

# AVALIAÇÃO DE REAGENTES ALTERNATIVOS PARA A CAL NO TRANSPORTE DE POLPA DE MINÉRIO DE FERRO VIA MINERODUTO

Ana Cristina Calil Ramos Bragança<sup>1</sup>  
Paulo Roberto Gomes Brandão<sup>2</sup>

## Resumo

Duas grandes preocupações relacionadas a sistemas de bombeamento de polpa de longa distância são a obstrução e a compactação do sedimento. Estes problemas são evitados no Mineroduto Samarco através da adição de cal. Entretanto, a presença dos íons cálcio no processo representa perda de produção; logo, foram testados alguns reagentes alternativos. Foram avaliados dois coagulantes orgânicos e dois floculantes nas dosagens de 5 ppm, 100 ppm e 300 ppm, por meio de testes de reologia, sedimentação, penetração e ângulo de repouso, antes e após 24 horas de agitação. Verificou-se que, quando dosados a 300 ppm, os coagulantes afetam as propriedades da polpa, assim como a cal, podendo substituí-la. Dosagens mais baixas não provocam coagulação ou não mantêm a polpa coagulada com a agitação, logo, são insuficientes. As mudanças provocadas pelos floculantes nas características da polpa não são satisfatórias, pois não minimizam a alta probabilidade de obstrução. Conclui-se que é necessária a alteração do estado de agregação pelo mecanismo de coagulação da polpa de minério de ferro a fim de se operar o sistema de maneira eficiente e com segurança.

**Palavras-chave:** Agregação; Dispersão; Mineroduto; Cal.

## EVALUATION OF ALTERNATIVE REAGENTS TO LIME FOR THE TRANSPORT OF IRON ORE SLURRY BY PIPELINE

### Abstract

Two great concerns related to long distance slurry pumping systems are plug formation and sediment compaction. These problems are avoided in the Samarco Pipeline by adding lime. However, the presence of calcium ions in the process represents production losses, so alternative reagents were tested. Two organic coagulants and two flocculants were evaluated at dosages of 5, 100 and 300 ppm by performing rheology, settling, penetration and angle of repose tests, before and after 24 hours under agitation. It was verified that a dosage of 300 ppm of the organic coagulants affected the slurry properties likewise lime, so that they can replace it under this condition. Lower dosages do not result in coagulation or do not maintain the slurry coagulated with agitation, therefore they are considered insufficient. The changes generated by the flocculants in the slurry characteristics are not satisfactory since they do not minimize the high probability of plug formation. It is concluded that the aggregation state of the iron ore slurry must be changed by the coagulation mechanism in order to operate the system efficiently and safely.

**Key words:** Aggregation; Dispersion; Pipeline; Lime.

## I INTRODUÇÃO

Os problemas mais sérios evitados em um sistema de bombeamento de polpa de longa distância após as paradas são a obstrução e a compactação do material sedimentado. A fim de se evitar uma condição desfavorável para reinício de operação, adiciona-se cal à polpa de

minério de ferro transportada pelo mineroduto. A adição desse reagente permite a alteração de suas características de bombeamento: evita o deslizamento do material nos trechos inclinados deixando uma camada fina de água sobre o minério sedimentado, que permite a repolpagem, e deixa o sedimento pouco compacto mesmo após um longo período de repouso. Por outro lado, a presença de

<sup>1</sup> Engenheira Química, Mestre, Chefe do Departamento de Operação do Mineroduto na Samarco Mineração S.A., Mina do Germano s/n., CP 22, Cep 35420-000, Mariana, MG, Brasil. E-mail: anac@samarco.com

<sup>2</sup> Ph.D., Professor Emérito, Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Prédio Escola de Engenharia, Bloco II, Sala 3136, Av. Antônio Carlos, Campus Pampulha, CP 6627, Cep 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: pbrandao@demin.ufmg.br

íons cálcio no sistema causa incrustação em equipamentos importantes, como tanques de armazenamento de polpa e tubulações de água de processo, e degrada os tecidos dos filtros no processo subsequente.

Este estudo apresenta uma avaliação de reagentes alternativos que foram selecionados com base nos mecanismos de agregação. Foram testados dois coagulantes orgânicos e dois floculantes naturais: os sais quaternários de amônio poli-cloretodialildimetilamônio (PoliDADMAC) e epicloridridina-dimetilamina (Epi/DMA), amido de mandioca e carboximetilcelulose (CMC), respectivamente.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma alternativa para a cal como reagente de transporte em minerodutos de minério de ferro. A fim de se atingir este objetivo foi necessário identificar o mecanismo responsável por provocar o efeito desejado.

## 1.1 Agregação e Dispersão

A agregação de partículas dispersas em um meio pode ocorrer por coagulação – compressão da dupla camada, neutralização de carga ou mancha eletrostática – ou por floculação. A coagulação por compressão da dupla camada não é prática uma vez que demanda uma quantidade muito grande de sais. Esta se torna eficiente quando contra-íons fortemente carregados são adicionados de modo a diminuir a barreira energética pela redução do potencial da superfície.<sup>(1)</sup> A floculação envolve a adsorção de um polímero de alto peso molecular na superfície da partícula e a formação de agregados através de pontes.

A estabilização eletrostática é o mecanismo de dispersão que se baseia na repulsão iônica entre partículas que se aproximam, impedidas de se agregarem devido à barreira energética. Polímeros também podem estabilizar dispersões pelos mecanismos de estabilização estérica, eletrostérica ou depleção.<sup>(2)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de minério de ferro testada neste trabalho foi obtida do Complexo Alegria, em Minas Gerais, Brasil. O minério R.O.M. foi processado de acordo com o processo de concentração da Samarco Mineração S.A., que se baseia em flotação reversa catiônica. Foi necessário ajustar a distribuição granulométrica a fim de atender à especificação de transporte por mineroduto de 86%-90% passante em 325# (44  $\mu\text{m}$ ) e de no máximo 3,5% retido em 200# (74  $\mu\text{m}$ ). Coagulante e floculante não-iônico (poliacrilamida) foram adicionados à polpa como auxiliares de espessamento para aumento da concentração de sólidos para 70%*p*. O minério foi caracterizado em termos de composição mineralógica e química, área superficial específica, peso específico e distribuição granulométrica.

A amostra primária de polpa foi dividida em quatro alíquotas iguais, testadas separadamente com adição de quatro reagentes diferentes:

- Polidialildimetilamônio na forma líquida, massa específica 1,10 g/cm<sup>3</sup>, pH 6,5, viscosidade 1.160 mPa.s (40,0% *p/v*, 25°C); preparado em concentração 1,0% *p/v*;
- Epicloridrina-dimetilamina na forma líquida, massa específica 1,10 g/cm<sup>3</sup>, pH 5, viscosidade 975 mPa.s (40,0% *p/v*, 25°C); preparado em concentração 1,0% *p/v*;
- Amido de mandioca em forma de farinha, teor de amido de 75,3%, 99,0% passante em 1 mm, viscosidade 14 mPa.s (2,0% *p/v*); preparado em concentração 2,0% *p/v*.
- Carboximetilcelulose sódica em forma de pó, grau de substituição de 0,75, viscosidade de 800 mPa.s (1,0% *p/v*, 25°C); preparada em concentração 1,0% *p/v*.

Cada reagente foi testado em três dosagens diferentes – 5 ppm, 100 ppm e 300 ppm – e comparado com o branco e com a amostra de referência. Essa amostra foi obtida adicionando-se cal à polpa até alcançar pH de 11,6.

Foram retiradas alíquotas de todas as amostras para realização de testes de sedimentação, reologia e penetração. O restante foi submetido a 24 horas de agitação em cubas separadas. Durante as primeiras cinco horas foram realizados testes reológicos e, ao final do período de agitação, foram realizados testes de sedimentação, penetração e ângulo de repouso. Os testes são descritos a seguir.

### 2.1 Teste de Sedimentação

O teste de sedimentação foi realizado em provetas graduadas de 1.000 mL de vidro. O nível da interface água/polpa foi registrado em intervalos determinados de tempo. A partir do tratamento dos dados foi obtida a velocidade inicial de sedimentação. Após o período de 2 horas, a água sobrenadante foi classificada com relação à clarificação: ótima ( $\approx$  100 NTU), boa ( $\approx$  600 NTU), ruim ( $\approx$  1.500 NTU) e péssima ( $\approx$  400.000 NTU).

### 2.2 Reologia

Um reômetro do tipo cilindros concêntricos, Rheomat R-180, foi utilizado para medir a tensão de cisalhamento em taxas de cisalhamento pré-determinadas, iniciando-se em 600/s e reduzindo até a taxa mínima em que foi possível obter leituras precisas. A viscosidade aparente foi calculada para a menor taxa de cisalhamento.

### 2.3 Teste de Penetração

O teste de penetração foi realizado com o auxílio de um sistema de contra-peso/penetrômetro<sup>(3)</sup> e béqueres de 600 mL onde as amostras de polpa foram deixadas em repouso por 24 horas. Após este período, posicionou-se a ponta do penetrômetro na interface água/sedimento e os pesos foram adicionados no topo. O peso mínimo para que o penetrômetro tocasse o fundo do béquer em

um movimento apenas foi registrado e comparado com o valor de referência de 50 g para fornecer uma indicação de compactação. Valores inferiores indicaram um leito de partículas pouco compacto, de fácil repolpagem.

## 2.4 Teste de Ângulo de Repouso

O teste de ângulo de repouso foi realizado com o auxílio de um tubo transparente com 12.000 mm de comprimento e 63 mm de diâmetro.<sup>(3)</sup> O tubo foi girado em torno de seu centro para homogeneização da polpa e, então, posicionado em um plano com 15% de inclinação. A polpa permaneceu em repouso por 4 horas. Foi realizada uma avaliação visual para determinar a ocorrência ou não de formação de *plug* e os parâmetros *a* e *b* foram medidos, como indicado na Figura 1. O *plug* indica alta probabilidade de obstrução do mineroduto e é caracterizado por  $b \neq 0$ . A situação ideal de baixa probabilidade de obstrução corresponde a  $b = 0$ .

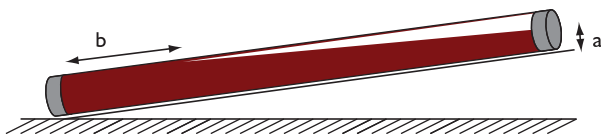


Figura 1. Representação do teste de ângulo de repouso: parâmetros *a* e *b*.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do Concentrado

A amostra de concentrado produzida em planta piloto e laboratório apresentou características semelhantes às do concentrado transportado pelo Mineroduto Samarco. A amostra de R.O.M. foi composta por 39,9% de hematita especular, 42,4% de hematita porosa, 15,2% de goetita, 2,0% de magnetita e 0,6% de quartzo. A análise química indicou 66,85% de ferro e 1,56% de sílica. A área superficial específica obtida pelos métodos de Blaine e BET foi de 1.368 cm<sup>2</sup>/g e 22.206 cm<sup>2</sup>/g, respectivamente. O peso específico do sólido foi de 4,98 g/cm<sup>3</sup>. A especificação de granulometria para o mineroduto foi atendida: 88,2% passante em 325# (45 μm) e 2,5% retido em 200# (75 μm). O diâmetro médio D50 foi de 26 μm.

### 3.2 Velocidade de Sedimentação e Clarificação da Água Sobrenadante

Os resultados do teste de sedimentação são apresentados na Tabela 1 em termos de velocidade inicial de sedimentação. A Tabela 2 mostra a classificação da água sobrenadante.

O branco apresentou um aumento na velocidade de sedimentação depois da agitação devido à cinética de adsorção do floculante utilizado na etapa de espessamento. O equilíbrio de adsorção foi atingido no início do período de agitação aumentando a eficiência de floculação. O aumento pode ser também relacionado à configuração do polímero. Em repouso, cada macromolécula pode ser encontrada no estado de menor consumo de energia, em forma de um emaranhado. Ao ser submetida à agitação, a molécula é orientada no sentido do cisalhamento, parcialmente ou mesmo completamente desemaranhada. É razoável admitir que há quebra das cadeias do polímero e que o envelhecimento da polpa causa dispersão,<sup>(4)</sup> o que resultaria em redução de velocidade de sedimentação. Entretanto, este efeito não se torna aparente, uma vez que o efeito do equilíbrio de adsorção e da configuração do polímero foi predominante.

Os resultados obtidos com adição de 5 ppm dos reagentes alternativos ficaram muito próximos dos resultados do branco. À medida que a dosagem dos reagentes foi elevada, foram observados diferentes comportamentos.

A adição dos coagulantes PoliDADMAC e Epi/DMA na dosagem de 100 ppm permitiu a coagulação das partículas de modo a acelerar a velocidade de sedimentação a 0,24 cm/s antes da agitação. A dosagem mais elevada (300 ppm) foi excessiva, o que se tornou evidente pela redução da velocidade de sedimentação. Ao fim do período de agitação, o sistema que estava inicialmente coagulado foi disperso e o sistema com excesso de carga positiva foi coagulado devido ao envelhecimento da polpa. Os resultados de clarificação da água sobrenadante confirmam esta suposição: com 100 ppm houve elevação da turbidez e com 300 ppm houve redução após a agitação.

Os resultados dos testes com adição de cal (referência) e adição de 300 ppm de PoliDADMAC e Epi/DMA não alteraram significativamente com a agitação. No entanto, a velocidade de sedimentação ficou bem inferior à do branco após a agitação. No caso da coagulação provo-

Tabela 1. Velocidade de sedimentação antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA), em cm/s

Teste	Amostra	Branco	5 ppm	100 ppm	300 ppm	Referência
PoliDADMAC	1-AA	0,19	0,18	0,24	0,17	0,18
	1-DA	0,28	0,30	0,17	0,19	0,20
Epi/DMA	2-AA	0,12	0,12	0,24	0,17	0,19
	2-DA	0,34	0,34	0,18	0,21	0,24
Amido	3-AA	0,13	0,13	0,16	0,21	0,18
	3-DA	0,44	0,40	0,45	0,44	0,25
CMC	4-AA	0,14	0,13	0,06	0,03	0,16
	4-DA	0,47	0,46	0,44	0,28	0,24

**Tabela 2.** Clarificação da água sobrenadante antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA)

Teste	Amostra	Branco	5 ppm	100 ppm	300 ppm	Referência
PoliDADMAC	1-AA	--	--	++	+	++
	1-DA	--	--	-	++	++
Epi/DMA	2-AA	--	--	++	+	++
	2-DA	--	--	-	++	++
Amido	3-AA	--	--	--	-	++
	3-DA	--	--	--	--	++
CMC	4-AA	--	--	--	--	++
	4-DA	--	--	--	--	++

-- péssima; - ruim; + boa; ++ ótima.

cada pelos seis quaternários de amônio, é razoável atribuir esse efeito à adsorção competitiva com a poliacrilamida. Os primeiros podem-se adsorver muito mais rapidamente na superfície dos sólidos devido ao menor tamanho e à força eletrostática atrativa. Além disso, a concentração dos coagulantes foi extremamente mais elevada. Sabe-se, no entanto, que coagulantes não são eficientes para elevar a velocidade de sedimentação da polpa.

A classificação da água sobrenadante confirma a coagulação dos sistemas contendo as dosagens mais elevadas de cal e dos coagulantes orgânicos: inicialmente boa ou ótima e excelente, após a agitação.

A velocidade de sedimentação aumentou com a dosagem de amido antes da agitação; depois da agitação, ela alcançou valores tão elevados quanto os alcançados para o branco. O equilíbrio de adsorção do amido atingido com a agitação e a nova configuração do polímero propiciaram as melhores condições para floculação; quebra de cadeias e envelhecimento não se tornaram aparentes.

Foi possível observar o efeito da dispersão por estabilização estérica ou por depleção nas amostras contendo CMC, uma vez que a velocidade de sedimentação tornou-se extremamente baixa com o aumento da dosagem. A viscosidade elevada da fase aquosa também deve ter influenciado os resultados. Por outro lado, as cadeias longas do CMC são altamente susceptíveis à quebra ao serem submetidas a cisalhamento. O impedimento estérico é menor neste caso, o que melhora o processo de formação de pontes, aumentando a velocidade de sedimentação. Ainda assim, a amostra que recebeu a maior dosagem de CMC apresentou velocidade de sedimentação inferior à do branco.

### 3.3 Comportamento Reológico

A viscosidade aparente foi calculada na taxa de cisalhamento de 350/s, 30°C, a fim de se compararem os resultados dos testes de reologia. Esta foi a menor taxa obtida utilizando-se o Rheomat RI80 e representou a menor possibilidade de regime turbulento. A Tabela 3 apresenta os resultados antes de agitar e depois de 3 horas de agitação (DA). Após um período maior de cisalhamento, a viscosidade das amostras diminuiu de tal modo que tornou impossível a realização dos testes de reologia sem erro significativo.

O fenômeno de tixotropia foi observado para todas as amostras, pois a viscosidade aparente diminuiu com o tempo. O asterisco representa as situações de redução marcante de viscosidade antes de 3 horas de agitação. Os resultados do branco mostram o efeito do envelhecimento da polpa bem como da mudança de configuração da poliacrilamida e da cinética de adsorção, como mencionado anteriormente. Ao ser adicionado à polpa, a concentração do adsorvato alcança o nível máximo na fase aquosa, mas decresce gradativamente com o tempo até que o equilíbrio seja alcançado. À medida que o floculante é transferido para a superfície do sólido, espera-se uma redução da resistência ao escoamento. Não se observou diferença significativa com a adição de 5 ppm dos reagentes testados.

O comportamento reológico das amostras coaguladas com cal, 100 ppm e 300 ppm dos coagulantes orgânicos alterou-se com a agitação devido ao envelhecimento da polpa. Em dosagens mais elevadas dos

**Tabela 3.** Viscosidade aparente antes de agitar (AA) e depois de 3 horas de agitação (DA), em mPa.s

Teste	Amostra	Branco	5 ppm	100 ppm	300 ppm	Referência
PoliDADMAC	1-AA	16,6	16,5	18,0	13,8	15,3
	1-DA	*	11,3	12,4	12,8	13,9
Epi/DMA	2-AA	11,6	12,0	14,4	13,4	15,1
	2-DA	*	*	11,6	12,3	13,0
Amido	3-AA	14,7	14,1	15,5	17,7	15,5
	3-DA	*	*	*	*	11,9
CMC	4-AA	13,6	14,1	18,7	29,0	16,3
	4-DA	*	*	*	16,5	13,6

**Tabela 4.** Valores de a e b medidos no teste de ângulo de repouso, em cm

Teste	Amostra	Branco	5 ppm	100 ppm	300 ppm	Referência
PoliDADMAC	a	1,4	1,5	1,5	2,0	2,1
	b	32	28	22	0	0
Epi/DMA	a	1,3	1,5	1,6	1,4	1,8
	b	34	39	16	0	0
Amido	a	1,2	1,3	1,1	1,7	1,7
	b	37	39	26	43	0
CMC	a	1,2	1,3	1,1	0,8	2,1
	b	34	37	40	40	0

reagentes, pode-se admitir que a concentração na fase aquosa da poliacrilamida adicionada anteriormente na etapa de espessamento ficou maior devido à adsorção preferencial dos coagulantes, mantendo também a viscosidade mais elevada.

A viscosidade aparente das amostras contendo amido aumentou com o aumento da dosagem, como esperado. Entretanto, a agitação permitiu a transferência do reagente para a superfície do sólido e o desemaranhamento de suas cadeias, resultando em diminuição da resistência ao escoamento. Os resultados dos testes com CMC foram semelhantes aos resultados dos testes com amido, embora a viscosidade inicial tenha ficado bem mais elevada com adição de 100 e 300 ppm do primeiro. Isto era esperado, pois as cadeias do CMC são significativamente mais longas do que as do amido. Para ambos os reagentes, a viscosidade diminuiu com a agitação devido à quebra das cadeias.

Os resultados dos testes de reologia foram coerentes com os resultados dos testes de sedimentação.

### 3.4 Compactação do Sedimento

Com exceção da amostra com 300 ppm de CMC, todos os resultados dos testes de penetração foram aceitáveis, ou seja, entre 20 g e 60 g. A compactação excedeu o valor de referência de 50 g em alguns casos, mas seria razoável tolerar um desvio de 10 g considerando

a imprecisão da metodologia. Deve-se mencionar que a compactação manteve-se baixa ou sofreu redução considerável após o período de agitação, exceto para a maior dosagem de CMC.

### 3.5 Probabilidade de Formação de Plug

Os parâmetros a e b medidos no teste de ângulo de repouso são apresentados na Tabela 4.

Geralmente, a é maior quando b = 0, mas um parâmetro é independente do outro. A maioria das amostras apresentou formação de *plug* no teste de ângulo de repouso. As únicas amostras que indicaram baixa probabilidade de obstrução do mineroduto foram a referência e as amostras com 300 ppm dos coagulantes orgânicos. Os dados de clarificação da água sobrenadante obtidos nos testes de sedimentação indicaram que estas amostras foram efetivamente coaguladas.

## 4 CONCLUSÕES

A coagulação é identificada como o mecanismo responsável por minimizar a probabilidade de formação de *plug* após uma parada do mineroduto. Assim, a cal pode ser substituída por 300 ppm de poliDADMAC ou Epi/DMA. A adição dos floculantes não provoca a mudança necessária das características da polpa, de modo que a substituição com amido ou CMC não é recomendável.

## REFERÊNCIAS

- 1 KIM, Y. H. *Coagulants and flocculants: theory and practice*. Littleton: Tall Oaks, 1995.
- 2 KITCHENER, J. A. Principles of action of polymeric flocculants. *British Polymer Journal*, v. 4, n. 3, p. 217-29, May 1972. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4980040307>
- 3 PIPELINE SYSTEMS INC. *Laboratory tests procedures (60-G-M-06)*. Concord, 1997.
- 4 SAMPAIO, D. A. *Estudo das propriedades de concentrados de minério de ferro da Samarco Mineração S. A. e sua influência no potencial de entupimento do mineroduto*. 2002. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

Recebido: 3/12/2008

Aceito: 4/03/2011