

Efeito da Aplicação de Polímeros de Baixo Peso Molecular na Viscosidade da Polpa de Bauxita

Diego Aboul Hosn Carneiro

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Christine Rabello Nascimento

Orientadora, Engenheira Química, D. Sc.

João Alves Sampaio

Engenheiro de Minas, D. Sc.

Resumo

Neste trabalho foi feito um estudo sobre o efeito da presença de diferentes classes de aditivos poliméricos – catiônico, aniônico e neutro - na viscosidade aparente da polpa de bauxita. Foram testadas amostras com concentrações de 50 e 60% (p/p), com duas distribuições granulométricas distintas. Observou-se que apenas os aditivos neutros promoveram o efeito desejado de redução da viscosidade, enquanto que os demais aditivos agiram como coagulantes.

1. Introdução

O comportamento reológico das polpas minerais e, particularmente, a viscosidade aparente (razão entre tensão e taxa de cisalhamento) tem influência relevante em processamentos minerais, tais como a moagem a úmido e o transporte de polpas por bombeamento (He et al, 2004; Madigan et al, 2009). O comportamento reológico das suspensões está diretamente relacionado à interação entre as partículas da polpa e, de um modo geral, também é função da taxa de cisalhamento aplicada, já que a maioria das suspensões de interesse em tratamento de minérios possui comportamento não Newtoniano.

A natureza e magnitude das forças que atuam no escoamento determinam a microestrutura da suspensão e, conseqüentemente, dão origem ao comportamento reológico observado (Zhou et al, 2001). As forças hidrodinâmicas derivam do movimento relativo entre as partículas no fluido circundante e predominam no caso do escoamento de suspensões de partículas não coloidais. As forças brownianas ocasionam o movimento de rotação e translação das partículas, sendo relevantes em partículas com tamanho inferior a 1 μm . As forças coloidais podem ser atrativas ou repulsivas, sendo que sua resultante é o somatório das forças de Van der Waals, eletrostáticas, hidrofóbicas, de hidratação e estéricas, entre outras. Assim, o comportamento reológico resulta tanto de propriedades inerentes das partículas, como a natureza química da superfície e a distribuição de tamanhos, como também do tipo de fluido da suspensão e dos compostos solubilizados no meio.

Os fenômenos de dilatância e reopexia, ou seja, o aumento da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento ou com o tempo, são prejudiciais para a maioria dos processos industriais (Zhou et al, 2001). No caso do bombeamento em dutos, Klein & Hallbom (2002) mencionam a possibilidade da reopexia da polpa mineral dar origem a entupimentos na tubulação. Já valores elevados de tensão limite de escoamento (τ_0) e de viscosidade

das polpas concentradas elevam o custo energético do processo de bombeamento, podendo até inviabilizá-lo (Huynh et al, 2000). Usher e colaboradores (2005) mencionam que a tensão limite de escoamento do material no *underflow* de espessadores não deve exceder ao valor de 200 Pa, sendo este o limite operacional para o bombeamento do concentrado. O valor de tensão limite de escoamento (τ_o) também é um parâmetro relevante e que deve ser minimizado no processo de moagem a úmido (He et al, 2004). Para aumentar a eficiência do processo de moagem, podem ser usados dispersantes de modo a reduzir τ_o e permitir o aumento da fração volumétrica de sólidos e que sejam alcançados valores de tamanho de partículas menores.

Neste trabalho é estudada a influência de aditivos poliméricos de baixo peso molecular na viscosidade aparente de duas amostras de polpa de bauxita com granulometria distintas. Apesar da polpa de bauxita sofrer uma etapa de deslamagem no beneficiamento industrial, foi testada uma amostra com elevada proporção de finos.

Apesar da lama (fração da polpa de partículas com tamanho inferior a 50 μm) ainda ser considerada um rejeito do processamento mineral, a superação das dificuldades técnicas associadas ao seu beneficiamento torna-se interessante na medida em que esta fração contém ainda uma quantidade elevada de minerais valiosos, existe uma tendência de aumento das restrições ambientais para o descarte desses rejeitos e tornam-se escassas as jazidas de teor elevado (Oliveira, 2006). No caso do processo de flotação, por exemplo, a existência de lama pode levar a um consumo exagerado de reagentes e, em certos casos, a lama pode recobrir a superfície de outro mineral de interesse (*slimes coating*), impedindo a exposição de sua superfície aos reagentes usados no processo.

Os experimentos foram realizados utilizando três classes distintas de aditivos poliméricos: catiônico, aniônico e neutro. Aditivos que adsorvam na superfície do minério podem modificar as propriedades reológicas da polpa, reduzindo sua viscosidade caso ajam como dispersantes. A ligação de adsorção pode ser predominantemente eletrostática, covalente, de hidrogênio ou de outra natureza (Oliveira, 2006). A quimissorção ou adsorção química é caracterizada pelo desenvolvimento de ligações químicas primárias (iônica/covalente) entre o aditivo e a superfície mineral e atinge apenas sítios específicos. Por outro lado, a adsorção eletrostática não é seletiva quanto a determinados sítios da superfície mineral, bastando apenas que haja a atração entre cargas opostas. É esperado que a adsorção ocorra por meio de vários mecanismos, com a predominância de um deles sobre os demais.

A eficácia dos polieletrólitos de baixo peso molecular usados como dispersantes está relacionada a um efeito de repulsão entre cargas opostas e, principalmente, a uma componente de repulsão estérica. A ação dispersante do polímero será efetiva caso a camada de polímero esteja fortemente adsorvida na superfície da partícula, tenha espessura adequada e promova um alto grau de recobrimento da superfície (Zhou et al, 2001). O polieletrólito também pode agir como coagulante, caso adsorva por atração eletrostática em apenas algumas seções da superfície mineral, criando domínios (*patches*) com carga oposta à das partículas, o que promoverá a atração entre as partículas adjacentes (Yukselen & Gregory, 2004; Zhu et al, 2009).

Dispersantes poliméricos neutros hidrossolúveis, como o poli(óxido de etileno) e o poli(álcool vinílico), geralmente são mais eficazes em partículas com superfícies quase neutras (He et al, 2004). O efeito de repulsão estérica, atribuído a esse tipo de aditivo, é menos sensível a variações do pH e da concentração de eletrólitos, quando comparado com a repulsão eletrostática promovida pelos aditivos iônicos. Comparativamente, copolímeros são melhores dispersantes do que homopolímeros, já que é desejável a existência de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos numa mesma cadeia (Tadros, 2009).

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de poli(álcool vinílico) (PVA) como dispersantes neutros: um contendo grupos acetato e hidroxilas e outro contendo apenas grupos hidroxilas. O poli(acetato de vinila) (PVAc) quando parcialmente hidrolisado dá origem ao poli(álcool vinílico) (PVA), cuja cadeia contém grupos hidrofóbicos (acetato) e grupos hidrofílicos (hidroxilas) em maior proporção.

Óxidos metálicos fazem parte da composição química da bauxita e, de um modo geral, possuem carga superficial variável em função do pH e do tipo de metal associado. Espera-se que a carga superficial dos óxidos mude de positiva para negativa, conforme aumenta a basicidade do meio. A caulinita é o principal argilomineral associado à bauxita. Suas partículas têm o formato laminar em que as bordas possuem o comportamento químico similar ao dos óxidos. Sua estrutura é formada pelo empilhamento regular (1:1) de lâminas de SiO₄ tetraédrico intercaladas com lâminas de Al₂(OH)₆ octaédrico, ligadas entre si por um oxigênio em comum. A caulinita possui simultaneamente sítios superficiais que ocasionam uma carga negativa permanente e pequena, em comparação aos demais argilominerais, e uma carga não-permanente, cujo sinal depende do pH do meio. Backfolk e colaboradores (2006) verificaram que a quantidade adsorvida de PVA contendo grupos acetato em amostras de caulim foi maior em comparação com o mesmo polímero sem estes grupos na cadeia.

2. Materiais e Métodos

A amostra de bauxita, proveniente do norte do estado do Pará, sofreu um processo de moagem em moinho de barras por 30 min., seguido de peneiramento para retirada dos finos (partículas com tamanho inferior a 37 µm). Foi feita a pilha de homogeneização e quarteamento da amostra total, para a separação de alíquotas menores. Utilizou-se um jogo de peneiras (série Tyler $\sqrt{2}$, com peneiras de 65 a 400 malhas) para a classificação granulométrica da fração grossa. As frações, fina e grossa, foram reservadas para o preparo das polpas. As polpas foram preparadas contendo 32 e 37% de finos (proporção relativa à massa total de sólidos), nas concentrações de 50 e 60% em peso. O pH medido das polpas foi de 7,1, em média.

Os reagentes poliméricos utilizados foram:

- PVA ald – Poli(álcool vinílico) da Aldrich parcialmente hidrolisado, com 87 – 89% de grupos hidroxila e peso molecular ponderal médio de 13.000 – 23.000;
- PVA sp - Poli(álcool vinílico) da SP (Scientific Polyme Produc.) totalmente hidrolisado e peso molecular ponderal médio de 14.000;

- Polímero catiônico - MAGNAFLOC LT 7990 da CIBA Specialty Chemicals, poliamina alifática de baixo peso molecular;
- Polímero aniônico - ANTIPREX 2695 da CIBA Specialty Chemicals, poli(acrilato de sódio) com peso molecular de 4794 - 7259 .

Os polímeros foram solubilizados ou diluídos (no caso dos polieletrólitos) e adicionados à polpa de tal forma que esta apresentasse em sua composição 200, 500, 1500 ou 3000 gramas de polímero por tonelada de minério.

Os ensaios reológicos foram realizados n um reômetro da marca HAAKE, modelo RheoStress 1, com sensor tipo cilindros coaxiais Z34 DIN Ti. Os testes foram feitos a 23°C e a tensão de cisalhamento foi determinada pelo equipamento, conforme a taxa de cisalhamento variou de 1 a 300 s⁻¹ em 40s. As análises foram repetidas por, no mínimo, três vezes para que os resultados da média, desvio padrão e erro fossem calculados.

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, com radiação Co K α (35 kV/40 mA), com velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

3. Resultados e Discussão

Pode-se observar pelo resultado da análise de DRX (Fig. 1) que os principais minerais presentes na amostra de bauxita são a gibbsita, a hematita, a caulinita e a goethita. Apenas com base nesta caracterização, não é possível identificar os minerais que estejam presentes em baixa concentração ou que sejam amorfos. Não foi feito nenhum procedimento para quantificar as fases cristalinas presentes. Contudo, por se tratar de uma amostra de bauxita usada industrialmente para obtenção de alumínio, é esperado que a gibbsita esteja presente em alta concentração.

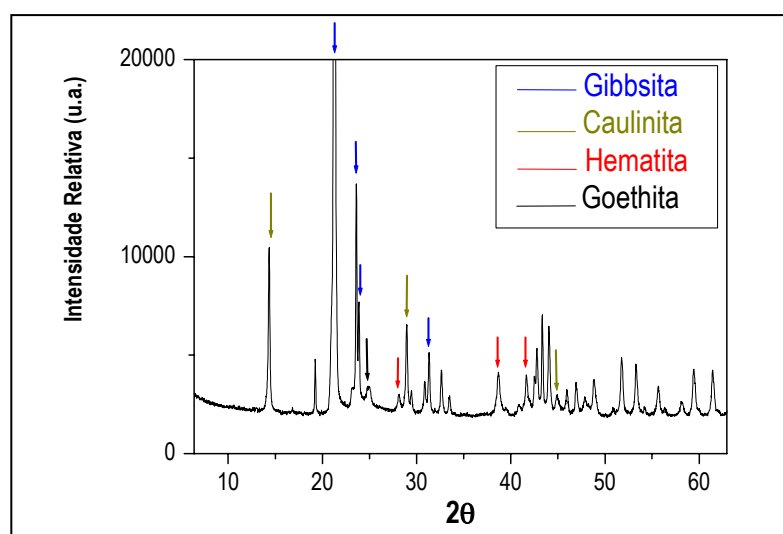


Figura 1. Difratograma da amostra de bauxita com tamanho de partícula abaixo de 37 μm .

O estudo reológico foi feito com duas amostras com distribuição de tamanhos de partículas distintas (Fig. 2). É esperado que as amostras com distribuição F apresentem maior viscosidade devido à maior proporção de partículas de menor tamanho (abaixo de $37\mu\text{m}$).

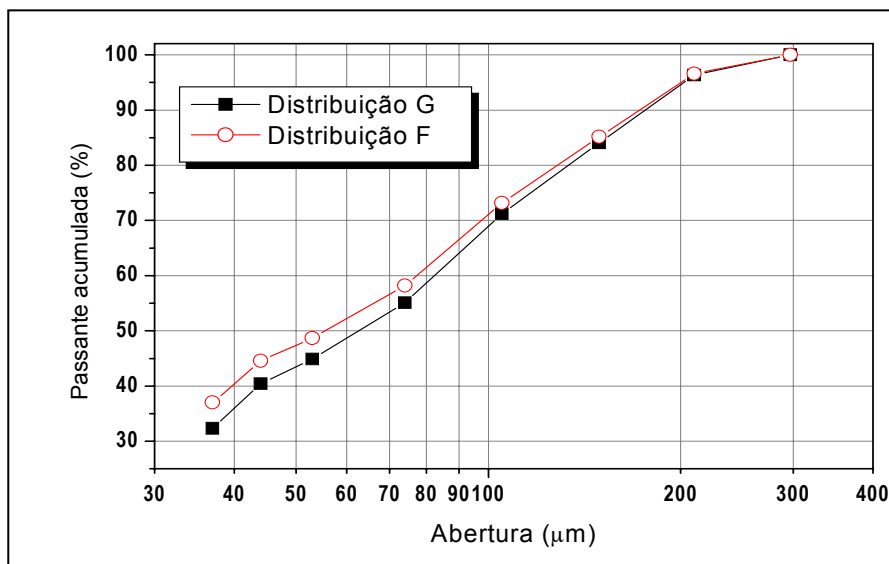


Figura 2. Distribuição granulométrica das amostras estudadas.

Não foi possível realizar os testes reológicos nas amostras aditivadas com os polieletrólitos MAGNAFLOC LT 7990 e ANTIPREX 2695, pois ambos tiveram o efeito de coagulante. O efeito de coagulação está relacionado ao peso molecular, a densidade de carga e distribuição dos sítios iônicos ao longo da cadeia polimérica. Portanto, é possível que polieletrólitos com a mesma funcionalidade química dos que foram utilizados neste trabalho, mas cuja arquitetura molecular favoreça a ocorrência de alças (*loops*) e caudas (*tails*)¹, atuem como dispersantes ou floculantes.

A Figura 3 A mostra as curvas de viscosidade das amostras sem aditivo. Conforme esperado, observam-se valores maiores de viscosidade da polpa mais concentrada e da que contém mais finos.

O aditivo PVA ald promoveu a queda da viscosidade de todas as polpas estudadas (Fig.3 B, C e D), sendo este efeito acentuado conforme aumenta a concentração do aditivo. Já o aditivo PVA sp foi bem menos eficaz, chegando a não promover nenhum tipo de modificação na viscosidade da amostra com teor de finos mais elevado (Fig.3 C). Estes resultados comprovam a importância dos grupamentos hidrofóbicos (acetato) no efeito dispersante do PVA sobre a bauxita. Como a bauxita é uma mistura bastante heterogênea de minerais, isso aumenta consideravelmente a complexidade do estudo sobre as interações existentes entre polímero/minério e a elucidação sobre a natureza dos sítios superficiais envolvidos na adsorção do polímero.

¹ Conformações assumidas pelo polímero sobre a partícula,

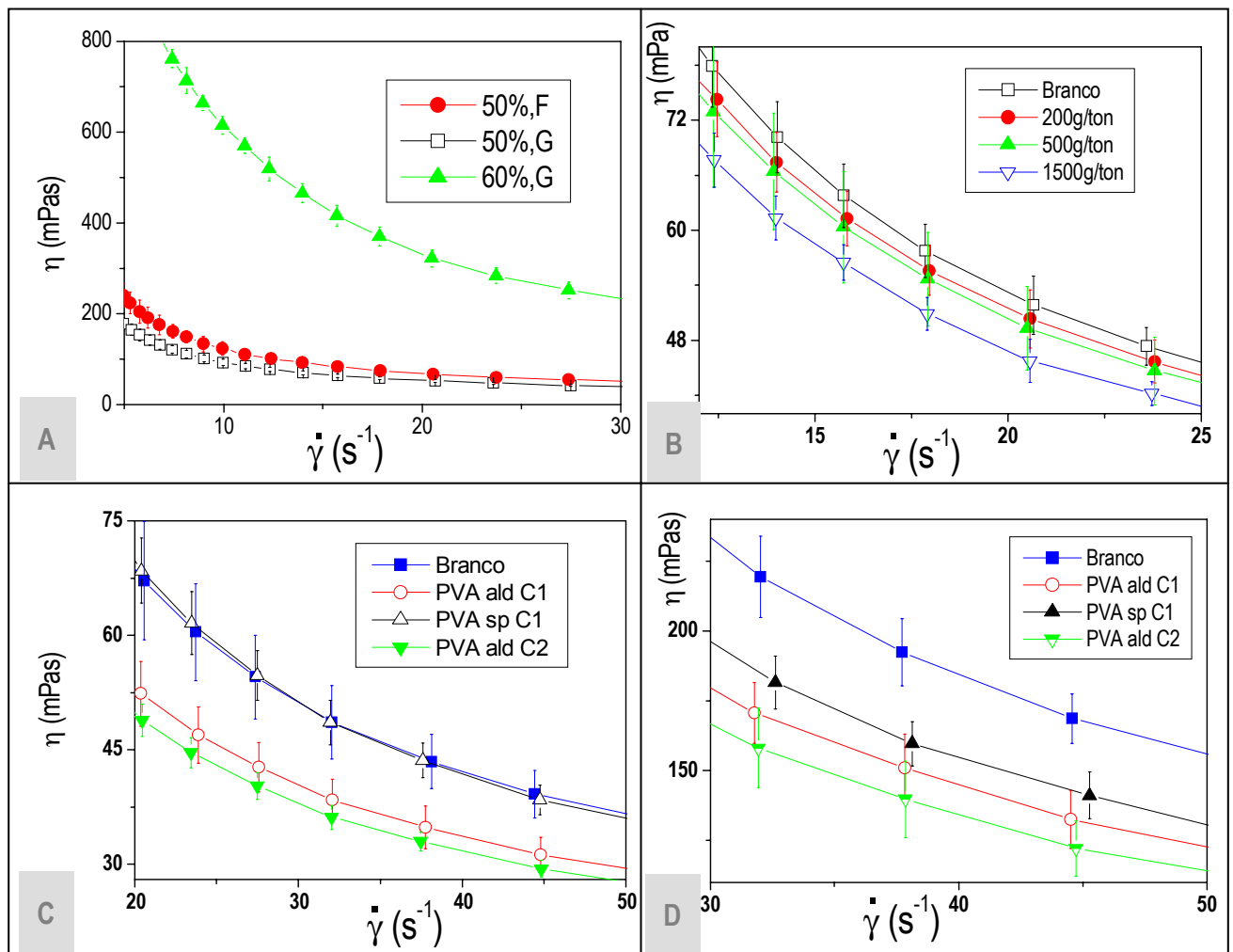


Figura 3. Curvas de viscosidade aparente (η) versus taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de amostras de polpa de bauxita.

A: amostras com diferentes concentrações e distribuições granulométrica; B: Amostras 50% (p/p), com distribuição G, aditivada com diferentes teores de PVA ald; C: Amostras 50% (p/p), com distribuição F, aditivada com diferentes teores de PVA ald e PVA sp; D: Amostras 60% (p/p), com distribuição G, aditivada com diferentes teores de PVA ald e PVA sp. C1= 500g/ton e C2=1500g/ton.

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o aditivo PVA ald apresentou o melhor resultado, diminuindo progressivamente a viscosidade da polpa conforme houve o aumento da sua concentração. Os demais aditivos utilizados não apresentaram resultados satisfatórios, sendo que os polieletrólitos atuaram como coagulantes. O aumento da concentração da polpa de 50% para 60% ocasionou o aumento significativo da viscosidade. Já o aumento da viscosidade ocasionado pelo aumento do teor de finos não foi tão pronunciado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao CETEM pela estrutura laboratorial na realização deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

BACKFOLK K.; ROSENHOLM, J.B.; HUSBAND, J.; EKLUND, D. The influence of surface chemical-properties of kaolin surfaces on the adsorption of poly(vinyl alcohol). **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.275, p.133-141, 2006.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. **Powder Technology**, v.147, p.94-112, 2004.

HUYNH, L.; JENKINS, P.; RALSTON, J. Modification of the rheological properties of concentrated slurries by control of mineral-solution interfacial chemistry. **Int. J. Miner. Process.**, v.59, p.305-325, 2000.

KLEIN, B.; HALLBOM, D.J. Modifying the rheology of nickel laterite suspensions. **Minerals Engineering**, v.15, p.745-749, 2002.

MADIGAN, C.; LEONG, Y.K.; ONG, B.C. Surface and rheological properties of as-received colloidal goethite (α -FeOOH) suspensions: pH and polyethylenimine effects. **International Journal of Mineral Processing**, doi:10.1016/j.minpro.2009.05.005, 2009.

OLIVEIRA, P.S. **Rotas para Recuperação de Ferro Fino Contido no Underflow do Espessador de Lama da Usina de Conceição**. 2006. 105p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil).

TADROS, T. Polymeric surfactants in disperse systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.147-148, p.281-299, 2009.

USHER, S.P.; SCALES, P.J. Steady state thickener modelling from the compressive yield stress and hindered settling function. **Chemical Engineering Journal**, v.111, p.253-261, 2005.

YUKSELEN, M.A; GREGORY, J. The reversibility of floc breakage. **Int. J. Miner. Process.**, v.73, p.251-259, 2004.

ZHOU, Z.; SCALES, P.J.; BOGER, D.V. Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.2901-2920, 2001.

ZHU, Z.; LI, T.; LU, J.; WANG, D.; YAO, C. Characterization of kaolin flocs formed by polyacrylamide as flocculation aids. **Int. J. Miner. Process.**, v.91, p.94-99, 2009.