 cm ² /g.	60
Figura 6.9 - Resistência à compressão das minipelotas após ciclo de intemperismo e após imersão em água.	61
Figura 6.10 - Efeito sobre a resistência à abrasão e queda das minipelotas após ciclo de intemperismo.	62
Figura 6.11 - Filmes/pontes de silicato de sódio unindo os grãos minerais - antes do ciclo de intemperismo.	63
Figura 6.12 - Filmes/pontes de silicato de sódio unindo os grãos minerais - após ciclo de intemperismo.	63
Figura 6.13 - Indicadores de desempenho de processo e de qualidade do sinter produzido com minipelotas - mistura típica de uma siderúrgica nacional.	65

Figura 6.14 - Indicadores de desempenho de processo e de qualidade do sinter produzido com minipelotas - mistura típica de uma siderúrgica asiática.....	67
Figura 6.15 - (a) Mosaico de imagens mostrando o aspecto geral de minipelota. (b) Detalhe da Figura 6.15 - (a) evidenciando a presença de partículas de martita (M), goethita (GO), quartzo (Q), magnetita (MT) e hematita lamelar fina (HL).....	70
Figura 6.16 - (a) Mosaico de imagens mostrando o aspecto geral da minipelota. Destacam-se as bordas mais compactas e núcleo com semente de partícula grossa. (b) Detalhe da borda evidenciando a orientação das partículas monocristalinas lamelares do minério, partículas de goethita (cinza claro) e de quartzo (cinza escuro).....	70
Figuras 6.17 - Fotomosaico de fragmento do sinter com minipelotas.....	71
Figuras 6.18 - Detalhes de minipelota no sinter, com infiltração da fase líquida nos interstícios da hematita (indicado pelas setas).....	71
Figura 6.19 - (a) Fotomosaico de fragmento do sinter com minipelotas (setas). (b) Detalhe evidenciando o contraste da porosidade da minipelota e de um fragmento de hematita primária (HP). (c) detalhe da região de contato entre a minipelota e a matriz do sinter.....	72
Figura 6.20 - (a) Fotomosaico de fragmento do sinter com minipelotas (setas). (b) Detalhe do fragmento do sinter mostrando o contato entre duas minipelotas com a matriz do sinter rica em magnetita.....	72
Figura 7.1 - Ganhos de resistência à compressão da minipelota em função do tempo de repouso: silicatos de sódio + nanotubos de carbono.....	78
Figura 7.2 - Ganhos de resistência à compressão da minipelota em função do tempo de repouso: silicatos de sódio + grafita esfoliada.....	79
Figura 7.3 - Ganhos de resistência à compressão da minipelota em função do tempo de repouso: silicatos de sódio + nanotubos de carbono + grafita esfoliada.....	80
Figura 7.4 - Estrutura de interação entre os nanotubos de carbono e folha de grafeno.....	81
Figura 7.5 - Espectros Raman dos nanomateriais utilizados no estudo.....	83
Figura 7.6 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 2,15) + nanomateriais sem e com a aplicação de ultrassom.....	84
Figura 7.7 - Espectros Raman das minipelotas formadas com silicato de sódio e nanomateriais de carbono. Secagem a 150°C, 350°C e 550°C.....	85

Figura 7.8 - Espectros Raman das minipelotas formadas com silicato de sódio e nanomateriais de carbono. Tempo de repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio de 0 e 15 dias.....	86
Figura 7.9 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 2,15) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 0, 15 e 25 dias.....	87
Figura 7.10 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 3,57) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 0, 15 e 25 dias.....	87
Figura 7.11 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 1,8) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 0, 15 e 25 dias.....	88
Figura 7.12 - DSC/TG: silicato de sódio (R: 2,15).	89
Figura 7.13 - DSC/TG: nanomateriais de carbono.	89
Figura 7.14 - DSC/TG: silicato de sódio (R: 2,15) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 1, 15 e 25 dias.....	90
Figura 7.15 - Dispersão de nanopartículas de carbono em matriz de silicato de sódio em função do tempo de repouso.....	92
Figura 7.16 - Esquema da distribuição de nanopartículas de carbono e espécies presentes no gel de silicato de sódio no nanocompósito.....	93

Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Ciclo de intemperismo aplicado as minipelotas.	29
Tabela 5.1 - Fases cristalinas presentes nas amostras secadas em atmosferas e temperaturas diversas.	35
Tabela 6.1 - Qualidade química da minipelota com diferentes tipos de silicato de sódio.	55
Tabela 6.2 - Distribuição granulométrica da minipelota.	55
Tabela 6.3 - Teores de silício e sódio na minipelota - antes do intemperismo.	64
Tabela 6.4 - Teores de silício e sódio na minipelota - após intemperismo.	64
Tabela 7.1 - Resistência à compressão e ganho em resistência com relação à amostra referência: nanotubos de carbono.	76
Tabela 7.2 - Resistência à compressão e ganho em resistência com relação à amostra referência: grafita esfoliada.	77
Tabela 7.3 - Resistência à compressão de minipelotas reforçadas com nanomateriais de carbono em função da dosagem de silicato de sódio.	82

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI	Índice de abrasão
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEC	Consumo específico de combustível
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
I_D/I_G	Relação entre as intensidades da banda D e G nos espectros Raman
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standards</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
MWCNTs	<i>Multi-wall carbon nanotubes</i>
OES	<i>Optical Emission Spectrometry</i>
PPC	Perda por calcinação
R	Relação em peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$
RDI	<i>Reduction Disintegration Index</i>
TG	<i>Thermogravimetry</i>
TI	Índice de tamboramento
USPTO	<i>The United States Patent and trademark Office</i>
HPS	<i>Hybrid Pelletized Sinter</i>

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um novo produto para uso na sinterização, denominado minipelota, com diâmetro entre 3 e 8 mm, proveniente da aglomeração de finos de minério de ferro e silicato de sódio líquido, produzida através de pelotamento em discos e endurecida em temperaturas de 100 a 550°C. Investigou-se a influência da temperatura e da atmosfera de secagem sobre a resistência mecânica da minipelota e o uso de nanomateriais de carbono como alternativas tecnológicas capazes de maximizar as propriedades mecânicas da minipelota, através da formação de nanocompósitos de alto desempenho. A minipelota foi submetida à secagem em atmosferas constituídas de ar atmosférico e/ou CO₂. Durante o processo de secagem, observou-se a influência da temperatura e da atmosfera sobre a resistência à compressão da minipelota após exposição à água, assim como na morfologia do silicato de sódio, evidenciando uma dependência entre elas. Do ponto de vista microestrutural, observou-se o crescimento de filamentos aciculares de carbonato de sódio mono-hidratado sobre os filmes de silicato de sódio durante a secagem, em temperaturas entre 200°C e 300°C. Em atmosferas ricas em CO₂, observou-se uma formação mais intensa dos filamentos aciculares. Esses filamentos são solúveis em água, formam-se na presença de CO₂ e influenciam a qualidade final do filme de silicato de sódio formado após secagem. O uso de CO₂ durante a secagem do silicato de sódio mostrou-se eficiente para a redução do teor de sódio do filme de silicato (via formação de carbonato de sódio). A menor presença de íons sódio na estrutura do silicato contribuiu para a formação de filmes com maior grau de polimerização e menor solubilidade. O uso de nanomateriais de carbono associados ao silicato de sódio promoveu ganhos da ordem de 285% sobre a resistência a compressão da minipelota. A dispersão dos nanomateriais ao silicato de sódio via ultrassom, potencializada pelo tempo de repouso dos nanomateriais no silicato de sódio foi fundamental para promover a formação de nanocompósitos de alta resistência mecânica. Esse novo produto apresentou propriedades físicas, químicas e metalúrgicas adequadas para transporte e manuseio, além de excelente desempenho nas sinterizações de minério de ferro.

Palavras-chave: Aglomerado de minério de ferro; resistência mecânica; silicato de sódio; nanocompósitos.

Abstract

This work presents the development of a new product for use in sintering, called minipellets, with a diameter between 3 and 8 mm, from the agglomeration of iron ore fines and liquid sodium silicate, produced by balling discs and cured at temperatures ranging from 100 to 550°C. In this study the influence of the drying temperature and atmosphere on the mechanical strength of the minipellets, and the use of carbon nanomaterials as a technological solution to maximize the mechanical properties of minipellets by the formation of high-performance nanocomposite was investigated. The minipellets were submitted to drying/cure at temperatures between 100°C and 550°C and gaseous atmosphere consisting of air and/or carbon dioxide. During the drying/cure processes, it was observed a strong influence of both temperature and atmosphere on the compression strength after exposure to water, as well as on the morphology of the sodium silicate. The use of carbon dioxide atmosphere during drying proved to be effective to achieve an increase of the compression strength after exposure to water. However, from the microstructure point of view, the growth of acicular filaments of sodium carbonate monohydrate on sodium silicate films during drying was observed at temperatures between 200°C and 300°C. In CO₂-rich atmospheres, a more intense formation of acicular filaments was observed. These filaments formed in the presence of CO₂ are water-soluble, and influence the final quality of the sodium silicate film formed after drying. The use of CO₂ during sodium silicate drying proved to be effective in reducing the sodium content of the silicate film (via formation of sodium carbonate). The lower presence of sodium ions in the silicate structure contributes to the formation a film with a higher degree of polymerization and lower solubility. The use of carbon nanomaterials associated with sodium silicate promoted gains of about 285% over the compression strength of minipellets. The dispersion of nanomaterials in sodium silicate via ultrasound, boosted by the rest period of nanomaterials in the sodium silicate was essential to promote the formation of high strength nanocomposites. This new product has physical, chemical and metallurgical properties suitable for shipping and handling, and excellent performance in the sintering process.

Keywords: iron ore agglomerate; mechanical strength; sodium silicate; nanocomposite.

CAPÍTULO 1: APRESENTAÇÃO

Os minérios de ferro explotados atualmente no Quadrilátero Ferrífero são provenientes de itabiritos friáveis e/ou compactos. Devido ao fato dos itabiritos serem friáveis e/ou necessitarem de processos de cominuição para a liberação da ganga e concentração de minerais de ferro, os produtos desse processamento são compostos majoritariamente por partículas menores que 0,15 mm (*pellet feed*) e por partículas entre 0,15-6,3 mm (*sinter feed*). Os volumes de rejeitos finos e ultrafinos gerados nos processos de beneficiamento são apreciáveis e comumente considerados como um passivo ambiental, gerando dificuldades na obtenção de licenciamento ambiental dos novos projetos e construção de barragens de contenção de rejeitos. Iniciativas estão sendo tomadas com o intuito de obter processos tecnicamente e economicamente viáveis que contemplem a concentração do *pellet feed* presente nesses rejeitos. A expectativa de qualidade química desses novos produtos é promissora, sendo considerada como mais uma fonte de *pellet feed* pelo mercado. A recuperação do *pellet feed* presente nos rejeitos, associada à sua crescente geração com a implantação de novos projetos de beneficiamento de itabiritos friáveis e/ou compactos, contribuem para um desbalanceamento da oferta de *pellet feed* e *sinter feed* em um futuro breve nas minas do Quadrilátero Ferrífero.

O *pellet feed*, devido à sua distribuição granulométrica, necessita ser aglomerado para sua utilização nos altos-fornos. Tradicionalmente, o *pellet feed* é aglomerado pelo processo de pelletização dando origem à pelota com características químicas, físicas e metalúrgicas adequadas para uso direto nos altos-fornos. Entretanto, o aumento da produção de pelotas não pode ser considerado com uma solução adequada tendo vista a grande oferta de *pellet feed* em um futuro próximo, visto que sua demanda é restrita e os investimentos são altos e de longo prazo. O *pellet feed* também pode ser utilizado diretamente no processo de sinterização, sem ser previamente aglomerado, em até 30% na composição da mistura de minérios (o restante, é composto pelo *sinter feed*) sem grandes perdas na produtividade do processo. Entretanto, a elevação de sua participação, prejudica sensivelmente a permeabilidade da mistura a sinterizar e conseqüentemente a qualidade física e metalúrgica do sinter. Porém, a aglomeração do *pellet feed* de boa qualidade química em aglomerados com tamanhos próximos ao *sinter feed* para uso como matéria-prima na sinterização de minério de ferro, poderia ser uma importante alternativa para criar mercado para mais *pellet feeds* sem demanda, além de promover benefícios comerciais e estratégicos, tais como: regular o mercado, evitando concessão de descontos; corrigir *sinter feeds* mais baratos, sem qualidade química e física; permitir ação

sobre o *split* da mina (relação *sinter feed/pellet feed*) e permitir atender à demanda de *sinter feeds*, hoje sem suprimento.

Dentre as alternativas tecnológicas para a produção do aglomerado para uso como matéria-prima na sinterização, o processo de aglomeração a frio mostra-se interessante devido ao seu menor custo em comparação aos processos de aglomeração a quente (por exemplo, pelletização convencional). Nesse processo, o aglomerado adquire resistência mecânica através da secagem e consolidação do ligante em temperaturas relativamente baixas ou em temperatura ambiente. Diversas tecnologias de aglomeração a frio de minérios são conhecidas na literatura^[1-5]. Essas tecnologias são baseadas na aglomeração de finos de minérios utilizando como agente aglomerante os cimentos e argamassas, aglomerantes orgânicos e resíduos carbonatados^[6-9]. Em muitos processos, os finos utilizados precisam passar por uma etapa de moagem para que apresentem a granulometria adequada para a granulação, sendo que esta operação unitária demanda equipamentos e energia^[10]. Além disso, associados a esses aglomerantes, aditivos são adicionados para acelerar a secagem/cura dos aglomerados e melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos^[11]. Os aglomerados resultantes desses processos apresentam baixa resistência ao contato com água, alta geração de finos durante o transporte/manuseio e após exposição a altas temperaturas. Na maioria das vezes, o produto aglomerado apresenta contaminação por elementos deletérios (boro, alumínio, enxofre e potássio) à operação dos reatores metalúrgicos.

Considerando esses argumentos, uma tecnologia de produção de um aglomerado através do conceito de aglomeração a frio foi desenvolvida por Dutra e Pimenta^[12]. Uma patente foi depositada no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) sob o número PI12012011771-8. O aglomerado, denominado minipelotas (aglomerado esférico com diâmetro entre 3-8 mm), é produzido a partir da mistura de *pellet feed* com silicato de sódio. A minipelota e o seu processo de obtenção minimizam alguns problemas normalmente encontrados nos processos de aglomeração a frio, tais como: altas dosagens de aglomerantes, alto tempo para secagem/cura, baixa resistência ao contato com água, alta geração de finos por transporte/manuseio e após exposição a altas temperaturas. O processo de produção resume-se às etapas de mistura de *pellet feed* com silicato de sódio, pelletamento em discos e secagem. Entretanto, constatou-se que a secagem da minipelota em temperaturas inferiores a 550°C não confere ao silicato de sódio completa insolubilidade em água, promovendo uma fragilização de sua estrutura após exposição à água em longos períodos. Essa solubilidade em água do silicato de sódio poderá comprometer a qualidade física da minipelota durante transporte e manuseio até a sua utilização final, gerando finos indesejáveis. Sendo assim, o

entendimento dos fenômenos associados à secagem e cura do silicato de sódio e suas interações com as partículas de minério de ferro faz-se necessário para a busca de alternativas tecnológicas que permitam a redução da temperatura de secagem, sem comprometer a qualidade final do produto.

Melhorias na qualidade física e metalúrgica das minipelotas também podem ser obtidas através de adequações das matérias-primas. Um aumento da resistência mecânica da fase ligante (responsável pela união das partículas) seria capaz de aumentar a resistência mecânica da minipelota e conseqüentemente melhorar seu desempenho. Uma alternativa vislumbrada refere-se ao desenvolvimento de um nanocompósito de silicato de sódio e nanomateriais de carbono. A escolha dos nanomateriais de carbono, em relação a outros nanomateriais inorgânicos, está associada à ausência de elementos deletérios à siderurgia em sua composição, além da disponibilidade futura e custo de processamento. De acordo com Patel^[13], a previsão de disponibilidade de nanotubos de carbono em 2016 é da ordem de 13.000 t. Considerando uma produção de 3.000.000 t/ano de minipelotas, a demanda de nanotubos de carbono para este projeto seria em torno de 120 t/ano, ou seja, menos de 1% da oferta mundial. Nesse contexto, o desenvolvimento de nanocompósitos de silicato de sódio e nanotubos de carbono mostraram-se promissores e estudos foram conduzidos, considerando, além dos nanotubos de carbono, o uso da grafita esfoliada como fonte dos nanomateriais. Nessa fase, dispersão e tempo de repouso dos nanomateriais em diferentes tipos de silicatos de sódio foram investigados visando entender seus efeitos sobre as propriedades mecânicas da minipelota. O entendimento dos fenômenos relacionados às interações físicas e químicas entre os componentes do nanocompósito e os finos de minério de ferro faz-se de suma importância para consolidação do conhecimento e para permitir avanços no processo e na qualidade do produto.

Após o entendimento dos fenômenos relacionados às etapas de produção das minipelotas, alternativas tecnológicas vislumbradas podem ser aplicadas e a minipelota avaliada perante o seu comportamento durante o transporte e manuseio. A investigação do envelhecimento da minipelota se faz necessária, considerando que, após a produção, a mesma poderá ser transportada por longas distâncias e sobre condições climáticas distintas até a sua utilização, estando sujeita a possíveis modificações físicas e/ou químicas. Finalmente, a avaliação do desempenho das minipelotas no processo de sinterização piloto e análise microestrutural do sinter formado com participações desse novo produto tornam-se necessárias para a constatação da viabilidade técnica do produto durante a sua aplicação na siderurgia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUTTA, D.K.; BORDOLOI, D.; BORTHAKUR, P.C. Investigation on reduction of cement binder in cold bonded pelletization of iron ore fines. *International Journal of Mineral Processing*, v.49, p. 97-105, 1997.
- [2] DUTTA, D.K.; BORDOLOI, D.; GUPTA, S.; BORTHAKUR, P.C.; SRINIVASAN, T.M.; PATIL, J.B. Investigation on cold bonded pelletization of iron ore fines using Indian slag-cement. *International Journal of Mineral Processing*, v.34, p. 149-159, 1992.
- [3] AMARATUNGA, L.M. Cold-bond agglomeration of reactive pyrrhotite tailings for backfill using low cost binders: Gypsum β -hemihydrate and cement. *Minerals Engineering*, v.8, p. 455-465, 1995.
- [4] SINGH, V.; GHOSH, T.K.; RAMAMURTHY, Y.; TATHAVADKAR, V. Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines. *International Journal of Mineral Processing*, v.99, p. 84-86, 2011.
- [5] QIU, G.; JIANG, T.; HUANG, Z.; ZHU, D.; FAN, X. Characterization of preparing cold bonded pellets for direct reduction using an organic binder. *ISIJ International*, v.43, p. 20-25, 2003.
- [6] COLD BALL METALLURG CO LTD. Liu Hanqing. Self-reducing, cold bonded pellets. US 20030667883, 20 Mar. 2008.
- [7] NIPPON KOKAN KK (Japan). Yanaka Hideomi; Ohno Yotaro. Method for manufacturing cold bonded pellets. KR 930001949, 20 Mar. 1993.
- [8] PO HANG IRON & STEEL. Jae IK Choi; Sang HO Le. Method for coating cold bonded pellets using CDQ dust. KR 20010047692, 15 Jun. 2001.
- [9] SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD. Tatsuhiko Shigematsu; Minoru Ichidate; et al. Process for producing cold-bonded iron ore for use in a blast furnace. US 4846884, 11 Jul. 1989.

- [10] KURT, M. Pelletizing of iron ore. Germany: Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1980.
- [11] HER MAJESTY IN RIGHT OF CANADA. Jay Aota; Lucie Morin. Cold bonded iron particulate pellets. US 6676725 B2, 16 Apr. 2002, 13 Jan. 2004.
- [12] VALE S.A (Brasil). Hamilton Porto Pimenta; Flávio de Castro Dutra. Ore fine agglomerate to be used in sintering process and production process of ore fines agglomerate. Brasil patente BR n. PI 112012011771-8, 17 Nov. 2010.
- [13] PATEL, V. Global Carbon Nanotubes Market Outlook: Industry Beckons. Nanotech Insights, v.2, p. 31-35, 2011.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar os aspectos fenomenológicos associados à aplicação de silicatos de sódio em aglomeração a frio de finos de minério de ferro, visando à obtenção de um produto de alto desempenho para uso no processo de sinterização.

2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar as características ideais das matérias-primas utilizadas na composição da minipelota visando à melhoria de seu desempenho durante o transporte, manuseio e aplicação na sinterização;
- b) Avaliar os efeitos da temperatura e atmosfera gasosa de secagem na consolidação do silicato de sódio e seus impactos na resistência mecânica da minipelota;
- c) Avaliar o uso de nanomateriais de carbono como alternativa tecnológica capaz de maximizar as propriedades mecânicas da minipelota, através da formação de nanocompósitos de alta resistência mecânica;
- d) Avaliar o efeito da dispersão e tempo de repouso dos nanomateriais de carbono ao silicato de sódio em relação às propriedades mecânicas da minipelota;
- e) Avaliar o envelhecimento das minipelotas em condições climáticas distintas, visando à obtenção de um produto resistente ao intemperismo;
- f) Avaliar o desempenho das minipelotas no processo de sinterização piloto e sua contribuição na qualidade física e metalúrgica do sinter em comparação a *pellet feeds* e *sinter feeds*.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Principais métodos de aglomeração de finos de minérios de ferro

A necessidade de recuperar partículas finas oriundas dos processos de beneficiamento mineral foi responsável pelo desenvolvimento dos processos de aglomeração. Estes processos visam o aproveitamento comercial dessas partículas finas de minérios através de operações capazes de transformá-las em conjuntos coesos de partículas, por meio de mecanismos físicos e/ou químicos, conferindo-lhes forma e tamanho adequados ao seu uso na siderurgia. Minérios ou concentrados de granulação fina são aglomerados com o objetivo de evitar prejuízos à permeabilidade da carga e às condições de reação gás-sólido dos reatores metalúrgicos.

Os três principais processos de aglomeração de finos usados na indústria mínero-metalúrgica são: briquetagem (que dá origem ao briquete); sinterização (que dá origem ao sinter) e pelletização (que dá origem à pelota). O processo de briquetagem consiste na aglomeração de partículas finas por meio de compressão, com auxílio ou não de um ligante, permitindo a obtenção de um produto compactado, com forma, tamanho e parâmetros mecânicos adequados. A mistura entre partículas finas e o ligante é prensada a frio ou a quente, de modo a obter aglomerados chamados de briquetes, que devem apresentar resistência adequada para empilhamento, tratamento posterior (por exemplo: secagem e cura), transporte, manuseio e utilização em reatores metalúrgicos. O processo de briquetagem não é muito utilizado para aglomeração de finos de minério de ferro, pois não apresenta custos competitivos em escala industrial.

A sinterização é um método amplamente utilizado para aglomerar minérios de ferro de granulação fina, tipicamente abaixo de 6,3 mm e acima de 0,15 mm. Na sinterização, os finos de minérios de ferro, finos de retorno, fluxantes, aditivos e combustíveis sólidos são pesados, umedecidos e misturados. A mistura de sinterização é alimentada sobre uma grelha móvel com altura de camada de 0,3 a 1,0 m. A superfície da mistura sofre ignição e o ar quente é succionado através do leito por exaustores. Durante o processo, ocorrem reações de combustão, calcinação, formação de fase líquida, sinterizações de partículas e evaporação de água^[1]. No final do processo, a mistura sinterizada é processada mecanicamente para a obtenção do produto denominado sinter, com granulometria entre 5-25 mm. O sinter é um produto intermediário na siderurgia e é destinado à composição de cargas metálicas nos altos-fornos. Normalmente, as plantas de sinterização ficam localizadas próximas às unidades de

redução do minério de ferro, visto que o sinter não apresenta propriedades mecânicas capazes de suportar o transporte a longas distâncias sem se degradarem^[2].

Semelhante à sinterização, a pelotização é outro processo amplamente usado para aglomeração de finos de minério de ferro, tipicamente, para a fração menor que 0,15 mm. Entretanto, nesse caso, as plantas de pelotização são muitas vezes localizadas perto do local de mineração. No processo de pelotização, os finos de minério de ferro são cominuídos a uma faixa de tamanho de 75% a 95% inferior a 45 μm . Uma mistura é preparada através da adição de finos de combustíveis sólidos, aditivos, aglomerante, finos de minério de ferro e água. Essa mistura passa por um processo de granulação (pelotamento) em discos ou tambores, onde se obtêm as pelotas com diâmetro entre 8-18 mm, denominadas de pelotas verdes (cruas). Essas pelotas são então destinadas ao processo de endurecimento que ocorre em fornos apropriados, de atmosfera oxidante e temperaturas de até 1350°C. As três principais tecnologias empregadas são: (a) forno de cuba vertical (*shaft furnace*); (b) grelha móvel (*traveling grate*) e (c) grelha móvel com forno rotativo (*grate kiln*). No processo tipo *shaft furnace*, as reações de oxidação ocorrem em um leito estacionário de pelotas. No processo *traveling grate*, o leito estacionário de pelotas é transportado por meio de carros de grelha pelas zonas de secagem, pré-queima (oxidação), queima (sinterização) e resfriamento. No processo *grate kiln*, o leito estacionário de pelotas é transportado por meio de carros de grelha pelas zonas de secagem, pré-queima (oxidação) e depois as pelotas são transferidas para um forno rotativo para serem sinterizadas. O produto do processo de pelotização é denominado de pelota e apresenta características físicas, químicas e metalúrgicas adequadas para utilização nos reatores de redução. A pelota apresenta vantagens quando comparada ao sinter e aos minérios granulados (não aglomerados), destacando-se sua elevada resistência física, boa porosidade, uniformidade de tamanho e qualidade química^[3].

A aglomeração a frio pode ser definida como um processo de aglomeração de finos de minério onde o endurecimento do aglomerado não necessita de sinterização das partículas através de temperaturas elevadas e formação de fase líquida. Nesse processo, o produto aglomerado adquire resistência para transporte, manuseio e aplicação através da secagem e consolidação do ligante em temperaturas relativamente baixas ou em temperatura ambiente. Um aglomerante que pode ser utilizado em aglomeração de partículas finas de minérios é o silicato de sódio. As propriedades físicas e químicas desse material, associadas a sua grande disponibilidade no mercado e seu baixo custo, permitem torná-lo um aglomerante potencial para uso em processos de aglomeração a frio de finos de minério de ferro.

3.2 O uso de silicato de sódio líquido como aglomerante

Os silicatos de sódio são produzidos pela fusão do quartzo (95% de SiO_2) com carbonato de sódio pelo processo denominado “via forno” (1100-1200°C) ou pelo processo hidrotérmico (ataque direto com NaOH). No processo “via forno”, o produto resultante (vidro) é dissolvido em autoclaves, formando o silicato de sódio líquido, que é purificado através de filtração e tem sua viscosidade aumentada. No processo hidrotérmico, a areia é dissolvida pela soda cáustica (NaOH) em autoclaves. O parâmetro chave que determina as propriedades dos silicatos solúveis é a relação em peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (R), cuja faixa típica comercial está entre 1.6 a 3.5^[4,5]. Os silicatos de sódio líquidos são frequentemente utilizados na indústria como agentes aglomerantes de partículas finas minerais, permitindo a consolidação dessas partículas em aglomerados de tamanhos e formas diversas^[6,7].

A utilização de silicato de sódio como aglomerante para a fabricação de pelotas (endurecidas a altas temperaturas, maiores que 1300°C) tem sido investigada desde a década de 1970 e, desde então, várias patentes foram solicitadas. De modo geral, todos esses trabalhos incluem o uso do silicato de sódio como aditivo, associados à cal hidratada, bentonita e polímeros orgânicos, com a finalidade de melhorar a dispersão dos aglomerantes e as propriedades físicas dos aglomerados antes do processo de endurecimento nos fornos de pelletização^[8-10]. O desempenho do silicato de sódio como aglomerante de finos de minérios de ferro faz-se interessante devido ao fato do ânion silicato (SiO_4^{4-}) possuir uma forte carga negativa e desta forma poder ser adsorvido seletivamente sobre superfícies de minérios, mesmo a baixas concentrações. A intensidade das forças de atração e repulsão irá depender principalmente da concentração, R e pH do silicato de sódio^[11].

3.3 Propriedades e estruturas dos silicatos de sódio solúveis

A solução de silicato de sódio é um líquido coloidal, opalescente e newtoniano (viscosidade constante para diferentes taxas de cisalhamento e não varia com o tempo). A sua viscosidade aumenta acentuadamente quando as ligações de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ são neutralizadas, separadas por reações químicas ou quando os dois componentes (SiO_2 e Na_2O) tornam-se independentes um do outro. Por exemplo, se o componente SiO_2 for precipitado por polimerização sob a forma de ácido silícico (H_2SiO_4) a partir de uma diluição da solução de silicato de sódio, o outro componente, Na_2O , permanece em solução na água (Na^+ e OH^-). A solução de silicato de sódio é composta de água, de íons de sódio, íons de silicato e micelas de

íons negativos de sílica coloidal. O termo "micela coloidal" é utilizado para designar uma partícula coloidal (polimerizada, de elevado peso molecular) composta do seu núcleo e de moléculas e íons, que foram atraídos por ela^[12]. De acordo com Bergna^[13], as soluções de silicato de sódio podem conter quantidades variáveis de espécies monoméricas, micelas ou partículas de sílica coloidal. O tipo, tamanho dos íons, micelas ou partículas e sua distribuição dependem da relação em peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e da concentração de sólidos. Em soluções aquosas de concentração moderada de dissilicato, por exemplo, silicato de sódio de (R: 2,4), apenas os íons metassilicato e dissilicato simples estão presentes.

O silicato de sódio age como um aglomerante através da sua capacidade para formar uma ligação que consiste em um gel precipitado de silicato de sódio e ácidos silícicos. Essas substâncias ligam os grãos em matrizes contínuas tridimensionais conhecidas como aglomerados. Esse processo de formação de substâncias pastosas é conhecido como a formação de gel. O termo "gel" descreve uma substância coesiva que consiste em inúmeras partículas coloidais individuais^[14]. O mecanismo de adesão da unidade molecular SiO_2 é baseado no grupo de coordenação da unidade tetraédrica (SiO_4). Sua tendência inerente é de se unirem por complexa polimerização em cadeias e redes.

Uma vez que o tetraedro SiO_4 é feito de átomos de silício e oxigênio, ele deve adquirir quatro elétrons extras para cada átomo para ter um octeto de elétrons em sua camada de valência. Esses elétrons extras devem ser doados pelos átomos dos metais que estão presentes no silicato como cátions. Para calcular o número de elétrons adicionais, o qual determina a carga negativa do ânion, químicos assumem que o átomo de silício está ligado a cada átomo de oxigênio por uma ligação covalente. Deste modo, cada átomo de oxigênio está ligado a um átomo de silício, em seguida, aceita um eletro adicional para completar o octeto, e assim, a unidade tetraédrica como um todo transporta quatro cargas negativas e é escrita como $(\text{SiO}_4)^{-4}$. É possível que esses grupos tetraedros tornem-se ligados pelos seus vértices, isto é, por meio de dois grupos que partilham um átomo de oxigênio. Ocasionalmente, o silício e o oxigênio formam um grupo fechado como um radical de ácido comum, mas geralmente a estrutura é longa e estende-se continuamente durante um dado cristal, formando moléculas "gigantes".

Lebedev^[15] desenvolveu uma extensa base teórica para o estado natural do ânion oxigênio nas ligações químicas em estruturas de silicato, especialmente com respeito ao caráter covalente da ligação Si-O. Em seguida, ele projetou um sistema de classificação com símbolos derivado do esquema monovalente usado para o oxigênio, e o esquema bivalente

usado para o átomo de silício, para explicar o caráter parcialmente covalente e parcialmente iônico da ligação nos silicatos.

O processo de ligação dos tetraedros de óxido de silício pode ser continuado em cadeias longas, tal como são encontrados nos piroxênios e anfibólios. Nessas cadeias, os tetraedros são unidos em uma linha que se estende indefinidamente em ambas as direções. No cristal existem, portanto, estruturas de silício-oxigênio que se estendem em seu interior e são ligadas por íons positivos, por exemplo, silicato de sódio (Na_2SiO_3)^[16]. A continuidade desse processo de ligação dos tetraedros resulta na formação de folhas. Os tetraedros são unidos por vértices apenas, e nunca por arestas ou faces. Este fenômeno é compatível com a hibridização tetraédrica dos átomos de oxigênio. O ângulo de ligação Si-O-Si é de 109° . O íon de sódio Na^+ é demasiado grande para ocupar um buraco octaédrico, e, portanto, não pode haver um silicato (Na_2SiO_4). O silicato de sódio (Na_2SiO_3) é um metassilicato ortorrômbico, cuja estrutura foi investigada por Grund e Pizy^[17].

A maneira pela qual a polimerização do silicato de sódio líquido é ativada e a forma com que as cadeias da unidade tetraédrica (SiO_4) se arranjam representam as propriedades do aglomerante. A polimerização do silicato de sódio pode ser obtida por processos químicos e/ou físicos, dos quais serão abordados a seguir.

3.4 Mecanismos de secagem e cura do silicato de sódio

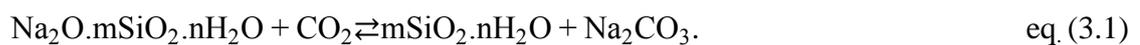
A cura por desidratação ocorre quando há calor suficiente para evaporar a água livre a partir da solução de silicato de sódio. Assim, a desidratação do silicato de sódio pode ser realizada utilizando a convecção do ar quente (energia térmica), exposição à energia de microondas, ou reação exotérmica resultante de compostos orgânicos ou inorgânicos. De acordo com Owusu^[12], durante a secagem, a água é transportada através da força capilar do interior do aglomerado para a superfície, a uma taxa igual à taxa de evaporação. A perda de água aumenta a taxa de polimerização e a de formação do gel, ocorrendo o processo de cura. A aderência do gel aumenta entre $100\text{-}300^\circ\text{C}$, quando toda a água livre foi evaporada, exceto a água quimicamente ligada (água de cristalização). Boer et al.^[18] observaram pequenas perdas de água quimicamente ligadas (OH) a temperaturas inferiores a 300°C e uma desidroxilação contínua acima de 380°C .

Quando soluções de silicato de sódio são espalhadas uniformemente em superfícies, há a formação de filmes uniformes e finos em determinadas condições de secagem^[19,20]. Durante a secagem os grupos hidroxilas (OH) são removidos promovendo a condensação dos grupos

silanol (Si-OH) em grupos siloxanos (Si-O-Si). Assim, a capacidade do gel para adsorver moléculas polares como a água é reduzida. Portanto, quanto mais os grupos hidroxilas (OH) são removidos a partir da sílica gel, mais o caráter hidrofílico torna-se hidrofóbico.

De acordo com Lucas et al.^[21], a temperatura de secagem do aglomerado é um parâmetro importante para a consolidação físico-química dos filmes de silicato, sendo que em temperaturas mais elevadas (acima de 150°C) é observada uma coesão mecânica mais reforçada entre os grãos minerais e o aglomerante.

A única diferença entre o processo de cura por CO₂ e o processo de desidratação direta é que os produtos finais formados com a adição de CO₂ são Na₂CO₃ e/ou NaHCO₃ e sílica gel, enquanto que o último processo resulta em um gel de silicato de sódio desidratado. À medida que o silicato de sódio reage com o CO₂, o sódio é consumido. A sílica gel resultante é responsável pelo aumento da resistência de ligação entre as partículas. De acordo com Kim et al.^[22], durante o processo de desidratação física, o silicato de sódio decompõe em carbonato de sódio e sílica hidratada, na presença de CO₂, conforme a equação (3.1):



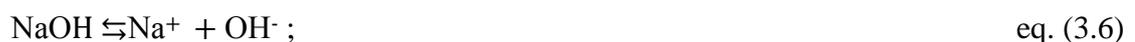
Como o silicato de sódio é utilizado no estado líquido, às reações podem ser melhores entendidas em termos de balanço iônico:



Os íons OH⁻ do silicato de sódio combinam com os íons H⁺ do ácido carbônico, conforme:



De acordo com Srinagesh^[23], podem ocorrer outras reações possíveis do silicato de sódio com o CO₂, simultaneamente a equação (3.1):



3.5 Formação e consolidação dos filmes poliméricos de silicato de sódio

Os silicatos de sódio são particularmente convenientes como ligantes devido à sua excepcional força de adesão e rápida transformação a um estado gel, causado por relativa pequena perda de água^[24,25]. A ação é determinada pela perda de água do sistema OH-Si-OH, favorecendo a formação de estruturas poliméricas, aumentando assim a viscosidade. A reação finaliza em um equilíbrio altamente rígido que não aceita a inclusão de OH após a sua consolidação. O silicato de sódio penetra nos poros da superfície de cada partícula ancorando-se e formando uma interface entre as superfícies^[26,27]. A penetração do silicato de sódio pode ser melhorada com o uso de tensoativos. Com a tensão superficial reduzida, o silicato de sódio pode penetrar através dos poros e se espalhar por uma área maior.

De acordo com Hongliang et al.^[28] o filme de ligação do silicato de sódio será formado sobre as partículas de minério melhorando a resistência do aglomerado à temperatura ambiente. No entanto, as quantidades de silicatos de sódio são relativamente pequenas, o que torna esse filme muito fino. Com o aumento da temperatura, o silicato de sódio condensa e a água é evaporada, promovendo a desidratação do filme de silicato de sódio e conseqüentemente seu endurecimento. As ligações Si-O-Si geradas entre as partículas de sílica gel após a reação de endurecimento tem o efeito de ponte de conexão (ponte de ligação de íons negativos). A ligação das partículas de sílica gel e partículas minerais torna a estrutura mais compacta, e assim, melhoram a resistência do aglomerado.

De acordo com Tognonvi et al.^[29], a presença de cátions Na^+ no silicato de sódio permite que a água (H_2O) e as hidroxilas (OH^-) tenham um acesso mais direto nas ligações Si-O-Si. A maior presença destes cátions no filme de silicato de sódio permite a hidratação mais rápida na presença de água para reconstituir a sua esfera de hidratação e, assim, aumentar a solubilidade do material.

O uso de silicatos de sódio com maior R poderia ser uma possibilidade nesse contexto; entretanto, R é diretamente proporcional à viscosidade do líquido, ou seja, silicatos de sódio com baixas concentrações de Na^+ apresentam alta viscosidade, o que impossibilita a sua homogeneização junto às partículas de minério de ferro. Alternativas de diluição em água para redução de viscosidade reduzem a capacidade de formação de gel e conseqüentemente a adesão entre as partículas do aglomerado^[13].

Desta forma, entende-se que o processo de secagem/cura do silicato de sódio é fundamental para obtenção de um filme polimérico capaz de promover a adesão entre as partículas e resistir aos esforços mecânicos e ações das intempéries sem perda significativa de

resistência. Entretanto, a otimização do processo de secagem/cura não é suficiente para aumentos significativos na resistência do filme de silicato de sódio, visto que há um limite técnico relacionado às suas propriedades após sua secagem/cura. Aumentos significativos na resistência do filme de silicato de sódio, necessariamente passam por mudanças em sua composição via adição de novos materiais capazes de modificar a sua estrutura.

O uso de materiais nanométricos em combinação com aglomerantes abre um enorme campo de possibilidades de aplicação nas rotas de aglomeração de finos de minério atuando como uma rede de compósitos que confere aos produtos aglomerados a frio elevada resistência física. Contudo, essa é uma área de pesquisa e desenvolvimento, até onde se conhece, inexplorada. Após uma vasta investigação na literatura, observou-se que existe um déficit em aplicações de nanomateriais em aglomeração de finos de minério, pelo menos até o presente momento.

3.6 Aplicações de nanomateriais em aglomeração a frio

A característica comum entre os diversos tipos de materiais nanoestruturados^[30,31] é a dimensão em escala nanométrica, ou seja, pelo menos uma de suas dimensões é menor que 100 nm, mais tipicamente abaixo de 50 nm. Em alguns casos, as propriedades físicas dos materiais nanométricos podem ser consideravelmente diferentes dos com macro escala da mesma substância^[32]. As propriedades dos materiais nanoestruturados dependem da distribuição do tamanho de grão, composição química de suas fases constituintes, presença de interfaces (mais especificamente fronteira de grãos, interfaces de fases ou superfície livre) e interação entre os constituintes.

A adição de materiais nanométricos em aglomerantes para aplicação na aglomeração a frio tem por finalidade potencializar as propriedades físicas dos aglomerados de minério de ferro e/ou permitir a redução do seu custo de produção através da redução do aglomerante e/ou redução da temperatura de secagem. Para um melhor desempenho do aglomerante é necessário que exista interação física entre o mesmo e o material nanométrico. Esse desempenho pode ser ainda mais expressivo se, além da interação física, o aglomerante e o material nanométrico apresentarem entre si interações químicas. A interação física entre os materiais é promovida por processos utilizando processador ultrassônico (em caso de aglomerante líquido) ou síntese do material nanométrico diretamente no aglomerante ou mistura mecânica (aglomerante sólido). No entanto, a mistura mecânica muitas vezes é ineficiente. Por outro lado, a interação química pode ser promovida pelo processo de

funcionalização. Nesse processo, é necessário criar grupos funcionais na superfície do material nanométrico e tais grupos devem possuir forte interação química com o aglomerante. Compósitos de silicato de boro contendo até 3% de nanotubos de carbono foram produzidos por processo de sol-gel^[33]. Observou-se que, após densificação, os compósitos de silicato de boro contendo nanotubos apresentaram ganhos consideráveis em dureza e resistência à compressão bem como condutividade térmica adequada.

Existem diversos trabalhos na literatura sobre a síntese de nanotubos de carbono diretamente sobre a superfície de minerais argilosos^[34-39]. Gournis et al.^[34] sintetizaram compósitos de nanotubos de carbono e montmorilonita através da decomposição catalítica de acetileno sobre partículas catalisadoras de ferro embebidas em uma matriz de montmorilonita. Os autores mencionam que esta é uma maneira efetiva de obter nanotubos de carbono dispersos de maneira homogênea na matriz de argila. Além disso, esses compósitos homogêneos são materiais potenciais para diversas aplicações tecnológicas. Nesse tipo de compósito a interação dos nanotubos de carbono com a matriz é potencializada devido ao fato dos nanotubos estarem distribuídos homogeneamente e também “aderidos” a superfície da matriz através das partículas catalíticas, as quais são metais de transição (ex.: Fe, Co, Ni, Mo). Bakandritsos et al.^[35] estudaram a síntese de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs, do inglês *multi-wall carbon nanotubes*) sobre a superfície de uma matriz argilosa expandida usando diversos tipos de catalisadores (Fe, Ni e Co). Os autores mencionam que os tipos de compósitos obtidos são uma classe de material interessante para potenciais aplicações no reforço mecânico de compósitos poliméricos.

Em se tratando de materiais alternativos aos nanotubos de carbono, as nanolâminas de grafita esfoliada destacam-se pelo menor custo. A grafita esfoliada é estudada em uma variedade de aplicações industriais com foco em resolver problemas ambientais como a remoção, recuperação e recirculação de óleo. Outra área de pesquisa interessante da grafita esfoliada é para a produção de nanocompósitos poliméricos com aplicações de engenharia como, por exemplo, a formação de compósitos multifuncionais^[40-50]. Isso ocorre pelo fato da grafita esfoliada possuir a combinação entre baixo custo e excelentes propriedades mecânicas e estruturais^[51,52]. A grafita natural é um mineral lamelar de várias camadas. Este mineral é composto por carbono. As camadas lamelares de grafita podem ser intercaladas (expandidas) usando álcalis, ácidos, sais, etc. e posteriormente esfoliadas em lâminas de tamanho nanométrico. Em altas temperaturas (entre 700°C e 1000°C), as lamelas se separam e os grãos da grafita se expandem formando a grafita expandida, como é conhecida. Subsequentemente, sob cisalhamento (processo de moinhos) ou por agitação ultrassônica obtém-se a grafita

expandida e esfoliada. Pesquisas na área de nanocompósitos poliméricos têm apontado a grafita expandida/esfoliada (daqui em diante referida somente como grafita esfoliada) como um substituinte economicamente viável aos nanotubos de carbono. A grafita esfoliada alia as propriedades térmicas e potencialidade de reforço mecânico dos nanotubos de carbono com o baixo custo em nanocompósitos poliméricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZANDI, M.; PACHECO, M.M.; FRAY, T.A.T. Biomass for iron ore sintering. *Minerals Engineering*, v.23, p.1139-1145, 2010.
- [2] KALLURAYA, A.S.; RAMACHANDRA, G.K.; SRINIVASAN, T.M. Iron ore pellets as feed to sponge iron plants. *Technology, Steelworld*, p. 17-18, 2006.
- [3] COSTA, R. V. P. Otimização da resistência à compressão das pelotas de minério de ferro para redução direta pela aplicação de projeto robusto. 113 páginas. Dissertação de mestrado, REDEMAT. Ouro Preto, 2008.
- [4] GAGGIANO, R; MORIAMÉ, P; BIESEMANS, M; DE GRAEVE, I; TERRY, H. Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and temperature on the mechanism of interaction of soluble sodium silicates with porous anodic alumina. *Surface & Coatings Technology*, v.206, p. 1269-1276, 2011.
- [5] NORDSTRÖM, J; SUNDBLOM, A; JENSEN, G.V; PEDERSEN, J.S; PALMQVIST, A; MATIC, A. Silica/alkali ratio dependence of the microscopic structure of sodium silicate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.397, p. 9-17, 2013.
- [6] SZANDA, I.I.; BALINSKI, A. New generation of ecological silicate binders. *Procedia Engineering*, v.10, p. 887-893, 2011.
- [7] INEOS SÍLICA LIMITED. Jennifer Emma Nicholls; David Peter Carter; Robert Macdonnell Hunter; Mfanafuthi Shadrack Nkutha. Silicate binders including calcium bearing curing agent. Au-A-2002228192, 28 Aug. 2002
- [8] KOBE STEEL, LTD (Japan). Koichi Morioka; Jyunpei Kiguchi. Production of iron ore pellets. US6241808 B1, 30 Ago. 1999, 5 Jun. 2001.
- [9] KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (JAPAN). Kouichi Morioka; Toshihide Matsumura; Jyunpei Kiguchi. Process for producing sintered ore and the sintered ore. US6682583 B1, 27 Jan. 2004.

- [10] AKZO NOBEL N.V (Brasil). James J. Schmitt; Ronald G. Smeink. Processo para produção de aglomerados de minério de ferro com uso de silicato de sódio contendo aglutinante. PI 0417529-8, 13 Mar. 2007.
- [11] SILVA, J.P.F. Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- [12] OWUSU, Y.A. Physical-chemistry study of sodium silicate as a foundry sand binder. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.18, p. 57-91, 1982.
- [13] BERGNA, H.E.; ROBERTS, W.O. Colloidal silica: fundamentals and applications. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
- [14] KOUASSI, S.S.; TOGNONVI, M.T.; SORO, J.; ROSSIGNOL, S. Consolidation mechanism of materials obtained from sodium silicate solution and silica-based aggregates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.357, p. 3013-3021, 2011.
- [15] LEBEDEV, V.L. Natural state of oxygen anion in chemical bonding in silicate structures. *Vestnik, Leningrad University*, v.4, p. 17-30, 1948.
- [16] KAHLENBERG, V. Structural chemistry of anhydrous sodium silicates - A Review. *Chimia*, v.64, p. 716-722, 2010.
- [17] GRUND, A.; PIZY, M. Crystal structure of anhydrous sodium metasilicate, Na_2SiO_3 . *Acta Crystallographica*, v.5, p. 837-840, 1952.
- [18] DE BOER, J.H.; HERMANS, M.E.A.; VLEESKEN, M. Chemisorption and physical adsorption of water on SiO_2 surface. *Konink Ned. Akad. Proc.*, v.60, p. 45-49, 234-244, 1958.
- [19] GAGGIANO, R.; MORIAMÉ, P.; BIESEMANS, M.; DE GRAEVE, I.; TERRY, H. Mechanism of formation of silicate thin films on porous anodic alumina. *Surface & Coatings Technology*, v.205, p. 5210-5217, 2011.
- [20] ILLER, R.K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. New York: J. Wiley & Sons, 1979. (Cap. 1 - The Occurrence, Dissolution, and Deposition of Silica; Cap. 2 - Polymerization of Silica; Cap. 3 - Water-Soluble Silicates).

- [21] LUCAS, S.; TOGNONVI, M.T.; GELET, J-L.; SORO, J.; ROSSIGNOL, S. Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.357, p. 1310-1318, 2011.
- [22] KIM, E.H.; LEE, J.H.; JUNG, Y.G.; JANG, J.C.; PAIK, U. Control of H₂O generated during the CO₂ hardening process in a casting mold. *Ceramics International*, v.39, p. 3393-3998, 2013.
- [23] SRINAGESH, K. Chemistry of sodium silicate as a sand binder. *AFS International Cast Metals Journal*, v.4, p. 50-63, 1979.
- [24] STACHOWICZ, M.; GRANAT, K.; NOWAK, D. Application of microwaves for innovative hardening of environment-friendly water-glass moulding sands used in manufacture of cast-steel castings. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v.11, p. 209-219, 2011.
- [25] RABBIT, A. Sodium silicate glass as an inorganic binder in foundry industry. *Iranian Polymer Journal*, v.10, p. 229-235, 2001.
- [26] TOGNONVI, M.T.; SORO, J.; GELET, J.L.; ROSSIGNOL, S. Physico-chemistry of silica/Na silicate interactions during consolidation. Part 2: Effect of pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.358, p. 492-501, 2012.
- [27] PIOTROWSKI, K.J.; SVENSSON, I.L. An NMR-Study of the ester curing of sodium silicate binders. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.85, p. 227-217, 1986.
- [28] HONGLIANG, H.; DONGPING, D.; PENG, H. Binders and bonding mechanism for RHF briquette made from blast furnace dust. *ISIJ International*, v.54, p. 1781-1789, 2014.
- [29] TOGNONVI, M.T.; SORO, J.; ROSSIGNOL, S. Physico-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.358, p. 81-87, 2012.
- [30] SEIGEL, R.W. *Nanostructured Materials - Mind over Matter*. *Nanostructured Materials*, v.3, p. 1-18, 1993.
- [31] MORIARTY, P. *Nanostructured materials*. *Reports on Progress in Physics*, v.64, p. 297-338, 2001.

- [32] SEIGEL, R. W. Nanostructured Materials: Science and Technology. Materials Science and Engineering, v.19, p. 37-43, 1993.
- [33] THOMAS, B.J.C.; SHAFFER, M.S.P.; BOCCACCINI, A.R. Sol-gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites. Composites: Part A, v.40, p. 837-845, 2009.
- [34] GOURNIS D.; KARAKASSIDES, M.A.; BAKAS, T.; BOUKOS, N.; PETRIDIS, D. Catalytic synthesis of carbon nanotubes on clay minerals. Carbon, v.40, p. 2641-2646, 2002.
- [35] BAKANDRITSOS, A.; SIMOPOULOS, A.; PETRIDIS, D. Carbon nanotube growth on a swellable clay matrix. Chemistry of Materials, v.17, p. 3468-3474, 2005.
- [36] BAKANDRITSOS, A.; SIMOPOULOS, A.; PETRIDIS, D. Iron changes in natural and Fe (III) loaded montmorillonite during carbon nanotube growth. Nanotechnology, v.17, p. 1112-1118, 2006.
- [37] Kadlečíková, M.; Breza, J.; Jesenák, K.; Pastorková, K.; Luptáková, V.; Kolmačka, M.; Vojačková, A.; Michalka, M.; Vávra, I.; Križanová, Z. The growth of carbon nanotubes on montmorillonite and zeolite (clinoptilolite). Applied Surface Science, v.254, p. 5073-5079, 2008.
- [38] RINALDI, A.; ZHANG, J.; MIZERA, J.; GIRGSDIES, F.; WANG, N.; HAMID, SB.; SCHLÖGL, R.; SU, D.S. Facile synthesis of carbon nanotube/natural bentonite composites as a stable catalyst for styrene synthesis. Chemical Communications, v.48, p. 6528-6530, 2008.
- [39] MILONE, C.; DHANAGOPAL, M.; SANTANGELO, S.; LANZA, M.; GALVAGNO, S.; MESSINA, G.K. Montmorillonite based catalysts for the growth of multiwalled carbon nanotubes through catalytic chemical vapor deposition. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.49, p. 3242-3249, 2010.
- [40] XIAO, P.; XIAO, M.; GONG, K. Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization filling technique. Polymer, v.42, p. 4813-4816, 2001.

- [41] XIAO, M.; FENG, B.; GONG, K. Thermal performance of a high conductive shape-stabilized thermal storage material. *Solar Energy Mater - Solar Cells*, v.69, p. 293-306, 2001.
- [42] XIAO, M.; FENG, B.; GONG, K. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity. *Energy Convers Manage*, v.43, p. 103-108, 2002.
- [43] ZHENG, W.; WONG, S.C.; SUE, H.J. Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites. *Polymer*, v.73, p. 6767-6773, 2002.
- [44] CHENG, G.; WENG, W.; WU, D.; WU, C. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties. *European Polymer Journal*, v.39, p. 2329-2335, 2003.
- [45] ZHENG, W.; WONG, S.C. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Composites Science and Technology*, v.63, p. 225-235, 2003.
- [46] ZHENG, G.; WU, J.; WANG, W.; PAN, C. Characterizations of expanded graphite/polymer composites prepared by in situ polymerization. *Carbon*, v.42, p. 2839-2847, 2004.
- [47] DU, X.S.; XIAO, M.; MENG, Y.Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. *European Polymer Journal*, v.40, p. 1489-1493, 2004.
- [48] LI, J.; KIM, J.; SHAM, M. Conductive graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites: effects of exfoliation and UV/ozone treatment of graphite. *Scripta Materialia*, v.53, p. 235-240, 2005.
- [49] WANG, W.; PAN, C.Y.; WU, J.S. Electrical properties of expanded graphite/poly (styrene-co-acrylonitrile) composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.66, p. 1695-1700, 2005.
- [50] KALAITZIDOU, K.; FUKUSHIMA, H.; DRZAI, L.T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon*, v.45, p. 1446-1452, 2007.

- [51] CARVALHO, M.G.; ÁVILA, A.F.; VAN PETTEN, A.M.V.N. Estudo da influência da adição de nanofolhas de grafeno nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v.12, p. 13-22, 2011.
- [52] CELZARD, A.; MARECHE, J.F.; FURDIN, G. Modelling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science*, v.50, p. 93-179, 2005.

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Quatro diferentes tipos de materiais foram utilizados neste estudo: (a) finos de minério de ferro (*pellet feed*); (b) silicatos de sódio líquido; (c) nanotubos de carbono e (d) nanolâminas de grafita esfoliada.

4.1.1 *Pellet feed*

- Finos de minério de ferro com 85% das partículas com tamanhos inferiores a 0,15 mm, com superfície específica *blaine* de 550 cm²/g, densidade real de 4,95 g/cm³, provenientes do Quadrilátero Ferrífero, estado de Minas Gerais, Brasil e compostos basicamente por 96,0% de Fe₂O₃, 2,2% de SiO₂, 0,5% de Al₂O₃, teores minoritários de P, Mn, MgO, CaO e TiO₂ (<0,1%) e perda por calcinação (PPC) de 1,1%.

4.1.2 Silicato de sódio líquido

- Solução de silicato de sódio fornecida pela PQ Sílicas com relação em peso SiO₂/Na₂O de 1,80, % de sólidos de 46,2%, composta por 16,5% de Na₂O, 29,7% de SiO₂, 54,0% de H₂O, densidade real de 1,58 g/cm³ e viscosidade de 612,4 cP a 25°C.
- Solução de silicato de sódio fornecida pela PQ Sílicas com relação em peso SiO₂/Na₂O de 2,15, % de sólidos de 46,0%, composta por 14,6% de Na₂O, 31,4% de SiO₂, 54,0% de H₂O, densidade real de 1,57 g/cm³ e viscosidade de 1175,0 cP a 25°C.
- Solução de silicato de sódio fornecida pela PQ Sílicas com relação em peso SiO₂/Na₂O de 2,40, % de sólidos de 43,0%, composta por 12,8% de Na₂O, 30,2% de SiO₂, 57,0% de H₂O, densidade real de 1,56 g/cm³ e viscosidade de 350,0 cP a 25°C.
- Solução de silicato de sódio fornecida pela PQ Sílicas com relação em peso SiO₂/Na₂O de 3,57, % de sólidos de 37,0%, composta por 8,1% de Na₂O, 28,9% de SiO₂, 63,0% de H₂O, densidade real de 1,40 g/cm³ e viscosidade de 550,0 cP a 25°C.

4.1.3 Nanotubos de carbono

A amostra foi fornecida pela NONOCYL S.A. Os nanotubos de carbono são de paredes múltiplas da série NC7000 e foram produzidos pelo processo de deposição catalítica química em fase vapor (*CCVD: catalytic chemical vapor deposition*). Os nanotubos de carbono apresentam pureza de carbono de 90%, comprimento médio de 1,5 μm , diâmetro de 9,5 nm e área superficial de 250-300 m^2/g .

4.1.4 Grafita esfoliada

As amostras da grafita esfoliada usadas no presente trabalho foram fornecidas pela empresa Nacional de Grafite. A empresa forneceu duas amostras de grafita esfoliada, denominadas HC11 e HC30, onde a diferença entre as mesmas é baseada em granulometria. A amostra HC11 apresenta 90% passante em 29 μm , enquanto que a amostra HC30 apresenta 90% passante em 72 μm .

4.2 Preparação das amostras

A partir dos materiais descritos no item 4.1, foram preparadas misturas de finos de minério de ferro (*pellet feed*) com silicato de sódio líquido e outros aditivos (nanotubos de carbono / grafita esfoliada). As misturas foram compostas basicamente por ~96% em peso de *pellet feed* (base seca), 4% de silicato de sódio líquido e pequenas quantidades de nanomateriais de carbono (0,002 a 0,04%) usando um misturador intensivo com capacidade de 50 kg por batelada. O silicato de sódio líquido foi aquecido entre 60 e 80°C visando à redução de sua viscosidade e conseqüentemente melhorando a sua distribuição junto aos finos de minério de ferro. Para a completa homogeneização do silicato de sódio líquido ao *pellet feed*, um tempo de mistura de 4 min foi necessário, sendo 2 min apenas com o *pellet feed* e mais 2 min após a adição do silicato de sódio líquido e água (quantidade de água necessária para umidade final na mistura de 9,5%). A granulação das misturas para a produção das minipelotas, com diâmetro entre 3-8 mm, foi realizada através de um disco de pelotamento de marca Lurgi com diâmetro de 0,80 m, rotação de 20 rpm, inclinação de 45-47° e profundidade de 0,20 m.

Em misturas preparadas para avaliação da incorporação de nanomateriais ao silicato de sódio líquido, os nanotubos de carbono e/ou grafita esfoliada foram previamente adicionados ao silicato de sódio líquido e misturados manualmente. Em seguida, dispersaram-se os

nanomateriais usando processador ultrassônico (Sonics & Materials, modelo VCX 750) com amplitude de 55%, potência de 750 W e ponteira sólida por um período de 30 min em intervalos de 5 min. A pausa da dispersão a cada 5 min se faz necessária para evitar aquecimento da mistura em temperaturas acima de 80°C.

A etapa de secagem da minipelota foi necessária para a redução da umidade de 9,5% para patamares inferiores a <0,5% (% em peso). Além disso, a secagem se fez necessária para a desidratação do silicato de sódio com conseqüente endurecimento. Nesse estudo, a secagem e cura das minipelotas com ar atmosférico e com a presença de gás carbônico foi realizada, conforme abaixo:

- Ar atmosférico, com composição média de 78,1% de N₂; 20,9% de O₂; 0,9% de argônio e 0,037% de CO₂ na faixa de temperaturas entre 100 e 550°C em forno tipo mufla com exposição imediata a temperatura desejada e permanência nessa temperatura por um período de 30 min. O resfriamento foi feito ao ar livre, à temperatura ambiente.
- Gás carbônico (95% de N₂ + 5% de CO₂ e 100% de CO₂) na faixa de temperaturas entre 100 e 550°C em forno irradiante (ULVAC-RIKO Modelo QH-E44VHT), com taxa de aquecimento de 50°C/min até atingir a temperatura desejada e permanência nessa temperatura por 30 min. O resfriamento foi feito em ar, à temperatura ambiente. Vazão do gás de 0,1 a 5 L/min. Tempo de passagem do gás na minipelota: 30, 60, 120 e 600 s.

4.3 Caracterização

4.3.1 Avaliação de resistência mecânica da minipelota

- Resistência à compressão sem e com exposição à água (períodos de 24 h e 30 dias): 100 minipelotas com tamanho entre 4 e 6 mm foram ensaiadas por meio de prensa automática com sistema para determinação da carga de ruptura com célula de carga de capacidade de 50 daN/minipelota, velocidade de compressão de 10 mm/min e sensibilidade de ±1 daN/minipelota.
- Geração de finos por abrasão: 1,5 kg de minipelotas de cada formulação foram submetidos a 450 rotações em um tambor. Ao final do ensaio a massa foi peneirada e a

fração menor do que 0,5 mm foi considerada como o índice de geração de finos por abrasão.

- Geração de finos por queda: 10 kg de minipelotas de cada formulação foram submetidos a 15 quedas sucessivas a uma altura de 2 m. Ao final da última queda, a massa foi peneirada e a fração menor do que 0,5 mm foi considerada como índice de geração de finos por queda.
- Resistência à compressão após exposição a altas temperaturas: 10 minipelotas de cada formulação foram submetidas a um aquecimento em ar atmosférico, com taxa de 60°C/min, até a temperatura de 1280°C usando um forno irradiante (ULVAC-RIKO Modelo QH-E44VHT). As minipelotas foram resfriadas em ar até a temperatura ambiente e submetidas a ensaio de compressão na prensa de marca Kratos, com célula de carga de capacidade de 1000 daN/minipelota.

Esses ensaios não são normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou por outras entidades internacionais. Foram criados com o objetivo de comparar as características físicas da minipelota com uma referência conhecida (*sinter feed* natural) e entre minipelotas com composições distintas.

4.3.2 Avaliação de morfologia e mineralogia da minipelota

- A análise da morfologia, microestrutura e solubilidade de fases foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio MA15 da Carl Zeiss. Mapas de composição química dos elementos (Fe, Al, Si, Na) foram obtidos utilizando um detector do tipo EDS (espectroscopia por dispersão de energia) ligado ao microscópio.
- A caracterização da microestrutura, análise de trincas e pontos de fragilidade foi feita utilizando microscópios de luz refletida da marca Leica, modelo DM LAN e DM LP, e Nikon, modelo Eclipse ME600, com sistema de análise de imagens com software Axiovision. Foram confeccionadas seções polidas das minipelotas e dos fragmentos de sinter. Por se tratarem de minipelotas cruas, geradas por aglomeração a frio, procedeu-se sucessivas etapas de impregnação antes e após o embutimento na resina. Para a preparação das seções polidas utilizou-se o sistema semiautomático Tegra Force-3 da Struers.

- A determinação de fases cristalinas foi realizada por meio de difração de raios X (DRX), usando equipamento da Panalytical, modelo Empyrean, com tubo de Co. As fases cristalinas foram identificadas e interpretadas pelo software High Score Plus.

4.3.3 Avaliação de interações físicas/químicas entre os constituintes da minipelota

- Análises por espectroscopia Raman: obtenção de espectros com resolução de 1 cm^{-1} para contagens típicas de 60 s (10X) após otimização do sinal. Os espectros foram coletados em espectrômetro Horiba/Jobin-Yvon Labram-HR, equipado com laser de He-Ne de 632,8 nm (potência nominal de 18 mW) como fonte de excitação, detector do tipo Peltier e microscópio confocal Olympus.
- Análises por TG/DSC (*thermogravimetry/differential scanning calorimetry*) foram realizadas em um equipamento da Netzsch, modelo STA 409 usando cadinhos de alumina do tipo copo. Os experimentos foram conduzidos sob as seguintes condições: aproximadamente 30 mg de amostra foram aquecidas entre 50°C e 1200°C a uma taxa de 5°C/min usando fluxo de N₂, ar atmosférico e/ou CO₂ com vazão de 50 mL/min.
- Análise qualitativa da dispersão dos nanomateriais ao silicato de sódio através de investigações em estéreo-microscópico da Carl Zeiss, modelo Discovery V12. As dispersões foram espalhadas em lâmina de vidro (filme) e analisadas imediatamente.
- Determinação do potencial zeta das nanopartículas de carbono presente nos nanocompósitos (nanomateriais + silicato de sódio) através do equipamento Malvern Zetasizer Nano Z - ZEN 2600. Este equipamento determina automaticamente a mobilidade eletroforética das partículas e a transforma em potencial zeta (ζ) utilizando a equação de Smoluchowski.

4.3.4 Avaliação de propriedades físicas da minipelota

- Porosidade, na faixa de tamanho de poros entre 0,003 a 360 μm , por meio de porosímetro de mercúrio tipo AutoPore III da Micromeritics.
- Expansão volumétrica pela medição das dimensões (diâmetro) de 15 minipelotas antes e após tratamento térmico através de paquímetro eletrônico.
- Análise granulométrica através de peneiramento a seco de minipelotas entre 3 e 8 mm.

- Para determinação da densidade aparente, 200 g de minipelotas foram impregnadas com vaselina, pesadas e posteriormente imersas em uma proveta graduada contendo água. O volume deslocado foi determinado e a densidade calculada em g/cm^3 . Comparativamente, pelotas foram pesadas e seus diâmetros medidos através de paquímetro eletrônico e sua densidade calculada em g/cm^3 .

4.3.5 Avaliação de propriedades químicas da minipelota

- Para as amostras sólidas foram utilizados três métodos diferentes para análise. A espectroscopia por emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (sigla ICP-OES do inglês, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) foi empregada para quantificação de Na_2O , a técnica de análise termogravimétrica foi utilizada para determinar a perda por calcinação (PPC) e a espectroscopia por fluorescência de raios X para análise de Fe, Si, Al, Ca, Mg, P, Ti e Mn. O método utilizado para preparação química das amostras para análise de Na_2O consiste em submeter à amostra sólida em digestão multi-ácida (ácido clorídrico e ácido fluorídrico) e em aquecimento a 150°C até secura. Após, as mesmas são retomadas com solução ácida 10% (ácido clorídrico) e transferidas para balão volumétrico. O método utilizado para preparação química das amostras para análise de Fe, Si, Al, Ca, Mg, P, Ti e Mn consiste de fusão com tetraborato e metaborato de sódio a 1000°C para formação das pastilhas fundidas.
- Quando houve exposição das minipelotas à água, a solução contida nos recipientes foi analisada através da técnica de ICP-OES via equipamento de marca/modelo Varian 715 ES.

4.3.6 Avaliação das propriedades das minipelotas após intemperismo

Amostras de minipelotas produzidas com três tipos de silicato de sódio (R: 2,15), (R: 2,40) e (R: 3,57) foram secadas a 550°C por 30 min em forno tipo mufla. As minipelotas foram caracterizadas quanto as suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e morfológicas. As amostras foram submetidas a um ciclo de intemperismo, em uma câmara automatizada, Modelo CCT GS-STD. A sequência dos testes na câmara de intemperismo está mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Ciclo de intemperismo aplicado as minipelotas.

Teste	Temperatura	Tempo	Descrição
Névoa salina	35°C	4,0 h	Conc. 20 L de água/1 kg de sal.
Clima úmido-quente	50°C	1,5 h	
Lavagem	27°C	0,5 h	
Secagem	55°C	2,5 h	
Lavagem	27°C	0,5 h	
Clima úmido-quente	50°C	2,5 h	Umidade saturada
Lavagem	27°C	0,5 h	
Clima úmido-quente	50°C	2,5 h	Umidade saturada
Lavagem	27°C	0,5 h	
Clima úmido-quente	50°C	2,5 h	Umidade saturada
Lavagem	27°C	0,5 h	
Clima úmido-quente	50°C	2,5 h	Umidade saturada
Lavagem	27°C	0,5 h	
Clima úmido-quente	50°C	0,5 h	Umidade saturada
Lavagem	27°C	2,5 h	

O ciclo foi repetido durante 10 dias consecutivos. As amostras foram retiradas da câmara após o término do ensaio, secadas a temperatura de 105°C por 3 h em estufa e novamente caracterizadas quanto as suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e morfológicas.

4.3.7 Avaliação de desempenho da minipelota em sinterização piloto

Semelhante ao processo de sinterização industrial, o processo de sinterização em escala piloto compreende quatro etapas distintas: preparação da mistura a ser sinterizada, tratamento térmico (ou queima) da mistura em temperaturas entre 1200-1300°C, desagregação do bolo de sínter através de tamboramento e classificação granulométrica do

sínter através de peneiramento, sínter produto (fragmentos > 5 mm) e finos de retorno (fragmentos < 5 mm).

Nesse estudo, as misturas a sinterizar foram compostas de minipelotas (0 a 30%), finos de minérios de ferro, calcário, fundentes, combustível, finos de retorno e água. As misturas foram homogeneizadas em um misturador horizontal por um período de 8 min, sendo que, os 2 min iniciais foram destinados à mistura a seco dos componentes e os 6 min restantes, após adição de água, destinados à formação de aglomerados com diâmetros acima de 1 mm. A quantidade de água adicionada em cada mistura foi definida previamente, através de sinterização de misturas com umidade variando de 0,5% em 0,5% em peso a partir de uma umidade convencional para a característica da mistura em avaliação. Na escolha da umidade ótima, foram considerados os seguintes parâmetros: estabilidade do processo de queima, produtividade da máquina, consumo específico de combustível (CEC) e resistência mecânica do sínter produto (*Tumbler Test*). Com a umidade ótima definida, a mistura foi homogeneizada, transferida para uma panela com 270 mm de diâmetro e 750 mm de altura. Essa panela foi posicionada na máquina piloto de sinterização, onde inicialmente ocorreu uma ignição da parte superior da mistura (1200°C) por 90 s. Ao findar a ignição, a mistura foi sinterizada pela evolução da frente de queima (região onde ocorrem as reações de sinterização), proveniente da sucção de ar atmosférico através da mistura por um exaustor externo. Após a queima, o sínter foi resfriado para manuseio e posteriormente desagregado em tambor horizontal e classificado em uma peneira para a geração do sínter produto e dos finos que retornam a etapa de mistura.

Nesse procedimento piloto a quantidade de finos de retorno na mistura a sintetizar foi fixada em 30% em peso. Desta forma, ajustes na quantidade de combustível sólido foram necessários para manutenção do balanço de finos de retorno (entrada de finos de retorno = finos gerados). A produtividade foi calculada através do tempo gasto para a sinterização completa da mistura. No mínimo três ensaios válidos foram necessários para exprimir os resultados de produtividade e CEC e para gerar as amostras (de cada mistura avaliada) para os testes físicos e metalúrgicos do sínter produto.

4.3.8 Avaliação de propriedades físico-metalúrgicas do sinter com minipelotas

De maneira geral, os diversos ensaios de avaliação da qualidade química, física, mineralógica e metalúrgica do sinter ou de outros materiais constituintes da carga metálica do Alto-Forno são normalizados tanto pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) quanto por entidades internacionais (ISO, JIS e ASTM).

A avaliação do sinter é feita através de uma amostra coletada durante o ensaio piloto, após, concluído todo tratamento mecânico, onde se procura evitar as frações maiores e menores que 50 mm e 5 mm, respectivamente, prejudiciais à operação dos altos-fornos. Os ensaios físicos e metalúrgicos realizados com o sinter contendo as minipelotas foram:

- *Shatter Test* (Norma JIS M 8711): O ensaio tem finalidade de medir a maior ou menor facilidade que tem o sinter de produzir finos por efeito mecânico, ou seja, quando submetido a quedas sucessivas nos vários pontos de transferência durante o seu manuseio. Mais especificamente mede a susceptibilidade do sinter em produzir finos antes que inicie sua redução. Uma amostra de $20 \pm 0,20$ kg de sinter entre 10-50 mm foi submetida a quatro quedas sucessivas de uma altura de 2,0 m. Após a última queda a amostra foi peneirada e a fração acima de 10 mm definida com índice de queda (IQ), conforme equação 4.1:

$$IQ = \left(\frac{m_{>10 \text{ mm}}}{m_0} \right) \times 100, \quad \text{eq. (4.1)}$$

onde:

IQ = índice de queda (%);

$m_{>10 \text{ mm}}$ = massa da porção teste acima de 10,0 mm (kg);

m_0 = massa inicial da porção teste antes do teste (kg)

Índice de referência: $IQ > 85\%$.

- *Tumbler Test* (Norma ISO 3271): Avaliar a resistência à degradação do produto durante o transporte e manuseio. Uma amostra de aproximadamente $15 \pm 0,15$ kg entre 10-40 mm foi submetida a 200 rotações consecutivas num tambor circular de 1000 mm de diâmetro interno e 500 mm de comprimento interno com duas aletas, com rotação de 25 rpm. Em

seguida o material foi peneirado nas malhas de 40,0; 25,0; 16,0; 10,0; 6,3 e 0,5 mm, determinando-se os índices de tamboramento e abrasão, conforme equação 4.2 e 4.3:

$$TI = \left(\frac{m_1}{m_0} \right) \times 100, \quad \text{eq. (4.2)}$$

$$AI = \left\{ \frac{[m_0 - (m_1 + m_2)]}{m_0} \right\} \times 100, \quad \text{eq. (4.3)}$$

onde:

TI = índice de tamboramento (%+6,3 mm);

AI = índice de abrasão (%-0,5 mm);

m_0 = massa total da porção teste (kg);

m_1 = massa da porção teste retida na peneira de 6,3 mm (kg);

m_2 = massa da porção teste retida na peneira de 0,5 mm (kg);

Índice de referência: TI > 70% e AI < 15%.

- Índice de degradação após redução - *RDI* (Norma ISO 4696-2): Mede a susceptibilidade do sínter em gerar finos quando submetido a uma determinada temperatura e na presença de atmosfera redutora. O ensaio consiste em fazer passar através de uma amostra de 500 g de material de 16 a 20 mm, um gás redutor constituído de 30% de CO e 70% de N₂, a uma temperatura de 550 ± 10°C, durante 30 min. O aquecimento foi feito com N₂ com uma vazão de 15 NL/min, a estabilização da temperatura em 550°C também foi feita com N₂ com vazão de 15 NL/min por ± 30 min, a redução com vazão de 15 NL/min e o resfriamento com N₂ com vazão de 5 NL/min. Depois de resfriada, a amostra foi colocada num tambor de 130 mm de diâmetro interno por 200 mm de comprimento com duas aletas e foi submetida a 900 rotações. Em seguida o material foi peneirado, sendo determinada a porcentagem abaixo de 2,83 mm, usada para exprimir o resultado. O RDI foi calculado através da equação 4.4:

$$RDI = 100 - \left(\frac{m_1}{m_0}\right) \times 100, \quad \text{eq. (4.4)}$$

onde:

RDI = % degradação após redução em 2,8 mm;

m_0 = massa da porção teste após redução e antes do tamboramento (g);

m_1 = massa da porção teste retida em 2,8 mm (g);

Índices de referência: $RDI < 30\%$.

- Redutibilidade relativa (Norma ISO 7215: 1995). Mede o grau de redução de uma amostra de sinter quando submetida a condições de temperatura e atmosfera redutora. O ensaio consiste em fazer passar através de uma amostra de 500 g de material de 18 a 20 mm, um gás redutor constituído de 30% de CO e 70% de N₂, a uma temperatura de $900 \pm 5^\circ\text{C}$, durante 180 min. O aquecimento foi feito com N₂ com uma vazão de 5 NL/min, a estabilização da temperatura também foi feita com N₂ com vazão de 15 NL/min por ± 30 min, a redução com vazão de 15 NL/min e o resfriamento com N₂ com vazão de 5 NL/min. O grau de redução foi determinado através da equação 4.5:

$$\% R = \left\{ \frac{(m_1 - m_2)}{[m_0 \times (0,43 \times \text{FeT} - 0,111 \times \text{FeO})]} \right\} \times 10000, \quad \text{eq. (4.5)}$$

onde:

% R = grau de redução;

m_0 = massa inicial da porção-teste (g);

m_1 = massa da porção-teste imediatamente antes da redução (g);

m_2 = massa da porção-teste após 180 min de redução (g);

FeT = teor de ferro total contido na porção teste;

FeO = teor de óxido de ferro II contido na porção teste.

CAPÍTULO 5: MECANISMOS DE SECAGEM E CURA DO SILICATO DE SÓDIO

5.1 Efeitos da temperatura de secagem sobre a resistência mecânica da minipelota

A resistência à compressão da minipelota seca (sem exposição à água) apresentou patamares semelhantes em função da temperatura de secagem. Os resultados de resistência à compressão variaram entre 10 e 12 daN/minipelota. Por outro lado, o efeito da temperatura de secagem sobre a resistência à compressão da minipelota após exposição à água foi grande. A minipelota, quando tratada termicamente a 150°C, se degradou completamente ao ser imersa em água. A Figura 5.1 mostra o efeito da temperatura sobre a perda de resistência da minipelota tratada termicamente a temperaturas $\geq 150^\circ\text{C}$, após imersão em água por 1 e 30 dias. Nota-se que à medida que aumentou a temperatura de secagem se reduziu a perda de resistência à compressão da minipelota.

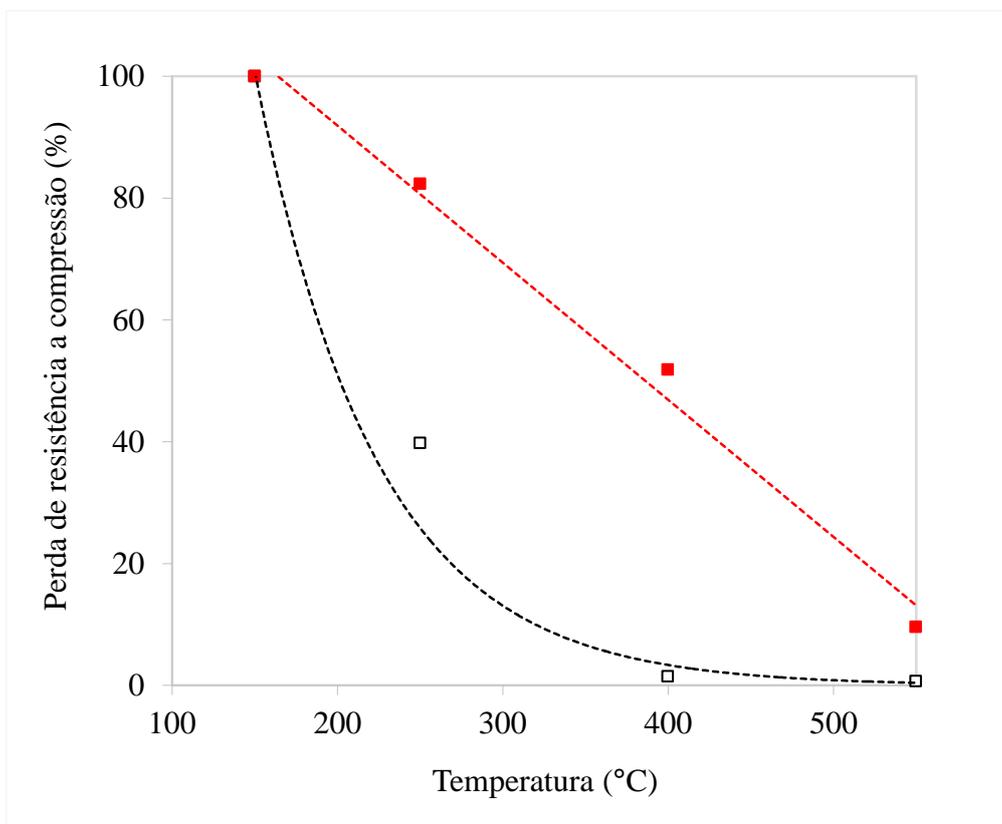


Figura 5.1 - Efeito da temperatura de secagem sobre a resistência a compressão da minipelota após exposição à água durante 1 dia (quadrado vazio) e 30 dias (quadrado cheio).

Sabe-se que acima de 150°C os grupos hidroxila (OH) começam a ser removidos a partir do gel de sílica, tornando o filme de silicato de sódio com o caráter de superfície anteriormente hidrofílico para hidrofóbico^[1]. Tognonvi et al.^[2] constataram que tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas tendem a formar um filme com maior solubilidade em água, devido à tendência destes filmes (com maior presença de ligações iônicas devido ao sódio) reconstituírem sua esfera de hidratação destruída durante o processamento térmico.

5.2 Efeitos da atmosfera gasosa de secagem sobre a resistência mecânica da minipelota

5.2.1 Efeitos sobre a resistência à compressão da minipelota seca

As minipelotas foram secadas em atmosfera gasosa com 100% de CO₂, com uma vazão de 1 NL/min. As temperaturas de secagem de 150, 250 e 550°C foram investigadas. A resistência à compressão das minipelotas após a secagem em todas as temperaturas avaliadas foi extremamente baixa (inferior a 5 daN/pelota).

De acordo com Owusu^[1], na presença de hidróxido de sódio (NaOH) e água, o excesso de CO₂ pode provocar a formação de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e/ou outra fase carbonatada, o qual não contribui para o enrijecimento da minipelota.

Amostras de minipelotas foram secadas na presença e também na ausência de CO₂ em temperaturas diversas com o intuito de observar a formação de bicarbonato de sódio e outras fases carbonatadas. As amostras foram submetidas à difração de raios X. A Tabela 5.1 apresenta as fases cristalinas presentes nas amostras após aquecimento na presença e também na ausência de CO₂.

Tabela 5.1 - Fases cristalinas presentes nas amostras secadas em atmosferas e temperaturas diversas.

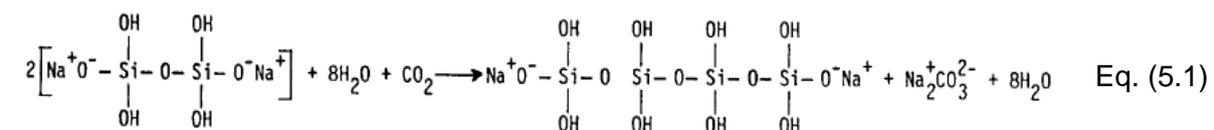
Amostras	Fases Cristalinas
Secadas com ar atmosférico (100°C)	Hematita, goethita, magnetita, gibbsita, quartzo e termonatrita.
Secadas com ar atmosférico (550°C)	Hematita, magnetita e quartzo.
Secadas com CO ₂ (100°C)	Hematita, goethita, magnetita, gibbsita, quartzo e termonatrita.
Secadas com CO ₂ (550°C)	Hematita, magnetita, quartzo e termonatrita.

As amostras apresentam como componentes principais as fases hematita (majoritária), goethita, magnetita, gibbsita e quartzo em quantidade minoritária. As fases de goethita e gibbsita estão presentes somente nas amostras aquecidas a 100°C, visto que ambas as fases se decompõem em temperaturas entre 200°C e 350°C e, portanto, não são identificadas nos difratogramas das amostras aquecidas a 550°C.

Os difratogramas de todas as amostras mostraram a presença de termonatrita [Na₂CO₃.H₂O], com exceção da amostra secada a 550°C com ar atmosférico (provavelmente devido às pequenas quantidades presentes). Observou-se que a quantidade de termonatrita, estimada pela altura do pico principal em 37,8° (2θ), é menor nas amostras aquecidas em ar.

O excesso de CO₂ no início de processo de secagem é responsável pela formação da termonatrita [Na₂CO₃.H₂O] e da sílica gel hidratada. Neste estágio, o filme formado apresenta uma boa coesão e resistência inicial devido a sua polimerização e apresenta-se muito hidratado. A baixa resistência à compressão da minipelota após secagem com excesso de CO₂ está relacionada ao provável surgimento de trincas e fissuras no filme de silicato, ocasionadas pela evaporação da água presente no gel durante o processo de secagem.

De acordo com Owusu^[1], a polimerização do filme de silicato de sódio pode ser descontinuada pela presença de íons de Na⁺. Quaisquer outros íons “estranhos” que substituem os grupos (OH) ligados aos cátions Si⁴⁺ irão encurtar o processo de polimerização, e, portanto, enfraquecer a resistência de união do gel de sílica, conforme equação 5.1 abaixo:



Fonte: ^[1]

Dessa forma, alternativas de secagem foram estudadas visando reduzir a polimerização em excesso do filme de silicato de sódio antes do início da evaporação da água presente no filme. Neste contexto, investigações da proporção ideal de CO₂ na mistura gasosa, tempo de exposição durante a secagem e temperatura de aplicação foram realizadas com o objetivo de garantir uma resistência à compressão a seco similar às amostras secadas em atmosfera oxidante (ar atmosférico).

A Figura 5.2 mostra o efeito da vazão e do tempo de exposição do gás CO₂ sobre a resistência a compressão da minipelota secada a 250°C por 30 min. Observa-se que a amostra secada com baixas vazões de CO₂ (0,1 NL/min) e em pequeno período de tempo (30 s) seguido de secagem com ar atmosférico + resfriamento com N₂ apresentou resistência a seco superior às demais condições. Todas as condições que a secagem iniciava com a presença de CO₂ (alta vazão) originaram minipelotas frágeis após secagem.

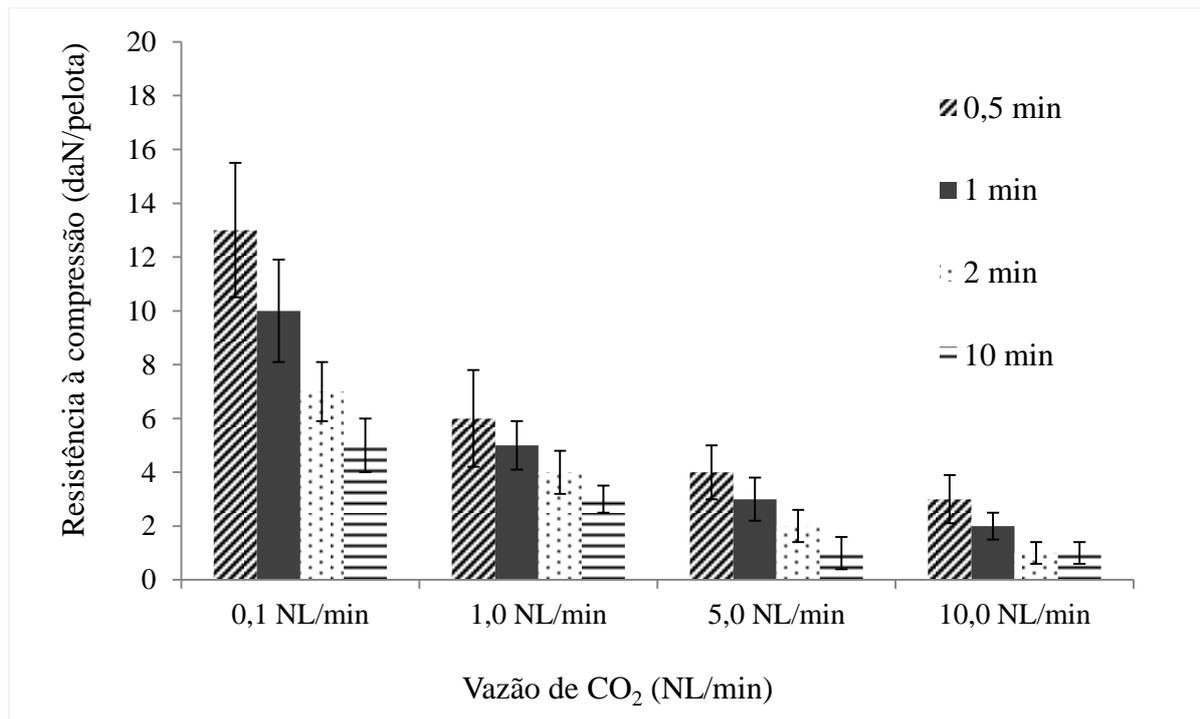


Figura 5.2 - Efeito da vazão e tempo de exposição do CO₂ sobre a resistência a compressão da minipelota secada a 250°C.

O momento de aplicação do gás CO₂ também foi investigado. Aplicações foram feitas no início da secagem, no meio (após 15 min) e no final de 30 min. A Figura 5.3 apresenta o efeito do momento da aplicação do gás CO₂ em relação à resistência a compressão da minipelota seca e após a imersão em água por 24 horas.

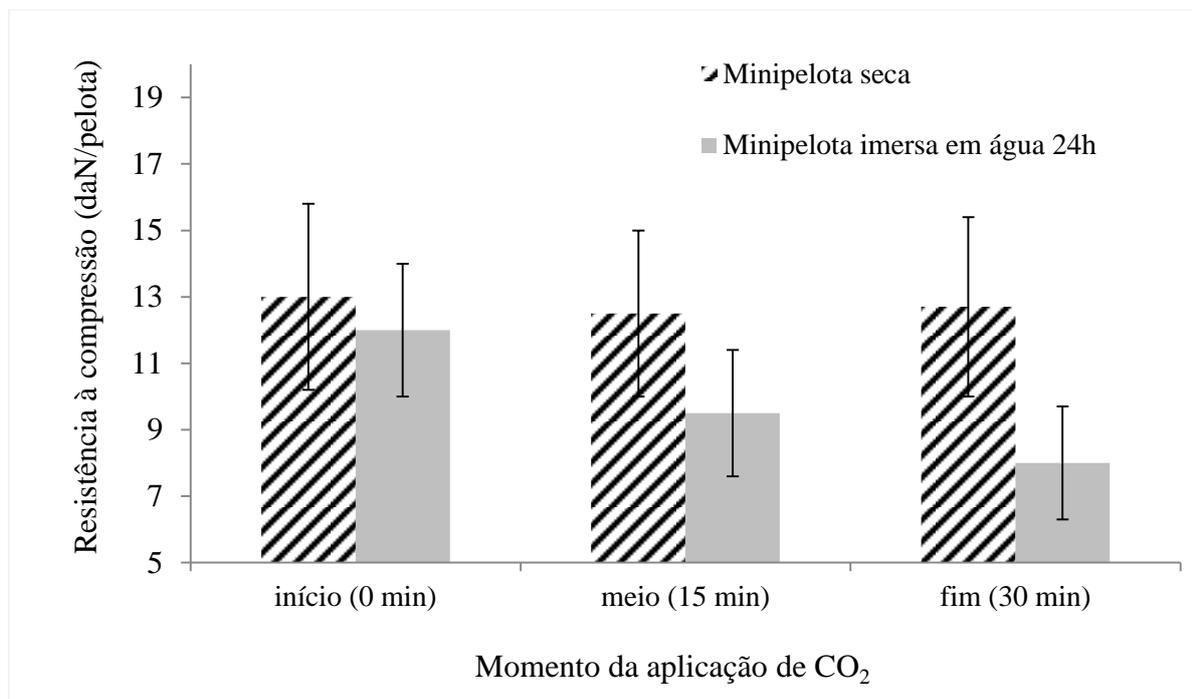


Figura 5.3 - Efeito do momento de aplicação do CO₂ sobre a resistência a compressão da minipelota secada a 250°C.

Observa-se que a aplicação do gás CO₂ no início do processo de secagem confere maior resistência a minipelota após imersão em água. De forma semelhante, secagens em diversas temperaturas foram avaliadas, iniciando a secagem em atmosfera com CO₂ por 30 s com continuidade da secagem/cura com ar atmosférico até a temperatura máxima desejada e resfriamento com N₂. Em todas as temperaturas, a utilização de CO₂ no início do processo de secagem representou ganhos de resistência após imersão em água em comparação ao uso apenas de ar atmosférico.

5.2.2 Efeitos sobre a resistência a compressão da minipelota após imersão em água

A formação forçada de carbonato de sódio permite a obtenção de filmes de silicato de sódio com relação em peso SiO₂/Na₂O mais elevados e com menor solubilidade em água, quando comparados com os filmes provenientes de secagem com apenas ar atmosférico. Além disso, para o mesmo patamar de resistência à compressão da minipelota após exposição à água, temperaturas de secagem inferiores são requeridas na secagem com a presença de CO₂. Observa-se na Figura 5.4 a redução da perda de resistência à compressão da minipelota secada na presença de CO₂ em relação à minipelota secada apenas na presença de ar atmosférico, após exposição à água durante 24 h e 30 dias.

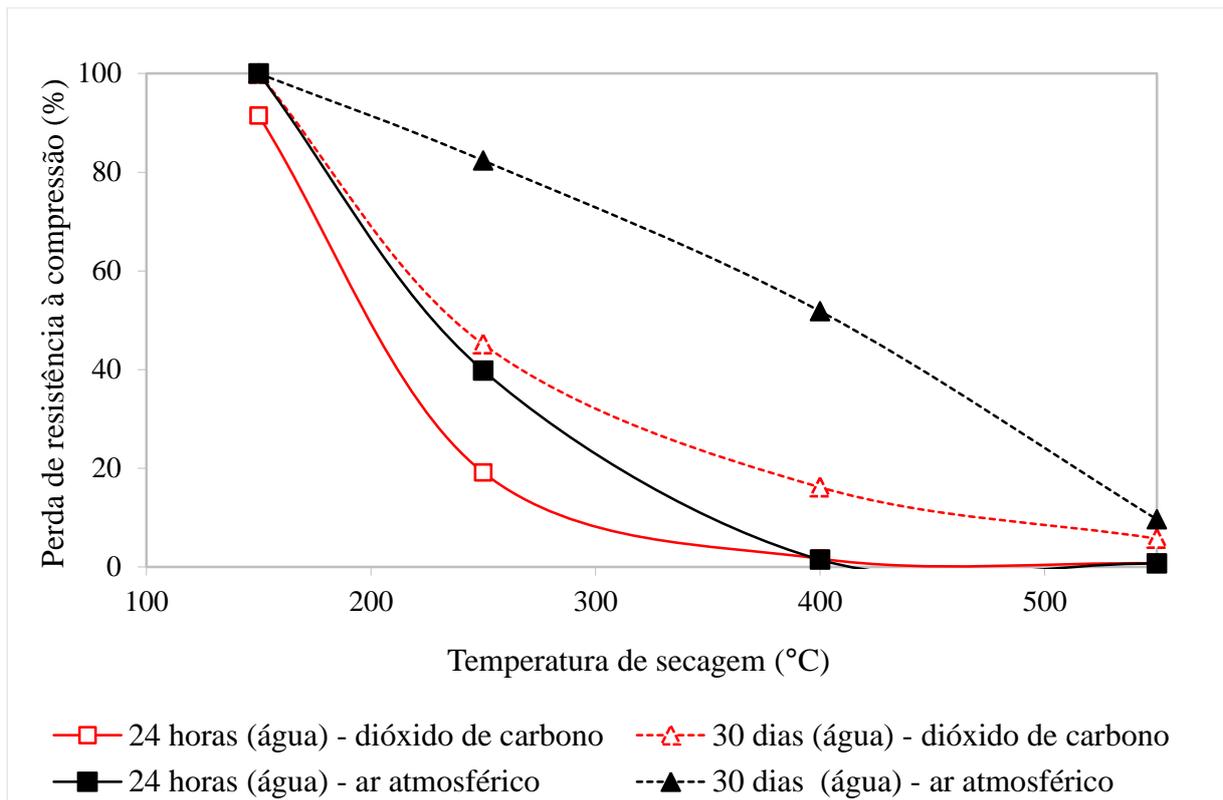


Figura 5.4 - Efeito da temperatura e atmosfera de secagem sobre a resistência a compressão da minipelota com exposição à água durante 24 h e 30 dias.

Amostras da minipelota secadas na presença de CO_2 foram analisadas via EDS para determinação da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ nos filmes. A Figura 5.5 apresenta a evolução da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ nos filmes em função da temperatura e a sua relação com a resistência à compressão da minipelota após contato com água durante 24 h. Nota-se durante a secagem com CO_2 o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2,15 para patamares próximos a 5,0 em temperaturas de secagem superiores a 250°C . Em relação à secagem com ar atmosférico ocorre uma pequena alteração na relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ visto a presença de CO_2 no ar atmosférico.

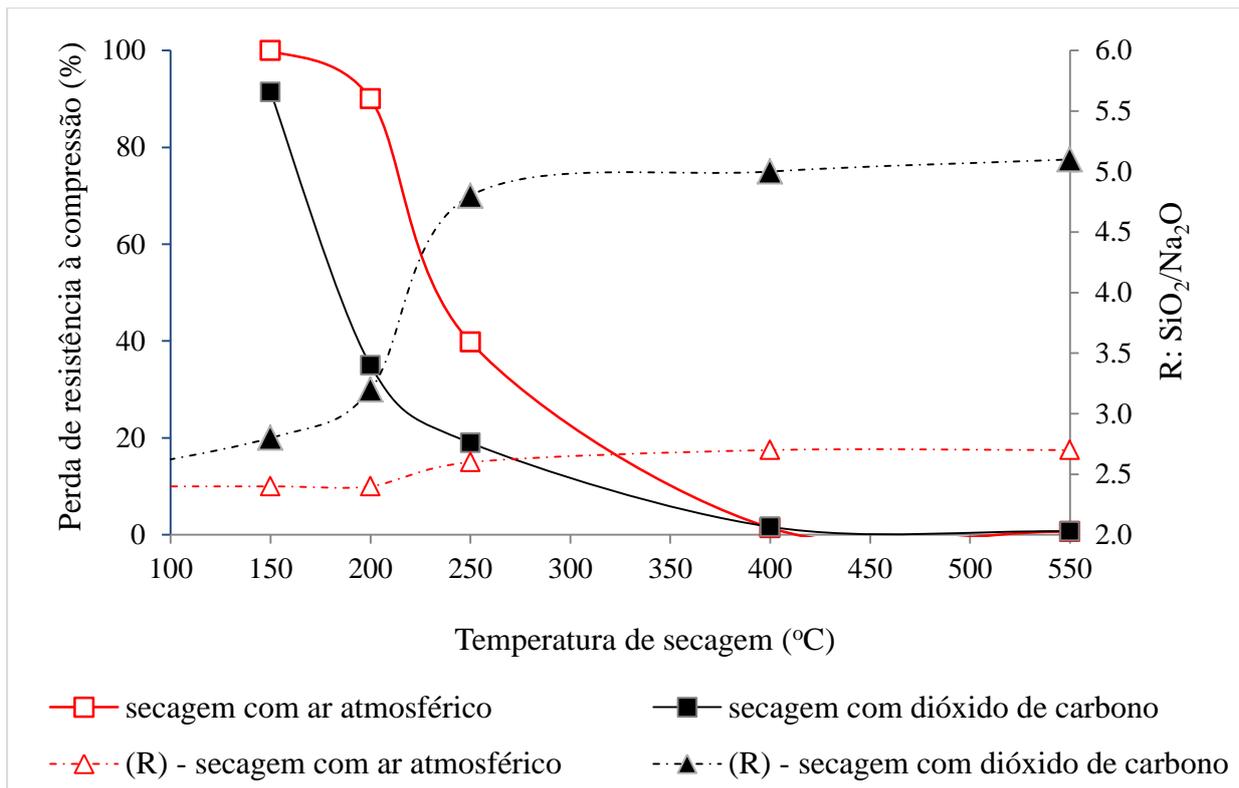


Figura 5.5 - Evolução da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ nos filmes em função da temperatura e a sua relação com a resistência à compressão da minipelota.

5.3 Efeitos da temperatura de secagem sobre a macro/microestrutura da minipelota.

Em temperaturas de secagem de até 200°C, observou-se a formação de filmes homogêneos de silicato de sódio (indicados na Figura 5.6 por setas contínuas) que são responsáveis pela união entre as partículas de minério de ferro. Entretanto, na faixa de temperaturas entre 200 e 300°C, notou-se o crescimento de filamentos aciculares sobre esses filmes (indicado na Figura 5.6 por setas pontilhadas). Acima de 300°C, esses filamentos reduzem significativamente sua quantidade. A Figura 5.6 ilustra a evolução da morfologia da fase ligante na minipelota em função da temperatura de secagem.

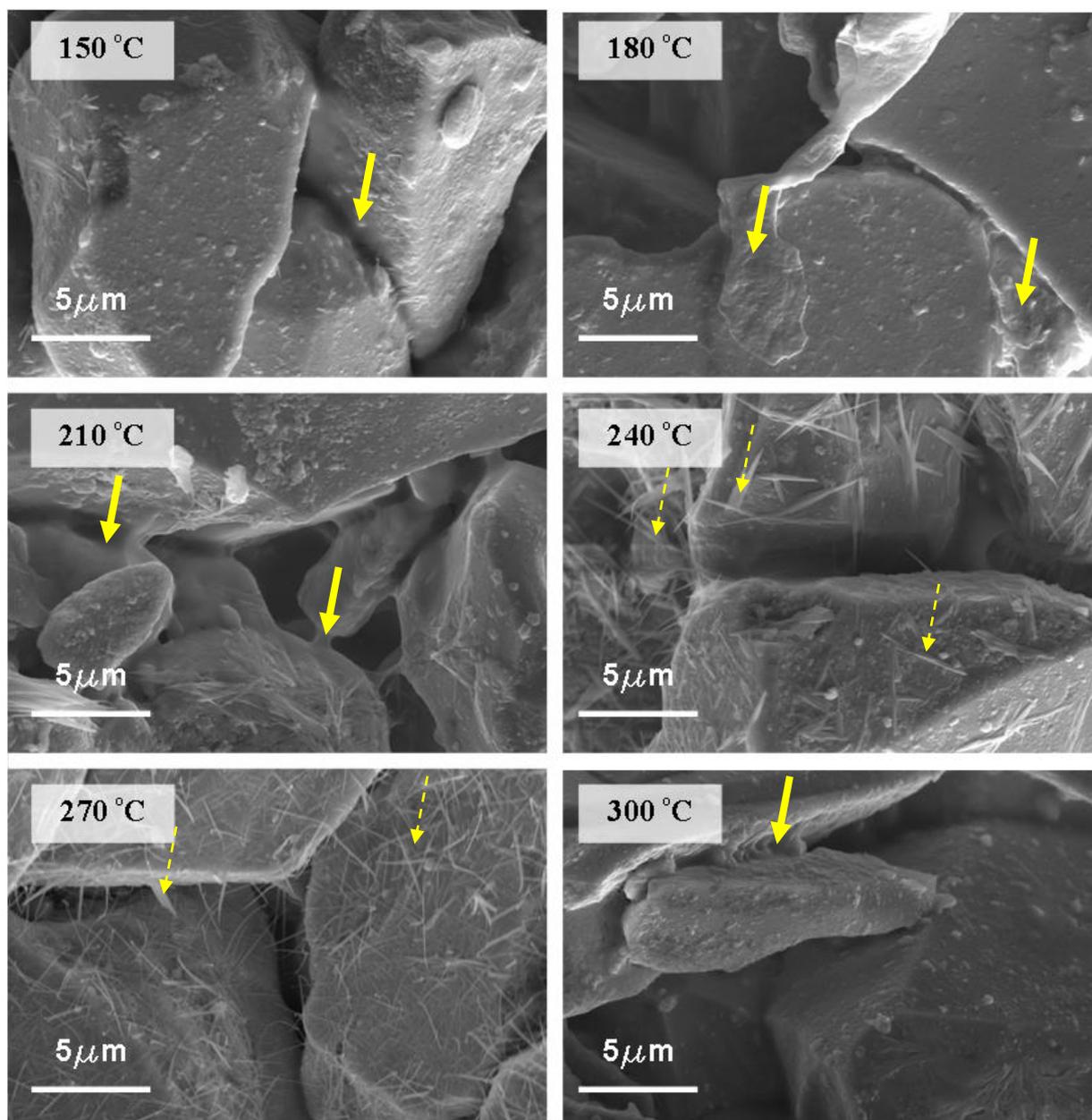


Figura 5.6 - Evolução da morfologia da fase ligante na minipelota durante secagem oxidante (ar) em função da temperatura.

No sentido de identificar a contribuição do elemento sódio e do CO_2 na formação desses filamentos, experimentos adicionais foram realizados em uma mistura contendo 20% de silicato de sódio e 80% de *pellet feed* e em outra contendo 10% de NaOH e 90% de *pellet feed* secadas em atmosferas com ar e CO_2 . A Figura 5.7 mostra as imagens de MEV dessas amostras secadas a 250°C em atmosfera de CO_2 . Observa-se que ambas as amostras apresentaram uma formação intensa de filamentos aciculares. Dessa forma, as formações desses filamentos estariam associadas à presença de sódio e CO_2 .

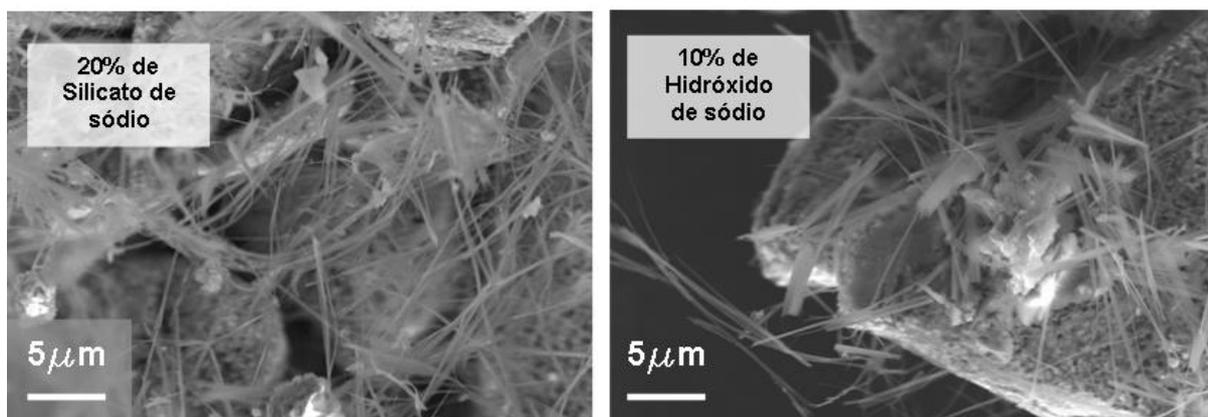


Figura 5.7 - Filamentos aciculares presentes nas amostras tratadas termicamente a 250°C em atmosfera de CO₂.

Com o objetivo de identificar a solubilidade em água desses filamentos aciculares, as amostras foram avaliadas via MEV antes e após imersão em água. Uma região característica da minipelota contendo grande quantidade desses filamentos foi identificada durante observação com a amostra seca. Posteriormente, o fragmento da minipelota foi imerso em água por 5 min, secada a 100°C e a mesma região observada novamente. Nota-se a presença maciça desses filamentos antes da imersão e o desaparecimento completo após imersão, constatando assim sua solubilidade completa na presença de água, conforme a Figura 5.8.

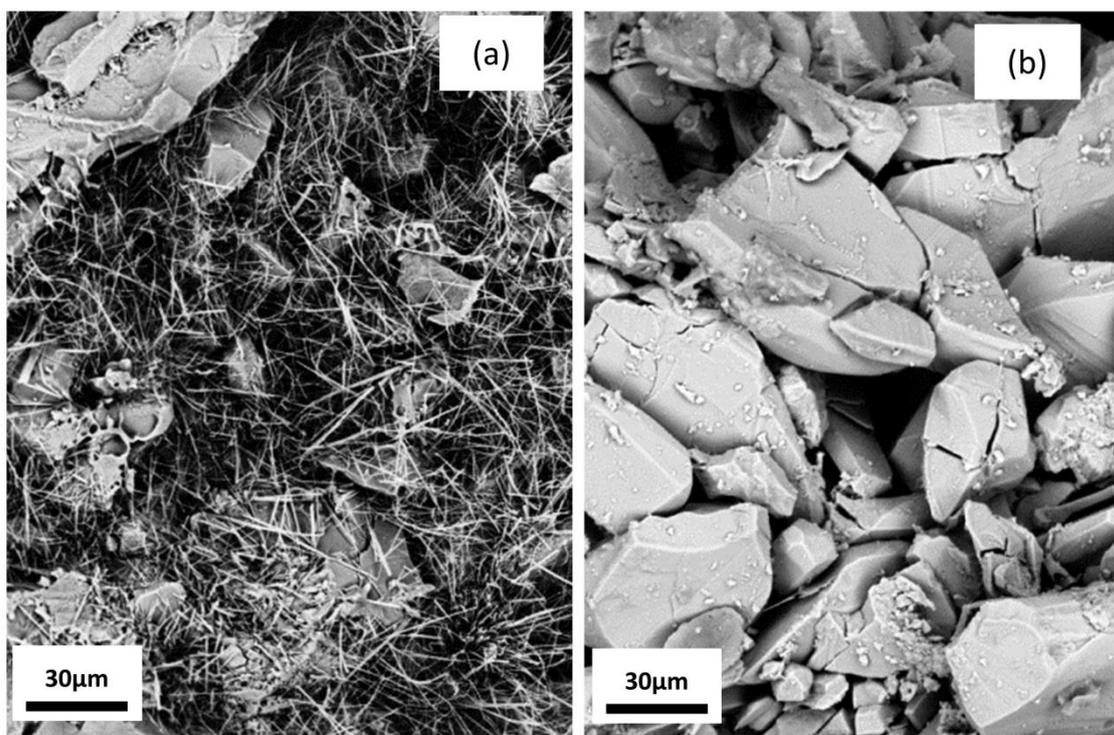


Figura 5.8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra antes (a) e após (b) imersão em água.

Com o intuito de identificar a natureza química e cristalográfica dos filamentos aciculares, amostras contendo elevada participação desses filamentos foram submetidas a análises de difração de raios X, espectroscopia Raman e análises térmicas.

Com base na análise dos difratogramas das amostras observou-se que:

- Hematita é o componente majoritário em todas as amostras;
- Quartzo também está presente em todas as amostras em quantidade minoritária;
- A fase de goethita foi observada nos difratogramas das amostras secadas até 250°C. Isso é devido a não decomposição da goethita em hematita em temperaturas inferiores a 250°C.
- A termonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi identificada (fase minoritária) em ambas as amostras secadas entre 250-550°C.

Os difratogramas das amostras secadas com 100% de CO_2 durante 30 min, com temperatura máxima de 550°C, seguido de resfriamento em atmosfera inerte, estão apresentados na Figura 5.9.

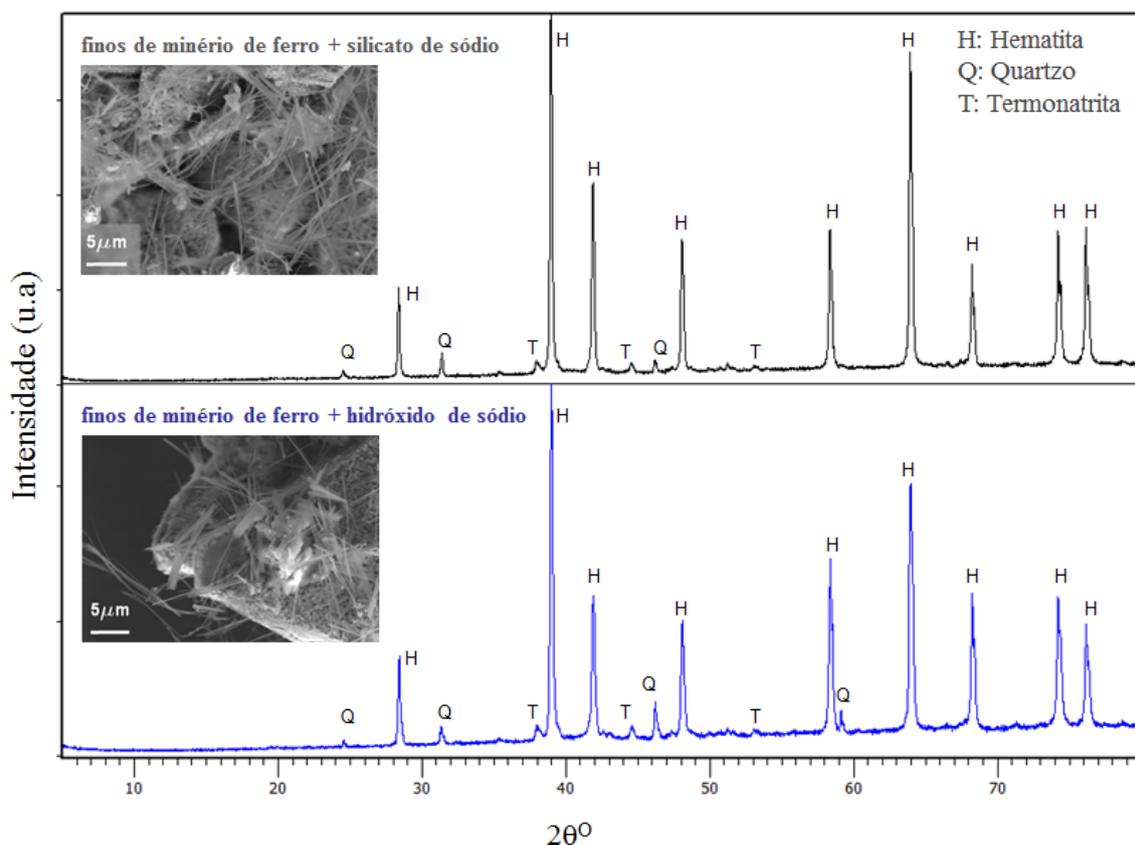


Figura 5.9 - Difratogramas de raios X das amostras com 20% de silicato de sódio e 10% de NaOH.

A fim de corroborar a presença de termonatrita e/ou outra fase carbonatada nas amostras secadas a 250°C foram obtidas curvas TG/DSC que estão representadas na Figura 5.10. As curvas de TG das amostras mostram claramente dois eventos de perda de massa, parcialmente sobrepostos, entre as temperaturas de 25°C e 120°C. Essas perdas de massa são reveladas nas curvas de DSC como picos endotérmicos. As temperaturas de ocorrência destes picos são aproximadamente 50°C e 92°C. Em temperaturas mais altas, entre 550°C e 810°C ocorre outro evento de perda de massa de aproximadamente 1,8%.

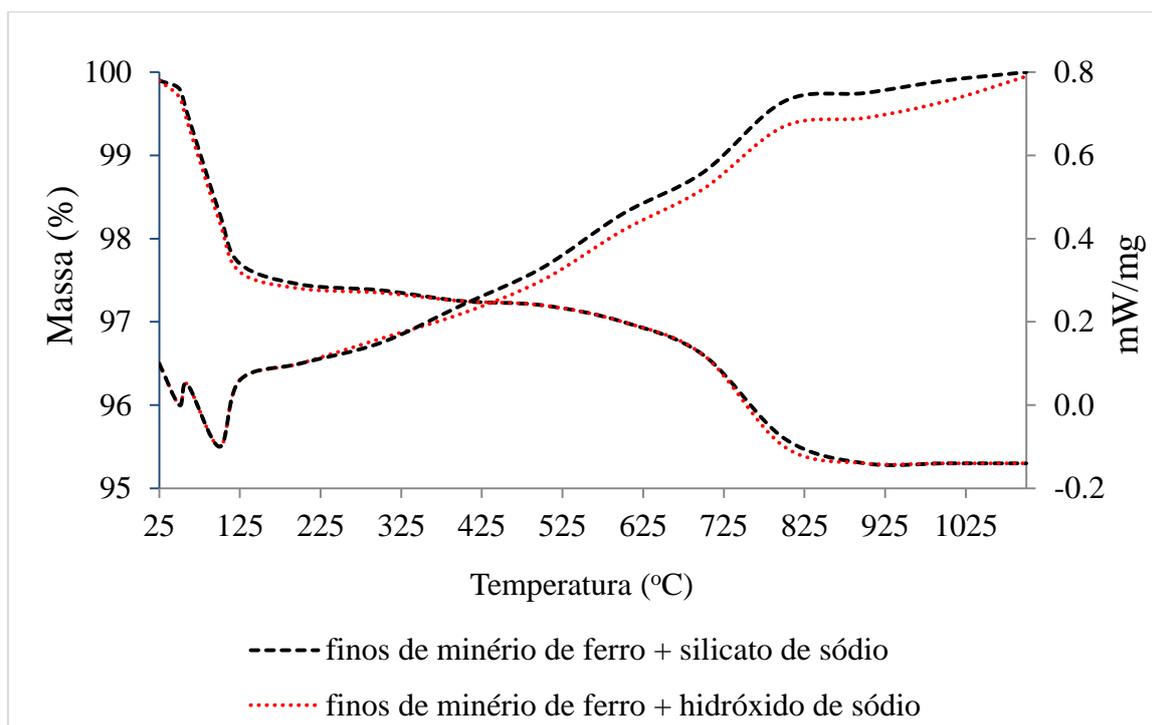


Figura 5.10 - Curvas de TG/DSC das minipelotas com silicato de sódio e NaOH.

De acordo com Seyrankaya^[3], o carbonato de sódio mono-hidratado (termonatrita) é convertido em carbonato de sódio anidro pela remoção da água do cristal através de aquecimento em temperaturas acima de 120°C ou superior, conforme a reação: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Deshpande et al.^[4] afirmam que a perda de água do carbonato mono-hidratado ocorre em dois estágios (150°C e 180°C), mas que pode ocorrer em temperaturas abaixo de 100°C dependendo da natureza e morfologia da amostra. Dessa forma, podem-se atribuir as perdas de massa ocorridas entre 25 a 120°C a perda de água combinada do carbonato de sódio mono-hidratado. O outro evento que ocorre entre 550°C e 810°C está associado à decomposição do carbonato de sódio.

Investigações com o uso de espectroscopia Raman inicialmente foram realizadas nas amostras secadas com ar atmosférico, com o objetivo de confirmar a presença da termonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Entretanto essas amostras apresentam pequenas quantidades de agulhas e seu pequeno tamanho e distribuição dificultou a sua observação durante análise. A Figura 5.11 apresenta o espectro Raman da amostra, secada a 250°C na presença de ar atmosférico. Observam-se as bandas típicas de minério de ferro contendo basicamente hematita, goethita e quartzo. A hematita apresenta uma banda fraca em 1046 cm^{-1} que provavelmente coincide com o pico do silicato de sódio referente às vibrações de estiramento da ligação Si-O e com a banda forte do estiramento simétrico presentes no íon CO_3^{2-} .

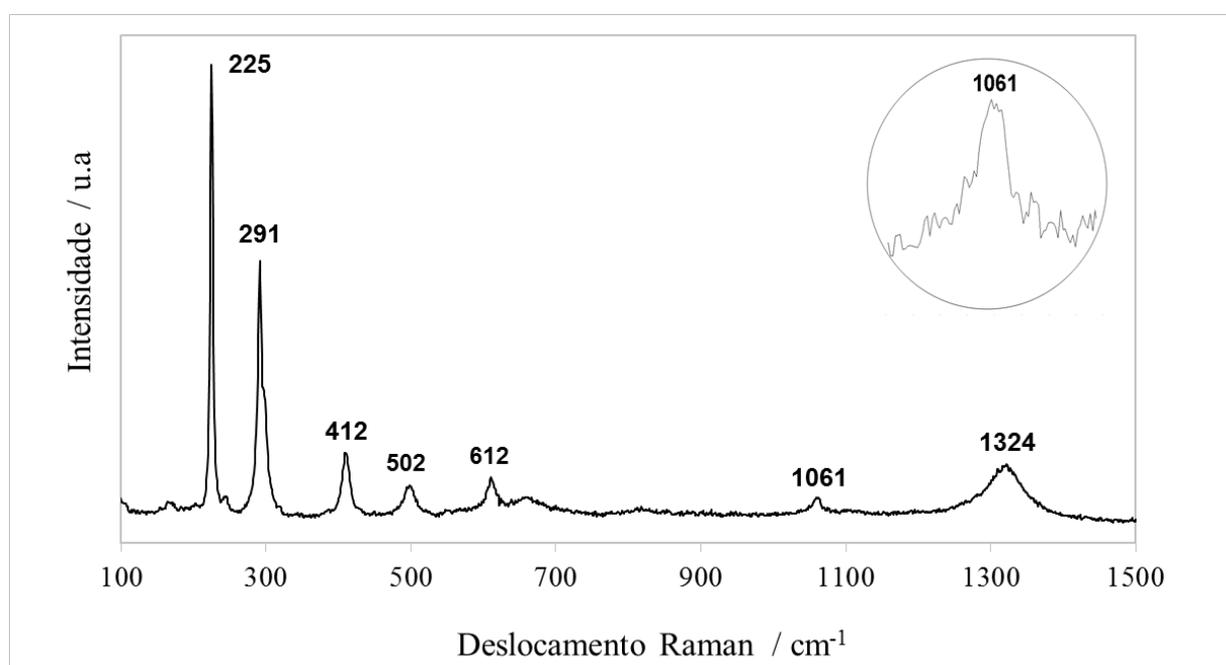


Figura 5.11 - Espectros Raman da minipelota secada com ar atmosférico (250°C).

Dessa forma, novos espectros (Figura 5.12) foram coletados na amostra de silicato de sódio puro e nas agulhas presente em grande quantidade na amostra de minipelota com NaOH, ambas secadas com 100% de CO_2 a 250°C . Observa-se, nos espectros das amostras, a presença de uma banda muito forte entre 1070 e 1080 cm^{-1} , característica das vibrações de estiramento simétrico presentes no íon CO_3^{2-} .

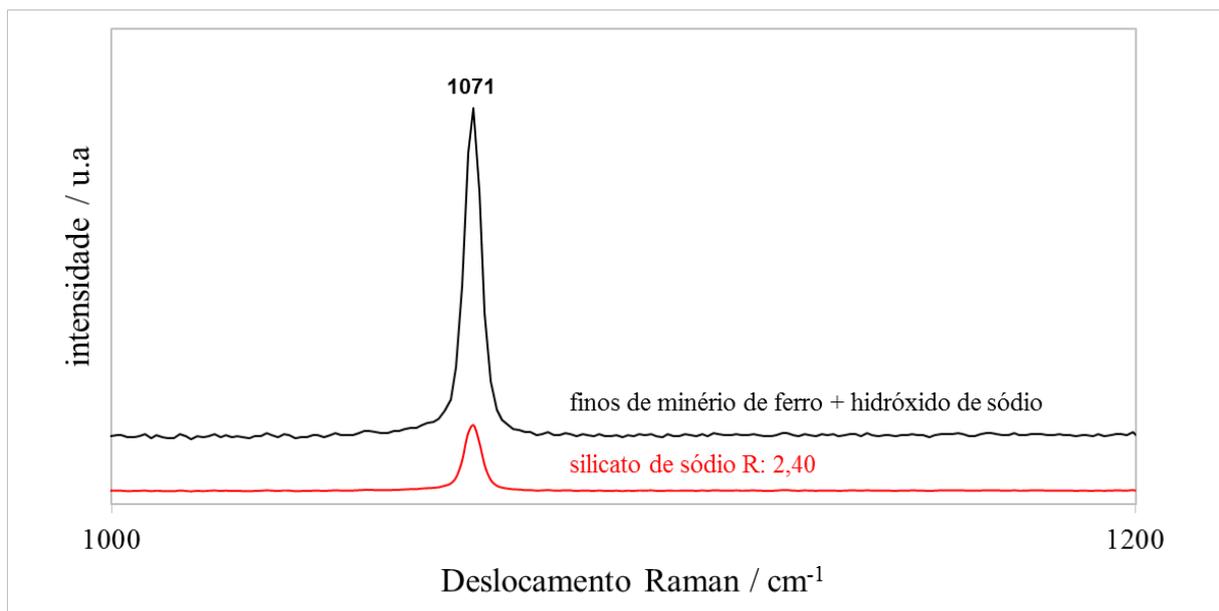


Figura 5.12 – Espectros Raman das amostras de silicato puro e minipelota com NaOH, secadas a 250°C com 100% de CO₂.

Finalmente, outra observação corroborou a identificação das agulhas. A amostra da minipelota contendo hidróxido de sódio foi pulverizada e o pó foi posto em contato com uma solução de cloreto de bário. Os finos de minério de ferro decantaram-se rapidamente, e notou-se a ocorrência de uma névoa branca indicando uma possível presença de carbonato de bário. A solução contendo a névoa foi separada do minério de ferro e destinada à análise de DRX. O difratograma indicou a ocorrência do carbonato de bário, confirmando a presença do íon carbonato (CO₃⁻²) na solução lixiviada.

Ainda de acordo com Seyrankaya^[3], os cristais monos-hidratados de carbonato de sódio, apresentam estrutura ortorrômbica e cristais longos em forma de agulhas. A calcinação desta fase em temperaturas superiores a 200°C resulta em micro cristais desidratados, como morfologia variada (pseudomórficas). Essas observações estão em acordo com as morfologias observadas no MEV, Figuras 5.6 e 5.7.

5.4 Efeitos da temperatura e atmosfera gasosa sobre a solubilidade do filme

Análises da água onde as amostras secadas na presença de ar atmosférico e CO_2 ficaram imersas por 24 h e 30 dias foram realizadas (via ICP) com o intuito de avaliar a lixiviação das fases presentes no filme de silicato de sódio, principalmente a sílica e o sódio. Os resultados referentes à lixiviação das amostras secadas em atmosfera oxidante (ar atmosférico) estão apresentados na Figura 5.13, a seguir:

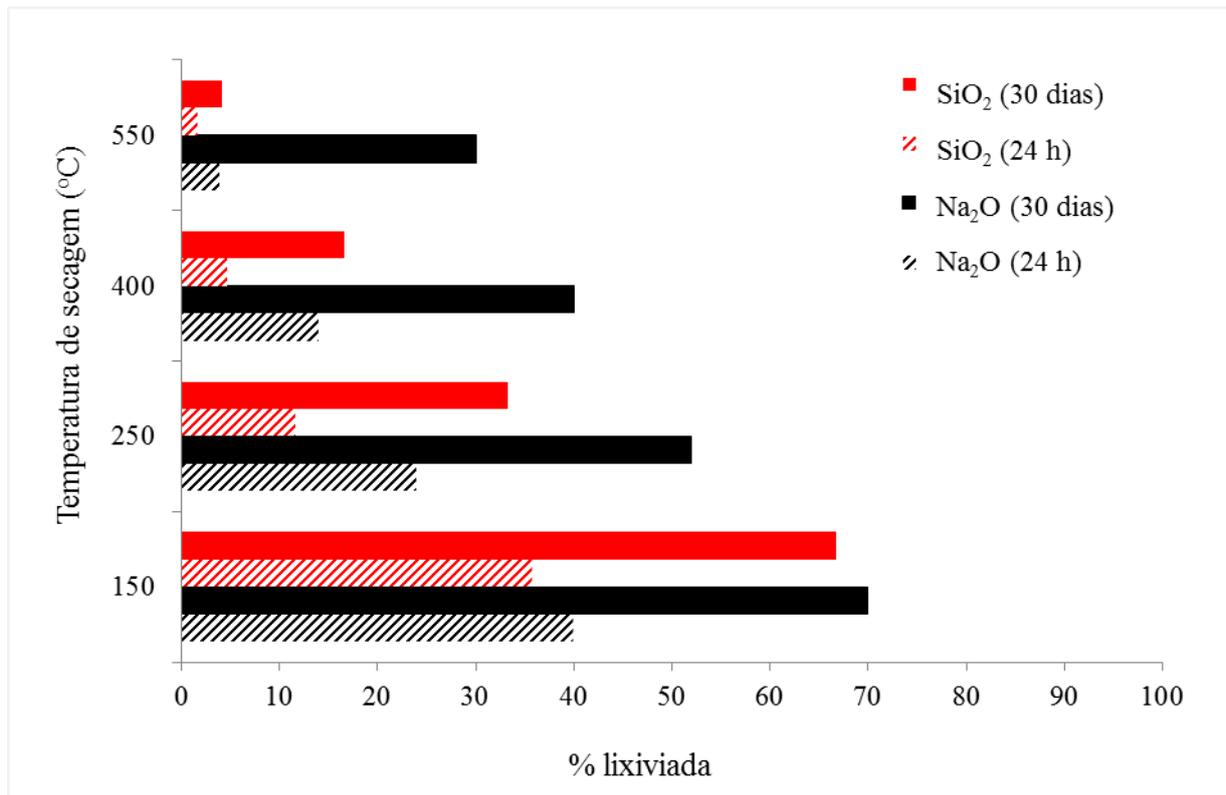


Figura 5.13 - Solubilidade do sódio e sílica presente na minipelota secada com ar.

Observa-se uma maior lixiviação do sódio e da sílica nas amostras secadas em baixas temperaturas (150°C). Em temperaturas mais elevadas de secagem, a presença dos íons na água é menor, indicando a formação de filmes de silicatos de sódio menos solúveis. Esses resultados estão de acordo com os níveis de resistências à compressão observada nas amostras após contato com a água.

Os resultados referentes à lixiviação das amostras secadas na presença de CO_2 estão apresentados na Figura 5.14. Nesse caso, observa-se que os íons sódio estão presentes na água em concentrações semelhantes, independentemente da temperatura de secagem. A secagem com CO_2 favorece a formação do carbonato de sódio mono-hidratado que é solúvel em água.

Observa-se também, a menor concentração de íons contendo o elemento silício na água em relação à secagem com ar atmosférico. De acordo com Dimas^[5], os íons sódio interrompem as ligações O-Si e reduzem a polimerização da estrutura do silicato. Quanto maior é o número de oxigênio ligado ao silício, maior é a polimerização da estrutura do silicato. A menor presença de íons de sódio reduz a alcalinidade do gel de silicato e conseqüentemente o seu ataque à estrutura do silicato de sódio amorfo, evitando assim, uma dissolução substancial ou total da estrutura.

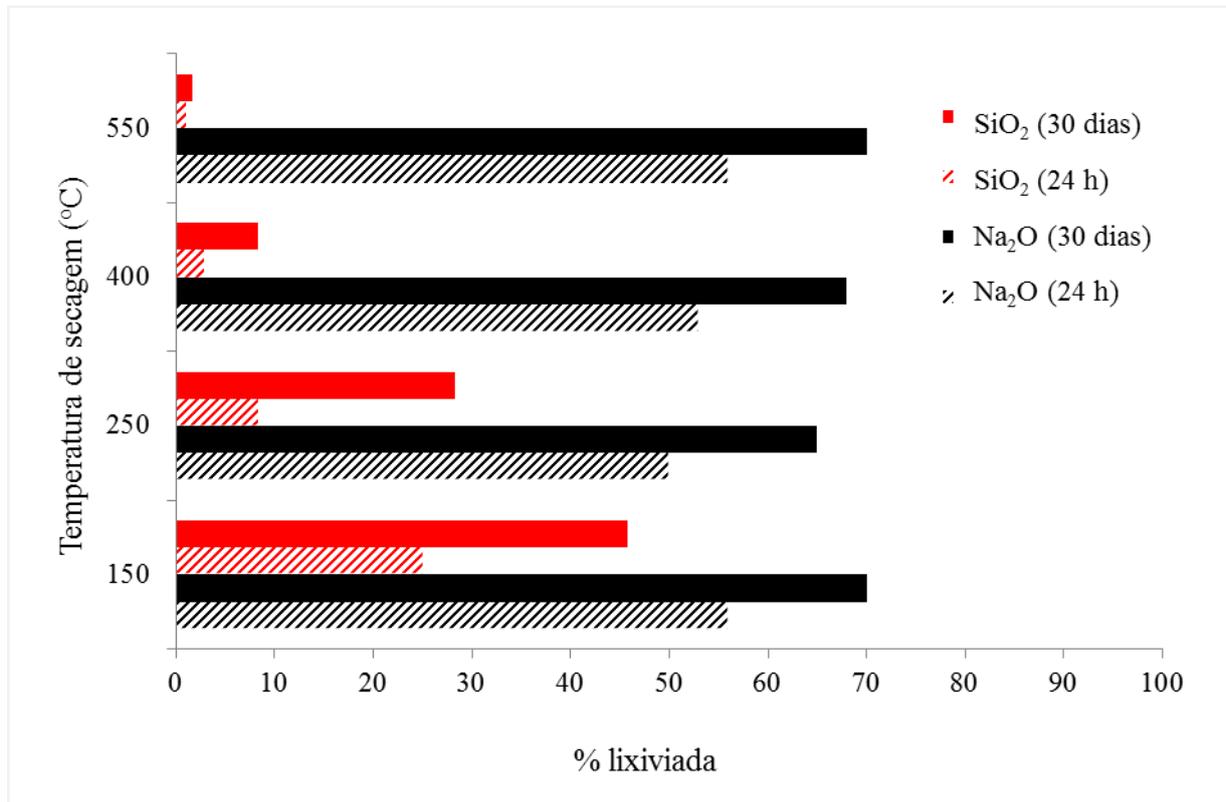


Figura 5.14 - Solubilidade do sódio e sílica presente na minipelota secada com CO₂.

5.5 Modelos fenomenológicos da formação e cura do filme de silicato de sódio

Baseado nas constatações obtidas durante os experimentos, um modelo fenomenológico de secagem e cura do silicato de sódio em uma minipelota constituída de finos de minério de ferro é descrito na Figura 5.15.

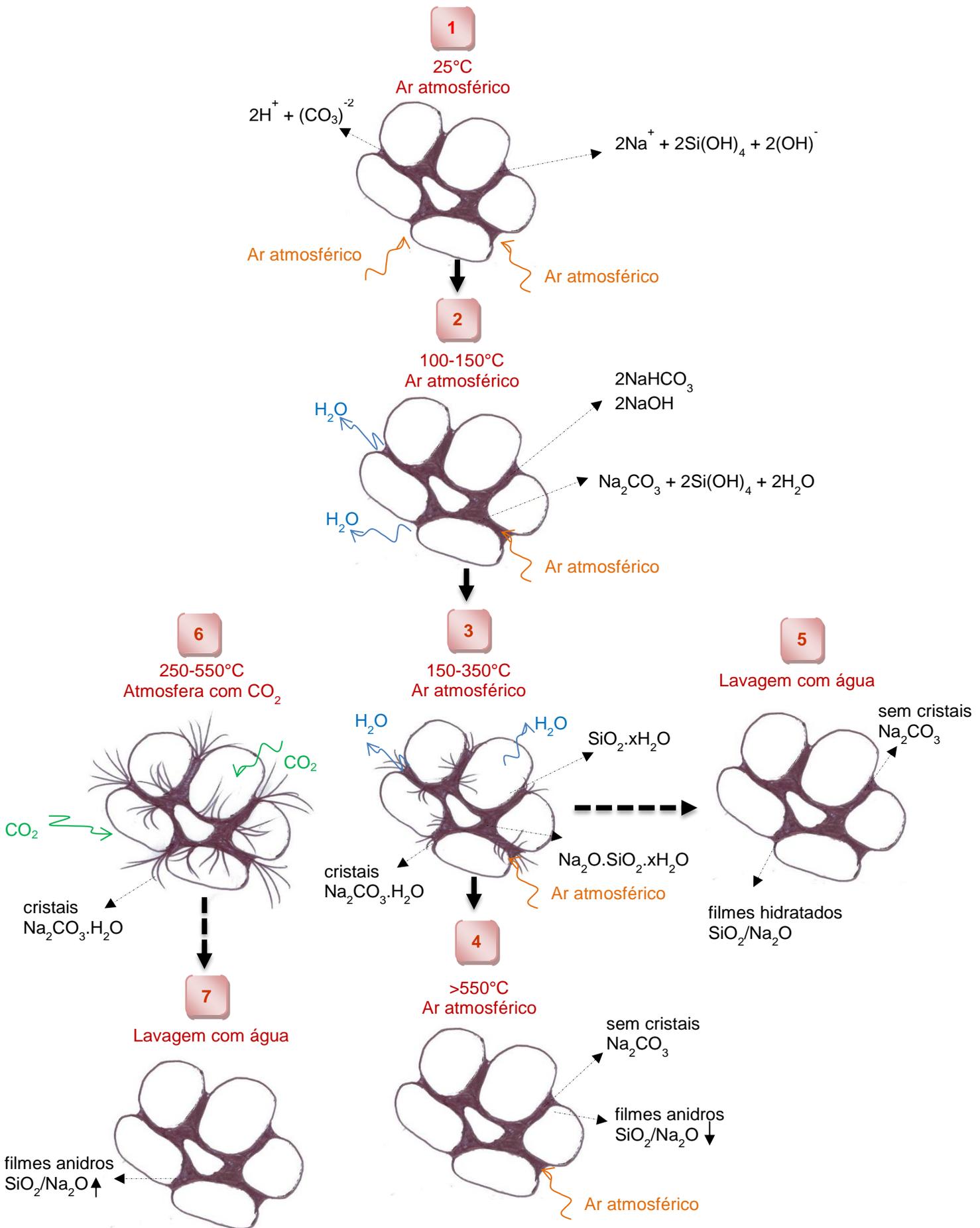


Figura 5.15 - Modelo fenomenológico de secagem e cura do silicato de sódio em minipelotas de minério de ferro.

A 25°C, a resistência inicial é provocada pelo gel de silicato de sódio. Neste estágio, representado pela condição (1) na Figura 5.15, a solução de silicato de sódio interage com o CO₂ presente na atmosfera e inicia o processo de cura e endurecimento, que será acelerado pelas etapas de secagem forçada do processo. Durante o processo de secagem e endurecimento, o silicato de sódio reage com o CO₂ formando carbonato de sódio mono-hidratado e sílica gel. A presença do carbonato de sódio mono-hidratado foi constatada pelas análises de DRX, Raman e TG/DSC (item 5.3) em amostras secadas na presença de CO₂ e somente com ar atmosférico. Durante o estágio (2), a secagem em ar atmosférico (100-150°C) é responsável pela transformação do gel de silicato em um filme pastoso, ainda muito hidratado. O aquecimento em temperatura mais elevadas, acima de 150°C, representado pelo estágio (3), promove o crescimento de cristais aciculares de carbonato de sódio mono-hidratado. Esses cristais foram identificados como termonatrita (Na₂CO₃.H₂O) e sua presença e quantidade está atribuída à exposição do silicato de sódio ao CO₂ e as condições favoráveis para sua nucleação e crescimento. O aquecimento em temperaturas acima de 350°C promove o desaparecimento dos cristais aciculares de carbonato de sódio mono-hidratado. Até 550°C, o carbonato de sódio anidro está presente, pois ainda não foi decomposto nessa temperatura. Acima de 550°C, o filme de silicato de sódio encontra-se completamente anidro e com baixa solubilidade em água. O aquecimento em atmosfera rica em CO₂ (6) permite a formação de uma grande quantidade de cristais aciculares de carbonato de sódio mono-hidratado. A lavagem com água das minipelotas presentes no estágio (3) e (6), solubiliza os cristais e reduz a presença de sódio (5) e (7).

Sendo assim, dois modelos são propostos para representar a cura dos filmes de silicato de sódio após secagem em atmosfera rica em CO₂ (Figura 5.16) e com ar atmosférico (Figura 5.17). A formação forçada de carbonato de sódio permite a obtenção de filmes com relação SiO₂/Na₂O mais elevados e com menor solubilidade em água, quando comparados com os filmes provenientes de secagem com apenas ar atmosférico. Além disso, para o mesmo grau de solubilidade, temperaturas de secagem inferiores são requeridas na secagem com a presença de CO₂.

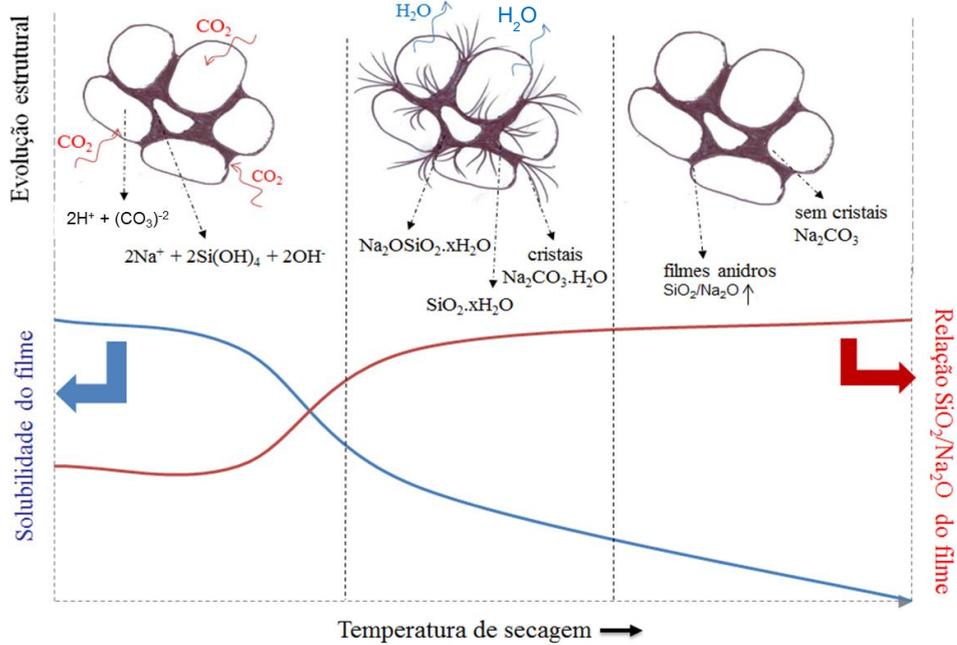


Figura 5.16 - Modelo fenomenológico da formação de filme de silicato de sódio em minipelotas de minério de ferro durante secagem com CO_2 .

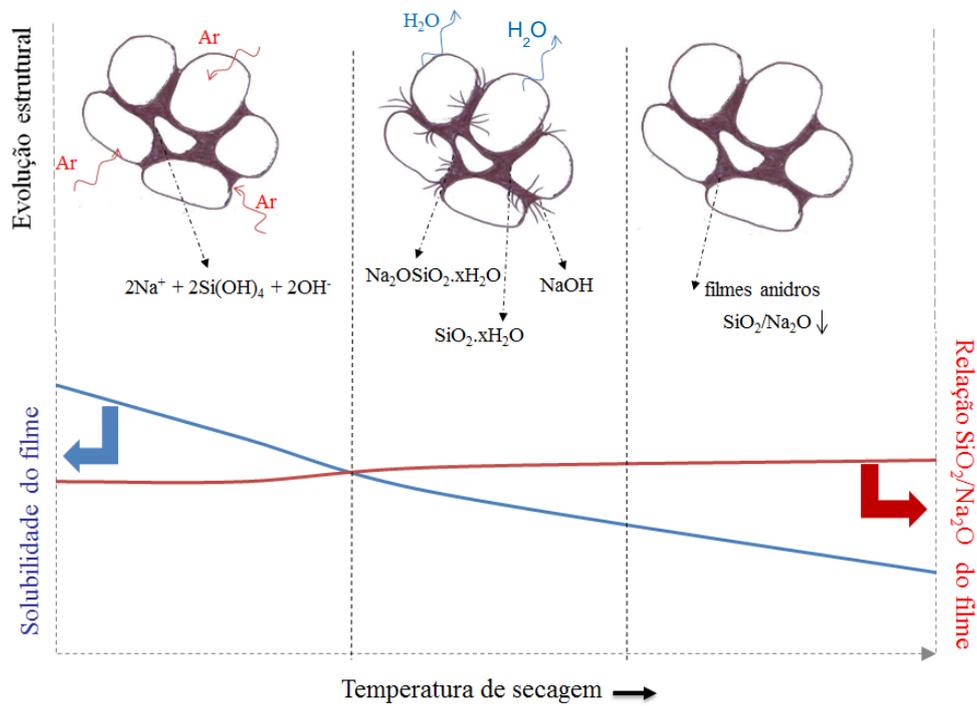


Figura 5.17 - Modelo fenomenológico da formação de filme de silicato de sódio em minipelotas de minério de ferro durante secagem sem CO_2 .

5.6 Considerações

A resistência à compressão das amostras secadas na presença somente de ar, sem exposição à água, apresentou patamares semelhantes em função da temperatura de secagem. Entretanto, é necessário secagem em temperaturas mais elevadas (acima de 400°C) para redução da perda de resistência do aglomerado após longas exposições em água. A secagem do aglomerado em altas temperaturas favorece a remoção dos grupos de hidroxila (OH), tornando o filme de silicato de sódio com o caráter de superfície anteriormente fortemente hidrofílico para hidrofóbico.

Do ponto de vista macroestrutural (expansão volumétrica e geração de trincas) não se percebeu nenhum efeito da temperatura. O tamanho de poros aumentou à medida que se elevou a temperatura, o que, provavelmente deve ter ocorrido pela eliminação da água de constituição presente no minério e nos silicatos. Não ocorreram alterações significativas na porosidade e área total de poros na faixa de temperatura até 550°C capazes de fragilizar o aglomerado. Isto poderia justificar a tendência de pequena variação da resistência do aglomerado sem exposição à água com a temperatura.

Em temperaturas de até 200°C, observou-se a formação de filmes e pontes de ligação de silicato de sódio que são responsáveis pela união entre as partículas de minério de ferro. Entretanto, na faixa de temperatura entre 200-300°C notou-se o crescimento de filamentos aciculares sobre estes filmes e pontes. Acima de 300°C, estes filamentos se reduzem significativamente.

Os cristais longos em forma de agulhas que surgem durante secagem em determinadas condições (temperatura e atmosfera gasosa) foram identificados como cristais mono-hidratados de carbonato de sódio (termonatrita). Estes cristais são solúveis em água e se formam com maior intensidade com o aumento da concentração de CO₂.

Alternativas de secagem foram estudadas visando reduzir a formação intensa de sílica gel antes da saída de água livre presente no filme de silicato de sódio. A aplicação de CO₂ no início da secagem a uma vazão de 0,1 NL/min durante 30 s evitou a formação intensa de sílica gel no início da secagem, mantendo a resistência a seco do aglomerado em níveis elevados (>10 daN/pelota).

Observa-se uma maior lixiviação das fases contendo SiO₂ nas amostras secadas em baixas temperaturas (150°C). Em temperaturas mais elevadas de secagem, a

presença dos íons na água é menor, indicando a formação de filmes de silicatos menos solúveis. Estes resultados estão de acordo com os níveis de resistências a compressão obtida nas amostras após contato com a água.

O uso de CO₂ durante a secagem/cura do silicato de sódio mostrou-se eficiente para a retirada de sódio do filme de silicato (via formação de carbonato de sódio). A menor presença de sódio na estrutura do silicato de sódio contribui para a formação de silicatos de sódio com maior grau de polimerização e menor solubilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OWUSU, Y.A. Physical-chemistry study of sodium silicate as a foundry sand binder. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.18, p. 57-91, 1982.
- [2] TOGNONVI, M.T.; SORO, J.; ROSSIGNOL, S. Physico-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.358, p. 81-87, 2012.
- [3] SEYRANKAYA, A.; OZALP, B. Dehydration of sodium carbonate monohydrate with indirect microwave heating. *Thermochimica Acta*, v.448, p. 31-36, 2006.
- [4] DESHPANDE, D.A.; GHORMARE, K.R.; JAWADEKAR, V.L.; DESHPANDE, N.D. Thermal Analysis of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Crystals. *Thermochimica Acta*, v.60, p. 295-30, 1983.
- [5] DIMAS, D.; GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Materials Science*, v.44, p. 3719-3730, 2009.

CAPÍTULO 6: DESEMPENHO DA MINIPELOTA

A minipelota foi avaliada através de ensaios físicos, químicos e metalúrgicos visando avaliar seu desempenho durante o transporte, manuseio, estocagem e aplicação na sinterização. Os resultados estão descritos a seguir.

6.1 Desempenhos da minipelota durante transporte e manuseio

Para avaliação do desempenho da minipelota durante transporte e manuseio, formulações com os silicatos de sódio (R: 2,15), (R: 2,40) e (R: 3,57) e *pellet feed* natural (550 cm²/g) foram produzidas. As minipelotas foram secadas na presença de ar atmosférico e CO₂ a temperatura de 550°C por 30 min. Após a secagem, as minipelotas apresentaram qualidade química conforme a Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Qualidade química da minipelota com diferentes tipos de silicato de sódio.

Minipelota	Fe (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Mn (%)	PPC (%)	P (%)	Na ₂ O (%)
(R: 2,15)	66,50	0,40	3,53	0,40	0,01	0,02	0,04	<0,1	0,020	0,58
(R: 2,40)	66,60	0,40	3,48	0,40	0,01	0,02	0,04	<0,1	0,020	0,50
(R: 3,57)	66,75	0,40	3,40	0,40	0,01	0,02	0,04	<0,1	0,020	0,32

A distribuição granulométrica típica da minipelota independe do tipo de silicato de sódio utilizado e está apresentada na Tabela 6.2 a seguir.

Tabela 6.2 - Distribuição granulométrica da minipelota.

	Malha (mm)				
	8,0	6,3	4,75	3,36	2,0
Retido simples (%)	1	5	68	25	1

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam os resultados de resistência à compressão da minipelota seca e após imersão em água por 24 h e a geração de finos após ensaios de abrasão e queda.

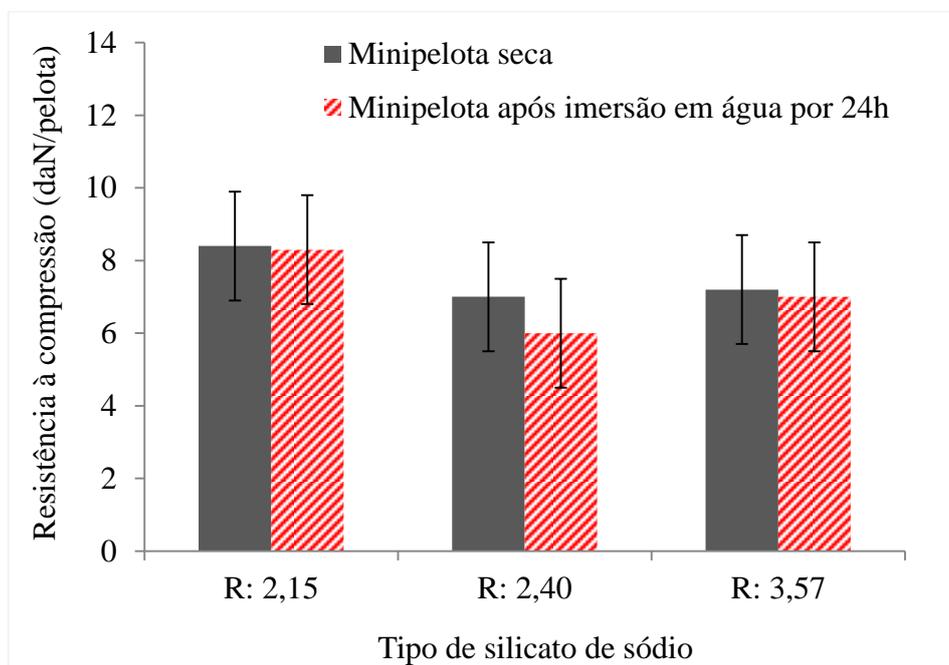


Figura 6.3 - Resistência à compressão da minipelota seca e após imersão em água por 24 h.

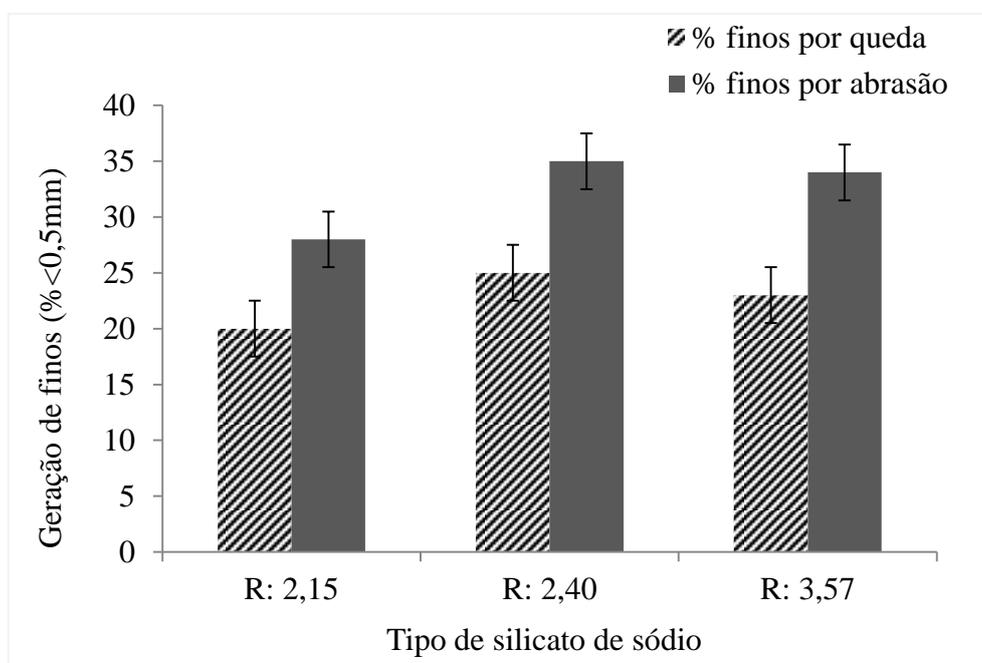


Figura 6.4 - Geração de finos por abrasão e queda das minipelotas.

Observa-se que a formulação contendo silicato de sódio com (R: 2,15) apresentou maior resistência à compressão e conseqüentemente menor geração de finos nos ensaios de abrasão e queda. O melhor desempenho da minipelota com o silicato de sódio (R: 2,15) está associado ao seu maior percentual de sólidos, que confere um número maior de pontes de ligação entre as partículas de minério tornando o aglomerado mais resistente.

Sinter feeds provenientes das minas de Alegria (Mariana-MG), Cauê (Itabira-MG) e (Carajás-PA) foram avaliados quanto à resistência a geração de finos por abrasão e queda e serviram de comparação com a minipelota, conforme Figura 6.3. Observa-se que a minipelota apresenta uma qualidade física semelhante ao *sinter feed* natural de Mariana.

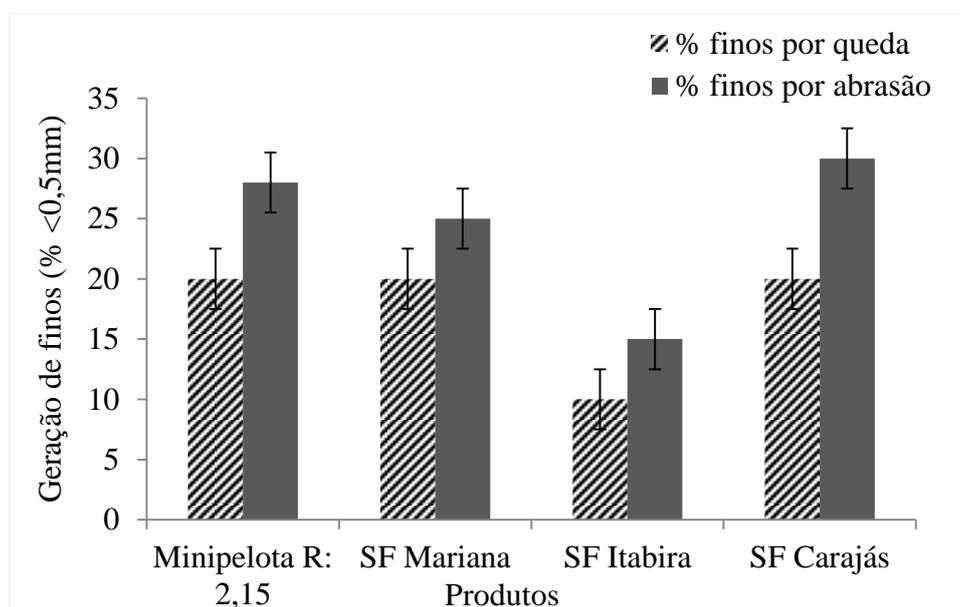


Figura 6.3 - Geração de finos por abrasão e queda das minipelotas e *sinter feeds*.

Visando melhorias na qualidade física da minipelota, formulações contendo o silicato de sódio (R: 2,15) foram avaliadas com a presença de *pellet feed* com diferentes superfícies específicas. Os resultados de resistência à compressão, abrasão e queda estão apresentados nas Figuras 6.4 e 6.5.

Os ensaios de abrasão e queda das amostras mostraram que a menor percentagem de finos gerados foi observada para a minipelota produzida com o *pellet feed* prensado usando 100 kgf/cm^2 de pressão nos rolos (superfície específica de $1200 \text{ cm}^2/\text{g}$).

A maior porcentagem de finos gerados por abrasão nas minipelotas com *pellet feed* acima de 1300 cm²/g está relacionado à necessidade adicional de ligante em função da maior superfície específica.

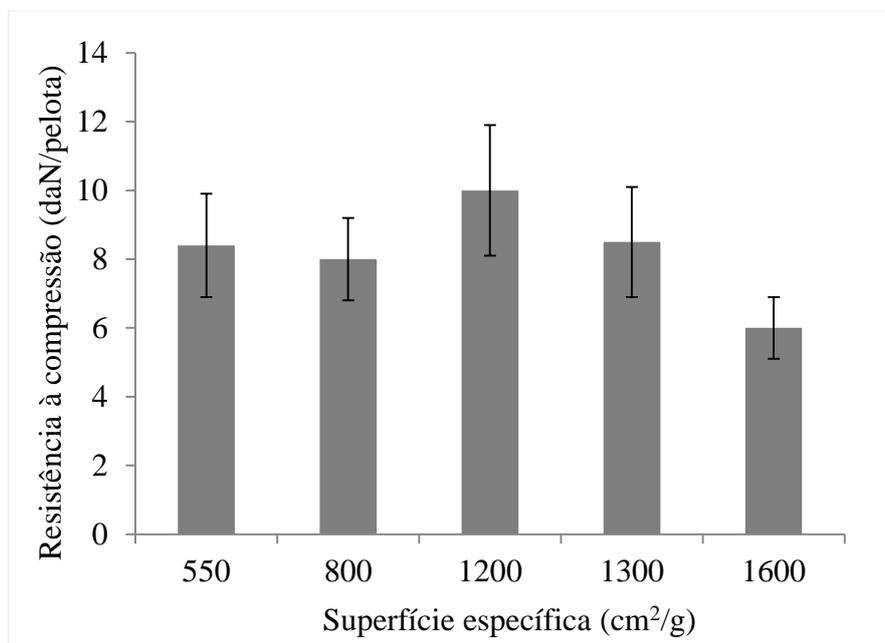


Figura 6.4 - Resistência à compressão da minipelota seca produzida com *pellet feed* com diferentes superfícies específicas.

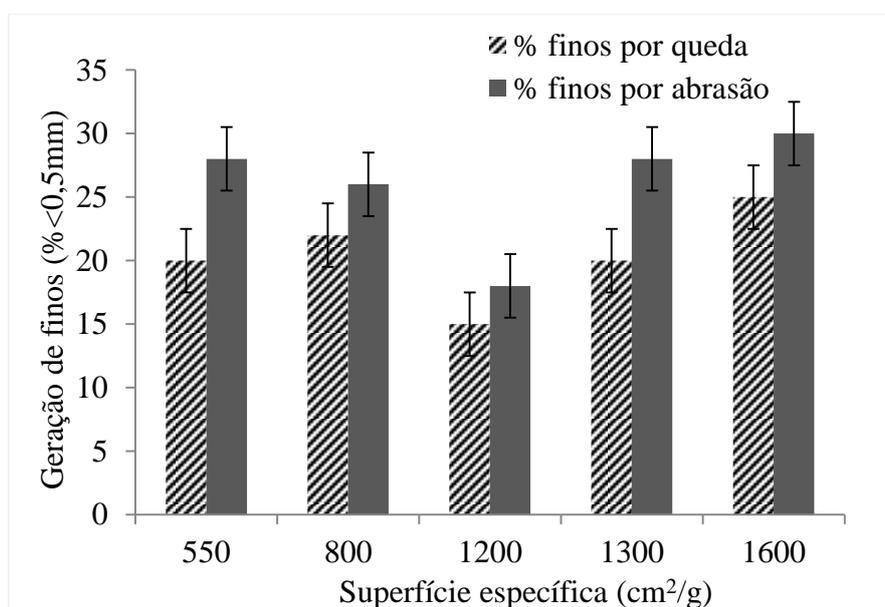


Figura 6.5 - Geração de finos por abrasão e queda das minipelotas com *pellet feed* de diferentes superfícies específicas.

Os resultados da densidade aparente e porosidade óptica mostram o maior grau de empacotamento nas minipelotas contendo *pellet feed* com superfície específica de 1200 cm²/g, conforme Figuras 6.6 e 6.7.

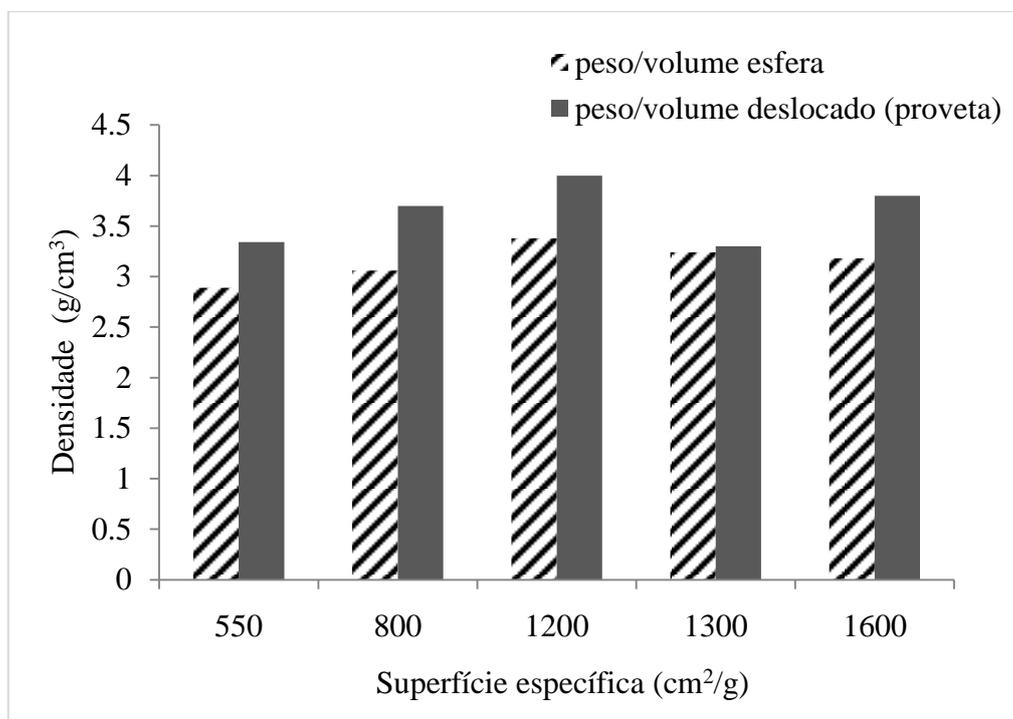


Figura 6.6 - Densidade aparente da minipelota em função da superfície específica do *pellet feed*.

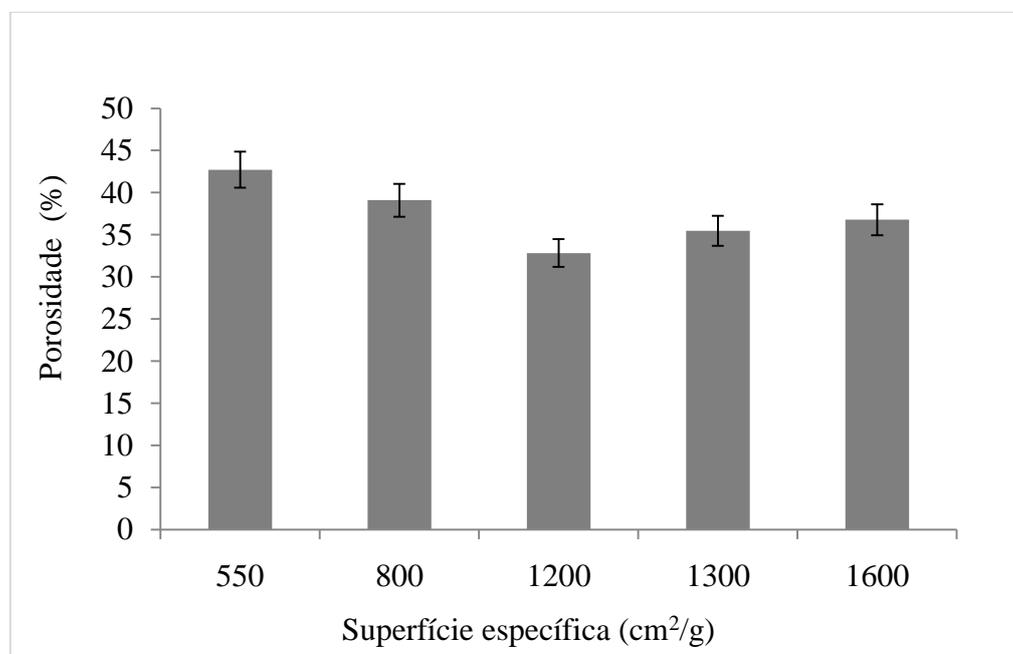


Figura 6.7 - Porosidade da minipelota em função da superfície específica do *pellet feed*.

A Figura 6.8 apresenta a evolução da microestrutura das minipelotas em função da superfície específica do *pellet feed*.

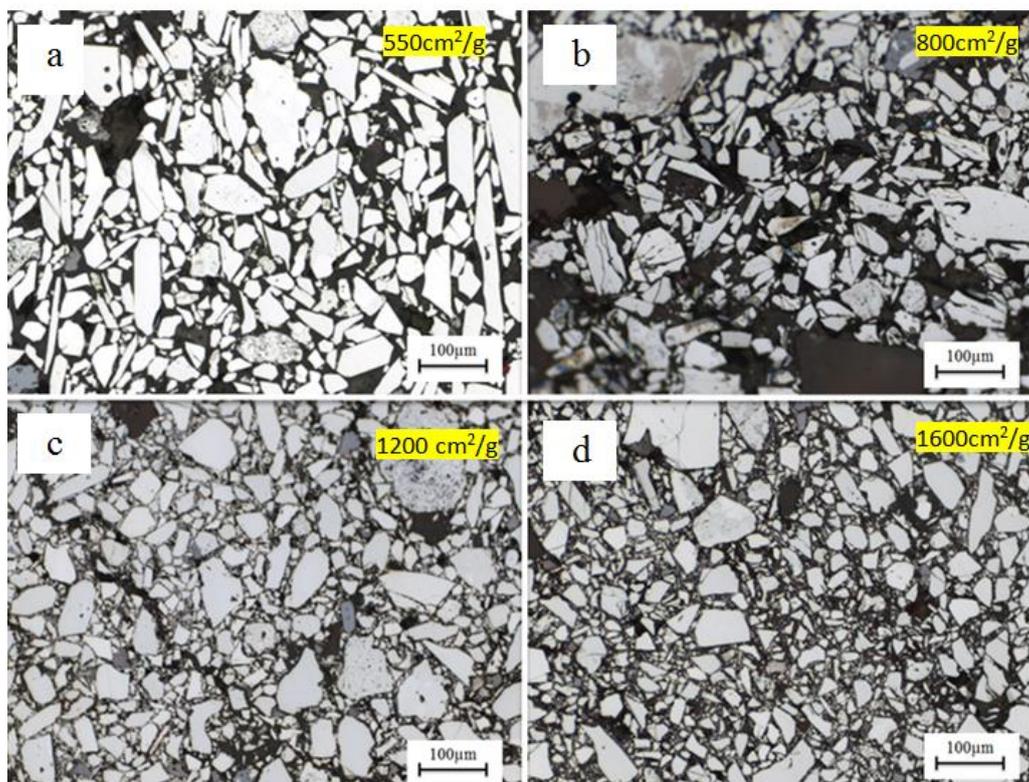


Figura 6.8 - Evolução da microestrutura da minipelota em função da superfície específica do *pellet feed*: (a) *pellet feed* com 550 cm²/g; (b) *pellet feed* com 800 cm²/g; (c) *pellet feed* com 1200 cm²/g e (d) *pellet feed* com 1600 cm²/g.

Nota-se que a maior presença de partículas grandes (>50 µm) e pouca quantidade de partículas pequenas (>20 µm) contribuiriam fortemente para o baixo empacotamento nas minipelotas formadas com *pellet feed* com superfície específica entre 550 e 800 cm²/g, Figuras 6.8a e 6.8b, respectivamente. Neste caso, observa-se que não há contato entre a maioria das partículas, dificultado a ação do filme de silicato de sódio na aglomeração/adesão entre as partículas de minério de ferro. O empacotamento das partículas na minipelota constituída de *pellet feed* com superfície específica de 1200 cm²/g (Figura 6.8c) foi visivelmente melhor, devido ao preenchimento de partículas pequenas nos interstícios das grandes. Em 1600 cm²/g observa-se a predominância de partículas pequenas com perda na compactação da matriz. Os resultados do empacotamento das partículas em função da superfície específica do *pellet feed* estão de acordo com os patamares de resistência mecânica obtidos nas minipelotas. Portanto, a

formulação ideal que maximiza as propriedades físicas da minipelota é constituída de *pellet feed* prensado com superfície específica de 1200 cm²/g e silicato de sódio (R: 2,15).

6.2 Efeitos do intemperismo sobre as propriedades físicas da minipelota

Amostras de minipelotas formadas com silicato de sódio (R: 2,15), (R: 2,40) e (R: 3,57) foram secadas a temperatura de 550°C (ar atmosférico e CO₂) por 30 min e submetidas a um ciclo de intemperismo por 10 dias. As minipelotas foram avaliadas quanto as suas propriedades físicas (resistência à compressão, resistência à abrasão e resistência à queda) antes e após o ciclo de intemperismo. Os resultados estão apresentados nas Figuras 6.9 e 6.10.

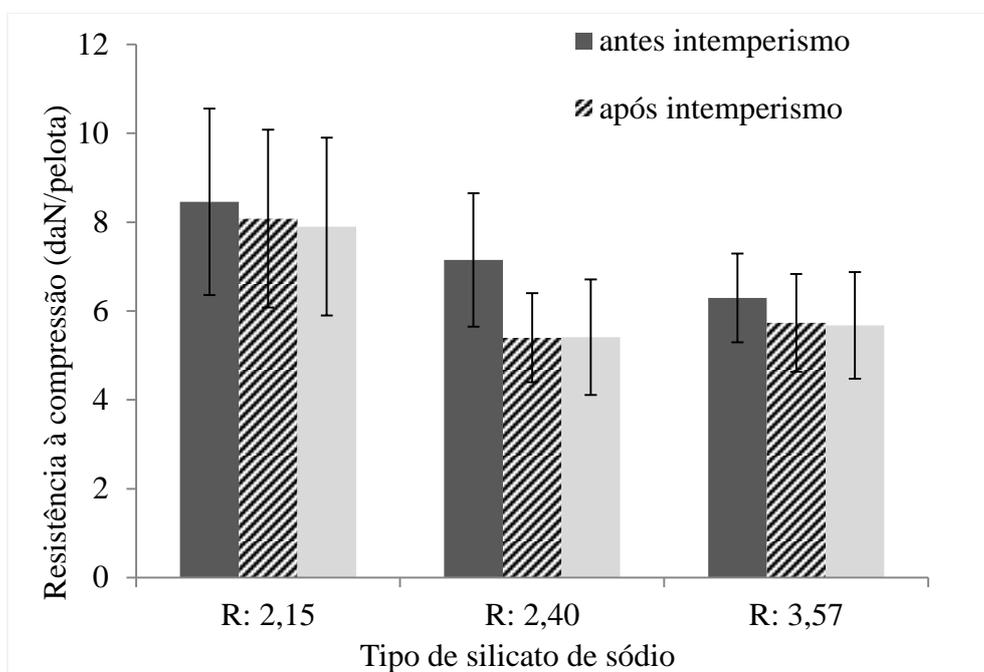


Figura 6.9 - Resistência à compressão das minipelotas após ciclo de intemperismo e após imersão em água.

Observa-se que a exposição das minipelotas em câmara de intemperismo por um período de 10 dias não acarretou perda de resistência para a minipelota com (R: 2,15) e promoveu perdas de 25% e 9% nas minipelotas com (R: 2,40) e (R: 3,57) respectivamente. A exposição das minipelotas em água por 24 horas promoveu perda de resistência à compressão semelhante às minipelotas submetidas ao ciclo de intemperismo.

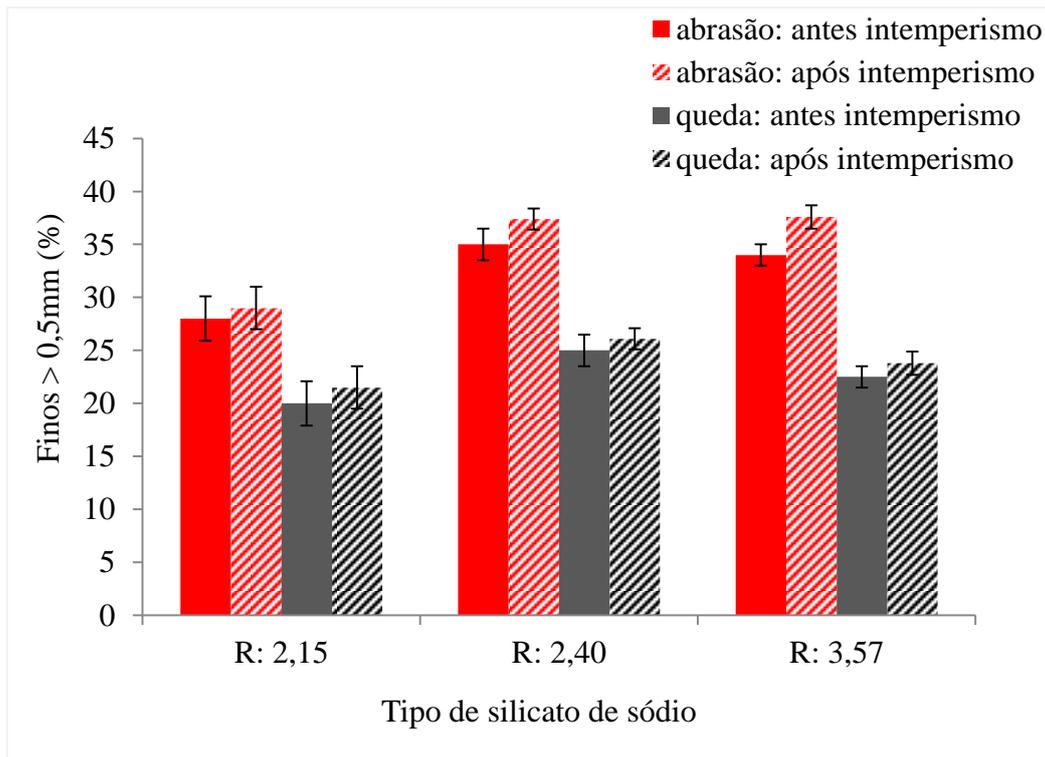


Figura 6.10 - Efeito sobre a resistência à abrasão e queda das minipelotas após ciclo de intemperismo.

Semelhante à resistência a compressão, observa-se uma pequena variação nas propriedades físicas (abrasão e queda) das minipelotas após o ciclo de intemperismo. Essa pequena variação mostra que as minipelotas podem ser transportadas e manuseadas em condições climáticas distintas, sem maiores prejuízos a sua resistência mecânica. As minipelotas, diferente das pelotas convencionais, não apresentaram perda de resistência mecânica após intemperismo. De acordo com Street^[1], as pelotas convencionais sofrem degradação de sua resistência mecânica após exposição ao intemperismo, gerando adicionalmente 2 a 6% de finos durante os testes de queda e abrasão. Paquet et al.^[2] verificaram efeitos negativos sobre a resistência à compressão das pelotas após exposição ao tempo e água de chuva. Vieira e Botelho^[3] associam a perda de resistência da pelota à dissolução em água de silicatos de cálcio da fase escória vítrea e pela reação do hidróxido de cálcio, um dos produtos da reação, com o dióxido de carbono da atmosfera. O fenômeno de intemperismo degradaria a qualidade da pelota pela corrosão desta fase e pela geração de trincas na estrutura da pelota devido ao crescimento nos poros de cristais de CaCO_3 . O fenômeno de intemperismo é mais acentuado nos primeiros 10 dias e em presença de grande quantidade de água e pode ser

inibido por diversos fatores, entre eles, composição e cristalinidade da fase escória e o tamanho de grão de hematita da pelota. Nesse contexto uma análise da morfologia da fase ligante da minipelota foi feita para suportar os resultados obtidos.

6.3 Efeitos do intemperismo sobre a morfologia da fase ligante da minipelota

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas amostras antes e após o ciclo de intemperismo com o objetivo de avaliar as mudanças na morfologia da fase ligante. As Figuras 6.11 e 6.12 apresentam aspectos morfológicos da fase ligante antes e após intemperismo, respectivamente.

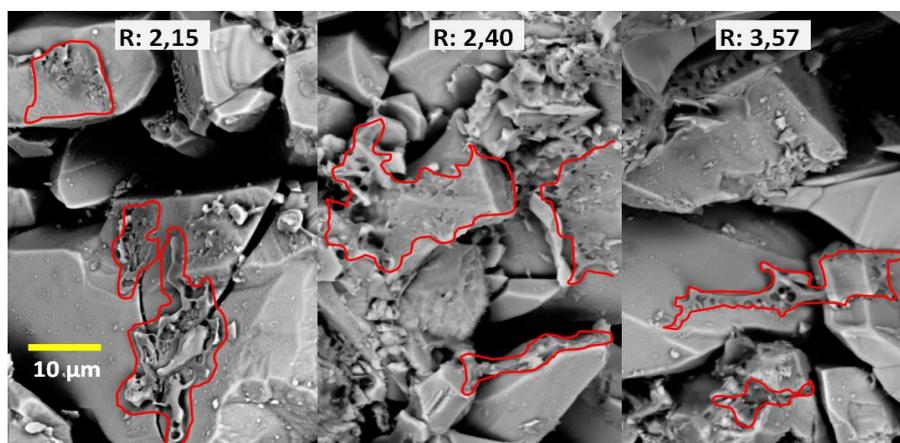


Figura 6.11 - Filmes/pontes de silicato de sódio unindo os grãos minerais - antes do ciclo de intemperismo.

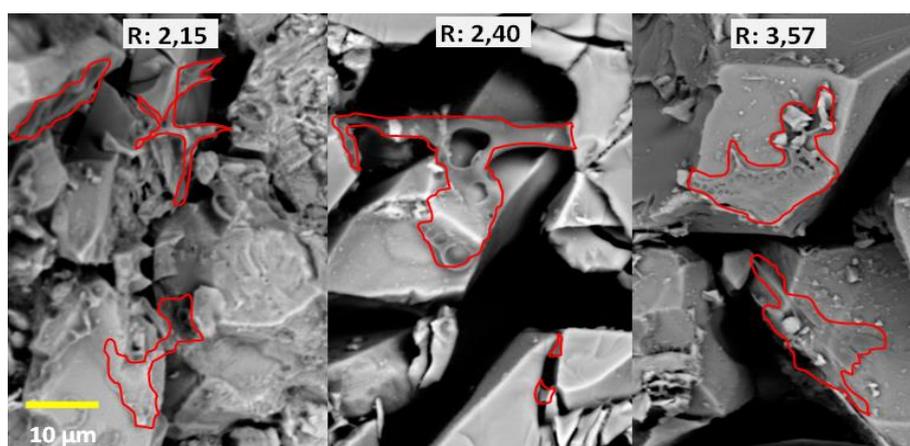


Figura 6.12 - Filmes/pontes de silicato de sódio unindo os grãos minerais - após ciclo de intemperismo.

Observa-se que as ligações tipo filme e pontes de silicato de sódio foram preservadas após o ciclo de intemperismo. A presença dos filmes/pontes após ciclo de intemperismo garante a manutenção da qualidade física da minipelota.

Foram realizadas análises no microscópio eletrônico de varredura com detector EDS para verificar a distribuição do sódio na microestrutura das minipelotas. Nas análises de distribuição antes do intemperismo, inferiu-se maior homogeneidade na distribuição na minipelota. Nas análises após intemperismo, a quantidade de sódio é frequentemente maior no interior da minipelota do que nas bordas. Uma hipótese para explicar a menor quantidade de sódio nas extremidades da minipelota (Manto) é a lixiviação. Como as amostras foram submetidas a condições de intemperismo, o sódio localizado na superfície das pelotas pode ter sido lixiviado reduzindo assim a quantidade detectada na análise EDS. As Tabelas 6.3 e 6.4 apresentam os teores de sódio e silício e a relação (Si/Na) na minipelota com os três tipos de silicatos avaliados, antes e após intemperismo.

Tabela 6.3 - Teores de silício e sódio na minipelota - antes do intemperismo.

	Minipelota		
	R: SiO ₂ /Na ₂ O = 2,15	R: SiO ₂ /Na ₂ O = 2,40	R: SiO ₂ /Na ₂ O = 3,57
Na (%)	32	30	22
Si (%)	68	70	78
R: Si/Na	2,1	2,35	3,5

Tabela 6.4 - Teores de silício e sódio na minipelota - após intemperismo.

	Minipelota					
	R: SiO ₂ /Na ₂ O = 2,15		R: SiO ₂ /Na ₂ O = 2,40		R: SiO ₂ /Na ₂ O = 3,57	
	Manto	Núcleo	Manto	Núcleo	Manto	Núcleo
Na (%)	12	36	7	32	11	39
Si (%)	88	64	93	68	89	61

6.4 Desempenho da minipelota no processo de sinterização piloto

Minipelotas com diâmetro entre 3-8 mm foram produzidas em disco de pelotamento e secadas a temperatura de 550°C por 30 min na presença de ar atmosférico e CO₂. As minipelotas foram constituídas de *pellet feed* com superfície específica de 550 cm²/g e silicato de sódio (R: 2,15). A Figura 6.13 apresenta os resultados dos indicadores de desempenho e de qualidade do sínter obtidos em testes de sinterização piloto, ao substituir, em uma mistura típica de uma siderúrgica nacional, 30% dos finos (<0,15 mm) por 30% de minipelotas (Teste A) e 30% dos *sinter feeds* (50% > 1 mm) por 30% de minipelotas (Teste B).

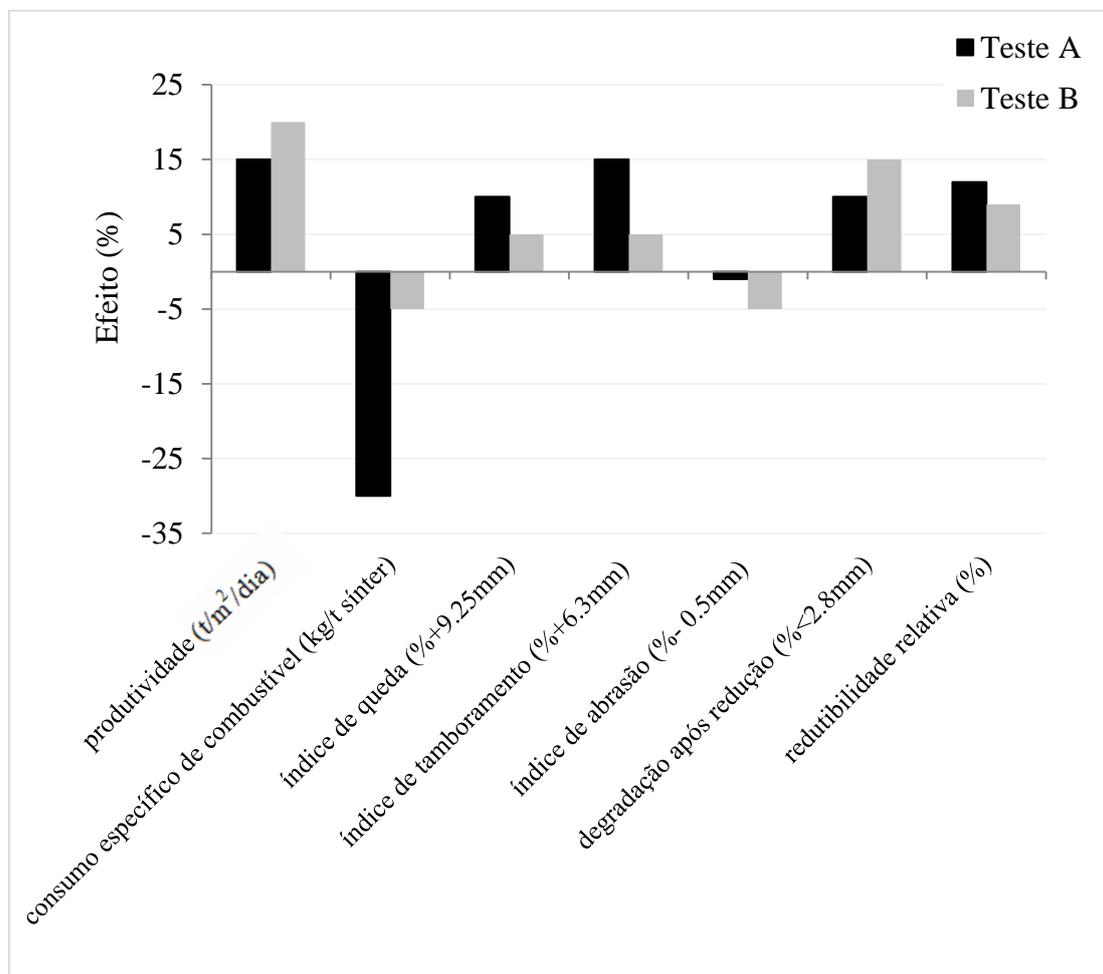


Figura 6.13 - Indicadores de desempenho de processo e de qualidade do sínter produzido com minipelotas - mistura típica de uma siderúrgica nacional.

Observaram-se ganhos significativos sobre a produtividade da sinterização com o uso de minipelotas, atribuída principalmente ao aumento da permeabilidade do leito, com expressiva redução do consumo específico de combustível (CEC). A redução do CEC está associada à melhoria da permeabilidade do leito, visto a incorporação na mistura à sinterizar de partículas esféricas (minipelotas), com diâmetro médio superior aos das partículas dos *sinter feeds* e *pellet feeds* e devido a suas características químicas e mineralógicas (por exemplo, baixo PPC <0,5% e ausência de minerais de ferro hidratados) das minipelotas em relação aos finos de minérios de ferro substituídos nos testes A e B (PPC mais elevado >3% e presença de goethita). Observou-se também, aumento dos índices de resistência mecânica (IQ, TI e AI), proveniente da boa assimilação da minipelota a matriz do sinter e do bom desempenho da mistura com minipelotas durante o processo de sinterização, além dos ganhos na redutibilidade do sinter causados principalmente pela substituição de partículas compactas por minipelotas de elevada porosidade. Os ganhos de resistência mecânica podem também ser convertidos em ganhos de produtividade. Por outro lado, um aumento (10-15%) do RDI do sinter contendo minipelotas foi observado.

A Figura 6.14 apresenta os resultados dos indicadores de desempenho e de qualidade do sinter obtidos em testes de sinterização piloto, ao substituir, em uma mistura típica de uma siderúrgica asiática, 15% de um único *sinter feed* grosso australiano por 15% de minipelotas (Teste C) e, em outro teste, 30% de *sinter feeds* australianos por 30% de minipelotas (Teste D). Em todos os testes realizados, a substituição de minérios australianos por minipelotas promoveu ganhos de produtividade do processo, redução no CEC e aumento de redutibilidade. Verificou-se também, ganhos na resistência mecânica do sinter e também um pequeno aumento no RDI do sinter (5%).

De maneira geral, os benefícios do uso das minipelotas em misturas de sinterização são: elevação da produtividade das plantas de sinterização, redução do CEC e aumento da resistência mecânica e da redutibilidade do sinter.

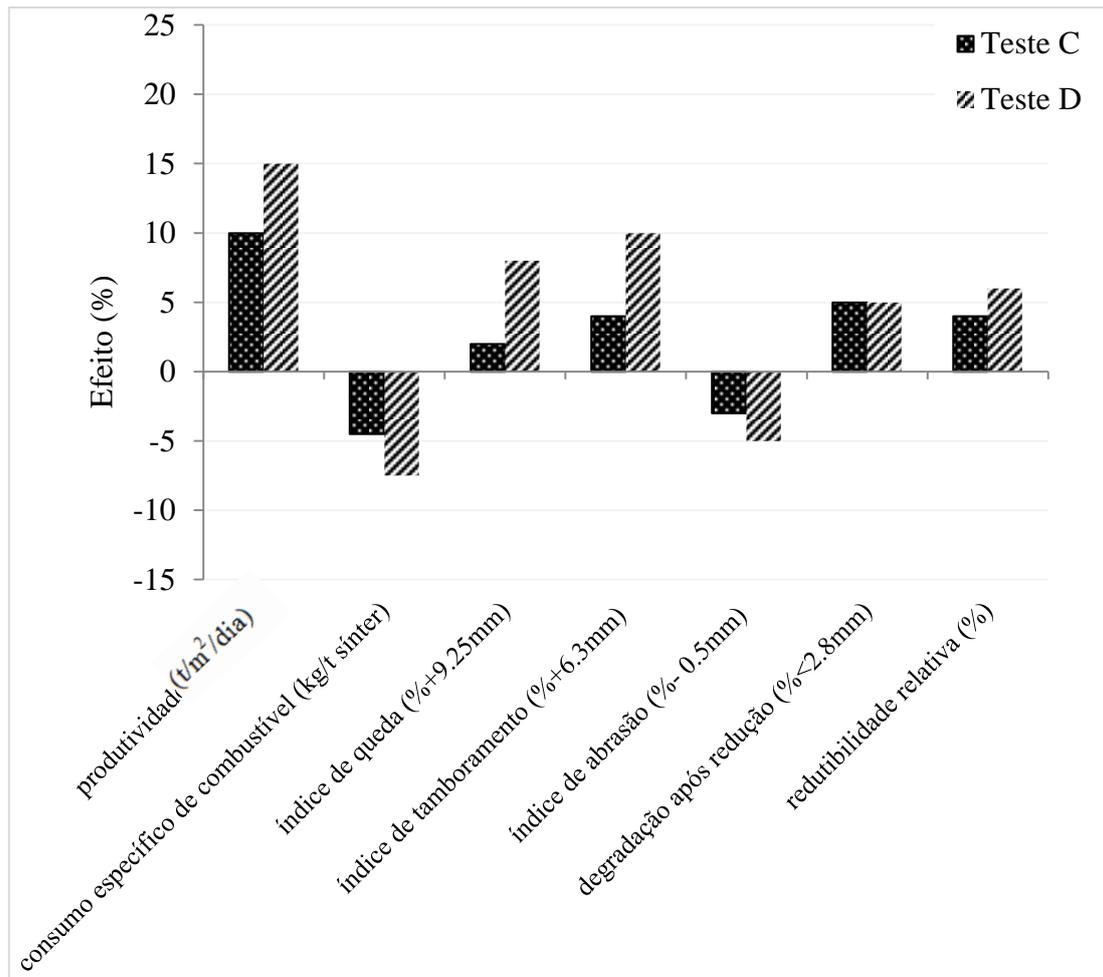


Figura 6.14 - Indicadores de desempenho de processo e de qualidade do sinter produzido com minipelotas - mistura típica de uma siderúrgica asiática.

O pequeno aumento do RDI nos sínteres contendo minipelotas, embora pouco significativo do ponto de vista industrial, foi avaliado em vista a busca de explicações fenomenológicas. De acordo com Kang et al.^[4,5], dois fatores principais afetam o comportamento de redução de minérios e aglomerados de ferro em termos de taxa de redução e degradação: a natureza dos materiais e as condições de redução. Como as condições de redução foram semelhantes em todas as avaliações, a natureza dos materiais refletem as variações encontradas nos testes com e sem minipelotas. Macroscopicamente, o tamanho e forma das partículas dos aglomerados individuais e microscopicamente, a estrutura de poros, tamanho do grão, química e a mineralogia.

Observou-se que a exposição da minipelota a temperaturas de 150°C a 1250°C em atmosfera oxidante não promove alterações volumétricas significativas. Considerando que essa minipelota será submetida ao processo de sinterização, a mesma

não sofrerá perdas de resistência mecânica devido ao seu aumento de volume. A pequena contração (1-5%) ocorrida em praticamente todas as faixas de temperatura reflete a perda de volume devido à perda das hidroxilas presente na goethita e no silicato de sódio. Não foram notadas formações e propagações de trincas durante aquecimento em atmosfera oxidante até 1250°C, fato que confere a minipelota integridade durante aquecimento no processo de sinterização. O tamanho de poros aumentou à medida que se elevou a temperatura. O que, provavelmente, deve ter ocorrido pela eliminação da água de constituição presente no minério e nos silicatos. Não ocorreram alterações significativas na porosidade e área total de poros na faixa de temperatura entre 250°C e 1250°C capazes de fragilizar a minipelota.

Minipelotas com teores entre 0,2 a 2% de Na₂O foram submetidas ao ensaio de redução durante 30 min em atmosfera com 70% de N₂ e 30% de CO, com vazão total de 15 NL/min e temperatura de 550°C. As minipelotas não apresentaram expansões volumétricas capazes de fragilizá-las. Os resultados variaram entre 10 e 15%. Teoricamente a expansão volumétrica ocorrida após redução da hematita para magnetita é da ordem de 15-20%. Desta forma, o aumento do RDI devido a um possível aumento de volume das minipelotas durante a redução não pode ser considerado.

Outra hipótese que pode explicar o aumento do RDI do sínter com minipelotas está relacionada à presença do elemento sódio nas minipelotas. De acordo com Loo e Davis^[6], a presença de álcalis (sódio e/ou potássio) no sínter pode representar aumentos significativos no RDI. Entretanto, os mecanismos e fenômenos que regem a perda de resistência após redução não estão completamente elucidados e podem representar alto ou baixo impacto dependendo da natureza do sódio, sua localização, sua participação nas reações, sua interação com a matriz do sínter, concentração etc. Neste contexto, minipelotas contendo quantidade variáveis de sódio, via silicato de sódio e NaOH, foram produzidas e avaliadas isoladamente e na presença dos materiais constituintes do sínter. Avaliou-se a possibilidade de migração do sódio presente nas minipelotas para a matriz do sínter com conseqüente modificação de sua ductilidade, favorecendo a formação de uma estrutura com maior facilidade de iniciar e propagar trincas durante o ensaio de RDI. Neste caso, as minipelotas foram submetidas ao aquecimento em atmosfera oxidante até 1280°C e posteriormente, a sua secção transversal foi analisada via mapeamento por EDS para verificar a migração do sódio para a sua superfície. O sódio presente nas minipelotas não migrou para a superfície, portanto, a interação

esperada com a matriz do sinter está vinculada apenas a quantidade disponível na superfície para reagir.

A substituição de partículas minerais de formas e tamanhos variados por minipelotas esféricas com diâmetros entre 3-8 mm pode justificar o pequeno aumento do RDI. Durante o ensaio, mais especificamente na etapa de tamboramento, as minipelotas satélites, ou seja, isoladas ou ligadas ao sinter com pontes estreitas, e os fragmentos de minipelotas separam-se da matriz do sinter e em alguns casos, devido ao seu tamanho, serão contabilizados com finos de RDI. Os finos gerados após ensaios de RDI foram avaliados, onde foi possível visualizar a presença de minipelotas e fragmentos de minipelotas com tamanhos menores que 2,8 mm. Assim sendo, pode-se atribuir o pequeno aumento do RDI do sinter contendo minipelotas a separação física das minipelotas durante a etapa de tamboramento do sinter no ensaio de RDI.

As propriedades físicas e metalúrgicas do sinter contendo minipelotas estão relacionadas com aspectos físicos da minipelota (forma, tamanho, rugosidade e integridade após sinterização) e com interação/adesão da minipelota a matriz do sinter. As minipelotas apresentam superfície lisa a rugosa, dependendo da distribuição granulométrica e superfície específica do *pellet feed* utilizado. Suas partículas apresentam as características originais do *pellet feed*, com predominância de cristais monocristalinos de hematita lamelar e granular, martita porosa e goethita (temperatura de secagem de 150°C). Quartzo e magnetita parcialmente martitizada ocorrem como minerais minoritários. As partículas apresentam poucos pontos de contato entre si, sendo na maior parte separadas por poros intersticiais. Destaca-se a presença de poros de tamanho regular e bastante arredondados, provavelmente formados pela saída da água durante a secagem. De modo geral observa-se maior compactação de partículas na porção da casca e manto externo. É comum apresentarem partículas grossas no núcleo que funcionaram como sementes na formação da minipelota. Principalmente nas bordas as partículas de hematita lamelar médias a grossas estão dispostas de modo orientado, esboçando por vezes uma estruturação concêntrica para a minipelota. As Figuras de 6.15 e 6.16 apresentam as principais características observadas nas minipelotas.

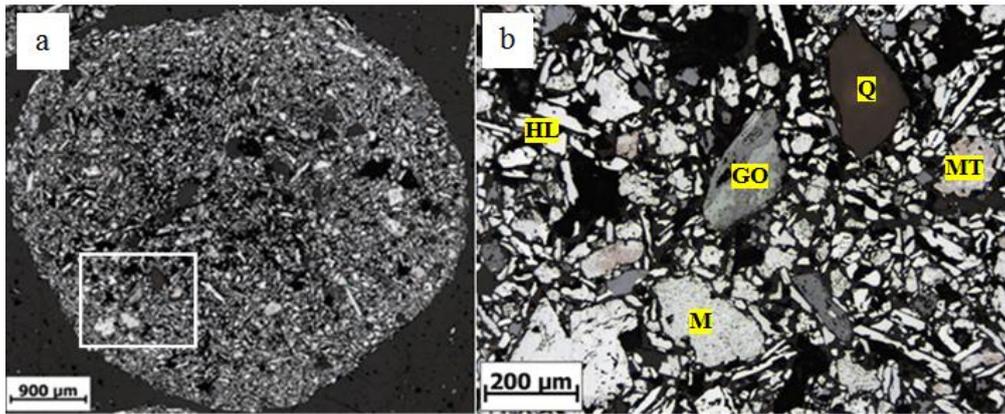


Figura 6.15 - (a) Mosaico de imagens mostrando o aspecto geral de minipelota. (b) Detalhe da Figura 6.15-(a) evidenciando a presença de partículas de martita (M), goethita (GO), quartzo (Q), magnetita (MT) e hematita lamelar fina (HL).

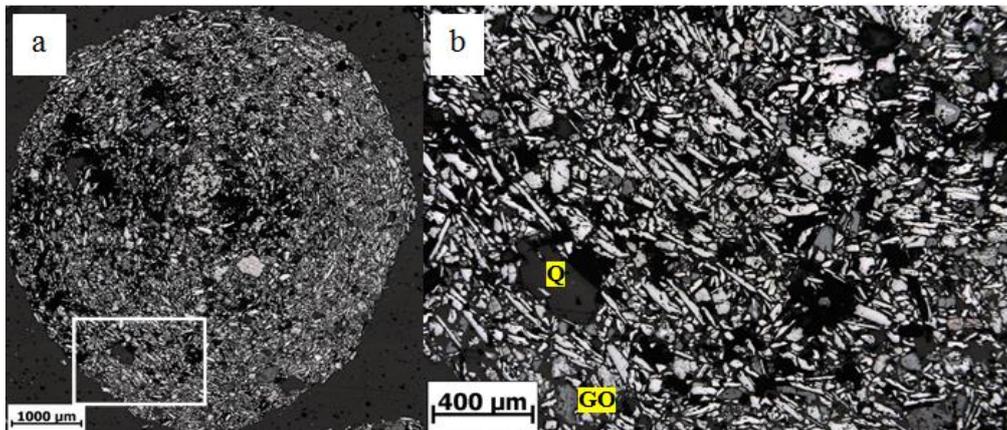


Figura 6.16 - (a) Mosaico de imagens mostrando o aspecto geral da minipelota. Destacam-se as bordas mais compactas e núcleo com semente de partícula grossa. (b) Detalhe da borda evidenciando a orientação das partículas monocristalinas lamelares do minério, partículas de goethita (cinza claro) e de quartzo (cinza escuro).

A análise microestrutural das minipelotas no sinter indica que durante o processo de sinterização ocorre um ajuste morfológico na microestrutura das mesmas, resultando no arredondamento parcial e aproximação das partículas. Como resultado da queima ocorre a substituição da goethita em agregados de hematita microcristalina. Próximo a estes agregados é comum a formação de poros de forma irregular, provavelmente devido à perda da água de cristalização da goethita. Os poros arredondados observados nas minipelotas ainda podem ser observados nas minipelotas presentes no sinter (Figura 6.17).

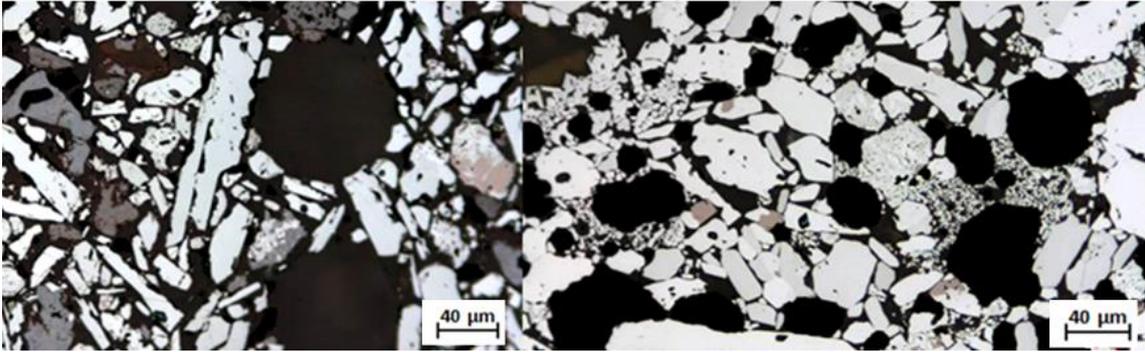


Figura 6.17 - Fotomosaico de fragmento do sinter com minipelotas.

Como na constituição das minipelotas não há adição de fundente e combustível sólido, o ajuste morfológico não ocorre da mesma forma que nas pelotas convencionais aglomeradas a quente e, portanto, não há formação de ferritas ou silicatos. Entretanto é comum observar a infiltração da fase líquida do sinter nos poros da minipelota, resultando na formação de silicato com ferrita e hematita secundária subordinada. Localmente ocorre a formação de magnetita. Este processo é mais intenso nas bordas das minipelotas e só eventualmente observado no núcleo (Figura 6.18).

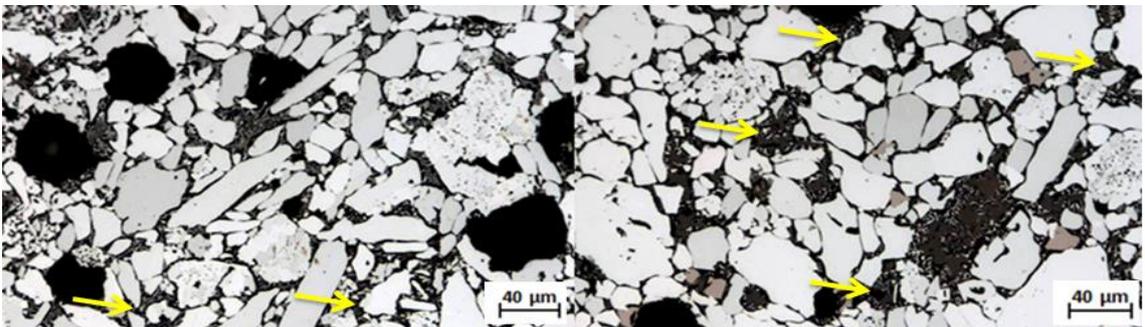


Figura 6.18 - Detalhes de minipelota no sinter, com infiltração da fase líquida nos interstícios da hematita (indicado pelas setas).

No contato das minipelotas com o sinter observa-se a reação parcial da minipelota com formação de hematita secundária, sendo gradativa a passagem entre a microestrutura gerada da fase líquida e a minipelota. É sugestiva uma maior concentração de magnetita na fase líquida no entorno destas minipelotas. As Figuras 6.19 e 6.20 apresentam fotomosaicos do sinter ilustrando estes aspectos.

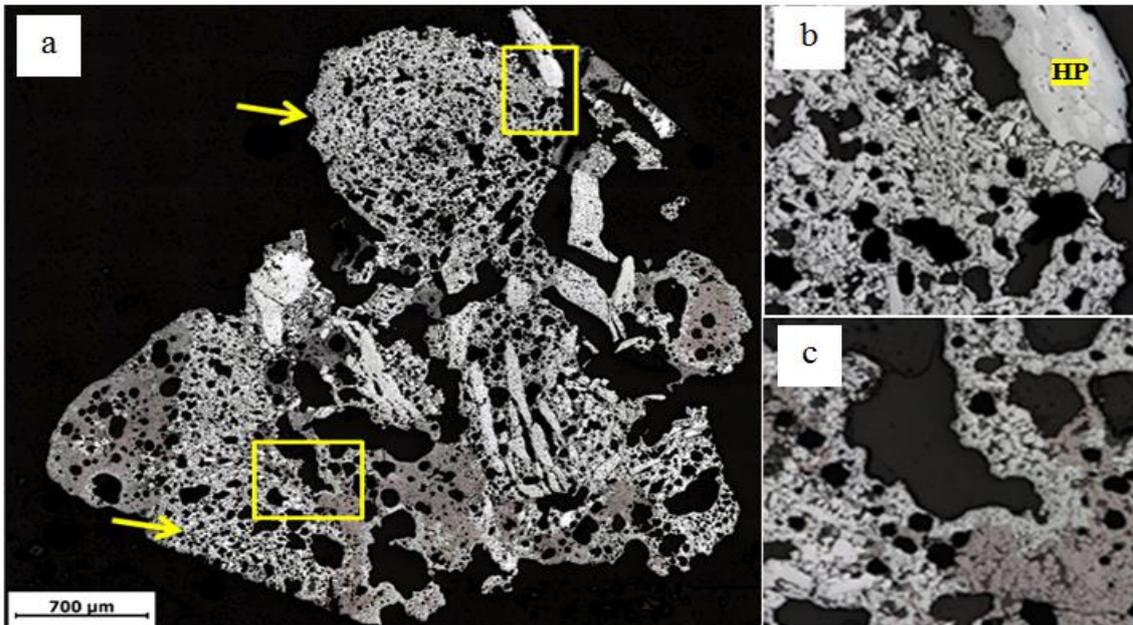


Figura 6.19 - (a) Fotomosaico de fragmento do sínter com minipelotas (setas). (b) Detalhe evidenciando o contraste da porosidade da minipelota e de um fragmento de hematita primária (HP). (c) detalhe da região de contato entre a minipelota e a matriz do sínter.

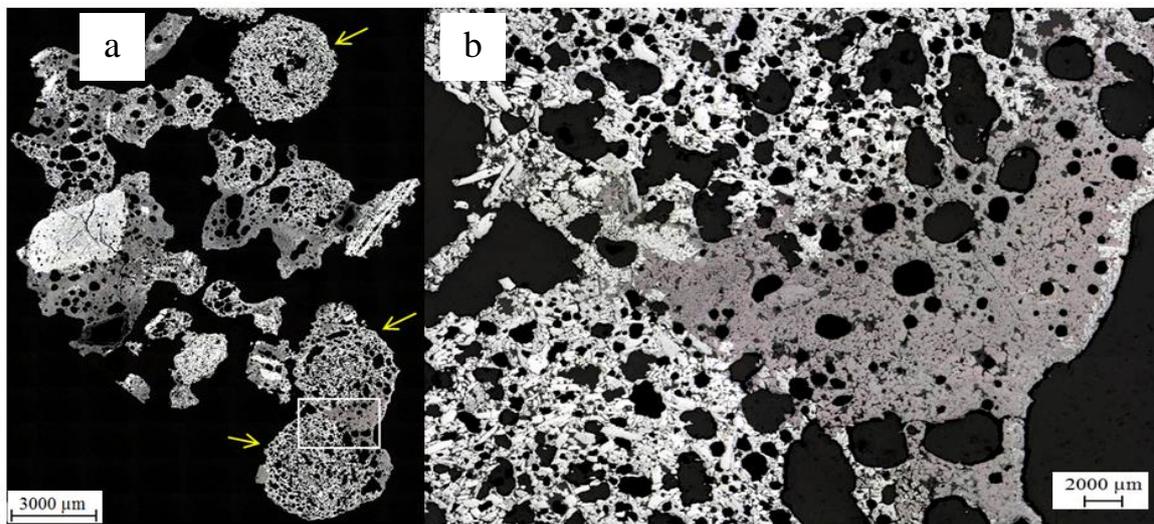


Figura 6.20 - (a) Fotomosaico de fragmento do sínter com minipelotas (setas). (b) Detalhe do fragmento do sínter mostrando o contato entre duas minipelotas com a matriz do sínter rica em magnetita.

6.3 Considerações

As minipelotas produzidas com o silicato de sódio (R: 2,15) apresentam resistência mecânica mais elevada e conseqüentemente apresentam menor geração de finos nos ensaios de abrasão e queda. O silicato de sódio (R: 2,15) apresenta maior concentração de sólidos (46%) em relação aos silicatos de sódio (R: 2,40) e (R: 3,57) que apresentam 43% e 37% respectivamente. A maior concentração de sólidos no silicato de sódio (R: 2,15) permite um maior número de pontes de ligação entre a fase ligante e as partículas de minério de ferro, conferindo assim uma maior resistência à minipelota.

De maneira análoga, para uma mesma concentração de silicato de sódio, há uma quantidade ótima de superfície específica dos finos de minério de ferro. Os estudos mostraram que o aumento da superfície específica do *pellet feed* de 550 cm²/g para 1200 cm²/g traz ganhos de resistência mecânica à minipelota. Ganhos estão relacionados ao melhor empacotamento das partículas de minério de ferro e a quantidade ideal de superfície disponível para formação de pontes/filmes de ligação. Finos de minérios com superfície específica elevada (acima de 1300 cm²/g) implicam em excesso de superfícies de contato disponíveis para formação de pontes de ligação entre ligante/minério sem suplemento da fase ligante. Neste caso, a resistência mecânica da minipelota reduz significativamente. Desta forma, a formulação de melhor desempenho durante transporte e manuseio é composta por finos de minério de ferro com superfície específica de 1200 cm²/g e silicato de sódio (R: 2,15).

As minipelotas expostas a condições climáticas distintas por períodos longos não sofrem degradações físicas significativas capazes de comprometer sua integridade durante transporte e manuseio. Não foram notadas deteriorações nos filmes e pontes de silicato de sódio suficientes para fragilização da minipelota. O sódio presente nos filmes de silicato são parcialmente lixiviados em contato com água. Notou-se uma menor concentração de sódio nas bordas da minipelota em comparação ao seu núcleo.

A minipelota foi avaliada no processo de sinterização piloto em duas misturas distintas e típicas da siderurgia nacional e asiática. Os resultados mostraram ganhos no processo de sinterização (aumento de produtividade, redução do CEC, aumento de redutibilidade e melhorias na qualidade física do sinter) ao substituírem nessas misturas *sinter feeds* e *pellet feeds* pela minipelota. Os ganhos obtidos estão relacionados à

melhoria da permeabilidade da mistura à sinterizar com a incorporação da minipelota e devido à qualidade química e mineralógica das minipelotas. A minipelota após melhorias (adequação da superfície específica do *pellet feed*) irá apresentar maior resistência mecânica que irá melhorar seu desempenho durante transporte, manuseio e poderá melhorar seu desempenho na sinterização.

A aderência das minipelotas com a matriz cristalizada da fase líquida do sinter é excelente, não havendo formação de poros ou quaisquer discontinuidades nesta interface. Isto significa que, após a queima a minipelota fica fortemente incorporada no sinter.

Observou-se, em alguns fragmentos do sinter, minipelotas satélites, ou seja, isoladas ou ligadas ao sinter com pontes estreitas, que certamente contribui para uma maior degradação do sinter no manuseio e no processo de redução. Esta condição parece ter origem no processo de mistura e granulação da sinterização, pela falta de aderência de finos na superfície de parte das minipelotas. O pequeno aumento do RDI do sinter contendo minipelotas pode ser explicado pelo descolamento das minipelotas satélites, visto que, as outras hipóteses foram descartadas. Melhorar o desempenho das minipelotas como partículas nucleantes consiste numa oportunidade de otimização para maior atratividade do produto.

Fragmentos com tamanho superior a 1 mm são considerados partículas nucleantes e são essenciais para a formação da quase-partícula (grânulos com tamanho superior a 3mm) no processo de granulação da mistura à sinterizar. Constatou-se a presença de fragmentos de minipelotas (1-3 mm) incorporados ao sinter atuando como partículas nucleantes. Esses fragmentos foram gerados durante a quebra da minipelota durante as etapas de homogeneização e granulação das matérias-primas e também contribuíram para aumentar a granulação das partículas e conseqüentemente a permeabilidade da mistura.

A porosidade da minipelota é uma característica marcante e não deve representar fragilidade no sinter, mas sim aumentar sua redutibilidade ao substituir minérios muito compactos na fração nucleante. Observou-se uma migração preferencial da fase líquida para os poros da minipelota. A menor presença de fase fundida (silicatos) na matriz do sinter contendo minipelota de boa qualidade química pode ser uma oportunidade para o desenvolvimento de sinter de alta resistência mecânica pelo fato desta fase ser mais vulnerável ao envelhecimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STREET, S. An Investigation of unstable blast furnace operations caused by stockpiled iron ore pellets. *Iron & Steel Technology*, v. 9, p. 50-61, 2012.
- [2] PAQUET, G.; GOURDE, S; GODIN, E. Physical tests: their meaning and relevance to iron pellets. *Iron & Steel Technology*, v. 1, p. 133-145, 2005.
- [3] VALE S.A (Brasil). Maria Beatriz Harmendani Vieira; Marcus Eduardo Emrich Botelho. Aging (weathering) inhibition method of iron ore pellets during stockpiling. PCT/BR2012/000339, Mar., 2013.
- [4] KANG, H.W.; CHUNG, W.S.; MURAYAMA, T. Effect of iron ore size on kinetics of gaseous reduction. *ISIJ International*, v.38, p. 109-115, 1998.
- [5] KANG, H.W.; CHUNG, W.S.; MURAYAMA, T.; ONO, Y. Effect of iron ore shape on gaseous reduction rate. *ISIJ International*, v.38, p. 1194-1200, 1998.
- [6] LOO, C.E.; DAVIS, L. Causes of glass fractures in iron ore sinters. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v. 106, p. 98-103, 1997.

CAPÍTULO 7: NANOCOMPÓSITOS

Os resultados referentes aos estudos de nanocompósitos de alta resistência mecânica, constituídos de silicato de sódio, nanomateriais de carbono e finos de minério de ferro, serão apresentados e discutidos neste capítulo. A alternativa de incorporação dos nanomateriais de carbono ao silicato de sódio foi estudada tendo vista a possibilidade de obtenção de compósitos de alta resistência que implicam no aumento da resistência mecânica da minipelota. O aumento da resistência mecânica da minipelota permitiria a obtenção de um produto aglomerado com propriedades físicas superiores ao produto natural (*sinter feed*) ou redução da dosagem de silicato de sódio na composição da minipelota através da manutenção da resistência original (sem nanomateriais). Essa última alternativa tecnológica poderá representar redução de custo operacional aumentando a viabilidade econômica de um futuro projeto industrial.

7.1 Aplicações de nanomateriais para aumento de resistência mecânica da minipelota

Os resultados da caracterização física das minipelotas (constituídas de *pellet feed* com 550 cm²/g) com diferentes quantidades de nanotubos de carbono incorporados ao aglomerante silicato de sódio (R: 2,15) estão mostrados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Resistência à compressão e ganho em resistência com relação à amostra referência: nanotubos de carbono.

Condição experimental	Quantidade de nanotubos de carbono em relação ao teor de silicato de sódio (% em peso)	Resistência à compressão (daN/pelota)	Ganho em resistência (%)
Variação da quantidade de nanotubos de carbono	0 (referência)	8,5 ± 2,2	0
	0,05	12,0 ± 3,2	41,2 ± 15,3
	0,1	13,4 ± 3,7	57,6 ± 21,8
	0,2	12,7 ± 3,7	49,4 ± 19,3
	0,3	11,0 ± 3,5	29,4 ± 12,1
	0,4	9,5 ± 2,0	11,8 ± 3,9
	0,5	8,5 ± 2,8	0

Observa-se que a quantidade ótima de nanotubos de carbono para maximizar a resistência à compressão da minipelota foi 0,1%. Diversos estudos com foco em resistência física de compósitos contendo nanotubos de carbono mostram que existe

uma quantidade ótima de nanomateriais na matriz e que para maiores quantidades o compósito perde resistência física devido à diminuição de sua ductilidade através da adição de nanomateriais rígidos. Isto ocorre devido ao efeito concentrador de tensões dos aglomerados de nanomateriais, facilitando o início de falha do material. Desta forma, a dispersão dos nanomateriais à matriz torna-se essencial para evitar a formação de pontos de fragilidade^[1-3].

Os resultados da caracterização física das minipelotas com a grafita esfoliada incorporada ao aglomerante silicato de sódio (R: 2,15) estão mostrados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Resistência à compressão e ganho em resistência com relação à amostra referência: grafita esfoliada.

Condição experimental	Quantidade de grafita esfoliada em relação ao teor de silicato de sódio (% em peso)	Resistência à compressão (daN/pelota)	Ganho em resistência (%)
Variação da quantidade de grafita esfoliada HC11	0 (referência)	8,4 ± 2,3	-
	0,05	12,1 ± 2,6	44,0 ± 14,9
	0,1	14,8 ± 3,5	76,1 ± 26,8
	0,25	12,0 ± 2,7	45,2 ± 15,6
	1	14,4 ± 3,8	71,4 ± 26,5
	2	12,2 ± 2,9	45,2 ± 16,0
Variação da quantidade de grafita esfoliada HC30	0,05	11,5 ± 2,3	36,9 ± 12,2
	0,1	12,9 ± 2,6	53,6 ± 17,7
	0,25	11,7 ± 2,4	39,3 ± 13,1
	1	10,4 ± 2,1	23,8 ± 7,9
	2	10,5 ± 3,3	25,0 ± 10,2

A incorporação da grafita esfoliada HC11 (de menor tamanho de partícula) resultou na melhora significativa da resistência mecânica da minipelota. O aumento de resistência ficou em média aproximadamente 56%. Em contraste, este valor é observado como sendo menor para as amostras nas quais a grafita esfoliada HC30 (maior tamanho de partícula) foi usada, isto é, aumento em média de 35%. O reforço dos nanomateriais está associado ao seu tamanho, quanto menor for a partícula da grafita esfoliada, maior será sua área superficial, maior o contato com a matriz de silicato de sódio e conseqüentemente maior o seu potencial de reforço. Além disso, menores serão suas imperfeições estruturais e assim menores suas falhas^[4-5]. A quantidade ótima de grafita esfoliada observada foi 0,1%. Essa quantidade é a mesma obtida com os nanotubos de carbono.

7.2 Efeitos do tempo de repouso dos nanomateriais de carbono no silicato de sódio

As misturas de nanomateriais (0,1% em relação à dosagem de silicato de sódio) e silicatos de sódio de (R: 2,15) e (R: 3,57) foram dispersas e deixadas em repouso por um período de até 25 dias. Durante esse período, as minipelotas foram produzidas e secadas na temperatura de 550°C (ar atmosférico/CO₂) e posteriormente avaliadas quanto a sua resistência à compressão.

7.2.1 Silicatos de sódio + nanotubos de carbono

Os resultados de resistência à compressão mostraram que existe uma forte influência do tempo de repouso dos nanotubos de carbono com o silicato de sódio sobre a resistência final da minipelota. A Figura 7.1 apresenta a resistência à compressão das minipelotas com os silicatos de sódio (R: 2,15) e (R: 3,57) na presença de nanotubos de carbono (0,1%).

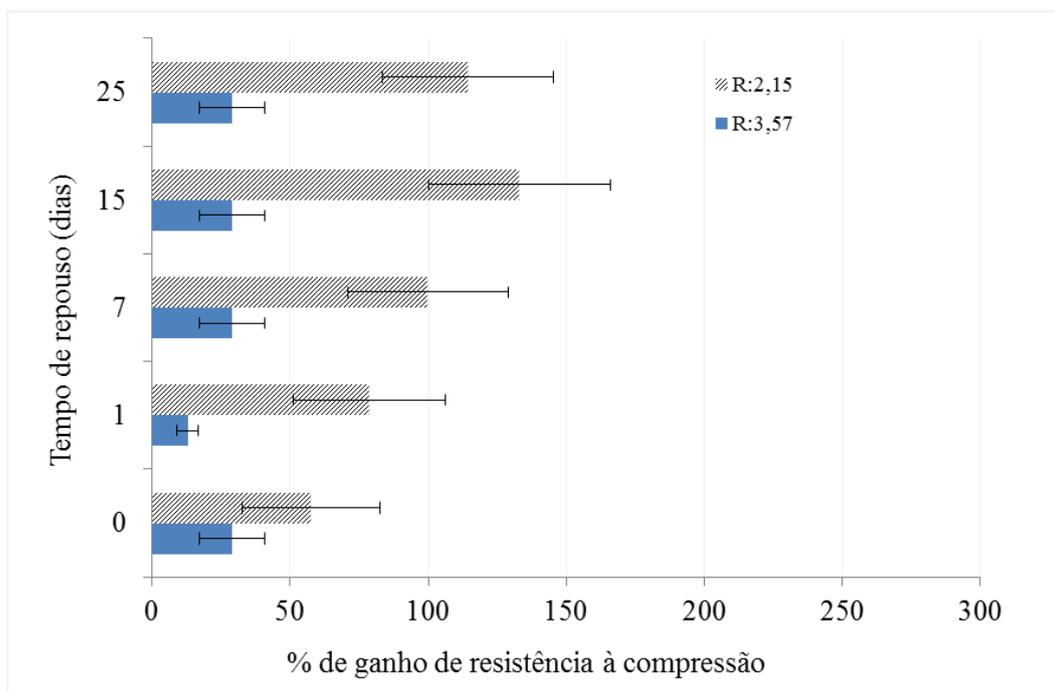


Figura 7.1 - Ganhos de resistência à compressão da minipelota em função do tempo de repouso: silicatos de sódio + nanotubos de carbono.

Observa-se forte interação dos nanotubos de carbono com o silicato de sódio de (R: 2,15). Imediatamente após a mistura (tempo zero dia), nota-se ganhos de $\pm 60\%$ na resistência à compressão da minipelota. O repouso de 15 dias dos nanotubos de carbono ao silicato de sódio apresentou ganhos de 133% na resistência à compressão da minipelota após secagem a 550°C. Após o vigésimo quinto dia de repouso a minipelota apresentou queda de resistência. Entretanto, em relação ao silicato de sódio com (R: 3,57), os ganhos de resistência não foram tão expressivos e não variaram em função do tempo de repouso.

7.2.2 Silicatos de sódio + grafita esfoliada HC11

Semelhante aos nanotubos de carbono, a grafita esfoliada tipo HC11 também sofreu forte interação com os silicatos de sódio em função do tempo de repouso. A Figura 7.2 apresenta a resistência a compressão da minipelota com os silicatos de sódio (R: 2,15) e (R: 3,57) na presença da grafita esfoliada tipo HC11 (0,1%) para a temperatura de secagem de 550°C.

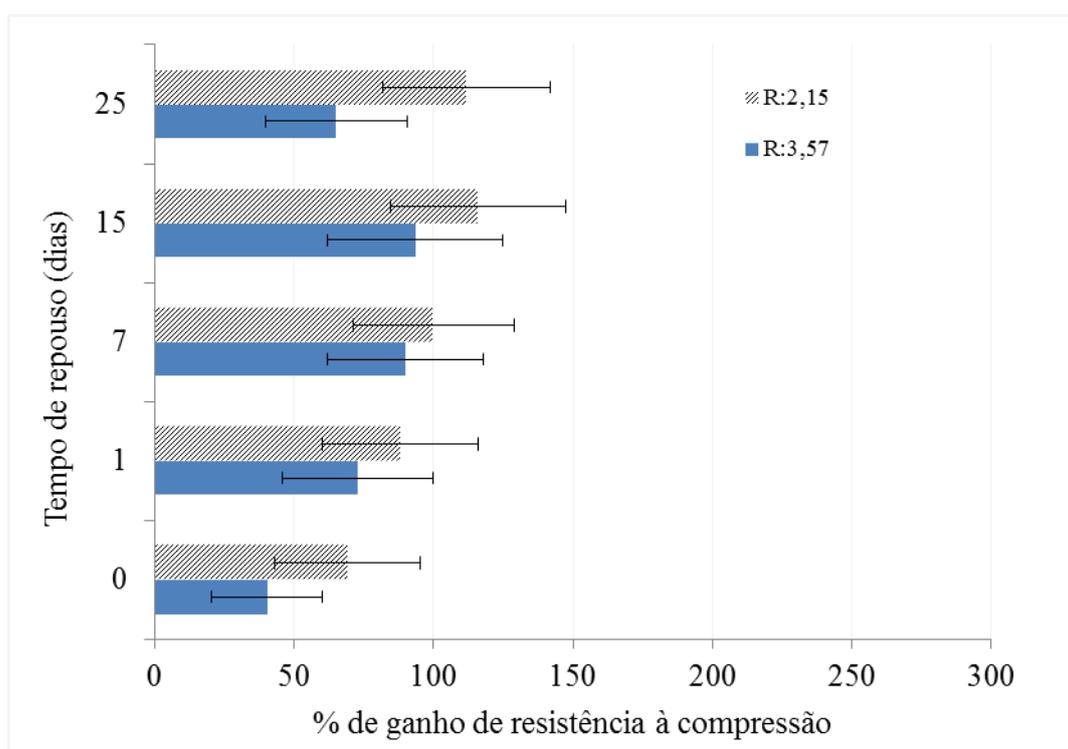


Figura 7.2 - Ganhos de resistência à compressão da minipelota em função do tempo de repouso: silicatos de sódio + grafita esfoliada.

Observa-se que as misturas com silicato de sódio (R: 2,15) apresentaram ganhos maiores de resistência à compressão em relação às misturas com silicato de sódio (R: 3,57). O tempo de repouso de quinze dias parece ser o ideal para maximizar a resistência. A secagem em temperaturas mais elevadas (550°C) não impactou na perda de resistência da minipelota.

7.2.3 Silicatos de sódio + nanotubos de carbono + grafita esfoliada tipo HC11

A Figura 7.3 apresenta a resistência a compressão da minipelota com silicato de sódio (R: 2,15), nanotubos de carbono (0,05%) e grafita esfoliada HC11 (0,05%) para a temperatura de secagem de 550°C.

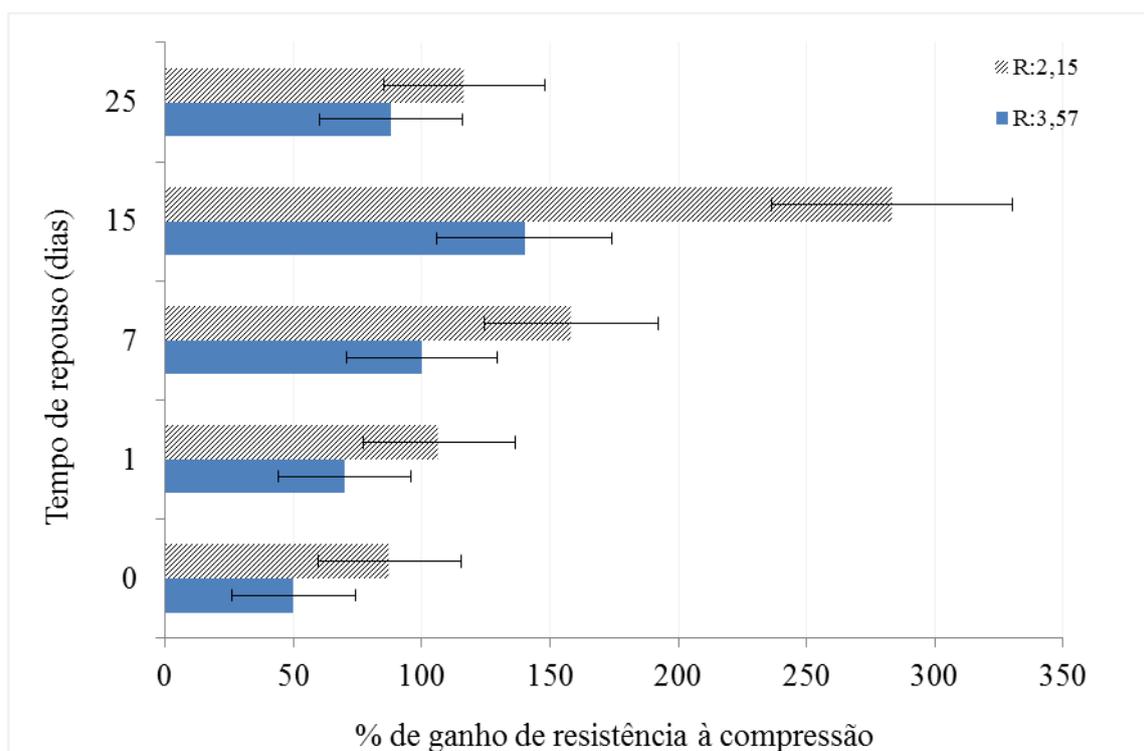


Figura 7.3 - Ganhos de resistência à compressão da minipelota em função do tempo de repouso: silicatos de sódio + nanotubos de carbono + grafita esfoliada.

Observa-se que as misturas com silicato de sódio (R: 2,15) apresentaram ganhos maiores de resistência à compressão em relação às misturas com silicato de sódio (R: 3,57). O tempo de repouso de quinze dias parece ser o ideal para maximizar a resistência da minipelota com o silicato de sódio (R: 2,15). A minipelota apresentou ganhos de 285% na resistência à compressão em relação à minipelota sem nanomateriais (referência).

A maximização da resistência mecânica da minipelota com o uso de nanocompósito de silicato de sódio, nanotubos de carbono e grafita esfoliada está em acordo com diversos estudos que mostram o melhor desempenho mecânico de compósitos poliméricos que utilizam nanotubos de carbono e grafita esfoliada^[6,7]. De acordo com Kong^[8], existe uma sinergia entre esses dois nanomateriais que favorece o aumento da resistência através da formação de redes estruturadas com maior módulo de Young em comparação a rede formada por nanomateriais isolados. A Figura 7.4 ilustra a interação dos nanotubos de carbono com as folhas de grafeno.

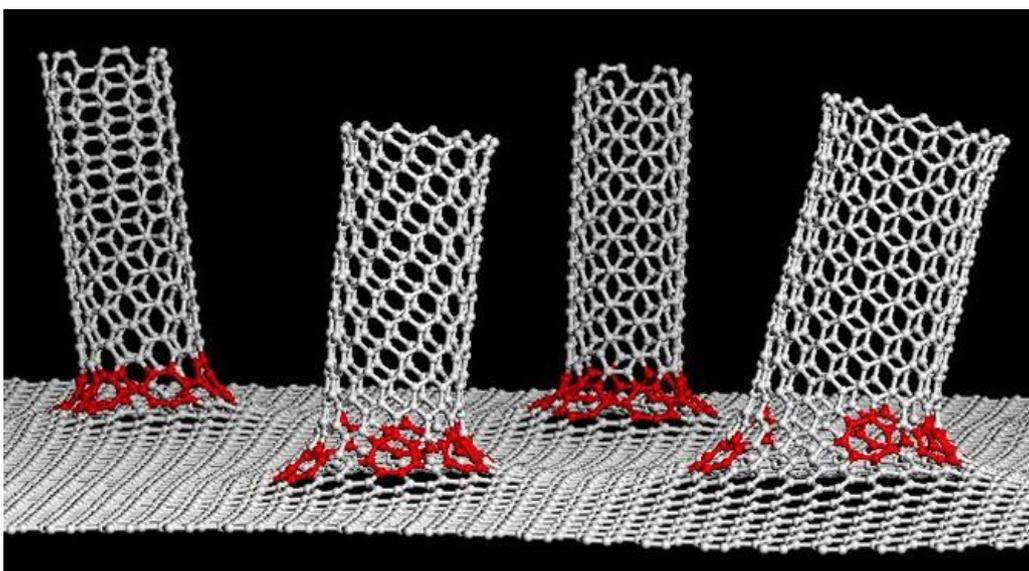


Figura 7.4 - Estrutura de interação entre os nanotubos de carbono e folha de grafeno.

Fonte ^[9]

De acordo com Ferreira^[10], em nanocompósitos, muitas vezes os nanomateriais (reforço) apresentam a mesma dimensão das cadeias poliméricas da matriz, o que leva a outros mecanismos envolvidos responsáveis pela resistência física do material, como a interação química direta entre os componentes. Assim, os resultados a seguir apresentam investigações sobre possíveis interações químicas entre os componentes do nanocompósito e sua parcela de contribuição sobre os ganhos de resistência obtidos na minipelota.

7.3 Redução de silicato de sódio em minipelota com nanomateriais de carbono

Minipelotas reforçadas com nanomateriais de carbono, contendo quantidades decrescentes de silicato de sódio, foram ensaiadas para a determinação da resistência à compressão. A Tabela 7.3 apresenta a resistência à compressão de minipelotas reforçadas com nanomateriais de carbono em função da dosagem de silicato de sódio.

Tabela 7.3 - Resistência à compressão de minipelotas reforçadas com nanomateriais de carbono em função da dosagem de silicato de sódio.

Condição experimental	Quantidade de nanocompósito (% em peso)	Resistência à compressão (daN/pelota)	Ganho em resistência (%)
Silicato de sódio + Nanotubos de carbono	4% (sem nanotubos)	8,5 ± 2,2	0
	4,0%	19,8 ± 5,2	133,0 ± 49,0
	3,5%	13,0 ± 3,2	53,0 ± 19,0
	3,0%	8,7 ± 2,7	2,0 ± 0,8
	2,5%	5,7 ± 2,1	-32,0 ± 14,4
	2,0%	4,0 ± 1,5	-52,0 ± 23,7
Silicato de sódio + Grafita esfoliada HC11	4% (sem grafita)	8,5 ± 2,2	0
	4,0%	18,3 ± 4,7	115,0 ± 41,9
	3,5%	12,0 ± 3,0	41,2 ± 14,8
	3,0%	8,3 ± 2,4	-2,4 ± 0,9
	2,5%	5,5 ± 2,0	-35,3 ± 15,8
	2,0%	3,4 ± 1,3	-60,0 ± 27,7
Silicato de sódio + Nanotubos de carbono + Grafita esfoliada HC11	4% (sem nanomateriais)	8,5 ± 2,2	0
	4,0%	32,7 ± 5,5	285,0 ± 88,0
	3,5%	22,0 ± 4,8	158,8 ± 53,5
	3,0%	15,3 ± 3,7	80,0 ± 28,3
	2,5%	7,5 ± 2,0	-11,8 ± 4,4
	2,0%	3,5 ± 1,5	-58,8 ± 29,4

Observa-se a possibilidade de redução da dosagem de silicato de sódio na minipelota de 4% para 3% (25% de redução) visando garantir o mesmo patamar de resistência a compressão na minipelota sem a incorporação de nanomateriais. As minipelotas reforçadas com nanotubos + grafita esfoliada permitiriam a redução ainda maior de silicato de sódio (~35%). Do ponto de vista econômico, esta alternativa seria interessante, visto que, a redução de custo da minipelota via redução da dosagem de silicato de sódio (25-35%) é mais significativa que o acréscimo no custo devido à incorporação dos nanomateriais de carbono. Entretanto, essa alternativa somente é

possível com minipelotas constituídas de *pellet feed* com superfície específica de 550 cm²/g. Minipelotas constituídas de *pellet feed* com superfície específica de 1200 cm²/g não permitem a redução da dosagem do nanocompósito devido à redução significativa dos pontos de contato (ligação silicato de sódio/partícula mineral).

7.4 Nanomateriais de carbono e suas interações com o silicato de sódio.

A Figura 7.5 apresenta os espectros Raman dos nanomateriais utilizados no estudo.

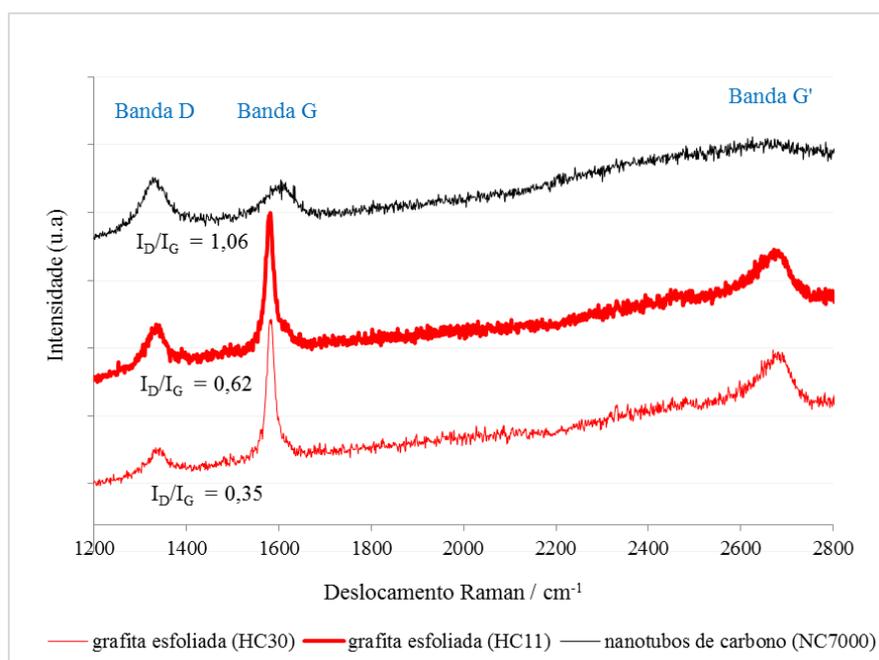


Figura 7.5 - Espectros Raman dos nanomateriais utilizados no estudo.

Segundo Ferreira et al.^[11], a banda G (~1580 cm⁻¹) é característica de todos os materiais carbonosos como hibridização sp². A banda D (~1350 cm⁻¹) se origina de um fenômeno de dupla ressonância. Como a presença de defeitos estruturais é uma condição necessária para a ocorrência desse processo, a intensidade da banda D é utilizada como uma medida de cristalinidade de materiais grafíticos. A razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) aumenta com a maior quantidade de defeitos e desordem. A banda G' (~2700 cm⁻¹) é o modo de vibração de 2^a ordem da banda D e através do ajuste dessa banda é possível inferir sobre o número de camadas das folhas de grafeno dispersas. Nesse caso, observa-se que o nanotubo de carbono de parede múltipla (NC7000) apresenta razão I_D/I_G maior que as grafitas HC11 e HC30, apresentando assim, maior quantidade de defeitos e desordem.

Os espectros Raman dos nanocompósitos formados com silicato de sódio e nanomateriais, antes (mistura mecânica) e após dispersão, foram medidos com o objetivo de avaliar o efeito do ultrassom na formação de interações químicas relevantes no nanocompósito. Os estudos mostraram que o processo de dispersão dos nanomateriais ao silicato de sódio via ultrassom de ponta, não acarretou em mudanças significativas nos espectros dos compósitos: (silicato de sódio + nanomateriais). As razões das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) permaneceram inalteradas com o uso da dispersão por ultrassom (ou seja, a cristalinidade dos nanomateriais não foi alterada) e as bandas principais do silicato de sódio e dos nanomateriais mantiveram-se em suas posições. A Figura 7.6 apresenta os espectros dos compósitos de silicato de sódio (R: 2,15) + nanomateriais sem e com a aplicação de ultrassom na etapa de mistura/dispersão.

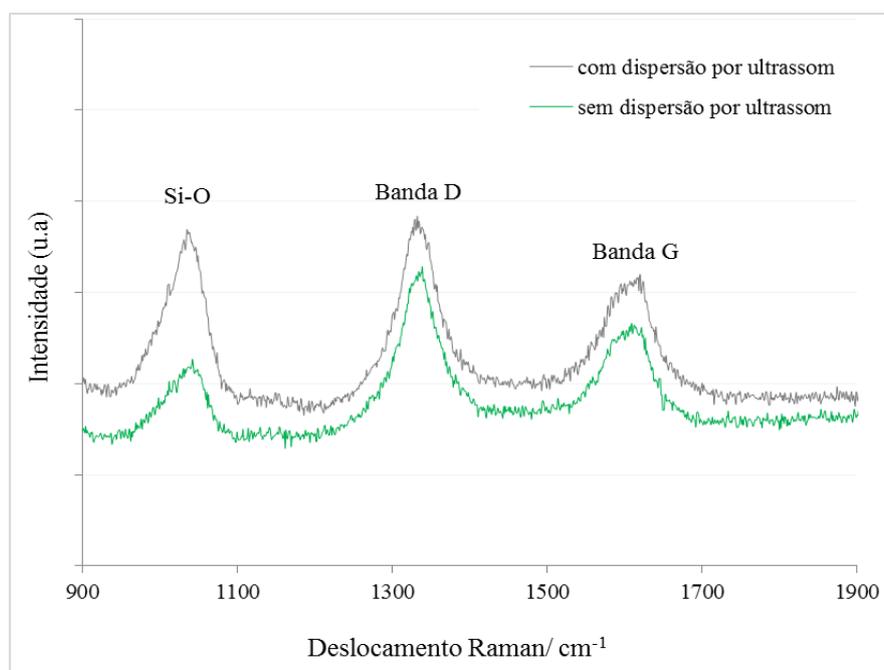


Figura 7.6 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 2,15) + nanomateriais sem e com a aplicação de ultrassom.

A influência da temperatura de secagem da minipelota sobre as interações dos nanocompósitos (silicato de sódio + nanomateriais) com os finos de minério de ferro também foi investigada via espectroscopia Raman. A Figura 7.7 apresenta os espectros das minipelotas formadas com o silicato de sódio (R: 2,15) na presença dos nanomateriais, secadas nas temperaturas de 150°C, 350°C e 550°C.

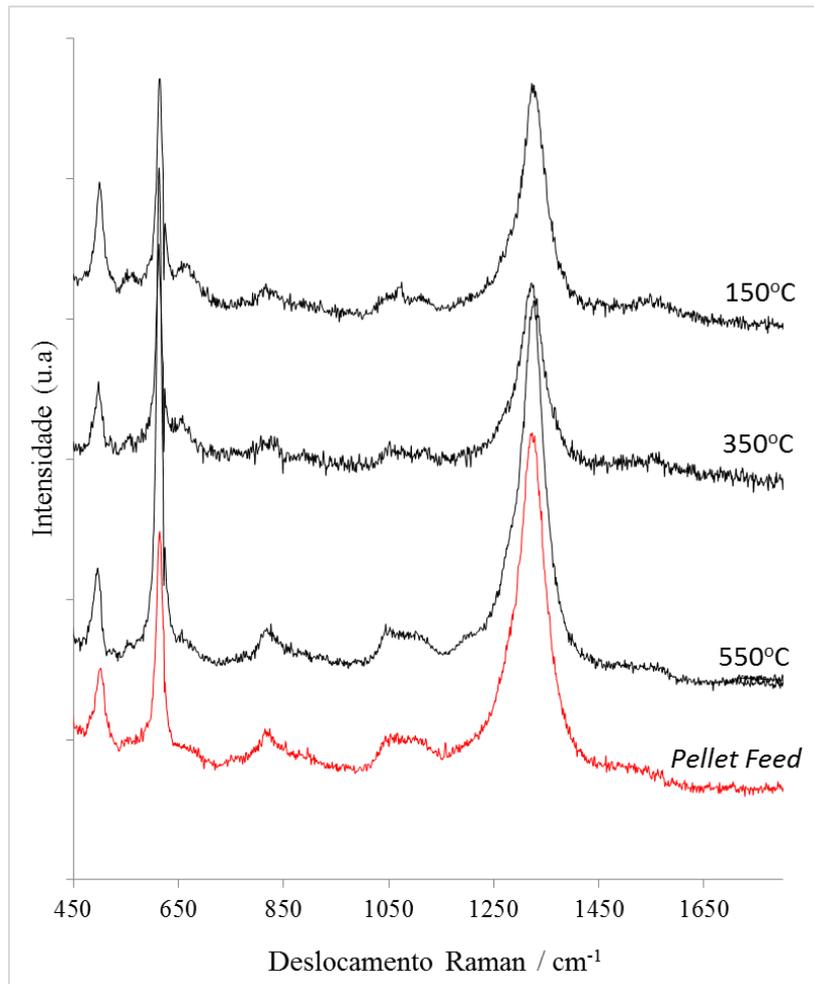


Figura 7.7 - Espectros Raman das minipelotas formadas com silicato de sódio e nanomateriais de carbono. Secagem a 150°C, 350°C e 550°C.

Observa-se que as bandas características dos finos de minério (*pellet feed*) estão presentes nos espectros da minipelota secada a 150°C, 350°C e 550°C. As bandas próximas de 550 e 650 cm^{-1} presente nos espectros das minipelotas são características das vibrações de deformação dos membros dos anéis de $[\text{SiO}_4]^-$ e das vibrações (H)O-Si-O(Na) presentes no silicato de sódio e são reportadas por Halasz^[12]. A banda G dos nanotubos de carbono não foi encontrada. A banda D parece estar sobreposta pela banda principal da hematita em 1340 cm^{-1} .

O efeito do tempo de repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio também foi investigado. A Figura 7.8 apresenta os espectros das minipelotas secadas a 550°C com tempo de repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio de 0 a 15 dias.

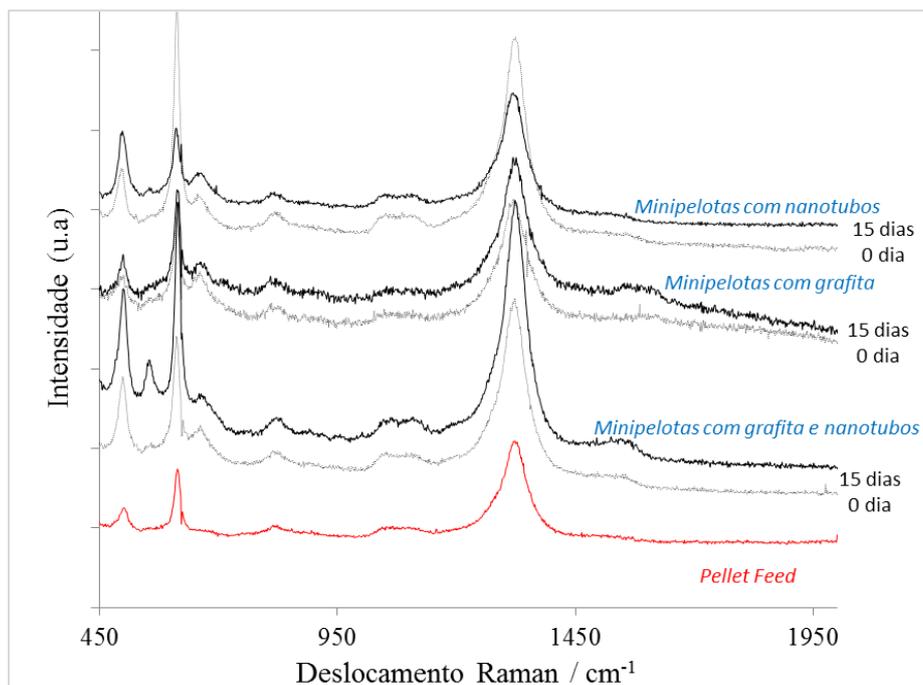


Figura 7.8 - Espectros Raman das minipelotas formadas com silicato de sódio e nanomateriais de carbono. Tempo de repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio de 0 e 15 dias.

As bandas principais dos constituintes da minipelota (nanomateriais, silicato de sódio e *pellet feed*) não sofreram modificações significativas em suas posições em função do tempo de repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio. Este comportamento foi evidenciado nas formulações contendo também os silicatos de sódio de relação (R: 1,8) e (R: 3,57).

As interações entre os silicatos de sódio (R: 2,15) e (R: 3,57) e os nanomateriais de carbono foram estudadas em função do tempo de repouso. As Figuras 7.9 e 7.10 representam os espectros do nanocompósito contendo nanomateriais de carbono com os silicatos de sódio (R: 2,15) e (R: 3,57), respectivamente. Observa-se em todos os espectros a manutenção da região de ocorrências da banda principal do silicato de sódio (estiramento assimétrico Si-O) e das bandas D e G dos nanomateriais de carbono e pequenas variação da razão (I_D/I_G) após repouso por 25 dias. Essa constatação permite afirmar que não ocorrem deteriorações na estrutura dos nanomateriais na presença dos silicatos de sódio no período de até 25 dias.

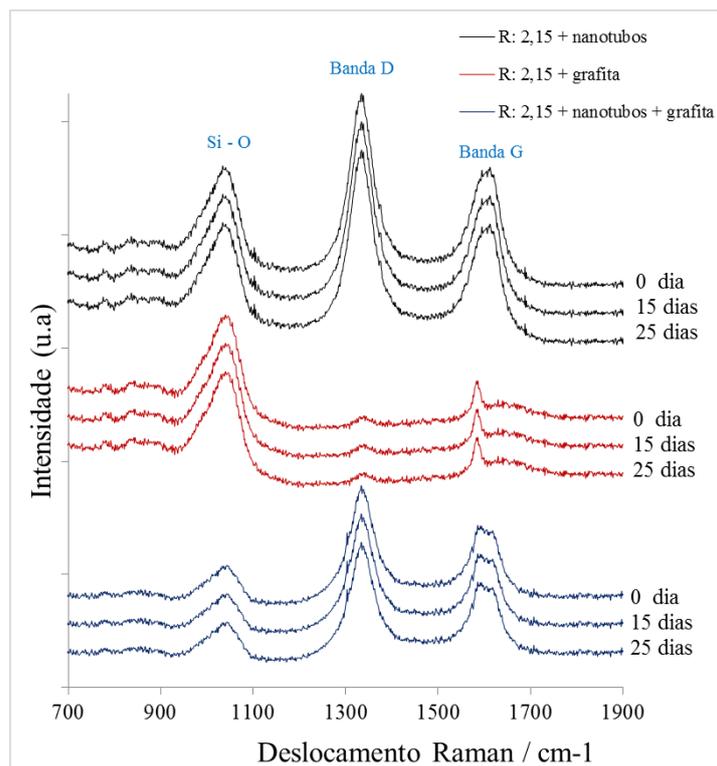


Figura 7.9 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 2,15) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 0, 15 e 25 dias.

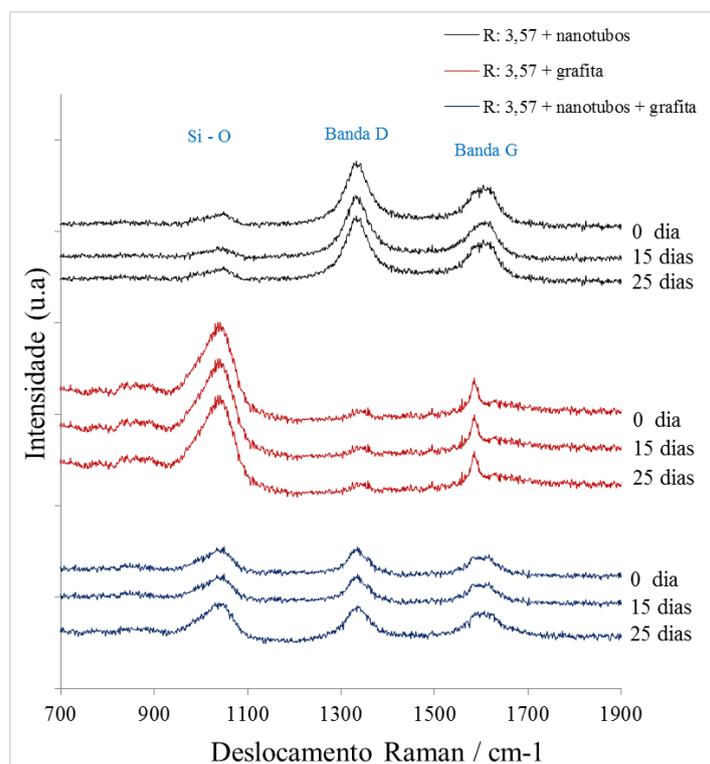


Figura 7.10 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 3,57) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 0, 15 e 25 dias.

De acordo com Marega et al.^[13], a banda D (1350 cm^{-1}) é frequentemente utilizada para detectar a eficiência das funcionalizações químicas nos nanotubos de carbono, introduzindo sítios sp^3 . Devido ao fato da banda D não sofrer modificações em sua posição em função do tempo de repouso, é razoável assumir que parece não ocorrer interações químicas relevantes, através da funcionalização dos nanotubos, que justifique o aumento das propriedades mecânicas vislumbrados na minipelota.

Com o propósito de avaliar uma possível influência da alcalinidade dos silicatos de sódio sobre a formação de imperfeições nos nanotubos de carbono após repouso por períodos entre 0 e 25 dias, espectros Raman dos compósitos contendo silicato de sódio (R: 1,8) + nanotubos de carbono foram medidos em intervalos de 0 a 25 dias, conforme Figura 7.11. Observa-se que os espectros do silicato de sódio com (R: 1,8) apresentaram comportamento semelhante aos demais tipos de silicato, indicando a não formação de imperfeições nos nanomateriais e nenhum deslocamento de suas bandas principais devido a sua exposição ao silicato em um período de até 25 dias.

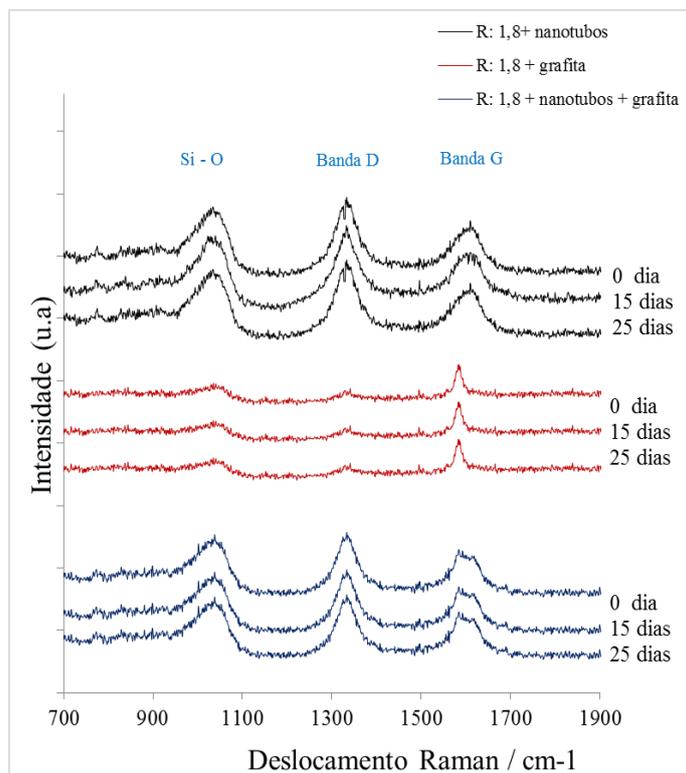


Figura 7.11 - Espectros Raman dos nanocompósitos: silicato de sódio (R: 1,8) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 0, 15 e 25 dias.

A fim de corroborar com as observações vislumbradas na espectroscopia Raman, os materiais individuais (nanotubos de carbono, grafita esfoliada HC11 e silicato de sódio R: 2,15) e os nanocompósitos foram submetidos a análises térmicas (DSC/TG) com o objetivo de observar eventos térmicos e/ou perdas de massa que justificassem a presença de interações químicas entre os componentes. As Figuras 7.12 e 7.13 apresentam as curvas de DSC/TG para o silicato de sódio e para os nanomateriais, respectivamente.

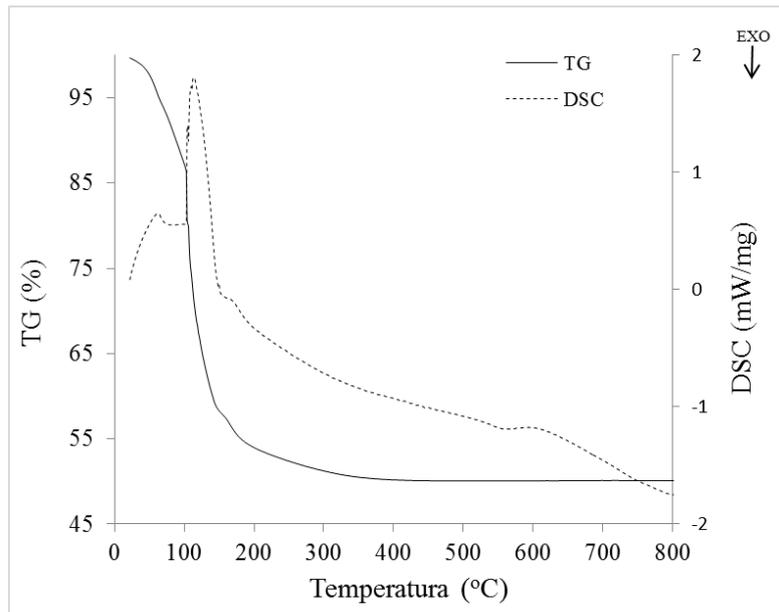


Figura 7.12 - DSC/TG: silicato de sódio (R: 2,15)

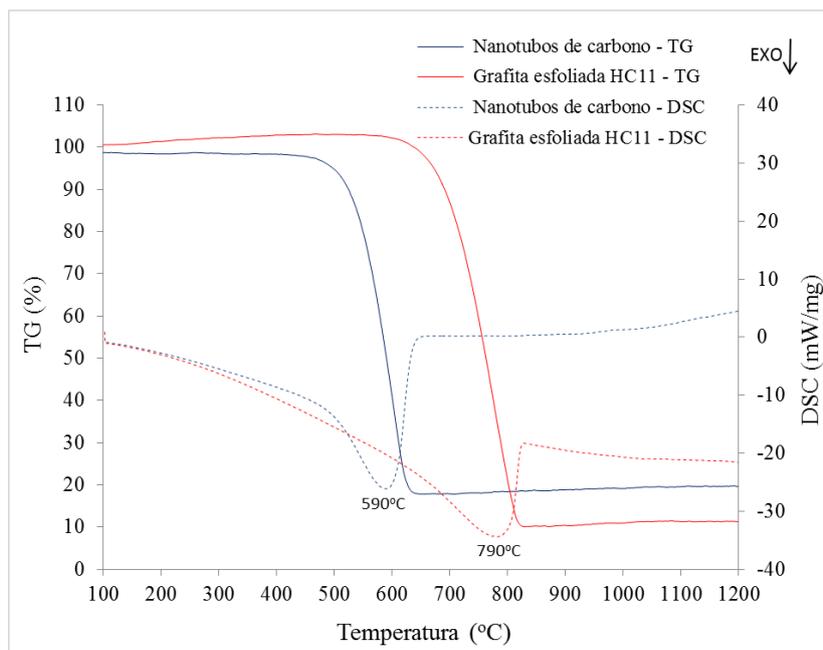


Figura 7.13 - DSC/TG: nanomateriais de carbono

A Figura 7.14 apresenta as curvas de DSC/TG para os nanocompósitos contendo nanomateriais e silicato de sódio em repouso de 1, 15 e 25 dias. Observa-se que as curvas DSC/TG das amostras com tempo de repouso entre 1 e 25 dias são coincidentes. Todos os eventos térmicos e perdas de massa ocorrem praticamente na mesma temperatura. As diferenças de intensidade entre os picos (DSC) estão associados a pequenas diferenças nas massas utilizadas em cada ensaio. A formação de um composto químico que eventualmente apresentasse eventos térmicos em instantes distintos não foi evidenciada e corroborou com os resultados obtidos na espectroscopia Raman.

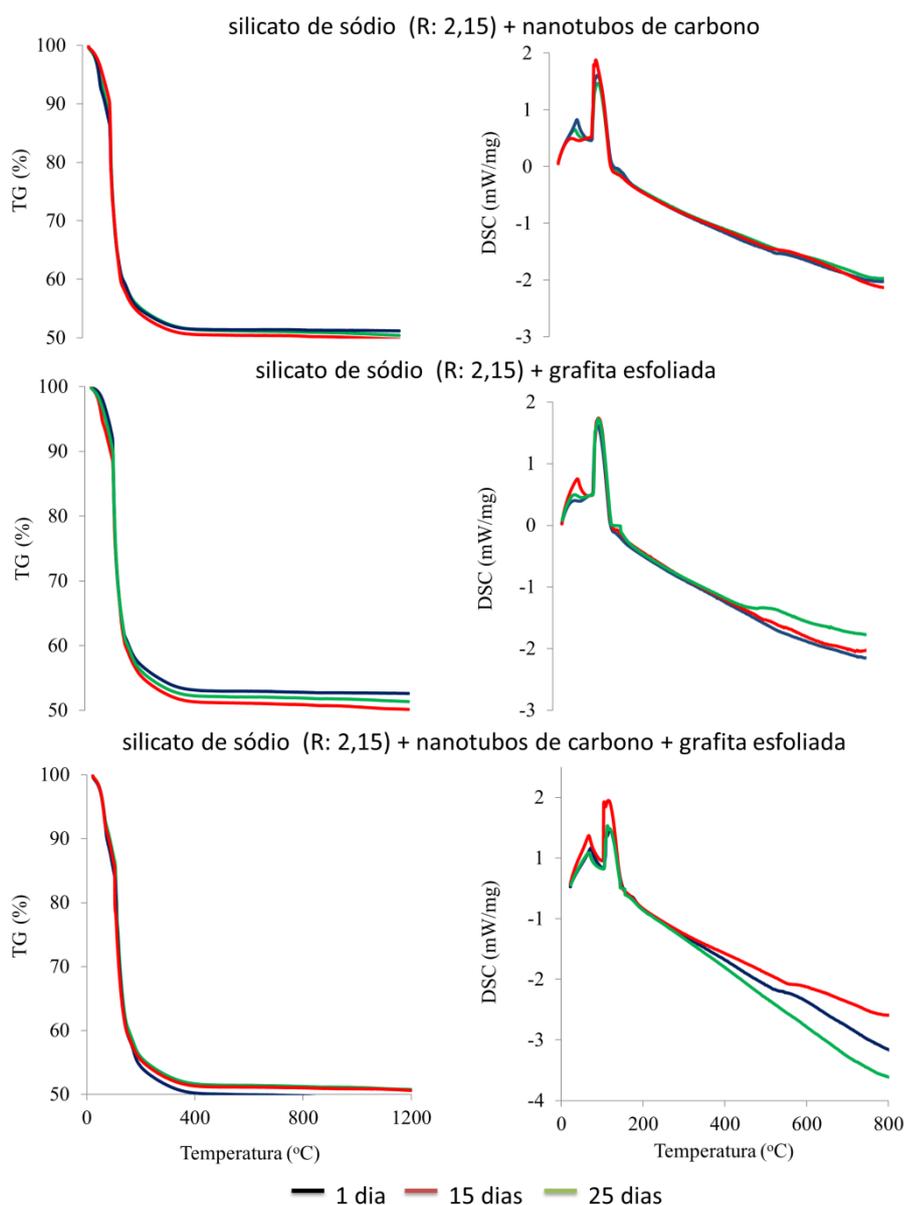


Figura 7.14 – DSC/TG: silicato de sódio (R: 2,15) + nanomateriais de carbono, após ultrassom e repouso de 1, 15 e 25 dias.

Investigações sobre as interações físicas entre o silicato de sódio e os nanomateriais de carbono foram realizadas com o intuito de justificar o ganho expressivo de resistência da minipelota após dispersão por ultrassom e repouso, visto que, a presença de interações químicas relevantes entre os componentes foram descartadas após as observações por espectroscopia Raman e análises térmicas.

A hipótese principal considera que o processo de dispersão por ultrassom distribui uniformemente as nanopartículas de carbono na matriz de silicato de sódio, conferindo homogeneidade nas propriedades mecânicas do nanocompósito e evitando a formação de feixes/aglomerados de nanopartículas capazes de atuarem como pontos de fragilidade/iniciador de trincas e como consequência, contribuir para a menor resistência da minipelota. Considera também, que o tempo de repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio interfere de forma significativa na dispersão das nanopartículas de carbono na matriz de silicato de sódio.

Formulações contendo silicato de sódio (R: 2,15) e nanomateriais de carbono foram preparadas e analisadas através de estereo-microscópico para avaliação qualitativa da dispersão das nanopartículas de carbono na matriz de silicato de sódio. Observou-se que o processo de dispersão por ultrassom de ponta não confere uma completa dispersão das nanopartículas na matriz de silicato de sódio, apresentando formação de aglomerados e uniformidade no nanocompósito. A dispersão por ultrassom, seguido de uma etapa de repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio melhora significativamente a dispersão e uniformidade do filme. A Figura 7.15 apresenta aspectos da distribuição e uniformidade das nanopartículas de carbono na matriz de silicato de sódio, antes da dispersão por ultrassom, após dispersão por ultrassom e após repouso por 15 e 25 dias.

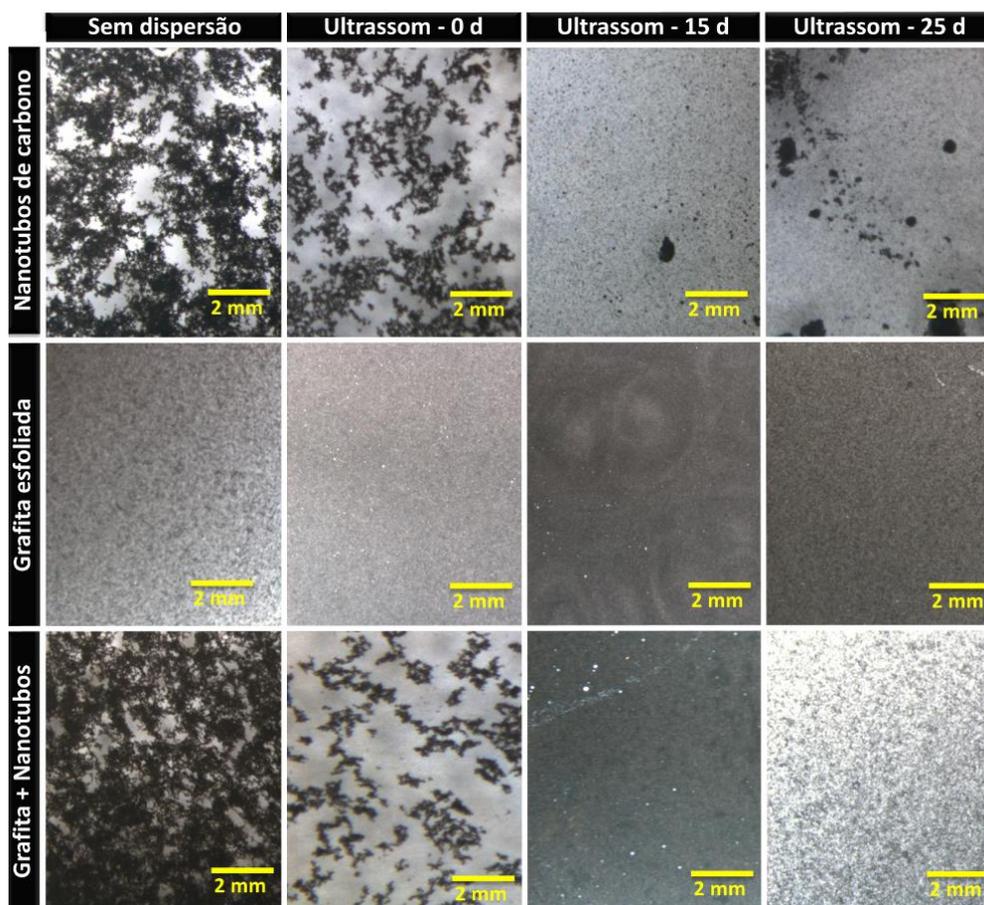


Figura 7.15 - Dispersão de nanopartículas de carbono em matriz de silicato de sódio em função do tempo de repouso.

O potencial zeta dos nanomateriais de carbono presente nos nanocompósitos avaliados nesse estudo foi determinado com o objetivo de corroborar com dados quantitativos aos estudos de dispersão. De acordo com Carlson^[14], o potencial zeta fornece informações para a compreensão dos processos de dispersão e agregação, uma vez que afeta a interação das partículas entre si. Potenciais zeta muito baixos indicam a predominância de forças de van der Waals e uma tendência à formação de coágulos. Para um dado sistema homogêneo, partículas com valores de potencial zeta mais altos tenderão à dispersão, enquanto que partículas com menores valores de potencial zeta tenderão a formar agregados. Os resultados de potencial zeta para todas as formulações avaliadas não sofreram modificações relevantes em função do tipo de nanomaterial, silicato de sódio, com e sem aplicação de ultrassom e em função do tempo de repouso. O potencial zeta e a mobilidade eletroforética apresentaram valores muito baixos em todas as amostras, com variações entre 0 e -5 mV e 0 e -0,5 $\mu\text{mcm/Vs}$, respectivamente.

De acordo com Carlson^[14], valores de potencial zeta entre 0 ± 5 mV indicam a presença de uma dispersão instável de rápida coagulação e floculação. Além disto, a baixa mobilidade das partículas indica uma dificuldade de movimentação no gel de silicato de sódio. Este comportamento pode ser explicado se considerarmos que o silicato de sódio em processo de polimerização pode conter micelas, colóides e espécies poliméricas com tamanhos superiores aos dos nanomateriais. Assim, pode-se entender que o sistema (gel de silicato de sódio + nanomateriais de carbono) encontra-se aglomerado/com baixa mobilidade. As nanopartículas não podem ser consideradas isoladamente e sim junto às micelas, colóides e espécies poliméricas presente no silicato. A Figura 7.16 apresenta um esboço da distribuição das nanopartículas de carbono e espécies presentes no gel de silicato de sódio no nanocompósito.

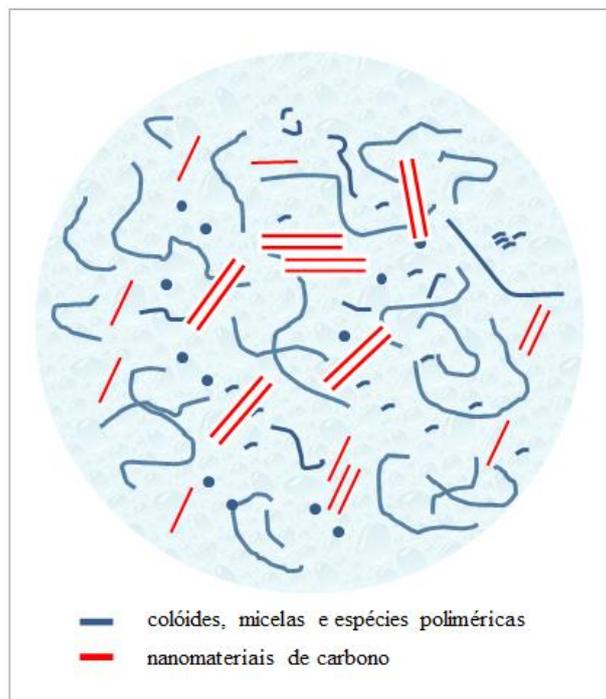


Figura 7.16 – Esquema da distribuição de nanopartículas de carbono e espécies presentes no gel de silicato de sódio no nanocompósito.

Observa-se que, as nanopartículas de carbono, mesmo estando dispersas na matriz de silicato de sódio não possuem mobilidade devido à presença de espécies diversas que constituem o gel de silicato de sódio. Essas espécies apresentam barreiras físicas que impedem a mobilidade das nanopartículas durante aplicação do campo elétrico.

7.5 Considerações

A incorporação de nanomateriais de carbono ao silicato de sódio mostrou-se uma alternativa tecnológica capaz de aumentar consideravelmente à resistência a compressão das minipelotas. Aumentos da ordem de 60% são obtidos nas minipelotas após adição de 0,1% de nanomateriais ao silicato de sódio. Os ganhos são ainda superiores (100-285%) quando os nanomateriais são adicionados ao silicato de sódio e deixados em repouso por períodos de 15 dias. Os ganhos obtidos na resistência a compressão da minipelota conferem ao produto qualidade suficiente para transporte transoceânico e melhorias de desempenho na sua aplicação na siderurgia. O estudo mostrou a necessidade de dispersão por ultrassom dos nanotubos de carbono ao silicato de sódio. Somente o processo mecânico de mistura/dispersão dos nanotubos ao silicato de sódio não é suficiente para promover homogeneidade no nanocompósito e assim conferir ganhos expressivos na resistência à compressão da minipelota. Observou-se também que silicatos de sódio com menor relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ facilitam a dispersão dos nanomateriais. Esses silicatos são menos poliméricos (maior presença de monômeros e dímeros) e mais concentrados (menor quantidade de água), facilitando assim a dispersão das nanopartículas. A necessidade da aplicação de ultrassom de ponta acarreta ao processo custo adicional de produção, reduzindo assim, sua atratividade.

Entretanto, a grafita esfoliada, diferente dos nanotubos de carbono é facilmente dispersa aos silicatos de sódio por métodos mecânicos, fato que a credencia por não conferir custos adicionais com o uso do ultrassom de ponta.

Constatou-se que a incorporação de nanotubos de carbono e grafita esfoliada (0,05% em peso de cada nanomaterial) ao silicato de sódio, confere ganhos acima de 285% na resistência à compressão da minipelota. Esses ganhos são maximizados pela formação de uma nanoestrutura que confere ao filme de silicato de sódio maior resistência mecânica.

Os estudos mostraram que somente o processo de dispersão por ultrassom não confere completa dispersão das nanopartículas de carbono na matriz de silicato de sódio. A etapa de repouso mostrou-se eficiente e necessária para melhorar a dispersão dos nanomateriais e desta forma, conferir homogeneidade no nanocompósito, evitando a formação de feixes/aglomerados de nanopartículas capazes de atuarem como pontos de fragilidade/iniciador de trincas na minipelota.

A incorporação de nanomateriais de carbono ao silicato de sódio permite reduzir em até 35% a dosagem de silicato de sódio na minipelota objetivando uma resistência à compressão no mesmo patamar das minipelotas sem nanomateriais.

Investigações sobre interações químicas entre os componentes da minipelota que justificassem os ganhos expressivos de resistência à compressão após incorporação e repouso dos nanomateriais ao silicato de sódio foram realizadas através de espectroscopia Raman e análises térmicas. Não foram constatadas interações químicas relevantes. Assim, é razoável assumir que o ganho de resistência mecânica da minipelota está associado ao poder de dispersão das nanopartículas na matriz de silicato de sódio e por consequência a interação física entre estes materiais, evitando assim, a formação de regiões de maior fragilidade na minipelota.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Nanocomposites Science and Technology. Wiley VCH: Weinheim, 2003.
- [2] MIRABELLA, F. M. J. Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology. Marcel Dekker, Ohio, 2004.
- [3] MICHELER, G. H.; CALLEJA, F. J. B. Mechanical Properties of Polymers Bases Nanostructure and Morphology. Taylor & Francis: New York, 2005.
- [4] ZHANG, Y. Q.; LEE, J. H.; RHEE, J. M.; RHEE, K. Y. Composites Science and Technology, v. 64, p. 1383-1389, 2004.
- [5] WANG Y.; CHEN F. B.; LI, Y. C.; WU, K. C. Composites: Part B, v. 35 p. 111-124, 2004.
- [6] CAI, D; SONG, M; XU, C. Highly conductive carbon-nanotube/graphite-oxide hybrid films. Advanced Materials, v.20, p.1706-1709, 2008.
- [7] WANG, R.R; SUN, J; GAO, L; XU, C.H; ZHANG, J; LIU, Y. Effective post treatment for preparing highly conductive carbon nanotube/reduced graphite oxide hybrid films. Nanoscale, v.3, p. 904-6, 2011.
- [8] KONG, H.X. Hybrids of carbon nanotubes and graphene/graphene oxide. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v.17, p. 31-37, 2013.
- [9] ZHU, Y.; LI, L.; ZHANG, C.; CASILLAS, G.; SUN, Z.; YAN, Z.; RUAN, G.; PENG, Z.; RAJI, A.R.O.; KITTRELL, C.; HAUGE, R.H.; TOUR, J.M., A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material. Nature Communications, v.13, p.1225, 2012.
- [10] FERREIRA, C. I. Nanocompósitos PP/Grafite: Obtenção e propriedades. 72 páginas. Dissertação de mestrado, PGCIMAT (UFRGS). Porto Alegre, 2008.

- [11] FERREIRA, E.H.M.; MOUTINHO, M.V.O.; STAVALE, F.; LUCCHESI, M.M.; CAPAZ, R.B.; ACHETE, C.A.; JORIO, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical Review B*, v. 82, p.12429-1, 2010.
- [12] HALASZ, I; AGARWAL, M.; LI, R.; MILLER, N. Monitoring the structure of water soluble silicates. *Catalysis Today*, v.126, p. 196-202, 2007.
- [13] MAREGA, R; ACCORSI, G; MENEGHETTI, M; PARISINI, A; PRATO, M; BONIFAZI, D. Cap removal and shortening of double walled and very-thin multi-walled carbon nanotubes under mild oxidative conditions. *Carbon*, v.47, p. 675-682, 2009.
- [14] CARLSON, J. J. Review of PZC and IEP for Iron Ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v.37, p.407-447, 2010.

CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES E RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

O desenvolvimento de um novo aglomerado de finos de minério de ferro para uso em sinterizações, denominado minipelotas, com propriedades adequadas ao transporte, manuseio e aplicação na siderurgia é de suma importância para a indústria mineral e para a siderurgia. Para a indústria mineral, esse novo produto poderá ser uma importante alternativa capaz de promover benefícios comerciais e estratégicos, tais como: regular o mercado, evitando concessão de descontos; corrigir *sinter feeds* mais baratos, sem qualidade química e física; permitir ação sobre *split* da mina (relação *sinter feed/pellet feed*); permitir atender à demanda de *sinter feeds*, hoje sem suprimento; e principalmente criar mercado para mais *pellet feeds* sem demanda. Para a siderurgia, esse novo produto representa: ganhos de produtividade e redução do consumo de combustíveis em suas sinterizações; melhorias na qualidade física do sinter produzido; redução de possíveis investimentos em equipamentos para absorver a demanda crescente do uso de *pellet feeds* nas sinterizações, tais como: misturadores de alta intensidade e plantas de granulação de *pellet feed* (HPS); e evita o aumento de custo operacional pela aplicação de aditivos para melhoria na granulação das misturas com alta participação de *pellet feed*.

Os entendimentos fenomenológicos das etapas de granulação, secagem, cura e aplicação da minipelota permitiram alterações/inclusões de parâmetros operacionais na etapa de produção das minipelotas que promoveram ao produto desenvolvido, resistência física adequada para transporte transoceânico, tornando-o extremamente competitivo e único quando comparado com aglomerados produzidos por processos de cura a frio. Além disso, os conhecimentos adquiridos apresentam grande potencial de replicação para outros produtos aglomerados pela indústria minero-metalúrgica. Dentre esses conhecimentos tecnológicos, destacam-se:

- Uso de CO₂ durante a secagem: Contribuiu para formação de carbonato de sódio mono-hidratado com conseqüente aumento da polimerização do silicato de sódio e redução da solubilidade do filme, tornando o produto resistente à água;
- Definição do momento da aplicação e vazão ideal de CO₂: Permitiu a redução da formação de sílica gel hidratada, evitando assim, fragilização do filme de silicato de sódio durante o processo de secagem;

- Definição da superfície específica ideal do *pellet feed*: Aumentou o empacotamento das partículas de minério de ferro com conseqüente aumento da resistência mecânica da minipelota;
- Definição da relação em peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ideal no silicato de sódio: Aumentou as ligações tipo filmes/pontes entre as partículas minerais através do uso de silicatos com maior % de sólidos, conferindo maior resistência mecânica à minipelota;
- Definição da quantidade ideal de nanomateriais de carbono ao silicato de sódio: Garantiu a quantidade ideal de nanomateriais, evitando a formação de regiões com alta e baixa concentração, responsáveis pela queda de resistência do aglomerado;
- Associação de nanotubos de carbono e grafita esfoliada: Permitiu a formação de estruturas combinadas que refletiram na formação de nanocompósitos de alta resistência mecânica;
- Definição do silicato de sódio ideal para melhor dispersão dos nanomateriais: Silicatos de sódio com menor R são mais alcalinos e contribuem de forma significativa na dispersão dos nanomateriais de carbono, evitando assim, equipamentos mais potentes para a dispersão;
- Utilização de repouso entre os nanomateriais e o silicato de sódio: Permitiu o aumento do grau de dispersão entre os constituintes do nanocompósito, com conseqüente aumento de resistência mecânica da minipelota.
- Priorização da redução do custo operacional da minipelota através da redução da dosagem de silicato de sódio (em até 35%) ao invés do aumento da resistência mecânica da minipelota pela incorporação dos nanomateriais de carbono.

Do ponto de vista científico, os entendimentos fenomenológicos obtidos durante o estudo preenchem lacunas do conhecimento até então pouco exploradas, conforme:

- Secagem e cura do silicato de sódio na presença de finos de minério de ferro: O surgimento de filamentos aciculares de termonatrita sobre os filmes de silicato de sódio, em uma faixa de temperatura estreita e com atmosfera controlada, alterou a morfologia e composição dos filmes de silicato de sódio, com impacto direto nas propriedades físicas da minipelota;

- Formação de sílica gel com excesso de CO₂: O entendimento do mecanismo de fragilização da minipelota devido ao uso de CO₂ em excesso foi fundamental para busca de soluções para mitigação deste efeito;
- Entendimento das interações físicas e químicas entre nanomateriais de carbono, silicatos de sódio com diferentes relações SiO₂/Na₂O e finos de minério de ferro: Constatou-se que o ganho expressivo de resistência à compressão na minipelota com a incorporação de nanomateriais de carbono está associado somente aos aspectos físicos envolvidos entre a matriz e o nano reforço. Tempo de repouso e alcalinidade da matriz aumentam consideravelmente a dispersão entre os nanomateriais.

CAPÍTULO 9: SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- As constatações do efeito do elemento sódio sobre a resistência do filme de silicato de sódio após contato com água abrem oportunidades de estudos que contemplem a substituição total ou parcial desse elemento na estrutura do silicato por elementos de menor impacto sobre solubilidade do filme e/ou redução de sódio sem impactos significativos na concentração de sólidos e viscosidade do silicato. Nessa mesma linha, usos de aditivos/catalisadores capazes de promover polimerização do silicato de sódio em temperatura ambiente (eliminação da etapa de secagem), teriam grande impacto tecnológico devido à redução de custo de investimento e operacional.
- Estudos visando o aumento de resistência mecânica de aglomerados de minérios de ferro através de funcionalização dos nanomateriais de carbono para promover interação química com a matriz de silicato de sódio poderiam representar reduções na dosagem do aglomerante.
- Na linha de melhoria da dispersão dos nanomateriais a matriz de silicato de sódio, o uso de surfactantes e/ou nanomateriais hidrofílicos poderia ser uma alternativa de eliminação da etapa de dispersão por ultrassom, além de permitir o uso de silicato de sódio com maior relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, aumentando a atratividade do produto na siderurgia, em vista a menor % de sódio.

PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS AO TRABALHO

Publicações

- DUTRA, F.C.; DIAS, A.; EMRICH, M; DA COSTA, G.M. Influence of the drying temperature and atmosphere on the mechanical strength of iron-ore agglomerates and sodium silicates for application in sintering processes. The Canadian Journal of Chemical Engineering. (artigo aceito).

Apresentações em Seminários

- Flávio de Castro Dutra, Hamilton Porto Pimenta, Maria Beatriz Vieira. Development of Minipellets for use in sintering. In: 6TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF IRONMAKING, 2012, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos... São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2012. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/anais>. Acesso em: 05 11 2014.
- Flávio de Castro Dutra, Marcus Emrich, Anderson Dias, Geraldo Magela da Costa. Influência da temperatura e atmosfera de secagem sobre a resistência mecânica de um aglomerado de minério de ferro para uso em sinterização. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, 44., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 15., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AGLOMERAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, 2., 2014, Belo Horizonte. Anais eletrônicos... São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2014. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/anais>. Acesso em: 05 11 2014.