

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE CONCENTRADOS DE MINÉRIOS DE FERRO DA SAMARCO MINERAÇÃO S.A. E SEU EFEITO NO POTENCIAL DE ENTUPIMENTO DO MINERODUTO

D.A. Sampaio¹, P.R.G. Brandão²

1 – Pipeline Systems Inc. – 460 North Wiget Lane, Walnut Creek – California, USA, 94598-2408
e-mail: dsampaio@pipesys.com

2 – Departamento de Engenharia de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais
Rua Espírito Santo, 35, Belo Horizonte, MG, e-mail: pbrandao@demin.ufmg.br

RESUMO

Desde o início da operação do mineroduto da Samarco (1977), até 1991, a sua operação foi restrita ao minério da Mina de Germano, para o qual o mineroduto foi projetado. Desde então, opera-se com minérios do complexo Alegria, utilizando-se o mesmo sistema de transporte. O alcance das metas de bombeamento passa, dentre outros fatores, pela não obstrução da tubulação durante as paradas do sistema, para o que o entendimento das propriedades e características da polpa transportada é fundamental.

Neste trabalho, foi estudada a polpa de minério de ferro da Mina de Germano, e comparados os seus resultados com dois outros tipos de minérios da Mina de Alegria, objetivando o entendimento da diferença de comportamento entre eles, em relação ao risco de entupimento no mineroduto, avaliado pelo ensaio de ângulo de repouso. Para o entendimento dessas diferenças, foram avaliadas: as características mineralógicas, químicas e granulométricas de cada minério, a evolução das propriedades reológicas e da fase aquosa com o tempo de agitação, as mudanças no potencial zeta e a compactação do sedimento, para diferentes tipos e dosagens de reagentes (cal hidratada, amido de milho e floculante).

Constatou-se que a polpa tem as suas propriedades reológicas alteradas com o tempo de agitação. O estado de agregação e dispersão do sistema está intimamente relacionado a esses fenômenos: polpas agregadas mostraram o comportamento de um fluido plástico de Bingham, enquanto polpas dispersas apresentaram um comportamento newtoniano. Nos sistemas agregados, os sedimentos formados não se compactaram, ao contrário do disperso. A compactação do sedimento dependeu da relação entre as quantidades de amido por área superficial das partículas: uma alta relação pode implicar em alta retenção de água e o sedimento não se compacta; uma baixa relação pode levar à compactação do sedimento, indicando alto risco para entupimento do mineroduto.

PALAVRAS-CHAVE: Mineroduto; agregação; dispersão; minério de ferro, reologia, potencial zeta.

1. INTRODUÇÃO

O transporte de minério através de dutos, apesar de ainda pouco explorado, vem-se ampliando cada vez mais em todo o mundo, demonstrando ter uma série de vantagens competitivas em relação a outros meios de transporte em grande escala, como: facilidade de implantação; alta confiabilidade e disponibilidade do sistema; menor risco de acidentes; baixo consumo de energia; baixo custo operacional, de manutenção e de pessoal; pequeno impacto ambiental, pois o risco de vazamentos é muito pequeno.

No caso da Samarco Mineração S.A., que transporta toda a sua produção através de um mineroduto, a garantia de uma alta disponibilidade do sistema é fundamental e esta passa, dentre outros fatores, pela não obstrução da tubulação, que pode ocorrer durante as paradas do mineroduto. Sendo assim, o entendimento das propriedades e características da polpa transportada é de fundamental importância.

Neste trabalho, propõe-se estudar alguns dos minérios existentes na Samarco e estabelecer relações de suas características e propriedades, com os aspectos fundamentais de agregação e dispersão, compactação do sedimento, reologia e riscos para entupimento do mineroduto.

2. MINERODUTO

A garantia de um bombeamento seguro é crucial para atender às metas de produção da Samarco Mineração S.A., detentora do maior mineroduto de polpa de concentrado de minério de ferro do mundo, com 396km de extensão, 508mm (20

polegadas) de diâmetro e capacidade anual de bombeamento de 15 milhões de toneladas (base seca), que bombeia o concentrado produzido na Unidade de Germano, Mariana, MG, até a Usina de Pelotização em Ponta Ubu, Anchieta, ES. O tempo médio gasto neste percurso é cerca de 62 horas, sendo necessárias duas estações de bombas e uma estação de orifícios para dissipação de energia.

A polpa bombeada pelo mineroduto passa antes pelos processos de britagem, moagem pré-primária e primária, flotação convencional catiônica reversa, moagem secundária, flotação em colunas e espessamento. O underflow dos espessadores de concentrado, já com a porcentagem de sólidos adequada, é estocado em tanques, e então bombeado. A polpa é transportada a baixa velocidade, para evitar o desgaste. A tubulação é praticamente toda subterrânea, feita de aço API 5LX-60 e não é revestida internamente, mas possui um revestimento externo com fita de PVC e sistema de proteção catódica. A inclinação máxima do mineroduto é 15%.

3. SITUAÇÃO, PROBLEMA, OBJETIVOS

Desde o início das operações da Samarco (1977), até 1991, a operação do mineroduto foi restrita ao minério da Mina de Germano, para o qual o mineroduto foi projetado. Desde então, opera-se com minérios do complexo Alegria (denominados Alegria 1.2.6 e Alegria 3.4.5), e, mais recentemente, em 1998, com Alegria 9.

Um dos parâmetros considerados importantes para a operação do mineroduto é o resultado obtido no ensaio de ângulo de repouso, onde se observa o seu risco de entupimento. Observa-se que, quando do início de operação com os minérios do Complexo Alegria, o risco de obstrução da tubulação aumentou, mesmo se mantendo todas as especificações da polpa, conforme o projeto conceitual (distribuição granulométrica, porcentagem de sólidos, densidade, viscosidade e outros). Além disso, observa-se que, para longos tempos de estocagem da polpa nos tanques de armazenamento, ou mesmo durante o transporte da polpa, as propriedades reológicas se alteram, e, em alguns casos, mostram um alto potencial de entupimento, além de um sedimento muito compacto, dificultando a movimentação das partículas em caso de parada do mineroduto.

Os objetivos principais deste trabalho foram:

- Caracterizar os mecanismos responsáveis pela alteração do comportamento reológico da polpa de concentrado de minério de ferro quando se promove agitação no sistema por 24 horas, para alguns dos minérios da Samarco.
- Relacionar o estado de agregação e dispersão da suspensão com as propriedades reológicas, bem como com a compactação do sedimento.

4. METODOLOGIA

Para este estudo foram consideradas três amostras de minério de ferro diferentes, provenientes das minas da Samarco.

As amostras de alimentação (ROM) foram coletadas nas minas e processadas em laboratório de acordo com o fluxograma de beneficiamento adotado pela Samarco. Após a produção do concentrado final, dentro das especificações já mencionadas, ajustou-se a porcentagem de sólidos para 40%, em massa, adicionando-se a água de processo, e então, adicionou-se amido gelatinizado com soda cáustica (em dosagem variada). Após o condicionamento do amido por 10 minutos, adicionou-se o floculante Floerger 9031 (em dosagem variada), aguardando cerca de 1 hora para a sedimentação das partículas. Sifonou-se então, a água sobrenadante, ajustando-se para 69% de sólidos em massa, como uma simulação da operação de espessamento.

Foram construídas cubas de PVC com agitadores, de modo que a polpa fosse agitada, sem sofrer cisalhamento, num nível de agitação suficiente apenas para manter os sólidos em suspensão. Estudos anteriores indicaram que este tempo de agitação, de 24 horas, nessas cubas, era suficiente para avaliar as modificações nas propriedades da polpa.

Para cada minério estudado, beneficiou-se uma quantidade suficiente para preencher 5 cubas com 15 quilos de polpa (a 69% de sólidos, em peso). Durante a operação de espessamento, foram adicionados os reagentes, nas dosagens descritas abaixo. A polpa ficou sob agitação por 24 horas.

Cuba 1: 100g/t de amido e 6 g/t de floculante + hidróxido de cálcio (leite de cal) até pH= 11,7;

Cuba 2: 100g/t de amido e 6 g/t de floculante, dosagem usual no espessador de concentrados;

Cuba 3: 100g/t de amido e 12g/t de floculante;

Cuba 4: 500g/t de amido e 6g/t de floculante;

Cuba 5: 500g/t de amido e 12g/t de floculante.

Para a apresentação dos resultados, foi adotada a seguinte simbologia:

Amostra XZ: X = AA: amostra coletada antes da agitação;
 X = DA: amostra coletada após 24 h de agitação;
 Z = número da cuba de onde a amostra foi retirada (de 1 a 5).

Para as amostras do ROM, foram feitas:

- Análises químicas e granulométricas;
- Caracterização mineralógica: as análises instrumentais compreenderam difração de raios-X (DRX), microscopia óptica de luz refletida (MOLR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (MEV-EDS).

Para o concentrado remoido, os ensaios compreenderam:

- Análises químicas e granulométricas;
- Reologia da polpa: utilizou-se o viscosímetro Contraves, modelo Rheomat 15 T-FC, sistema MS-A, com cilindro concêntrico. Foram traçadas curvas reométricas, antes e durante o processo de agitação, para as cinco cubas. Foram retiradas alíquotas das cubas, após 1, 2, 3, 4, 5, 17, 20 e 24 horas de agitação, para acompanhamento da reologia do sistema e evolução do pH.
- Ensaio de ângulo repouso (PSI, 1997): após a parada do mineroduto, observa-se que as partículas sedimentam, formando um depósito no fundo da tubulação. Este comportamento pode ser visualizado na figura 1. O ensaio de ângulo de repouso simula esta sedimentação, utilizando tubos de acrílico transparente e colocados em um suporte com inclinação de 15%. A amostra foi colocada no tubo para o ensaio de ângulo de repouso, ao final da agitação por 24 h. O caso (1) é o perfil desejado: o caso (2) é indesejável. Se houver algum tipo de bloqueio para a passagem da água, a situação se torna mais perigosa, podendo resultar no entupimento da tubulação.

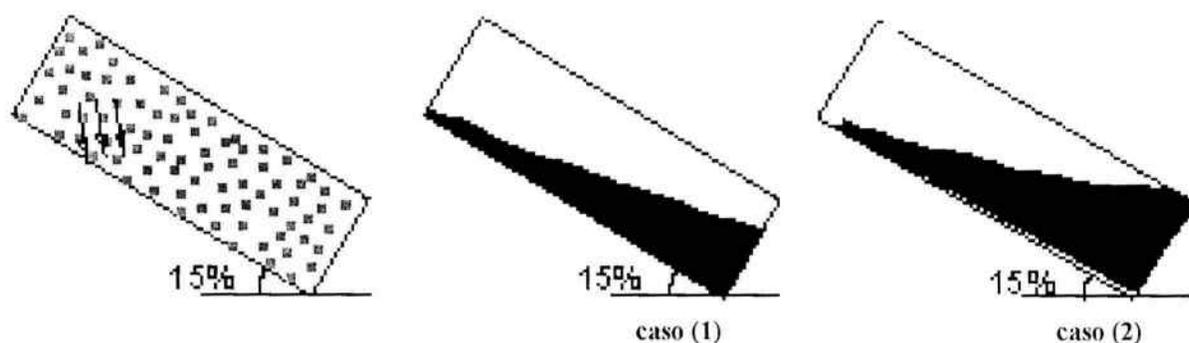


Figura 1 - Ilustração da sedimentação, durante uma parada no mineroduto.

- Ensaio de penetração (PSI, 1997): se o perfil de sedimentação for igual ao caso (2), descrito anteriormente, o sedimento formado deve ser pouco compacto, de modo que a própria onda de pressão gerada pelas bombas possa romper o bloqueio, permitindo a passagem da água, facilitando o reinício da operação. O ensaio de penetração permite avaliar a compactação do sedimento.
- Caracterização da fase aquosa: para todos os minérios estudados, em suas diferentes dosagens de reagentes, antes e depois da agitação por 24 horas, foram tomadas alíquotas de polpa. Estas alíquotas ficaram em repouso por cerca de 30 minutos, para que os sólidos sedimentassem e, então, a água sobrenadante foi sifonada e filtrada a vácuo no filtro Millipore de 0,45µm. Para o material passante no filtro, ou seja, a água, foi feita análise química. Analisou-se os elementos Fe, Si, Al, P, Ca e Mn. Para os sólidos retidos no filtro, foi feita uma análise de espectrometria de infravermelho (EIV)
- Potencial zeta: o potencial zeta foi determinado para tentar relacionar o estado de agregação/dispersão da polpa com a carga interfacial média das partículas. Calculou-se o potencial zeta, através da mobilidade eletroforética obtida pelo método ESA (eletroacústico), a 20% sólidos em peso (Ferreira et al., 2001).
- Determinação da área superficial específica: Utilizou-se o método BET, de adsorção de gás nitrogênio. Condições de desgascificação: 2 horas, a 200°C, no vácuo, no equipamento marca Quantachrome, modelo NOVA-1000.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A tabela I mostra as análises químicas do ROM e do concentrado e a tabela II mostra a área superficial específica encontrada para cada concentrado remoido.

Tabela I – Análise química do ROM e do concentrado para os diferentes minérios estudados

	% Fe		%SiO ₂		%Al ₂ O ₃		%P		%PPC		%MnO ₂	
	ROM	Conc.	ROM	Conc.	ROM	Conc.	ROM	Conc.	ROM	Conc.	ROM	Conc.
G	35,17	68,6	48,8	1,34	0,60	0,15	0,007	0,010	0,26	0,08	0,003	0,010
Al9	44,45	68,5	35,5	1,15	0,21	0,15	0,013	0,014	0,64	0,79	0,010	0,020
Al6	56,74	67,3	16,3	1,32	0,27	0,19	0,032	0,027	2,22	2,21	0,030	0,030

G = Germano; Al9 = Alegria 9; Al6 = Alegria 6

Tabela II – Área superficial específica dos concentrados remoidos

	Germano	Alegria 9	Alegria 6
Método BET (m ² /g)	0,84	1,78	3,27

Os valores apresentados pelo método BET são bastante coerentes com a caracterização mineralógica do concentrado. Para a amostra de Germano, em quase sua totalidade, encontrou-se hematita lamelar. Para a de Alegria 6, encontrou-se uma grande quantidade de martita porosa e goethita, minerais que, tradicionalmente, conferem área superficial específica maior que a hematita lamelar.

Como foram adicionadas as mesmas quantidades de reagentes (amido e floculante) para os três minérios, conclui-se que, para Alegria 6, existe uma menor quantidade de reagentes por unidade de área superficial das partículas, quando comparados com Alegria 9 e Germano. A tabela III ilustra esta relação.

Tabela III – Adição de amido por área superficial das amostras (10⁻⁴ g/m²)

	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
Germano	1,20	1,20	1,20	6,00	6,00
Alegria 9	0,56	0,56	0,56	2,80	2,80
Alegria 6	0,30	0,30	0,30	1,53	1,53

Tabela IV – Tendência geral de cada elemento químico analisado na água, após a agitação da polpa e filtragem em Millipore de 0,45µm

	Al	Ca	Fe	P	Mn	SiO ₂	Na
Germano	↓ (exceto cuba 1)	↑ (exceto cuba 1)	↑	↑	↑	↑	↑
Alegria 9	↓ (exceto cuba 1)	↑ (exceto cuba 1)	↑	↓ (exceto cuba 1)	↑	↑	↑
Alegria 6	↓	↑ (cubas 3 e 5) ↓ (cubas 1, 2 e 4)	↓ (exceto cuba 1)	↓ (exceto cuba 1)	↓	↓	↑

A tabela IV mostra a tendência de cada elemento químico analisado na água, após agitação. Observa-se que para todos os minérios estudados, o elemento sódio tende a ir para a água, após a agitação. Para as amostras de Germano e Alegria 9, ocorre um aumento do teor de Fe, Mn e SiO₂ na água, após a agitação, ocorrendo o oposto para Alegria 6. Para todos os casos, o teor de Al diminui após a agitação da polpa por 24 horas.

Segundo Araujo (1982), partículas muito finas de altas superfícies específicas adsorvem grande quantidade de reagentes e apresentam altas taxas de dissolução na água e, quando a reatividade superficial é grande, ocorre um aumento da hidratação. É o que provavelmente acontece com os minérios estudados, principalmente o de Alegria 6, onde a área superficial específica das partículas é elevada. Quando se observa a análise química da água, antes da agitação, nota-se que os teores de Al, Si e Fe mostram-se muito maiores para Alegria 6 do que para Germano e Alegria 9, comparando-se as mesmas cubas. É interessante notar que as análises químicas dos concentrados remoidos mostram praticamente os mesmos teores de SiO₂, Fe e Al₂O₃ (vide tabela I)

As tabelas V, VI e VII mostram os resultados dos ensaios reológicos. De maneira geral, a diminuição dos valores de viscosidade e tensão de escoamento com o tempo de agitação decorrem da mudança do empacotamento do flóculo formado, diminuindo o seu tamanho e volume, à medida que se promove a agitação do sistema, gerando uma menor resistência à movimentação dos flóculos dentro do fluido, resultando em menores valores de viscosidade e tensão de escoamento.

Observa-se que, para as altas dosagens de amido (cubas 4 e 5), os valores da tensão de escoamento caem abruptamente para Germano e Alegria 9, quando se compara com Alegria 6. Lembrando que a quantidade de amido/área superficial das partículas é maior em Germano e Alegria 9, do que em Alegria 6, entende-se que para as altas dosagens de amido, este reagente torna a superfície das partículas de Germano e Alegria 9, mais liofílica, favorecendo, então, a diminuição da viscosidade e tensão de escoamento, ocorrendo, assim, uma mudança mais brusca para newtoniano, favorecida pela

agitação. Relações semelhantes entre o grau de dispersão e a reologia já haviam sido mostradas por Pawlik e Laskowski (1999).

Considerando-se os dados para o tempo de agitação zero, os valores de viscosidade e tensão de escoamento praticamente não se modificaram, com a variação do flocculante.

Em relação ao amido, ao se aumentar a dosagem de 100g/t para 500g/t (ou seja, da cuba 2 para a 4 e da cuba 3 para a 5), tanto para as amostras de Germano quanto para as de Alegria 9, os valores da viscosidade e da tensão de escoamento diminuíram, o mesmo não ocorrendo para Alegria 6. Isso pode ser melhor compreendido, quando se observa a maior relação de amido por área superficial das partículas, para os minérios de Germano e de Alegria 9, comparados ao de Alegria 6, considerando-se a mesma cuba. Para Germano e Alegria 9, nas dosagens de 100g/t de amido (cubas 2 e 3), a polpa se mostrou bem flocculada com altos valores iniciais de viscosidade e tensão de escoamento. Quando se aumentou a dosagem de amido para 500g/t (cubas 4 e 5), esta foi suficiente para manter a agregação (floculação) das partículas, mas parece que houve um excesso de amido por área superficial específica das partículas. Um excesso de amido aumentou a compatibilidade das partículas com a água, tornando-as mais liofílicas, diminuindo a resistência à sua movimentação dentro do fluido e, conseqüentemente, reduzindo os valores de viscosidade e tensão de escoamento. No caso de Alegria 6, para as baixas dosagens de amido, 100g/t (cubas 2 e 3), a floculação é pequena (ou seja, os sistemas ficam mais dispersos), devido à pequena quantidade de amido disponível para uma área superficial muito grande e esta baixa floculação é responsável pelos menores valores de viscosidade e tensão de escoamento (comparando-se com Germano e Alegria 9). Quando se aumentou a dosagem de amido para 500g/t, a floculação e também os valores das propriedades reológicas aumentaram, principalmente para a tensão de escoamento.

Tabela V – Evolução da reologia e pH da polpa da amostra de Germano, com o tempo de agitação

T (h)	Cuba 1 100% + ca1			Cuba 2 100%			Cuba 3 100/12			Cuba 4 500%			Cuba 5 500/12		
	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH
0	11,3	54,8	11,64	11,1	48,7	8,80	10,3	41,8	8,63	8,2	21,8	9,32	8,5	20,8	9,32
1	7,7	22,8	11,38	7,1	23,5	8,33	6,9	22,6	8,47	5,9	3,2	9,30	6,5	3,0	9,31
2	7,0	19,6	11,60	6,6	19,6	8,84	6,4	19,3	8,68	6,8	0,0	9,36	6,6	0,9	9,31
3	7,0	16,9	11,64	6,1	17,9	8,66	5,9	17,3	8,36	6,5	0,0	9,42	6,4	0,4	9,44
4	6,9	15,6	11,60	6,1	15,5	8,66	6,0	15,4	8,55	6,5	0,0	9,42	6,5	0,0	9,44
5	6,9	13,5	11,38	6,1	14,4	8,63	5,8	14,7	8,30	6,5	0,0	9,24	6,6	0,0	9,38
17	7,0	11,0	11,27	5,9	9,4	8,30	5,8	9,4	8,36	6,8	0,0	9,02	7,1	0,0	9,10
20	7,0	10,8	11,08	6,0	8,6	8,34	5,6	8,6	8,19	6,7	0,0	8,90	7,1	0,0	9,00
24	7,1	10,1	11,04	6,2	8,1	8,46	6,2	8,0	8,36	6,6	0,0	8,88	6,9	0,0	8,96

Tabela VI – Evolução da reologia e pH da polpa da amostra de Alegria 9, com o tempo de agitação

T (h)	Cuba 1 100% + ca1			Cuba 2 100%			Cuba 3 100/12			Cuba 4 500%			Cuba 5 500/12		
	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH
0	10,2	19,3	11,80	9,9	23,8	9,87	9,4	21,4	9,76	8,5	16,3	10,28	8,7	15,6	10,3
1	6,3	10,5	11,71	6,1	10,0	9,80	5,2	11,6	9,71	6,2	2,9	10,19	5,6	4,8	10,2
2	5,5	9,7	11,65	5,8	5,9	9,66	5,4	7,1	9,63	7,0	0,0	10,11	6,4	1,1	10,1
3	6,3	7,5	11,68	6,0	3,9	9,68	6,5	2,8	9,63	6,9	0,0	10,12	6,7	1,3	10,1
4	6,4	7,2	11,66	6,8	0,9	9,73	6,7	1,1	9,64	7,0	0,0	10,05	6,8	0,5	9,99
5	6,2	6,6	11,38	6,8	0,0	9,60	6,8	0,0	9,55	6,9	0,0	10,06	7,1	0,0	10,1
17	6,7	4,8	11,35	6,6	0,0	9,46	6,3	0,0	9,43	6,1	0,0	9,71	6,5	0,0	9,6
20	7,0	4,6	11,42	6,5	0,0	9,46	6,5	0,0	9,42	6,5	0,0	9,72	6,5	0,0	9,62
24	7,2	4,6	11,25	6,6	0,0	9,37	6,5	0,0	9,38	6,4	0,0	9,65	6,7	0,0	9,60

Tabela VII – Evolução da reologia e pH da polpa da amostra de Alegria 6, com o tempo de agitação

T (h)	Cuba 1 100/6 + cal			Cuba 2 100/6			Cuba 3 100/12			Cuba 4 500/6			Cuba 5 500/12		
	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH	V*	YS*	pH
0	10,2	19,3	11,80	9,9	23,8	9,87	9,4	21,4	9,76	8,5	16,3	10,28	8,7	15,6	10,3
1	6,3	10,5	11,71	6,1	10,0	9,80	5,2	11,6	9,71	6,2	2,9	10,19	5,6	4,8	10,2
2	5,5	9,7	11,65	5,8	5,9	9,66	5,4	7,1	9,61	7,0	0,0	10,11	6,4	1,1	10,1
3	6,3	7,5	11,68	6,0	3,9	9,68	6,5	2,8	9,62	6,9	0,0	10,12	6,7	1,3	10,1
4	6,4	7,2	11,66	6,8	0,9	9,73	6,7	1,1	9,64	7,0	0,0	10,05	6,8	0,5	9,99
5	6,2	6,6	11,58	6,8	0,0	9,60	6,8	0,0	9,55	6,9	0,0	10,06	7,1	0,0	10,1
17	6,7	4,8	11,35	6,6	0,0	9,46	6,3	0,0	9,43	6,1	0,0	9,71	6,5	0,0	9,6
20	7,0	4,6	11,42	6,5	0,0	9,46	6,5	0,0	9,42	6,5	0,0	9,72	6,5	0,0	9,62
24	7,2	4,6	11,25	6,6	0,0	9,37	6,5	0,0	9,38	6,4	0,0	9,65	6,7	0,0	9,60

(V*= viscosidade em cP, 30°C); (YS*= tensão de escoamento, em dina/cm²)

Tabela VIII – Potencial zeta (mV), determinados pelo método ESA, antes e depois da agitação da polpa

	Cuba 1 (100/6 + cal)		Cuba 2 (100/6)		Cuba 3 (100/12)		Cuba 4 (500/6)		Cuba 5 (500/12)	
	AA1	DA1	AA2	DA2	AA3	DA3	AA4	DA4	AA5	DA5
Germano	-1	0	-19	-25	-15	-27	-19	-33	-20	-20
Alegria 9	-2	0	-15	-22	-18	-25	-11	-17	-8	-33
Alegria 6	+6	-24	-63	-150	-67	-163	-38	-88	-11	-107

O objetivo da determinação do potencial zeta, neste trabalho, foi obter uma medição comparativa, válida para todas as amostras analisadas (tabela VIII). Os potenciais zeta de todas as amostras (exceto cuba 1) se mostraram negativos, tanto antes quanto após a agitação. Para todas as amostras que continham cal (cuba 1), o potencial zeta se mostrou na faixa de ligeiramente positivo a levemente negativo, confirmando o estado de agregação das partículas. Já que as partículas do minério tinham anteriormente as suas cargas negativas, na faixa de pH básico e os valores do potencial zeta, após a adição dos reagentes, se tornaram próximos a zero, o mecanismo de agregação que ocorreu foi a coagulação. Pelo diagrama de estabilidade das espécies aquosas do cálcio (Outokumpu HSC Chemistry, 1999), para diferentes valores de pH, observa-se que o hidróxido-complexo de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})^+$, e também o Ca^{+2} contribuíram para a coagulação. A adsorção de espécies de cálcio na interface durante a agitação também é confirmada pela diminuição da quantidade de cálcio na análise química da água filtrada, após a agitação por 24 horas.

O alumínio foi uma das espécies que se adsorveram na interface, dados confirmados pela análise química da água filtrada e pela EIV (Sampaio, 2002) dos sólidos retidos no filtro. Tomando-se como referência o diagrama de estabilidade das espécies aquosas do alumínio (Outokumpu HSC Chemistry, 1999), observa-se que a espécie estável do alumínio é a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ para a faixa de pH de trabalho. Esta espécie aniônica contribuiu para o aumento da carga negativa na interface, aumentando a estabilização eletrostática, gerando valores de potencial zeta bastante negativos, para todos os minérios, principalmente em Alegria 6, além de levar consigo as hidroxilas da água para a interface, diminuindo o valor do pH da solução. Para Alegria 6, além do alumínio, os elementos ferro, silício e manganês foram para a interface, após a agitação, pois as suas concentrações diminuíram (tabela IV).

A maior estabilidade (dispersão) de Alegria 6 pode ser justificada pela solvatação e adsorção, na interface, de outras espécies negativamente carregadas (além do já citado $\text{Al}(\text{OH})_4^-$), formadas em pH alcalino: hidróxido-complexos de ferro e manganês e a sílica gel, que é um polímero fortemente aniônico e hidrofílico, nesta faixa de pH. Todas estas espécies estariam contribuindo para o potencial zeta se tornar mais negativo em Alegria 6.

A amostra para o ensaio de ângulo de repouso foi tomada após a agitação da polpa por 24 horas. Tanto para o minério de Germano, quanto para Alegria 9, não houve formação de entupimento, nem compactação do sedimento (teste de penetração). O concentrado de Alegria 6 mostrou a formação de um bloqueio no tubo, indicando um alto potencial de entupimento do mineroduto, principalmente porque o sedimento se mostrou muito compacto, extrapolando a faixa de segurança para o reinício do bombeamento. Para todos os minérios, as amostras com cal (cuba 1) apresentaram uma água limpa, confirmando visualmente o excelente estado de agregação, mesmo depois da agitação.

6. CONCLUSÕES

1- As polpas de minérios de ferro estudadas mostraram um comportamento típico do fluido plástico de Bingham e revelaram mudanças, após tempos de agitação de várias horas: os valores de viscosidade, tensão de escoamento e pH, diminuíram com o tempo de agitação, para todos os minérios estudados (Germano, Alegria 9 e Alegria 6) e todos os reagentes (cal, amido e floculante).

2- Sistemas agregados (amostras com cal) mostraram um comportamento do tipo plástico de Bingham, com valores razoáveis de tensão de escoamento e, mesmo após a agitação, suas propriedades não se alteraram significativamente. Neste caso, o valor do potencial zeta se manteve próximo a zero. Para os sistemas dispersos (onde se adicionou amido e floculante), o fluido se mostrou newtoniano, após a agitação. Para os minérios de Germano e Alegria 9, possivelmente, ocorreu estabilização estérica, devido à grande quantidade de amido por área superficial das partículas, com contribuição moderada de repulsão eletrostática (o potencial zeta se mostrou negativo). No caso de Alegria 6, ocorreu estabilização eletrostática, devido à solvatação e à adsorção dos íons $Al(OH)_4^-$ na interface e também a sílica gel carregada negativamente e espécies aniônicas de Mn e Fe contribuíram. O valor do potencial zeta, para Alegria 6, foi altamente negativo, principalmente após agitação da polpa, indicando notável repulsão eletrostática.

3- A relação gramas do reagente amido por área superficial das partículas é fundamental para se entender a mudança brusca de fluido plástico de Bingham para newtoniano, com a agitação, e a compactação do sedimento. Duas situações são discutidas:

- quando esta relação foi muito grande, a mudança de comportamento do fluido para newtoniano (que é o caso dos concentrados de Germano e de Alegria 9), foi rápida, pois o amido aumentou a compatibilidade das partículas com a água, tornando-as mais liofílicas, sendo então menor a resistência à sua movimentação dentro do fluido, resultando em menor viscosidade e tensão de escoamento. Neste caso, o sedimento formado não se compactou, devido à retenção de água pelas moléculas do amido, adsorvidas nos minerais de ferro.
- quando existiu uma pequena relação amido por área superficial das partículas, a quantidade de reagente não foi suficiente para promover a floculação das partículas, o que resultou em baixos valores de viscosidade e tensão de escoamento. A retenção da água entre os sólidos foi também desfavorecida pela baixa quantidade de amido, o que promoveu a compactação do sedimento, devido à maior aproximação entre as partículas.

4- A dosagem de amido não foi o único fator determinante na compactação do sedimento. Outros fatores, como formato das partículas, porosidade e rugosidade superficial, foram também importantes. As placas das hematitas lamelares (de Germano) tenderiam a empacotar menos que as goethitas e martitas remoidas (de Alegria 6), pois as morfologias fibrosa e de lâminas finas destes minerais tenderiam a gerar camadas mais compactas.

5- A dosagem de amido deveria ser baseada na área superficial específica das partículas, apesar das dificuldades práticas de se fazer isto em escala industrial. A grande variedade de minérios explorados pela Samarco, com características peculiares na morfologia e na trama de seus minerais, torna o problema ainda mais complexo. O monitoramento das mudanças no valor da tensão de escoamento fornece informações importantes sobre a eficiência relativa dos reagentes. Adicionar cal, na faixa de pH 10,8 a 11,2, é uma excelente alternativa para manter a polpa coagulada, preservando as suas propriedades reológicas, evitando a formação de sedimentos compactos em caso de parada do mineroduto, não havendo, então, riscos de entupimento da tubulação.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seu agradecimento à Samarco Mineração S.A. pelo fornecimento das amostras, pelos vários ensaios e análises realizados e pela permissão para publicação. P.R.G. Brandão também agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Araujo, A.C. **Influência de íons alumínio na flotação catiônica de quartzo e hematita. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 121p., 1982.**
- Ferreira, E.E, Brandão, P.R.G. e Peres, E.C. Zeta potential measurements using the electroacoustic method for quartz and hematite. *Anais do VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, Vol.1, Rio de Janeiro, p.194-198, 2001.
- Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Version 4.0, 1999.

- Pawlik, M. and Laskowski, J.S. Evaluation of flocculants and dispersants through rheological tests. Canadian Inst. Mining, Metal, & Petrol. – CIM, Montreal, p.541-555, 1999.
- PSI – Pipeline Systems Inc. Publicação interna n. 60-G-M-06. Revisão 0, Walnut Creek, p.29-31, 1997.
- Sampaio, D.A. Estudo das propriedades de concentrados de minérios de ferro da Samarco Mineração S.A. e sua influência no potencial de entupimento do mineroduto. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 158p., 2002.