

REVISÃO DOS MECANISMOS DE AGREGAÇÃO DE PARTÍCULAS APLICADOS À DISPOSIÇÃO FINAL DE REJEITOS

M.V. Ribeiro¹, S.D.F. Rocha², G.E.S. Valadão³

¹Mestrando do Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, Belo Horizonte/MG, 31270-901.
E-mail: vinquim@yahoo.com.br

^{2,3}Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, Belo Horizonte/MG, 31270-901.
E-mail: sdrocha@demin.ufmg.br, gvaladao@demin.ufmg.br

RESUMO

A separação sólido-líquido é uma etapa essencial no processamento mineral, seja em termos da adequação das concentrações de sólido nas polpas para as diversas operações de classificação e concentração de minérios, quanto para o adensamento das polpas de rejeitos visando à disposição final. Comumente esta etapa requer a agregação dos sólidos coloidais, visando um adensamento eficaz para diminuição da turbidez da água, que em geral é reutilizada no processo. O melhor entendimento dos mecanismos envolvidos de agregação (coagulação e floculação) é condição essencial para a otimização dos processos de disposição final de rejeitos, por exemplo, em materiais adensados como as pastas minerais. A prática atual de disposição de rejeitos do processamento mineral ainda se baseia na disposição na forma subaquática em bacias criadas por barragens localizadas em vales naturais, o que se constitui num passivo ambiental importante da mineração. Por outro lado, a disposição de rejeitos em superfície na forma de pastas vem sendo considerada cada vez mais como alternativa à disposição sob a forma subaquática. Dentre as vantagens da tecnologia de produção de pastas minerais destacam-se a maior recuperação de água no processo, redução da área para disposição, custos e impactos ambientais. O uso de reagentes agregantes (floculantes e coagulantes) melhora o desempenho das operações de espessamento e filtragem; além da produção/transporte das pastas minerais que na atualidade vem sendo utilizadas em preenchimento de cavidades subterrâneas (*backfill*). O objetivo deste trabalho é apresentar uma breve revisão da literatura sobre os reagentes, mecanismos de agregação e as tecnologias disponíveis para disposição dos rejeitos do processamento mineral, principalmente no contexto de formação de pastas minerais.

PALAVRAS-CHAVE: agregação, floculação, rejeitos, disposição final

1-INTRODUÇÃO

A indústria mineral possui vários desafios para a continuidade de suas atividades em virtude das exigências ambientais da atualidade. Não há dúvida que a mineração trouxe várias riquezas, mas que se trata de uma atividade de expressivo impacto ambiental. Segundo VALADÃO (2009), as operações de separação sólido/líquido são importantes para a recuperação/recirculação de água; preparação de polpas com porcentagem de sólidos adequada a etapas subsequentes como desaguamento final de concentrados e preparo de rejeitos para o descarte. Sistemas de contenção e disposição subaquática são as formas mais utilizadas atualmente nas barragens de rejeito, usualmente localizadas nas proximidades da usina visando à sedimentação dos sólidos, fator importante na prevenção de danos ambientais.

A floculação é a agregação obtida por intermédio de polímeros orgânicos que, geralmente, possuem elevado peso molecular (da ordem de 10^7 daltons), realizando ligações entre partículas, servindo como pontes e originando agregados denominados flocos. Já a coagulação é realizada através de sais inorgânicos que atuam sobre a carga de superfície das partículas, comprimindo a dupla camada elétrica, reduzindo desta forma a repulsão entre as partículas e, conseqüentemente, provocando a agregação das partículas.

A disposição de rejeitos na forma convencional subaquática apresenta vários riscos físicos ao meio ambiente, podendo ocorrer significativas perdas econômicas e sociais, no caso de rompimento das barragens. A tecnologia de pastas minerais permite o descarte em superfícies planas e inclinadas, na qual a alta densidade de sólidos reduz consideravelmente o tamanho da área de descarte. Neste contexto, entender os mecanismos de agregação é condição essencial para otimização dos processos visando o alcance de um desempenho ambiental adequado em suas atividades.

2-REAGENTES DE AGREGAÇÃO DE POLPAS MINERAIS

Na floculação utilizam-se reagentes poliméricos de origem sintética (poliacrilamidas) ou natural (amido, celulose e gomas naturais), que são formados por um grande número de monômeros que se repetem ao longo da cadeia, podendo ter a mesma composição ou diferenciar-se entre si (ARAUJO *et. al.*, 2005, PEARSE, 2005; SHARMA *et. al.*, 2006). Estes polímeros são classificados, de acordo com o tipo de carga que prevalece em sua estrutura química em: não-iônicos, catiônicos, aniônicos e anfotéricos. Além da atuação como floclulantes no processamento mineral, estes polímeros possuem outras aplicações como dispersantes e depressores.

Os coagulantes, em geral são reagentes inorgânicos, na forma de sais de alumínio como $Al_2(SO_4)_3$, e de ferro como $FeCl_3$. Atuam sobre a carga de superfície das partículas, comprimindo a dupla camada elétrica, reduzindo desta forma a repulsão eletrostática entre as partículas e, conseqüentemente, permitindo a agregação das partículas. Estes também podem atuar via adsorção específica como contra-íons, diminuindo o valor do potencial na camada de Stern, o que conduz a também à agregação. (ARAUJO *et. al.*, 2005, PEARSE, 2005; SHARMA *et. al.*, 2006)

3-MECANISMOS DE FLOCULAÇÃO

A floculação corresponde a uma agregação de partículas em suspensão com polímeros através de mecanismos de pontes ou reversão de carga (SHARMA *et. al.*, 2006). A floculação por pontes é observada em sistemas com polímeros de elevado peso molecular não-iônico ou com carga elétrica de mesmo sinal da superfície mineral. Nesses sistemas apenas uma parte da molécula interage diretamente com o sólido (figura 1). O restante da cadeia polimérica estende-se em forma de “alças” e “caudas” a partir da superfície, de modo a possibilitar o contato e adsorção em outras partículas, dando origem à formação de agregados, que por sua vez, tendem a unir-se em agregados maiores que podem conter centenas ou milhares de partículas individuais. (BALTAR, 2004)

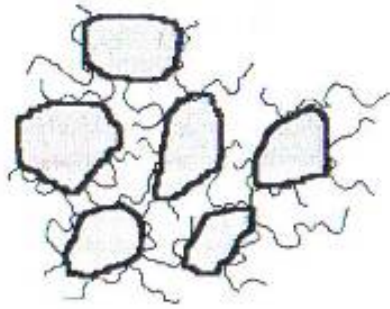


Figura 1: Mecanismo da formação de flocos por meio de pontes com a molécula do polímero (BALTAR, 2004)

A desestabilização por pontes ocorre quando segmentos de cadeias de polímeros adsorvem em mais de uma partícula, unindo-as. Quando uma molécula do polímero entra em contato com uma partícula coloidal, alguns dos grupos reativos nos polímeros são adsorvidos na superfície da partícula, deixando outras porções da molécula estendidas dentro da solução formando caudas como se apresenta na figura 2. Os polímeros serão adsorvidos na superfície em uma série de “laços” (segmentos estendidos na solução) e “caudas” (segmentos adsorvidos na superfície).

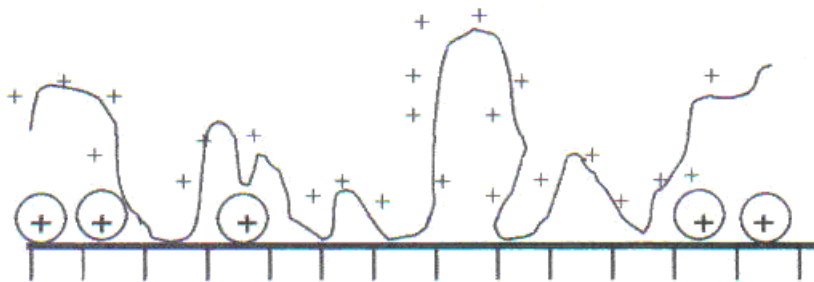


Figura 2: Adsorção de polímero e formação de alças disponíveis para ligação (SHARMA *et. al*, 2006)

Segundo BALTAR (2004), a floculação por pontes produz flocos com estrutura aberta, onde as partículas não se tocam. As ligações entre partículas ocorrem por meio da macromolécula do floculante. A formação e o crescimento dos flocos ocorrem rapidamente. As principais características que os flocos apresentam são: tamanho grande, forma helicoidal, flexibilidade, e aprisionamento de água em seu interior, o que diminui a densidade média, mesmo assim os flocos apresentam alta velocidade de sedimentação devido ao tamanho.

Os polímeros adsorvidos devem se estender ao máximo da superfície até a partícula para unir-se a outra partícula de forma a efetivar a agregação como apresenta a figura 3(a). Se o polímero for adicionado em excesso, sendo adsorvido, pode re-estabilizar a dispersão coloidal por saturação superficial segundo mostrado na figura 3(b).

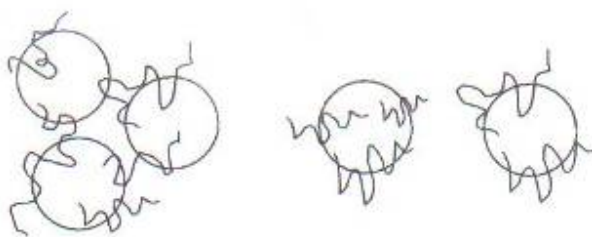


Figura 3: (a) Polímero promovendo a ligação entre partículas (agregação) e (b) re-estabilização de partículas coloidais (rompimento do floco) (SHARMA *et. al*, 2006)

O comprimento da cadeia polimérica é crucial para a floculação. Um polímero não-linear, ramificado e de alto peso molecular tem maior chance de interagir com mais de uma partícula. Uma das variáveis mais importantes no processo de floculação é o tamanho da cadeia dos polímeros. O mecanismo de ponte é favorecido quando aplicamos polímeros não-iônicos com pesos moleculares acima de 10^6 daltons ou polieletrólitos de peso molecular de baixa densidade de carga.

O segundo mecanismo é a floculação por reversão localizada de carga ocorre quando um polímero com peso molecular médio ou baixo tem carga elétrica oposta à da superfície, e assim espalha-se sobre o sólido, revertendo à carga elétrica da superfície nas regiões de adsorção. Como consequência, a superfície passa a apresentar uma distribuição heterogênea de cargas, com áreas positivas e negativas como mostra a figura 4. Quando a colisão de duas partículas ocorre entre regiões com cargas opostas, acontece a formação do floco. (BALTAR, 2004)

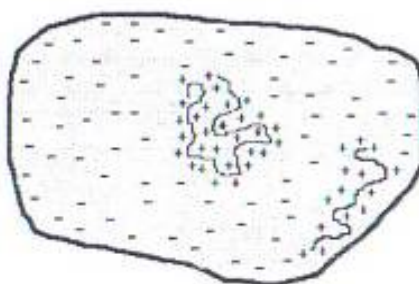


Figura 4: Adsorção de um polímero catiônico em uma superfície com excesso de carga negativa, resultando na reversão localizada de carga (BALTAR, 2004)

Já SHARMA *et. al* (2006) indicam que as áreas de adsorção de polímero podem realmente ter uma carga positiva, devido à alta densidade de carga polímero. As regiões positivas também são atraídas para regiões negativas de outras partículas, que é chamado heterocoagulação. O floco é tenaz e resistente à redispersão. Materiais poliméricos inorgânicos também podem adsorver nas superfícies e a floculação apresenta um mecanismo similar. Segundo os autores, o modelo de reversão de cargas aplica-se à floculação utilizando polímeros de baixo peso e densidade de carga elevada.

No caso de predominância do mecanismo de floculação por reversão localizada de carga, existe o contato direto partícula-partícula. Os flocos têm crescimento lento, apresentam formas esféricas e uniformidade de tamanho, sendo pequenos, compactos, rígidos, densos e permeáveis.

Naturalmente, os dois mecanismos de adsorção discutidos acima podem estar presentes em um mesmo sistema, desde que as condições básicas para a reversão localizada (polímero e partículas com cargas opostas) e formação de pontes (tamanho adequado de partícula, polímero com molécula estendida e elevado peso molecular) sejam satisfeitas. Quando se utilizam poliacrilamidas como flocculantes, a

adsorção ocorre via ligação de hidrogênio, onde as interações de van de Waals reforçam a adsorção do reagente. (HOGG, 1999)

No texto de BALTAR (2004) são citados outros mecanismos de floculação conhecidos como a floculação por rede molecular e a floculação por depleção. A floculação por rede molecular é possível com polímeros que apresentam molécula bastante ramificada, que podem aprisionar partículas dando origem ao floco. A floculação por depleção ou adsorção negativa do polímero ocorre quando a distância entre as partículas é menor do que a molécula do floculante. A molécula é ejetada da região e as partículas se agregam.

Em geral, a avaliação do processo de floculação é feita indiretamente mediante a determinação de parâmetros como a velocidade de sedimentação, turbidez do sobrenadante, compressibilidade do sedimento, resistência do floco, reologia da suspensão, entre outros parâmetros. Segundo BRANDÃO (2009) a floculação depende principalmente de fatores como distribuição homogênea e rápida do reagente, agitação e movimento browniano das partículas.

4-MECANISMOS DE COAGULAÇÃO

Quando a interação entre as partículas é puramente eletrostática, um aumento da força iônica da suspensão resulta em compressão da espessura da camada difusa e, logo, redução da repulsão entre as partículas, como mostra a figura 5. Os sais inorgânicos são normalmente eletrólitos indiferentes uma vez que o íon não adsorve na superfície da partícula, apenas aumenta a força iônica do sistema. A coagulação por este mecanismo não é prática, pois requer uma grande quantidade de sais. Entretanto, a eficiência da coagulação pode melhorar significativamente através da adição de contra-íons com carga elevada, tais como Fe^{3+} e Al^{3+} . Estes íons adsorvem na superfície das partículas carregadas negativamente e reduzem o potencial superficial, diminuindo a barreira energética entre as duas partículas (KIM, 1995).

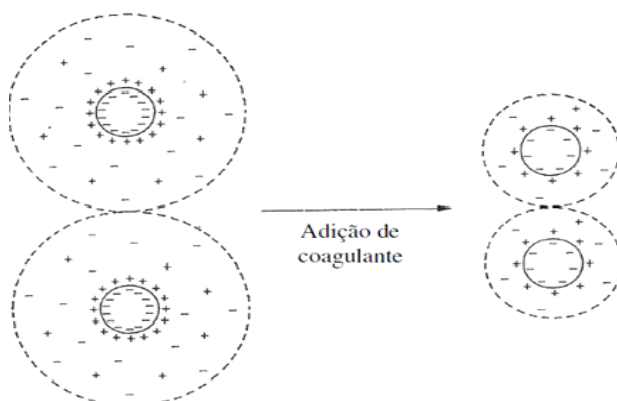


Figura 5: Compressão da dupla camada elétrica (KIM, 1995)

A regra de Schulze-Hardy afirma que a concentração de eletrólito necessária para induzir a coagulação em um sistema estabilizado de partículas carregadas é inversamente proporcional valência do contra-íon (HUNTER, 1994). A natureza do contra-íon, a carga do co-íon e a natureza e concentração do solvente exercem pouca influência no processo de coagulação. Com relação ao primeiro fator, tem-se, geralmente, que quanto maior o contra-íon, menor o raio de hidratação e, logo, o contra-íon pode se aproximar mais da superfície da partícula. Desta maneira, contra-íons maiores possuem um efeito desestabilizador maior do que contra-íons menores, pois estes possuem um maior raio de hidratação (VERRAL *et. al*, 1999).

GREGORY (1973) propôs o mecanismo de mancha eletrostática em que não há necessidade de haver correspondência de 1:1 entre as cargas opostas na superfície da partícula e no polímero adsorvido para que ocorra agregação. Se a densidade de carga no polímero adsorvido for maior que a da superfície da partícula, a distribuição não uniforme do polímero resultará em manchas de cargas negativas e positivas, como mostra a figura 6. Embora a partícula seja eletricamente neutra, as manchas carregadas de uma partícula podem atrair as manchas de carga oposta em outra partícula e assim por diante. Seria razoável

admitir que a neutralização de cargas é dominante para polímeros de baixo peso molecular e que o mecanismo de mancha eletrostática prevalece para polímeros de alto peso molecular (KIM, 1995).

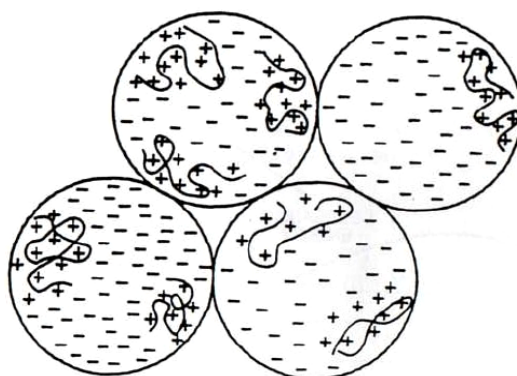


Figura 6: Mecanismo de mancha eletrostática (KIM, 1995)

5-DISPOSIÇÃO FINAL DE REJEITOS EM PASTAS MINERAIS

O volume de rejeitos da mineração de ferro no Brasil disposto de forma subaquática em barragens alcança cerca de 50-60 milhões de toneladas/ano, o que representa um grande impacto ambiental. Na região do Quadrilátero Ferrífero/MG entre minério e estéril são processados cerca de 450 milhões de toneladas em massa/ano. Nas últimas décadas, a ocorrência de graves acidentes provocados pela ruptura das barragens e a adoção de leis ambientais mais rígidas em todo o mundo tem motivado o desenvolvimento de novas tecnologias de disposição final. Dentre as novas alternativas, a pasta mineral é uma das opções atuais.

Segundo JEWELL (2002), a pasta mineral pode ser definida como um sistema coloidal, que se apresenta como um fluido homogêneo, no qual não ocorre segregação granulométrica das partículas, e que ao ser disposto suavemente sobre superfícies estáveis, não mostra drenagem significativa de água. Em países como Austrália, Canadá, Estados Unidos, África do Sul, há uma tendência para a disposição de rejeitos mais adensados (ARAUJO *et. al*, 2004).

O aspecto visual de uma pasta mineral pode ser observado na figura 7. As pastas minerais podem ser obtidas utilizando equipamentos como espessadores de pasta e filtros, permitindo o adensamento de materiais, um fator importante para operações de desaguamento e transporte de produtos processados.



Figura 7: Aspectos de uma pasta mineral de rejeitos de minério de ferro (ARAUJO *et. al*, 2004)

Esta disposição apresenta vantagens como: maior recuperação/recirculação de água, maiores ângulos de repouso, menores custos de investimento e de operação, menor impacto ambiental. Algumas propriedades de interesse de uma pasta mineral são a reologia (tensão de escoamento e viscosidade); altura de abatimento (*slump*); ângulo de repouso; propriedades mecânicas da pasta com adição de ligante (cimento ou outro material). As pastas tendo maior adensamento dos materiais proporcionam um ganho de área na disposição, como pode ser visto na figura 8.

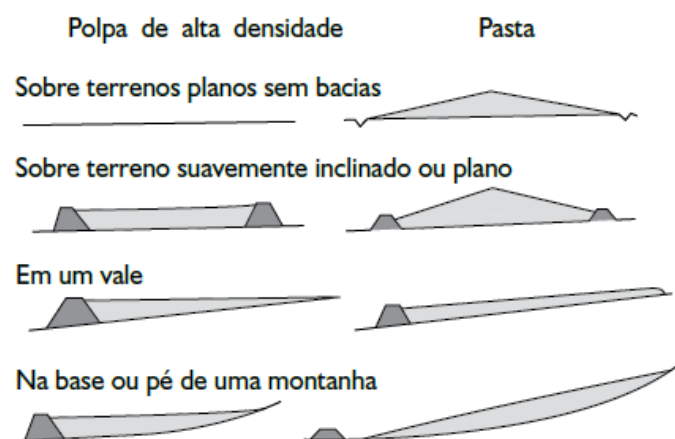


Figura 8: Ângulos possíveis de disposição de rejeitos para polpa e pastas minerais (ARAUJO *et. al.*, 2008)

Os reagentes flocculantes são normalmente utilizados na preparação das pastas minerais em espessadores. Estes equipamentos dispõem de sistemas especialmente desenvolvidos que permitem melhores condições de flocculação e em consequência maiores velocidades de sedimentação com a obtenção de underflow mais adensado e overflow mais clarificado.

6-CONCLUSÕES

A disposição final de rejeitos utilizando pastas minerais representa uma alternativa às práticas convencionais, as vantagens oferecidas são inúmeras, sendo que a maior delas é a segurança e uma redução drástica da área de disposição que pode chegar a 90%, quando comparada a disposição subaquática em barragens.

No Quadrilátero Ferrífero/MG, a tecnologia de pastas minerais tem sido utilizada no preenchimento de minas subterrâneas (*backfill*), quando a resistência da pasta é melhorada com adição de materiais de fácil obtenção como as argilas calcinadas, o que promove a mitigação dos impactos ambientais do processamento mineral.

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C. Reagents in ore flotation. *Minerals Engineering*, 18, 219–224, 2005.

ARAUJO, A.C.; VALADÃO, G.E.S.; HERNANDEZ, C.A.O. Nueva aplicación de los relaves de hierro? In: International Congress of Mining, Metallurgy and Materials, CIM, Iquique, Universidad Arturo Prat, 176-190, 2004.

ARAUJO, A.C.; VALADÃO, G.E.S.; HERNANDEZ, C.A.O. Estudos de características de algumas pastas minerais. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, 4(3), 50-55, 2008.

BALTAR, C.A.M. Flocculação. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A. e ALMEIDA, S.L.M. (eds.) Tratamento de Minérios, Rio de Janeiro: CETEM, 4º edição, 497-531, 2004.

BRANDÃO, P.R.G. Notas de aulas da disciplina de Agregação/Dispersão. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.

GREGORY, J. Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42(2), 448-456, 1973.

HOGG, R. Polymer adsorption and flocculation. In: Polymer in Mineral Processing, CIM-Canadian Institute Mining, Metallurgy e Petroleum, Montreal, 3-17, 1999.

HUNTER, R.J. Introduction to modern colloid science. 1^a Ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. 352p.

JEWELL, R. Paste & Thickened Tailings (P&TT) in the Australian Mining Industry. In: High Density & Paste Seminar, Santiago-Chile, 2002.

KIM, Y.H. Coagulants and flocculants: theory and practice, 1^a Ed. Littleton: Tall Oaks Publishing Inc., 1995. 85p.

PEARSE, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, 18, 139-149, 2005.

SHARMA, B.R., DHULDHOYA, N.C., MERCHANT, U.C. Flocculants Ecofriendly Approach. *Journal Polymer Environmental*, 14, 195-202, 2006.

VALADÃO, G.E.S. Notas de aulas da disciplina de Separação sólido/líquido. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.

VERRAL, K., WARWICK, P. e FAIRHURST, A. Application of Schulze-Hardy rule to hematite and hematite/humate colloid stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 150, 261-273, 1999.

8-AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado a Marcos Vinicius Ribeiro.