

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Quimiometria associada à espectroscopia no
infravermelho na previsão da eficiência de sequestrantes
de H₂S e supressores de poeira de minério de ferro**

**Chemometrics associated with infrared spectroscopy in predicting the
efficiency of H₂S scavengers and iron ore dust suppressors**

Natália de Aquino Portela Moncioso

Tese de doutorado em Química

Vitória

2019

Natália de Aquino Portela Moncioso

Quimiometria associada à espectroscopia no infravermelho na
previsão da eficiência de sequestrantes de H₂S e supressores de poeira
de minério de ferro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química

Linha de pesquisa: Físico-Química de Soluções e Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras

**VITÓRIA
2019**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

M737q Moncioso, Natália de Aquino Portela, 1986-
Quimiometria associada à espectroscopia no infravermelho
na previsão da eficiência de sequestrantes de H₂S e supressor
de poeira de minério de ferro. / Natália de Aquino Portela
Moncioso. - 2019.
100 f. : il.

Orientador: Eloi Alves da Silva Filho.
Coorientador: Paulo Roberto Filgueiras.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Supressor de poeira de minério. 2. Análise por
componentes principais - PCA. 3. Sequestrante de H₂O. I. Silva
Filho, Eloi Alves da. II. Filgueiras, Paulo Roberto. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Quimiometria Associada a Espectroscopia no Infravermelho na Previsão
da Eficiência de Sequestrante de H₂S e Supressor de Poeira do Minério
de Ferro

Natália de Aquino Portela Moncioso

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada em 27/06/2019 por:



Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador



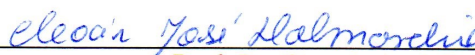
Prof. Dr. Marcus Vinicius Lisboa Motta
Faculdade do Centro Leste



Prof.ª Dr.ª Julia Tristão do Carmo Rocha
Centro Universitário do Espírito Santo



Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, junho de 2019

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre.

À minha família, mamãe, papai, Recruta, Mariana (irmã), Bruno (irmão), e principalmente ao meu marido Bruno. A minha Vó Nilda.

Ao meu orientador Eloi, que me deu a oportunidade e acreditou em mim. Ao Paulo Filgueiras a quem devo muitos agradecimentos.

À banca de professores pela disponibilidade de participar da minha avaliação.

À empresa Vale pelo apoio financeiro e ao programa de pós-graduação em Química da UFES (Professores e Técnicos administrativos).

Aos amigos do Laboratório de Geotecnia e pavimentação do Departamento de Engenharia Civil da UFES.

À equipe do LabPetro, em especial à equipe do laboratório de instrumentação.

Ao Daniel do LMC (Laboratório de Materiais Carbonosos) do Departamento de Física.

À equipe do projeto “Túnel de vento”, principalmente aos colegas Gustavo, novamente Eloi, Carol e Fabrício.

Aos meus amigos, que contribuíram de várias formas, especialmente Samantha, Karina, Pedrita, Majorie, Luciana, Andressa, Ívina, Adriana Eloílson e Marcus Vinícius.

Aos Professores Marcos Benedito, Milton Morigaki e Eustaquio que acompanharam e participaram de todo meu desenvolvimento acadêmico.

A todos ao me redor, que são muitos, os quais contribuíram de alguma forma para meu desenvolvimento como ser humano e, dessa forma, meu desenvolvimento acadêmico.

“A menos que modifiquemos a nossa
maneira de pensar, não seremos capazes
de resolver os problemas causados pela
forma como nos acostumamos a ver o
mundo”.

Albert Einstein

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do petróleo utilizado.	56
Tabela 2. Resultados da calibração do sistema utilizando padrão.	57
Tabela 3. Teste de previsão da eficiência de captura de sulfeto com as amostras de calibração.	61
Tabela 4. Teste de previsão da eficiência de captura de sulfeto com as amostras de teste.	62
Tabela 5. Resultados dos testes para o branco do ensaio.	72
Tabela 6. Resultados dos testes para o supressor S08.....	72
Tabela 7. Resultados da metodologia de desempenho dos supressores de poeira de minério de ferro.	75
Tabela 8. Principais bandas identificadas no espectro de IV médio dos supressores.	83
Tabela 9. Teste de previsão do desempenho das amostras de supressores de poeira de minério de ferro.	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição de PM amostrada em ambiente genérico mostrando partículas finas e partículas grosseiras (Adaptado de Wilson <i>et al.</i> , 2002) [12].	23
Figura 2. Curva granulométrica utilizando de 5 amostragens através de uma entrada ideal (Adaptado de Wilson <i>et al.</i> , 2002) [12].	24
Figura 3. Duas definições de adesão. a) Força de separação entre as partículas; b) Curva de mínimo de energia versus separação [15].	25
Figura 4. Estrutura do dodecil sulfato de sódio.	28
Figura 5. As absorções dos grupos funcionais no IV médio [25].	29
Figura 6. Representação da célula de ATR (adaptado de Stuart, 2004) [24].	30
Figura 7. Análise de componentes principais [31].	32
Figura 8. Esquema dos métodos de pilhas de armazenamento a granel de materiais (adaptado de Lodewijks <i>et al.</i> , 2013) [39].	36
Figura 9. Bocal típico de aspersores de soluções aquosas [44].	38
Figura 10. Padrão de pulverização de bocal de mistura [44].	38
Figura 11. Esquema da representação da influência do ângulo de contato entre a partícula de carvão em uma gota de água na ausência e presença de agente molhante, no caso, mistura de surfactantes e polímeros (adaptado de KILAU, 1993) [51].	40
Figura 12. Esquema representativo do mecanismo de captura de partículas de carvão e a formação de aglomerados na ausência e presença de agente molhante, no caso, mistura de surfactantes e polímeros (adaptado de KILAU, 1993) [51].	41
Figura 13. Diferença de molhabilidade entre o g-PEO, SDS e a mistura entre os dois [21].	43
Figura 14. Influência das cadeias poliméricas de PEO na resistência da ponte líquida entre as partículas de um aglomerado de carvão (Adaptada de Kilau, 1993) [51].	44
Figura 15. Métodos de avaliação da molhabilidade. A) Método do ângulo de contato da bolha cativa; B) Capacidade de absorção do supressor; C) Taxa de englobamento (adaptado de COPELAND <i>et al.</i> , 2009) [60].	45
Figura 16. Espuma aquosa formada por surfactantes. Uma camada de surfactantes é adsorvida entre as bolhas formando um filme (lado direito). A parte polar do	

surfactante fica em contato com a água enquanto as cadeias hidrofóbicas são posicionadas no ar (adaptado de BUREIKO <i>et al.</i> , 2015) [62].	46
Figura 17. Aplicação de solução de supressores de poeira no vagão com minério de ferro (adaptado de Medeiros <i>et al.</i> , 2012) [4].	48
Figura 18. Estrutura molecular genérica do álcool polivinílico.	49
Figura 19. Mecanismo de molhagem da poeira de sinterização pelo Triton X-100 (adaptado de Tang <i>et al.</i> , 2016) [34].	50
Figura 20. Sistema experimental de produção e captura de H ₂ S.	54
Figura 21. (A) Gráfico dos teores de H ₂ S capturado (C: amostras de calibração, T: amostras de teste). (B) Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH.	58
Figura 22. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais, utilizando classe. O tamanho do marcador está relacionado à eficiência de remoção de sulfeto da amostra.	58
Figura 23. Espectros de infravermelho das 4 amostras que apresentaram as maiores eficiências entre as amostras de calibração.	59
Figura 24. Gráfico do teor de sulfeto capturado pela absorbância em 1175 cm ⁻¹ das amostras de calibração.	60
Figura 25. Espectro de infravermelho médio das amostras C14, C15 e T22.	61
Figura 26. Esquema do túnel de vento: 1. Controlador do motor; 2. Motor e hélice; 3. Retificador do fluxo de ventos; 4. Lâmpadas incandescentes 5. Amostra - Pilha de minério.	66
Figura 27. Foto de cima do molde de amostragem semipreenchido com minério de ferro (esquerda); pilha de minério de ferro da metodologia na base de acrílico esmerilhada posicionada no túnel de vento (direita).	70
Figura 28. Curva granulométrica do minério de ferro utilizado, sendo a peneira mais fina utilizada de 75 micrômetros.	71
Figura 29. DRX do minério de ferro utilizado na metodologia.	71
Figura 30. Gráfico da perda de massa de minério pela temperatura ambiente e umidade do ar da amostra S08.	73
Figura 31. Gráfico da perda de massa de minério pela umidade do mesmo.	74
Figura 32. Amostras de supressores de poeira de minério pelas perdas de massa de minério.	75

Figura 33. Perda de massa de minério pela tensão superficial dos supressores diluídos em água a 5% (v/v).....	78
Figura 34. Pontos de inflexão das curvas de TG das amostras de supressores de minério.	79
Figura 35. Gráfico dos <i>scores</i> das 3 primeiras componentes principais(esquerda) e com classe para o desempenho dos supressores (direita) (1: alto desempenho; 2: baixo desempenho).....	80
Figura 36. Gráfico dos <i>loadings</i> com os dados centrados na média.	81
Figura 37. Espectros de infravermelho dos supressores: a) Grupo de supressores com alto desempenho; b) Grupo 1 de supressores com baixo desempenho separado no gráfico dos <i>scores</i> ; c) Grupo 2 de supressores com baixo desempenho separado no gráfico dos <i>scores</i> ; d) Grupo 3 de supressores com baixo desempenho separado no gráfico dos <i>scores</i>	82
Figura 38. Gráfico da perda de minério pela absorbância no IV em 2926 cm^{-1} de cada amostra de supressor com melhores desempenhos (exceto amostra S01 e S06).....	84
Figura 39. Gráfico da perda de minério pelo índice de hidrofobicidade da relação das intensidades das bandas $2926/1050\text{ cm}^{-1}$	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH - Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamental (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*)

API - Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute*)

ASTM - Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)

ATR - Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection*)

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared*)

IPM - Materiais particulados inaláveis (*inhalable particulate matter*)

IV - radiação Infravermelha

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PCA - Análise por Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)

PC - Componente Principal (*Principal Component*)

PEO - Óxido de Polietileno

PET - Politereftalato de etileno

PM - Material Particulado (*Particulate Matter*)

PPGQUI - Programa de Pós-Graduação em Química

RPM - Materiais particulados inaláveis (*respirable particulate matter*)

SDS - Dodecil sulfato de sódio

TG - Termogravimetria (*Thermogravimetry*)

TPM - Materiais particulados inaláveis (*Thoracic Particulate Matter*)

TSP - Partículas Totais Suspensas (*Total Suspended Particles*)

UOP - Produtos de Petrolíferos Universais (*Universal Oil Products*)

RESUMO

A emissão de material particulado das pilhas de armazenamento de minério de ferro é uma das preocupações da indústria da mineração. Além dos possíveis danos ambientais e à saúde, sendo o minério de ferro matéria-prima do processo de fabricação de aço há o problema econômico. A aspersão de supressores comerciais de poeira solúveis em água é um método para diminuir ou eliminar a emissão de poeira das pilhas de estocagem de minérios. Os supressores de poeira são soluções aquosas, aspergidas na superfície dos minérios, existindo vários tipos disponíveis comercialmente. Já na exploração de petróleo, os problemas causados pela presença de H_2S na produção de petróleo são diversos e abrangentes. Na indústria do petróleo são utilizados vários métodos para remoção desse gás, sendo o emprego de sequestrantes de H_2S comerciais uma das alternativas mais utilizadas. Existe uma variedade de produtos comerciais conhecidos como sequestrantes de H_2S , o que torna indispensável estudos para a escolha desses produtos. Nesta tese é estudada uma metodologia para avaliação do desempenho de supressores comerciais de poeira em pilhas de armazenamento de minério de ferro utilizando o túnel de vento. Ademais, foram propostos dois testes de previsão de desempenho: para sequestrantes de H_2S comerciais em petróleo e para supressores comerciais de poeira de minério de ferro e utilizando análise multivariada dos espectros de infravermelho (IV) na região do médio, tendo em vista que somente uma variável não responde à previsão do desempenho das amostras, e associando bandas no IV evidenciadas no gráfico dos *loadings*. O teste de previsão de eficiência de sequestrantes de H_2S em capturar o sulfeto no petróleo proporcionou a estimativa da eficiência das amostras com 84% de exatidão. Verificou-se que sequestrantes nitrogenados e com pH extremos possuem uma tendência em capturar maior quantidade de sulfeto no petróleo. No teste de previsão da eficiência dos supressores de poeira de minério foi possível discriminar amostras com potencial supressão de poeira com 86% de exatidão. Os supressores de alto desempenho apresentaram o índice de hidrofobicidade das bandas do IV em $2926/3300\text{ cm}^{-1}$ menor que 0,333.

Palavras-chave: supressor de poeira de minério, PCA, sequestrante de H_2S

ABSTRACT

The emission of particulate matter from the iron ore stockpiles is one of the concerns of the mining industry. In addition to the possible environmental and health damages, iron ore being the raw material for the steelmaking process is the economic problem. Sprinkling commercial water-soluble dust suppressants is a method of reducing or eliminating dust emission from ore stockpiles. Dust suppressants are aqueous solutions, sprayed on the surface of the ores, and there are several types available commercially. Already in crude oil exploration, the problems caused by the presence of H_2S in oil production are diverse and comprehensive. In the petroleum industry several methods are used to remove this gas, with the use of commercial H_2S scavengers being one of the most commonly used alternatives. There are a variety of commercial products known as H_2S scavengers, which makes studies necessary to choose these products. In this thesis a methodology for evaluating the performance of commercial dust suppressors in iron ore storage stacks using the wind tunnel was studied. In addition, two performance prediction tests were proposed: for commercial H_2S scavengers in oil and for commercial iron ore dust suppressants and using multivariate analysis of the infrared (IR) spectra in the middle region, considering that only one variable does not respond to the prediction of the performance of the samples, and associating bands in the IV evidenced in the graph of the loadings. The efficiency prediction test of H_2S scavengers in capturing the sulfide in petroleum provided the estimation of the efficiency of the samples with 84% accuracy. It has been found that nitrogenous and extreme pH scavengers have a tendency to capture a greater amount of sulfide in the petroleum. In the test of prediction of the efficiency of the ore dust suppressors it was possible to discriminate samples with potential dust suppression with 86% accuracy. The high performance suppressors presented the hydrophobicity index of the IV bands at $2926/3300\text{ cm}^{-1}$ lower than 0.333.

Keywords: ore dust suppressor, PCA, H_2S scavengers

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	15
1.1 Estrutura da tese	16
1.2. Objetivo geral	18
Objetivos específicos	18
CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
2.1 A exploração do minério de ferro e a produção no Brasil.....	19
2.2 Material particulado	21
2.3 Adesão das partículas.....	24
2.4 Tensão superficial dos supressores de poeira de minério	26
2.5 Análise termogravimétrica dos supressores de poeira de minério	27
2.6 Espectroscopia no infravermelho dos supressores	27
2.7 Quimiometria.....	30
CAPÍTULO III – MINERAÇÃO E SUPRESSORES DE POEIRA DE MINÉRIO .	33
3.1 Mineração e a geração de material particulado	33
3.2 Supressão de material particulado fino	37
3.3 Supressores de poeira de minérios.....	39
3.4 Supressores de poeira de carvão mineral.....	39
3.5 Métodos de avaliação da molhabilidade	44
3.6 Supressores de poeira a base de espuma.....	46
3.7 Supressores de poeira de minério de ferro	47
CAPÍTULO IV – SEQUESTRANTES DE H₂S EM PETRÓLEO	51
CAPÍTULO V – APLICAÇÃO 1: Sequestrantes de H₂S.....	53
5.1 Introdução	53
5.2 Parte experimental	53

5.3 Resultados e discussões.....	56
5.4 Conclusões	63
CAPÍTULO VI – APLICAÇÃO 2: Supressores de poeira de minério	64
6.1 Introdução	64
6.2 Parte experimental	64
6.3 Resultados e discussões.....	70
6.5 Conclusões	86
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES GERAIS	91
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A atividade de exploração de recursos naturais não renováveis como a mineração e a extração de petróleo, embora fundamental para o estilo de vida moderno, geram diversos impactos ambientais, tanto no que diz respeito à área explorada, quanto na geração de resíduos. Dessa forma as pesquisas que buscam a minimização desses impactos são imprescindíveis, tendo em vista que a ciência é uma grande aliada da sustentabilidade.

Conjuntamente há a necessidade de se pensar em pesquisa com otimização na interpretação dos dados adquiridos, no sentido de redução da utilização de recursos como reagentes químicos, energia e tempo, quando possível. Além disso, adiar o desgaste de materiais e equipamentos. Podem-se observar pesquisas que propõem a utilização do espectro de infravermelho associado à análise multivariada na previsão de propriedades e quantificação de compostos cujos ensaios demandariam maior tempo e gastos de reagentes quando comparados à aquisição de um espectro de infravermelho [1,2]. Nesse sentido foram pospostos nesta tese testes de previsão de eficiência de produtos químicos utilizados em atividades de exploração de recursos naturais utilizando Quimiometria associada à espectroscopia no infravermelho.

Devido aos problemas causados pela presença de H_2S na produção de petróleo, na exploração do mesmo são utilizados vários métodos para remoção desse gás, sendo o emprego de sequestrantes de H_2S uma das alternativas mais utilizadas. Tendo em vista que existe uma variedade de produtos comerciais conhecidos como sequestrantes de H_2S , foi proposto um teste de previsão de desempenho desses produtos.

Na mineração são utilizados produtos químicos que auxiliam processos e minimizam impactos, como os supressores de poeira de minério. A emissão de material particulado das pilhas de armazenamento de minério de ferro é uma das preocupações da indústria da mineração. Além dos possíveis danos ambientais e à saúde, sendo o minério de ferro matéria-prima do processo de fabricação de aço há o problema econômico. A aspersão de supressores de poeira solúveis em água é um método para diminuir ou eliminar a emissão de poeira das pilhas de estocagem

de minérios [3]. O equipamento túnel de vento tem sido utilizado em pesquisas na área de mineração para o entendimento da aerodinâmica do levantamento de poeira e teste de novos supressores de poeira de minérios transportados por ferrovias [4]. Nesta tese foi desenvolvida uma metodologia para avaliação do desempenho de supressores de poeira comerciais em pilhas de minério de ferro utilizando o túnel de vento. Ressalta-se que não existe um padrão de teste com condições controladas e em escala laboratorial para a comparação dos desempenhos desses produtos. Foi desenvolvido um teste para a previsão desse desempenho dos supressores de poeira em manter as partículas finas de minério de ferro aderidas nas condições de armazenamento utilizando o espectro de infravermelho das amostras associado à Quimiometria.

1.1 Estrutura da tese

Esta tese propõe o desenvolvimento de uma metodologia para avaliação de supressores de poeira em pilhas de estocagem de minério de ferro. Além disso, foram propostos dois testes de previsão de desempenho: para sequestrantes de H_2S comerciais em petróleo e para supressores comerciais de poeira de minério de ferro e utilizando análise multivariada dos espectros de infravermelho (IV) na região do médio, tendo em vista que somente uma variável não responde à previsão do desempenho das amostras, e associando bandas no IV evidenciadas no gráfico dos *loadings*.

Dessa forma, no Capítulo II estão descritos os fundamentos teóricos abrangendo a exploração de minérios, a problemática dos materiais particulados finos oriundos dos minérios e o fenômeno de adesão das partículas finas. Também será abordada a tensão superficial e a relação com a molhabilidade dos supressores nas partículas de minério. Além disso, será abordado neste capítulo a teoria dos métodos de análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho, que foram essenciais na avaliação das eficiências dos produtos químicos supressores. Por último neste mesmo capítulo serão abordados os aspectos teóricos a respeito de quimiometria, ferramenta fundamental para a construção dos testes de previsão.

De modo a compreender o tema supressor de poeira de minério com interesse relacionado à área da Química, o Capítulo III foi dedicado a pormenorizar a relação entre a mineração com a emissão de material particulado fino e a atuação dos supressores de poeira em diferentes matrizes. Tendo ainda o propósito de explanar o desenvolvimento das pesquisas, até então publicadas, sobre os supressores de poeira de minério que contribuíram para o desenvolvimento desta Tese.

O Capítulo IV trata da utilização de sequestrantes de H_2S na exploração de petróleo. Seguido pelo Capítulo V, composto pela Aplicação 1, referente ao desenvolvimento do teste de previsão do desempenho de sequestrantes de H_2S comerciais em capturar sulfeto no óleo cru.

O Capítulo VI dedica-se ao desenvolvimento da metodologia de avaliação da eficiência de supressores de poeira de minério de ferro comerciais e a posterior construção do teste de previsão desse desempenho, utilizando os dados da metodologia. Finalmente no Capítulo VII são apresentadas as conclusões gerais da Tese.

1.2. Objetivo geral

Propor testes de previsão de desempenho para sequestrantes de H_2S comerciais em petróleo e para supressores comerciais de poeira de minério de ferro e utilizando análise multivariada dos espectros de infravermelho (IV) na região do médio e associando bandas no IV evidenciadas no gráfico dos *loadings*.

Objetivos específicos

- Propor teste de eficiência previsão do desempenho de sequestrantes de H_2S em capturar sulfeto no petróleo, utilizando dados de eficiência e os dados do espectro de infravermelho médio das amostras;
- Desenvolver uma metodologia para a avaliação do desempenho de supressores de poeira comerciais em pilhas de estocagem de minério de ferro utilizando túnel de vento;
- Aplicar a metodologia do teste de previsão utilizando análise por componentes principais e associação de bandas evidenciadas no gráfico dos *loadings* para dos supressores de poeira de minério de ferro.

CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 A exploração do minério de ferro e a produção no Brasil

O termo "minério de ferro" é usado como um termo econômico para se referir a depósitos de ferro e produtos que são ou poderiam ser explorados economicamente pelo seu teor de ferro. Todas as acumulações de ferro não econômicas são simplesmente referidas como mineralização de ferro. Os compostos de minério de ferro mais comuns são magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH) e siderita (FeCO_3), que juntos representam cerca de 99% das reservas mundiais [5].

O elemento ferro é um dos principais constituintes das rochas da crosta terrestre e está presente em teores variados nas formações sedimentares. É classificado em quarto lugar em termos da quantidade de todos os elementos presentes no meio ambiente e é utilizado na produção do aço. O aço é uma liga de ferro e carbono que é essencial para a economia global atual. A combinação de força, capacidade de moldagem, versatilidade e baixo custo tornam-no um material ideal para a indústria da construção, construção naval, fabricação de veículos automotores, construção de ferrovias, construção de pontes, indústria pesada, manufatura de máquinas e aplicações de engenharia [6].

As reservas de minério de ferro são normalmente encontradas a poucos metros da superfície do solo, e a maioria das principais minas do mundo estão operando um sistema aberto, que requer pouca sofisticação, exceto em termos de equipamento utilizado pela quantidade necessária a ser extraída para que as operações sejam rentáveis. A economia do Brasil tem uma relação estreita com a mineração. Desde a época de colônia, a mineração era um dos principais fatores que alavancavam a economia nacional. A indústria de mineração do Reino Unido, por exemplo, atingiu um pico inicial em dez anos em torno de 1875, quando foram produzidos 17 milhões de toneladas por ano de minério. Posteriormente, houve um declínio seguido de ressurgimento durante a Segunda Guerra Mundial, quando a produção atingiu 20 milhões de toneladas em 1942. Durante todo o século XVII, várias expedições foram feitas para o interior do Brasil, onde hoje ficam os estados

de Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso, em busca de metais valiosos e pedras preciosas, tais como ouro, prata, diamante, esmeraldas, etc. Com a descoberta de ouro em várias dessas regiões, muitas pessoas vieram de Portugal e de outras áreas povoadas da colônia, atrás de riqueza e prosperidade. Como a produção de ferro e aço se concentrou em centros de produção cada vez maiores no Brasil, e o aço tornou-se um material fundamental no desenvolvimento da indústria, o comércio marítimo se desenvolveu para levar grandes quantidades a grandes distâncias para atender a esse novo padrão de demanda [6,7].

As reservas brasileiras são de alta qualidade, mas como esses depósitos estavam distantes dos mercados mundiais e outras reservas abundantes eram mais acessíveis em outras partes do mundo, eles foram relativamente ignorados até 1910. A extração de minério de ferro para exportação no Brasil começou há poucas décadas, embora alguns metais fossem fundidos localmente no início do século XIX [8].

Ainda, as reservas brasileiras de minério de ferro, aproximadamente 370 bilhões de toneladas, posicionam-se em quinto lugar da reserva de minério de ferro mundial (8%), superadas apenas pelas reservas da Ucrânia (18%), Rússia (15%), China (13%) e Austrália (10%). Considerando, no entanto, o teor médio de ferro das reservas brasileiras, com cerca de 45% de Fe, sua posição em termos do metal contido é mais destacada. Estas reservas estão distribuídas em sua quase totalidade, nos estados de Minas Gerais (63%), Pará (18%) e Mato Grosso do Sul (17%). O Quadrilátero Ferrífero (reserva brasileira de Minas Gerais) compreende uma área de cerca de 7000 km² e hospeda uma das maiores concentrações de depósitos de minério de ferro no mundo. O Brasil é o segundo maior produtor deste mineral, sendo a China o maior produtor [8,9].

Em geral, o minério de ferro extraído no Brasil apresenta estruturas internas variadas, devido às diferentes condições de metamorfismo, tectonismo e intemperismo a que foram sujeitos, ou, mesmo, em virtude de sua gênese. Assim, originaram-se minérios com diferentes constituintes mineralógicos, tamanho e morfologia dos cristais, porosidade, forma e superfícies das partículas, etc. Os minérios brasileiros são praticamente todos do tipo hematita (Fe₂O₃). Em sua maioria são anidros e possuem alto teor de ferro [10].

A atividade mineradora promove impactos ao meio ambiente, tendo em vista que a mineração extrai recursos que se encontram no solo ou no subsolo. A primeira etapa dessa atividade trata-se da extração do minério. Essa etapa se resume, basicamente, em utilizar cavadeiras para recolher uma determinada quantidade de material, onde o minério é abundante, e transportá-lo para passar pelo processo de tratamento e beneficiamento. Nessa etapa os impactos ambientais são relevantes. As áreas ocupadas para a instalação, transporte e extração do minério são gigantescas. Após ser coletado, o minério bruto precisa passar por um processo de beneficiamento, que o tornará mais adequado ao processo de obtenção do ferro metálico. O processo de beneficiamento é a etapa mais importante, e, provavelmente, a que gera maior quantidade de resíduos. Fazem parte desse processo as seguintes operações: britamento, classificação, moagem, concentração e aglomeração.

Os resíduos/rejeitos de mineração armazenados em barragens de contenção é um exemplo de impactos que abrangem desde a devastação de grandes áreas ambientais, rios, mares, além das irreparáveis danos aos seres humanos e ecossistemas, impactos sociais em cadeia laboriosos de se mensurarem. Os acidentes e os potenciais acidentes envolvendo de rejeitos de mineração e de resíduos industriais despertam a atenção para pesquisas que busquem à minimização de impactos ambientais em toda a cadeia mineradora. Desse modo, além dos impactos ambientais característicos da extração do minério de ferro, do seu beneficiamento e pela geração de um alto quantitativo de resíduos, existe a problemática da emissão de poeira, material particulado fino, em algumas etapas da produção deste mineral.

2.2 Material particulado

Ao analisar a poeira de minérios como um universo de materiais particulados finos, existe a necessidade do entendimento e definições a respeito de materiais particulados e suas características granulométricas. O material particulado é constituído por partículas que podem ser sólidas ou líquidas. As emitidas diretamente como partículas pela fonte emissora são as primárias já as secundárias são formadas na atmosfera por processos de conversão de gás. Os materiais particulados também são conhecidos como aerossóis e quando disperso na

atmosfera pode ser de fontes diversas, com tamanhos variados, propriedades físico-químicas diferenciadas e apresentando diferentes graus de toxicidade. O tamanho das partículas, ou seja, a distribuição granulométrica do conjunto de partículas como um todo, exerce influência sobre vários fenômenos como, o transporte, a deposição atmosférica, a migração através do ambiente, além de seus efeitos nocivos. Partículas comportam-se distintamente em diferentes faixas de tamanho. As partículas atmosféricas são originárias de uma variedade de fontes e possuem uma gama de propriedades morfológicas, químicas, físicas e termodinâmicas. Os exemplos incluem partículas geradas por combustão, tais como a fuligem de diesel ou cinzas volantes, partículas produzidas fotoquimicamente, como aquelas encontradas na névoa urbana, partículas de sal formadas a partir de pulverização do mar e partículas emitidas como poeira minerais. O processo de formação de partículas secundárias inclui a nucleação ou condensação de partículas a partir de gases de baixa pressão de vapor emitidos por fontes variadas ou formados na atmosfera. Na Figura 1, pode-se observar uma distribuição usada para mostrar a divisão normalmente verificada de PM (do inglês *Particulate Matter* – Material Particulado) no ambiente com partículas finas e partículas consideradas grosseiras [11,12]. Os trabalhos na literatura científica relacionados aos supressores de poeira de minério abordam o PM entre 2,5 e 10 μm , os mais prejudiciais à saúde humana e abrange a maioria do TSP (do inglês *Total Suspended Particles*), partículas suspensas totais.

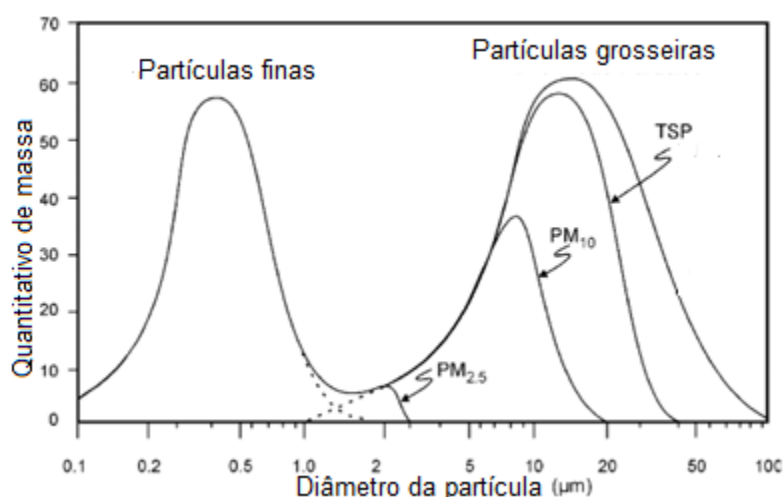


Figura 1. Distribuição de PM amostrada em ambiente genérico mostrando partículas finas e partículas grossas (Adaptado de Wilson et al., 2002) [12].

A comunidade de saúde ocupacional definiu frações de tamanho do PM para classificar as prejudiciais à saúde humana. Esta convenção classifica as partículas em: inaláveis, torácicas e respiráveis de acordo com os cortes de tamanho superior. As partículas inaláveis são as que podem entrar no trato respiratório. Já as partículas torácicas percorrem a laringe e atingem as vias aéreas do pulmão e as regiões de troca de gás do pulmão. As partículas respiráveis são um subconjunto de partículas torácicas que são mais propensas a alcançar a região de troca de gás do pulmão. A partir de 1993, a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais, (ACGIH), a Organização Internacional de Padrões (ISO) e o Comitê Europeu de Normalização (CEN), adotaram um conjunto unificado de definições. As curvas granulométricas que definem as partículas inaláveis (IPM), partículas particuladas torácicas (TPM) e material particulado respirável (RPM) são mostradas na Figura 2 [12]. Observa-se que a curva do RPM se encontra entre as curvas de PM_{2,5} e PM₁₀.

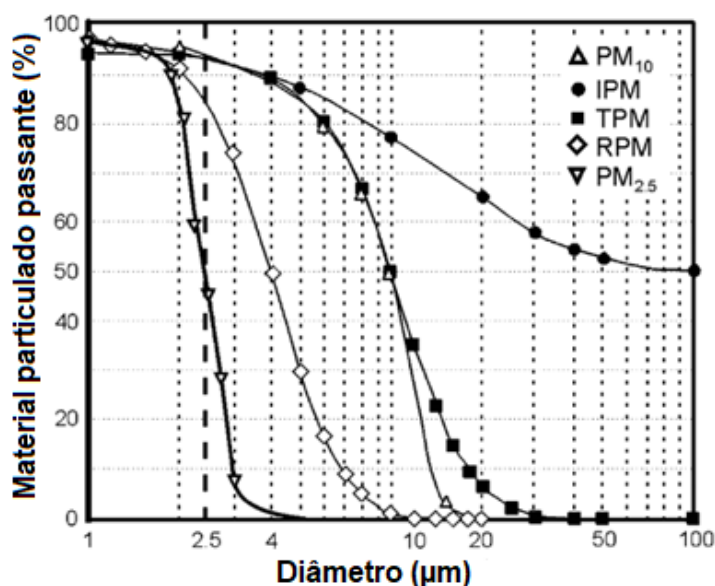


Figura 2. Curva granulométrica utilizando de 5 amostragens através de uma entrada ideal (Adaptado de Wilson *et al.*, 2002) [12].

Conti (2013) caracterizou partículas sedimentadas na região metropolitana da Grande Vitória no Estado do Espírito Santo e concluiu que mais de 95% das partículas sedimentadas são menores que 10 μm . Entretanto, mais de 95% da massa depositada é de partículas maiores que 10 μm . No ponto de maior proximidade de fontes industriais, foram predominantes as partículas ricas em carbono, que podem ser de origem orgânica, relacionadas a processos biogênicos, queima ou manuseio de carvão, e partículas com alto teor de Fe, provavelmente relacionadas às atividades siderúrgicas da região. Nesta região também foram encontradas as partículas de menor diâmetro. As análises da composição química e da morfologia foram determinadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a um Detector de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) [13].

2.3 Adesão das partículas

Existe a necessidade de se compreender a adesão entre as partículas para o melhor entendimento dos aglomerados na superfície do minério que contribuem no desempenho dos supressores de poeira na retenção do PM. A formação de um aglomerado estável na superfície da pilha de minério de ferro como uma camada protetora impede ou diminui a emissão de materiais particulados finos. O fenômeno de adesão pode ser compreendido como a atração entre duas partículas sólidas,

com superfícies de contatos comuns, promovida por forças atrativas intermoleculares de curtas distâncias. A força de adesão pode ser definida como a força exigida para desprender uma partícula aderida em uma determinada superfície, sendo responsáveis pelas forças de aglomeração e agregação. Trata-se de uma força de curto alcance proveniente de forças intermoleculares, como as de Van der Waals, por exemplo. Esta adesão pode ser definida como a força F necessária para separar duas partículas, como mostrado na Figura 3a ou pode ser definida em termos da forma da curva de energia versus uma distância z , Figura 3b. O trabalho de adesão W é o mínimo desta curva de energia, que descreve as forças atrativas [14,15].

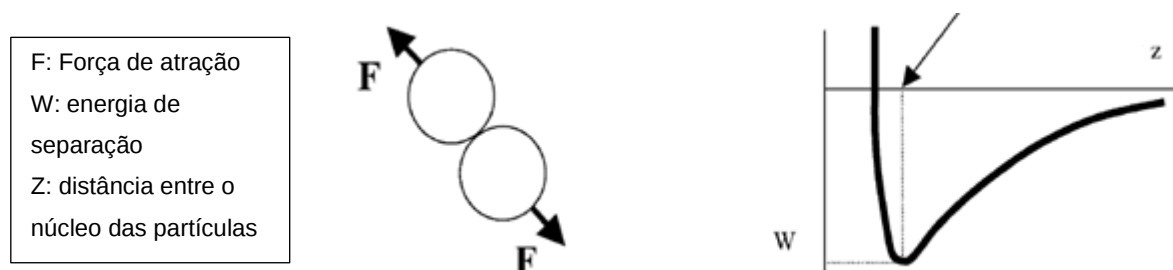


Figura 3. Duas definições de adesão. a) Força de separação entre as partículas; b) Curva de mínimo de energia versus separação [15].

Aumentar as forças adesivas entre as partículas de um agregado de partículas finas deveria elevar a força do agregado tendo em vista que cada contato de partículas requer uma maior força para a ocorrência de uma fratura. No entanto, observou-se experimentalmente que as partículas finas fortemente adesivas formam estruturas macias contendo menos contatos e sendo, portanto, mais fracas, mesmo que cada contato individual de partículas possa ser mais forte. Isto significa que a adesão entre as partículas pode causar a solidificação dos agregados e isso pode interferir na sua estrutura, tornando-a mais quebradiças. A atuação do supressor, ao formar uma camada protetora na superfície da pilha de estocagem de minério de ferro, faz com que a mesma mantenha a umidade adicionada ao minério nas unidades de beneficiamento e neste caso, a água atua como agente aglomerante das partículas finas de minério, dificultando a emissão de poeira [15].

2.4 Tensão superficial dos supressores de poeira de minério

Algumas propriedades físicas e químicas dos supressores de poeira tornam-se interessantes na investigação do desempenho dos mesmos, tendo em vista que podem se correlacionar de alguma forma com sua eficiência supressora. A propriedade de tensão superficial dos supressores é importante tendo em vista que se correlaciona com a molhabilidade desses e assim um englobamento efetivo das partículas de minério de ferro. Um supressor de poeira deve ter uma molhabilidade adequada à partícula a qual irá englobar. A determinação da tensão superficial de líquidos puros e soluções pelo método do anel na versão de Lecomte Du Noüy é frequentemente usada para a determinação de tensões superficiais de soluções de surfactantes, polímeros e outros. O estudo da aplicabilidade e o desenvolvimento dessa metodologia continuam atuais, desde sua publicação em 1919 [16]. Um exemplo disso é desenvolvimento de um microtensímetro de polímero semi-flexível para medições locais de tensão superficial. A geometria do dispositivo atual e o método de leitura por análise de imagem resultam em uma precisão teórica de $\pm 0,02$ mN/m para uma faixa dinâmica entre 0 e 75 mN/m [17].

O tensiômetro de Du Noüy é um instrumento de precisão usado para medida de tensão superficial e interfacial de líquidos com valores reprodutíveis. As investigações a respeito da molhabilidade de um sólido por diferentes soluções aquosas são muito importantes em várias aplicações. Entre elas a interação com a superfície de minério. Nesses tipos de processos é necessário o espalhamento do líquido sobre a superfície dos sólidos, entretanto, a tensão superficial da água, por exemplo, como sendo o agente molhante mais simples é igual a 72,8 mN/m a 20°C aproximadamente. Assim, a tensão superficial de muitas soluções é menor que a da água e a disseminação completa da água sobre a superfície de sólidos é dificultada. A tensão superficial da água deve ser reduzida a algum valor estudado por Zisman (1963) que seja a uma tensão superficial crítica de umedecimento completo do sólido. Foi definida a energia de superfície de um sólido como sendo igual a mais elevada tensão superficial de um líquido capaz de molhar completamente a superfície do mesmo a um ângulo de contato de zero graus. Isso se deve ao fato da tendência do ângulo de contato (entre o líquido e a partícula sólida) diminuir com a diminuição da tensão superficial. Dessa forma é necessária a adição de agentes

surfactantes ou outros agentes à água que promovam uma melhor molhabilidade à solução supressora [18,19].

2.5 Análise termogravimétrica dos supressores de poeira de minério

O comportamento térmico do supressor de poeira é de suma importância devido às condições climáticas de armazenamento das pilhas de minério de ferro e a volatilidade do produto. Países produtores de minérios em regiões com condições climáticas de temperaturas relativamente altas como o Brasil defrontam com a problemática da evaporação da umidade do minério em condições de armazenamento e manipulação, o que faz com que facilite a emissão do minério com menor umidade ou seco. Nesse sentido, supressores que possuem volatilidade não adequada a essas condições, não podem ser supressores eficientes. Além disso, os supressores devem possuir temperaturas de decomposição relativamente menores que as dos tratamentos térmicos utilizados para o mesmo no sentido de não alterar a composição química do minério e não comprometer sua utilização. A análise termogravimétrica (TG), do inglês *thermogravimetric analysis*, utiliza calor para gerar reações e mudanças físicas e químicas nos materiais. A TG fornece uma medida quantitativa de alguma alteração de massa na amostra associada a uma degradação térmica. Por exemplo, no caso dos polímeros, pode registrar a mudança de massa devido a uma desidratação, decomposição ou oxidação com tempo e temperatura. As curvas termogravimétricas são características de um determinado polímero ou composto por causa da sequência única da reação físico-química que ocorre em intervalos de temperatura específicos e taxas de aquecimento e são relacionados com a estrutura molecular. As mudanças na massa são resultado da ruptura e/ou formação de ligações químicas e/ou interações a temperaturas elevadas que levam à evolução de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação de maior massa molecular [20].

2.6 Espectroscopia no infravermelho dos supressores

Os supressores de poeira de minério são formulações, patenteadas ou não, de compostos moleculares como os surfactantes, polímeros solúveis e misturas desses. Alguns surfactantes como o dodecil sulfato de sódio (Figura 4), os derivados

de álcool polivinílico e polímeros de ácido acrílico, polímeros solúveis em água, são exemplos de compostos utilizados nessas formulações [21,22].

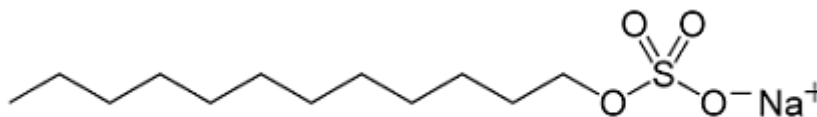


Figura 4. Estrutura do dodecil sulfato de sódio.

Os espectros de infravermelho dos supressores permitem a identificação de grupos funcionais presentes nos supressores de melhores desempenhos e a correlação das intensidades dessas bandas com a eficácia supressora. A técnica de espectroscopia no infravermelho é uma técnica relativamente simples e que fornece uma variedade de informações químicas relevantes a respeito das amostras e a aplicação de ferramentas quimiométricas de análise multivariada permitem uma otimização da aquisição das informações mais relevantes.

A radiação infravermelha (IV) no espectro eletromagnético corresponde à parte situada entre as regiões do visível e micro-ondas. As bandas do IV são apresentadas no espectro em número de ondas (com unidade em cm^{-1}) e são proporcionais às energias de vibração das moléculas. A região do espectro do IV é dividida em três regiões: infravermelho próximo (14.290 a 4.000 cm^{-1}), médio (4.000 a 400 cm^{-1}) e distante (700 a 200 cm^{-1}). Cada região apresenta características importantes, sendo que a mais utilizada, tanto em análises qualitativas como quantitativas, é a região do infravermelho médio, tendo em vista que fornece um número maior de informações úteis para moléculas orgânicas. Somente as vibrações que levam à alteração do momento de dipolo da molécula são observadas no espectro IV e não envolvem alteração da posição do centro de gravidade da molécula. O IV médio foi a região estudada nesta tese devido ao fato de representar a parte do espectro de absorção das funções químicas, como O-H, N-H, C-O, C-H. Dessa forma seria possível identificar bandas, regiões ou relações de bandas dos supressores que se correlacionem com o desempenho dos mesmos. O uso mais comum de IV médio é determinar os grupos funcionais na amostra, uma vez que diferentes grupos funcionais absorvem frequências características da radiação

infravermelha. Na Figura 5 observam-se as absorções de grupos funcionais na região do IV médio [23-25].

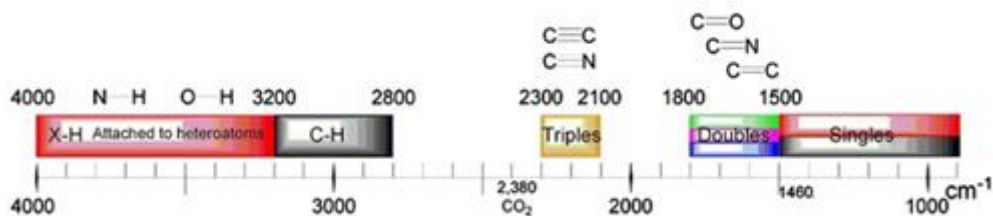


Figura 5. As absorções dos grupos funcionais no IV médio [25].

A espectrometria no infravermelho é uma técnica simples, rápida e necessita de pequena quantidade de amostra. Os espectros podem ser obtidos por meio dos métodos que abrangem transmissão e reflexão. As técnicas de reflexão têm sido mais utilizadas principalmente por não envolverem processos de preparo de amostra laboriosos. Esta técnica pode ser por reflexão especular, reflexão difusa e reflexão total atenuada. A reflexão total atenuada (ATR) ou espectroscopia de reflexão interna tem como principal característica ser uma técnica de amostragem rápida e que requer mínima preparação da amostra. Caracteriza-se pelas múltiplas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de um cristal, interagindo apenas com a parte da amostra que estiver superficialmente em contato com o mesmo.

Os espectros de ATR são semelhantes aos espectros comuns de absorção e se diferem quanto à intensidade relativa das bandas observadas. As absorbâncias dependem do ângulo de incidência e independem da espessura da amostra, ou seja, a quantidade de amostra, pois a radiação penetra somente alguns micrômetros na mesma [23]. A reflexão ocorre quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), sendo que a reflexão só é total após certo ângulo de incidência. No processo de reflexão, o feixe penetra um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra. A profundidade da penetração varia de uma fração até vários comprimentos de onda e depende das seguintes características: do comprimento de onda da radiação incidente; dos índices de refração dos dois materiais; e do ângulo do feixe incidente em relação à interface, sendo que a radiação penetrante é chamada de onda evanescente. O processo de reflexão total atenuada está representado na Figura 6.

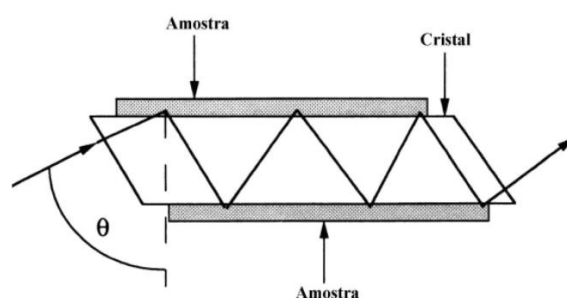


Figura 6. Representação da célula de ATR (adaptado de Stuart, 2004) [24].

Os dados dos espectros foram tratados com ferramentas quimiométricas para construção de modelos de análise por componentes principais utilizados para o desenvolvimento do teste de previsão do desempenho das amostras.

2.7 Quimiometria

A demanda de qualidade e minimização na utilização de produtos químicos na atividade de exploração de recursos naturais, como a exploração de petróleo e a mineração, requer o uso de técnicas e estratégias para a otimização destes processos, sendo a quimiometria o uso de métodos estatísticos e matemáticos para tratamento, interpretação e previsão de dados químicos. A quimiometria pode ser definida como uma área da química na qual métodos matemáticos e estatísticos são aplicados a dados de natureza química para a obtenção de informações desejadas. Consiste de um conjunto de técnicas de cálculo com o objetivo de promover a obtenção de informação útil de um conjunto complexo de dados, englobando conceitos de planejamento experimental, pré-processamento de dados e análise estatística multivariada. As ferramentas quimiométricas aliadas ao desenvolvimento tecnológico e instrumental, principalmente na área da Química, viabilizam a aplicação de análise multivariada em dados de natureza química. Técnicas espectroscópicas permitem a aquisição de grande quantidade de informação sobre os produtos químicos, a nível molecular. Entretanto, a extração dessa informação química por procedimentos convencionais pode se tornar inviável. Nesse contexto, faz-se necessário o emprego de técnicas quimiométricas, como a técnica de reconhecimento de padrões que tem por finalidade discriminar e encontrar padrões em dados de origem multivariada buscando seu agrupamento por similaridades, aliadas a técnicas espectroscópicas para a otimização da utilização desses produtos químicos em processos de mineração, por exemplo [26,27].

Alguns métodos foram desenvolvidos para elaborar gráficos que representem a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos, conhecidos como métodos de reconhecimento de padrões e análise exploratória. Entre eles, destaca-se a análise por componentes principais, método não supervisionado para reconhecimento de padrões. A análise por componentes principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) é uma ferramenta quimiométrica, que permite extrair de um determinado conjunto de dados, informações mais relevantes para o seu entendimento, melhor visualização da estrutura dos dados e encontrar similaridade entre as amostras. Essa tem por objetivo a redução da dimensão original dos dados para as denominadas componentes principais (PC's, do inglês, *Principal Component*), possibilitando o agrupamento natural dos dados, também possibilita a identificação de variáveis mais importantes em determinado sistema (detecção e avaliação). A partir das PC's é gerado dois novos conjuntos de dados chamados de *scores* (escores) e *loadings* (pesos). Estes dois conjuntos trazem, respectivamente, informações sobre as amostras e as variáveis [26-28]. Ao se analisar os *scores* é possível efetuar um estudo mais criterioso dos dados sem perda de informações relevantes. Normalmente variáveis espectrais possuem alto grau de correlação. Na PCA, a dimensionalidade dos dados é naturalmente reduzida pela maximização da variância [29,30].

Assim, na PCA uma matriz **X** qualquer, como uma matriz de espectros de infravermelho, por exemplo, é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas *scores* (**T**) e *loadings* (**P**), e mais uma matriz de erros (**E**) ou resíduos, como mostrado na Equação 1.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (\text{Equação 1})$$

A matrix **X** de dados de dimensões gerais $i \times j$ decomposta em duas matrizes de *scores* e *loadings* passam a ter as dimensões $i \times A$ e $A \times j$ respectivamente, como pode ser observado na Figura 7.

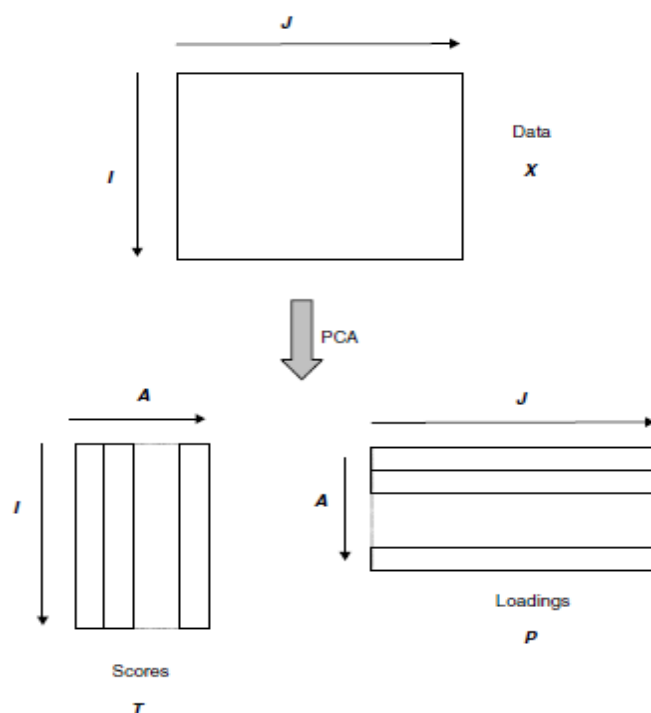


Figura 7. Análise de componentes principais [31].

Os *scores* representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelas componentes principais. Cada componente principal é constituída pela combinação linear das variáveis originais e os coeficientes da combinação são denominados *loadings*. Os pesos, *loadings*, são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e as componentes principais, representando, portanto, o quanto cada variável original contribui para uma determinada PC. As PC's são não correlacionadas e ortogonais entre si, isto é, a informação contida em uma, não está presente na outra. A primeira componente principal (PC1) é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados, a segunda (PC2) é traçada ortogonalmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante. A avaliação dos *loadings* permite verificar quais variáveis mais contribuem para os agrupamentos observados no gráfico dos *scores*. O número de componentes principais a ser utilizado no modelo PCA é determinado pela porcentagem de variância explicada (informação). Assim, seleciona-se um número de componentes de tal maneira que a maior porcentagem da informação presente no conjunto de dados originais seja capturada [30].

CAPÍTULO III – MINERAÇÃO E SUPRESSORES DE POEIRA DE MINÉRIO

3.1 Mineração e a geração de material particulado

A mineração é um dos setores básicos da economia brasileira e os produtos derivados desse minério são matéria prima base utilizadas para o desenvolvimento de uma sociedade moderna, entretanto a atividade de mineração é uma atividade nociva ao meio ambiente e insustentável porque explora um recurso não renovável. Os impactos ambientais são variáveis de acordo com o mineral extraído, seja no que diz respeito da mudança própria área de extração ou na geração de resíduos. Em geral, as empresas de mineração já veem a necessidade de serem internalizados os custos de recuperação ambiental e investimentos em planejamento na mitigação dos danos ao meio ambiente, entretanto, observa-se que não é plenamente suficiente. O material particulado emitido no ar da Grande Vitória, por exemplo, (a região da Grande Vitória é formada por cinco municípios do Estado do Espírito Santo, Brasil, a saber: Cariacica, Fundão, Guarapari, Serra, Viana, Vila Velha e Vitória) acarreta reclamações e investigações de crime ambiental há anos no Estado do Espírito Santo.

Em um estudo de caracterização química e morfológica de partículas sedimentadas, material particulado na região metropolitana da Grande Vitória, foram verificados níveis de deposição de material particulado significativamente elevados e maiores do que os valores indicados na maioria nos padrões internacionais (entre 5,0 e 10 g/m² mensal). Observou-se a presença de partículas relacionadas ao manuseio de minérios e siderurgia [13]. Sabe-se que a região comporta empresas de grandes portes nas áreas. Monte (2016) em um estudo de impactos do setor de minérios e siderurgia analisou as concentrações de PM₁₀ (material particulado menor que 10 µm) e SO₂ também na Grande Vitória, concluiu que no que se refere à análise de cointegração (técnica baseada nos resíduos de um modelo de regressão), tanto o poluente PM₁₀ quanto o poluente SO₂ possuem uma relação de longo prazo com as exportações do setor de minério [32].

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão regulamentador dos níveis de emissão dos poluentes no ar. Esse instituiu a Resolução N° 003 de 1990 que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos. Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar [33]:

I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II - inconveniente ao bem-estar público;

III - danoso aos materiais, à fauna e flora.

As relações entre o desenvolvimento de uma atividade de exploração de recursos naturais e o impacto desta sobre o meio ambiente despertam a necessidade de estudos para buscar soluções de minimização ou eliminação dos danos ambientais. Desse modo, assim como toda exploração de recursos naturais, a atividade de mineração provoca impactos ao meio ambiente. Durante o manuseio, transporte e estocagem de minerais, grandes quantidades de partículas finas desprendem-se e facilmente são transportadas pelo ar, como poeira. Um dos maiores transtornos sofridos pelos habitantes próximos e/ou pelos que trabalham diretamente com mineração relaciona-se com a poeira [34]. Dentre as principais implicações na saúde humana estão as doenças pulmonares, sendo as pneumoconioses as mais relevantes [35].

Esse material particulado (PM) pode facilmente ser transportado pelo ar, em partículas de 10 μm (PM10) a 2,5 μm (PM2,5). PM10 e PM2,5 são partículas pequenas o suficiente para serem inaladas e causarem danos à saúde [36], e os seus níveis são, portanto, regulados. A geração de poeira causada pelas atividades de mineração deve ser controlada para atender aos padrões de qualidade do ar para partículas menores do que 10 μm (PM10) e evitar o desperdício de matéria [37]. O fenômeno de aerotransporte de partículas de minérios ocorre frequentemente em pátios abertos de armazenamento de minérios em geral, carvão de termoeletricas, em siderúrgicas, em zonas de mineração e durante o transporte dos mesmos,

podendo causar problemas ambientais, além da própria perda de material, resultando em desperdício.

Um estudo realizado na superfície de três minas de minério de ferro, para determinar a taxa total de emissão de partículas em suspensão e desenvolver uma equação para estimar a taxa de emissão de poluentes, indicou que partículas em suspensão (aerotransportadas) foram a principal fonte de emissão de poluentes, enquanto a emissão de SO_2 e NO_x na maioria das atividades de mineração foi insignificante. Com o desenvolvimento das equações para calcular a taxa de emissão de poluentes no ar em atividade, é possível antes do início de qualquer projeto de mineração estudar medidas de mitigação efetivas que podem ser projetadas na fase de planejamento da mineração [38].

O minério de ferro, antes de seguir rumo aos consumidores, sofre uma série de manuseios e estocagens desde o momento de sua extração. Uma das maiores preocupações dentro da logística na indústria da mineração é com relação à estocagem. A estocagem em pilhas é o método mais utilizado na mineração. A grande vantagem sobre os outros processos de estocagem é a de permitir a estocagem de grandes quantidades, por longos períodos de tempo e a custo relativamente baixo. As pilhas podem ter formatos variados, dependendo das características do material a ser armazenado e das disponibilidades de espaço e equipamento. A altura da pilha dependerá da degradação mecânica do material sob o peso das camadas sobrejacentes, das características do solo em que se apoia a pilha e dos equipamentos disponíveis. As pilhas de armazenamento de minério de ferro constituem uma importante fonte de emissão de poluentes no ar provenientes do setor siderúrgico. Os métodos de armazenagem/estocagem de minérios em geral são realizados com pilhas longitudinais a céu aberto, sendo os mais comuns o *Cone shell*, *Chevron*, *Strata* e *Windrow*, como pode ser observado seus esquemas na Figura 8.

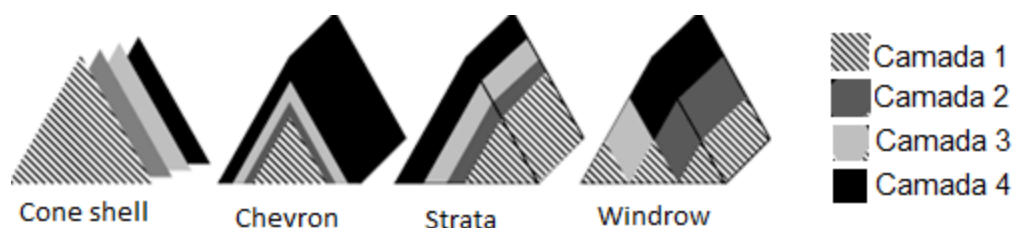


Figura 8. Esquema dos métodos de pilhas de armazenamento a granel de materiais (adaptado de Lodewijks et al., 2013) [39].

Basicamente esses métodos consistem em descarregamento de material e empilhamento em grande número de camadas em cima umas das outras em sentido longitudinal da pilha, a diferença entre os métodos é o modo de descarregamento das camadas, como observado na Figura 8. No método *Chevron*, método mais comum e normalmente mais utilizado, e, portanto, adotado nesta tese, o material é descarregado pela empilhadeira em movimentos da esquerda para a direita e da direita para esquerda, sobre a linha central da pilha, até atingir a altura desejada. Esse método ocasiona segregação do material fino, com finas partículas na parte central da pilha, e partículas grossas, na superfície da base da pilha.

A emissão de partículas dessas pilhas pode ocorrer em vários estágios como carregamento, armazenamento, e manipulação para as unidades de processamento e torna-se mais severa a altas velocidades do vento e altas temperaturas ambientes. As altas temperaturas são problemáticas pelo fato do minério perder com mais facilidade sua umidade de armazenamento (em torno de 6%), fazendo com que facilite a emissão de poeira do minério mais seco. Como esses materiais servem como matéria-prima para as unidades de processo de fabricação de aço, o aumento das perdas econômicas experimentadas evidenciou o problema [3]. Dessa forma, é normalmente difícil diminuir ou eliminar os níveis de emissões de material particulado somente pelo melhoramento da logística dos processos ou usando barreiras físicas de vento, como as *wind fences* (barreiras de vento), são necessários modos mais eficazes, como a utilização de supressores de poeira, que são soluções aquosas aspergidas na superfície das pilhas de estocagem de minério.

3.2 Supressão de material particulado fino

A supressão de poeira é definida como a prevenção ou redução da quantidade de partículas finas no ar ou suspensas no ar. Existem métodos mecânicos e químicos de supressão de poeira. Os métodos mecânicos incluem equipamentos de coleta de poeira (por exemplo, filtros, ciclones e *wind fences*) para capturar poeira arrastada, induzir a poeira a assentar ou ventilar a área onde a poeira é formada. Os métodos químicos são as soluções aquosas de supressores de poeira de curto e longo prazo. Um dos métodos comuns de curto prazo para a redução da poeira é aplicação de jatos de água, que normalmente é feito com a utilização de caminhões-pipa equipados com um sistema de spray pressurizado ou uma caixa de distribuição alimentada por gravidade. Tais caminhões-pipa são comumente usados, por exemplo, em estradas de transporte de minas, acesso a pedreiras e estradas de transporte, e outros tipos de áreas empoeiradas que suportam o tráfego. Uma desvantagem do spray de água é a grande quantidade de água necessária para efetivamente controlar a poeira. Além disso, a poeira é controlada apenas por um curto período de tempo, dependendo das condições climáticas, e a aplicação do spray, deve ser repetida com frequência [40,41].

A supressão de poeira de longo prazo pode ser obtida formando um aglomerado ou filme de supressor sobre a matriz de poeira a ser protegida. O filme permanece após a evaporação do solvente (por exemplo, água). A água é usada como solvente na supressão de poeira de longo prazo para garantir uma distribuição uniforme. Para aumentar a eficácia do spray de água, os sais higroscópicos são frequentemente incorporados na água, aumentando a retenção de umidade na superfície empoeirada. Os sais halogênicos são amplamente utilizados para inibir a poeira de uma variedade de superfícies e para controlar a poeira durante o manuseio e transporte de materiais a granel que produzem poeira. Uma desvantagem desse método são as altas taxas de uso de sal. Além disso, sabe-se que soluções aquosas desses halogênios corroem metais e causam descamação ou danos na superfície do concreto. Os sprays tipo óleo (por exemplo, resinas de acetato de polivinila e estireno butadieno) também foram aplicados diretamente ou como emulsões. Por exemplo, Gillies et al. sugeriu soluções para serem utilizadas como supressores de poeira de estradas não pavimentadas, como emulsão de

polímero e emulsão de petróleo com polímero para reduzir a emissão de PM₁₀. Em alguns casos, uma desvantagem da supressão de poeira do tipo de óleo é a tendência destes materiais a aderirem aos pneus dos veículos e outros objetos que entram em contato com eles, além disso, as doses necessárias serem altas. Ademais, esse tipo de supressor pode causar problemas ambientais e à saúde [41,42].

Para suprimir emissões de poeiras efetivamente aerotransportadas usando sistemas de pulverização de água e soluções aquosas em sólidos a granel em geral, incluindo minérios, é necessário um projeto ideal desses tipos de dispositivos mecânicos aspersores. O mecanismo de supressão de poeira pode ser subdividido em um efeito primário e secundário de minimização de poeira. O umedecimento do PM a granel, para a retenção da poeira estática, como pilhas de armazenamento de minérios é um efeito primário de minimização de poeira. A captura de poeira no ar, poeira dinâmica é o secundário [43,44]. O esquema de um aparato de aspersão de supressores pode ser observado na Figura 9. Este é projetado para que haja o encontro entre a entrada de ar e solução para que se forme um padrão de pulverização volumoso, como pode ser observado na Figura 10. Esse tipo de pulverizador tem o objetivo de espalhar as gotas de solução em uma maior área possível, ainda mantendo a continuidade visual da aplicação, ou seja, não criar grandes vazios.



Figura 9. Bocal típico de aspersores de soluções aquosas [44].

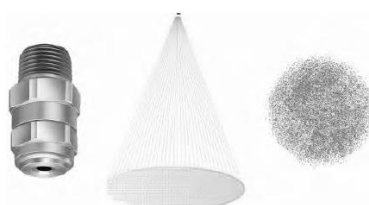


Figura 10. Padrão de pulverização de bocal de mistura [44].

3.3 Supressores de poeira de minérios

Os supressores de poeira de minérios têm por objetivo reduzir a emissão de poluentes atmosféricos na forma de poeira (material particulado fino) e o controle da poeira em operações e processamento de minérios. Trata-se de formulações moleculares que são diluídas em água e assim é feita a aspersão no local desejado. Os supressores de poeira são fabricados de acordo com sua matriz protetora, sendo carvão mineral, minério de ferro e solo urbano as principais demandas para tais produtos. O uso de água pulverizada para controle de emissão de PM não é um método eficaz pois sua ação supressora tem durabilidade de curto período de tempo, sendo necessária uma reaplicação regular, que pode inviabilizar o processo [45].

As pesquisas sobre novos supressores que contribuem para reduzir a emissão de poeira de minério são de interesse industrial. No mercado, já são comercializados alguns tipos de supressores de poeira de minério patenteados com diferentes características e desempenhos [46-48]. Este trabalho tem como foco os supressores de poeira para minério de ferro, no entanto, na literatura científica, a maioria dos trabalhos a respeito de desenvolvimento de supressores de minério se concentra na matriz carvão mineral. Dessa forma, como essas pesquisas sobre supressores de poeira de carvão mineral contribuíram no desenvolvimento dessa metodologia, nesta tese também se descreve o desenvolvimento de alguns supressores para essa matriz, além dos supressores para a matriz minério de ferro.

3.4 Supressores de poeira de carvão mineral

Para o carvão mineral, somente água é ineficiente para inibir a emissão de poeira, tendo em vista a natureza hidrofóbica do mesmo [49-54]. Estudos indicaram os surfactantes como potenciais supressores de poeira de carvão mineral, uma vez que melhoram a molhabilidade do material. Os surfactantes diminuem a tensão superficial e permitem um aumento na aderência de partículas. Sua função principal é atuar na interface hidrofóbica e hidrofílica [55-57].

A mistura de surfactantes com polímeros solúveis em água pode ser uma alternativa para melhorar a supressão de poeira, melhorando algumas propriedades

físico-químicas como a viscosidade e favorecendo a formação do filme protetor. Um mecanismo do controle da poeira de carvão usando um reagente surfactante-polímero foi discutido [51]. Utilizando solução de surfactantes e polímeros houve uma diminuição na tensão superficial e no ângulo de contato com as partículas de carvão, resultando na melhor molhabilidade do carvão com aspersão dessas soluções, consequentemente na melhor aderência das partículas finas e na retenção de poeira dinâmica, representadas nas Figuras 11 e 12.

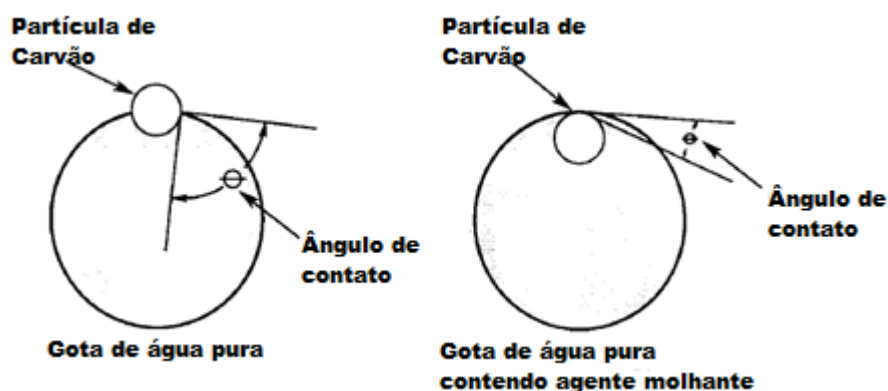


Figura 11. Esquema da representação da influência do ângulo de contato entre a partícula de carvão em uma gota de água na ausência e presença de agente molhante, no caso, mistura de surfactantes e polímeros (adaptado de KILAU, 1993) [51].

Quando gotículas de pulverização de água pura colidem com partículas de poeira de carvão, as partículas aderem à superfície da gota apesar da hidrofobicidade da partícula, lado esquerdo da Figura 11. A partícula pode penetrar pouco, devido à baixa molhabilidade da água que restringe o ângulo de contato a um alto valor. Com a presença de um agente molhante, reduz o ângulo de contato com a partícula de carvão, permitindo uma penetração mais profunda, lado direito da Figura 11.

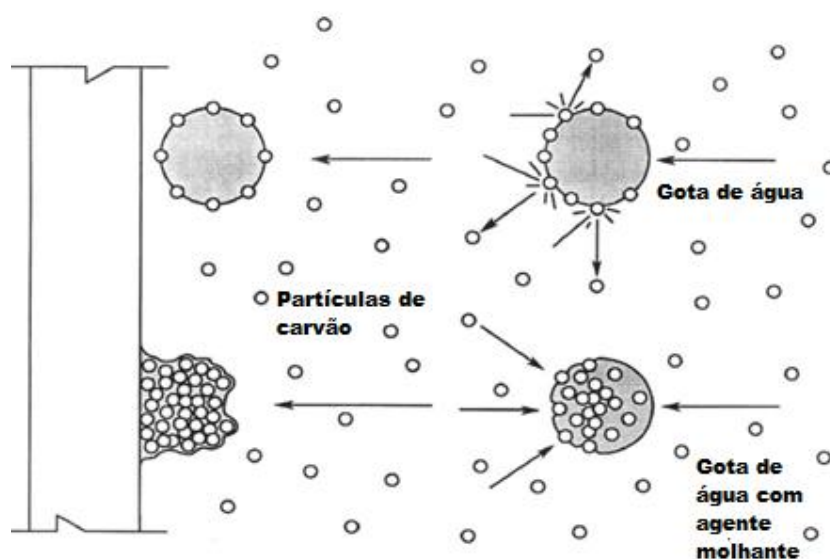


Figura 12. Esquema representativo do mecanismo de captura de partículas de carvão e a formação de aglomerados na ausência e presença de agente molhante, no caso, mistura de surfactantes e polímeros (adaptado de KILAU, 1993) [51].

A parte superior da Figura 12 mostra um esquema para o caso de uma gota de água pura entrar em contato com uma nuvem de partículas de poeira de carvão. Se a nuvem de poeira for densa, há uma alta probabilidade de numerosas colisões entre as partículas e a gota. Se ocorrerem colisões suficientes, a superfície da gota ficará saturada com uma monocamada de partículas. Outras colisões resultariam em rebatimento de partículas em vez de captura, como mostrado na Figura 12, com a eficiência de captura de partículas sendo limitada à área da superfície da gota. Já uma gota contendo um agente molhante permite que partículas capturadas na superfície da gota penetrem no interior da mesma, parte inferior da Figura 12. Se ocorrerem colisões suficientes, a gotícula ficará cheia com partículas para formar um aglomerado. Neste caso, a eficiência de captura é limitada ao volume da gota em vez da sua superfície, percebendo-se assim a vantagem de se adicionar um agente molhante à água.

Infere-se que os reagentes que melhoram a molhabilidade do material, melhoram o englobamento das partículas, no entanto, somente diminuindo a tensão superficial não é suficiente para garantir um bom desempenho de um supressor. Zimon (1969) argumentou que, uma vez que os reagentes que aumentam a molhabilidade e reduzem a tensão superficial, estes aglomerados tornam-se mais fracos e podendo quebrar facilmente. Isso poderia potencialmente libertar as

partículas para serem transportadas pelo ar. A Equação 2 abaixo relaciona a força de adesão entre as partículas em função da tensão superficial [58]:

$$F_c = 2\pi r\gamma\cos\theta \quad (\text{Equação 2})$$

onde F_c é a força de adesão capilar, r é o raio da partícula, γ é a tensão superficial do supressor e θ é o ângulo de contato. De acordo com a Equação 2, quando a tensão superficial de uma solução sofre redução, a força de adesão capilar que mantém as partículas juntas reduzirá diretamente. Portanto, uma melhor molhabilidade pode não indicar um supressor mais efetivo. Na literatura há uma discussão com relação às propriedades esperadas de um supressor eficiente. Não se tem um consenso em relação à eficiência de um supressor e suas propriedades em razão da alta complexidade e instabilidade do sistema superfície do minério e agente supressor.

Um estudo verificou a adequação de uma seleção de resíduos de refinaria de petróleo como um supressor de poeira de carvão mineral. A água com misturas de resíduos foi testada em uma câmara de poeira como supressor e foi superior em comparação à água sozinha. Isso ocorreu principalmente devido à capacidade de molhabilidade aumentada da água com as misturas e maiores forças de aderência criadas entre a poeira e as partículas líquidas. Embora haja uma superioridade das misturas de resíduos sobre a água somente, a água e as misturas mostraram uma tendência quase idêntica após 10 minutos de testes [59].

Em outro estudo para poeira de carvão mineral, foi proposto um supressor de poeira, composto de pó termoplástico e surfactante aniônico, aplicando uma mistura de óxido de polietileno misturado (g-PEO) e dodecilsulfato de sódio (SDS). As características térmicas e de molhabilidade foram investigadas. Verificou-se que o g-PEO tinha uma baixa temperatura de fusão e sua temperatura de combustão próxima do carvão. Portanto, a solução proposta para ser utilizada no controle de poeira de carvão aplicada com g-PEO não afeta o uso do carvão por contaminação. A solução contendo g-PEO e SDS teve melhor capacidade de molhabilidade do que o g-PEO, o que facilita o englobamento das partículas de carvão pelo supressor. Esse comportamento pode ser observado na Figura 13, com a adição de gota das soluções em questão em um leito de partículas de carvão seco. Em contrapartida,

uma tensão superficial muito baixa, como a do SDS somente, pode não ser ideal para atuar como supressor, conforme foi discutido pela Equação 2.

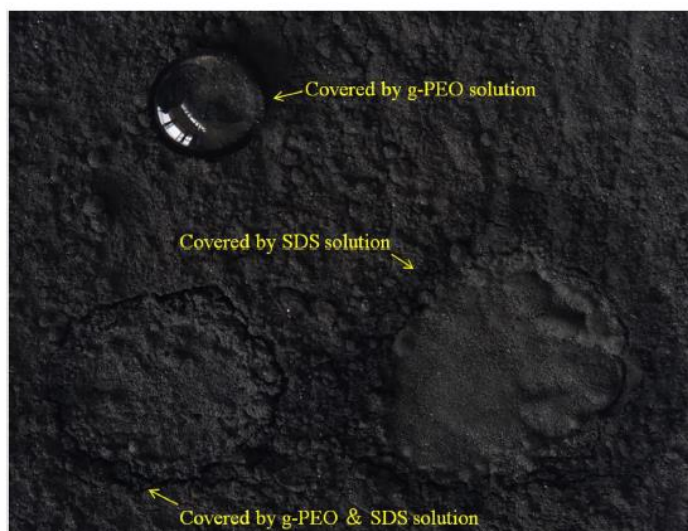


Figura 13. Diferença de molhabilidade entre o g-PEO, SDS e a mistura entre os dois [21].

A mistura de surfactantes e polímeros solúveis para serem utilizados como supressores de poeira de minérios em geral pode ser uma alternativa de supressor eficiente. O surfactante atuaria na diminuição da tensão superficial, melhorando a molhabilidade, enquanto alguns tipos de polímeros podem melhorar algumas características físico-químicas da solução desejáveis para o supressor, como menor volatilidade e melhor aderência.

As cadeias de polímeros interagem com uma camada do surfactante aniônico adsorvido na superfície do carvão para proporcionar uma película viscosa (ou viscoelástica) e possivelmente algum limite de resistência para resistir a uma força de separação aplicada qualquer. A viscosidade e a viscoelasticidade das soluções de PEO aumentam após a adição do surfactante SDS, conforme pode ser observado na Figura 14.

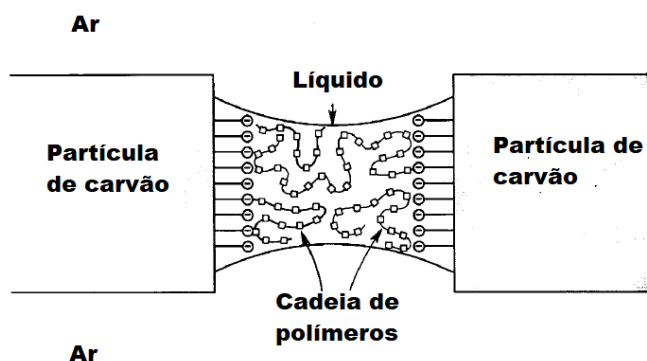


Figura 14. Influência das cadeias poliméricas de PEO na resistência da ponte líquida entre as partículas de um aglomerado de carvão (Adaptada de Kilau, 1993) [51].

Ao estudar a superfície do carvão mineral coberto com supressor por microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a poeira de carvão coberta por g-PEO e SDS formou uma fina camada de “armadura” na superfície, mantendo as partículas juntas após a secagem ao ar. Concluiu-se que a solução de g-PEO e SDS pôde suprimir a poeira do carvão e manter um efeito de longo prazo [21].

3.5 Métodos de avaliação da molhabilidade

Alguns métodos de avaliação da capacidade de molhabilidade do supressor, além da tensão superficial, foram utilizados como métodos caracterizadores de eficácia supressora. Esses métodos incluem medidas de ângulo de contato, penetração do supressor no leito das partículas e taxa de englobamento das partículas finas. Nesses, assumiu-se que os fatores importantes para supressão a base de água são baixo ângulo de contato, rápido englobamento de partículas e penetração no leito das partículas eficiente [60]. No entanto, não foi estabelecida uma relação direta entre essas propriedades e a eficiência da supressão de poeira [61].

A análise do ângulo de contato é um método para avaliar o comportamento de molhabilidade de uma solução. Conforme observado na Figura 15A, um baixo ângulo de contato significa que o supressor efetivamente molha o PM. Um estudo mostrou que o minério de ferro em solução exibe ângulos de contato inferiores a 25° [36]. Os dois métodos mais utilizados para esse ensaio são o método da gota séssil, que consiste na deposição de uma gota do líquido sobre a superfície de um sólido e o método da bolha cativa, em que se forma uma bolha de ar através de uma

microseringa sob a superfície de um sólido imerso, onde a bolha de ar flutua para cima e toca a superfície do sólido, formando uma interface e se determina o ângulo de contato com um goniômetro.

Outro ensaio envolvendo molhabilidade da solução é penetração do supressor no leito das partículas, que é a rapidez com que uma gotícula de uma solução encharca um leito de partículas secas, Figura 15B. Nesse teste, partículas secas são colocadas em uma placa de Petri de 25 mL, uma depressão hemisférica com diâmetro de 12 mm é criada e uma quantidade determinada da solução é adicionada à depressão. Dessa forma, o comportamento é observado e o tempo total necessário para a solução penetrar no leito de partículas é registrado.

A taxa de englobamento das partículas finas é outro ensaio relacionado à molhabilidade, que pode ser determinada utilizando um microbalança. Certa quantidade de partículas finas é adicionada na superfície de uma solução contida em um frasco. O tempo necessário para as partículas se molharem na superfície e, posteriormente, depositarem-se perto do fundo do frasco, em uma microbalança é o tempo de molhamento. Um tempo de molhamento baixo significa uma taxa de molhagem rápida (Figura 15C).

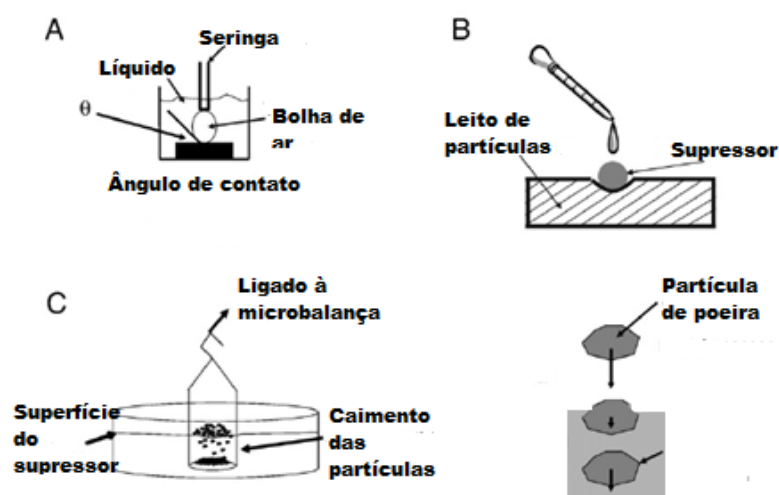


Figura 15. Métodos de avaliação da molhabilidade. A) Método do ângulo de contato da bolha cativa; B) Capacidade de absorção do supressor; C) Taxa de englobamento (adaptado de COPELAND *et al.*, 2009) [60].

3.6 Supressores de poeira a base de espuma

Foram investigados supressores de poeira de carvão mineral a base de espuma. Espumas são dispersões de gás em um líquido ou em um sólido. Os parâmetros importantes da espuma como supressor são a fração de volume do gás e o tamanho da bolha que dependem dos componentes da espuma e dos requisitos da aplicação. A espuma aquosa demonstrou-se eficaz no controle de poeiras em geral, tendo em vista que pode capturar poeira dinâmica, bem como a supressão de poeira estática. No entanto, a espuma mantém a supressão de poeira apenas por um curto período de tempo. Depois de a espuma ser volatilizada e seca ao ar, a poeira é levantada novamente, portanto, é necessária uma reaplicação regular. Para a formação das espumas é necessário o uso de agentes espumantes. Os agentes espumantes mais comuns são a base de surfactantes, no entanto, muitas vezes, para a estabilidade da espuma, um agente ativo somente não é suficiente, é necessário adicionar outro componente para aumentar a vida útil da espuma. Misturas de agentes surfactantes e polímeros demonstram, frequentemente, diferentes propriedades de formação de espuma em comparação com soluções apenas de surfactante. Os polímeros podem ser usados para estabilizar espumas, pois podem adsorver nas interfaces e assim estabilizar os filmes de espuma, representados na Figura 16 [62].

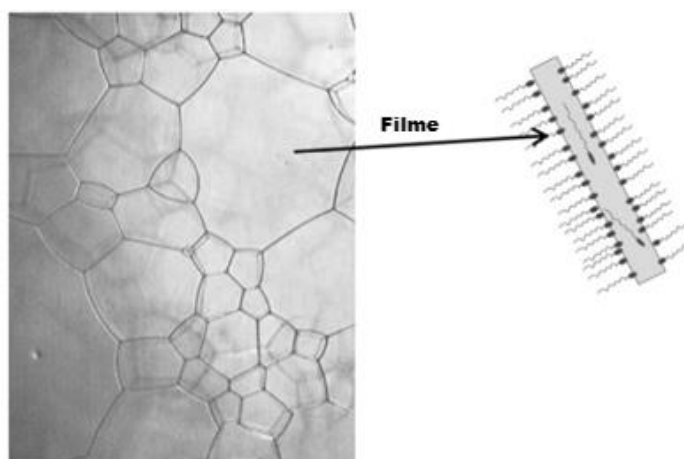


Figura 16. Espuma aquosa formada por surfactantes. Uma camada de surfactantes é adsorvida entre as bolhas formando um filme (lado direito). A parte polar do surfactante fica em contato com a água enquanto as cadeias hidrofóbicas são posicionadas no ar (adaptado de BUREIKO *et al.*, 2015) [62].

A adição de polímeros pode influenciar na viscosidade de soluções espumantes, normalmente aumentando-a, e permitem a estabilização da espuma por meio do retardamento da drenagem e diminuição da permeabilidade a gases dos filmes de espuma.

Um novo gerador de espuma para a supressão de poeira em minas de carvão subterrâneas foi desenvolvido. Demonstrou-se brevemente a vantagem da tecnologia de espuma para controle de poeira. Os resultados evidenciaram que a espuma tem um efeito notável no controle de poeira em minas de carvão subterrâneas e que o interessante seriam pesquisas de desenvolvimento de tecnologias do gerador de espuma e investigação de novos agentes espumantes [53].

3.7 Supressores de poeira de minério de ferro

Acreditava-se que o controle do PM do minério de ferro poderia também ser melhorado utilizando soluções com surfactantes. Contudo, Copeland e Kawatra (2005) indicaram que isso não é necessariamente verdadeiro. Os supressores a base de surfactantes não foram mais eficazes para o controle de dispersão das partículas de minério de ferro do que a água somente [36]. A supressão de material particulado fino de minério de ferro foi mais eficaz quando reagentes higroscópicos tais como CaCl_2 e MgCl_2 foram utilizados mesmo que estes reagentes inibissem o englobamento das partículas finas. Esse tipo de supressor impede a perda de umidade de armazenamento, tendo em vista que o minério úmido é menos propenso a emissão de poeira do que o minério seco. Dessa forma percebe-se que a eficácia de um supressor de poeira não pode ser previsível somente a partir de parâmetros físicos tais como o ângulo de contato e a tensão superficial. Não está clara a relação entre a molhabilidade com a capacidade de reter a poeira.

Um supressor eficaz na redução de poeira no ar deve “pesar” as partículas para baixo para evitar que se dispersem para o ar. Isso pode ser obtido de duas maneiras: na primeira, o próprio supressor umidifica a partícula, aumentando o seu peso, como os supressores que impendem a perda de umidade. Este aumento de peso significa que elas serão menos propensas a se dispersar pelo ar. Na segunda, as partículas individuais aglomeraram-se por meio de forças de adesão por

capilaridade. Os aglomerados retêm as partículas finas, podem formar uma camada protetora na superfície do minério que impede a partículas finas de se dispersar no ar [60].

Alguns trabalhos demonstram a utilização de polímeros solúveis no desenvolvimento de agentes supressores de poeira de minério de ferro, como o estudo de processo para obtenção de resina supressora de poeira de minério utilizando PET (Polietileno tereftalato) reciclado, o qual foi preparado através do método de reciclagem química utilizando reação de hidrólise alcalina [21,63]. Muitas empresas de mineração pulverizam soluções aquosas de polímeros na superfície do minério de ferro em vagões para supressão da poeira durante o transporte, como pode ser observado na Figura 17.

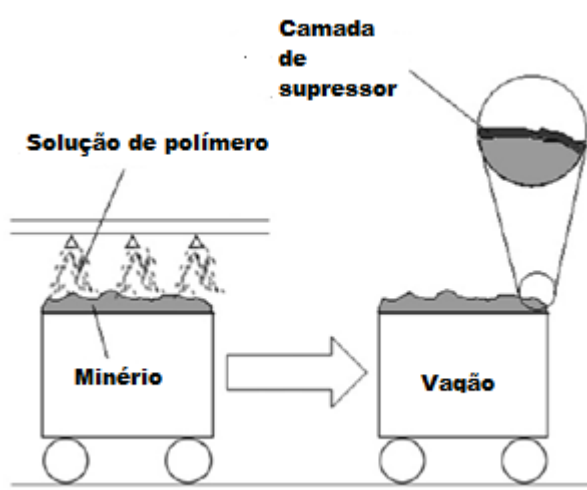


Figura 17. Aplicação de solução de supressores de poeira no vagão com minério de ferro (adaptado de Medeiros *et al.*, 2012) [4].

Ao longo do tempo, a água da solução evapora e o material acumulado na superfície do minério forma uma fina camada protetora contra o vento. Este material polimérico não precisa ser removido do minério antes de ser submetido aos métodos metalúrgicos para a obtenção de ferro ou aço (o polímero sofre pirólise a altas temperaturas do tratamento do minério de ferro), tendo em vista que a quantidade utilizada também é muito pequena em relação ao minério de ferro presente em cada vagão não há uma contaminação significativa [4].

Alguns supressores de poeira de minério de ferro comercialmente utilizados são derivados de álcool polivinílico (Figura 18) e polímeros de ácido acrílico, por exemplo [22].

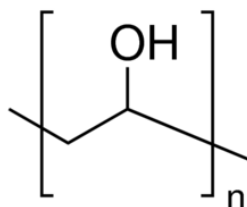


Figura 18. Estrutura molecular genérica do álcool polivinílico.

Medeiros et al. (2012) investigou a possibilidade de se desenvolver um supressor de poeira de minério de ferro a base de glicerol. Afirmou-se que o glicerol obtido como um subproduto da produção de biodiesel combustível pode ser utilizado no desenvolvimento de um supressor de poeira eficaz, que impede a dispersão de material particulado para a atmosfera. O desenvolvimento de supressores a partir de glicerol foi motivado por semelhanças entre as propriedades físico-químicas dos oligômeros de glicerol às dos produtos comerciais. Além de permitir o consumo de quantidades significativas de glicerol, um subproduto da produção de biodiesel [4].

Outro tipo de poeira de minério de ferro é a poeira de sinterização respiráveis que são geradas no processo de fabricação do ferro e parte desses PM é emitido dos precipitadores eletrostáticos. Um mecanismo de molhagem foi proposto por Tang et al. (2016), onde a cauda apolar de surfactantes não iônicos interage com invólucro hidrofóbico da poeira de sinterização, deixando os seus grupos hidrofílicos expostos à água, conseguindo englobar suficientemente e eficientemente as partículas de minério. Os experimentos de adsorção e os resultados da análise de superfície implicaram que o processo de adsorção entre o Triton X-100 ($C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$, com $n \approx 9-10$) e a poeira de sinterização respirável foi favorável [34]. Esse processo pode ser melhor entendido na Figura 19.

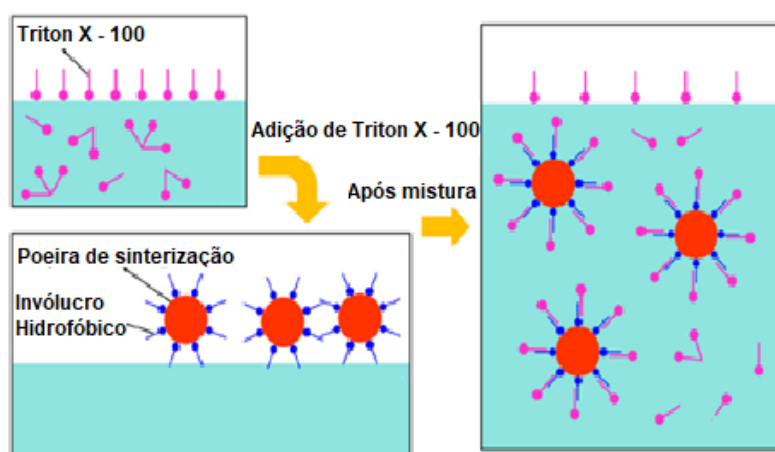


Figura 19. Mecanismo de molhagem da poeira de sinterização pelo Triton X-100 (adaptado de Tang et al., 2016) [34].

Verificou-se experimentalmente que a poeira de sinterização respirável era coberta por um invólucro hidrofóbico constituído por compostos orgânicos com cadeias de n-alquila e/ou grupos aromáticos. E esta poeira pode ser molhada de forma suficiente e eficaz por Triton X-100 após mistura, conseguida por adsorção entre as caudas hidrofóbicas.

Verifica-se, portanto, que os supressores de poeira de minério são soluções comerciais que podem ser à base de várias espécies químicas, de acordo com a matriz da poeira a ser protegida. São diluídos em água e aspergidos no local desejado. Diante das problemáticas expostas, há a necessidade de estudos para desenvolvimento de uma metodologia para avaliação do desempenho de supressores de poeira disponíveis no mercado, para pilhas de minério de ferro, pois não existe um padrão de teste com condições controladas e em escala laboratorial, ou seja, uma metodologia, para a comparação dos desempenhos desses produtos.

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para avaliação do desempenho de supressores de poeira comerciais em pilhas de minério de ferro utilizando o túnel de vento, em escala laboratorial. Além disso, utilizando análise por componentes principais nos dados dos espectros de infravermelho das amostras de supressores de poeira foi proposto um teste de previsão do desempenho dos supressores, ou seja, a capacidade dos mesmos em manter as partículas finas de minério de ferro aderidas nas condições de armazenamento nas pilhas, relacionando com o índice de hidrofobicidade dos mesmos.

CAPÍTULO IV – SEQUESTRANTES DE H₂S EM PETRÓLEO

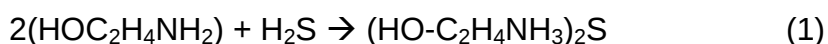
A presença de compostos de enxofre no petróleo, principalmente o sulfeto de hidrogênio (H₂S), acarreta grandes prejuízos que podem ocorrer em várias etapas da produção. O H₂S é um gás com o odor característico de ovo podre, incolor, inflamável, contaminante ambiental e prejudicial à saúde em baixas concentrações a partir de 50 partes por milhão (ppm). Os efeitos na saúde humana decorrentes da exposição ao H₂S são irritação e asfixia, e dependem da concentração do gás e do tempo de exposição [64]. Esse gás é solúvel em água, onde ele se comporta como um ácido fraco. Ele reage com o ferro para formar o sulfeto de ferro, produto de corrosão muito insolúvel e geralmente adere à superfície do aço, podendo conduzir a entupimento de equipamentos [65]. O H₂S é um contaminante comumente presente nas correntes de produção em campos de petróleo e esse deve ser removido do meio para reduzir a poluição ambiental, proteger a saúde dos trabalhadores e evitar a corrosão e entupimento de tubulações e equipamentos [66].

As companhias de petróleo utilizam a injeção de sequestrantes para o tratamento do óleo cru [67,68]. Os sequestrantes de H₂S são formulações comerciais que possuem compostos que apresentam capacidade de capturar o sulfeto no óleo cru, ou seja, reagir com o H₂S. Frequentemente são encontrados produtos à base de triazinas, etanolaminas e aldeídos [69,70]. Os sequestrantes de H₂S podem ser adicionados aos fluidos de perfuração ou nos processos de adoçamento do óleo e gás produzidos. Após o processo de captura do sulfeto na fase orgânica, com a separação da fase aquosa da fase orgânica, o sequestrante com o sulfeto capturado migra para a fase aquosa. Normalmente, o tratamento com sequestrante ocorre no dessalgador, junto da água de lavagem que é adicionada no óleo. Assim, a água é removida por drenagem. O método de redução da quantidade de sulfeto presente no óleo cru com uso de sequestrantes ocorre com a migração do sulfeto capturado para a fase aquosa e a fase aquosa é removida do petróleo [71]

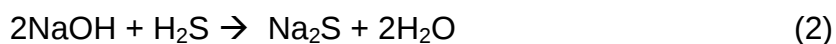
Como acima citado, os sequestrantes de H₂S mais comuns são a base de triazinas, etanolaminas e aldeídos. Entretanto, triazinas produzem aminas que se misturam aos hidrocarbonetos líquidos, podendo causar contaminação. As aminas

livres podem formar sal que se depositam nos equipamentos de processo, podendo causar corrosão. Os aldeídos podem reagir cineticamente lentos, sendo assim sequestrantes de H₂S incompletos [71, 72].

Para o processo de remoção do gás H₂S podem ser são utilizados diferentes compostos em função do tipo de reação ou caráter químico, como por exemplo os de caráter pH básicos que atuam como neutralizantes. Pode-se utilizar aminas ou bases fortes como NaOH na ação do produto como base de um sequestrante. Neste caso, a captura do sulfeto está baseada numa reação ácido/base, por exemplo a etanolamina, levando a formação de tioaminas, Reação 1:



Na reação com hidróxido de sódio, ocorre a formação do sulfeto de sódio a partir da seguinte Reação 2:



os efeitos da injeção de sequestrantes de H₂S e o desempenho dos mesmos em função de vários parâmetros como o tipo de petróleo, BSW, temperatura, tempo de contato e padrão de fluxo não estão completamente esclarecidos. A aplicação de sequestrantes em locais onde ocorrem temperaturas superiores a 100°C, requer, além de desempenho satisfatório, que o produto não sofra degradação térmica, o que poderia causar problemas operacionais [73]. O desempenho desses produtos ainda não foi completamente avaliado e compreendido [72-74]. Há na literatura uma escassez de trabalhos que envolvam sequestrantes de H₂S. Não existem trabalhos que avaliem e comparem as eficiências dos sequestrantes de H₂S e que façam correlação das propriedades dos mesmos com a capacidade do sequestrante em reagir com o sulfeto no óleo cru.

Aliado ao sistema e ao processo propostos por Portela (2011) [75] para testar a eficiência de captura de sulfeto para os sequestrantes de H₂S comerciais em escala laboratorial, foi proposto, nesta tese, um teste para a previsão da eficiência dos sequestrantes de H₂S em capturar o sulfeto no óleo cru utilizando o pH e aplicando PCA nos dados do IV na região do médio das amostras.

CAPÍTULO V – APLICAÇÃO 1: Sequestrantes de H₂S

Avaliação de Sequestrantes Comerciais de H₂S em petróleos por espectroscopia

5.1 Introdução

Os problemas causados pela presença de H₂S na produção de petróleo são diversos e reduzem o preço do óleo. Na indústria do petróleo são utilizados vários métodos para remoção desse gás, sendo o emprego de sequestrantes de H₂S uma das alternativas mais utilizadas. Existe uma variedade de produtos comerciais conhecidos como sequestrantes de H₂S, o que torna indispensável estudos para a escolha desses produtos. Neste trabalho foi proposto um teste de previsão da eficiência de captura de sulfeto no petróleo utilizando análise por componentes principais dos espectros de infravermelho das amostras de sequestrantes e o pH das mesmas, proporcionando assim uma triagem dos sequestrantes com potencial para teste em escala real. Verificou-se que sequestrantes nitrogenados e com pH extremos possuem uma tendência em capturar maior quantidade de sulfeto no petróleo.

5.2 Parte experimental

Foram utilizadas 46 amostras de sequestrantes de H₂S comerciais para avaliar seu desempenho quanto à captura de sulfeto no petróleo. O petróleo utilizado nos testes foi proveniente de um campo da bacia sedimentar da costa do Espírito Santo, Brasil.

Foi desenvolvido um sistema e um processo para avaliar a eficiência de captura de sulfeto em petróleo dos sequestrantes. O sistema experimental desenvolvido (Figura 20) foi um aparato de vidrarias acopladas com junta esférica e vedação entre as peças, com aberturas somente de entrada do gás de arraste e a saída do fluxo. O processo consistiu na formação do gás H₂S a partir da reação do ácido clorídrico (HCl) 6,0 mol/L com sulfeto de ferro II (FeS) (Reação 3) no frasco gerador dentro do sistema, abrindo-se a torneira do funil de separação deixando o HCl reagir lentamente com o FeS, com o tempo de adição de 2 minutos. Foi

verificado o teor de enxofre na composição do sulfeto FeS padrão por análise elementar. Ainda, o frasco gerador conectado a um gás de arraste, a borbulha do H₂S nos frascos lavadores 1 e 2, que continham respectivamente a mistura de 2 % (m/m) de sequestrante de H₂S/petróleo e solução de NaOH 5 mol/L, por 60 minutos. O frasco gerador de H₂S foi colocado em um banho de aquecimento com temperatura de 65 °C (±1 °C). Utilizou-se o gás argônio (Ar) como gás de arraste para garantir que o H₂S formado fosse borbulhado na mistura sequestrante de H₂S/petróleo. Assim, parte sulfeto produzido foi capturado primeiramente pelo sequestrante emulsionado com petróleo no frasco lavador 1, e o restante do sulfeto que não foi capturado no frasco lavador 1, foi retido no frasco lavador 2 (Reação 4) [75].

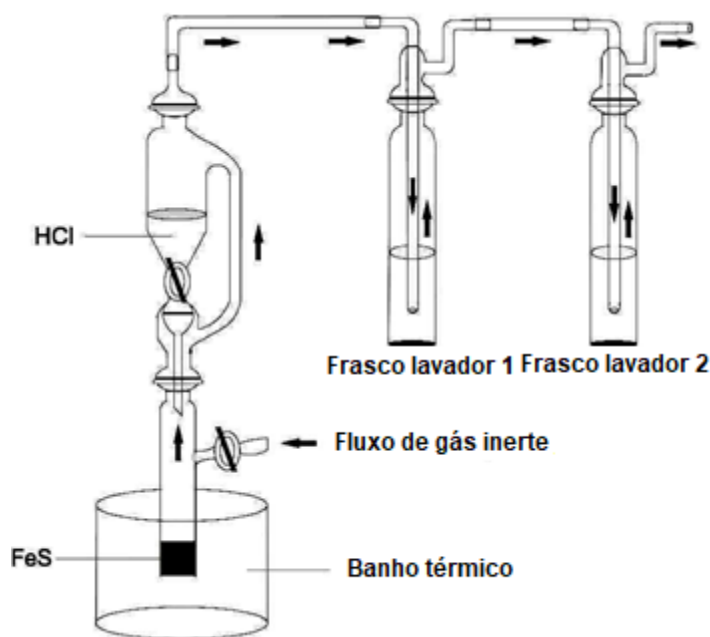
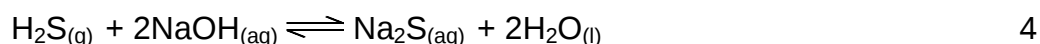
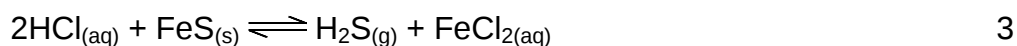


Figura 20. Sistema experimental de produção e captura de H₂S.



A quantificação de sulfeto capturada em cada frasco foi realizada por titulação potenciométrica, segundo o método UOP 163 [76]. A eficiência do sequestrante foi avaliada a partir do teor de sulfeto capturado na mistura sequestrante/óleo, quanto maior o teor de sulfeto capturado pelo sequestrante de H₂S emulsionado no

petróleo, mais eficiente é o produto para esse propósito. Os cálculos estão detalhados no trabalho de Portela (2011) [75].

O objetivo da utilização do frasco lavador 2 foi para garantir que o sulfeto que não estava sendo capturado no frasco lavador 1 fosse calculado, no intuito de observar se o todo o sulfeto capturado pela reação com o sequestrante estava sendo detectado por potenciometria, observando as quantidades de sulfeto somadas (frascos 1 e 2), comparadas com o valor da calibração. A calibração do sistema foi realizada utilizando somente o frasco com a solução de NaOH 5 mol/L para se verificar qual a porcentagem de sulfeto produzido que era retido e quantificado pelo sistema. O procedimento de calibração foi repetido seis vezes no intuito de se obter uma média de resultados que representasse 6 dias diferentes.

Foi construído um modelo de PCA com os dados dos espectros de infravermelho médio das amostras, os quais foram normalizados, a fim de encontrar características comuns de sequestrantes que foram eficientes. Pelo gráfico de *loadings*, observamos quais variáveis possuíam maior peso na separação dessas amostras, neste caso, qual região do espectro mais influenciou na separação dos grupos de amostras de sequestrantes mais eficientes na captura do sulfeto. Correlacionamos as características (pH, presença da banda de C-N e informações cedidas pelos fabricantes) com as eficiências dos sequestrantes.

Das 46 amostras de sequestrantes, 15 amostras possuíam informações cedidas pelos fabricantes, então foram chamadas de amostras de calibração (amostras C), e 31 amostras sem informações dos fabricantes foram chamadas de amostras de teste (amostras T). O teste de previsão proposto foi baseado em premissas observadas a partir dos agrupamentos das amostras, suas características e a correlação com suas respectivas eficiências de captura de sulfeto. Para a construção do modelo PCA, as amostras de calibração foram divididas em grupos com base nas informações cedidas pelos fabricantes, agrupadas em: nitrogenados, não nitrogenados, a base de aldeído, de origem vegetal e baixa solubilidade em água. Confirmamos que os sequestrantes a base de aldeído, de origem vegetal e baixa solubilidade em água também são não nitrogenados, entretanto, permanecemos com essa divisão de grupos, pois as amostras ditas não nitrogenadas pelos fabricantes se diferenciam das demais amostras de calibração.

5.3 Resultados e discussões

A estimativa da eficiência de captura de sulfeto por sequestrantes comerciais estão relacionados ao pH e a intensidade da banda da ligação de C-N no espectro de infravermelho. A partir destas duas informações é possível obter uma boa previsão sobre a eficiência do sequestrante. Amostras com pH extremos e intensidade da banda de absorbância em 1175 cm^{-1} (C-N) maior que 0,095 apresentaram maior tendência em capturar sulfeto no petróleo.

Foi utilizando uma amostra de petróleo intermediário com baixos teores de: água e sais totais (Tabela 1). Essa amostra possui baixa acidez e alto teor de enxofre, sendo ideal para os testes com sequestrante de enxofre, uma vez que outros compostos ácidos presentes no petróleo podem interferir na análise.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do petróleo utilizado.

Análise	Resultados
Teor de Água (ASTM D4007)	0,05 % v/v
Densidade API	29,1
Densidade (ASTM D7042)	$0,8774\text{ g.cm}^{-3}$
Número de Acidez Total (ASTM D664)	$0,3011\text{ mgKOH.g}^{-1}$
Viscosidade Cinemática a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ASTM D7042)	$21,306\text{ mm}^2.\text{cm}^{-1}$
Teor de Sais (ASTM D6470) [77]	$286,68\text{ mg.kg}^{-1}$
Enxofre Total (ASTM D4294)	0,1488 % m/m
Ponto de Fluidez (ASTM D97) [78]	$-42\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na Tabela 2 temos os resultados da calibração do sistema e processo. A média de teor de enxofre capturado no sistema pela solução de NaOH 5 mol/L foi de 4331 mg/kg de amostra, o que representa 82,34 % do H_2S total produzido. Essa porcentagem foi calculada a partir da massa de FeS pesada, considerando o teor de enxofre quantificado na análise elementar, que foi 30,61%, em massa de S^{-2} capturada pela solução e quantificada por potenciometria. Os mesmos cálculos foram realizados para determinar a porcentagem de S^{-2} dos frascos lavadores 1 e 2 para todas as amostras. Foram utilizados os dados das amostras de sequestrantes que, somando as porcentagens de sulfetos dos frascos lavadores 1 e 2, capturaram uma porcentagem de teor de sulfeto próxima a da calibração, no intuito de comparar as eficiências de captura de sulfeto de forma confiável.

Tabela 2. Resultados da calibração do sistema utilizando padrão.

Teste	Massa de FeS (g)	Teor de Enxofre Capturado (mg/kg)	Porcentagem de Enxofre Capturado (%)
1	1,0066	4400	83,67
2	0,9982	4239	81,99
3	1,0072	4269	81,58
4	0,9980	4268	82,22
5	1,0019	4419	82,85
6	1,0024	4392	81,75
Média		4331	82,34

Verificamos que existe diferenças de teores de sulfeto capturados por cada sequestrante, que variou entre 0 e 981 mg/kg, Figura 21 (A). Não existem trabalhos disponíveis na literatura científica que verificam a capacidade de captura de sulfeto no petróleo pelos sequestrantes para compararmos os dados obtidos. Observamos no gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH dos mesmo, Figura 21 (B), que os sequestrantes que possuem pH extremos (maiores que 10 e menores que 5) apresentaram maior eficiência de captura de sulfeto pelo sistema e processo propostos, para o petróleo estudado. Foi considerados de baixa eficiência, os sequestrantes que capturaram um teor de sulfeto abaixo de 299 mg/kg, média eficiência entre 300 e 629 mg/kg, e alta eficiência acima de 630 ppm.

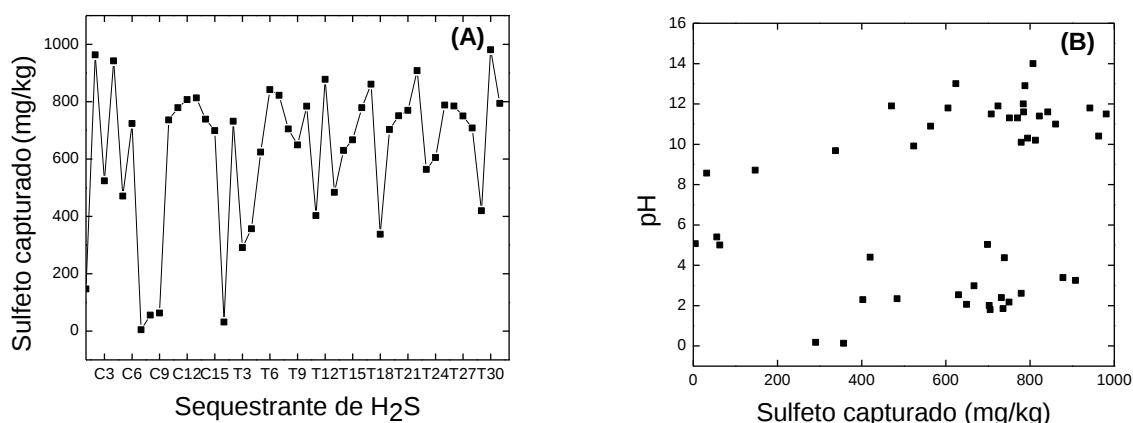


Figura 21. (A) Gráfico dos teores de H_2S capturado (C: amostras de calibração, T: amostras de teste). (B) Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH.

A partir dos espectros de infravermelho na região do médio buscou-se uma relação com a eficiência de captura de enxofre. Foi construído um modelo PCA com as 15 amostras de calibração. Pelo gráfico dos *scores* das duas primeiras componentes principais (Figuras 22), verificamos que os sequestrantes dos grupos nitrogenados, não nitrogenados e aldeídos tiveram maiores eficiências na remoção de sulfeto. Infere-se também que as amostras que tiveram as menores eficiências de captura de sulfeto estão dentro do grupo dos sequestrantes pouco solúveis em água e de origem vegetal.

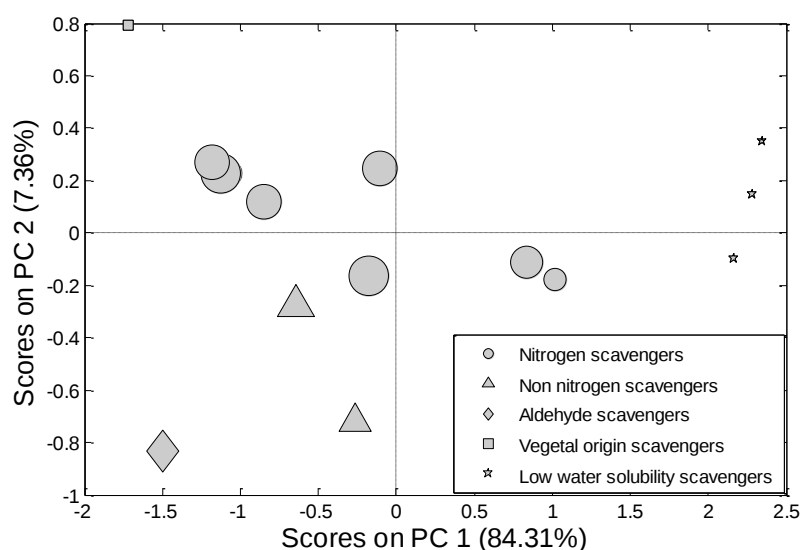


Figura 22. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais, utilizando classe. O tamanho do marcador está relacionado à eficiência de remoção de sulfeto da amostra.

Os espectros de infravermelho médio das 4 amostras de sequestrantes com maiores eficiências de captura de sulfeto (Figura 23) apresentam bandas em comum, exceto a amostra C12. Dentre estas, destaca-se a banda de absorbância em 1175 cm^{-1} pois apresentou uma tendência crescente da absorbância desta banda com o teor de sulfeto capturado, para as amostras de calibração (Figura 24). Essa banda de fraca a média intensidade corresponde ao estiramento da ligação de C-N de alquil aminas. Esse tipo de ligação pode ser encontrada em alquil aminas substituídas, etanolaminas e triazinas (compostos 'base' utilizados como sequestrantes), concordando com as informações dos sequestrantes que apresentaram maiores eficiências de captura de sulfeto (sequestrantes nitrogenados).

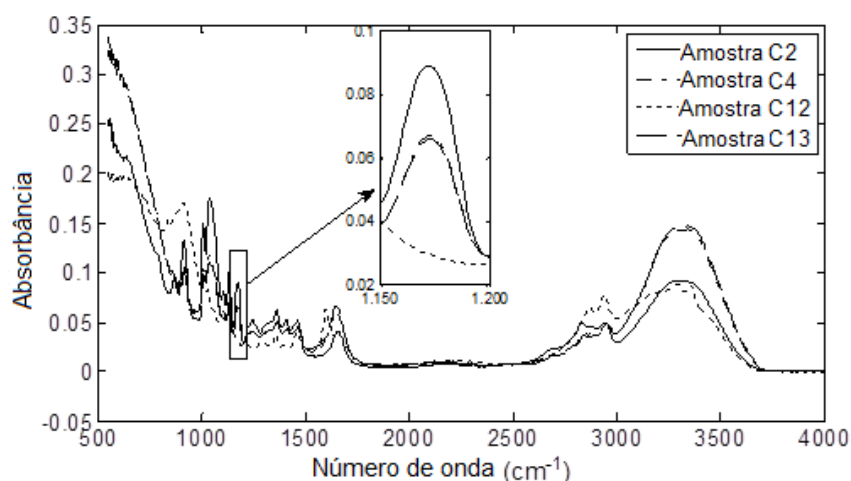


Figura 23. Espectros de infravermelho das 4 amostras que apresentaram as maiores eficiências entre as amostras de calibração.

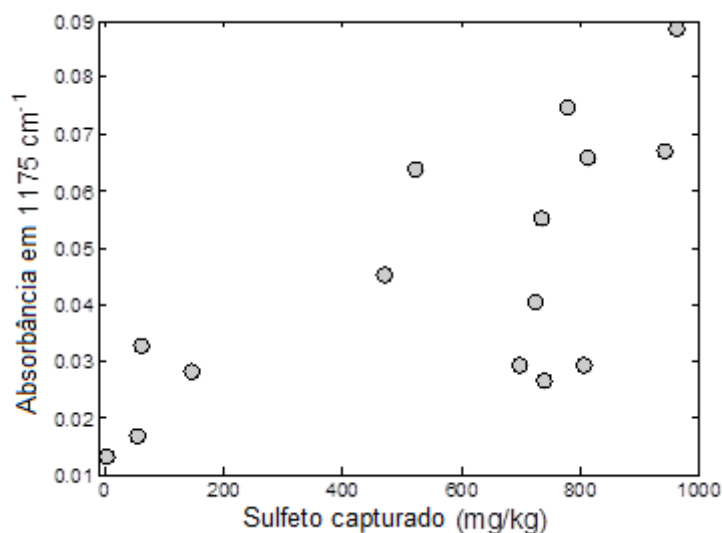


Figura 24. Gráfico do teor de sulfeto capturado pela absorbância em 1175 cm⁻¹ das amostras de calibração.

O teste de previsão da eficiência de captura de sulfeto no petróleo baseados nas premissas discutidas acima está apresentado nas Tabelas 3 (com as amostras de calibração) e 4 (teste com as amostras de teste). O teste consistiu na observação do pH das amostras (se é menor que 5 ou maior que 10) e da absorbâncias das amostras de sequestrantes (se maior que 0,095) em 1175 cm⁻¹. Caso o teste dê positivo para as duas propriedades observadas, espera-se uma alta eficiência de captura de sulfeto do sequestrante, caso se tenha apenas um positivo para quaisquer uma das duas propriedades, espera-se uma média eficiência do sequestrante, em caso de nenhum positivo, espera-se uma baixa eficiência do sequestrante.

As amostras destacadas com dois asteriscos na coluna do teor de sulfeto capturado foram aquelas que não apresentaram a eficiência prevista pelo teste. Portanto, para as amostras de calibração tivemos um erro de previsão de 23% (aplicando somente para as 13 primeiras amostras, pois para amostras não nitrogenadas, amostras C14 e C15, o teste não se aplica) e um erro de previsão de 16% para as amostras de teste. As amostras denominadas não nitrogenadas pelos fabricantes, com pH ácido, foram eficientes na captura de sulfetos.

Os sequestrantes denominados não nitrogenados pelos fabricantes apresentaram banda no espectro de infravermelho em 1175 cm⁻¹ de aproximadamente 0,06 de absorbância, próximo à linha de base. Apesar de

apresentarem baixo valor de absorbância nesta região, tiveram alta eficiência na captura de sulfeto (C14 e C15). Outro sequestrante que apresentou esta característica foi o T22, cujo espectro de infravermelho é muito semelhante ao C14 e C15 (Figura 25).

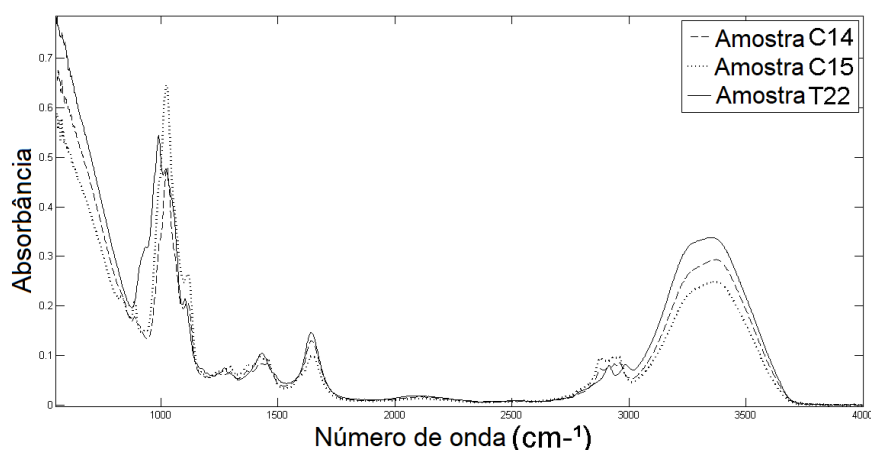


Figura 25. Espectro de infravermelho médio das amostras C14, C15 e T22.

Portanto neste tipo de sequestrante o teste proposto não se aplica, entretanto, podemos esperar que sequestrantes com essa composição química e pH ácido tendem a ter alta eficiência. Para o restante dos sequestrantes não nitrogenados, cuja absorção em 1175 cm^{-1} é próxima à linha de base, espera-se uma baixa eficiência de captura de sulfeto no petróleo.

Tabela 3. Teste de previsão da eficiência de captura de sulfeto com as amostras de calibração.

Amostra	pH <5 ou >10	Absorbância de C-N > 0,095	Eficiência esperada	Teor de sulfeto capturado (mg/Kg)
C1	8,72	0,0646	Baixa	147
C2	10,4*	0,2040*	Alta	963
C3	9,91	0,1466*	Média	524
C4	11,8*	0,1541*	Alta	942
C5	11,9*	0,1037*	Alta	471**
C6	11,9*	0,0928	Média	724**
C7	5,07	0,0300	Baixa	5
C8	5,40	0,0386	Baixa	56
C9	5,00	0,0749	Baixa	63
C10	1,85*	0,1271*	Alta	736
C11	10,1*	0,1718*	Alta	779
C12	14,0*	0,0675	Média	807**
C13	10,2*	0,1513*	Alta	813

C14	4,37*	0,0607	Média	739**
C15	5,03	0,0673	Baixa	699**

*Positivo no teste.

**Eficiência diferente da prevista no teste.

Tabela 4. Teste de previsão da eficiência de captura de sulfeto com as amostras de teste.

Amostra	pH <5 ou >10	Absorbância de C-N > 0,095	Eficiência esperada	Teor de sulfeto capturado (mg/Kg)
T1	8,57	0,050	Baixa	32
T2	2,4*	0,098*	Alta	732
T3	0,18*	0,138*	Alta	291**
T4	0,13*	0,141*	Alta	357**
T5	13*	0,087	Média	624
T6	11,6*	0,119*	Alta	842
T7	11,4*	0,130*	Alta	822
T8	1,8*	0,129*	Alta	705
T9	2,06*	0,129*	Alta	649
T10	12*	0,135*	Alta	784
T11	2,29*	0,129*	Alta	403**
T12	3,39*	0,112*	Alta	878
T13	2,34*	0,097*	Alta	484**
T14	2,54*	0,107*	Alta	630
T15	2,98*	0,095*	Alta	667
T16	2,61*	0,0986*	Alta	779
T17	11*	0,215*	Alta	861
T18	9,68	0,096*	Média	338
T19	2,01*	0,130*	Alta	703
T20	11,3*	0,151*	Alta	751
T21	11,3*	0,157*	Alta	770
T22	3,25*	0,074	Média	908**
T23	10,9*	0,054	Média	564
T24	11,8*	0,054	Média	605
T25	12,9*	0,210*	Alta	788
T26	11,6*	0,218*	Alta	785
T27	2,17*	0,125*	Alta	750
T28	11,5*	0,153*	Alta	708
T29	4,4*	0,088	Média	420
T30	11,5*	0,201*	Alta	981
T31	10,3*	0,144*	Alta	794

*Positivo no teste.

**Eficiência diferente da prevista no teste.

5.4 Conclusões

Os sequestrantes comerciais de H_2S apresentam distintas eficiências na captura de sulfeto em petróleo, sob as mesmas condições. O sistema e o processo propostos por Portela (2011) para avaliar estes produtos comerciais foram satisfatórios para comparação da eficiência de captura de sulfeto pelos sequestrantes de H_2S .

Dentre os sequestrantes de H_2S comerciais estudados, os que possuem pH extremos (maiores que 10 e menores que 5) apresentam melhor eficiência pelo sistema e processo propostos. Ademais, os sequestrantes que possuem maiores eficiências de captura de sulfeto pertencem ao grupo dos sequestrantes nitrogenados, entretanto os sequestrantes denominadas não nitrogenados pelos fabricantes e com pH abaixo de 5 também apresentam alta eficiência de captura de sulfeto. Sequestrantes pouco solúveis em água e de origem vegetal são os menos eficientes pelo sistema e processo propostos.

Existe uma tendência crescente da absorbância da banda da ligação de C-N (em 1175 cm^{-1}) de alquil aminas com o teor de sulfeto capturado pelo sequestrante, corroborando com a constatação de que as amostras nitrogenadas são mais eficientes. Pelo teste de previsão da eficiência de captura de sulfeto pelo sequestrante aplicado as 31 amostras com informações desconhecidas é possível estimar a eficiência do sequestrante, com 84% de exatidão. Para amostras com espectros semelhante às ditas não nitrogenadas com pH ácido, espera-se uma alta eficiência de captura de sulfeto e as mesmas não se adequam ao teste de previsão proposto.

CAPÍTULO VI – APLICAÇÃO 2: Supressores de poeira de minério

Avaliação de supressores comerciais de poeira de minério de ferro utilizando túnel de vento e espectroscopia

6.1 Introdução

Uma das maiores preocupações das empresas de mineração é com relação à estocagem. A estocagem em pilhas a céu aberto é o método mais utilizado na mineração e constitui uma importante fonte de emissões de poluição do ar em partículas que emanam do setor siderúrgico como poeira. A emissão de partículas dessas pilhas de minério pode ocorrer em vários estágios, como o carregamento, o armazenamento e a manipulação sendo mais severa a altas temperaturas e altas velocidades do vento [10]. A utilização de supressores de poeira é um método eficaz na diminuição ou eliminação da emissão de poeira de pilhas de estocagens de minérios. Os supressores comerciais de poeira de minério são soluções que podem ser à base de várias espécies químicas, de acordo com a matriz da poeira a ser protegida. São diluídos em água e aspergidos para a supressão de poeira. Diante da problemática exposta, há a necessidade de estudos para desenvolvimento de uma metodologia para avaliação do desempenho de supressores de poeira, para pilhas de armazenagem minérios, pois não existe um padrão de teste com condições controladas e em escala laboratorial para a comparação de eficiências desses produtos. Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para avaliação do desempenho de supressores de poeira comerciais em pilhas de minério de ferro utilizando o túnel de vento, em escala laboratorial. Além disso, utilizando análise por componentes principais com os espectros de infravermelho médio das amostras de supressores de poeira foi desenvolvido um teste de previsão do desempenho dos supressores de poeira em manter as partículas finas de minério de ferro aderidas nas condições de armazenamento das pilhas de minério de ferro.

6.2 Parte experimental

Foi desenvolvida uma metodologia para a avaliação do desempenho de supressores de poeira em pilhas de estocagem de minério de ferro em escala

laboratorial, utilizando túnel de vento, no intuito de auxiliar na avaliação dos melhores produtos, com condições controladas. As condições controladas foram: velocidade do vento (simulando os dias de ventos fortes); umidade do minério de ferro (característica de relevante interferência nos testes em escala real); umidade e temperatura ambiente. Os ensaios do túnel de vento foram realizados no departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Os resultados foram reportados em porcentagem de massa de minério de ferro seco perdida, sendo que quanto menor a porcentagem, melhor o desempenho do supressor, ou seja, melhor a sua eficiência. Posteriormente os resultados foram correlacionados com propriedades relevantes dos supressores. Estas propriedades foram tensão superficial e análise termogravimétrica, onde os ensaios foram realizados no LabPetro (Laboratório de desenvolvimento de metodologias para Petróleo) e LMC (Laboratório de materiais carbonosos) ambos pertencentes à UFES. Ademais, foi proposto um teste de previsão do desempenho das amostras de supressores comerciais em manter as partículas finas de minério de ferro aderidas nas condições de armazenamento das pilhas de minério nos pátios de estocagem utilizando análise multivariada com os dados dos espectros de infravermelho dos supressores.

6.2.1 Descrição do túnel de vento e pilha de minério de ferro

Na Figura 26 observa-se o desenho esquemático do túnel de vento utilizado nesta metodologia. O motor do túnel de vento, fabricante Otam ventiladores industriais LTDA, modelo AVR-F 500/20, possui capacidade de rotação máxima de 3540 rpm e hélices de 15x6 cm. Foi adaptada uma rede de metal para proporcionar a difusão do vento, para ficar o mais próximo do real dos pátios de estocagem. A distância da amostra até o retificador de fluxo de ventos é de 3 metros e da tela até a hélice, 2 metros, totalizando 5 metros a distância entre o começo da base da amostra e a hélice. Foram adaptadas 2 lâmpadas incandescentes no intuito de simular a luminosidade solar e aquecimento próximo a 30 °C.

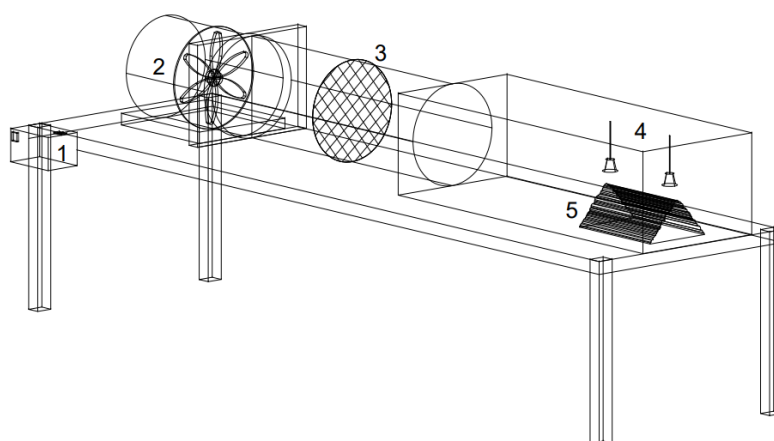


Figura 26. Esquema do túnel de vento: 1. Controlador do motor; 2. Motor e hélice; 3. Retificador do fluxo de ventos; 4. Lâmpadas incandescentes 5. Amostra - Pilha de minério.

O tipo de pilha adotado neste estudo foi o *Chevron*, método de estocagem mais utilizado. Este é mais comumente empregado devido às vantagens do movimento das máquinas empilhadeiras serem simples, ser satisfatório em termos de homogeneização e financeiramente mais vantajoso. Nas pilhas formadas segundo esse método, as partículas maiores tendem a segregar-se e concentrar-se na parte inferior externa da pilha, base da pilha, e as finas concentrar-se na parte superior e interna da pilha.

6.2.2 Metodologia de avaliação do desempenho dos supressores de poeira em pilhas de estocagem de minério de ferro

Para a simulação desse método de pilhas de estocagem de minério em laboratório, foi desenvolvido um molde de amostragem em forma de prisma em acrílico, com abertura de 2 cm de largura ao longo do vértice superior do mesmo, para que as amostras ficassem semelhantes em massa, largura, altura e ângulo. O molde foi elaborado de modo que o movimento de preenchimento da empilhadeira, da escala real, possa ser simulado dentro de um confinamento de acrílico e pela parte superior do molde, de modo que não haja adensamento e compactação do minério, o que caso acontecesse, não representaria uma pilha de estocagem real. A dimensão do molde é de 30:12:7cm, comprimento, largura e altura respectivamente, que representa aproximadamente 1/200 da escala real.

Preencheu-se o volume do molde com 2000g de minério úmido, conforme o movimento de pilhagem *Chevron*, com o minério na umidade utilizada nas unidades de armazenagem, em torno de 6%. Para isso, o minério de ferro foi previamente seco na estufa por 12 horas a 100°C e após 5 minutos de retirado da estufa adicionado água. Após o preenchimento integral do molde, sem compactação da amostra, o mesmo foi retirado e a pilha permaneceu. A massa da amostra mais base de acrílico esmerilhada (esmerilhamento para adesão das partículas no piso e aproximação do aspecto físico do piso real) foi verificada, logo após o preparo da pilha. Adicionou-se 60 g de supressor de poeira a 5% (v/v) diluído em água em forma de aspersão. Secou-se 8 g de umidade superficial da amostra, com um auxílio de um soprador térmico acoplado com um difusor de vento, para que a temperatura alta seque a superfície, e não o vento a seque. Essa etapa foi a otimização do tempo de ensaio, tendo em vista que a primeira hora de vento basicamente seca a água superficial, e ainda represente os dias de temperatura ambiente elevada, que são os dias críticos que exigem o alto desempenho dos supressores.

Posicionou-se a base de acrílico com a pilha no túnel de vento, ligou-se a luz incandescente para simulação direta da luz solar e a ventilação do túnel. Submeteu-se a amostra a essas condições, por duas horas, pesando também na primeira hora para acompanhar o ensaio. Ainda na primeira hora, após a pesagem, posicionou-se a pilha rotacionada a 180° da primeira posição, para ventilar a outra extremidade da pilha. Assim, após duas horas pesou-se a base de acrílico mais a pilha e verificou-se a perda de massa. Após esse procedimento, coloca-se o esquema base e pilha na estufa por 12 horas a 100°C para se verificar o que foi perda de massa de minério e o que foi perda de umidade, para verificar a perda de minério seco. A velocidade de vento nesta metodologia foi definida em 13 m/s, pois foi a velocidade máxima de ventos registrada nos pátios de estocagem de minério de ferro de uma empresa de mineração do Estado do Espírito Santo nos últimos 5 anos, simulando as condições eólicas mais extremas.

No minério de ferro utilizado foi feita a granulometria por peneiras de acordo com a norma NBR 7181. Para a caracterização estrutural foi realizada a difratometria de raios-X no equipamento difratômetro D8 Discover, do fabricante Bruker.

6.2.3 Tensão superficial, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho dos supressores

Foram utilizadas 21 diferentes amostras de supressores comerciais de poeira de minério, nas quais foram realizados os ensaios de tensão superficial nos supressores diluídos em água a 5% (v/v), análise termogravimétrica (TG) e aquisição dos espectros de infravermelho nos supressores puros.

Os ensaios de tensão superficial foram realizados no equipamento tensiômetro Lauda, modelo TD3-LMT850, pelo método do anel de Du Noüy, com anel de platina a 25°C. No método do anel de Du Noüy, o líquido contido num recipiente é elevado até o contato do líquido com a superfície do anel suspenso por uma balança. O recipiente com a amostra é então descido de modo que um filme de líquido formado abaixo do anel seja distendido e calculada a tensão superficial.

As curvas de TG foram obtidas em atmosfera inerte (N₂) no equipamento TA *Instruments*, modelo Q600. Nos ensaios foram utilizados cadinho e haste de alumina, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ de 25°C até a temperatura de 500°C com fluxo de N₂ de 50 mL.min⁻¹, com uma massa de amostra de aproximadamente 25,0 mg do supressor.

Foram adquiridos os espectros de infravermelho (IV) médio das 21 amostras puras, o quais foram normalizados, com 32 *scans* e 4 cm⁻¹ de resolução no equipamento espectrofotômetro *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum 400*, com acessório de ATR. A reflexão total atenuada, do inglês *Attenuated Total Reflectance* (ATR) ou espectrometria de reflexão interna tem como principal característica ser uma técnica de amostragem rápida e requerer mínima preparação da amostra.

6.2.4 Análise multivariada dos dados e teste de previsão do desempenho

Foi construído um modelo de análise exploratória com os dados dos espectros de infravermelho médio (intervalo do espectro de 4000 a 550 cm⁻¹), análise por componentes principais (PCA). Os desempenhos das amostras foram correlacionados com suas propriedades, auxiliando o entendimento da supressão de poeira em minério de ferro.

Nesse sentido, foi proposto um teste de previsão de desempenho utilizando bandas dos espectros de IV de maior relevância no agrupamento das amostras avaliadas no gráfico dos *loadings* do modelo multivariado PCA. O teste de previsão foi avaliado de acordo com as figuras de mérito sensibilidade, especificidade e exatidão. Onde FP foi o número de amostras de supressores que apresentaram falsos positivos no teste, FN, representa as amostras que deram falso negativo no teste, TP e TN representam as amostras que apresentaram verdadeiro positivo e verdadeiro negativo no teste respectivamente, identificando positivo como alto desempenho e negativo como baixo desempenho. Dessa forma calculou-se a sensibilidade, capacidade que o teste apresenta em identificar amostras verdadeiramente positivas, em percentagem (Equação 3), a razão entre o número de verdadeiros positivos (TP) e a soma do número de verdadeiros positivos (TP) e dos erros de falsos negativos (FN) multiplicada por 100.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{TP}{TP+FN} 100 \quad (\text{Equação 3}) [79]$$

A especificidade sendo a capacidade do teste em identificar os verdadeiros negativos representa o percentual da razão entre o número de verdadeiros negativos (TN) e a soma do número de verdadeiros negativos (TN) e dos erros falso positivos (FP) multiplicado por 100, Equação 4:

$$\text{Especificidade} = \frac{TN}{TN+FP} 100 \quad (\text{Equação 4}) [79]$$

A exatidão do modelo em porcentagem, que trata da concordância entre o valor esperado e o adquirido no teste foi calculada pela razão soma dos testes verdadeiros (TP e TN) pela soma de todos os resultados do teste multiplicado por 100, Equação 5:

$$\text{Exatidão} = \frac{TP+TN}{TP+TN+FP+FN} 100 \quad (\text{Equação 5}) [79]$$

6.3 Resultados e discussões

6.3.1 Metodologia para avaliação do desempenho de supressores de poeira em pilhas de estocagem de minério de ferro

Na Figura 27 observa-se a foto do molde de amostragem em forma de prisma com a abertura no vértice superior, que permite a formação das pilhas de minério de ferro com as características das pilhas de estocagem pelo método *Chevron* e a foto de uma pilha de estocagem de minério de ferro na umidade proposta na metodologia, disposta no túnel de vento, já com as lâmpadas incandescentes ligadas.

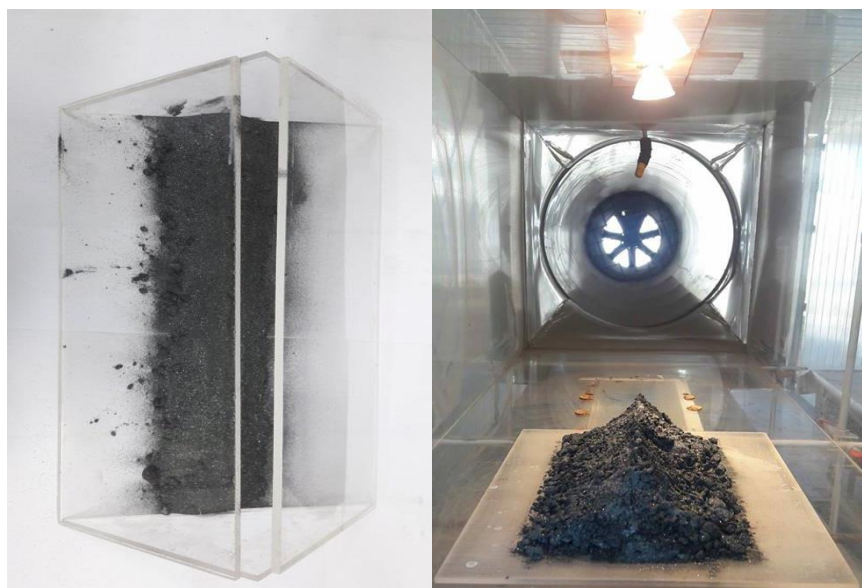


Figura 27. Foto de cima do molde de amostragem semipreenchido com minério de ferro (esquerda); pilha de minério de ferro da metodologia na base de acrílico esmerilhada posicionada no túnel de vento (direita).

O minério de ferro utilizado é o do tipo *Pellet Feed*, composto de partículas finas, portanto, propenso à emissão de poeira, com granulometria abaixo de 0,15 mm, feita por peneiras ABNT, como pode ser observado na sua curva granulométrica, Figura 28.

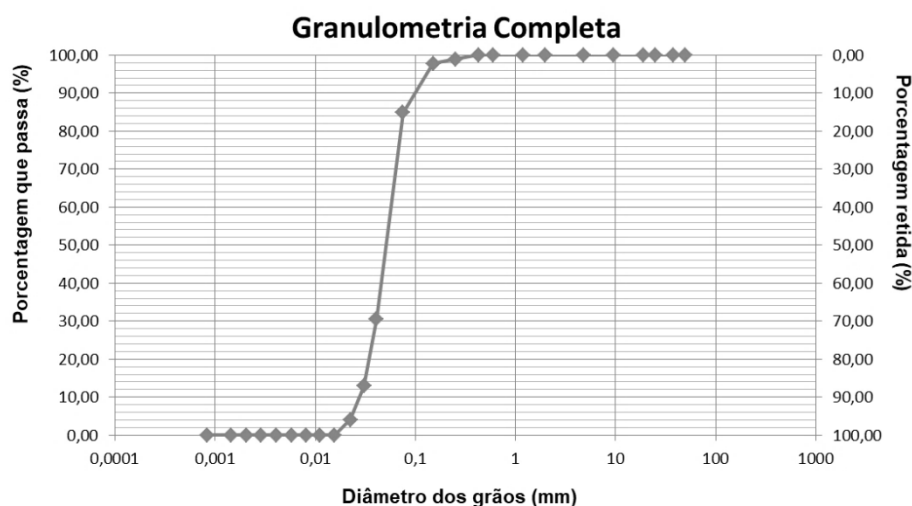


Figura 28. Curva granulométrica do minério de ferro utilizado, sendo a peneira mais fina utilizada de 75 micrômetros.

Pelo ensaio de difratometria de Raios-X (DRX) foi possível confirmar que a amostra de minério de ferro utilizada é composta majoritariamente por Fe_2O_3 (hematita), como a maioria dos minérios de ferro brasileiros, Figura 29.

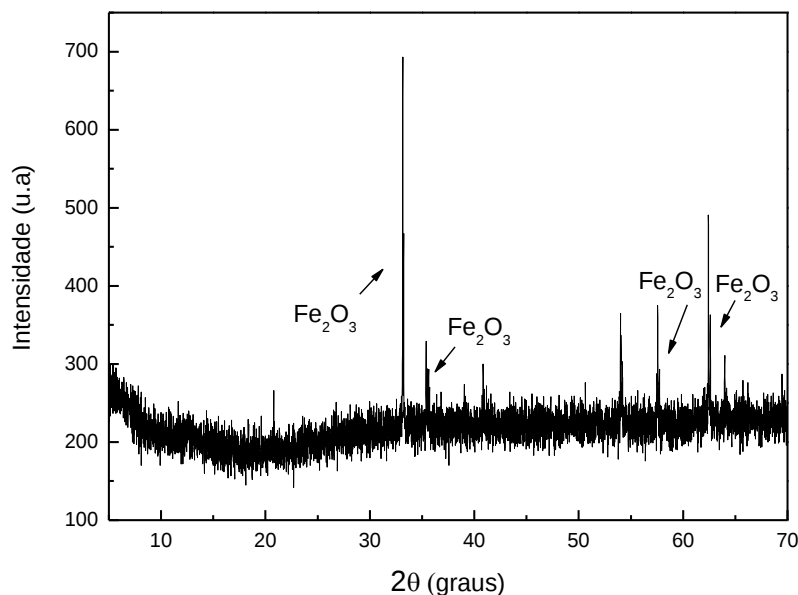


Figura 29. DRX do minério de ferro utilizado na metodologia.

A metodologia utilizando túnel de vento possibilitou a repetitividade das condições dos testes de desempenho dos supressores de poeira e, portanto, a comparação sob as mesmas condições. Primeiramente, foram realizados testes de branco, sem a adição de supressores, somente com a pilha de minério de ferro

úmido submetido ao túnel de vento com condições meteorológicas diferentes. Na Tabela 5 observam-se esses resultados.

Tabela 5. Resultados dos testes para o branco do ensaio.

Amostra	MMU e MB (g)	Perda 1 (g)	Perda 1 (%)	Perda 2 (g)	Perda 2 (%)	MM e MB	Perda U (g)	Perda M (g)	Perda M (%)	U ar média (%)	T média °C
Branco 1	2563,29	66,69	3,13	33,97	1,65	2425,91	88,2	12,82	0,66	76	21
Branco 2	2567,67	66,95	3,14	33,06	1,60	2427,88	89,25	14,97	0,77	78	23
Branco 3	2612,85	83,82	3,95	268,16	13,14	1855,17	403,75	630,09	31,52	55	28
Branco 4	2604,70	105,41	4,99	253,43	12,62	1968,57	273,09	509,03	25,56	60	28

Onde MMU representa a massa de minério úmido, MM a massa de minério seco, MB a massa da base acrílica. A perda 1 representa a perda de massa de minério e umidade após 1 hora de ensaio, perda 2 a perda de massa de minério e umidade após 2 horas de ensaio, perda U a perda de umidade da amostra após estufa, perda M a perda de minério seco da pilha. U a umidade do ar, T a temperatura ambiente. A umidade do minério de ferro utilizada foi 6%, confirmada pelo método de diferença de massa em cadinho de alumínio seco por 24 horas a 100°C na estufa.

Pôde-se constatar que quanto maior a temperatura ambiente do teste, maior a perda de massa de minério de ferro e para temperaturas iguais, quanto menor a umidade do ar, maior a perda de minério de ferro. Para temperaturas menores que 23 °C, a perda de minério é consideravelmente menor.

Uma amostra de supressor de poeira aleatória (S08) foi submetida ao ensaio com condições meteorológicas diferentes. Podem-se observar os resultados na Tabela 6. Constatou-se que a temperatura ambiente e a umidade do ar influenciam diretamente no ensaio com supressores de poeira.

Tabela 6. Resultados dos testes para o supressor S08.

Amostra	MMU e MB (g)	Perda 1 (g)	Perda 1 (%)	Perda 2 (g)	Perda 2 (%)	MM e MB	Perda U (g)	Perda MM (%)	U ar média (%)	T média °C
S08	2592,00	57,40	2,72	298,3	14,55	2166,08	70,22	12,75	68	27
S08	2581,94	52,94	2,52	108,8	5,32	2330,36	89,84	3,94	80	24
S08	2607,82	60,96	2,87	38,06	1,85	2425,39	83,41	0,24	78	22
S08	2616,32	65,28	3,07	34,46	1,67	2431,50	85,08	0,33	75	22
S08	2615,75	100,54	4,72	150,33	7,40	2286,92	77,96	7,75	65	26

Esse comportamento pode ser observado na Figura 30. Quanto menor a umidade do ar, maior a perda de massa de minério e quanto maior a temperatura ambiente, maior a perda de massa também. Para a temperatura, esse comportamento se apresentou mais linear.

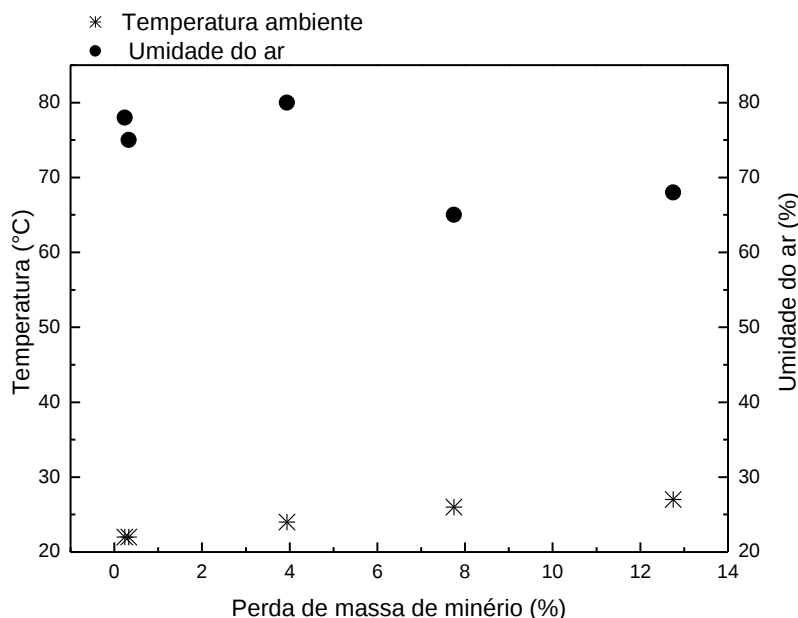


Figura 30. Gráfico da perda de massa de minério pela temperatura ambiente e umidade do ar da amostra S08.

Verificou-se que a umidade e a temperatura do ambiente são fatores que interferem diretamente nos ensaios, ou seja, no desempenho dos supressores. Portanto, foi estipulado um range de umidade e temperatura aceitáveis para os ensaios, para que os resultados dos desempenhos dos supressores sejam comparáveis, que foi de 25 a 31°C. No gráfico da Figura 31 pôde-se observar a influência da umidade de armazenamento pela emissão de poeira, proporcional à perda de minério. Quanto menor a umidade, maior é a emissão de material particulado fino.

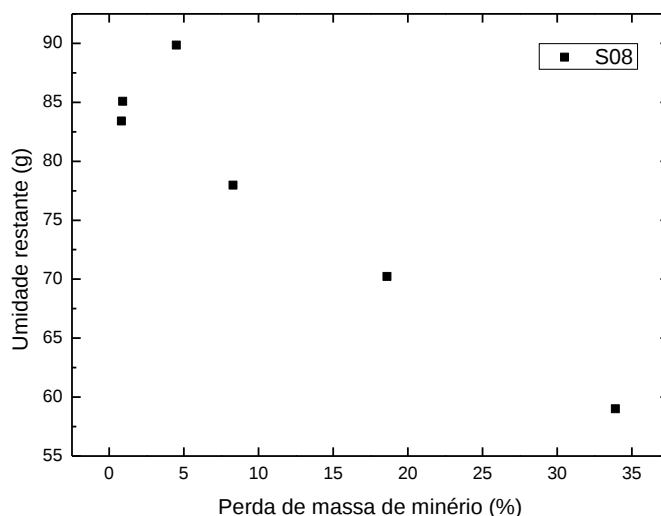


Figura 31. Gráfico da perda de massa de minério pela umidade do mesmo.

A problemática da estocagem de pilha de minério de ferro é justamente altas temperaturas e tempo seco, combinado com ventos fortes, exigindo um bom desempenho de adesão e durabilidade dos supressores de poeira. Além disso, o supressor deve ter molhabilidade apropriada para adentrar ao leito das partículas de minério de ferro e englobar de forma eficiente as mesmas. As propriedades dos supressores selecionadas para este estudo estão relacionadas a esses fatores. A análise termogravimétrica para verificar a evaporação e decomposição do supressor e a tensão superficial, para verificação do englobamento das partículas de minério de ferro e assim verificar a correlação dessas propriedades com o desempenho do supressor na retenção das partículas finas de minério de ferro.

Na Figura 32 observam-se as amostras de supressores de poeira de minério comerciais avaliadas na metodologia pela perda de massa de cada um, que é inversamente proporcional ao desempenho do supressor. Foi observada a diferença de desempenho em manter as partículas finas aderidas nas pilhas entre as mesmas.

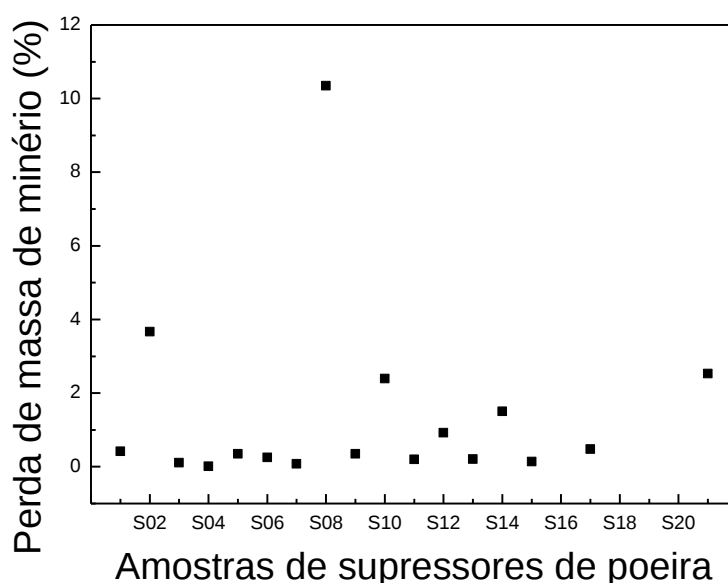


Figura 32. Amostras de supressores de poeira de minério pelas perdas de massa de minério.

Na Tabela 7 estão dispostos os resultados dos ensaios de desempenho dos 21 supressores de poeira comerciais. Os ensaios foram realizados em duplicatas e em dias ensolarados, com temperatura ambiente no range estipulado.

Tabela 7. Resultados da metodologia de desempenho dos supressores de poeira de minério de ferro.

* Não asperge de forma eficiente para um supressor de poeira.

Amostra	MMU e MB (g)	Perda 1 (g)	Perda 1 (%)	Perda 2 (g)	Perda 2 (%)	MM e MB	Perda U (g)	Perda MM (g)	Perda MM (%)	Média	U ar (%)	T (°C)
S01	2573,11	84,02	3,93	22,49	1,10	2436,98	83,29	8,19	0,42	0,42	62	29
S01	2569,24	76,42	3,59	33,47	1,63	2433,37	78,42	8,25	0,42		66	27
S02	2571,75	95,76	4,49	62,54	3,07	2404,69	61,81	39,32	2,01	3,67	60	28
S02	2551,66	134,61	6,37	102,74	5,20	2322,34	48,1	102,99	5,33		45	30
S03	2550,48	72,69	3,44	38,89	1,91	2421,6	68,79	2,23	0,12	0,11	63	28
S03	2553,66	90,87	4,31	25,92	1,29	2425,33	63,78	1,99	0,10		56	27
S04	2553,82	73,58	3,48	27,47	1,35	2433,72	70,88	0,00	0,00	0,01	58	26
S04	2547,76	67,57	3,20	26,74	1,31	2421,04	85,48	0,21	0,01		72	27
S05	2568,44	86,49	4,08	33,37	1,64	2436,81	62,77	4,37	0,22	0,35	55	28
S05	2546,71	70,79	3,35	41,51	2,03	2410,96	74,7	9,06	0,47		66	26
S06	2549,48	49,25	2,33	57,68	2,79	2413,1	82,55	9,58	0,49	0,25	70	27
S06	2545,01	87,85	4,17	33,38	1,65	2419,33	56,94	0,00	0,00		58	30
S07	2550,68	90,49	4,29	25,4	1,26	2422,64	63,98	1,63	0,08	0,08	52	30
S07	2551,67	89,67	4,26	26,3	1,30	2423,91	64,82	1,51	0,08		56	30

Amostra	MMU e MB (g)	Perda 1 (g)	Perda 1 (%)	Perda 2 (g)	Perda 2 (%)	MM e MB	Perda U (g)	Perda MM (g)	Perda MM (%)	Média	U ar (%)	T (°C)
S08	2543,50	57,4	2,72	298,6	14,55	2166,00	70	250,86	12,95	10,35	78	25
S08	2566,44	100,54	4,72	150,33	7,40	2286,92	77,96	151,62	7,75		74	26
S09	2570,20	94,97	4,47	26,63	1,31	2437,79	62,61	5,04	0,26	0,35	60	31
S09	2574,38	95,66	4,48	27,12	1,33	2438	65,94	8,48	0,43		58	31
S10	2566,18	67,4	3,17	52	2,52	2412,9	86,5	25,68	1,32	2,39	64	28
S10	2573,40	97,49	4,58	92,25	4,54	2378,1	58,84	67,69	3,47		50	31
S11	2567,24	79,67	3,74	41,09	2,00	2435,62	63,39	3,90	0,20	0,21	64	31
S11	2557,88	79,97	3,77	31,94	1,57	2426,57	70,52	4,17	0,21		68	30
S12	2556,44	101,31	4,79	42,98	2,13	2413,34	51,06	16,24	0,84	0,92	56	30
S12	2557,88	99,69	4,69	40,13	1,98	2410,97	58,90	19,61	1,01		54	30
S13	2561,75	99,00	4,67	22,86	1,13	2428,71	63,00	6,01	0,31	0,21	49	31
S13	2558,14	94,79	4,48	29,54	1,46	2429,13	57,2	2,21	0,11		55	30
S14	2560,14	87,26	4,12	37,65	1,85	2417,22	70,28	15,97	0,82	1,50	61	26
S14	2601,98	89,67	4,15	77,31	3,74	2429,42	58,00	43,15	2,18		50	30
S15	2559,51	72,79	3,42	38,37	1,87	2430,12	71,27	2,04	0,10	0,14	70	29
S15	2551,20	80,09	3,78	23,97	1,18	2420,83	76,8	3,31	0,17		78	25
S16	*								-			
S16	*								-			
S17	2562,55	81,32	3,83	22,79	1,12	2430,71	80,45	4,50	0,23	0,48	58	29
S17	2598,66	93,73	4,35	26,81	1,30	2455,00	75,07	14,50	0,73		48	31
S18	*								-			
S18	*								-			
S19	*								-			
S19	*								-			
S20	*								-			
S20	*								-			
S21	2556,20	105,93	5,02	97,76	4,88	2350,26	55,64	79,60	4,12	2,53	53	30
S21	2574,00	71,06	3,35	52,83	2,58	2428,46	71,39	0,21	0,93		67	27

Pelos resultados apresentados na Tabela 7, podemos observar que a metodologia permitiu avaliar o desempenho dos supressores de poeira de pilhas de estocagem de minério de ferro com resultados repetíveis. Os supressores destacados em vermelho na tabela foram os que emitiram 15 g ou mais de minério seco no ensaio, correspondendo a perdas maiores que 0,8%, considerados, assim, como de baixo desempenho. Os supressores que permitiram perdas de minério seco menores que 0,8% foram considerados de alto desempenho. Além disso, os supressores S16, S18, S19 e S20 não aspergiram na forma de micro gotículas dissipadas, como as demais amostras. Sendo assim, esses foram considerados

também como de baixo desempenho por não apresentarem dispersão satisfatória, que é requisito essencial para um supressor eficiente.

A média dos desvios padrão para os supressores foi de 0,50% de perda de massa de minério, entretanto observou-se que a média dos desvios padrão dos supressores de alto desempenho foi de 0,08% (Tabela 1A do anexo). O desvio padrão médio para perdas de minério dos supressores de baixo desempenho, ou seja, os que perderam massa de minério seca acima de 15g, foram maiores devido ao fato que esses supressores permitem a abertura de fissuras na superfície da pilha de minério por onde são emitidos os materiais particulados de forma aleatória.

Dos supressores avaliados, os supressores S04 e S07 apresentaram melhores desempenhos. Esses supressores também apresentaram boa cobertura após a secagem de 12 horas na estufa, após o término do ensaio, formando uma camada rígida de proteção, “armadura”. Isto é um comportamento esperado de um supressor de alto desempenho, que o mesmo mantenha a umidade do minério com o passar do tempo por meio da proteção da superfície do material. Esse tipo de camada protetora mantém a umidade do minério fazendo com que a supressão de PM seja eficiente.

6.3.2 Tensão superficial e análise termogravimétrica dos supressores

As propriedades de molhabilidade dos supressores, como a tensão superficial, são discutidas na literatura e correlacionadas com a eficiência na supressão de poeira de minérios. Entretanto, foi observado que a tensão superficial não se correlaciona linearmente com o desempenho das amostras de supressores pela metodologia proposta neste estudo (Figura 33). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, embora uma baixa tensão superficial melhore o englobamento do PM com a diminuição do ângulo de contato entre o supressor e o minério, quando a tensão da superfície do supressor é reduzida, a força de adesão capilar que mantém as partículas juntas diminui diretamente, conforme Equação 2. Verificou-se também que a maioria dos supressores de alto desempenho possuem a tensão superficial abaixo de 45 mN/m. Isso significa que essa faixa de tensão superficial é baixa o suficiente para garantir uma molhabilidade efetiva do supressor

no PM. No entanto, somente com a informação dessa propriedade, não é suficiente para garantir um bom desempenho do supressor.

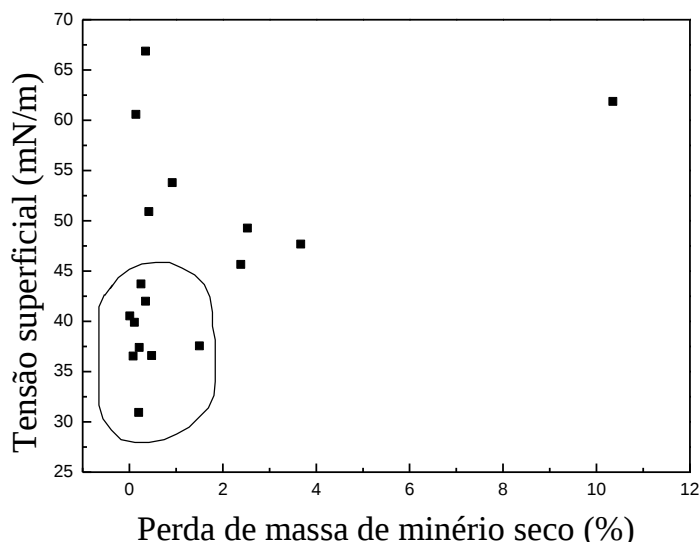


Figura 33. Perda de massa de minério pela tensão superficial dos supressores diluídos em água a 5% (v/v).

Na análise termogravimétrica pode-se verificar a variação da massa da amostra (perda ou ganho) em função da temperatura (curvas de TG), enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Nos pontos de inflexão dessas curvas pode-se observar a temperatura em que ocorrem fenômenos que ocasionam perda de massa relevantes. Para as amostras de supressores em geral, observou-se perdas de massa em torno de 100°C (Figura 34), associadas a perda de umidade. As amostras S16, S18 e S19 não apresentaram esse comportamento, pois apresentam o primeiro ponto de inflexão nas curvas de TG em torno de 160°C. Vale ressaltar que tratam-se de amostras que não aspergem de forma eficiente. As maiores temperaturas de perda de massa dos supressores foram abaixo de 430°C, constatando que são temperaturas menores que as utilizadas nos tratamentos de beneficiamento do minério de ferro (maiores que 1000°C), isso significa que essas amostras de supressores não alteram a utilização do minério. No entanto, as temperaturas de perdas de massa dos supressores não se correlaciona com o desempenho dos mesmos.

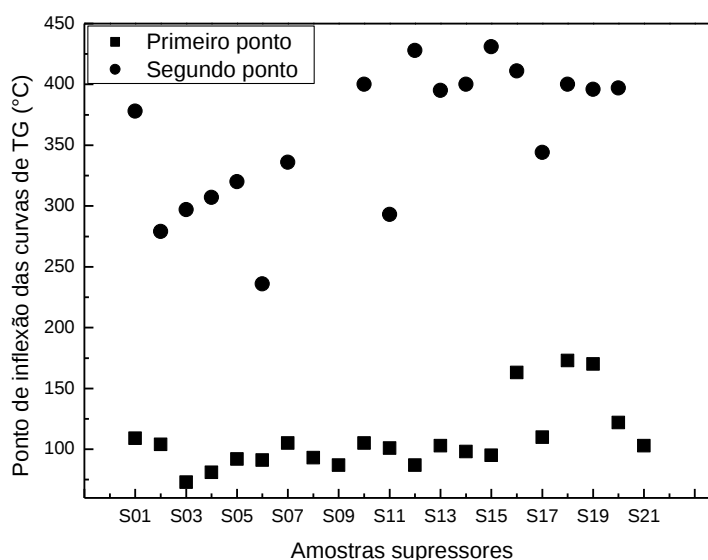


Figura 34. Pontos de inflexão das curvas de TG das amostras de supressores de minério.

6.3.3 Análise multivariada dos dados e teste de previsão do desempenho

Foi construído um modelo de análise por componentes principais para extrair informações relevantes para o entendimento do grupo de amostras em geral. Percebeu-se a formação de grupos de amostras semelhantes. Utilizando o pré-processamento com os dados centrados na média, pelo gráfico dos *scores* (Figura 35 esquerda), observou-se a formação de 3 grupos principais, utilizando as 3 primeiras componentes principais. Observou-se também o agrupamento das amostras com desempenhos semelhantes (Figura 35 direita) (1: alto desempenho; 2: baixo desempenho). As amostras de alto desempenho se agruparam, por outro lado as amostras de baixo desempenho formaram três grupos.

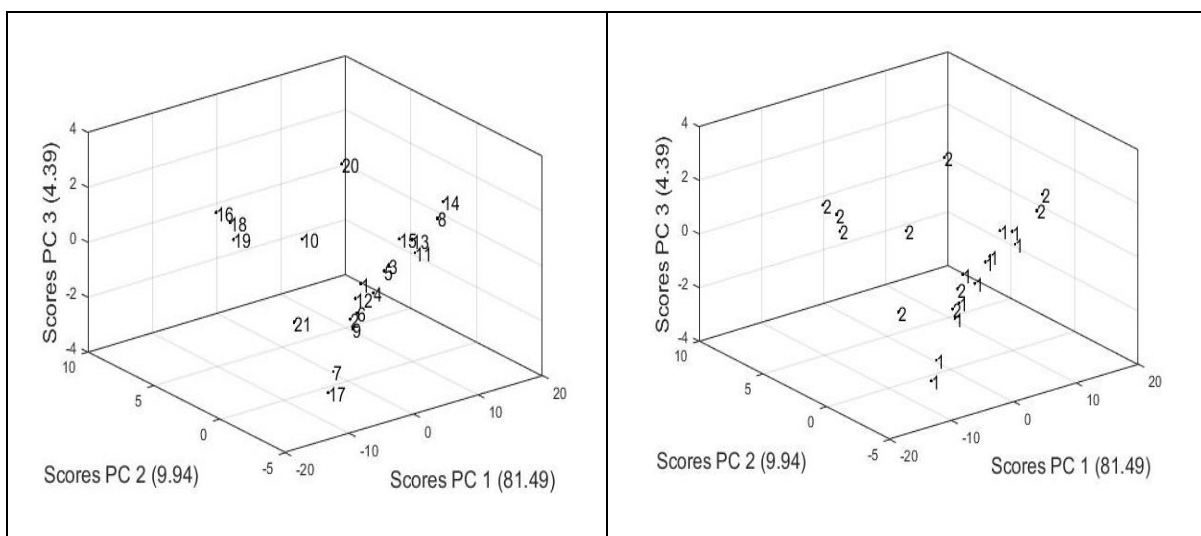


Figura 35. Gráfico dos scores das 3 primeiras componentes principais(esquerda) e com classe para o desempenho dos supressores (direita) (1: alto desempenho; 2: baixo desempenho).

A partir desses agrupamentos, pôde-se correlacionar os possíveis comportamentos semelhantes no desempenho da supressão de poeira de minério de ferro e assim correlacionar com suas propriedades químicas.

Pelo gráfico dos *loadings*, Figura 36, pôde-se observar as variáveis que mais contribuíram na formação dos grupos. Estas estão dentro dos intervalos do espectro de 1000 a 1750 cm^{-1} e de 2750 a 3000 cm^{-1} . Essas informações foram relevantes para a construção do teste de previsão de desempenho, na seleção das variáveis do espectro que contêm a maior parte da informação relevante no agrupamento das amostras com desempenhos semelhantes.

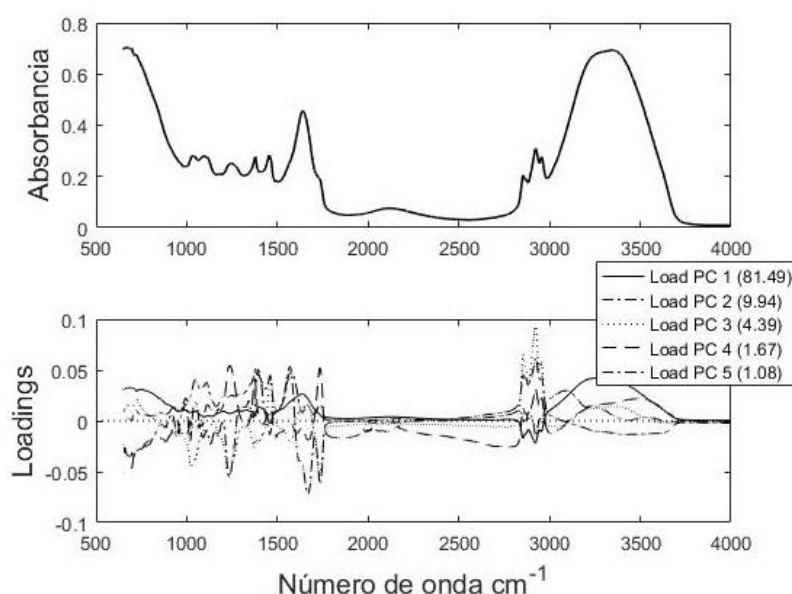


Figura 36. Gráfico dos *loadings* com os dados centrados na média.

Ao separar os espectros das amostras desses 4 Grupos formados, uma das amostras com alto desempenho (a) e três das amostras com baixo desempenho (b, c e d), na Figura 37 foi possível identificar que as amostras com alto desempenho possuíam a bandas em torno de 2926 cm^{-1} , bandas características de deformação axial de ligações de C-H, de baixa intensidade nos espectros de infravermelho. O Grupo de baixo desempenho b apresentou bandas de alta intensidade em torno desse comprimento de onda, já o Grupo c de baixo desempenho, média intensidade. O Grupo d, de baixo desempenho, não apresentou ou ocorreu sobreposição da banda larga em aproximadamente 3300 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação de O-H.

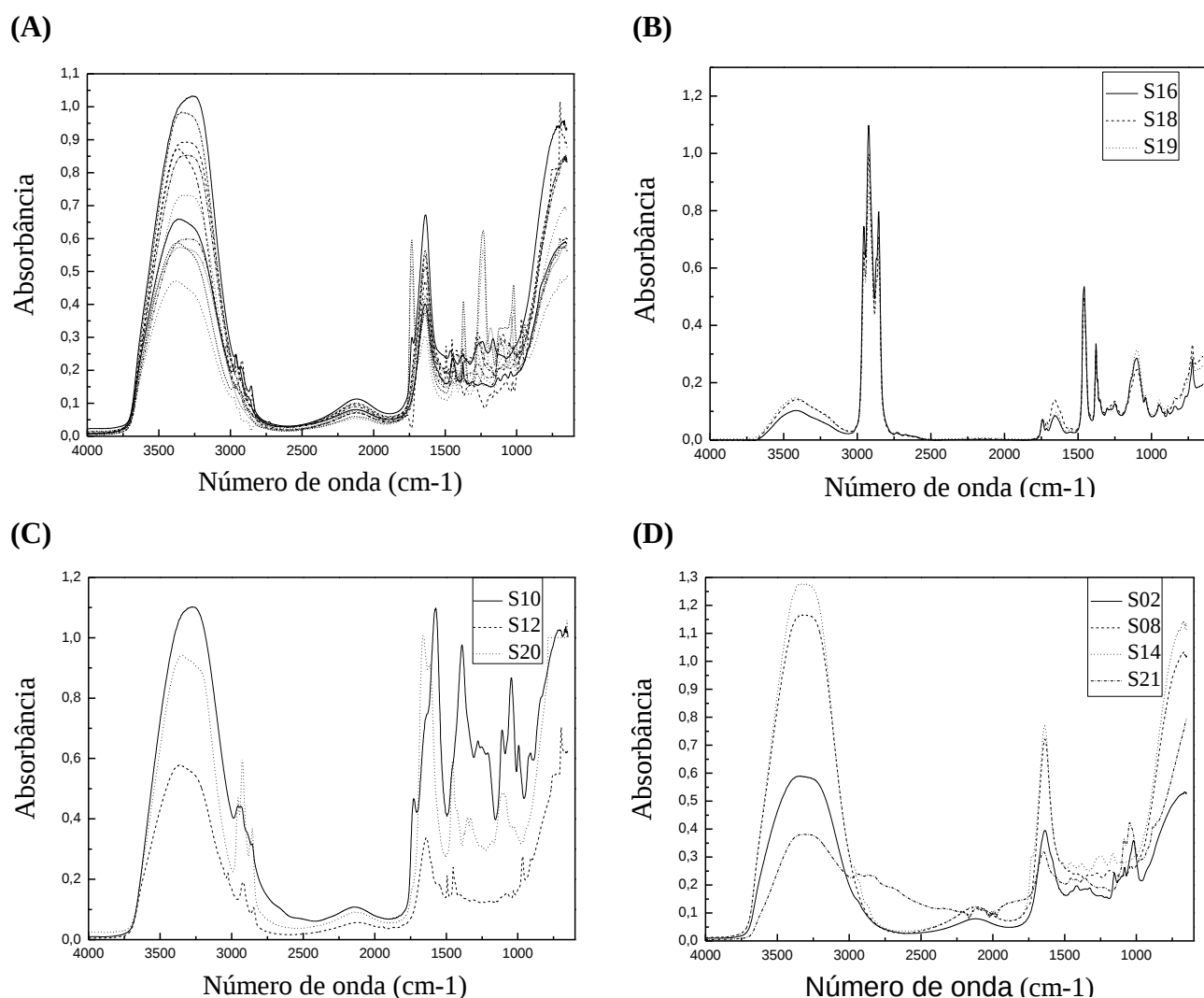


Figura 37. Espectros de infravermelho dos supressores: a) Grupo de supressores com alto desempenho; b) Grupo 1 de supressores com baixo desempenho separado no gráfico dos scores; c) Grupo 2 de supressores com baixo desempenho separado no gráfico dos scores; d) Grupo 3 de supressores com baixo desempenho separado no gráfico dos scores.

Pelo espectro de infravermelho médio das amostras foi possível verificar que os supressores comerciais de poeira de minério de ferro estudados neste trabalho tratam-se de compostos orgânicos que foram solúveis em água à temperatura de 25°C. Esses compostos orgânicos possuem grupos hidrofílicos do tipo O-H e C-O que garantem a solubilidade dessas moléculas em água. Na Tabela 8 estão resumidos os tipos de ligações por grupo de supressores (Grupo A, B, C e D).

Tabela 8. Principais bandas identificadas no espectro de IV médio dos supressores.

Grupo de Supressores	Banda Larga em 3300 cm^{-1}	Bandas em 2980 a 2840 cm^{-1}	Banda larga em 2120 cm^{-1}	Banda em 1640 cm^{-1}	Bandas em 1457 e 1378 cm^{-1}	Banda em 1100 cm^{-1}
Ligação	O-H	C-H	C-C (tripla)	C-C (Dupla)	C-H angular	C-O
A	Alta intensidade	Baixa intensidade	Baixa intensidade	Alta intensidade	Alta intensidade	Média intensidade
B	Baixa intensidade	Alta intensidade	-	Baixa intensidade	Média intensidade	Média intensidade
C	Alta intensidade	Média intensidade	Baixa intensidade	Alta intensidade	Alta intensidade	Alta intensidade
D	Alta intensidade	-	Baixa intensidade	Alta intensidade	Baixa intensidade	Média intensidade

Observou-se que o Grupo B de baixo desempenho possui bandas de alta intensidade das ligações alifáticas de C-H, fato que explica a não aspensão dessas soluções, pelo maior número de átomos de carbono alifáticos, possivelmente com cadeias maiores que as demais, que deixam a solução mais viscosa. Os demais grupos possuem formulações semelhantes, onde se verificam a presença de grupos orgânicos apolares e polares, característicos de determinados surfactantes e polímeros, indicados como supressores. A diferença mais relevante entre os grupos é a intensidade das bandas de C-H. Notou-se que quanto maior a saturação das cadeias carbônicas, menor é o desempenho das amostras de supressores.

As intensidades da banda de absorvância do comprimento de onda de 2926 cm^{-1} dos supressores apresentaram uma correlação com o desempenho dos supressores (de alto desempenho), Figura 38. Isto significa que, para esses supressores quanto maior a banda absorvida neste comprimento de onda, menor é a perda de massa de minério de ferro, melhor é o desempenho.

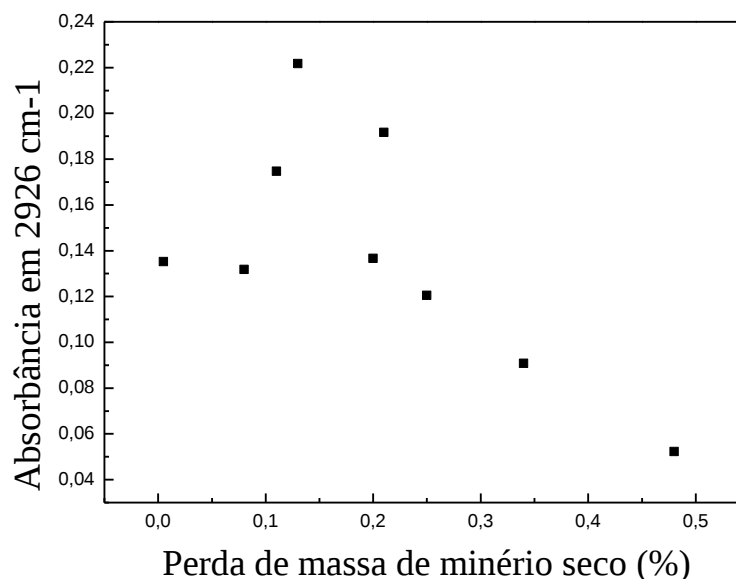


Figura 38. Gráfico da perda de minério pela absorbância no IV em 2926 cm⁻¹ de cada amostra de supressor com melhores desempenhos (exceto amostra S01 e S06).

O índice de hidrofobicidade (IH) expressa a relação entre bandas de grupos apolares como C-H e polares como O-H e C-O. Pode-se calcular este índice pela relação entre as intensidades das bandas de absorção em 2926 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, aproximadamente, que correspondem respectivamente com deformações de ligações de C-H alifáticos e deformações C-O. Pode-se também calcular a relação entre as intensidades das bandas de C-H e regiões 3700-3000 cm⁻¹ hidrofílicas (O-H, N-H). Observou-se no gráfico do IH (2629/1050) pela perda de minério de cada supressor (Figura 39) a formação de um grupo de supressores de alto desempenho que possui esse índice de hidrofobicidade baixo (destacado em pontilhado). Entretanto, para os supressores de baixo desempenho, quanto menor esse índice de hidrofobicidade, menor é a perda de minério. Esses resultados indicaram que, tanto o grupo de supressores de alto desempenho, como os de baixo desempenho se correlacionam com a banda característica da deformação axial C-H 2926 cm⁻¹. Vale ressaltar que essa banda sofre influência de sobreposição da banda larga característica da deformação axial de O-H em aproximadamente 3300 cm⁻¹.

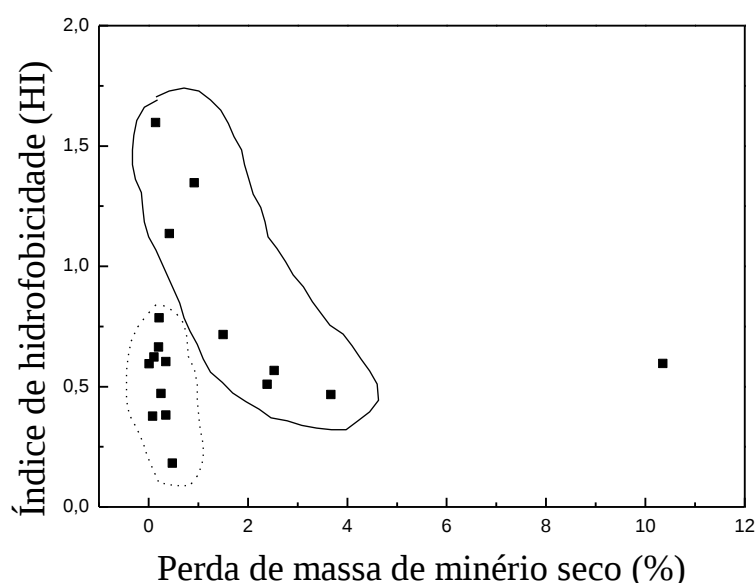


Figura 39. Gráfico da perda de minério pelo índice de hidrofobicidade da relação das intensidades das bandas $2926/1050\text{ cm}^{-1}$.

Desse modo, foi proposto um teste de previsão do desempenho dos supressores de poeira de minério em manter os materiais particulados finos aderidos às pilhas de estocagem de minério de ferro pelo IH da relação das intensidades das bandas de deformação axial C-H (2926 cm^{-1}) e O-H (3300 cm^{-1}). Essa relação menor que 0,333 espera-se um alto desempenho do supressor, essa relação maior ou igual a 0,333 espera-se um baixo desempenho. Esse teste foi aplicado para as amostras de supressores adquiridas, conforme pode ser observado na Tabela 9, onde foi possível prever o desempenho dos supressores de poeira de minério de ferro com 86% de exatidão, 100% de especificidade e 79% de sensibilidade somente utilizando o espectro de infravermelho médio das amostras. Isso é, dos 21 supressores testados, somente 3 não corroboraram o teste.

Tabela 9. Teste de previsão do desempenho das amostras de supressores de poeira de minério de ferro.

Amostra	IH (2926/3300)	Esperado	Desempenho
S01	0,327	Alto	Alto
S02	0,227	Alto	Baixo*
S03	0,196	Alto	Alto
S04	0,185	Alto	Alto
S05	0,196	Alto	Alto
S06	0,202	Alto	Alto
S07	0,233	Alto	Alto
S08	0,131	Alto	Baixo*
S09	0,160	Alto	Alto
S10	0,396	Baixo	Baixo
S11	0,140	Alto	Alto
S12	0,333	Baixo	Baixo
S13	0,187	Alto	Alto
S14	0,161	Alto	Baixo *
S15	0,264	Alto	Alto
S16	13,75	Baixo	Baixo
S17	0,116	Alto	Alto
S18	8,589	Baixo	Baixo
S19	7,462	Baixo	Baixo
S20	0,639	Baixo	Baixo
S21	0,625	Baixo	Baixo

*Amostras que não corresponderam ao teste de previsão

Dessa forma, verificou-se que essa metodologia evidenciou-se operativa na avaliação do desempenho dos supressores de poeira de minério de ferro e pode ser adaptada para outros tipos de materiais, como outros tipos de minério ou outros tipos de materiais que demandem a estocagem a granel e tenham a característica de emissão de material particulado.

6.5 Conclusões

A metodologia para avaliação do desempenho de supressores de poeira em pilhas de minério de ferro desenvolvida foi satisfatória para o propósito, com duplicata dos resultados, sendo assim possível a comparação de eficiência entre as 21 amostras supressores comerciais de poeira testadas. Pôde-se observar que o

desempenho dos supressores, ou seja, a ação supressora de poeira depende de outros fatores além da ação do próprio supressor, como teor de umidade do minério de ferro, umidade do ar e temperatura ambiente. A relação com a temperatura ambiente parece ser mais linear do que a umidade do ar.

Os supressores de melhores desempenhos apresentaram cobertura eficiente mesmo após a secagem de 12 horas na estufa por meio da formação uma camada rígida de proteção, “armadura”. Esse tipo de camada protetora mantém a umidade do minério, por meio da proteção da superfície do material, fazendo com que a supressão de PM seja eficiente.

Embora as propriedades de molhabilidade dos supressores, como a tensão superficial, tenham sido relacionadas como o desempenho dos supressores de poeira na literatura, pelos resultados pôde-se verificar que não existe uma linearidade entre a tensão superficial e o desempenho dos mesmos. Verificou-se que a maioria dos supressores de alto desempenho possuem a tensão superficial abaixo de 45 mN/m, tensão baixa o suficiente para garantir uma molhabilidade efetiva do supressor no PM. Entretanto, somente com a informação dessa propriedade, não é suficiente para garantir um bom desempenho ao supressor. Pelas curvas termogravimétricas dos supressores, verifica-se que as maiores temperaturas de perda de massa dos supressores foram abaixo de 430°C, significando que essas amostras de supressores não alteram a utilização do minério. No entanto, as temperaturas de perdas de massa dos supressores não se correlacionam com os desempenhos dos mesmos.

O modelo de análise por componentes principais, PCA, foi construído com dados dos espectros de infravermelho médio das 21 amostras de supressores comerciais puros de poeira de minério, onde foi possível observar o agrupamento das amostras. Houve o agrupamento das amostras com alto desempenho e avaliados os grupos de baixo desempenho, com os dados centrados na média. O desempenho dos supressores se correlacionou com a banda característica da deformação axial da ligação de C-H em 2926 cm⁻¹, observada como relevante no gráfico dos *loadings*.

Nesse sentido foi desenvolvido um teste de previsão do desempenho dos supressores de poeira de minério utilizando a relação de intensidades de bandas de ligações hidrofóbicas e hidrofílicas avaliadas no gráfico dos *loadings* do modelo de PCA relacionando ao índice de hidrofobicidade (IH) onde foi possível prever o desempenho dos supressores de poeira de minério de ferro com 86% de exatidão. O grupo de supressores com alto desempenho possui a banda de C-H de baixa intensidade relativa aos demais grupos, e a perda de massa de minério dos supressores do grupo de baixo desempenho aumenta com a diminuição da intensidade dessa banda. Os supressores de alto desempenho foram os que apresentaram o IH das bandas 2926/3300 cm^{-1} menor que 0,333. Ademais essa metodologia pode ser empregada para avaliação de supressores de material particulado de outros tipos de minérios e outros tipos de pilhas de armazenamento a granel, no intuito de auxiliar na avaliação dos melhores produtos.

Anexo

Tabela 1A. Resultados da metodologia de desempenho dos supressores de poeira de minério de ferro com desvios padrões.

Amostra	Perda MM (%)	Média (%)	Desvio padrão
S01	0,42	0,42	0,00
S01	0,42		
S02	2,01	3,67	1,66
S02	5,33		
S03	0,12	0,11	0,01
S03	0,10		
S04	0,00	0,01	0,01
S04	0,01		
S05	0,22	0,35	0,12
S05	0,47		
S06	0,49	0,25	0,25
S06	0,00		
S07	0,08	0,08	0,00
S07	0,08		
S08	12,95	10,35	2,60
S08	7,75		
S09	0,26	0,35	0,09
S09	0,43		
S10	1,32	2,39	1,08
S10	3,47		
S11	0,20	0,21	0,01
S11	0,21		
S12	0,84	0,92	0,08
S12	1,01		
S13	0,31	0,21	0,10
S13	0,11		
S14	0,82	1,50	0,68
S14	2,18		
S15	0,10	0,14	0,03
S15	0,17		
S16			
S16			
S17	0,23	0,48	0,25
S17	0,73		
S18			
S18			
S19			
S19			
S20			

Amostra	Perda MM (%)	Média (%)	Desvio padrão
S20			
S21	4,12	2,53	1,59

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES GERAIS

Os testes de previsão propostos utilizando análise multivariada, tendo em vista que somente uma variável não responde à previsão do desempenho das amostras, e associação de bandas no IV na região do médio das amostras estudadas, foram satisfatórios, pois permitiram estimar as amostras com melhores desempenhos com 84 a 86% de exatidão. Esses testes auxiliam na seleção de produtos químicos supressores de poeira de minério de ferro e sequestrantes de H_2S em petróleo de melhores desempenhos.

Além disso, esses tipos de testes de previsão de eficiência de produtos químicos possibilitam a economicidade de tempo, reagentes e desgaste de equipamentos, comparado à metodologia de avaliação com a aquisição de um espectro de infravermelho.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rocha, J. T. C.; Oliveira, L. M. S. L.; Dias, J. C. M.; Pinto, U. B.; Marques, M. de L. S. P.; Oliveira, B. P.; Filgueiras, P. R.; Castro, E. V. R.; de Oliveira, M. A. L. Sulfur Determination in Brazilian Petroleum Fractions by Mid-infrared and Near-infrared Spectroscopy and Partial Least Squares Associated with Variable Selection Methods. *Energy & Fuels (Print)*, 30, 698-705, 2016.
- [2] Filgueiras, P. R.; Alves, J. C. L.; Poppi, R. J. Quantification of animal fat biodiesel in soybean biodiesel and B20 diesel blends using near infrared spectroscopy and synergy interval support vector regression. *Talanta (Oxford)*, 119, 582-589, 2014.
- [3] Afshar-Mohajer, N.; Torkian, A. Diffuse Emissions of Particles from Iron Ore Piles by Wind Erosion. *Environmental Engineering Science*, 28, 333-339, 2011.
- [4] Medeiros, M. A.; Leite, C. M. M.; Lago, R. M. Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant. *Chem. Eng. J.*, 180, 364-369, 2012.
- [5] Clout, J. M. F.; Manuel, J. R. Mineralogical, chemical, and physical characteristics of iron ore. *Min., Process. Environ. Sustain*, 45-84, 2015.
- [6] Goldring, D. C., Juckes, L.M., 2001. Iron Ore supplies to the United Kingdom iron and steel industry. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 110, 75-85, 2001.
- [7] Smith, S. F. Structural stability, support and excavation aspects of mine openings in stratified iron ore deposits. PhD Thesis, University of Nottingham, 1990.
- [8] Stace, R. Iron Ore Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability: Iron ore extraction techniques, 231-249, 2015.
- [9] Dorr, J. V. N. Nature and origin of the high-grade hematite ores of Minas Gerais. *Brazil. Econ. Geol.*, 60,1-46,1965.
- [10] Vieira, C. B.; Rosière, C. A.; Pena, E. Q.; Seshadri, V.; Assis, P. S. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. *Rem: Rev. Esc. Minas*, 56, 97-102, 2003.

- [11] Seinfeld, J. H.; Pandis, N. S. Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. 2 ed. New York, USA: Wiley – Interscience Publication, 932-936, 2006.
- [12] Wilson, W.E.; Chow, J. C.; Claiborn, C.; Fusheng, W.; Engelbrecht, J.; Watson, J. G. Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere*, 49, 1009-1043, 2002.
- [13] Conti, M. M. Caracterização química e morfológica de partículas sedimentadas na região metropolitana da Grande Vitória – ES. Tese de doutorado (UFES), 2013.
- [14] Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed., Academic Press is an imprint of Elsevier, 2011.
- [15] Kendall, K.; Stainton, C. Adhesion and aggregation of fine particles. *Powder Technology*, 121, 223-229, 2001.
- [16] Du Nouy, L. P. A new apparatus for measuring surface tension. *J.Gen.Physiol.*, 521-524, 1919.
- [17] Gijsenbergh, P.; Puers, R. A fast and accurate Langmuir-type polymer microtensiometer. *Adv. Colloid Inter. Sci.*, 255, 26-33, 2017.
- [18] Szymczyk, K.; Zdziennicka, A.; Krawczyk, J.; Jańczuk, B. Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system. I. Critical surface tension of polymer wetting and its surface tension. *Colloid Surf. A Phys. Eng. Aspects*, 402, 132-138, 2012.
- [19] Zisman, W. A. Influence of constitution on adhesion. *Ind. Eng. Chem.*, 55, 19-38, 1963.
- [20] Sandler, S. R.; Karo, W.; Bonesteel, J.; Pearce, E. M. Polymer Synthesis and Characterization. Experiment 15: Thermogravimetric analysis Polymer Synthesis and Characterization, 108-119, 1998.
- [21] Xi, Z.; Feng, Z.; Li, A. Synergistic coal dust control using aqueous solutions of thermoplastic powder and anionic surfactant. *Colloids Surf. A Phys. Eng. Aspects*, 520, 864-871, 2017.

- [22] Talamoni, J. R. Dust suppressant composition. WO 2008011368, 2008.
- [23] Mckelvy, M. L.; Britt, T. R.; Davis, B.L.; Gillie, J. K.; Graves, F.B.; Lentz, L. A. Infrared spectroscopy. *Analytical Chem.*, 70, 119-77, 1998.
- [24] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2004.
- [25] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005. Print.
- [26] Zhang, W. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renew. Sust. Energy Reviews*, 16, 6048–6058, 2012.
- [27] Wold, S. Principal component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2, 37-52. 1987.
- [28] Bro, R.; Smilde, A. K. Principal component analysis. *Anal. Methods*, 6, 2812-2831, 2014.
- [29] Ribeiro, F. A. De L.; Mantovani, G. A.; Poppi, R. J. PCA: uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. *Quim. Nova*, 36, 1281-1287, 2013.
- [30] Souza, L. M.; Rodrigues, R. R. T.; Santos, H.; Costa, H. B.; Merlo, B. B.; Filgueiras, P. R.; Poppi, R. J.; Vaz, B. G.; Romão, W. A survey of adulterants used to cut cocaine in samples seized in the Espírito Santo State by GC–MS allied to chemometric tools. *Sci. Just.*, 56, 73-79, 2016.
- [31] Brereton, R.; Chemometrics for Pattern Recognition, John Wiley & Sons: Chichester, 2007.
- [32] Monte, E. Z. Impactos do setor minero-siderúrgico sobre as concentrações de MP10 e SO₂, na Região da Grande Vitória, Espírito Santo, Brasil. *Ciência e Natura*, 38, 588-600, 2016.
- [33] CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, <http://www.mma.gov.br/port/conama/> acessado em 12 de janeiro de 2018.

- [34] Tang, H.; Zhao, I.; Sun, W.; Hu, Y.; Han, H. Surface characteristics and wettability enhancement of respirable sintering dust by nonionic surfactant. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 509, 323-333, 2016.
- [35] Bagatin, E.; Neder, J. A. Doenças Respiratórias Ambientais e Ocupacionais. *J. bras. pneumol.*, 32, 35-44, 2006.
- [36] Copeland, C. R., Kawatra, S. K. Dust suppression in iron ore processing plants. *Miner. Metall. Proc.*, 22, 177-191, 2005.
- [37] Petavratzi, E.; Kingman, S.; Lowndes, I. Particulates from mining operations: a review of sources, effects, and regulations. *Miner. Eng*, 18, 1183-119, 2005.
- [38] Chaulya, S. K. Emission rate formulae for surface iron ore mining activities. *Environmental Modeling and Assessment*, 11, 361-370, 2006.
- [39] Lodewijks, G.; Vianen, T. A.; Ottjes, J. A. Stockyard layout design. Delft University of Technology, Faculty 3ME, Transport Engineering & Logistics, 2013.
- [40] Tran, B. L.; Bhattacharja. S. Method for Preventing the Agglomeration or Generation of Dust from a Particulate Material Comprising Coal. US Patent, 7,108,800 B2, 2006.
- [41] Yan, W.; Hoekman, S. K. Dust Suppression with Glycerin from Biodiesel Production: A Review. *Journal of Environmental Protection*, 3, 218-224, 2012.
- [42] Gillies, J. A.; Watson, J. G.; Rogers, C. F.; Dubois, D.; Chow, . C. J.; Langston, R.; Sweet, J. Long-Term Efficiencies of Dust Suppressants to Reduce PM10 Emissions from Unpaved Roads. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49, 3-16, 1999.
- [43] Faschingleitner, J.; Höflinger, W. Evaluation of primary and secondary fugitive dust suppression methods using enclosed water spraying systems at bulk solids handling. *Advanced Powder Technology*, 22, 236-244, 2011.
- [44] Cecala, A. B.; O'Brien, A. D.; Schall, J.; Colinet, J. F.; Fox, W. R.; Franta, R. J.; Joy, J.; Reed, W. R.; Reeser, P. W.; Rounds, J. R.; Schultz, M. J. Dust Control

Handbook for Industrial Minerals Mining and Processing. Office of Mine Safety and Health Research, 2012.

[45] Smandych, R. S.; Thomson, M.; Goodfellow, H. Dust control for material handling operations: a systematic approach. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 59, 139-146, 1998.

[46] Musong, L.; Qiang, F.; Shengping, F.; Yuchun, L.; Dingping, Z. Preparation method of coal flow dust suppressor comprising starch grafted acrylic polymer and sodium dodecyl sulfate and used for coal flow dust suppression, CN 107828380, 2018.

[47] Ming, J.; Nianzhong, Z.; Yunli, S. Dust suppressor, its preparation method and application, CN 103756641, 2014.

[48] Chenghuai, L.; Jun, Z.; Yuzhen, Z.; Jianmin, L.; Jun, H. Coal dust suppressing agent and method for inhibiting coal transportation dust, CN 106010447, 2016.

[46] Mohal, B. R.; Chander, S. A new technique to determine wettability of powders imbibition time measurements. *Colloid Surf.*, 21, 193-203, 1986.

[50] Chander, S.; Mohal, B. R.; Aplan, F. F. Wetting behavior of coal in the presence of some nonionic surfactants. *Colloid Surf.*, 26, 205-216, 1987.

[51] Kilau, H. W. The wettability of coal and its relevance to the control of dust during coal mining. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 7, 649-667, 1993.

[52] Kim, J.; Tien, J. C. The effect of added base on coal wetting ability of nonionic surfactant solutions used for dust control. *Min. Eng. S. Min. Explor. Inc.*, 154, 151-155, 1994.

[53] Wanxing, R.; Deming, W.; Qing, G.; Bingzhao, Z. Application of foam technology for dust control in underground coal mine. *Inter. J. Min. Sci. Tech.*, 24, 13-16, 2014.

[54] Yinlin, J.; Ting, R.; Peter, W.; Zhijun, W.; Zhaoyang, M.; Zhimin, W. A comparative study of dust control practices in Chinese and Australian longwall coal mines. *Inter. J. Min. Sci. Tech.*, 26, 199-208, 2016.

- [55] Kim, J.; Tien, J. C. Enhanced dust suppression using surfactants. In: R. Bhaskar, Ed. Proceedings of the 6th US Mine Ventilation Symposium, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p. 523, 1993.
- [56] Mohamed, M. A. K.; Mutmanský, J. M.; Jankowski, R. A. Overview of proven low cost and high efficiency dust control strategies for mining operations. *Min. Tech.*, 78, 141-148, 1996.
- [57] Kim, J. The economic assessment of surfactant applications for coal dust control in USA mines. *Min. Tech.*, 79, 133-136, 1997.
- [58] Zimon, A. D. Adhesion of Dust and Powder. Plenum Press, New York-London, 81-89, 1969.
- [59] Dixon-Hardy, D. W.; Beyhan, S.; Ediz, I. G.; Erarslan, K. The Use of Oil Refinery Wastes as a Dust Suppression Surfactant for Use in Mining. *Environ. Eng. Sci.*, 25, 1189-1196, 2008.
- [60] Copeland, C. R.; Eisele, T.C.; Kawatra, S.K. Suppression of airborne particulates in iron ore processing facilities. *Int. J. Miner. Process.*, 93, 232-238, 2009.
- [61] Wu, C.; Peng, X.; Wu, G. Wetting agent investigation for controlling dust of lead–zinc ores. *T. Nonferr. M. S. China*, 17, 159-167, 2007.
- [62] Bureiko, A.; Trybala, A.; Kovalchuk, N; Starov, V. Current applications of foams formed from mixed surfactant–polymer solutions. *Ad. Colloids Interface Sci.*, 222, 670-677, 2015.
- [63] Silva Filho, E. A.; Melo, C. V. P. Processo para obtenção de resina supressora de pó de minério. BR1020140298703, 2014.
- [64] Dorman, D. C.; Moulin, F. J.; McManus, B.E.; Mahle, K. C.; James, R. A. Cytochrome Oxidase Inhibition Induced by Acute Hydrogen Sulfide Inhalation: Correlation with Tissue Sulfide Concentrations in the Rat Brain, Liver, Lung, and Nasal Epithelium. *Toxicol. sci.*, 2002, 65, 18-25.

- [65] Elshiekh, T. M.; Elmawgoud, H. A.; Khalil, S.A.; Alsabagh, A. M. Simulation for estimation of hydrogen sulfide scavenger injection dose rate for treatment of crude oil. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2015, 24, 469-474.
- [66] Nassar, I. M.; Noor El-Din, M. R.; Morsi, R. E.; Abd El-Azeim, A.; Hashem, A.I. Eco Friendly nanocomposite materials to scavenge hazard gas H₂S through fixed-bed reactor in petroleum application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 65, 101-112.
- [67] Rajagopal, K.; Lacerda, R.; Slobodcicov, I.; Campagnolo, E. G.J. Modeling and Simulation of Hydrogen Sulfide Removal from Petroleum Production Lines by Chemical Scavengers. *Chem. Eng. Comm.*, 2009, 196, 1237-1248.
- [68] Elmawgoud, H. A.; Elshiekh, T. M.; Khalil, S. A.; Tawfik, A. M. Modeling of hydrogen sulfide removal from Petroleum production facilities using H₂S scavenger. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2015, 24, 131-137.
- [69] Alsabagh, A.M.; Khalil, S.A. Preparation of new olygomer surfactants from triazinan tri ethanol to scavenger hydrogen sulfide accompanied by crude oil and natural gas, Egyptian patent No. 25998, 2012.
- [70] Al-Duailej, Y.K.; Al-Mutairi, S.H.; Al-Humaidan, A.Y. Evaluation of triazine based H₂S scavengers for stimulation treatments, SPE paper 126915, presented at the SPE/DGS Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, al-Khobar, Saudi Arabia, April, 2010.
- [71] Amosa, M.K.; Mohammed, I.A.; Yaro, S.A. Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry – A Review. *Nafta J.*, 2010, 61, 85-92.
- [72] Kandile, N. G.; Razek, T. M. A.; Al-Sabagh, A. M.; Khatta, M. M. T. Synthesis and evaluation of some amine compounds having surface active properties as H₂S scavenger. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2014, 23, 323-329.
- [73] Mendez, C.; Magalhães, A. A. O.; Offshore Technoloy Conference, Houston, Texas, Estados Unidos da America, 2009.

- [74] Elshiekh, T.M.; Elmawgoud, H.A.; Khalil, S.A.; Alsabagh, A.M. Optimum injection dose rate of hydrogen sulfide scavenger for treatment of petroleum crude oil. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 25, 75-78.
- [75] Portela, N. A. Estudo de Sequestrantes de H₂S em Petróleo do Estado do Espírito Santo. Dissertação de mestrado (UFES), 2011.
- [76] UOP METHOD 163, Universal Oil Products Collection. Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons, 2005.
- [77] Morigaki, M. K.; Chimin, R. Q. F.; Sad, C. M. S.; Filgueiras, P. R.; Castro, E. V. R.; Dias, J. C. M. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. *Quim. Nova*, 2010, 33, 607-612.
- [78] Sad, C. M. S.; Lacerda Jr. V.; Filgueiras, P. R.; Rigoni, V. S.; Bassane, J. F. P.; Castro, E. V. R.; Pereira, K. S.; Santos, M. F. P. Limitations of the pour point measurement and the influence of the oil composition on its detection using principal component analysis. *Energy Fuels*, 2014, 28, 1686-1691.
- [79] GONDIM, C de S.; JUNQUEIRA, R. G.; de SOUZA, S. V. C. Trends in implementing the validation of qualitative methods of analysis. *Rev Inst Adolfo Lutz*, 70, 433-347, 2011.