



ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE PARTÍCULAS DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO VISANDO A MELHORIA DO DESAGUAMENTO

TRAMPUS, B.C.¹, MOURA, C.P.C.², FRANÇA, S.C.A.³

¹CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil. e-mail: btrampus@cetem.gov.br

²CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil. e-mail: cmoura@cetem.gov.br

³CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil. e-mail: sfranca@cetem.gov.br

RESUMO

O desaguamento de rejeitos é visto como um grande desafio da atividade mineral rumo à maior sustentabilidade. O objetivo do trabalho foi estudar o rejeito do beneficiamento de minério de ferro com o intuito de melhorar a eficiência das operações de separação sólido-líquido, como a agregação (coagulação e floculação). Para tanto, variou-se a faixa de distribuição granulométrica do rejeito, e fez-se uso de diferentes polímeros floculantes, Mag-1011, Mag-5250 e R-10, com e sem etapas prévias de coagulação, com $Al_2(SO_4)_3$. A eficiência dos polímeros e do coagulante na separação sólido-líquido foi analisada por meio das medidas de velocidade de sedimentação e turbidez do sobrenadante. Os resultados mostram que os polímeros são eficientes na agregação e sedimentação do rejeito composto por partículas grossas, finas e ultrafinas. Contudo, ao remover as partículas grossas ($>50 \mu m$) do rejeito, a eficiência dos floculantes é reduzida, mesmo aumentando as dosagens. A etapa prévia de coagulação se mostrou importante na redução da turbidez do rejeito fino. Entretanto, o $Al_2(SO_4)_3$ compromete a ação dos floculantes, devido à variação de pH, refletindo na diminuição da velocidade de sedimentação.

PALAVRAS-CHAVE: Rejeito, Minério de ferro, Desaguamento, Coagulação, Floculação.

ABSTRACT

The tailings dewatering is a major challenge of mineral activity towards greater sustainability. The objective of this work was to study the iron ore tailings, with the purpose of promoting greater efficiency in solid-liquid separation operations, such as aggregation (coagulation and flocculation). For this, the tailings was studied with different particle size distribution, and it was used different flocculant polymers, Mag-1011, Mag-5250 e R-10, with and without previous coagulation, with $Al_2(SO_4)_3$. The polymers and coagulant efficiency in the solid-liquid separation was analyzed by measurements of settling rate and turbidity of the overflow. The results show that the polymers are efficient in the aggregation and sedimentation of the tailings composed by coarse, fine and ultrafine particles. However, removing the coarse particles ($> 50 \mu m$) from the tailings, the flocculants efficiency is reduced, even increasing the dosages. The coagulation was important in reducing the turbidity of the fine tailings. However, the $Al_2(SO_4)_3$ compromises the flocculants action due to pH variation, reducing the settling rate.

KEYWORDS: Tailings, Iron ore, Dewatering, Coagulation.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior exportador mundial de minério de ferro, correspondendo a 68% das exportações minerais e a 8,5% das exportações totais do Brasil, em 2018 (IBRAM, 2019). Em 2017, os minerais metálicos responderam por 80% da produção mineral brasileira, com expressiva participação do ferro, que representa a maior produção mineral nacional nos últimos anos (ANM, 2019). Em 2017 a produção nacional bruta foi de 585×10^6 t de minério de ferro, e a produção do beneficiado de 450×10^6 t (ANM, 2019; IBRAM, 2019).

O minério de ferro tem extrema importância na indústria mineral brasileira, apresentando impacto relevante na economia nacional. Contudo, a mineração pode gerar impactos sociais e ambientais negativos, principalmente com relação à disposição dos rejeitos, como os desastres que ocorreram nas barragens de minério de ferro em Mariana e Brumadinho, Minas Gerais em 2015 e 2019, respectivamente. Os processos de beneficiamento de minério necessitam de uma gestão ambiental cuidadosa, pois utilizam grande quantidade de água, que precisa ser reciclada, e geram elevadas quantidades de rejeitos aquosos.

As operações de desaguamento são amplamente utilizadas na indústria mineral objetivando remover a água do rejeito produzido, a fim de reutilizá-la em algumas etapas do beneficiamento, e conseqüentemente, aumentar a porcentagem de sólidos no rejeito. A tendência atual, devido aos frequentes acidentes com barragens de rejeitos, é a disposição de rejeitos espessados, principalmente os filtrados, pois devido ao volume reduzido necessitam menor área de disposição, permitem maior reuso da água no processo, e resultam em estruturas mais seguras (Davies, 2011; Tessarotto, 2015). A Vale, responsável por maior parte das exportações de minério de ferro do Brasil e do mundo, calcula investir cerca de R\$ 1,5 bilhão entre 2020 e 2023 para implementar tecnologia de disposição de rejeito a seco (*dry stacking* – rejeito filtrado) (Vale, 2019).

Para aumentar a eficiência dos processos de separação sólido-líquido e melhorar a eficácia do desaguamento, visando não somente a fase sólida, mas também a recuperação de água de processo, há necessidade de técnicas de agregação de partículas, como a coagulação e a floculação. Diversas variáveis como pH da polpa, reagentes utilizados, distribuição granulométrica e porcentagem de sólidos influenciam na agregação das partículas e formação dos flocos, e por consequência na separação sólido-líquido. O pH afeta a carga superficial das partículas sólidas, a ionização do polímero utilizado, e conseqüentemente, as forças atrativas ou repulsivas para aglomeração das partículas (Baltar, 2018; Chen, 2003). A granulometria interfere diretamente na sedimentação, pois de acordo com Equação 1, a velocidade de sedimentação (V) é função direta do diâmetro da partícula (D_p), assim a presença de partículas de granulometria fina e coloidais dificulta o processo de separação sólido-líquido (Baltar, 2018). O tipo de polímero utilizado como floculante influencia na interação polímero-partícula, e as características do polímero, na densidade dos flocos formados, maior ou menor quantidade de água intraflocular, com influência direta na sedimentação (Baltar, 2018; Chen et al., 2003; Gregory e Barany, 2011).

$$V = \frac{g D_p^2 (\rho_s - \rho_L)}{18\mu} \quad \text{Eq. (1)}$$

Sendo: ρ_L e ρ_s a massa específica do fluido e do sólido, respectivamente; μ é a viscosidade do fluido e g a aceleração da gravidade.

Nesse contexto, o objetivo do estudo foi avaliar o desaguamento de rejeito de minério de ferro por meio da avaliação do desempenho de polímeros floculantes para obter um produto com máxima sedimentação e mínima turbidez do sobrenadante, a fim de maximizar os benefícios ambientais, reuso de água industrial e disposição mais segura.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O rejeito mineral desse estudo é proveniente de uma usina de beneficiamento de minério de ferro, localizada no quadrilátero ferrífero de Minas Gerais. A amostragem foi realizada na alimentação do espessador de rejeitos da usina, antes da etapa de floculação.

A polpa do rejeito de minério de ferro foi submetida a ensaios de coagulação/floculação e sedimentação, a fim de avaliar a influência do coagulante e dos polímeros floculantes empregados para a agregação das partículas, na eficiência da separação sólido-líquido. Para tanto, utilizou-se sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, como coagulante, e polímeros floculantes, neste trabalho denominados de Mag-1011, Mag-5250 e R-10, fabricados pela Basf. Os floculantes foram preparados em solução aquosa 0,05% p/p.

1.1 Caracterização do material

A polpa do rejeito de minério de ferro foi caracterizada em termos de concentração inicial de sólidos, pH, distribuição granulométrica, densidade de carga superficial, análise mineralógica e análise química.

A análise granulométrica do rejeito mineral ocorreu em duas etapas. Realizou-se primeiramente o peneiramento a úmido, utilizando as peneiras da série Tyler de abertura: 0,210; 0,149; 0,105; 0,053; 0,037 e 0,020 mm, e o material passante em 0,020 mm foi analisado por espalhamento de luz no equipamento Mastersize 2000 – Malvern.

A polpa de rejeito foi estudada na sua granulometria original (P_0); e realizou-se um corte granulométrico em 0,053 mm, obtendo-se uma polpa de rejeito (P_c) contendo as partículas mais finas, com o intuito de avaliar a influência dessa fração granulométrica na separação sólido-líquido. As polpas do rejeito foram caracterizadas quanto à composição química, por meio de uma varredura semiquantitativa em espectrômetro por fluorescência de raios X (FRX), modelo AxiosMax, da Panalytical. Para a caracterização mineralógica foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX), em difratômetro - Bruker-AXS D5005.

A densidade de carga superficial do rejeito mineral e dos polímeros floculantes foram determinadas no equipamento Zetasizer nano series – Malvern, na faixa de pH de 2 a 12, ajustado com soluções diluídas de KOH e HCl, e em eletrólito indiferente, KCl (0,01 M).

1.2 Sedimentação descontínua

Os ensaios de sedimentação das polpas P_0 e P_c foram antecidos por etapas de coagulação/floculação, conforme estabelecido da Tabela 1.

As polpas foram coaguladas/floculadas em equipamento *jar test* (modelo Nova Ética

218-6), iniciando pela adição do coagulante à polpa em suspensão, sob agitação de 300 rpm por 2 min (número de camp, $C = 66000$), seguido da adição do floculante com duas zonas de agitação, rápida 300 rpm por 1 min ($C = 33000$) e lenta 150 rpm por 2 min ($C = 21600$).

O estudo da velocidade de sedimentação (V_{sed}) foi realizado em provetas de 1 L. Para tanto, após a etapa de coagulação/floculação no *jar test*, a polpa floculada foi transferida para proveta permitindo medições de altura da coluna de sedimento em relação ao tempo (França e Massarani, 2018). O ensaio foi realizado durante 2h, e nos tempos de 1h e 2h, três alíquotas do sobrenadante foram coletadas e analisadas em termos de pH e turbidez, em Phmetro Digimed DM-22 e turbidímetro Hach modelo 2100P, respectivamente. Ao término da etapa de floculação foram coletadas três amostras de polpa floculada (homogênea), para avaliação do grau de agregação das partículas por espalhamento de luz, no equipamento Mastersize 2000 – Malvern.

Tabela 1. Variáveis dos ensaios de coagulação/floculação.

| Polpa | Floculante | Dosagem do floculante – Dpol (g/t) | Coagulante |
|----------------|------------------|------------------------------------|--|
| P ₀ | ausente | 0 | Sem coagulante |
| | Mag 1011 | 30 | Sem coagulante |
| | Mag 5250 R-10 | | |
| P _c | ausente | 0 | Sem coagulante |
| | Mag 1011 | 30 e 60 | Sem e com coagulante |
| | Mag 5250 | | [Al ₂ (SO ₄) ₃ – 3,5 kg/t] |
| | R-10 | | |

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do material

A polpa do rejeito de minério de ferro amostrada (P₀), apresentou concentração inicial média de sólidos de 19% (p/p), e pH de 5,20. De acordo com a análise mineralógica, o rejeito estudado é composto por quartzo, hematita, gibbsita e caulinita, e sua composição química é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do rejeito de minério de ferro (P₀).

| Composto químico | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | PPC |
|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|-----|
| % (p/p) | 6,4 | 50,9 | 0,23 | 0,42 | 34,2 | 0,11 | 7,8 |

A análise granulométrica de P₀ apresenta $d(0,9) = 0,2$ mm; $d(0,5) = 0,04$ mm; $d(0,1) = 0,0017$ mm, e a Figura 1-A exibe a distribuição do tamanho de partículas da fração passante em 0,020 mm, destacando distribuição bimodal das partículas finas. O rejeito estudado é composto majoritariamente por partículas finas e ultrafinas, 66,6% < 50 μ m, e estas dificultam o processo de sedimentação natural e separação sólido-líquido na polpa (Baltar, 2018). O rejeito P_c (após o corte) apresentou concentração inicial de sólidos de 11,4% (p/p), predominância de quartzo e hematita, e teores de SiO₂ de 53,9% e Fe₂O₃ de 31%.

O gráfico apresentado na Figura 1-B exibe a análise de potencial zeta para as amostras de rejeito, P₀ e P_c, e os floculantes estudados. Com relação ao rejeito, observa-se

que as curvas de P_0 e P_c são bem similares, e em pH natural (pH 5-6) apresentam baixa densidade de carga aniônica. A base dos polímeros estudados é poliácridamida aniônica, entretanto, esses polímeros diferem em outras características como: massa molar, densidade de carga superficial, substituintes estruturais e outros.

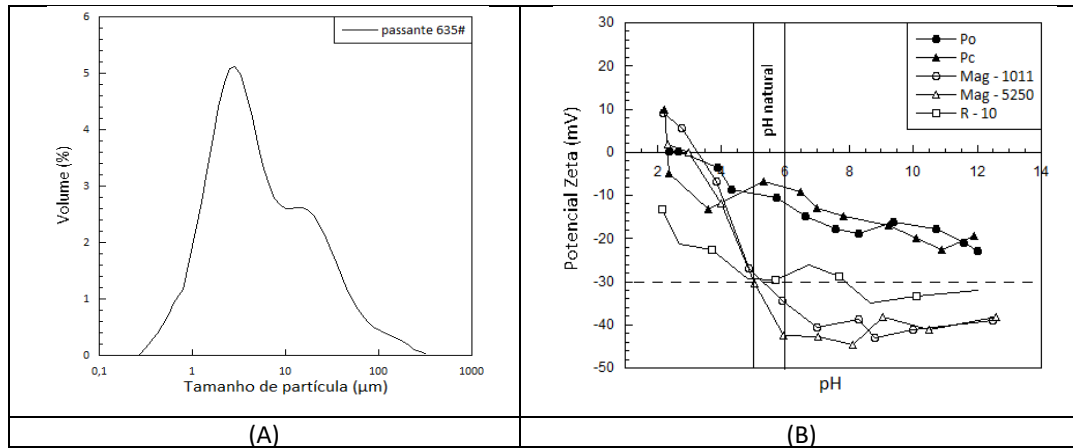


Figura 1. (A) Distribuição granulométrica da fração - 0,020 mm para P_0 ; (B) Potencial zeta dos materiais.

3.2 Sedimentação descontínua

Os valores da V_{sed} para P_0 , natural e após floculação, são apresentados na Figura 2-A. Observa-se que, em comparação à polpa sem floculante, todos os processos de floculação estudados proporcionaram o aumento da V_{sed} , alcançando até 152% de aumento. Observa-se, também, que a utilização dos floculantes resultou em até 50% de redução da turbidez do sobrenadante, destacando-se que em todos os casos a turbidez ficou abaixo de 100 NTU, atendendo à Resolução CONAMA 357/2005. Observa-se ainda que os resultados de V_{sed} e turbidez se reforçam, pois quanto maior a V_{sed} , menor a turbidez do sobrenadante, ou seja, o polímero proporcionou melhor agregação das partículas.

O mecanismo de agregação prioritário das partículas com os floculantes estudados é por formação de pontes, o qual ocorre com polímeros de alto peso molecular, e mesma carga elétrica das partículas (Baltar, 2018; Gregory e Barany, 2011).

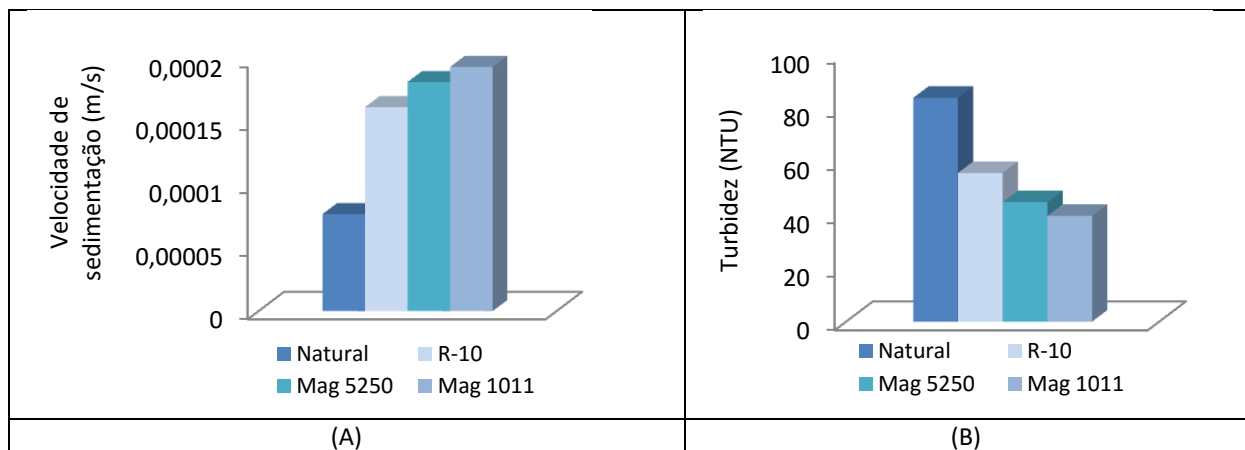


Figura 2. Resultados para P_0 com 30 g/t de diferentes polímeros floculantes. (A) velocidade de sedimentação; (B) turbidez após 2h de sedimentação.

Para o rejeito P_c ($< 50 \mu\text{m}$) observa-se, na Figura 3, que para 30 g/t do mesmo polímero, P_c tem V_{sed} de até 38% menor em comparação a P_0 . Polpas com a mesma distribuição granulométrica tendem a diminuir a V_{sed} com o aumento da concentração de sólidos, devido ao efeito de população (Santos *et al.*, 2017). Contudo, a sedimentação de partículas grossas carrega as partículas mais finas, ajudando a aumentar a V_{sed} destas e a reduzir a turbidez do sobrenadante. Como pode ser observado na Tabela 3, a turbidez do sobrenadante após sedimentação natural de P_c é extremamente superior a de P_0 , devido ao pequeno diâmetro e à repulsão das partículas (Baltar, 2018). Observa-se ainda na Tabela 3, que a floculação de P_c com 30 g/t dos polímeros reduz bruscamente a turbidez do sobrenadante, mas os valores permanecem superiores a 100 NTU. Ao dobrar a dosagem de floculante, 60 g/t, observa-se na Figura 3 o aumento da V_{sed} , em comparação a P_c floculada com 30 g/t; porém, nota-se na Tabela 3 o aumento da turbidez do sobrenadante com o aumento da dosagem de polímero, ou seja, a elevada densidade de carga aniônica promove o aumento da repulsão eletrostática entre as partículas finas, prejudicando a clarificação do sobrenadante (Baltar, 2018).

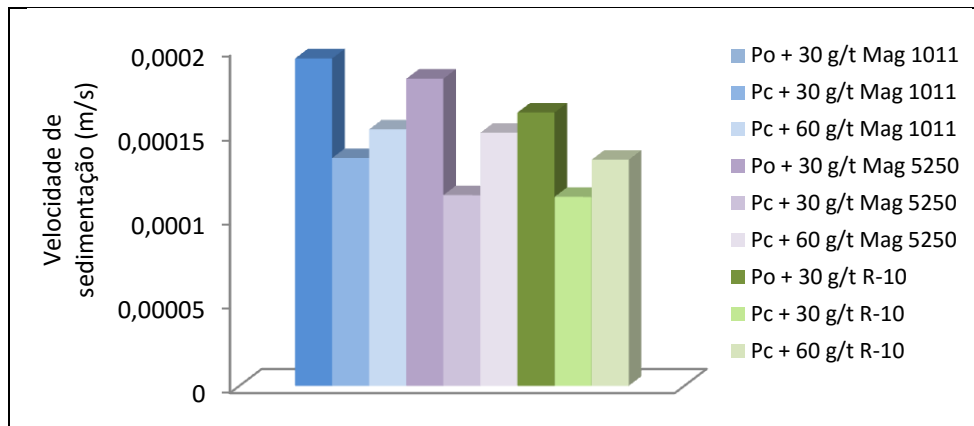


Figura 3. Velocidade de sedimentação para P_0 e P_c com diferentes polímeros floculantes.

Tabela 3. Resultado da análise de turbidez para P_c com diferentes polímeros floculantes.

| Ensaio | Pc sem floculante | P_c (30 g/t) | | | P_c (60 g/t) | | |
|-------------------|-------------------|----------------|----------|-----------|----------------|----------|-----------|
| | | Mag 1011 | Mag 5250 | R-10 | Mag 1011 | Mag 5250 | R-10 |
| Turbidez 2h (NTU) | 34300 ±141 | 968 ±28 | 566 ±39 | 6410 ±608 | 405 ±29 | 1620 ±80 | 22488 ±53 |

As curvas de distribuição de tamanho de partículas (Figura 4) corroboram com os valores de velocidade de sedimentação apresentados na Figura 3. Analisando os resultados obtidos para floculação da amostra P_c com os polímeros (30 g/t) Mag 1011 e 5250, o Mag 1011 promoveu maiores valores de V_{sed} e $d(0,9) = 220 \mu\text{m}$. Para dosagem de 60 g/t, os resultados de V_{sed} e distribuição granulométrica são superiores aos obtidos com 30 g/t, para os dois polímeros em questão. Por exemplo, foi possível obter $d(0,9) = 345 \mu\text{m}$ e $368 \mu\text{m}$, para o Mag 1011 e Mag 5250, respectivamente. Foi observada a melhoria na agregação e sedimentação com o aumento da dosagem dos polímeros; porém, a 60 g/t, ambos apresentaram eficiências semelhantes, em termos de V_{sed} e tamanho de partículas. Visando menores valores de turbidez do sobrenadante para sedimentação de P_c , realizou-se a coagulação previamente à floculação. Os resultados são exibidos na Figura 5.

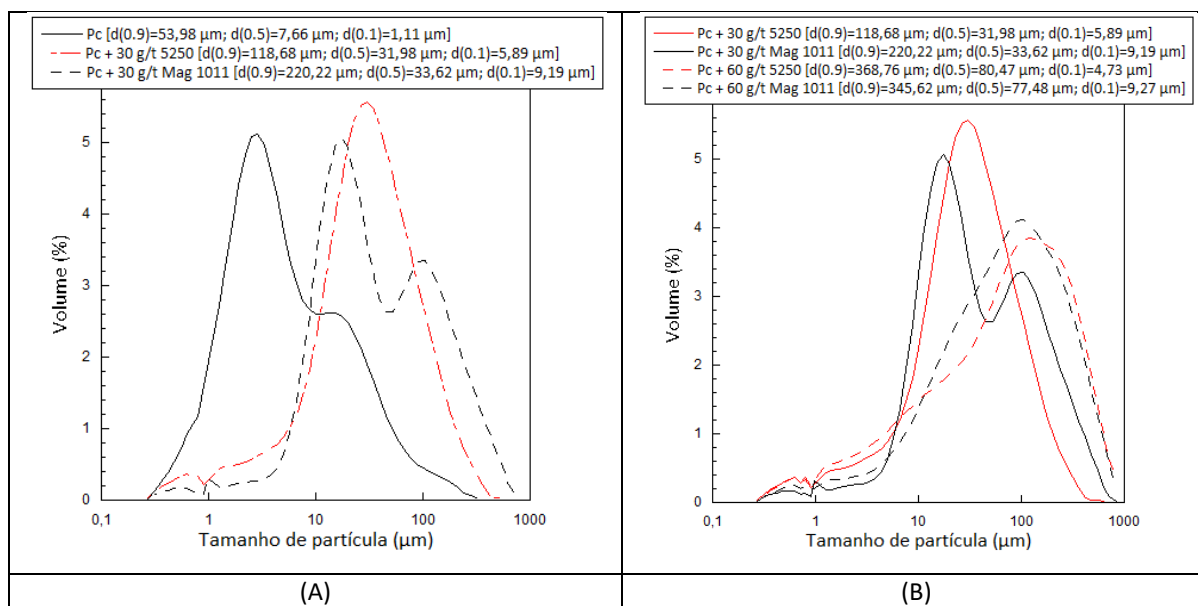


Figura 4. Curvas de distribuição de tamanho de partícula para P_c após floculação. (A) comparação com a sedimentação natural; (B) variação da dosagem dos flocculantes.

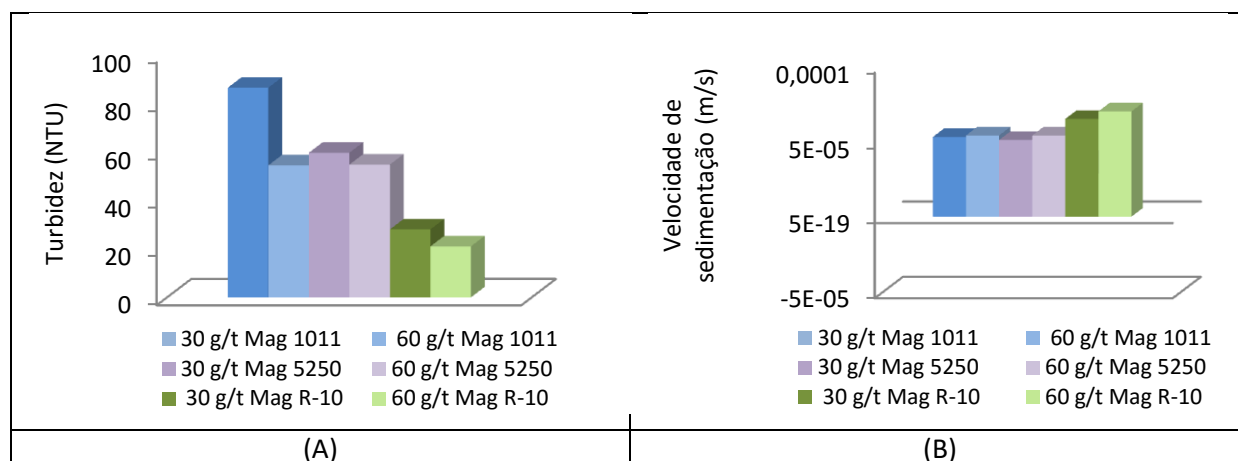


Figura 5. Análises para P_c com adição do coagulante e diferentes dosagens e tipos de flocculante. (A) turbidez após 2h de sedimentação. (B) V_{sed} .

Na Figura 5-A observa-se que o $Al_2(SO_4)_3$ apresentou elevada eficiência na coagulação das partículas finas, levando a valores de turbidez inferiores a 100 NTU. Contudo, a adição do coagulante reduziu o pH da polpa P_c de 6 para 4, comprometendo a ação dos flocculantes, que refletiu na diminuição da V_{sed} (Figura 5-B). Analisando as curvas de densidade de cargas superficiais dos polímeros (Figura 1), nota-se que em pH 4 tem-se redução das cargas dos polímeros, tornando-as semelhantes as das partículas da polpa. O pH influencia diretamente no grau de hidrólise (densidade de carga) das poliácridamidas e afeta o estiramento da molécula, que é um fator importante para formação dos flocos por pontes (Baltar, 2018; Gregory e Barany, 2011). Esse fato explica a redução do tamanho dos flocos e de V_{sed} .

4. CONCLUSÕES

Os polímeros flocculantes utilizados apresentaram elevada eficiência na agregação das partículas do rejeito de minério de ferro composto por partículas finas e grossas, alcançando

até 152% de aumento da V_{sed} e 50% de redução da turbidez do sobrenadante, em comparação com a sedimentação da polpa natural. Para o rejeito composto por partículas finas, os polímeros floculantes promoveram até 98% de redução da turbidez do sobrenadante. Entretanto, devido à forte repulsão eletrostática, os valores permaneceram superiores a 100 NTU, não atingindo um dos parâmetros estabelecidos para o reuso da água, mesmo aumentando as dosagens. A etapa prévia de coagulação foi importante, reduzindo a turbidez em até 99,95%, para valores abaixo de 100 NTU. Contudo, o coagulante comprometeu a ação dos floculantes e a V_{sed} foi sensivelmente reduzida.

Diante do exposto, os resultados exibem a importância da coagulação para maior eficiência de agregação das partículas finas de minério de ferro, e a continuidade do trabalho pode convergir para avaliar o uso de polímeros floculantes que apresentem a formação de maiores flocos, e maior velocidade de sedimentação, com o uso do coagulante.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro (CTUniversal Proc. 421710/2016-0) e à empresa BASF pelas amostras de floculantes.

6. REFERÊNCIAS

- ANM – Agencia Nacional de Mineração [página da internet]. Brasília: ANM, 2019 [citado em março de 2019]. Disponível: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anoario-mineral/anoario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf
- Baltar, CAM. Tratamento de minérios. 6ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Capítulo 12, Agregação na separação sólido líquido, p. 513-545.
- Chen, H.T., Ravishankar S.A., Farinato R.S. Rational polymer design for solid-liquid separations in mineral processing applications. *International Journal of Mineral Processing*. 2003; 72; 75-86.
- Conama, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.
- Davies M. Filtered dry stacked tailings – the fundamentals. In: *Tailings 2011. Proceedings of Tailings and Mine Waste*, Vancouver, Canada, 6-9 November 2011.
- França, SCA; Massarani, G. Tratamento de minérios. 6ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Capítulo 14, Separação sólido-líquido, p. 597-647.
- Gregory, J; Barany, S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures, *Advances in Colloid and Interface Science* 2011; 169; 1–12.
- IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração [página da internet]. IBRAM, 2019 [citado em janeiro de 2019]. Disponível: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anoario-mineral/anoario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf
- Tessarotto, C. Empilhamento a seco para rejeitos de processos minerais (dry stacking) In: *XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*; 2015 Oct 18–22; Poços de Caldas- MG, p. 430–436.
- VALE - [página da internet]. VALE, 2019 [citado em maio de 2019]. Disponível: <http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Paginas/Vale-investira-11-bilhoes-de-reais-em-processamento-a-seco-de-minerio-de-ferro.aspx>
- Santos, J. H. M.; Santos, P. C. M.; Cruz, N. G. S.; Vieira, F. T.; Fabris, J. D.; Reis, A. B.; Da Silveira, J. V. W. Caracterização e estudo da cinética de sedimentação de rejeito da indústria de minério de ferro. In: *3º Congresso Internacional RESEG*; 2017 sep 13–15; Poços de Caldas- MG.