UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CARLA NAPOLI BARBATO

ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÃO DE BAUXITA

RIO DE JANEIRO

2011

Carla Napoli Barbato

ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÃO DE BAUXITA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientadores: Márcio Nele de Souza

Sílvia Cristina Alves França

RIO DE JANEIRO

Abril de 2011

B231e Barbato, Carla Napoli .

Estudo Reológico de Suspensões de Bauxita / Carla Napoli Barbato. – 2011.
126 f.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós- Graduação de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadores: Márcio Nele, Silvia Cristina Alves França.

1. Reologia. 2. Caulim e Bauxita. 3. Mineroduto – Teses. I. Nele, Marcio (Orient.). II. França, Silvia Cristina Alves (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD: 549.53

Carla Napoli Barbato

ESTUDO REOLÓGICO DE SUSPENSÃO DE BAUXITA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências

Aprovada em 15 de abril de 2011.

_____
Prof° Márcio Nele de Souza, D. Sc., EQ/UFRJ

_____
Sílvia Cristina Alves França, D. Sc., CETEM/MCT

_____
Prof° José Aurélio Medeiros da Luz, D. Sc., DEMIN/UFOP

_____
Prof° Luis Marcelo Marques Tavares, PhD, PEMM/COPPE

_____
Christine Rabello Nascimento, D. Sc., CETEM/MCT

_____
Prof[a] Verônica Maria de Araújo Calado, D. Sc., EQ/UFRJ

_____
Prof° Ricardo Pires Peçanha, PhD, EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
Abril de 2011

DEDICATÓRIA

À minha mãe (Giuseppina Napoli Barbato), ao meu pai (Carlo Barbato), ao meu irmão (Carlo Barbato Júnior) e à minha irmã (Flavia Napoli Barbato Ferreira) pelo incentivo.

AGRADECIMENTOS

O doutorado proporcionou-me várias experiências profissionais, destacando dentre muitas, os estudos teóricos e práticos dos assuntos, em especial aqueles ligados à tese, o relacionamento interpessoal nas duas organizações (CETEM/EQ-UFRJ) que permitiu conhecer pessoas amigas, compreensivas e com espírito de colaboração. Por isso, e muito mais, transcrevo a minha gratidão a todos eles, bem como aos meus colegas, cujas recordações serão sempre um encanto na minha vida.

Aos meus pais, Giuseppina e Carlo, aos meus amigos e irmãos Junior e Flávia, por acreditarem em mim, torcerem e vibrarem com minhas conquistas, se dedicarem em todos os momentos, me escutarem todas as horas em que precisei, me darem o apoio no momento de desespero e me amarem acima de tudo.

À Escola de Química e a Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade e auxílio científico durante os quatro anos em que estive envolvida com o desenvolvimento da pesquisa da tese do doutorado.

Ao CETEM e aos seus colaboradores, desde a diretoria até a unidade piloto, pelo suporte científico, técnico e laboratorial durante a execução deste trabalho. Em especial aos colaboradores João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz, Sílvia Cristina Alves França, Márcia Moura, Christiane Rabello, Paulo Braga, Reiner Neumann, Gilvan Vanderlei, Edinaldo, Jackson Telino, Luiz Carlos, Antonieta Middea, César Silva, Maurício Garcia, Luis Carlos Bertolino, Antônio Odilon da Silva e Mônica Araujo. Aos funcionários da oficina, serviço geral, almoxarifado e copiadora e as coordenações COPM e COAM.

Registro também o meu reconhecimento a todos que possibilitaram o desenvolvimento desta tese, incluindo o engenheiro Geraldo Brittes da Vale, que propiciou a visita técnica à Mineração Bauxita Paragominas e à Alunorte.

Aos meus orientadores, Márcio Nele de Souza e a Silvia Cristina Alves França, pela paciência, força, discussões e por todo auxílio científico, técnico e profissional.

Às minhas amigas queridas, Fernanda Arruda, Aline Texeira, Adriana Aquino e Shirleny Fontes, que me incentivaram e compartilharam todos os momentos de alegria e ansiedade.

RESUMO

BARBATO, Carla Napoli. **Estudo Reológico de Suspensão de Bauxita**. Tese de Doutorado.Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

A caracterização reológica das suspensões minerais exerce um papel importante na eficiência das operações unitárias utilizadas no beneficiamento. O conhecimento das propriedades reológicas é importante no bombeamento e transporte de suspensões em dutos, a exemplo das suspensões de bauxita e minério de ferro.

Neste trabalho, estudou-se a reologia da suspensão de caulim da região Borborema-Seridó, como sistema modelo, e de bauxita proveniente do Nordeste do Pará, com o objetivo de obter as principais propriedades reológicas (viscosidade aparente, tensão de escoamento e tixotropia) importantes no bombeamento e transporte desta suspensão através do mineroduto. Além disso, realizou-se um estudo comparativo entre as propriedades reológicas de duas amostras de bauxita com quantidades diferentes de caulinita.

No estudo reológico da suspensão de caulim e da bauxita verificou-se a influência das variáveis de preparo das suspensões nas propriedades reológicas. As variáveis de preparo das suspensões de caulim foram: concentração de sólidos (50 a 70%), pH (7 a 10) e concentração do dispersante (7 a 10 kg/t). Para as suspensões de bauxita considerou-se: concentração de sólidos (50 a 60%), diâmetro médio das partículas (13,7 a 17,9 μm), temperatura (25 a 45°C) e pH (7 a 12).

As suspensões de caulim caracterizaram-se pelo comportamento tixotrópico. A concentração de sólidos é a variável que possui maior efeito direto na viscosidade aparente e na tixotropia, seguida pelos efeitos da concentração do dispersante e do pH.

A viscosidade aparente, a tensão de escoamento e a tixotropia das suspensões de bauxita aumentaram com o aumento da concentração de sólidos e com a diminuição do diâmetro médio das partículas, do pH e da temperatura. Assim, a condição de preparo da suspensão adequada ao bombeamento e transporte através do mineroduto foi: 50% de sólidos, diâmetro médio igual a 17,9 μm, pH igual a 12 e temperatura igual a 45°C.

A suspensão preprada com a amostra de bauxita com maior quantidade de caulinita caracterizou-se por maiores valores de viscosidade e de tixotropia. Isto indica a necessidade de maior quantidade de energia para bombeá-la e transportá-la através do mineroduto.

Palavras-chaves: viscosidade aparente, tixotropia, tensão de escoamento e mineroduto.

ABSTRACT

BARBATO, Carla Napoli. **Estudo Reológico de Suspensão de Bauxita**. Tese de Doutorado.Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

The rheological characterization of mineral suspensions plays an important role in the efficiency of unit operations used in the ore dressing. The knowledge of rheological properties is important in the pumping and transport of suspensions through pipeline, as bauxite and iron ore suspensions.

In this work, the rheological study of kaolin suspensions from Borborema-Seridó region was realized as model system. Also, the rheological study of bauxite suspension from Northeastern of Pará was done to determine the principal rheological properties (apparent viscosity, yield stress and thixotropy) in the pumping and transportation of this suspension through pipeline. In addition, a comparative study among the rheological properties of two bauxite samples with different quantity of kaolinite was realized.

It was verified in the rheological study of kaolin and bauxite suspensions the influence of suspensions preparation in the rheological properties. The variables of kaolin suspensions preparation were: solid concentration (50-70%), pH (7-10) and dispersant concentration (7 to 10 kg/t). For the bauxite suspensions preparation were considered: solid concentration (50 to 60%), average particle diameter (13.7 to 17.9 μm), temperature (25 to 45°C) and pH (7-12).

The kaolin suspensions were characterized as thixotropic fluid. Solid concentration is the variable that has a higher direct effect on the viscosity and thixotropy, followed by the effect of deflocculant concentration and pH. The best preparation condition of kaolin suspension suitable for application in the paper industry was 70% of solids, 8 kg/t of dispersant and pH 10.

The apparent viscosity, yield stress and thixotropy of bauxite suspension increased with increasing of solid concentration and with decreasing of average particle diameter, pH and temperature. Thus, the best preparation condition of suspensions suitable to be pumped and transported through pipeline was 50% of solids, average particle diameter 17.9 μm, pH 12 and temperature of 45^{0}C.

The suspension prepared with bauxite sample that contains more quantity of kaolinite characterized for higher values of apparent viscosity and thixotropy. This indicates a higher energy consumption operation to pump and transport this suspension through pipeline.

.

Keywords: apparent viscosity, thixotropy, yield stress and pipeline

SUMÁRIO

1 Introdução 1

1.1 Estudo Reológico da Suspensão de Bauxita 2

1.2 Estudo Reológico da Suspensão de Caulim 3

2 Objetivos 5

2.1 Originalidade 5

3 Revisão Bibliográfica 7

3.1 Aspectos Fundamentais da Reologia 7

3.1.1 Comportamento Reológico dos Fluidos 8

3.1.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório 12

3.2 Aplicação da Reologia no Processamento Mineral 14

3.3 Transporte de Suspensões Minerais Através de Dutos 16

3.4 Principais Propriedades Reológicas no Escoamento de Suspensões Minerais em Dutos 19

3.4.1 Viscosidade Aparente 19

3.4.2 Tixotropia 20

3.4.3 Tensão de Escoamento 21

3.5 Fatores que Influenciam as Propriedades Reológicas das Suspensões Minerais 28

3.5.1 Tamanho e Distribuição de Tamanho de Partículas 28

3.5.2 Morfologia das Partículas 29

3.5.3 Concentração de sólidos 30

3.5.4 Temperatura 32

3.5.5 Efeitos Eletroviscosos 33

3.5.6 Efeitos da Floculação ou Aglomeração de Partículas 37

4 Materiais e Métodos 39

4.1 Preparação da Amostra 39

4.1.1 Caulim 39

4.1.2 Bauxita 40

4.1.2.1 Curva de Moagem das Amostras BC e BCA 45

4.2 Caracterização Tecnológica das Amostras de Caulim e de Bauxitas Cristalizada e Cristalizada Amorfa 46

4.2.1 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) 46

4.2.2 Difração de Raios X (DRX) 46

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 46

4.2.4 Análise de Tamanho de Partículas 47

4.3 Potencial Zeta 48

4.3.1 Caulim 48

4.3.2 Amostras BC e BCA 48

4.4 Condições de Preparo das Suspensões de Caulim e de Bauxita 49

4.4.1 Suspensão de Caulim 49

4.4.2 Suspensão de Bauxita 50

4.5 Estudo Reológico 51

4.5.1 Suspensão de Caulim 51

4.5.2 Suspensão de Bauxita 53

4.5.2.1 Viscosidade Aparente 54

4.5.2.2 Comportamento Reológico 55

4.5.2.3 Tensão de Escoamento 56

4.5.2.4 Comparação entre as Propriedades Reológicas das Amostras BC e BCA 57

5 Resultados e Discussões 59

5.1 Caulim 59

5.1.1 Caracterização Tecnológica 59

5.1.2 Potencial Zeta 61

5.1.3 Estudo Reológico 65

5.1.3.1 Reologia da Suspensão de Caulim Sem Adição de Dispersante 65

5.1.3.2 Reologia da Suspensão de Caulim com Adição de Dispersante, com a Variação da Concentração de Sólidos e do pH 66

5.2 Bauxita 74

5.2.1 Preparação das Amostra de Bauxita Cristalizada (BC) e de Bauxita Cristalizada Amorfa (BCA) 74

5.2.2 Caracterização Tecnológica das Amostras BC e BCA 76

5.2.3 Potencial Zeta 82

5.2.4 Estudo Reológico 84

5.2.4.1 Obtenção da Tensão de Escoamento pelo Método Indireto 106

5.2.4.2 Comparação da Viscosidade e do Comportamento Reológico das Suspensões BC e BCA 110

6 Conclusões 113

6.1 Estudo Reológico da Suspensão de Caulim 113

6.2 Estudo Reológico da Suspensão de Bauxita 114

7 Sugestões 116

Referências Bibliográficas 117

Anexo I 125

Anexo II 126

Anexo III 127

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Escoamento laminar de um fluido compreendido entre duas placas paralelas com movimento relativo.	7
Figura 3.2	Ilustração gráfica do comportamento dos fluidos newtoniano, pseudoplático, dilatante e com tensão de escoamento.	9
Figura 3.3	Desenho esquemático do comportamento tixotrópico e pseudoplástico.	11
Figura 3.4	Distribuição granulométrica da suspensão de bauxita transportada no mineroduto da Vale localizado no Pará.	17
Figura 3.5	Curva de módulo de armazenamento (G´) *versus* tensão de cisalhamento (τ).	24
Figura 3.6	Desenho esquemático do rotor vane*:* (a), com quatro lâminas (TURIAN *et al.*, 1997) e, em (b), com duas lâminas.	25
Figura 3.7	Comparação da tensão de escoamento obtida nos ensaios realizados com a geometria vane e pelos modelos de Herchel-Bulkley e Casson (KELESSIDIS e MAGLIONE, 2008).	27
Figura 3.8	Ilustração gráfica do comportamento reológico das suspensões de caulim, de haloisita esférica e de haloisita tubular (YUAN e MURRAY, 1997).	30
Figura 3.9	Efeito da concentração de sólidos na suspensão de limonita (d(0,5) = 24,68 μm). Em (a), suspensões com concentração de 60 a 65% e, em (b), suspensões com concentração de sólidos de 70 a 78,5% (HE *et al.,* 2006).	32
Figura 3.10	Ilustração gráfica da variação da viscosidade aparente com a temperatura para uma suspensão de dióxido de titânio (YANG *et al*., 2001).	33
Figura 3.11	Desenho esquemático da dupla camada elétrica em uma superfície de carga positiva.	34

Figura 3.12 Estabilidade da suspensão *versus* potencial zeta (HE *et al.*, 2004). 35

Figura 3.13 Em (a), potencial zeta de uma suspensão contendo TiO_2, SnO_2, ZrO_2, NiO e La_2O_3 e, em (b), reogramas para a suspensão contendo TiO_2, SnO_2, ZrO_2, NiO e La_2O_3 com 40% de sólidos nos pHs 9,9 e 10,5 (HE *et at.*, 2004). 36

Figura 4.1 Diagrama de blocos das etapas de preparação da amostra de caulim da região Borborema-Seridó. 40

Figura 4.2 Esquema do perfil geológico típico da ocorrência de bauxita do Nordeste do Pará. Adaptado de KOTSCHOUBEY et al. (2005) e das fotografias de campo. 42

Figura 4.3 Diagrama de blocos da etapa de preparação das amostras BC e BCA. 44

Figura 4.4 Equipamentos utilizados na etapa de britagem. Em (a) britador de mandíbulas e em (b) britador de rolos. 45

Figura 4.5 Moinho de barras utilizado nos ensaios de moagem. 45

Figura 4.6 Desenho esquemática da programação loop utilizada na determinação da viscosidade aparente e do comportamento reológico das suspensões de caulim. 52

Figura 4.7 Desenho esquemático das programações *loop* (a) e degrau (b) utilizadas para identificar e avaliar o comportamento reológico das suspensões de bauxita. 56

Figura 5.1 Difratograma de raios X da fração -37 µm da amostra de caulim da região Borborema-Seridó. Radiação Co Kα. 60

Figura 5.2 Distribuição granulométrica da amostra de caulim -37 µm da região Borborema-Seridó, obtida por meio de espalhamento de luz. 60

Figura 5.3 Micrografias da amostra de caulim – 37 μm obtida por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários. 61

Figura 5.4 Ilustração gráfica do potencial zeta *versus* pH da suspensão de caulim com 4% (p/p) de sólidos e: (■) sem dispersante, (●) com 4 kg/t ,(○) com 6 kg/t, (▼) com 8 kg/t e (□) com 10 kg/t de hexametafosfato de sódio. 62

Figura 5.5 Desenho esquemático da estrutura cristalina da caulinita (TOMBÁCZ e SZEKERES, 2006). 63

Figura 5.6 Variação da viscosidade aparente da suspensão de caulim (50% (p/p) de sólidos, ausência de dispersante e pH ≅ 4,30) em função da taxa de cisalhamento . 65

Figura 5.7 Desenho esquemático da aglomeração de partículas do tipo "castelo de cartas" (LOGINOV *et al.*, 2008). 66

Figura 5.8 Comparação entre os valores observados (□) e calculados (●) para $\log(Ar_{corrigido})$ em (a) e para o $\log(\mu)$ nas seguintes taxas de cisalhamento: (b) 200 s^{-1}, (c) 400 s^{-1}, (d) 600 s^{-1}, (e) 800 s^{-1} e (f) 1000 s^{-1}. 69

Figura 5.9 Variação da viscosidade aparente das suspensões de caulim com 50% (□) e 70% (■) de sólidos em função da taxa de cisalhamento (ensaios 1 e 5). 70

Figura 5.10 Variação da viscosidade aparente das suspensões de caulim com 70% de sólidos e pH 7 (□) e 10 (●) em função da taxa de cisalhamento (ensaios 3 e 4). 71

Figura 5.11 Variação da viscosidade aparente das suspensões de caulim com 50% de sólidos e pH 7 (■) e 10 (○) em função da taxa de cisalhamento (ensaios 1 e 2). 72

Figura 5.12 Curva de moagem da amostra BC. 75

Figura 5.13 Curva de moagem da amostra BCA. 75

Figura 5.14 Difratograma de raios X das amostras BC e BCA. (Radiação Co Kα). 77

Figura 5.15 Micrografia da BC obtida por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados. Em (1), a partícula de gibbsita associada a partículas de caulinita, e em (2), partícula de gibbsita pura. Em (a), *EDS* da gibbsita associada a partículas de caulinita e, em (b), *EDS* da gibbsita pura. 78

Figura 5.16 Micrografia da amostra BCA obtida por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados. Em (A), partícula de gibbsita pura, e em (B), partícula de gibbsita associada a partículas de caulinita. Em (1), *EDS* da gibbsita pura e, em (2), *EDS* da gibbsita associada a partículas de caulinita. 79

Figura 5.17 Distribuição do tamanho de partículas das amostras BC, BCA e BTM, obtida por meio do peneiramento a úmido. 80

Figura 5.18 Potencial zeta das partículas contidas nas suspensões preparadas com as amostras BC e BCA, em função do pH. 83

Figura 5.19 Valores de viscosidade aparente das suspensões BC, obtidas nas taxas de cisalhamento 100 e 200 s^{-1} ((plano experimental 2^{4-1}). 85

Figura 5.20 Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da viscosidade aparente das suspensões BC obtidas nas seguintes taxas de cisalhamento: em (a) 100 s^{-1} e em (b) 200 s^{-1} (Plano Experimental: 2^{4-1}). 87

Figura 5.21 Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da viscosidade aparente das suspensões BC obtidas nas seguintes taxas de cisalhamento: em (a) 100 s^{-1} e em (b) 200 s^{-1} (Plano Experimental: *central composite* com 4 fatores). 90

Figura 5.22 Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da viscosidade aparente corrigida das suspensões BC obtidas nas seguintes taxas de cisalhamento: em (a) 100 s^{-1} e em (b) 200 s^{-1} (Plano Experimental: *central composite* com 4 fatores). 94

Figura 5.23 Valores da área compreendida entre as curvas de aumento e diminuição da taxa de cisalhamento (programação *loop* - plano experimental 2^{4-1}). 96

Figura 5.24 Valores do tempo de reconstrução das estruturas tridimensionais formada pelas partículas (programação degrau - plano experimental 2^{4-1}). 96

Figura 5.25 Variação da viscosidade aparente das suspensões BC, prepradas sob condições 1 a 4 e 9 a 11 (Tabela 4.2), em função do tempo e da taxa de cisalhamento (programação degrau). 98

Figura 5.26 Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) do TR na suspensão BC (plano experimental 2^{4-1}). 99

Figura 5.27 Valores da tensão de escoamento das suspensões BC obtidos por meio dos ensaios oscilatórios e os realizados com o rotor vane. 100

Figura 5.28 Variação de G`em função da tensão de cisalhamento para a suspensão preparada sob a condição 1, descrita na Tabela 4.2. 101

Figura 5.29 Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da tensão de escoamento das suspensões preparadas com a amostra BC (plano experimental 2^{4-1}). 102

Figura 5.30 Curvas da viscosidade aparente da suspensão preparada com amostra BC obtidas nas taxas de cisalhamento de 100 s^{-1} (■) e 200 s^{-1} (□) *versus* concentração de sólidos. 104

Figura 5.31 Desenho esquemático de um aglomerado de partículas formado pela interação de van der Waals entre elas. 105

Figura 5.32 Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 50% de sólidos e d(0,5) = 19,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham. 106

Figura 5.33 Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 50% de sólidos e d(0,5) = 17,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham. 107

Figura 5.34 Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 60% de sólidos e d(0,5) = 19,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham. 107

Figura 5.35 Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 60% de sólidos e d(0,5) = 17,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham. 108

Figura 5.36 Variação da viscosidade aparente das suspensões preparadas com as amostras BC30 (■) e BCA20 (○), com 50% de sólidos e d(0,5) =17,9 μm, em função da taxa de cisalhamento e do tempo (programação degrau). 111

Figura 7.1 Desenho esquemático da unidade experimental denominada *loop* (KAUSHAL *et. al*, 2002). 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Relação dos minerodutos em operação no Brasil.	16
Tabela 3.2	Valores de tensão de escoamento de uma suspensão de dióxido de titânio com 37,3 % de sólidos (DZUY e BOGER,1983).	27
Tabela 3.3	Diâmetro médio de partícula e viscosidade aparente da suspensão de carvão (BOYLU *et al.*, 2004).	28
Tabela 4.1	Condições de preparo das suspensões de caulim.	50
Tabela 4.2	Condições de preparo das suspensões de bauxita BC, de acordo com o planejamento de experimentos 2^{4-1} com ponto central.	51
Tabela 4.3	Condições de preparo das suspensões BC utilizadas na obtenção da tensão de escoamento pelo método indireto.	57
Tabela 5.1	Composição química da fração -37 µm da amostra de caulim da região Borborema-Seridó.	59
Tabela 5.2	Dados experimentais de Ar e de μ obtidos a 200, 400, 600, 800 e 1000 s^{-1}, para suspensões de caulim.	67
Tabela 5.3	Valores dos parâmetros dos modelos empíricos, obtidos por regressão linear.	68
Tabela 5.4	Análise química por fluorescência de raios X das amostras BC e BCA.	76
Tabela 5.5	Diâmetros característicos das partículas das amostras BC e BCA, obtida por meio da técnica de espalhamento de luz.	81
Tabela 5.6	Diâmetros característicos das partículas das amostras BC30 e BCA20, fração abaixo de 37 µm e sem adição de dispersante, obtida por meio do espalhamento de luz.	82
Tabela 5.7	Diâmetros característicos das partículas contidas nas amostras BC30 e BCA20, fração abaixo de 37 µm e com adição de dispersante, obtida por meio do espalhamento de luz.	82

Tabela 5.8 Valores dos parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente com as variáveis de preparo da suspensão BC (plano experimental 2^{4-1}). 86

Tabela 5.9 Parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente com as variáveis de preparo das suspensões (plano experimental: *central composite* com 4 fatores). 89

Tabela 5.10 Valores dos resíduos (plano experimental: *central composite*). 91

Tabela 5.11 Parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente corrigida (μ_C) com as variáveis de preparo das suspensões (plano experimental: *central composite* com 4 fatores). 93

Tabela 5.12 Parâmetros do modelo empírico que relaciona TR com as variáveis de preparo das suspensões BC (plano experimental 2^{4-1}). 98

Tabela 5.13 Parâmetros do modelo empírico que relaciona a tensão de escoamento com as variáveis de preparo das suspensões BC (plano experimental 2^{4-1}). 104

Tabela 5.14 Valores dos parâmetros da Equação 5.6 e o coeficiente de determinação. 109

Tabela 5.15 Tensão de escoamento calculada pelas equações de Casson e de Bingham e obtida por ensaios realizados com o rotor vane. 111

Tabela 5.16 Viscosidade aparente, obtidas a 100 e 200 s^{-1}, das suspensões preparadas com as amostras BC30 e BCA20, com 50% de sólidos e d(0,5) =17,9 μm. 112

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

F – força

G* - módulo complexo em cisalhamento

G`- módulo de armazenamento em cisalhamento

G” – módulo de perda em cisalhamento

H – altura do rotor vane

K_i – constante

n_i – índice da lei da potência

T – temperatura

t – tempo

T_m – torque

V – velocidade de escoamento do fluido

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento

$\dot{\gamma}_0$ – amplitude da taxa de cisalhamento

δ - ângulo de fase relativo à deformação

ϕ - concentração de sólidos

γ - deformação

ω - frequência

ζ - potencial zeta

τ - tensão de cisalhamento

τ_{CA} – tensão de escoamento obtido pelo modelo de Casson

τ_e - tensão de escoamento

τ_{emax} - tensão de escoamento no ponto isoelétrico

τ_{HB} – tensão de escoamento obtido pela equação de Herchel-Bulkley

μ - viscosidade aparente

μ_C - viscosidade aparente corrigida

μ_p – viscosidade plástica

μ_∞ - viscosidade em taxas de cisalhamento infinita

μ^* - viscosidade complexa em cisalhamento

$\mu`$- viscosidade dinâmica

μ'' – viscosidade imaginária

γ_0 – amplitude da deformação

τ_0 – amplitude da tensão de cisalhamento

η_0 – viscosidade em baixas taxas de cisalhamento

Ar – área compreendida entre a curva de aumento e diminuição da taxa de cisalhamento

BA – bauxita amorfa

BC – bauxita cristalizada

BCA – bauxita cristalizada amorfa

BCN – bauxita nodular cristalizada

BN – bauxita nodular

BTM – bauxita transportada no mineroduto

D – diâmetro do rotor vane

PR – propriedades reológicas

MR – Média dos resíduos

TR – tempo de reconstrução das estruturas tridemensionais formadas pelas partículas

1 INTRODUÇÃO

A caracterização reológica de suspensões minerais é importante para o bom desempenho das operações unitárias utilizada no beneficiamento de minérios, tais como: classificação, fragmentação, concentração, separação sólido-líquido, além do bombeamento e transporte das suspensões ao longo de dutos, não só na usina de beneficiamento, como também em minerodutos. Como essas operações, geralmente, são realizadas a úmido, a resistência das suspensões, causada pelo escoamento ou deformação devido à ação de forças cisalhantes ou da pressão, influenciam o rendimento destas operações unitárias.

No estudo reológico de suspensões minerais a força de cisalhamento requerida no bombeamento e escoamento é otimizada por meio da obtenção de suspensões mais estáveis, com menores valores de viscosidade aparente e tensão de escoamento (NASSER e JAMES, 2007; TURIAN *et al.*, 1997).

As suspensões estáveis são resultados da repulsão entre as partículas minerais obtida pelo controle das forças de interações interparticulares existentes, por meio da modificação do pH do meio e/ou da adição de dispersantes (CUNHA, 2004).

As propriedades reológicas de suspensões minerais, como por exemplo, a viscosidade aparente e a tensão de escoamento, são influenciadas pela morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de partículas, concentração de sólidos, temperatura e pelas características superficias das partículas (CHEN *et al.*, 2007).

Neste trabalho utilizou-se a suspensão de caulim como sistema modelo nos estudos reológicos. Isto se deve ao fato do caulim ser constituído principalmente de caulinita, que é uns dos minerais constituintes da bauxita. Além disso, a caulinita, por

ser um argilomineral, contém partículas pequenas (d(0,5) = 8,99 μm) em relação a outros bens minerais, o que favorece a obtenção de suspensões estáveis em relação ao processo de sedimentação. Assim, é possível determinar as propriedades reológicas sem o efeito da sedimentação das partículas durante os ensaios.

1.1 ESTUDO REOLÓGICO DA SUSPENSÃO DE BAUXITA

A rocha bauxita compõe-se de uma mistura impura de minerais de alumínio sendo os mais importantes a gibbsita (γ-$Al(OH)_3$), o diásporo (γ-AlO(OH)) e a boehmita (α-AlO(OH)). Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio, e suas proporções na rocha, variam muito entre os depósitos, inclusive o tipo e a quantidade das impurezas do minério, tais como: caulinita ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$), quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH), alumínio-goethita (α(Al-Fe)OOH), ilmenita ($FeTiO_3$), rutilo e anatásio (TiO_2) (SILVA *et al.*, 2010).

A bauxita pode ser utilizada na fabricação do alumínio, sendo chamada de bauxita metalúrgica, por meio de dois processos químicos subsequentes: o processo Bayer, que consiste na lixiviação em soda cáustica, na qual é obtida a alumina, e o processo Hall-Heroult, no qual a alumina é então dissolvida em fundente, a 970ºC, e convertida em alumínio, por meio de eletrólise.

Em 2008, as reservas mundiais de bauxita foram estimadas em aproximadamente 38,1 bilhões de toneladas. O Brasil detém 7% desse total, sendo 95% de bauxita metalúrgica. As reservas brasileiras mais expressivas, cerca de 95%, estão localizadas na região Norte (estado do Pará) (MÁRTIRES, 2009).

No estado do Pará está em operação o primeiro mineroduto de suspensão de bauxita do mundo com o propósito de transportar a suspensão de minério de

alumínio da usina de beneficiamento, localizada em Paragominas (PA), até a usina de produção de alumina situada no município de Barcarena (PA), num percurso de 244 km de extensão (GANDHI *et al.*, 2008).

O transporte de suspensões minerais em dutos é uma alternativa confiável e econômica aos modos tradicionais de transporte de materiais. Dentre as vantagens estão: menores custos de implantação e operacionais quando comparado com outros meios de transportes como ferroviários e marítimos, baixo consumo de energia, alto grau de automação, menor impacto ambiental, entre outros.

Para que o processo de transporte por minerodutos seja economicamente bem sucedido, torna-se necessário que o escoamento da suspensão concentrada, com maior teor de sólidos possível, seja feito com o mínimo consumo energético. Neste contexto, a descrição do comportamento reológico é relevante na otimização das condições do transporte hidraúlico da suspensão (NASCIMENTO e SAMPAIO, 2009).

Existem alguns estudos reológicos (CLITON *et al.*, 2006; PEJCINOVI *et al.*, 2007) que já foram desenvolvidos para resíduos de bauxita provenientes do processo Bayer (lama vermelha) e para suspensões de caulim, para compreender o comportamento destas suspensões durante o bombeamento. Porém há carência de informações sobre o comportamento reológico da suspensão de bauxita.

1.2 ESTUDO REOLÓGICO DA SUSPENSÃO DE CAULIM

O caulim é uma rocha constituída principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ (BEZERRIL *et al.*, 2006). A composição química teórica da caulinita é: 39,6% de Al_2O_3, 46,5% de

SiO_2 e 14,0% de H_2O, no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição química (LUZ *et al.*, 2008).

O caulim possui muitas aplicações industriais. De acordo com suas características, pode ser utilizado como pigmento, carga e cobertura na indústria de papel, matéria-prima para a indústria cerâmica, matriz para catalisadores, isolante elétrico, agente fortalecedor de borrachas e concretos, cobertura digestiva de remédios, dentre outros. Entretanto, o uso mais importante do caulim é na fabricação do papel, como carga e como cobertura.

Em 2008, a produção nacional de caulim beneficiado foi de 2,66 milhões de toneladas, sendo que 45% desse caulim foi utilizado na indústria de papel como carga e cobertura, 31% na indústria cerâmica e 24% nas indústrias de tintas, borracha, plástico e outros (MÁRTIRES, 2009).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por finalidade estudar a reologia das suspensões de:

a) caulim proveniente da região Borborema-Seridó como sistema modelo. Desta forma, determinar-se-ão os efeitos individuais e das possíveis interações entre as variáreis de preparo da polpa (concentração de sólidos, pH e concentração do dispersante) na viscosidade aparente e no comportamento reológico e,

b) bauxita do Nordeste do Pará, para determinar as propriedades reológicas que influenciam o bombeamento e o transporte da suspensão através do mineroduto. Além disso, serão verificados os efeitos individuais e das possíveis interações entre as variáveis de preparo das suspensões (concentração de sólidos, diâmetro médio das partículas, temperatura e pH) nas propriedades reológicas. Também será realizado um estudo comparativo entre as propriedades reológicas de duas amostras de bauxitas com diferentes quantidades de caulinita e que são utilizadas na produção de alumina.

2.1 Originalidade

A literatura apresenta carência de informações relacionadas às propriedades reológicas da suspensão de bauxita que são fundamentais para o bom desempenho do bombeamento e do transporte desta suspensão atráves do mineroduto, que é o primeiro do mundo a transportar esta matéria-prima utilizada na produção da alumina. Também, não há estudos que verificam a influência da quantidade de caulinita, contida na bauxita, nas propriedades reológicas das suspensões preparadas com amostras de bauxitas com diferentes concentrações de caulinita.

As interações entre as partículas contidas na suspensão de bauxita não são muito bem compreendidas quando ocorre a mudança de pH, devido à carência de estudos relacionados a variação das cargas superficiais destas partículas em função do pH. O entendimento das interações entre as partículas é fundamental para determinar o pH em que as partículas contidas na suspensão de bauxita encontram-se afastadas umas das outras e, consequentemente, favoreça menores valores das propriedades reológicas.

Os estudos reológicos das suspensões minerais desenvolvidos (MIKULÁSEK *et al.*, 1997; BOYLU *et al.*, 2004; HE *et al.*, 2006; DING e PACEK, 2008) que verificaram a influência da concentração de sólidos, do pH, da concentração de dispersante, do diâmetro médio das partículas e da temperatura na viscosidade aparente, tensão de escoamento e no comportamento reológico destas suspensões não verificaram os efeitos individuais e das possíveis interações entre as variáreis de preparo da suspensão e nem desenvolveram um modelo empírico que relacione as propriedades reológicas mencionadas com estas variáveis, o que será apresentado neste trabalho de tese.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos Fundamentais da Reologia

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria quando submetida a uma tensão conhecida (MORAIS *et al.*, 2001).

Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria (Equação 3.1), que descreve o comportamento de um líquido ideal durante o escoamento. Considerou-se uma película delgada de fluido entre duas placas paralelas separadas por uma distância *dy*, tal qual ilustrada na Figura 3.1. Supõe-se que a placa inferior esteja fixa em relação a placa superior que se movimenta a uma velocidade d*V* devido à ação de uma força constante. A placa superior, por sua vez, transfere quantidade de movimento na direção *y* para a camada ou lâmina de fluido imediatamente seguinte e, assim, consecutivamente, fazendo com que, no estado estacionário, seja estabelecido um perfil de velocidades entre as duas placas. A velocidade do escoamento, que pode ser mantida por ação de uma força constante, é controlada pela resistência interna do líquido, ou seja, por sua viscosidade.

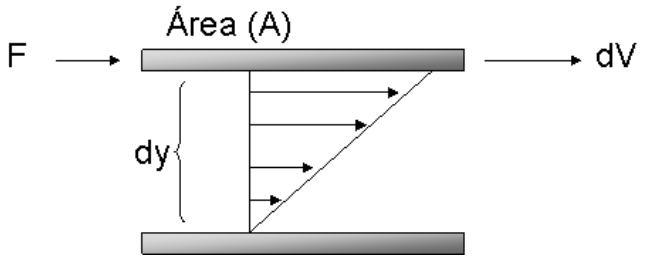


Figura 3.1- Escoamento laminar de um fluido compreendido entre duas placas paralelas com movimento relativo.

A razão entre a força (F) e a área (A) é denominada tensão de cisalhamento (τ), e é expressa pela Equação 3.1.

$$\tau = \frac{F}{A} \qquad [3.1]$$

O gradiente de velocidade na amostra é chamado de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e é expresso pela Equação 3.2.

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dy} \qquad [3.2]$$

A tensão de cisalhamento aumenta proporcionalmente à taxa de cisalhamento. A constante de proporcionalidade, nesse caso, é a viscosidade do fluido (μ) (Equação 3.3).

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \qquad [3.3]$$

3.1.1 Comportamento Reológico dos Fluidos

Os comportamentos reológicos dos fluidos independentes do tempo são facilmente identificados pela análise das curvas de viscosidade aparente e/ou de escoamento (Figura 3.2). Geralmente, os comportamentos dos fluidos podem ser descritos pela Equação da lei da potência (Equação 3.4)

$$\tau = K.\dot{\gamma}^{n} \qquad [3.4]$$

Na qual:

K: índice de consistência do fluido e;

n: índice relacionado ao comportamento do fluido

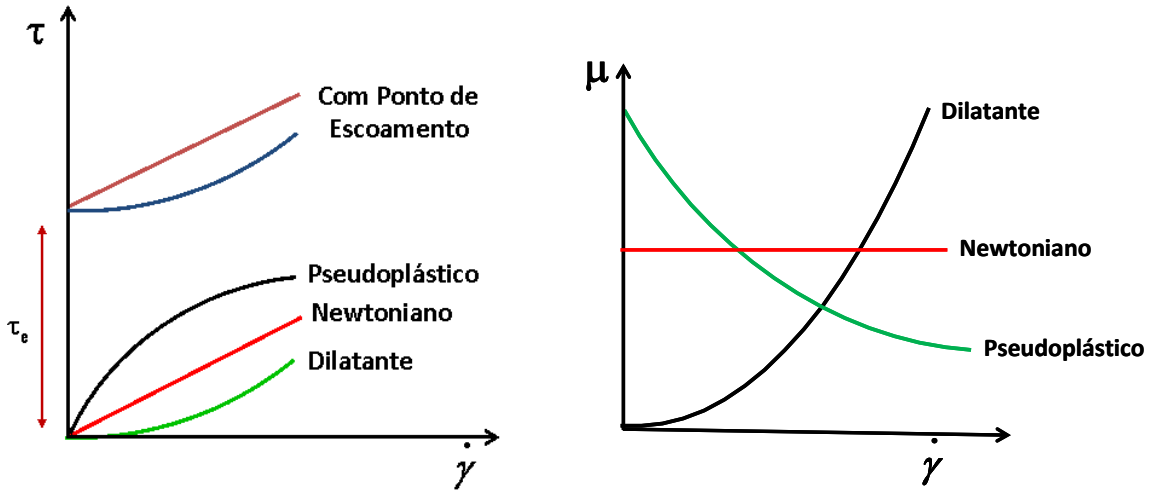


Figura 3.2 – Ilustração gráfica do comportamento dos fluidos newtoniano, pseudoplático, dilatante e com tensão de escoamento.

No comportamento Newtoniano, a tensão de cisalhamento varia linearmente com a taxa de cisalhamento, tendo a viscosidade do fluido como constante de proporcionalidade. Para este comportamento reológico, o valor do índice *n* da Equação da lei da potência (Equação 3.4) é igual a 1.

No comportamento pseudoplástico, a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Isto ocorre como consequência do estiramento de macromoléculas (no caso de polímero fundido ou em solução), da deformação de gotículas (no caso de emulsão) ou, no caso de suspensões e dispersões, devido à orientação das partículas ou à destruição dos aglomerados. Quando a Equação da lei da potência é utilizada para descrever este tipo de comportamento, o índíce *n* apresenta valores menores que 1.

Quando um fluido caracteriza-se pelo comportamento dilatante, ocorre o aumento da viscosidade aparente do fluido com o aumento da taxa de cisalhamento. Este caso pode ocorrer com misturas de partículas em contato íntimo com uma

quantidade de líquido suficiente para preencher os espaços entre as partículas. Em baixas taxas de cisalhamento, a fricção interna na mistura é pequena, com o líquido agindo como lubrificante entre as partículas em movimento. Em taxas de cisalhamento elevadas, as partículas se separam causando um aumento de volume total. Desta forma, o lubrificante não é mais suficiente para preencher todos os espaços vazios e manter a superfície das partículas completamente lubrificada, o que torna o meio mais viscoso. Na Equação 3.4, os valores de *n* devem ser superiores a 1.

Outro comportamento reológico não-Newtoniano e independente do tempo é aquele que apresenta tensão de escoamento (τ_e). Quando um fluido caracteriza-se por este comportamento, é necessário que a tensão inicial seja maior que a tensão de escoamento para que este fluido escoe. Porém, se este fluido é sujeito a tensões menores que τ_e, o comportamento deste fluido é semlhante ao comportamento do sólido, devido à formação de rígidas redes tridimensionais formadas pelas partículas (CHHABRA e RICHARDSON, 2008). O comportamento do fluido com ponto de escoamento pode ser descrito pelas seguintes equações (TURIAN *et al.*, 1997):

Bingham $$\tau = \tau_e + \mu\dot{\gamma} \quad [3.5]$$

Herschel-Bulkley $$\tau = \tau_e + K_h\dot{\gamma}^{n_h} \quad [3.6]$$

Casson $$\tau^{1/2} = \tau_e^{1/2} + (\mu\dot{\gamma})^{1/2} \quad [3.7]$$

Sisko $$\tau = \mu_p\dot{\gamma} + K_s\dot{\gamma}^{n_s} \quad [3.8]$$

Nas quais:

n_h e n_s: índice da lei da potência

K_h e K_s: constantes

μ_p: viscosidade plástica

h: Herschel – Bulkley

s: Sisko

Existem ainda os comportamentos de fluidos não-Newtonianos e dependentes do tempo, tais como o tixotrópico e o reopético. O comportamento tixotrópico caracteriza-se pela diminuição da viscosidade aparente do fluido com o tempo, quando cisalhado a uma taxa constante. Já no comportamento reopético, a viscosidade aparente do fluido aumenta conforme o tempo de exposição.

O gráfico η x $\dot{\gamma}$ ou τ x $\dot{\gamma}$ de um fluido com características pseudoplásticas caracteriza-se pela sobreposição das curvas obtidas durante o aumento e redução da taxa de cisalhamento. Por outro lado, no gráfico de um fluido tixotrópico, a curva relacionada ao aumento da taxa de cisalhamento localiza-se acima da curva obtida durante a diminuição da taxa de cisalhamento, ocorrendo a formação de uma área de histerese entre as duas curvas (Figura 3.3). Quanto maior a área, maior é a influência do tempo na reconstrução das redes tridimensionais formadas pelas partículas e maior é o carácter tixotrópico do fluido (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

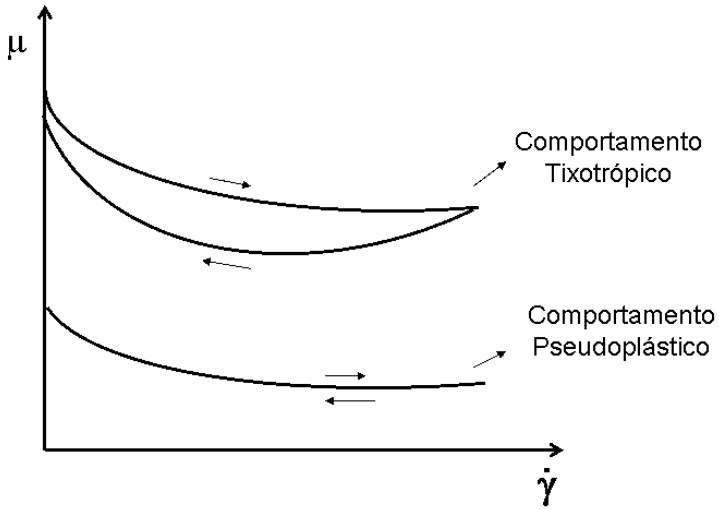


Figura 3.3- Desenho esquemático do comportamento tixotrópico e pseudoplástico.

3.1.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório

As propriedades reológicas em regime oscilatórios ou dinâmicos de cisalhamento são obtidas quando a tensão de cisalhamento varia com a freqüência (ω). A deformação, a taxa e a tensão de cisalhamento podem ser representadas pelas Equações 3.9 a 3.11, respectivamente.

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\varpi t} \qquad [3.9]$$

$$\dot{\gamma}_{(t)} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 i\omega e^{i\varpi t} = \dot{\gamma}_0 i e^{i\varpi t} \qquad [3.10]$$

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i(\varpi t+\delta)} \qquad [3.11]$$

Nas quais:

γ_o: amplitude da deformação

$\dot{\gamma}_o$: amplitude da taxa de cisalhamento

τ_o: amplitude da tensão de cisalhamento

δ: ângulo de fase relativo à deformação

t: tempo

A relação entre a tensão e a deformação de cisalhamento é denominada de módulo complexo em cisalhamento (G*) (Equação 3.12).

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0}\cos(\delta)\right] + i\left[\frac{\tau_0}{\gamma_0}\mathrm{sen}(\delta)\right] \qquad [3.12]$$

Os termos entre colchetes da Equação 3.12 podem ainda ser definidos como:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\cos(\delta) \qquad [3.13]$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\mathrm{sen}(\delta) \qquad [3.14]$$

Nas quais:

G': módulo de armazenamento em cisalhamento

G": módulo de perda em cisalhamento

O módulo de armazenamento em cisalhamento está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, é responsável pela contribuição elástica ou pelo armazenamento de energia em cada ciclo. O módulo de perda em cisalhamento está

associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, é responsável pela contribuição viscosa ou pela dissipação de energia em cada ciclo.

A relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é denominada de viscosidade complexa em cisalhamento (μ^*) (Equação 3.15).

$$\mu^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0 i} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}\cos(\delta)\right] - i\left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}\operatorname{sen}(\delta)\right] \qquad [3.15]$$

Os termos entre colchetes da Equação 3.15 podem ser definidos como:

$$\mu' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}\operatorname{sen}(\delta) \qquad [3.16]$$

$$\mu'' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}\cos(\delta) \qquad [3.17]$$

Nas quais:

μ': viscosidade dinâmica

μ'': viscosidade imaginária

A viscosidade dinâmica está relacionada à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo. A viscosidade imaginária é responsável pela contribuição elástica ou armazenamento de energia em cada ciclo.

3.2 APLICAÇÃO DA REOLOGIA NO PROCESSAMENTO MINERAL

O Brasil caracteriza-se por apresentar estruturas geológicas antigas, no qual o território encontra-se dentro de uma ampla faixa de clima tropical, o que permitiu a formação de coberturas espessas e intemperizadas, que constituem as jazidas minerais. Estas são caracterizadas, em sua grande maioria, pela existência de partículas finas, ultrafinas e coloidais, devido, principalmente, a presença de argilo-minerais ou outros advindos de processos genéticos de alteração (POSSA e NASCIMENTO, 2010).

Minerais úteis com granulometria fina também podem ser encontrados em depósitos volumosos de rejeitos, que estão à espera do desenvolvimento de uma tecnologia capaz de proporcionar o seu aproveitamento de forma econômica (POSSA e NASCIMENTO, 2010).

Nos últimos anos, há um desafio imposto pelas empresas de mineração e pela sociedade em beneficiar minérios ou antigos rejeitos constituídos por quantidades siginificativas de partículas finas e ultrafinas. A presença destas partículas dificulta o processo de beneficiamento, uma vez que, o decréscimo do tamanho da partícula, favorece a diminuição das forças hidrodinâmicas e contribui para o aumento das forças relacionadas aos fenômenos eletrostáticos. Nestas condições, o estudo da reologia é muito importante para o entendimento do comportamento das partículas de minérios numa suspensão (POSSA e LIMA, 2000).

A reologia de suspensão desempenha um papel muito importante nos diversas operações unitárias utilizadass no tratamento de minérios, destacando-se classificação, moagem, concentração, sedimentação e filtração, atuando significativamente na velocidade de sedimentação das partículas, sendo esta dependência mais fortemente verificada à medida que diminui o tamanho da

partícula. O estudo da reologia contribui também também no bombeamento e transporte de suspensões ao longo de dutos não só na usina de beneficiamento, como também em minerodutos (POSSA e LIMA, 2000).

Os trabalhos realizados por He e Forssbeg (2007), Shi e Mumn (2002), Tavares et al. (2002), Mabuza et al., (2001) e He et al., (2010) são exemplos de estudos que verificam a influência das propriedades reológicas das suspensões na eficiência das operações unitárias utilizadas no tratamento de minérios, como por exemplo, moagem, hidrociclonagem e separação em meio denso.

3.3 TRANSPORTE DE SUSPENSÕES MINERAIS ATRAVÉS DE DUTOS

O Brasil é um país com grande extensão territorial e as atividades de mineração encontram-se, geralmente, distantes dos centros de produção ou consumo. O transporte de minérios pela malha rodoviária ou ferroviária é dispendioso ou carece de infraestrutura adequada, o que torna atrativa a opção do seu transporte sob a forma de suspensão, via minerodutos.

O transporte de suspensões minerais a médias e longas distâncias através de dutos vem ganhando importância na indústria minero-metalúrgica e se transformando numa alternativa confiável e econômica aos modos tradicionais de transporte de materiais. Dentre as vantagens estão: menores custos de implantação e operacionais, quando comparado com outros meios de transportes como ferroviários e marítimos, baixo consumo de energia, alto grau de automação, menor impacto ambiental, entre outros.

Atualmente, cinco minerodutos estão em operação no Brasil (Tabela 3.1), dos quais três estão na região Amazônica.

Tabela 3.1 – Relação dos minerodutos em operação no Brasil.

Empresa	Suspensão Transportada	Comprimento (km)
Samarco	minério de ferro	320
Fosfertil	rocha fosfática	120
PPSA	caulim	150
Mineração Bauxita Paragominas/Vale	bauxita	244
Imerys	caulim	180

Dentre os citados, está o primeiro mineroduto de suspensão de bauxita do mundo, localizado no estado do Pará. A suspensão transportada possui as seguintes características: 50% de sólidos (em peso) e distribuição granulométrica, conforme ilustrado na Figura 3.4 (GANDHI *et al.*, 2008). A vazão média é aproximadamente 1860 m^3/h, que corresponde a uma velocidade de 1,5 a 1,8 m/s.

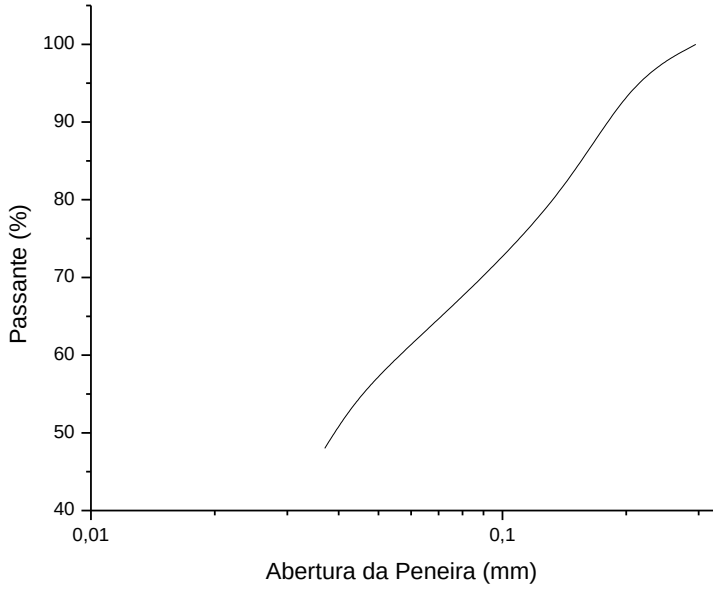


Figura 3.4 – Distribuição granulométrica da suspensão de bauxita transportada no mineroduto da Vale localizado no Pará.

O transporte hidráulico de sólidos por bombeamento apresenta características diferentes em relação à mesma operação com um líquido puro. Segundo Kaushal *et al.* (2002), no bombeamento de suspensões é necessário atender a uma velocidade mínima de transporte para que os sólidos não sedimentem na tubulação. Tal

velocidade deve ser 0,5 m/s maior que a velocidade crítica de deposição, na qual ocorre a formação de um leito de partículas minerais na base da tubulação.

Em função das características das partículas em suspensão e da vazão, deve-se considerar dois tipos de escoamento das suspensões minerais nos dutos: i) homogêneo, quando os sólidos estão uniformemente distribuídos na fase líquida, o que acontece geralmente para partículas de diâmetro menores que 50 μm e em concentrações de sólidos elevada e ii) heterogêneo, quando ocorre a formação de um perfil de concentração ao longo da seção transversal da tubulação, mesmo para velocidades de escoamento elevadas (PINTO *et al.*, 2009).

No escoamento heterogêneo, a concentração de minério pode se tornar tão alta na parte inferior da tubulação que ocorre a estratificação do minério, com a formação de um leito deslizante composto por partículas nessa região. No leito deslizante o minério ainda se desloca no sentido do escoamento, entretanto, caso a velocidade de escoamento diminua até o valor crítico, conhecido como velocidade crítica de deposição, ocorrerá a formação de um leito estacionário. A velocidade de depósito consiste num limite de segurança para a operação do mineroduto, cujo valor aumenta conforme o aumento do tamanho e da densidade da partícula, da concentração de sólidos na suspensão e do diâmetro do duto (KOUIDRI *et al.*, 2002).

A velocidade de transporte da suspensão mineral deve ser alta o suficiente para manter a turbulência do sistema e impedir que as partículas maiores sedimentem. Entretanto, se a velocidade é elevada, a perda de carga e o desgaste da tubulação são altos, tornando inviável o processo de bombeamento. Desta forma, a velocidade mínima deve ser maior que a velocidade de transição entre o

escoamento laminar e o turbulento e maior do que a velocidade crítica de deposição (GANDHI *et al.*, 2006).

As características reológicas das suspensões minerais transportadas pelo mineroduto influenciam em diversas variáveis operacionais do bombeamento. A viscosidade aparente e a tensão de escoamento da suspensão não deve ser baixas, pois durante a parada do mineroduto a taxa de sedimentação das partículas não pode ser elevada. Assim, faz se necessária a presença de partículas ultrafinas (menores que 10 μm) em quantidades determinadas, já que elevadas concentrações destas aumentam consideravelmente a viscosidade aparente e a tensão de escoamento, consequentemente; eleva também os custos de bombeamento (CUNNINGHAM, 2008).

Durante o escoamento de suspensões minerais no mineroduto, estas não devem ter um comportamento reopético, o que é extremamente prejudicial ao processo, na medida em que pode ocorrer a obstrução dos dutos durante o escoamento (KLEIN e HALLBOM, 2002).

Na otimização do processo de transporte em minerodutos, são levados em conta três fatores principais: a concentração de sólidos na suspensão de minério, a vazão de bombeamento e o consumo de energia na operação. Os dois primeiros fatores devem ser maximizados, entretanto, o gasto com energia é o fator restritivo do processo, devendo ser reduzido (NASCIMENTO e SAMPAIO, 2007).

3.4 PRINCIPAIS PROPRIEDADES REOLÓGICAS NO ESCOAMENTO DE SUSPENSÕES MINERAIS EM DUTOS

As propriedades reológicas, como a viscosidade aparente, a tixotropia e a tensão de escoamento têm impacto direto nos aspectos técnicos e econômicos do bombeamento de fluidos.

3.4.1 Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente representa a resistência do material ao escoamento, ou seja, quanto maior for a viscosidade aparente de um fluido, maior será a energia necessária para bombeá-la durante o transporte através de dutos. Esta propriedade reológica tende a diminuir com o aumento da temperatura e aumentar com o aumento da pressão. Contudo essa variação pode ser desprezível para alterações pequenas de temperatura e pressão. No caso de suspensões, a viscosidade aparente é sensível à variação da concentração de sólidos, ao tamanho médio e à distribuição de tamanho de partículas, à forma das partículas e a qualquer outro fator que modifique o nível de aglomeração das partículas, tais como a presença de sais, agentes dispersantes ou mudança de pH do meio (NASCIMENTO, 2008).

Como a grande maioria das suspensões concentradas não possui comportamento newtoniano, a viscosidade aparente também sofre variação com a taxa de cisalhamento, o que significa que a viscosidade aparente varia com a vazão aplicada no bombeamento. Consequentemente, a determinação do perfil da curva de viscosidade aparente deve ser feita dentro de uma faixa de taxas de cisalhamento que inclua as taxas usualmente aplicadas no processo de bombeamento, que são em torno de 100 s^{-1} (SAMPAIO e NASCIMENTO, 2006).

3.4.2 Tixotropia

Nos fluidos tixotrópicos a taxa de destruição dos aglomerados é maior do que a de reconstrução. Já os materiais reopéticos, extremamente raros, possuem o processo de reconstrução das redes tridimensionais formadas pelas partículas mais rápido do que o processo de destruição.

A tixotropia pode ser identificada pelo teste denominado *loop* realizado no reômetro. A intensidade deste tipo de comportamento reológico pode ser indicada pela diferença entre as áreas sob as curvas de aumento e de redução da taxa de cisalhamento. Contudo, é importante salientar que este é um método relativo e, portanto, a intensidade do comportamento tixotrópico só é comparável para a mesma condição de análise. Testes realizados com duração diferente, mesmo utilizando a mesma faixa de taxa de cisalhamento, acarretam valores diferentes da área compreendida entre as curvas de aumento e redução da taxa de cisalhamento (MEZGER, 2006).

Outro método que também pode ser utilizado para identificar e quantificar o comportamento tixotrópico é o teste denominado degrau, realizado no reômetro. Neste teste, determina-se o tempo de reconstrução das redes tridimensionais formadas pelas partículas em baixas taxas de cisalhamento, após serem submetidas a taxas de cisalhamento elevadas, por um determinado período. Quanto maior for o tempo de reconstrução das estruturas tridimensionais formadas pelas partículas, maior é o caráter tixotrópico da suspensão. Este método também é relativo e, portanto, o tempo de reconstrução das estruturas tridimensionsais só é comparável para a mesma condição da análise (MEZGER, 2006).

3.4.3 Tensão de Escoamento

A tensão de escoamento é definida como o valor mínimo da tensão de cisalhamento capaz de deformar plasticamente o fluido e é a primeira evidência de escoamento, ou seja, é o valor da tensão de cisalhamento quando o gradiente de velocidade tende a zero (LIDDELL e BOGGER, 1996; STOKES e TELFORD, 2004).

Esta propriedade reológica é, normalmente, determinada em suspensões nas quais há interações entre as partículas, com cargas elétricas opostas, que propiciam a formação de estruturas tridimensionais, cuja resistência está relacionada com a força dessas interações. Neste contexto, a tensão de escoamento é a força por unidade de área requerida para quebrar as estruturas tridimensionais. Vários estudos relacionam a tensão de escoamento com a estabilidade coloidal e características superficiais das partículas (DZUY e BOGER,1983).

O conhecimento do valor da tensão de escoamento é muito importante no manuseio, armazenamento, processamento e transporte de suspensões minerais na indústria. Por exemplo, no transporte de suspensões minerais através de dutos, é importante obter informações sobre a tensão de escoamento para realizar o projeto das bombas e de dutos. Além disso, elevados valores de tensão de escoamento podem ser obtidos para diminuir a velocidade de sedimentação das partículas quando submetidas a longos períodos de parada do bombeamento. Contudo, deve-se observar que valores elevados da tensão de escoamento podem sobrecarregar as bombas e causar problemas operacionais.

A tensão de escoamento de uma suspensão é influenciada pela concentração de sólidos, distribuição granulométrica das partículas, formato das partículas, pH, concentração de surfactantes e temperatura (ALEJO e BARRIENTOS, 2009).

Os valores de tensão de escoamento podem ser obtidos diretamente ou indiretamente. As medidas indiretas para estimar a tensão de escoamento são baseadas na extrapolação dos valores da tensão de cisalhamento contidos no reograma (τ x $\dot{\gamma}$) até o valor em que a taxa de cisalhamento tende a zero. Na prática, este tipo de medida indireta realizada em viscosímetros convencionais, não é simples devido à ausência de dados em baixas taxas de cisalhamento, podendo ocorrer a sedimentação e o deslizamento das partículas na parede da geometria do reômetro. Também, pode-se realizar o ajuste dos dados experimentais de taxa e tensão de cisalhamento por meio de equações constitutivas desenvolvidas para fluidos com ponto de escoamento, como por exemplo, as Equações 3.5 a 3.7 (KELESSIDIS e MAGLIONE, 2008).

A equação de Bingham (Equação 3.5) relaciona linearmente a taxa e tensão de cisalhamento, na qual o valor do coeficiente linear é a tensão de escoamento. Entretanto, a grande maioria das suspensões é altamente concentrada e, por este motivo, a relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento não é linear, o que acarreta na superestimação da tensão de escoamento quando é utilizada a equação de Bingham. A tensão de escoamento calculada por esta equação pode ser cerca de 4 a 5 vezes maior do que o valor estimado pelas equações não lineares, como por exemplo, as equações de Herschel–Bulkley (Equação 3.6), Casson (Equação 3.7), entre outros (DZUY e BOGER, 1983).

A medida direta de tensão de escoamento pode ser obtida por meio da tensão de cisalhamento do fluido, quando este começa a escoar. Estes experimentos podem ser realizados com o controle da tensão ou da taxa de cisalhamento. Em ambos os experimentos, a tensão de cisalhamento correspondente à primeira evidência do fluido a escoar é interpretada como a tensão de escoamento.

Os métodos diretos, mais comuns, que podem ser utilizados para obter o valor da tensão de escoamento são: relaxação da tensão, teste oscilatório e ensaios que utilizam o rotor vane (DZUY e BORGES, 1983; LIDDELL e BOGER, 1996; CANET *et al.*, 2005; KELLESSIDIS e MAGLIONE, 2008).

No método da relaxação da tensão, a suspensão é cisalhada com taxa ou com tensão de cisalhamento constante por um determinado período. Em seguida, a rotação do eixo é gradualmente reduzida a zero. A tensão de escoamento, neste caso, será a tensão de cisalhamento quando a velocidade do eixo é aproximadamente igual a zero (DZUY e BORGES, 1983).

No ensaio oscilatório, a tensão de cisalhamento varia com a freqüência, conforme a Equação 3.11. Os parâmetros a serem definidos consistem na faixa de tensão aplicada, na freqüência angular da oscilação e no número de intervalo do teste. O equipamento mede a variação da deformação em função do tempo ($\gamma(t)$). Com isto, pode-se calcular o módulo de armazenamento em cisalhamento (G') e o módulo de perda em cisalhamento (G"). Assim, uma forma para determinar a tensão de escoamento é por meio do gráfico G`ou G" *versus* tensão de cisalhamento (Figura 3.5). Este método é relativo, visto que a tensão de escoamento depende da freqüência escolhida para o teste.

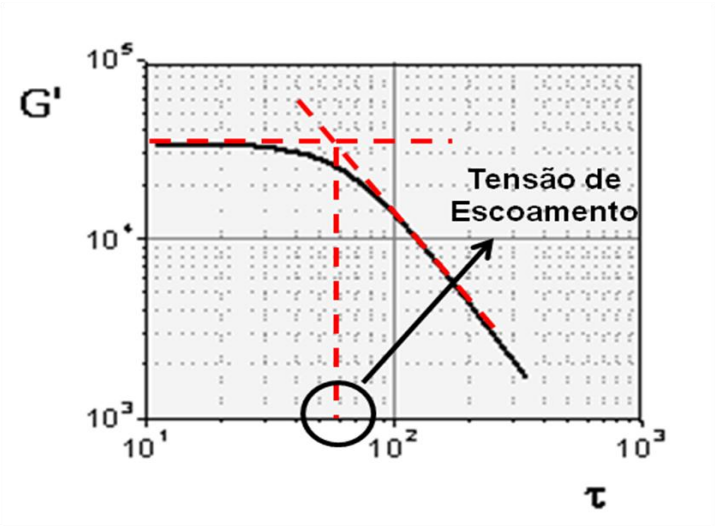
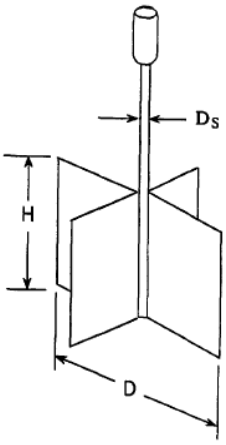


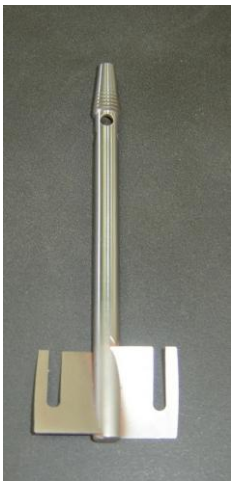
Figura 3.5 – Curva de módulo de armazenamento (G´) *versus* tensão de cisalhamento (τ).

O rotor vane é utilizada para obter propriedades reológicas de fluidos não-newtonianos, principalmente de suspensões concentradas. Esta geometria evita o deslizamento das partículas nas paredes e a sedimentação durante a realização dos ensaios. A introdução desta geometria na suspensão não causa nenhuma perturbação significante na amostra (BARNES e NGUYEN, 2001).

O rotor vane consiste de duas a oito lâminas finas, retangulares, soldadas a um eixo cilíndrico. O ângulo entre as lâminas está compreendido entre 45 e 180º. A Figura 3.6 contém em (a) um desenho esquemático do rotor vane com quatro lâminas (TURIAN *et al*, 1997) e em (b) a fotografia de um outro rotor vane com duas lâminas.



(a)



(b)

Figura 3.6 - Desenho esquemático do rotor vane*:* (a), com quatro lâminas (TURIAN *et al.*, 1997) e, em (b), com duas lâminas.

Os ensaios reológicos que utilizam o rotor vane são realizados da seguinte forma: introduz-se, suavemente, o rotor no recipiente até que as lâminas fiquem totalmente cobertas pela amostra. As lâminas são movimentadas lentamente, com uma rotação constante, e o torque requerido para manter o movimento constante da lâmina é obtido em função do tempo (ou do ângulo de rotação) (DZUY e BOGER, 1983).

Os valores de torque podem ser convertidos em tensão de cisalhamento por meio das Equações 3.18 e 3.19. A tensão de escoamento será o valor máximo da tensão de cisalhamento obtida em baixas rotações (DZUY e BORGES, 1983; LIDDELL e BOGER, 1996; KELLESSIDIS e MAGLIONE, 2008).

$$\tau = T_m / K \qquad [3.18]$$

$$K = \frac{\pi D^3}{2}\left(\frac{H}{D} + \frac{1}{3}\right) \qquad [3.19]$$

Sendo:

T_m: torque medido

D: diâmetro do rotor vane

H: altura do rotor vane

Kelessidis e Maglione (2008) compararam os valores da tensão de escoamento para suspensões de bentonita (concentrações de sólidos variando entre 5 e 6,42%), estimados pelas equações de Herchel-Bulkley (Equação 3.6) e Casson (Equação 3.7), com os valores obtidos nos ensaios realizados com o rotor vane (Figura 3.7). Verificou-se que os valores da tensão de escoamento obtidos pela equação de Herchel-Bulkley (τ_{HB}) e pela equação de Casson (τ_{Ca}) são semelhantes aos obtidos pelo rotor vane (τ_{vn}). Isto ocorreu, possivelmente pela baixa concentração de sólidos nas suspensões. Desta forma, para esta suspensão com a concentração utilizada nos ensaios, a tensão de escoamento pode ser obtida tanto pelas equações de Herchel-Bulkley e Casson quanto por ensaios realizados com o rotor vane.

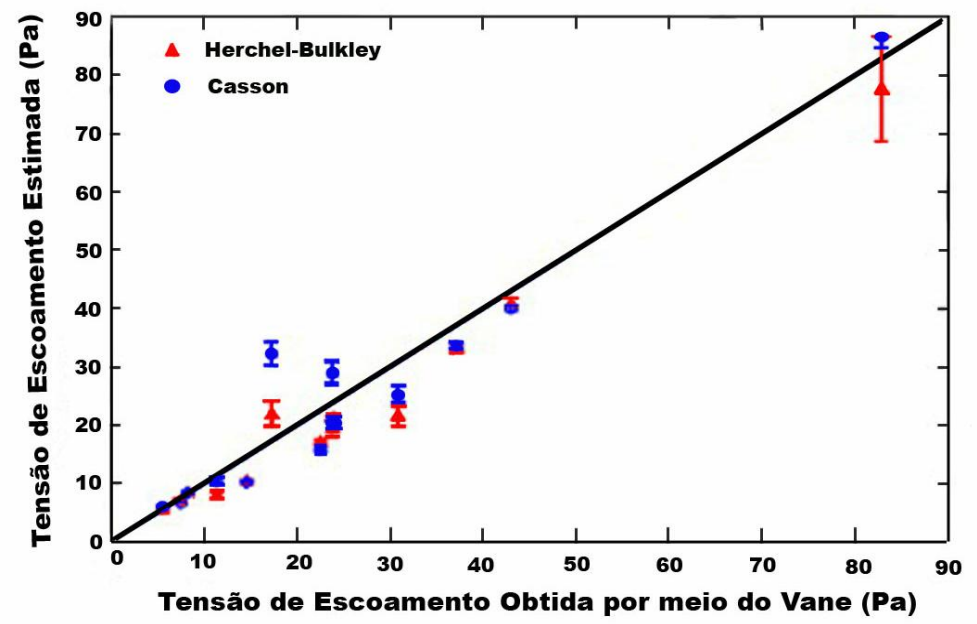


Figura 3.7 – Comparação da tensão de escoamento obtida nos ensaios realizados com a geometria vane e pelas equações de Herchel-Bulkley e Casson (KELESSIDIS e MAGLIONE, 2008).

A Tabela 3.2 ilustra os valores da tensão de escoamento de uma suspensão de dióxido de titânio com 37,3% (em peso) de sólidos, obtida por diferentes métodos. Verifica-se que, para todos os métodos, com exceção para a estimação utilizando a equação de Bingham, os valores da tensão de escoamento estão próximos. O valor da tensão de escoamento estimado pela equação de Bingham é, aproximadamente, duas vezes maior que os obtidos pelas outras equações, indicando que este não deve ser utilizado para suspensões concentradas (DZUY e BOGER,1983).

Tabela 3.2 – Valores de tensão de escoamento de uma suspensão de dióxido de titânio com 37,3 % de sólidos (DZUY e BOGER,1983).

Método	Tensão de Escoamento (N/m^2)
Extrapolação da curva tensão *versus* taxa de cisalhamento	128
Equação de Bingham	282
Equação de Herschel - Bulkley	125
Equação de Casson	128
Relaxação da tensão	106 ± 10
Rotor vane	126

3.5 FATORES QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS SUSPENSÕES MINERAIS

As propriedades reológicas das suspensões minerais dependem das características físicas da partícula, como, por exemplo, formato, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas, além da presença de flocos ou aglomerados de partículas, da concentração de sólidos, da temperatura e de efeitos eletroviscosos (ORTEGA *et al.*, 1997a).

Os fatores e a influência de cada um nas propriedades reológicas serão discutidos a seguir.

3.5.1 Tamanho e Distribuição de Tamanho de Partículas

BOYLU *et al.*(2004) estudaram a influência do tamanho de partículas em uma suspensão de carvão, mantendo constante a concentração de sólidos, e verificaram que a viscosidade aparente aumentava com a diminuição do diâmetro médio das partículas. Quanto menor o diâmetro das partículas, maior é a sua área específica e, conseqüentemente, maior é a interação entre elas. Os dados de diâmetro médio das partículas de carvão e de viscosidade aparente podem ser observados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Diâmetro médio de partícula e viscosidade aparente da suspensão de carvão (BOYLU *et al.*, 2004).

Diâmetro médio de partícula (µm)	Viscosidade aparente (mPa.s)
50	732
35	1087
19	2182

A tensão de escoamento aumenta com a diminuição do tamanho das partículas devido ao aumento da área específica, o que contribui para o aumento da intensidade das forças de atração de van der Waals e, conseqüentemente, a propensão à formação de aglomerados de partículas (ALEJO e BARRIENTOS, 2009).

Geralmente, distribuição de tamanho de partícula estreita proporciona valores de viscosidades aparente e de tensão de escoamento maiores quando comparados às distribuições largas, para a mesma fração volumétrica de sólidos. Isso ocorre porque suspensões com distribuição granulométrica larga ocupam volume menor do que as que contêm partículas de um único tamanho. Deste modo, a camada de água entre as partículas se torna mais espessa, resultando em menores valores de viscosidade aparente e de tensão de escoamento. Como por exemplo, Yang *et al.* (2001) verificaram comportamento newtoniano em uma suspensão de óxido de titânio com fração volumétrica de sólidos igual a 0,109 e distribuição de tamanho de partículas larga. Quando a distribuição de tamanho de partículas era estreita, mantendo-se constante a fração volumétrica de sólidos, observou-se o comportamento pseudoplástico.

3.5.2 Morfologia das Partículas

Partículas esféricas causam uma perturbação relativamente pequena nas linhas de fluxo de uma suspensão, quando comparadas às partículas anisotrópicas. Partículas em forma de placas ou agulhas provocam turbulência no líquido, ao girarem. Com isso, há maior dissipação de energia, o que é verificado com o aumento da viscosidade aparente (Ortega et al., 1997a).

Yuan e Murray (1997) estudaram o efeito da morfologia das partículas na viscosidade aparente de suspensões preparadas com caulim e com haloisita. O caulim estudado caracterizou-se pela morfologia laminar e a haloisita por duas morfologia diferentes: esférica e tubular. Observou-se que a suspensão constituída por haloisita esférica caracterizou-se por um valor de viscosidade aparente menor e, em elevadas taxas de cisalhamento, comportamento newtoniano. Entretanto, as suspensões de caulim e a de haloisita tubular comportaram-se como fluidos dilatantes, como pode ser observado no gráfico da Figura 3.8.

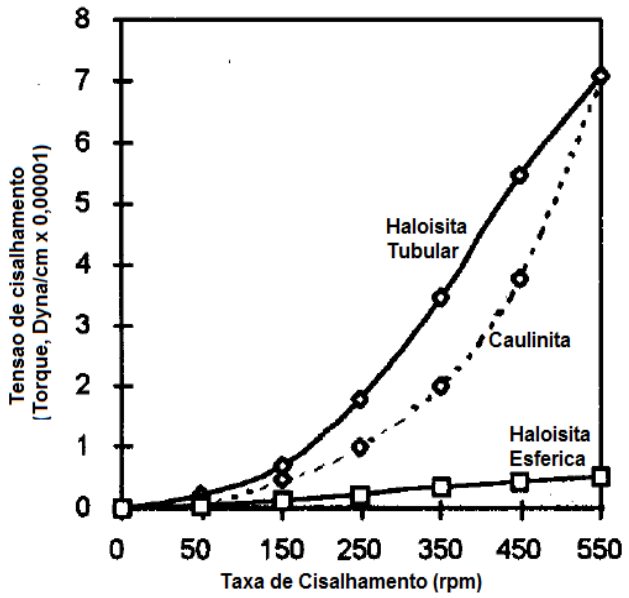


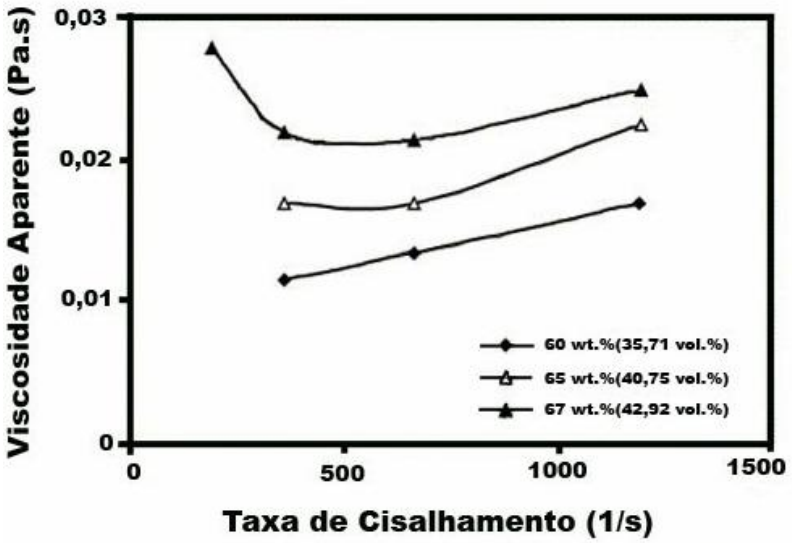
Figura 3.8 – Ilustração gráfica do comportamento reológico das suspensões de caulim, de haloisita esférica e de haloisita tubular (YUAN e MURRAY, 1997).

3.5.3 Concentração de Sólidos

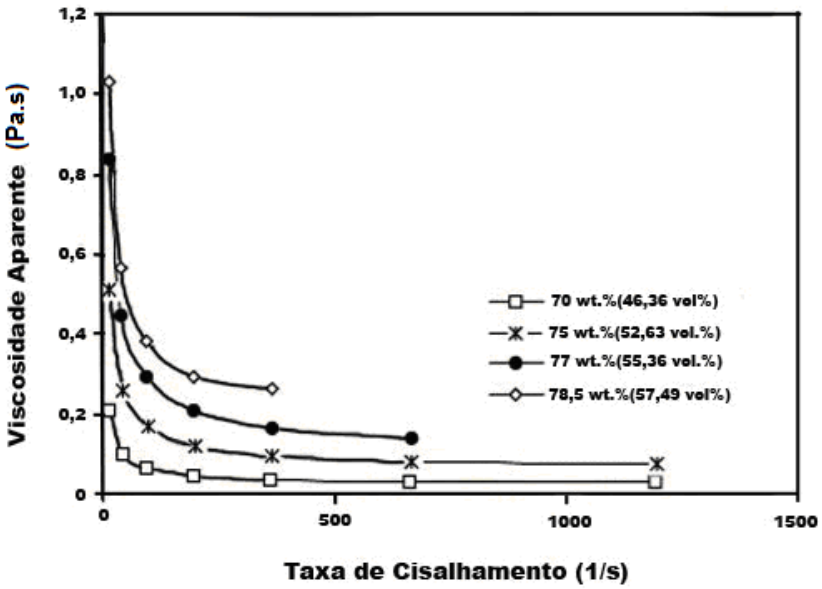
As suspensões com baixa concentração de sólidos geralmente possuem comportamento newtoniano. À medida que a concentração de sólidos aumenta, ocorre o aumento da viscosidade aparente e da tensão de escoamento, além da

alteração no comportamento para não newtoniano (pseudoplástico, dilatante, tixotrópico e reopético). Este fato pode ser explicado pela diminuição da camada de água entre as partículas, a medida que a concentração de sólidos aumenta, resultando no aumento do empacotamento das partículas e das interações entre elas (MEWIS,1996; TURIAN *et al*., 1997; NUNTIYA e PRASANPHAN, 2006).

O gráfico da Figura 3.9 ilustra a influência da concentração de sólidos em uma suspensão de limonita (d(0,5) = 24,68 μm). Verificou-se que as suspensões com concentrações de sólidos entre 65 e 67% caracterizaram-se por um comportamento fracamente dilatante. Isto se deve à distância relativamente grande entre as partículas, que não estão sujeitas às forças de *van der Waals*. Desta forma, em baixas taxas de cisalhamento, as partículas podem deslizar umas sobre as outras, pois estão livres. Já em altas taxas de cisalhamento, as partículas não conseguem se movimentar livremente devido às forças hidrodinâmicas, o que contribui para o aumento do comportamento sólido do sistema. Por este motivo, essas suspensões são caracterizadas pelo comportamento dilatante. Nas suspensões com concentrações superiores a 67%, identificou-se um comportamento pseudoplástico, o qual indica que, em baixas taxas de cisalhamento, as forças atrativas interparticulares são predominantes em relação às forças hidrodinâmicas exercidas pelo escoamento (HE *et al.,* 2006).



(a)



(b)

Figura 3.9 – Efeito da concentração de sólidos na suspensão de limonita (d(0,5) = 24,68 μm). Em (a), suspensões com concentração de 60 a 65% e, em (b), suspensões com concentração de sólidos de 70 a 78,5% (HE *et al.,* 2006).

3.5.4. Temperatura

A viscosidade aparente (μ) diminui com o aumento da temperatura (T). A relação entre a viscosidade aparente e a temperatura pode ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius (Equação 3.20).

$$\mu = Ae^{B/T} \qquad [3.20]$$

na qual: A e B são constantes.

O aumento da temperatura favorece a diminuição da intensidade das forças de interações entre as partículas da suspensão, conseqüentemente ocorre a diminuição da viscosidade aparente e da tensão de escoamento (KRETSER e SCALES, 2008).

YANG *et al.* (2001) verificaram a diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura em uma suspensão de dióxido de titânio (Figura 3.10), porém, nos ensaios em que foram realizados com a temperatura superior a 50ºC, ocorreu uma mudança de comportamento pseudoplástico para dilatante, quando a taxa de cisalhamento foi superior a 10 s^{-1}.

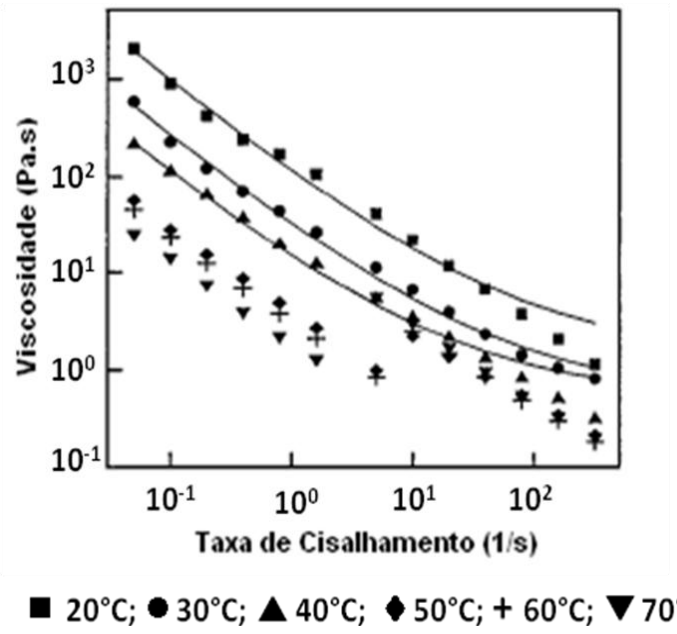


Figura 3.10 – Ilustração gráfica da variação da viscosidade aparente com a temperatura para uma suspensão de dióxido de titânio (YANG *et al.*, 2001).

3.5.5 Efeitos Eletroviscosos

A origem dos efeitos eletroviscosos está relacionada à dupla camada elétrica que pode ser descrita por duas regiões: uma região interna, que contém íons adsorvidos, e uma região difusa, na qual os íons encontram-se distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico.

Na Figura 3.11, pode ser observado um desenho esquemático da dupla camada elétrica. A interface em que ocorre o movimento relativo entre a dupla camada elétrica e o meio líquido é chamada de plano de cisalhamento. Experimentos baseados na mobilidade eletroforética das partículas (velocidade com que as partículas coloidais se movimentam sob a aplicação de um potencial elétrico) são capazes de medir o potencial elétrico no plano de cisalhamento, denominado potencial zeta, o qual é de grande utilidade para avaliar a carga superficial das partículas (ORTEGA *et al.*, 1997a). As medidas de potencial zeta são indicadas para suspensões constituídas pó r uma única espécie mineral. No caso, de suspensões constituídas por mistura de minerais, as medidas de mobilidade eletroforética são as mais apropriadas.

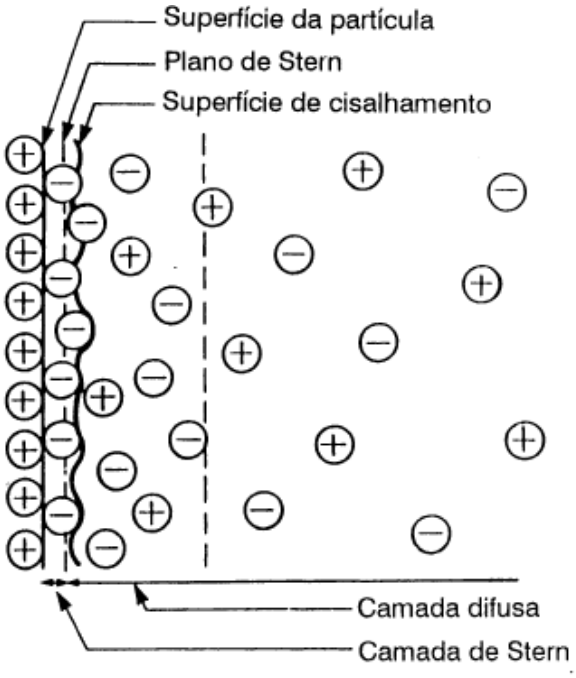


Figura 3.11 – Desenho esquemático da dupla camada elétrica em uma superfície de carga positiva.

O potencial zeta pode ser utilizado como indicador de estabilidade de suspensões, pois, quanto maior é o módulo do potencial zeta, maior é a carga superficial líquida e, consequentemente, maior é a força de repulsão entre as partículas semelhantes, esse fato indica que a suspensão é mais estável em relação ao processo de sedimentação. Ao contrário, quando o potencial zeta é próximo de zero (ponto isoelétrico), as partículas tendem a aglomerar-se, como exemplificado no gráfico da Figura 3.12 (HE *et al.*, 2004).

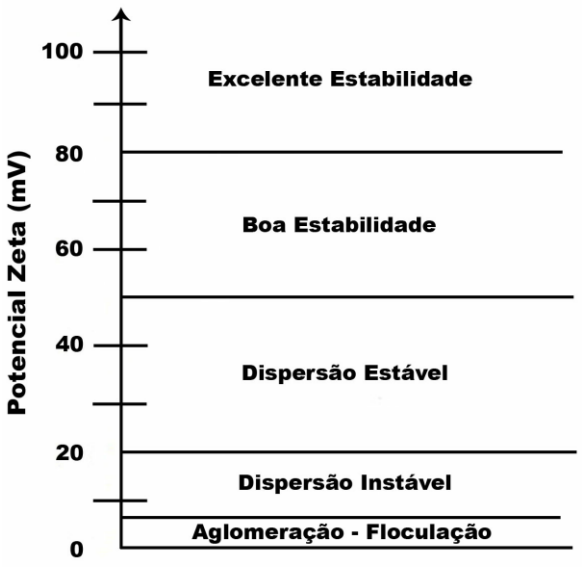


Figura 3.12 – Estabilidade da suspensão *versus* potencial zeta (HE *et al.*, 2004).

Geralmente, em suspensões minerais, os íons determinantes do potencial são H^+ e OH^-. Desta forma, o potencial zeta é fortemente dependente do pH do meio. A relação entre potencial zeta e o pH ajuda a compreender o comportamento reológico das suspensões minerais. Na Figura 3.13 ilustra-se a correlação entre o potencial zeta e o pH para uma suspensão contendo TiO_2, SnO_2, ZrO_2, NiO e La_2O_3. A suspensão preparada no pH 9,9 caracterizou-se pelo comportamento pseudoplástico, enquanto a suspensão preparada no pH 10,5 apresentou comportamento newtoniano. Este fato ocorreu porque o módulo do pontencial zeta da suspensão preparada no pH 9,9 era menor do que o da suspensão preparada no pH 10,5. Assim, pode-se concluir que há menor repulsão entre as partículas e, conseqüentemente, menor estabilidade em relação ao processo de sedimentação das partículas na suspensão preparada no pH menor (HE *et al.*, 2004).

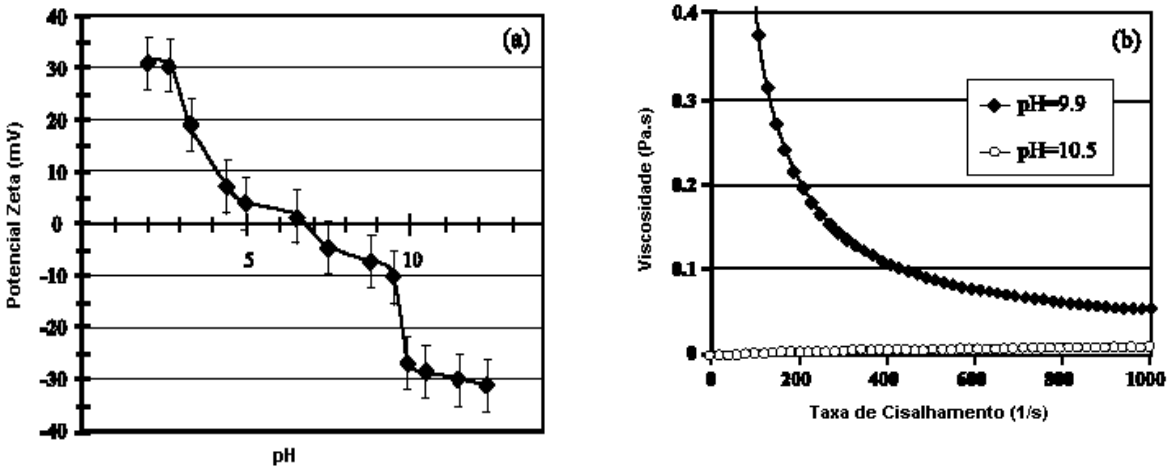


Figura 3.13 – Em (a), potencial zeta de uma suspensão contendo TiO_2, SnO_2, ZrO_2, NiO e La_2O_3 e, em (b), reogramas para a suspensão contendo TiO_2, SnO_2, ZrO_2, NiO e La_2O_3 com 40% de sólidos nos pHs 9,9 e 10,5 (HE *et at.*, 2004).

Geralmente, a tensão de escoamento possui um valor máximo quando o potencial zeta é zero, ou seja, no ponto isoelétrico. Neste valor de potencial zeta, as forças de atração são fortes, o que favorece a formação das redes tridimensionais. À medida que o valor do pH afasta-se do ponto isoelétrico a tensão de escoamento diminui devido ao aumento da intensidade das forças repulsivas entre as partículas, mantendo-as afastadas umas das outras (ZHOU *et al.*, 2001).

A Equação 3.21 descreve a relação entre a tensão de escoamento e as interações interparticulares em um meio aquoso (CHEN *et al.*, 2007).

$$\tau_e = \tau_{emax} - K\zeta^2 \qquad [3.21]$$

Sendo:

τ_e : tensão de escoamento

τ_{emax} : tensão de escoamento máxima, ou seja, no ponto isoelétrico

K : constante de proporcionalidade

ζ: potencial zeta

3.5.6 Efeitos da Floculação ou Aglomeração de Partículas

Quando uma suspensão não se encontra suficientemente defloculada ou desaglomerada, as partículas primárias permanecem unidas, constituindo flocos ou aglomerados com água aprisionada em seu interior. Essa água aprisionada não está disponível para o escoamento, de modo que a suspensão se comporta como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior. Em consequência, a viscosidade aparente e a tensão de escoamento de suspensões com partículas floculadas ou aglomeradas é mais elavada do que com partículas dispersas (ORTEGA *et al.*, 1997a).

As suspensões minerais preparadas com concentração significante de partículas finas (menores que 1 µm) têm maior probabilidade de formação de aglomerados do que aquelas preparadas com partículas grossas. Isto ocorre devido a maior área superficial das partículas pequenas, o que favorece maior interação entre elas, por meio das forças de atração de van der Waals (HE *et al.,* 2006).

A estabilidade das suspensões coloidais *versus* a aglomeração pode ser obtida por meio de dois mecanismos básicos: a estabilização eletrostática e a estabilização estérica. Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é parcialmente arrastada com as partículas, de modo que a repulsão eletrostática entre esta nuvem tende a manter as partículas afastadas. Na estabilização estérica, ocorre a adsorção de moléculas poliméricas sobre a superfície das partículas, formando uma espécie de colóide protetor ao redor delas. Assim, as partículas são mecanicamente impedidas de aproximarem-se o

suficiente para entrar no campo de atuação das forças de van der Waals e, deste modo, a suspensão permanece defloculada/desaglomerada (ORTEGA et al., 1997b).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

4.1.1 Caulim

O caulim é proveniente da região Borborema-Seridó, localizada nos Estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. A Figura 4.1 apresenta o diagrama esquemático da preparação da amostra de caulim. Realizou-se a análise granulométrica, com a peneira de abertura 37 µm, da amostra com a finalidade de obter a fração rica em caulinita. Esta fração foi submetida ao processo de separação magnética de alta intensidade a úmido visando a remoção dos minerais portadores de ferro (hematita, magnetita, entre outros). O ensaio foi realizado no equipamento *Boxmag Rapid*, a intensidade do campo foi de aproximadamente 1,4 tesla. Com o objetivo de realizar uma separação magnética eficiente, uma suspensão agitada com 20% de sólidos foi adicionada lentamente no separador. Por se tratar de uma amostra de granulometria muito fina, utilizou-se lã de aço como matriz do separador. As etapas de caracterização tecnológica e os ensaios reológicos foram realizados com o concentrado não magnético.

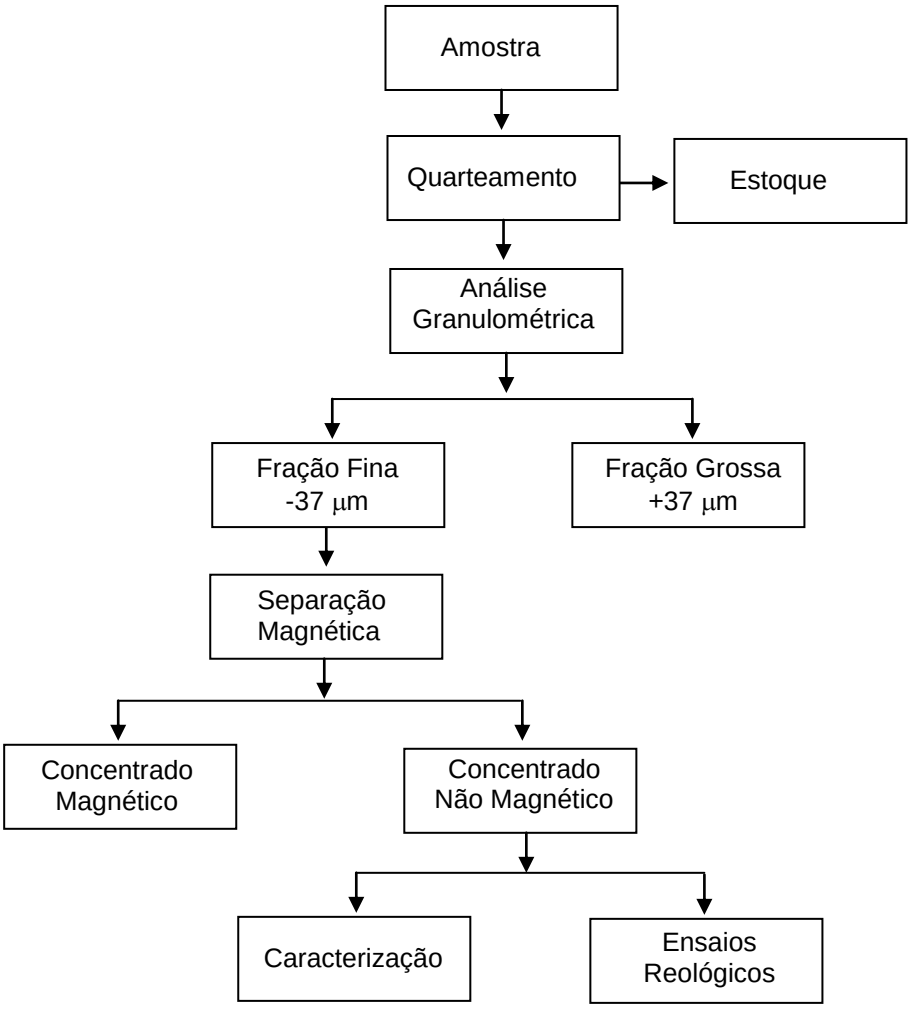


Figura 4.1 – Diagrama de blocos das etapas de preparação da amostra de caulim da região Borborema-Seridó.

4.1.2 Bauxita

A bauxita é proveniente do Nordeste do Estado do Pará. Esta jazida caracteriza-se por possuir um perfil geológico como o esquematizado na Figura 4.2. Existem cinco camadas de bauxita, com diferentes formas de cristalização. É importante ressaltar, que neste estudo, a nomenclatura utilizada na descrição das camadas de bauxita segue a nomenclatura usual das indústrias de bauxita.

Neste trabalho, utilizou-se a bauxita cristalizada (BC) e bauxita cristalizada amorfa (BCA), as quais são lavradas, beneficiadas, bombeadas e transportadas através do mineroduto.

A BC caracteriza-se pela predominância de gibbsita com elevado índice de cristalinidade, baixo conteúdo de caulinita e de oxi-hidroxi de ferro e quantidade variável de grãos de quartzo.

Na BCA, o índice de cristalinidade da gibbsita é inferior ao da BC. Há maior quantidade de materiais argilosos, pouco quartzo e traços de minerais ferrosos.

Geralmente, a lavra destes minérios é feita a céu aberto, segundo o método por tiras. O processo de lavra é seletivo, porém a camada da BC é retirada com uma certa quantidade da BCA devido à inconstância na espessura das camadas. Desta forma, há a necessidade de comparar as propriedades reológicas das amostras BC e BCA para prever as características de bombeamento dessas suspensões.

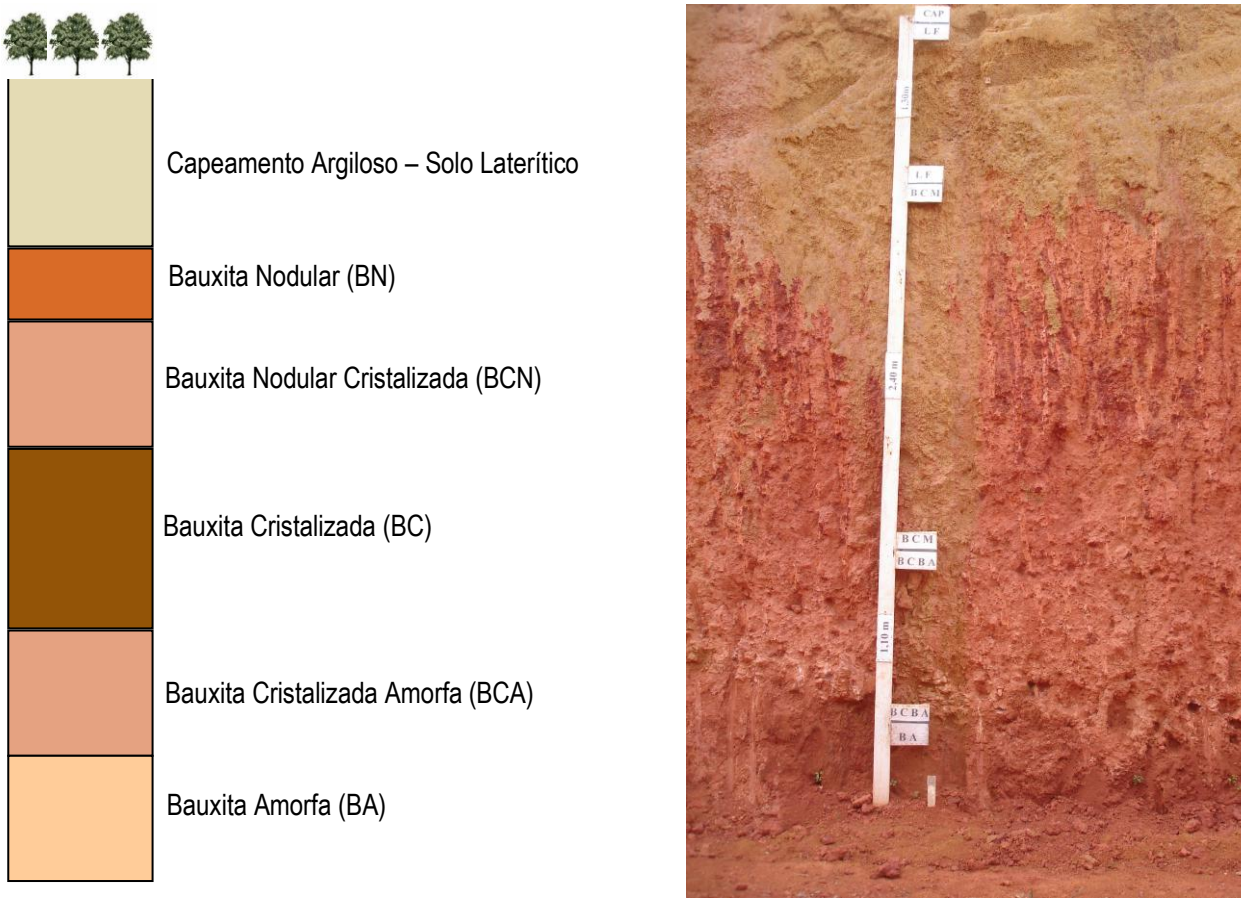


Figura 4.2 – Esquema do perfil geológico típico da ocorrência de bauxita do Nordeste do Pará. Adaptado de KOTSCHOUBEY et al. (2005) e das fotografias de campo.

Foram amostradas e enviadas ao Cetem três toneladas de BC e três toneladas de BCA, com granulomteria inferior a 100 mm. Na Figura 4.3, consta o diagrama de blocos das etapas de preparação das amostras. As amostras BC e BCA na granulometria inferior a 100 mm foram homogeneizadas em pilha prismática. Na etapa seguinte, procedeu-se à cominuição da amostra, no britador de mandíbulas (Figura 4.4 (a)). O produto do britador de mandíbulas foi submetido a uma etapa de peneiramento, na qual utilizou-se a peneira de abertura de 1,65 mm. A fração acima de 1,65 mm foi rebritada no britador de rolos (Figura 4.4 (b)), operando em circuito fechado, com uma peneira de abertura de 1,65 mm. A fração inferior a 1,65 mm foi deslamada. A fração grossa, resultante da deslamagem, isto é, acima de 0,037 mm, foi homogeneizada com o produto do britador de rolos, em seguida, quarteada para

retirada de alíquotas de 20 kg. Para realizar os ensaios em laboratório, foi feita nova pilha de homogeneização com as subamostras de 20 kg, obtendo-se alíquotas de 1,0 kg. Na etapa seguinte, procedeu-se aos ensaios de moagem, em escala de laboratório, em moinho de barras (Figura 4.5).

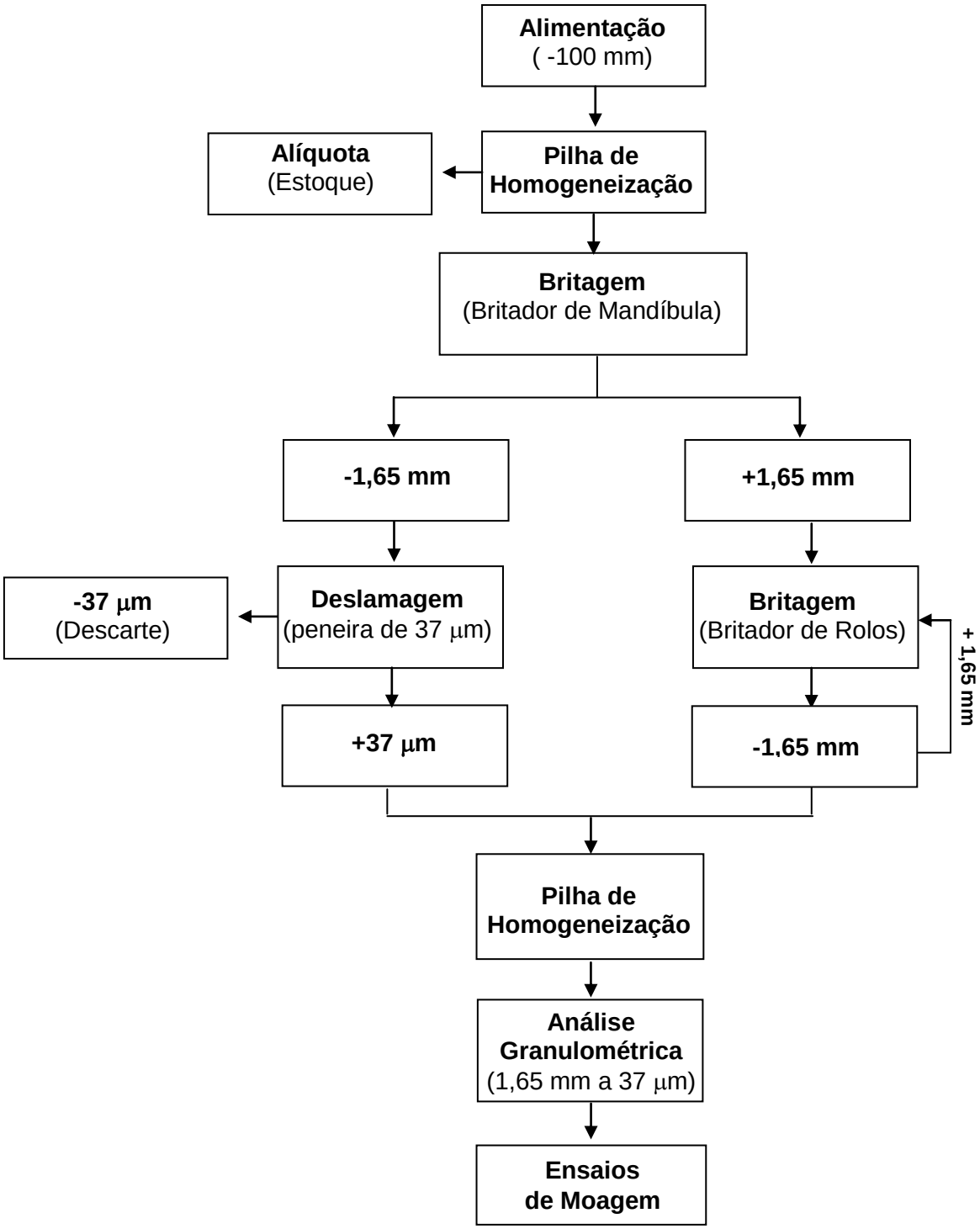
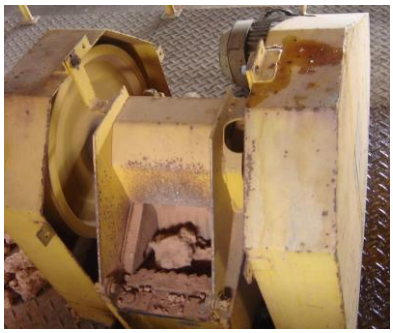
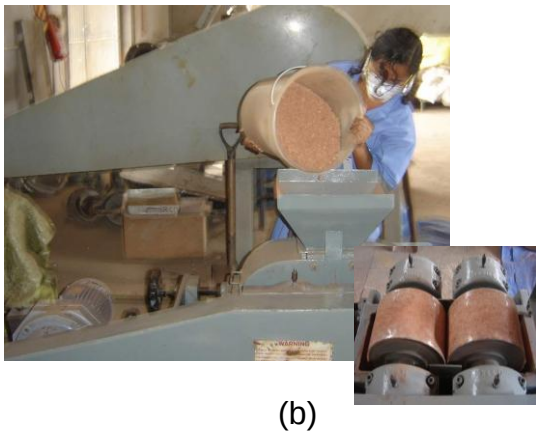


Figura 4.3 - Diagrama de blocos da etapa de preparação das amostras BC e BCA.





(a) (b)

Figura 4.4 - Equipamentos utilizados na etapa de britagem. Em (a) britador de mandíbulas e em (b) britador de rolos.

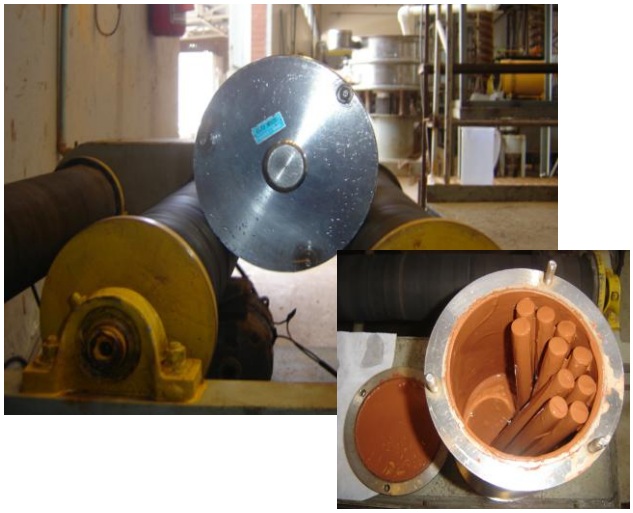


Figura 4.5 - Moinho de barras utilizado nos ensaios de moagem.

4.1.2.1 Curva de Moagem das Amostras BC e BCA

Para determinar o tempo ótimo de moagem com a finalidade de obter uma distribuição granulométrica desejada, realizaram-se ensaios em moinho de barras de laboratório (300 X 165 mm). Assim, utilizaram-se 10 barras de 20 mm de diâmetro, 1 kg de minério e 1 L de água, variando-se apenas o tempo de moagem. Os resultados foram plotados gráfico que relaciona a percentagem de material passante na peneira com o tempo de moagem.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE CAULIM E DAS BAUXITAS CRISTALIZADA E CRISTALIZADA AMORFA

4.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

As amostras foram submetidas a uma varredura semiquantitativa em um espectrômetro por fluorescência de raios X, modelo S-4 *Explorer*, da *Bruker-axs* do Brasil, equipada com tubo de ródio.

Moeram-se as amostra a uma granulometria menor que 0,074 mm e fundida com tetraborato de lítio a uma temperatura de 1.100ºC, na proporção de 1:6 amostra/fundente.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Os minerais constituintes das amostras foram determinados em um difratômetro da marca *Bruker-AXS D5005*, radiação CoKα (35kV/40mA); goniômetro com tempo de contagem de 1 s por passo e coletado de 5 a 80º 2θ. Procedeu-se à interpretação qualitativa de espectro por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996), em *software Bruker DiffracPlus*.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura aclopado a um espectrômetro dispersivo de energia (MEV-EDS), *Leica*, modelo F440, em modo de alto vácuo permitiu identificar a morfologia das amostras. As partículas de caulim foram acondicionadas em um suporte próprio e recobertas com prata (Ag), pelo método arco voltaíco e

injeção por vácuo, formando uma camada com cerca de 20 nm de prata. As amostras de bauxita foram embutidas em resina de epóxi e então polidas para a obtenção de uma borda lisa.

4.2.4 Análise do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas da amostra de caulim foi determinada pela técnica de espalhamento de luz devido ao tamanho reduzido das partículas. Já a distribuição do tamanho de partículas das amostras BC e BCA foram determinadas por meio de duas técnicas: espalhamento de luz e peneiramento.

O peneiramento foi realizado a úmido e com o conjunto de peneiras da série Tyler $\sqrt{2}$, desde a abertura de 1,2 até 0,037 mm.

As medidas de tamanho de partículas pela técnica do espalhamento de luz foram realizadas em um analisador de partícula modelo *Mastersize* 2000 da *Malvern* com a adição do hexametafosfato de sódio (dispersante). Preencheu-se o compartimento de amostra com água deionizada e o material foi adicionado gradualmente até atingir obscuração necessária para a realização da medida. A dispersão foi mantida sob agitação de 1450 rpm por 60 min. Para os cálculos de distribuição granulométrica foi utilizada a teoria de Mie, e o índice de refração usado para a bauxita foi 1,78 e para o caulim 1,53 (PATNAIK, 2002).

4.3 POTENCIAL ZETA

Sabe-se que este tipo de medida não é apropriada para uma suspensão com misturas de minerais. Porém utilizou-se esta medida, para avaliar qualitativamente a densidade de cargas na superfície das partículas contidas nas suspensões de caulim e de bauxita.

4.3.1 Caulim

O potencial zeta foi determinado no equipamento *Zeta Probe* fabricado pela *Colloidal Dynamics*. As suspensões foram preparadas com água destilada e 4% (em peso) de caulim. As medições de potencial zeta foram efetuadas nos valores de pH no intervalo de 2,5 a 12. O pH foi ajustado com soluções diluídas de NaOH e HCl. Posteriormente, foram obtidos os potenciais zeta de suspensões de caulim com a adição do dispersante hexametafosfato de sódio em concentrações variadas (4, 6, 8 e 10 kg/t).

4.3.2 Amostras BC e BCA

O potencial zeta foi determinado no equipamento DT 1200 fabricado pela *Dispersion Technology*. As suspensões foram preparadas com 10% de bauxita e 0,01M de KCl. As medidas de potencial zeta foram efetuadas nos valores de pH no intervalo de 2,0 a 12,5. O pH foi ajustado com soluções diluídas de KOH e HCl.

4.4 CONDIÇÕES DE PREPARO DAS SUSPENSÕES DE CAULIM E DE BAUXITA

4.4.1 Suspensão de Caulim

Durante a preparação das suspensões de caulim variou-se a concentração de sólidos entre 50 e 70% (em peso), a concentração de dispersante (hexametafosfato de sódio) entre 6 e 8 kg/t e o pH entre 7 e 10 (CUNHA, 2004).

As condições experimentais de preparo das suspensões (Tabela 4.1) basearam-se no planejamento de experimentos 2^3 com plano estrela e com ponto central (BOX *et al.*, 1978). Três réplicas foram realizadas no ponto central (ensaios 15 a 17) com a finalidade de estimar o erro experimental e a curvatura do modelo empírico.

Para obter a suspensão, adicionou-se, primeiramente, o hexametafosfato de sódio na água e, em seguida, ajustou-se o pH no valor desejado e, finalmente, o caulim foi acrescentado. A suspensão foi homogeneizada por um período de 5 min em agitador mecânico fabricado pela IKA (1500 rpm),e em seguida foram realizados ensaios reológicos.

Tabela 4.1 – Condições de preparo das suspensões de caulim.

Ensaios	Concentração de Sólidos (%)	Concentração de Dispersante (kg/t)	pH
1	50	6	7
2	50	6	10
3	50	8	7
4	50	8	10
5	70	6	7
6	70	6	10
7	70	8	7
8	70	8	10
9	70	7	8,5
10	50	7	8,5
11	60	6	8,5
12	60	8	8,5
13	60	7	7
14	60	7	10
15	60	7	8,5
16	60	7	8,5
17	60	7	8,5

4.4.2 Suspensão de Bauxita

Na etapa de preparação da suspensão BC, variou-se a concentração de sólidos entre 50 e 60% (em peso), o tempo de moagem entre 30 e 40 min, temperatura entre 25 e 40°C e o pH entre 7 e 12.

Os valores de concentração de sólidos e a distribuição de tamanho de partícula utilizados na preparação das suspensões foram determinados com base nas condições industriais de transporte da suspensão de bauxita no mineroduto, localizado no estado do Pará. As condições industriais são: concentração de sólidos na suspensão de 47 a 52% e distribuição granulométrica com 6% retido em 0,208 mm e 40 a 47% passante em 0,043 mm (GANDHI *et al.*, 2008).

As condições experimentais de preparo das suspensões (Tabela 4.2) basearam-se no planejamento de experimentos 2^{4-1}, com ponto central (BOX *et al.*,

1978). Três réplicas foram realizadas no ponto central (ensaios 9 a 11) com a finalidade de estimar o erro experimental e a curvatura do modelo empírico.

Para obter a suspensão, adicionou-se, primeiramente, a bauxita na água e, em seguida, ajustou-se o pH no valor desejado. A suspensão foi homogeneizada por um período de 5 min no agitador mecânico fabricado pela IKA (1500 rpm) e em seguida foram realizados os ensaios reológicos.

Tabela 4.2 - Condições de preparo das suspensões de bauxita BC, de acordo com o planejamento de experimentos 2^{4-1} com ponto central.

Ensaios	T (°C)	TM (min)	CS (% p/p)	pH
1	25	30	50	7
2	45	30	60	7
3	45	40	50	7
4	25	40	60	7
5	45	30	50	12
6	25	30	60	12
7	25	40	50	12
8	45	40	60	12
9	35	35	55	9,5
10	35	35	55	9,5
11	35	35	55	9,5
T- Temperatura, TM- Tempo de Moagem e CS- Concentração de Sólidos				

4.5 ESTUDO REOLÓGICO

4.5.1 Suspensão de Caulim

Para estudar a influência da concentração de sólidos, do pH e da concentração do dispersante (hexametafosfato de sódio) na viscosidade aparente e no comportamento reológico da suspensão de caulim, foram realizados ensaios em um reômetro *Rheo Stress* (RS1) fabricado pela *Haake*, com a geometria cilindros coaxiais (Z-20 DIN), a 25°C. O teste realizado para determinar o comportamento reológico e a viscosidade aparente foi o *loop* (Figura 4.6), que consistiu de 3 etapas:

1ª) rampa de aceleração da taxa de cisalhamento de 0 a 1000 s^{-1} por 600 s; 2ª) permanência à taxa de 1000 s^{-1} por 10 s e 3ª) rampa de diminuição da taxa de cisalhamento de 1000 a 0 s^{-1} por 600 s. Para avaliar a influência das variáveis mencionadas na viscosidade aparente, selecionou-se as seguintes taxas de cisalhamento: 200, 400, 600, 800 e 1000 s^{-1}. A tixotropia/reopexia foi definida como sendo a área compreendida entre as curvas de aumento e de redução da taxa de cisalhamento (SCHRAMM, 2006).

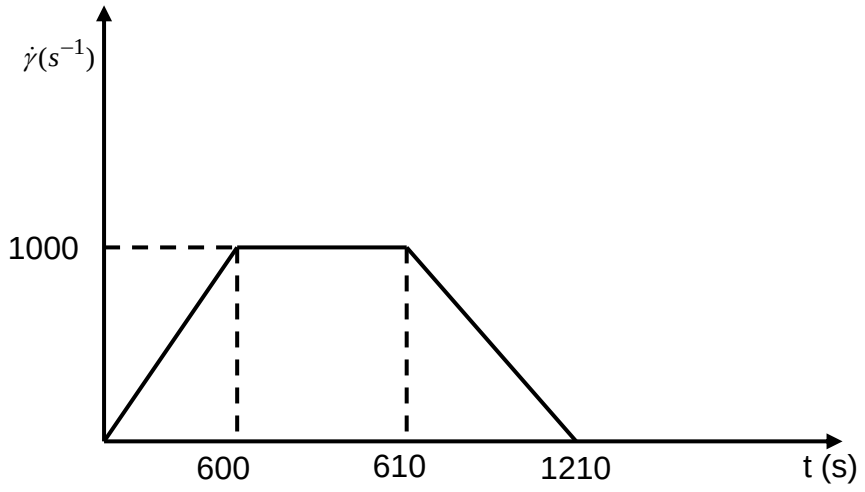


Figura 4.6 – Desenho esquemática da programação loop utilizada na determinação da viscosidade aparente e do comportamento reológico das suspensões de caulim.

O tratamento dos dados experimentais foi realizado por meio da regressão baseada na metodologia já existente de análise de planejamento de experimentos com ponto central (BOX *et al.*, 1978). Devido à grande diferença entre os valores da área compreendida entre a curva de aumento e redução da taxa de cisalhamento (Ar) e entre os valores experimentais de viscosidade aparente (μ) das suspensões com 50 e 70% de sólidos, efetuou-se a transformação logarítmica dos valores de μ e de Ar. Essa mudança dos dados experimentais evita que a equação utilizada para ajustar os dados de viscosidade aparente resulte valores negativos em baixas

concentrações de sólidos. Os valores logaritmicos de Ar e de μ em diferentes taxas de cisalhamento foram ajustados por uma equação polinomial quadrática (Equação 4.1). As variáveis independentes (X_i) são: concentração de sólidos (CS), concentração de dispersante (CD) e pH. Os coeficientes estimados são representados pelas letras *a* e *b.* Nessas equações, a_i é o coeficiente linear relacionado à variável *i* (concentração de sólidos, concentração de dispersante e pH), a_{ij} é o coeficiente relacionado à interação entre as variáveis *i* e *j* e b_i é o coeficiente quadrático relacionado ao efeito da variável *i*.

$$Y = a_o + \sum_{i}^{3} a_i X_i + \sum_{i<j}^{3} a_{ij} X_i X_j + \sum_{i<j}^{3} b_{ij} X_i^2 \qquad [4.1]$$

Na qual:

Y: log(μ), log(Ar) ou μ.

4.5.2. Suspensão de Bauxita

As propriedades reológicas importantes no processo de bombeamento e transporte de suspensões através de minerodutos são: viscosidade aparente, tixotropia e tensão de escoamento. Desta forma, verificou-se a influência das variáveis de preparação da suspensão BC (concentração de sólidos, tamanho das partículas, temperatura e pH) nas propriedades reológicas mencionadas, na qual utilizou-se o planejamento de experimentos 2^{4-1}, com ponto central.

A regressão dos dados experimentais de viscosidade aparente, de tixotropia e de tensão de escoamento baseou-se na metodologia de análise de planejamento de

experimentos com ponto central (BOX *et al.*, 1978). As propriedades reológicas (PR) obtidas foram ajustadas por uma equação polinomial de 1ª ordem (Equação 4.2). As variáveis independentes (X_i) são: a concentração de sólidos (CS), o diâmetro médio das partículas (DM), a temperatura (T) e o pH. Os coeficientes estimados são representados pela letra *a.* Na equação, a_i é o coeficiente linear relacionado à variável *i* (concentração de sólidos, diâmetro médio das partículas, temperatura e pH), a_{ij} é o coeficiente relacionado a interação entre as variáveis *i* e *j*.

$$PR = a_0 + \sum_{i}^{4} a_i X_i + \sum_{i<j}^{4} a_{ij} X_i X_j \qquad [4.2]$$

4.5.2.1 Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente das suspensões BC, preparadas de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 4.2, foi determinada no reômetro AR-G2, fabricado pela *TA Instruments,* com a geometria cilindros coaxiais. As taxas de cisalhamento empregadas foram 100 e 200 s^{-1} por 100 s. Esses valores de taxa de cisalhamento são os valores usualmente aplicados no processo de bombeamento e transporte das suspensões minerais através do mineroduto (SAMPAIO e NASCIMENTO, 2006).

4.5.2.2 Comportamento Reológico

O comportamento reológico das suspensões BC, preparadas de acordo com as condições descritas na Tabela 4.2, foi determinado no reômetro AR-G2, fabricado pela *TA Instruments,* com a geometria cilindros coaxiais.

Foram utilizadas duas programações diferentes para avaliar o comportamento reológico das suspensões BC: *loop* e degrau (Figura 4.7).

A programação *loop* consistiu de 3 etapas: 1ª) rampa de aceleração da taxa de cisalhamento de 0 a 200 s^{-1} por 100 s; 2ª) permanência à taxa de 200 s^{-1} por 10 s e 3ª) rampa de diminuição da taxa de cisalhamento de 200 a 0 s^{-1}, por 100 s. A identificação e a avaliação do comportamento reológico foram determinados pelo cálculo da área compreendida entre as curvas de aumento e de redução da taxa de cisalhamento (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

Na programação degrau, a suspensão foi submetida a uma taxa de cisalhamento de 200 s^{-1} por 60 s; em seguida, esta foi cisalhada a uma taxa de 1 s^{-1} por 60 s. A intensidade da tixotropia/reopexia foi avaliada pela determinação do tempo de reconstrução das redes tridimensionais formadas pelas partículas em baixas taxas de cisalhamento.

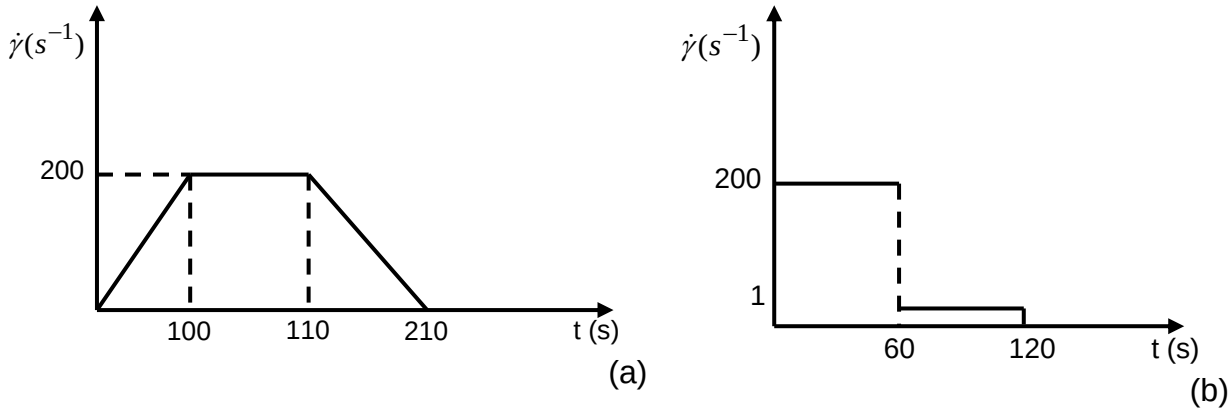


Figura 4.7 – Desenho esquemático das programações *loop* (a) e degrau (b) utilizadas para identificar e avaliar o comportamento reológico das suspensões de bauxita.

4.5.2.3 Tensão de Escoamento

Utilizou-se o método direto e indireto para obter a tensão de escoamento da suspensão BC.

No método indireto, as medidas reológicas foram obtidas no reômetro *Rheo Stress (RS1)* fabricado pela *Haake*, com a geometria cilindros coaxiais. Inicialmente, obtiveram-se os dados de tensão de cisalhamento, a uma taxa de cisalhamento constante, das suspensões BC preparadas conforme as condições descritas na Tabela 4.3. As taxas de cisalhamento utilizadas foram: 1, 3, 5, 10, 15, 25, 50 e 75 s^{-1}. Realizaram-se três réplicas para cada condição de preparo das suspensões. Os dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento, plotados em um gráfico, foram ajustados pelas Equações de Bingham (Equação 3.5), Hershel-Bulkley (Equação 3.6) e Casson (Equação 3.7).

Tabela 4.3 – Condições de preparo das suspensões BC utilizadas na obtenção da tensão de escoamento pelo método indireto.

Suspensões	Concentração de Sólidos (%)	Tempo de Moagem (min)
1	50	20
2	50	30
3	60	20
4	60	30

Os métodos diretos utilizados na determinação da tensão de escoamento das suspensões BC, preparadas conforme as condições descritas na Tabela 4.2, foram: teste oscilatórios e ensaios realizados com o rotor vane.

No teste oscilatório, utilizou-se o reômetro *AR-G2,* fabricado pela *TA Instruments*, e a geometria cilindros coaxial. A tensão aplicada variou entre 0,1 a 50 Pa e a frequência angular foi 1 Hz. A tensão de escoamento das suspensões foi determinada pela análise do gráfico módulo de armazenamento de cisalhamento (G') *versus* tensão de cisalhamento (τ), como ilustrado na Figura 3.5.

Os testes nos quais se utilizou o rotor vane com seis lâminas, foram realizados no reômetro *Ares,* fabricado pela *TA Instruments*. Os ensaios foram executados a 1 rpm por 200 s. Os valores de torque foram convertidos em tensão de cisalhamento por meio das Equações 3.18 e 3.19. A tensão de escoamento é o valor máximo da tensão de cisalhamento, obtida a 1 rpm.

4.5.2.4 Comparação entre as Propriedades Reológicas das Amostras BC e BCA

Para comparar as propriedades reológicas das amostras BC e BCA, foram preparadas suspensões com 50% (em peso) de sólidos. As distribuições do tamanho de partículas estudas foram baseadas nas condições industriais de transporte no

mineroduto de bauxita. Assim, o tempo de moagem da BC (30 min) foi diferente da BCA (20 min).

As medidas reológicas foram realizadas em reômetro *AR-G2*, fabricado pela *TA Instruments*, com a geometria cilindros coaxiais. Os ensaios para determinar a viscosidade aparente das suspensões de bauxita foram realizados na seguinte condição: tempo de duração dos experimentos foi 100 s e taxa de cisalhamento de 100 e 200 s^{-1}. O comportamento reológico foi determinado por meio da programação denominada degrau (Figura 4.7). Nesta programação, a suspensão foi submetida a uma taxa de cisalhamento de 200 s^{-1} por 60 s e, em seguida, cisalhada a um taxa de 1 s^{-1} por 60 s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CAULIM

5.1.1 Caracterização Tecnológica

A avaliação dos resultados da análise química por fluorescência de raios X da amostra de caulim -37 μm, ilustrados na Tabela 5.1, indica que a composição química encontrada em termos de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 foi 46,9, 39,1 e 0,4%, respectivamente. Essa composição aproxima-se da composição química teórica da caulinita (46,5% de SiO_2, 39,50% de Al_2O_3 e 14% de H_2O) (DANA, 1976). Assim, há indícios de que a quantidade de impurezas, tais como, quartzo (SiO_2) e muscovita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), é pequena na amostra de caulim -37 μm. A presença de quartzo e de muscovita no caulim pode acarretar problemas relacionados aos desgaste abrasivo e mudança das características reológicas adequadas à aplicação da suspensão preparada com este caulim (PRASAD et al., 1991).

Tabela 5.1 – Composição química da fração -37 µm da amostra de caulim da região Borborema-Seridó.

Óxidos	Concentração (% p/p)
Al_2O_3	39,1
Fe_2O_3	0,42
K_2O	0,70
P_2O_5	0,06
SiO_2	46,9
Perda ao Fogo	12,9

O resultado da difração de raios X da amostra de caulim –37 μm (Figura 5.1) indicou a presença de picos característicos de caulinita e muscovita. Esse difratograma denota que o caulim dessa região é rico em caulinita, uma vez que não possui picos de ilita e haloisita e está associado à muscovita, o que condiz com sua formação geológica (WILSON *et al.*, 1998).

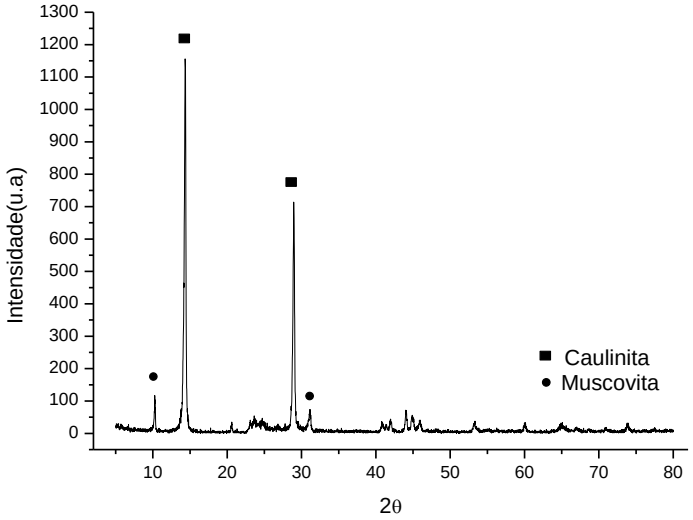


Figura 5.1 – Difratograma de raios X da fração -37 µm da amostra de caulim da região Borborema-Seridó. Radiação Co Kα.

O resultado de tamanho de partícula, Figura 5.2, indicou que 10% das partículas possuem tamanho inferior a 0,79 µm, 50% a 8,99 µm e 90% a 44,90 µm.

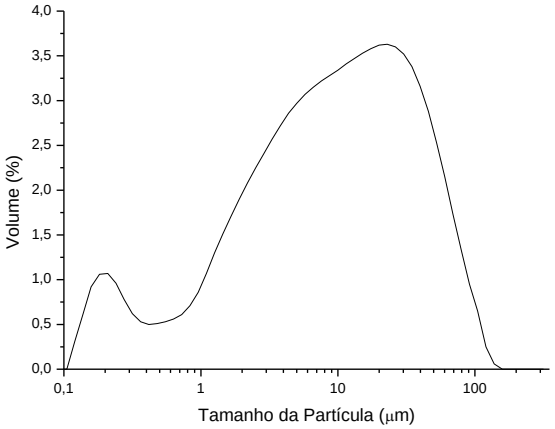


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica da amostra de caulim -37 µm da região Borborema-Seridó, obtida por meio de espalhamento de luz.

A caulinita possui grandes variações na morfologia e tamanho de grão; essas variações podem estar associadas à origem do depósito e ao grau de cristalinidade do mineral. Com o intuito de avaliar a morfologia das partículas das amostras de caulim, foi obtida imagem por meio da microscopia eletrônica de varredura, com o uso de elétrons secundários.

Como observado, a caulinita (Figura 5.3) possui uma morfologia com cristais de formato laminar, bordas irregulares semelhantes a hexágonos, isto é, placas pseudo-hexagonais. As bordas irregulares, possivelmente, foram originadas numa má formação da mesma (SILVA, 2007), além disso, podem-se observar partículas de caulinita aglomeradas, não laminadas, na forma de *booklets*.

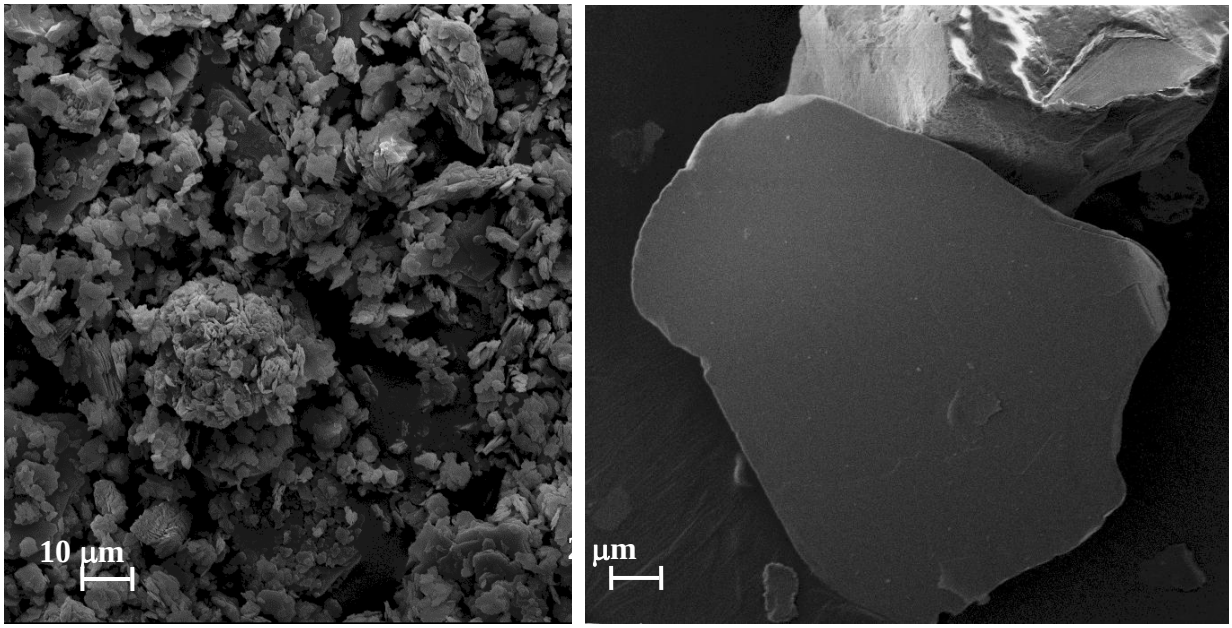


Figura 5.3 – Micrografias da amostra de caulim -37 μm obtida por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários.

5.1.2 Potencial Zeta

O potencial zeta da partícula relaciona-se à intensidade das forças repulsivas e atrativas entre as partículas. O aumento do potencial zeta, em valor absoluto, indica o aumento das forças repulsivas interparticulares. Quando o valor do potencial zeta é igual a zero (ponto isoelétrico), ocorre a aglomeração das partículas devido à elevada intensidade das forças atrativas (HE *et al.*, 2004).

A Figura 5.4 ilustra a variação do potencial zeta das partículas constidas na suspensão de caulim em função do pH e da concentração de hexametafosfato de sódio ($Na_{16}P_{14}O_{43}$). Verifica-se que há redução do potencial zeta com o aumento do pH e da concentração do hexametafosfato de sódio, um resultado similar foi obtido por Cunha, 2004 e Andreola *et al.*, 2006.

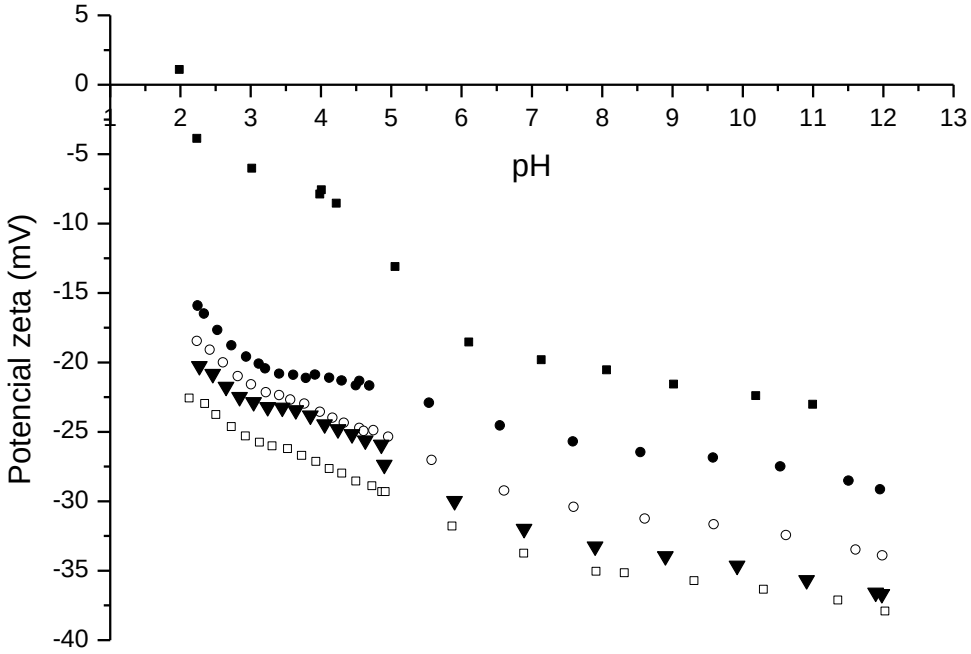


Figura 5.4 – Ilustração gráfica do potencial zeta *versus* pH da suspensão de caulim com 4% (p/p) de sólidos e: (■) sem dispersante, (●) com 4 kg/t ,(○) com 6 kg/t, (▼) com 8 kg/t e (□) com 10 kg/t de hexametafosfato de sódio.

O ponto isoelétrico das partículas (PIE) de caulim na ausência de hexametafosfato de sódio encontra-se no pH ≈ 2,0. Este valor é consistente com os encontrados por Teh *et al.* (2009) onde o PIE ocorreu no pH ≈ 2,3, e por Alkan *et al.* (2005) no qual o PIE foi determinado no pH ≈ 2,4. O ponto isolétrico depende da razão entre a alumina e a sílica contidos na superfície da caulinita e das condições do meio aquoso em que estão as partículas (NUNTIYA e PRASANPHAN, 2006).

Os cristais de caulinita (Figura 5.5) predominantes no caulim são constituídos por camadas alternadas de sílica tetraédrica e alumina octaédrica. A partícula de caulinita é formada por blocos, com aproximadamente cinqüenta folhas unidas por ligações de hidrogênio (SJÖSBERG *et al.*, 1999).

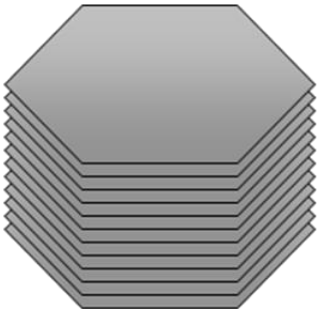


Figura 5.5 – Desenho esquemático da estrutura cristalina da caulinita (TOMBÁCZ e SZEKERES, 2006).

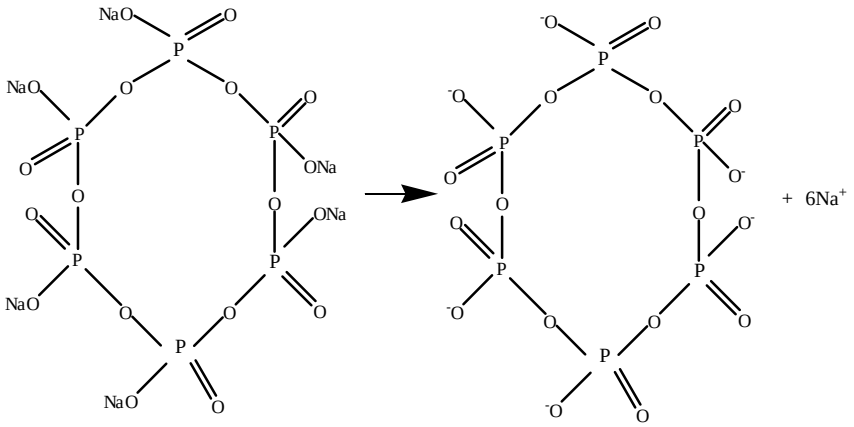
Estas partículas apresentam composições químicas diferentes nas laterais e na face. Existem imperfeições na estrutura cristalina devido a substituição isomórfica do Al^{+3} pelo Mg^{+2} na camada octaédrica da alumina e, em menor quantidade, do Si^{+4} pelo Al^{+3} na camada tetraédrica de sílica na face do cristal. Estas substituições geram défict de carga positiva na superfície da face dos cristais. Nas laterais dos cristais de caulinita, as camadas de alumina octaédrica e de sílica tetraédrica são quebradas expondo os grupos aluminol (Al-OH) e silanol (Si-OH). O grupo silanol gera somente cargas negativas (Equação 5.1) e o grupo aluminol gera cargas positivas em meio ácido (Equação 5.2) e cargas negativas em meio alcalino (Equação 5.3) (TOMBÁCZ e SZEKERES, 2006).

$$Si\text{-}OH + OH^- \Leftrightarrow Si\text{-}O^- + H_2O \text{ (desprotonação)} \quad [5.1]$$

$$Al\text{-}OH + H^+ \Leftrightarrow Al\text{-}OH^+_2 \text{ (protonação)} \quad [5.2]$$

$$Al\text{-}OH + OH^- \Leftrightarrow Al\text{-}O^- + H_2O \text{ (desprotonação)} \qquad [5.3]$$

Os ânions produzidos pela dissociação do hexametafosfato de sódio ($Na_{16}P_{14}O_{43}$) (Equação 5.4) adsorvem quimicamente nos sítios positivos da caulinita, gerados pelos átomos de alumínio, localizados nas laterais. Assim, há o aumento da densidade das cargas negativas nas superfícies das partículas que ocasionam o aumento das forças repulsivas entre as partículas e, consequentemente, o aumento, em valor absoluto, do potencial zeta (ANDREOLA *et al.*, 2004 ; ANDREOLA *et al.,* 2006).



[5.4]

À medida que a concentração do hexametafosfato de sódio aumenta, ocorre o deslocamanto da curva do potencial zeta, o que indica o aumento da densidade de cargas negativas na susperfície das partículas com adição do dispersante. Este fato sugere a adsorção específica do ânion na superfície da caulinita e aumento, em valor absoluto, do potencial zeta (CUNHA, 2004).

5.1.3 Estudo Reológico

5.1.3.1 Reologia da Suspensão de Caulim Sem Adição de Dispersante

Não foi possível obter suspensões com concentração de sólidos superior a 50% (p/p), sem a adição de dispersante e modificação do pH, devido à elevada viscosidade aparente alcançada.

O gráfico da Figura 5.6 ilustra a diminuição da viscosidade aparente da suspensão, com 50% de sólidos, com o aumento da taxa de cisalhamento, como também, a presença da histerese entre as curvas de aumento e redução da taxa de cisalhamento. Assim, pode-se afimar que esta suspensão caracteriza-se pelo comportamento tixotrópico.

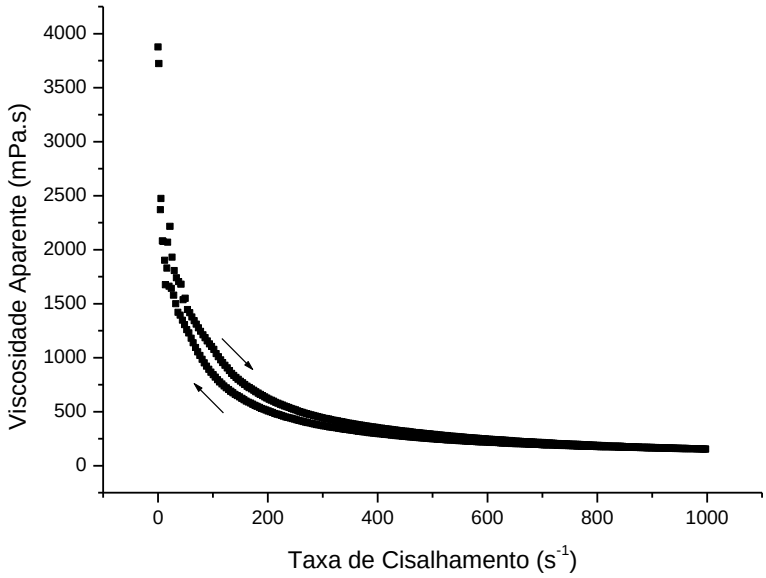


Figura 5.6 – Variação da viscosidade aparente da suspensão de caulim (50% (p/p) de sólidos, ausência de dispersante e pH ≅ 4,30) em função da taxa de cisalhamento .

A diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento pode ser explicada pela destruição das estruturas tridimensionais formadas pelas partículas e a ordenação destas, na qual ocorre o desprendimento das moléculas de água que estavam armazenadas no interior da rede tridimensional, tornando a suspensão mais fluida, ou seja, menos viscosa. As estruturas tridimensionais são originadas pela adesão entre a face e as laterais dos cristais de caulinita, pois no pH natural da suspensão (≅ 4,30) as laterais possuem cargas positivas e as faces cargas negativas, formando estruturas chamadas de “castelo de cartas” (Figura 5.7). Esta interação é chamada heterocoagulação, isto é, interação entre superfícies dotadas de cargas significamente diferentes (HUNTER, 1993).

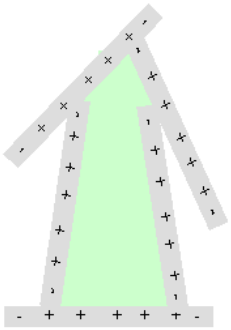


Figura 5.7 – Desenho esquemático da aglomeração de partículas do tipo “castelo de cartas” (LOGINOV *et al.*, 2008).

5.1.3.2 Reologia da Suspensão de Caulim com Adição de Dispersante, com a Variação da Concentração de Sólidos e do pH

A Tabela 5.2 contém os valores da área compreendida entre as curvas de aumento e redução da taxa de cisalhamento (Ar) e da viscosidade aparente (μ) obtidos a 200, 400, 600, 800 e 1000 s^{-1} para as suspensões de caulim. Verificou-se que há valor de Ar negativo, o que inviabiliza o cálculo do logarítimo. Desta forma, realizou-se a correção dos valores de Ar, segundo a Equação 5.5.

$$\log(Ar_{corrigido}) = \log(Ar + Ar_{maximo}) \qquad [5.5]$$

Tabela 5.2 – Dados experimentais de Ar e de μ obtidos a 200, 400, 600, 800 e 1000 s^{-1}, das suspensões de caulim.

Ensaios	CS (%p/p)	CD (kg/t)	pH	μ (mPa.s)					Ar* (Pa)
				$\dot{\gamma}$ = 200 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 400 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 600 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 800 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 1000 s^{-1}	
1	50	6	7	$1,22x10^1$	$1,12x10^1$	$1,08x10^1$	$1,20x10^1$	$1,10x10^1$	1,01
2	50	6	10	8,86	8,58	8,84	9,23	9,67	0,25
3	50	8	7	13,00	11,37	10,86	10,77	10,76	1,34
4	50	8	10	8,68	8,08	8,26	8,78	9,51	-0,03
5	70	6	7	$1,71x10^3$	$1,37x10^3$	$1,00x10^3$	$7,72x10^2$	$6,48x10^2$	$7,99x10^2$
6	70	6	10	$9,12x10^2$	$7,90x10^2$	$6,27x10^2$	$5,09x10^2$	$4,37x10^2$	$3,80x10^2$
7	70	8	7	$1,23x10^3$	$9,12x10^2$	$6,77x10^2$	$5,42x10^2$	$4,70x10^2$	$4,37x10^2$
8	70	8	10	$8,83x10^2$	$7,24x10^2$	$5,79x10^2$	$4,75x10^2$	$4,04x10^2$	$3,26x10^2$
9	70	7	8,5	$1,35x10^3$	$1,07x10^3$	$8,30x10^2$	$6,72x10^2$	$5,68x10^2$	$5,62x10^2$
10	50	7	8,5	13,0	11,2	10,5	10,3	10,3	0,720

11	60	6	8,5	51,9	46,7	45,0	42,8	40,5	10,6
12	60	8	8,5	48,9	43,2	40,7	38,4	36,1	10,3
13	60	7	7	46,0	40,6	38,6	36,7	34,7	8,76
14	60	7	10	63,4	54,0	49,5	46,0	42,5	15,2
15	60	7	8,5	45,4	41,5	39,2	37,0	34,7	8,43
16	60	7	8,5	46,3	42,0	39,8	37,9	36,2	7,79
17	60	7	8,5	46,4	39,2	35,9	34,1	33,1	8,17
CS – Concentração de Sólidos, CD – Concentração de Dispersante e Ar – Área compreendida entre as curvas de aumento e redução da taxa de cisalhamento									

*calculada pelo método de Simpson

Os modelos apresentados neste trabalho, que relacionam os valores de Ar e de viscosidade aparente, obtidos a diferentes taxas de cisalhamento, com as variáveis de preparação da suspensão são empíricos. As variáveis foram normalizadas [+1,-1], são independentes e seguem um planejamento de experimentos. Desta forma, os valores dos parâmetros podem ser associados aos efeitos das variáveis. A estimação dos parâmetros foi obtida por meio da regressão linear (BOX *et al.*, 1978). O teste estatístico padrão de significância (teste *t* de *Student*) foi utilizado para avaliar a significância do parâmetro. Quando a significância do parâmetro foi menor que 5%, o parâmetro e seu respectivo efeito foram removidos da Equação 4.1. O coeficiente de determinação (R^2) foi obtido após a remoção dos efeitos não significativos. Os parâmetros do modelo empírico, obtidos por regressão linear, são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Valores dos parâmetros dos modelos empíricos, obtidos por regressão linear.

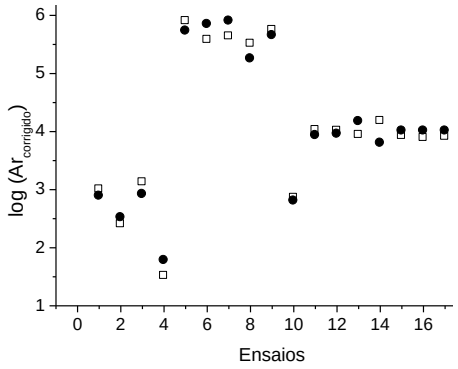
Parâmetros	log(μ)					$\log(Ar_{corrigido})$
	$\dot{\gamma}$ = 200 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 400 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 600 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 800 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 1000 s^{-1}	
a_0	**2,246±0,002**	**2,174±0,005**	**2,116±0,004**	**2,060±0,004**	**1,976±0,005**	**4,471±0,005**
a_{CS}	**1,007±0,002**	**0,981±0,005**	**0,928±0,004**	**0,873±0,004**	**0,794±0,005**	**1,578±0,006**
b_{CS}	**0,313±0,002**	**0,311±0,006**	**0,332±0,005**	**0,289±0,005**	**0,224±0,006**	**0,589±0,006**
a_{CD}	**-0,021±0,002**	**-0,032±0,005**	**-0,031±0,004**	**-0,033±0,004**	**0,068±0,005**	**-0,141±0,006**
b_{CD}	**0,009±0,002**	-0,002±0,006	**0,022±0,005**	-0,010±0,005	**0,195±0,007**	**0,039±0,006**
a_{pH}	**-0,068±0,002**	**-0,055±0,005**	**-0,063±0,004**	**-0,038±0,004**	**-0,025±0,005**	**-0,255±0,006**
b_{pH}	**-0,020±0,002**	-0,018±0,006	**-0,068±0,005**	-0,012±0,005	**-0,153±0,005**	**-0,080±0,006**
$a_{CS.CD}$	**-0,013±0,002**	-0,018±0,005	**-0,025±0,004**	-0,015±0,004	**-0,021±0,005**	**0,036±0,005**
$a_{CS.pH}$	**-0,031±0,002**	**-0,026±0,005**	-0,010±0,004	**-0,023±0,004**	**0,053±0,004**	**0,121±0,005**
$a_{CD.pH}$	**-0,013±0,002**	-0,009±0,005	0,009±0,004	0,001±0,004	**-0,050±0,005**	**-0,192±0,005**

R^2	0,996	0,996	0,998	0,997	0,913	0,976
CS – Concentração de Sólidos; CD – Concentração de Dispersante; Ar – Área compreendida entre as curvas de aumento e redução da taxa de cisalhamento						

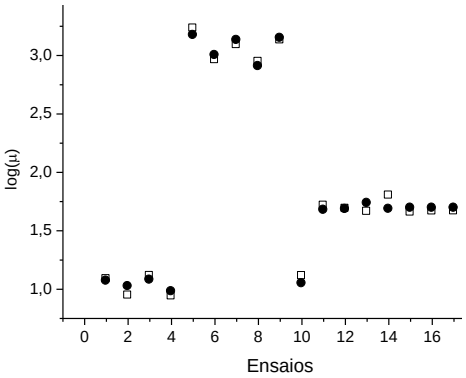
*Efeitos significativos em negrito (intervalo de confiança: 95%)

Analisando os valores dos parâmetros contidos na Tabela 5.3, verifica-se que a viscosidade aparente da suspensão de caulim e os valores de Ar dependem de todas as variáveis de preparo da suspensão, o que indica a importância de um controle cuidadoso da etapa de preparação desta. A concentração de sólidos é a variável que possui maior influência direta na viscosidade aparente e nos valores de Ar. Já a concentração de dispersante e o pH influenciam inversamente as propriedades reológicas mencionadas.

Baseando-se nos valores dos coeficientes de determinação (R^2) contidos na Tabela 5.3 e na comparação entre os valores de Ar e de μ calculados pela Equação 4.1 com os dados experimentais (Figura 5.8), pode-se afirmar que o modelo empírico é adequado para estimar $\log(Ar_{corrigido})$ e $\log(\mu)$ nas taxas de cisalhamento de 200, 400, 600, 800 e 1000 s^{-1}.



(a)



(b)

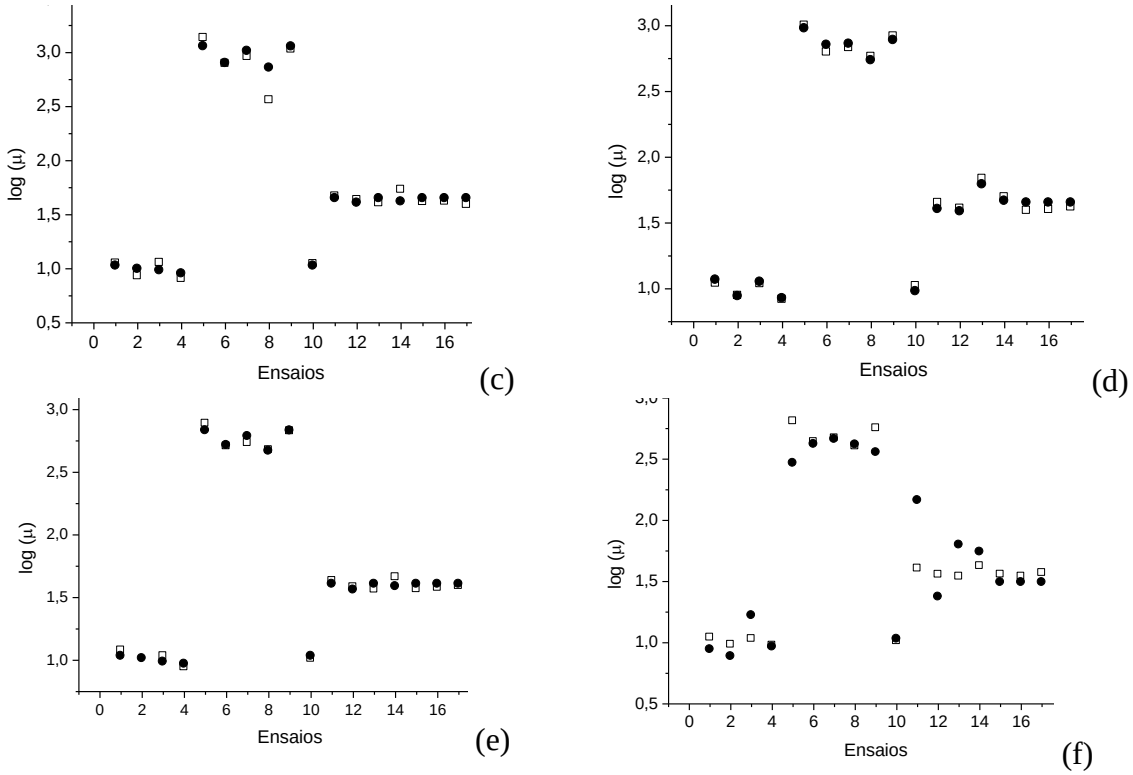


Figura 5.8 - Comparação entre os valores observados (□) e calculados (●) para $\log(Ar_{corrigido})$ em (a) e para o $\log(\mu)$ nas seguintes taxas de cisalhamento: (b) 200 s^{-1}, (c) 400 s^{-1}, (d) 600 s^{-1}, (e) 800 s^{-1} e (f) 1000 s^{-1}.

Para verificar a influência da concentração de sólidos nos valores de Ar e de μ da suspensão de caulim compararam-se os ensaios em que se manteve constante a concentração do dispersante e o pH (por exemplo, ensaios 1 e 5). Verificou-se que a viscosidade aparente aumentou uma ordem de grandeza quando a concentração de sólidos aumentou de 50 para 70% (p/p) de sólidos. Este aumento na viscosidade aparente ocorreu, provavelmente, pela diminuição da camada de água entre as partículas, à medida que a concentração de sólidos aumentou, favorecendo maior atrito e interação entre as partículas. Este mesmo resultado foi observado por Staneva *et al.*(1995); Nuntiya e Prasanphan (2006) e Loginov *et al.* (2008).

A elevada viscosidade aparente das suspensões de caulim, com 70% (p/p) de sólidos, é um indício de que há fortes interações entre as partículas, que por consequência aglomeram-se, formando as estruturas tridimensionais.

A Figura 5.9 ilustra a variação da viscosidade aparente das suspensões de caulim com 50 e 70% de sólidos em função da taxa de cisalhamento. Verifica-se que estas suspensões caracterizam-se por um comportamento não-newtoniano, mais precisamente, tixotrópico. Este comportamento reológico é caracterizado pela formação das redes tridimensionais provenientes da união das partículas por forças de van der Waals, quando a suspensão encontra-se em repouso é, então submetida a uma taxa de cisalhamento, estas estruturas são desfeitas.

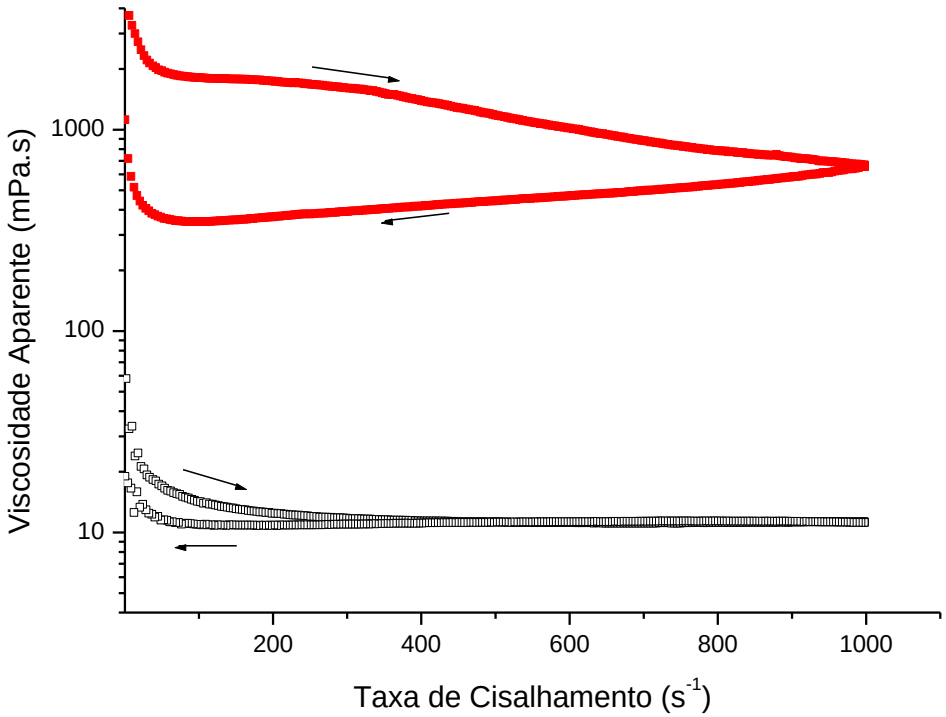


Figura 5.9 – Variação da viscosidade aparente das suspensões de caulim com 50% (□) e 70% (■) de sólidos em função da taxa de cisalhamento (ensaios 1 e 5).

A tixotropia é mais acentuada na suspensão com 70% de sólidos, pois as interações entre as partículas são mais intensas, desta forma, a energia para a quebra das redes tridimensionais é maior.

Para verificar a influência do pH nos valores de Ar e μ da suspensão de caulim foi realizada uma comparação entre os ensaios em que se manteve constante a concentração de sólidos e de dispersante (por exemplo, ensaios 1 e 2). Observou-se

que os valores de Ar e de μ diminuiram com o aumento do pH do meio, como ilustram as Figuras 5.10 e 5.11. A diminuição da viscosidade aparente e da tixotropia ocorreu, provavelmente, devido à reação de desprotonação do grupamento aluminol (Al-OH) (Equação 5.3), formando complexos aniônicos ($Al\text{-}O^-$). Isso favoreceu o aumento da densidade de cargas negativas na superfície da caulinita, fato este corraborado pelos valores de potencial zeta (Figura 5.4) que aumentaram, em valores absolutos, com o aumento do pH. O aumento da densidade de cargas negativas na superfície das partículas favoreceu o aumento das forças repulsivas entre elas.

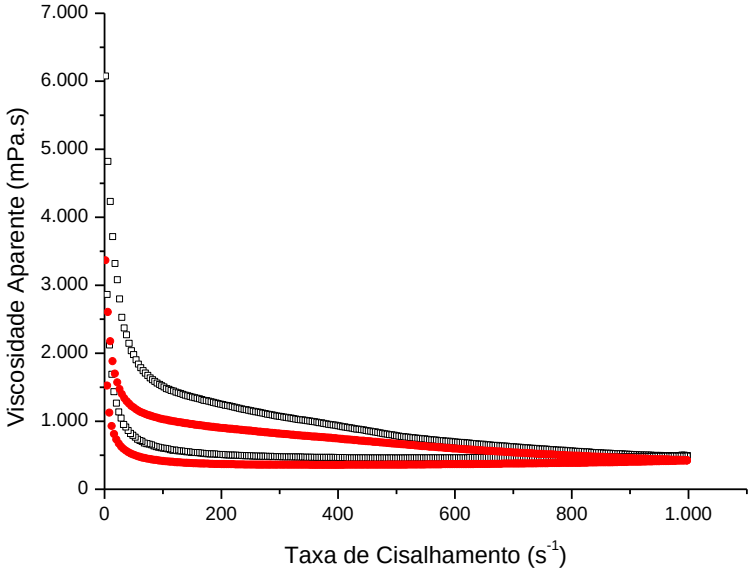


Figura 5.10 – Variação da viscosidade aparente das suspensões de caulim com 70% de sólidos e pH 7 (□) e 10 (●) em função da taxa de cisalhamento (ensaios 3 e 4).

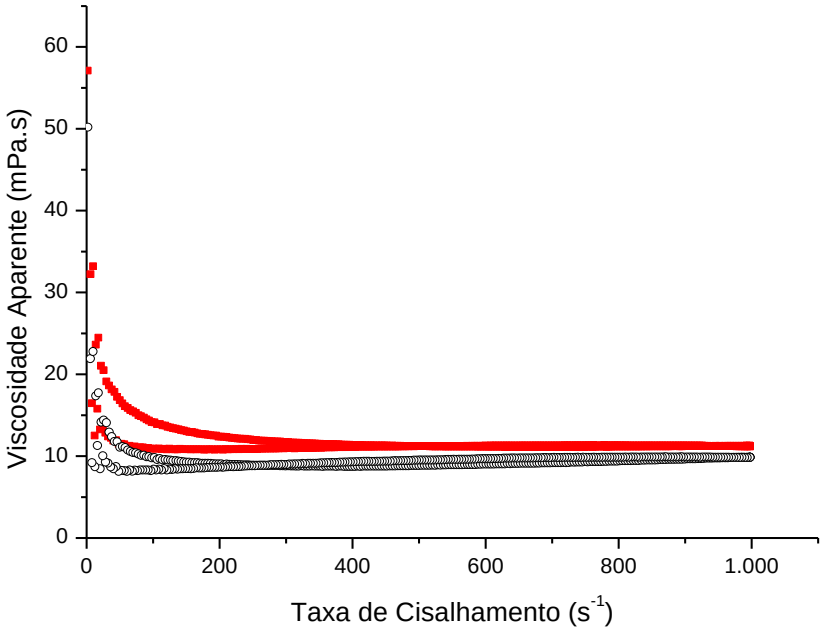


Figura 5.11 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de caulim com 50% de sólidos e pH 7 (■) e 10 (○) em função da taxa de cisalhamento (ensaios 1 e 2).

A forma como as partículas de caulinita se aglomeram influencia na viscosidade aparente e na tixotropia das suspensões de caulim e depende do balanço das interações eletrostáticas (atração e repulsão), as quais são influenciadas pelo pH. Em meio ácido, os grupos aluminol contidos nas faces ligam-se aos íons hidrogênio da água, assumindo carga positiva. Nestas condições, as faces e as laterais irão se atrair, formando a estrutura “castelo de carta” (Figura 5.7), o que contribui para o aumento da viscosidade aparente e do caráter tixotrópico das suspensões. Em meio alcalino, as faces e as laterais estão carregadas negativamente, assim as interações interparticulares são fracas e ocorrem entre as faces da caulinita, o que acarreta na redução da viscosidade aparente e do caráter tixotrópico (JOHNSON *et al.*, 1998; LOGINOV *et al.*, 2008).

Nuntiya e Prasanphan (2006) estudaram a influência do pH na viscosidade aparente e na tixotropia de suspensão de caulim e verificaram elevados valores dessas propriedades em meio ácido, essa observação se deve certamente, à forte

atração eletrostática entre as partículas, já que as faces estavam carregadas negativamente e as laterais estavam carregadas positivamente, ocorrendo a formação da estrutura castelo de cartas. O aumento do pH favoreceu a diminuição das interações entre as partículas, devido à mudança, nas laterais, das cargas positivas para negativas, o que resultou na redução da viscosidade aparente e da tixotropia.

Para verificar a influência da concentração do dispersante nos valores de Ar e μ das suspensões de caulim, comparou-se os ensaios em que se manteve constante a concentração de sólidos e o pH (por exemplo, ensaios 1 e 3). Observou-se que os valores de Ar e de viscosidade aparente diminuiram com o aumento da concentração do dispersante (hexametafosfato de sódio), como pode ser observado na Tabela 5.2. Isso ocorreu porque os ânions produzidos pela dissociação do hexametafosfato de sódio (Equação 5.4) adsorvem quimicamente nos sítios positivos da caulinita gerados pela presença dos átomos de alumínio, localizados nas laterais. A quimissorção aumentou a densidade de carga negativa na superfície das partículas, o que contribuiu para o aumento das forças repulsivas entre elas (GARRIDO *et al.*, 1997; ANDREOLA *et al.*, 2004;). Este fato pôde ser corraborado pelos valores de potencial zeta (Figura 5.4) que aumentaram, em valores absolutos, com o aumento da concentração do dispersante.

A adsorção de ânions na superfície das partículas de caulinita pode modificar o sinal das cargas localizadas nas laterais, que são positivas. Assim, pode ocorrer a mudança das interações entre as faces e as laterais, desfazendo a estrutura castelo de carta e formando outras estruturas com um arranjo tridimensional diferente, nas quais as partículas encontram-se afastadas o suficiente uma das outras, de modo

que a viscosidade aparente e a tixotropia das suspensões de caulim diminuem (PENNER e LAGALY, 2001; PAPO *et al.*, 2002).

5.2 BAUXITA

5.2.1 Preparação das Amostras de Bauxita Cristalizada (BC) e de Bauxita Cristalizada Amorfa (BCA)

Para obter as distribuições de tamanho de partículas das amostras BC e BCA adequadas aos ensaios reológicos, foi necessário britar e moer o minério. As distribuições do tamanho de partículas estudadas foram baseadas nas condições industriais de transporte da suspensão de bauxita através do mineroduto, localizado no estado do Pará (Figura 3.4). As curvas de moagem das amostras BC e BCA são apresentadas nas Figuras 5.12 e 5.13. Verifica-se que foi necessário moer a BC por 30 min e a BCA por 20 min para que a distribuição granulométrica seja semelhante ao da bauxita transportada no mineroduto, que é 100% passante à peneira de abertura de 0,295 mm.

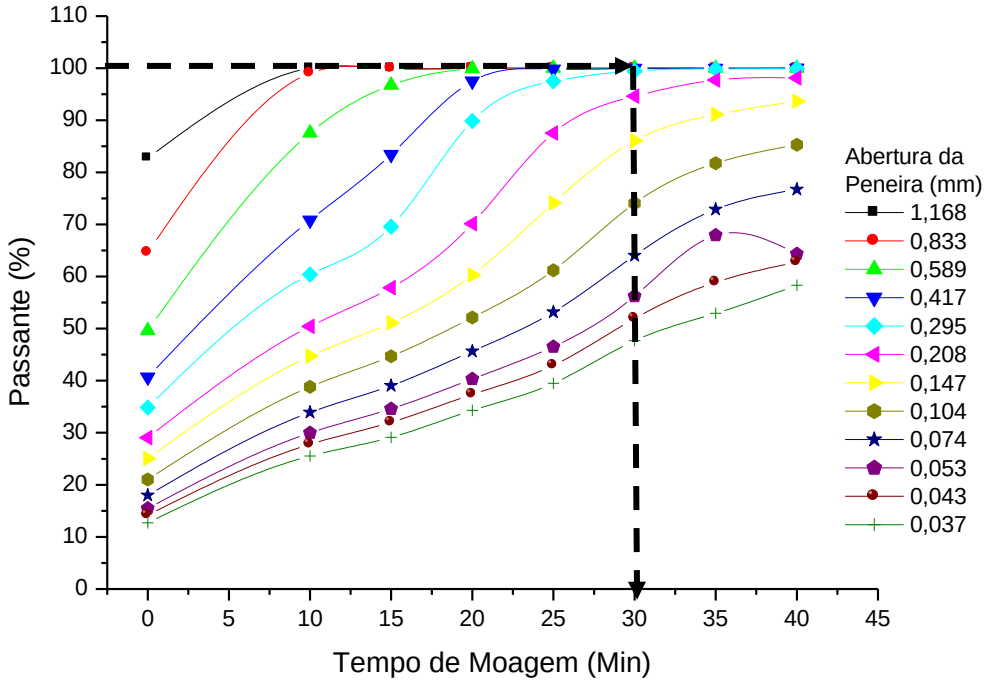


Figura 5.12 – Curva de moagem da amostra BC.

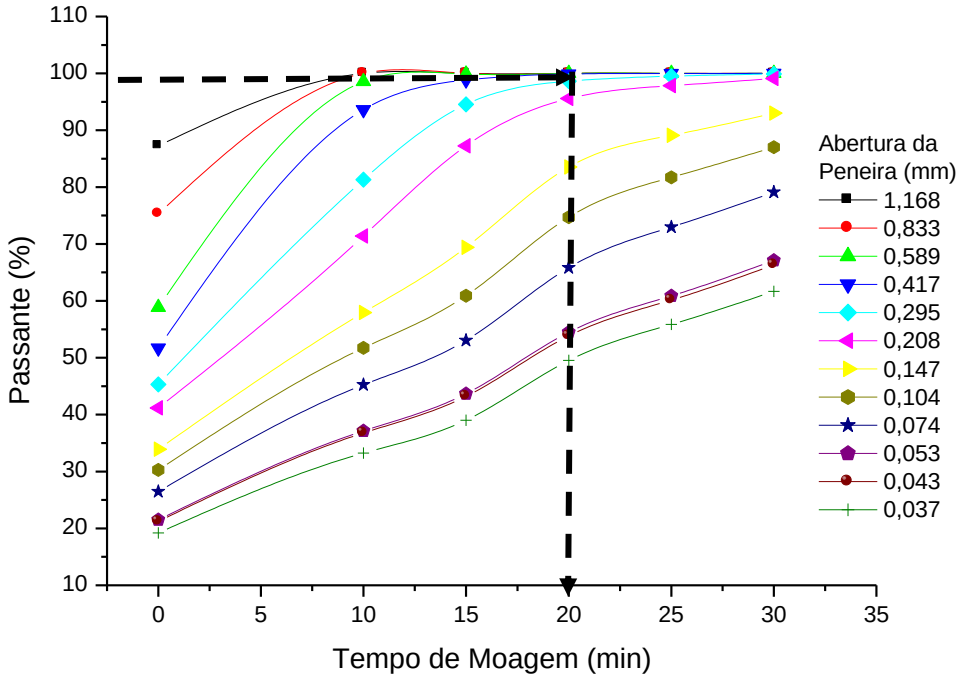


Figura 5.13 - Curva de moagem da amostra BCA.

5.2.2 Caracterização Tecnológica das Amostras BC e BCA

A Tabela 5.4 contém os resultados de análise química das amostras BC e BCA, determinadas por fluorescência de raios X. Verifica-se que a BCA possui maior teor de SiO_2 e menor teor de Al_2O_3 do que a BC. Essa diferença na composição química das bauxitas ocorre, provavelmente, devido à maior quantidade de caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) na composição da BCA.

Tabela 5.4 - Análise química por fluorescência de raios X das amostras BC e BCA.

Óxidos	Teor (%)	
	BCA	BC
Al_2O_3	53,10	55,44
Fe_2O_3	8,77	9,75
MnO	0,04	-
SiO_2	9,08	5,61
TiO_2	1,79	1,56
ZnO_2	0,25	0,40
Perda ao Fogo	26,97	27,00

A Figura 5.14 apresenta o difratograma de raios X das amostras BC e BCA. Os principais minerais constituintes são gibbsita ($Al(OH)_3$) e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), para as duas amostras. Entretanto, no difratograma de raios X da BCA, os picos referentes à caulinita são mais intensos do que no difratograma de raios X da BC, o que é um forte índício de que há maior quantidade de caulinita na BCA do que na BC. Este fato é corraborado pelos resultados de análise química (Tabela 5.4), que indicam que o teor de Al_2O_3 é menor e teor de SiO_2 é maior na BCA do que na BC.

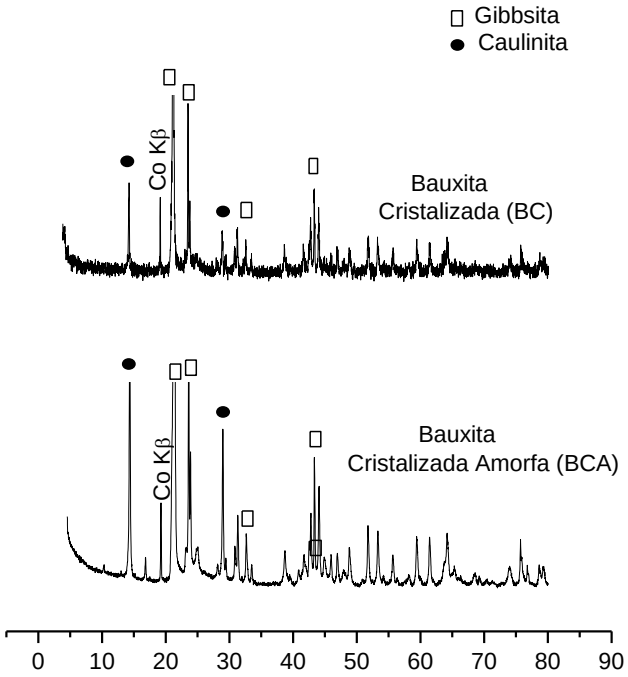
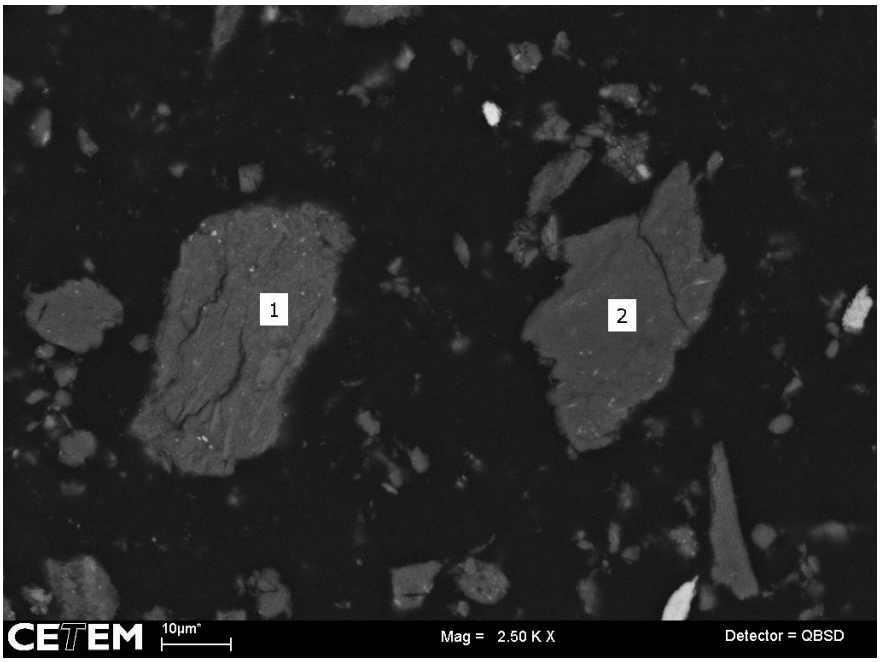
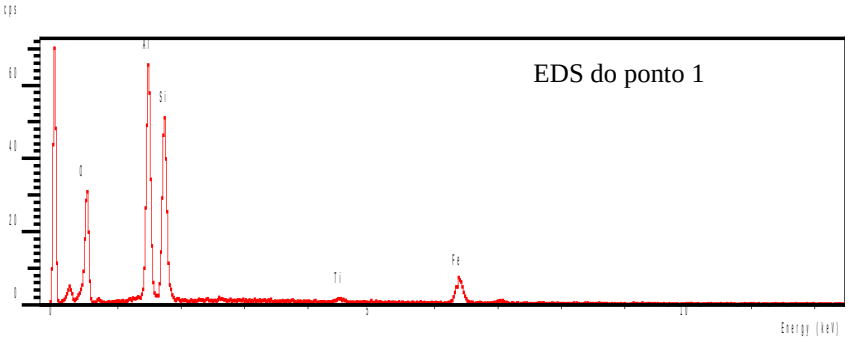


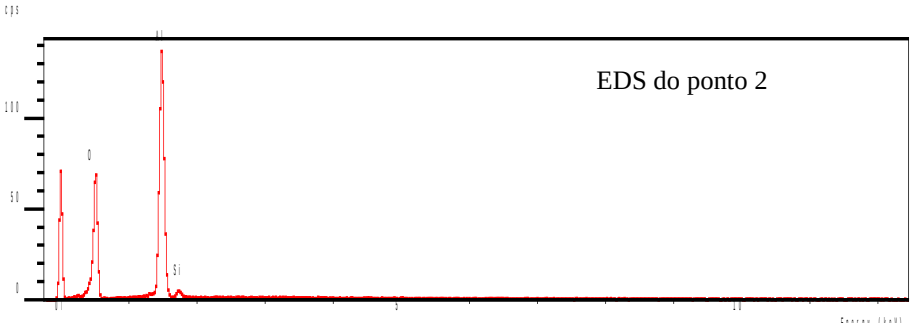
Figura 5.14 – Difratograma de raios X das amostras BC e BCA. (Radiação Co Kα).

Com base nas micrografias das amostras BC e BCA obtidas com o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao espectômetro de energia dispersiva (EDS), Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente, constata-se que as partículas de gibbsita ($Al(OH)_3$) podem estar puras ou associadas a partículas de caulinita ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_9$). Esta constatação foi confirmada por meio do EDS, que determinou a composição semiquantitativa dessas partículas.



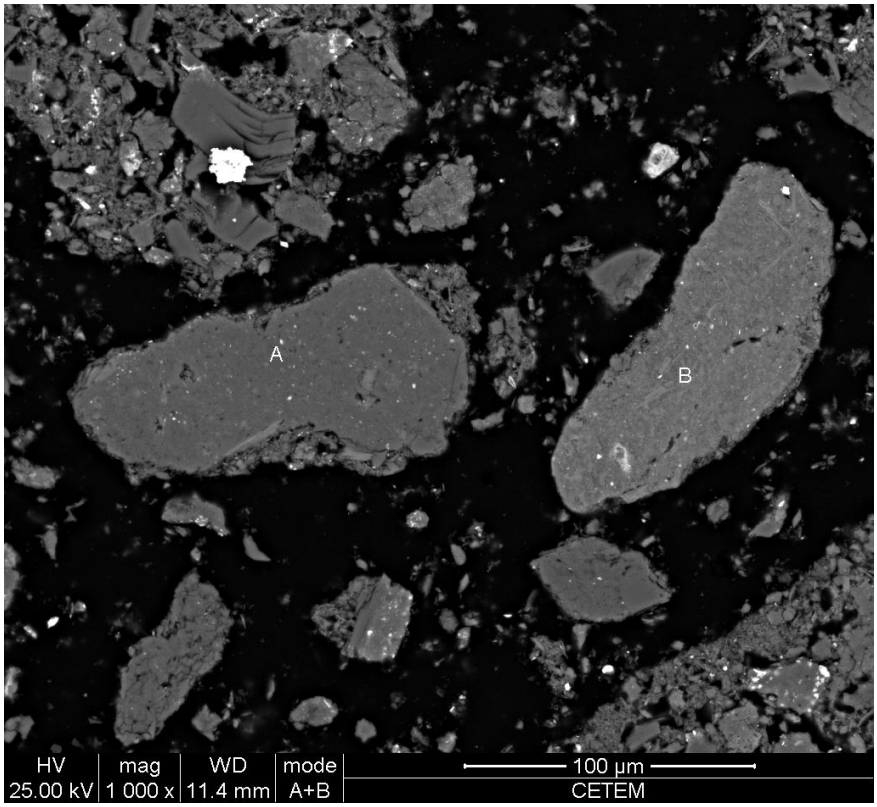


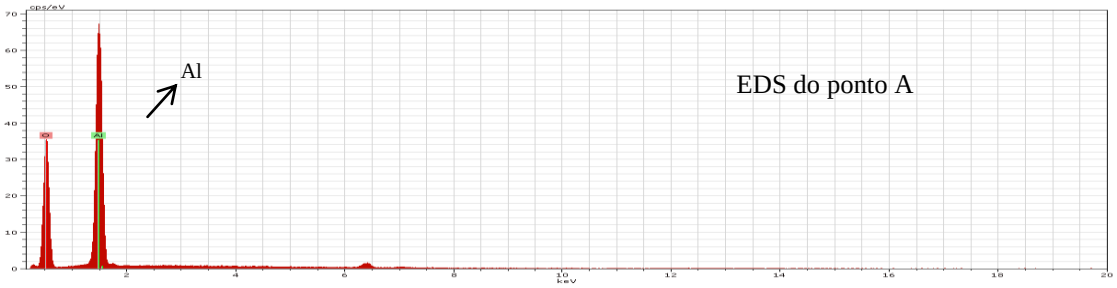
(a)



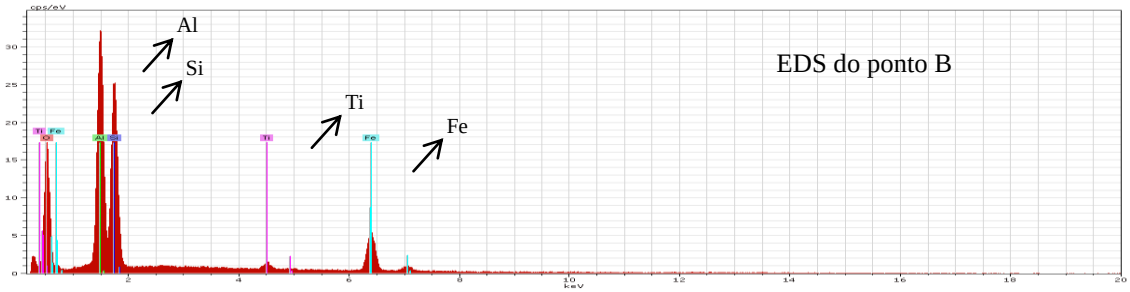
(b)

Figura 5.15 - Micrografia da BC obtida por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados. Em (1), a partícula de gibbsita associada a partículas de caulinita, e em (2), partícula de gibbsita pura. Em (a), *EDS* da gibbsita associada a partículas de caulinita e, em (b), *EDS* da gibbsita pura.





(1)



(2)

Figura 5.16 - Micrografia da amostra BCA obtida por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados. Em (A), partícula de gibbsita pura, e em (B), partícula de gibbsita associada a partículas de caulinita. Em (1), *EDS* da gibbsita pura e, em (2), *EDS* da gibbsita associada a partículas de caulinita.

A Figura 5.17 ilustra a distribuição de tamanho de partículas, obtida por meio do peneiramento a úmido, com o conjunto de peneira da série Tyler, da BC moída por 20 (BC20), 30 (BC30), 35 (BC35) e 40 min (BC40), da BCA moída por 20 min (BCA20) e da bauxita especificada para transporte através do mineroduto (BTM). As amostras BC30 e BCA20 apresentam distribuições granulométricas semelhantes ao da BTM. Isto indica que as condições de preparo das amostras de bauxitas são adequadas a obtenção de suspensões semelhantes as transportadas no mineroduto, no contexto de distribuição de tamanho de partículas.

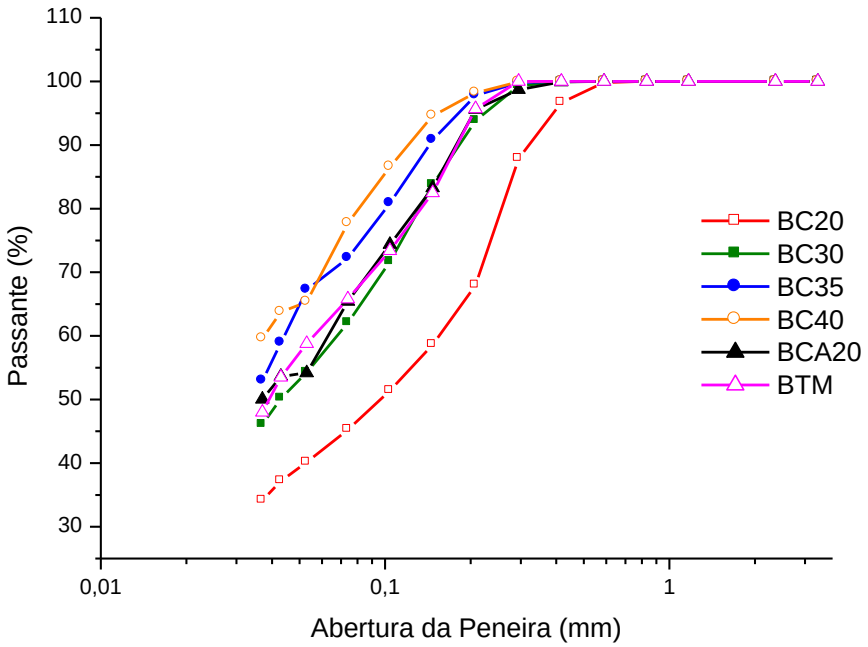


Figura 5.17 – Distribuição do tamanho de partículas das amostras BC, BCA e BTM, obtida por meio do peneiramento a úmido.

O levantamento das distribuições granulométricas, obtidas pela técnica de espalhamento de luz com a adição do hexametafosfato de sódio (dispersante) à suspensões das amostras BC20, BC30, BC35, BC40 e BCA20 (Tabela 5.5), são importantes, neste trabalho, para determinar o diâmetro médio das partículas que serão utilizados nos modelos empíricos que relacionam as propriedades reológicas,

tais como, a viscosidade aparente e tensão de escoamento, com as variáveis de preparo das suspensões.

Tabela 5.5 – Diâmetros característicos das partículas das amostras BC e BCA, obtida por meio da técnica de espalhamento de luz.

Diâmetros Equivalentes	Tamanho de Partícula (µm)				
	BC20	BC30	BC35	BC40	BCA20
d(0,1)	2,1	1,7	1,6	1,7	1,7
d(0,5)	30,7	17,9	16,3	13,2	19,9
d(0,9)	314,8	168,6	132,8	91,8	217,3

As distribuições de tamanho de partículas da fração abaixo de 37 µm das amostras BC30 e BCA20, obtida por meio do espalhamento de luz com e sem adição de dispersante (hexametafosfato de sódio), podem ser observadas nas Tabelas 5.6 e 5.7. Na presença de hexametafosfato de sódio a distribuição de tamanho de partículas da amostra BCA20 contém menores tamanhos de partículas quando comparados com a amostra BC30. No entanto, na ausência deste aditivo, a distribuição de tamanho de partículas apresenta característica inversa, isto é, a BCA20 apresenta maiores tamanhos de partículas do que a BC30. Esta característica diferente está, provavelmente, relacionada à aglomeração das partículas finas que possuem maior área específica, o que favorece as interações, por meio das forças de van der Waals.

Acredita-se que a caulinita, por ser um argilomineral, concentra-se nas partículas finas, o que provavelmente explica a presença de maior quantidade de partículas finas na BCA do que na BC.

Tabela 5.6 – Diâmetros característicos das partículas das amostras BC30 e BCA20, fração abaixo de 37 µm e sem adição de dispersante, obtida por meio do espalhamento de luz.

Diâmetros Equivalentes	Tamanho de Partícula (µm)	
	BCA20	BC30
d(0,1)	6,9	4,9
d(0,5)	24,6	10,8
d(0,9)	122,8	33,2

Tabela 5.7 – Diâmetros característicos das partículas contidas nas amostras BC30 e BCA20, fração abaixo de 37 µm e com adição de dispersante, obtida por meio do espalhamento de luz.

Diâmetros Equivalentes	Tamanho de Partícula (µm)	
	BCA20	BC30
d(0,1)	0,8	0,9
d(0,5)	2,3	3,8
d(0,9)	5,9	12,3

A adição do dispersante nas suspensões utilizadas para determinar os diâmetros característicos das partículas, por meio da técnica de espalhamento de luz, foi necessária para determinar o tamanho das partículas primárias, ou seja, partículas desaglomeradas. É importante ressaltar que a suspensão de bauxita transportada no mineroduto é preparada sem a adição de dispersante, o que implica na aglomeração das partículas. A presença deste aditivo na suspensão pode prejudicar o processo subsequente ao transporte (processo Bayer). Assim, seria necessária a implatação de uma etapa anterior ao processo Bayer para a retirada deste aditivo.

5.2.3 Potencial Zeta

O potencial zeta é útil para avaliar a intensidade das forças elétricas repulsivas e atrativas entre as partículas em uma suspensão. A densidade de carga na superfície das partículas e o potencial zeta dependem do pH e da força iônica.

Assim, para manter a força iônica constante durante as análises, as suspensões foram preparadas com 0,01 M de KCl. A Figura 5.18 ilustra o potencial zeta das partículas das amostras BC e BCA em função do pH.

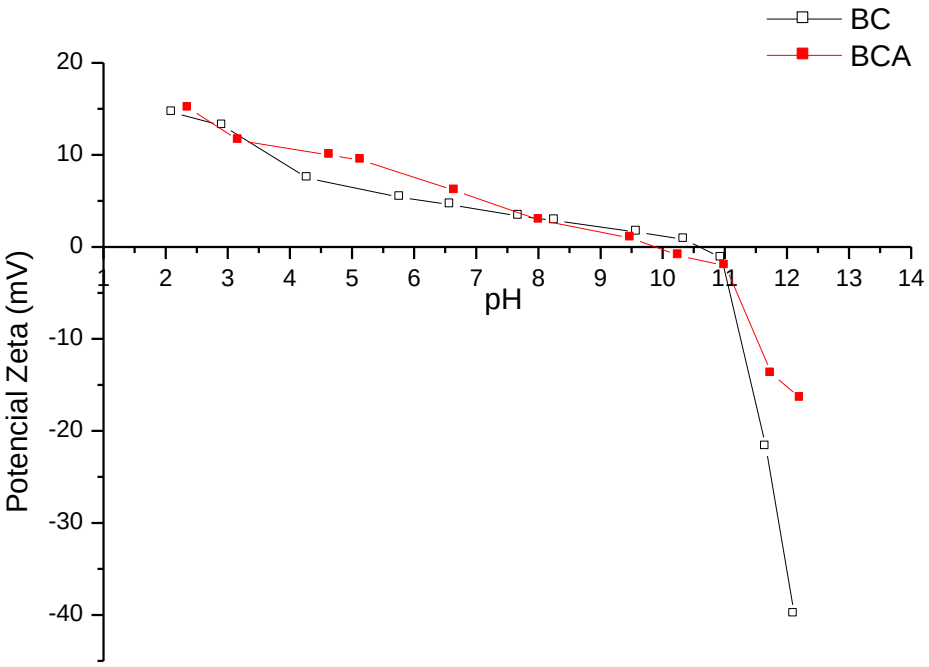


Figura 5.18 – Potencial zeta das partículas contidas nas suspensões preparadas com as amostras BC e BCA, em função do pH.

Como se verificou no item 5.1.2 o potencial zeta das partículas de caulinita puras assume valores negativos em um intervalo de pH compreendido entre 2 e 12 e segundo Hou *et al.* (2007) o potencial zeta das partículas de gibbsita pura possui valores de potencial zeta positivos no intervalo de pH compreendido entre 2,0 e 7,0.

Verifica-se que o ponto de carga zero das partículas da amostra BC ocorre no pH ≅ 10,5 e da amostra BCA ocorre no pH ≅ 10. Nestes valores de pH, o grau de aglomeração das partículas é máximo e acredita-se que as partículas de gibbsita ($Al(OH)_3$) comecem a sofrer o processo de desprotonação, modificando sua carga superficial. No intervalo de pH compreendido entre 7 e 11, o potencial zeta das partículas das amostras BC e BCA é pequeno. Espera-se que neste intervalo, as

partículas de caulinita, que apresentam cargas superficiais negativas, tenham uma interação atrativa com as partículas de gibbsita, que apresentam cargas superficiais positivas (SILVA, 2011). Desta forma, neste intervalo de pH o grau de aglomeração das partículas é elevado. No pH 12, o potencial zeta das partículas das amostras BC e BCA é maior, o que é um indício de que as partículas de gibbsita e de caulinita apresentem cargas superficiais negativas. Assim, as forças de repulsão entre as partículas são maiores que as forças atrativas e, conseqüentemente, menor é o grau de aglomeração.

A suspensão terá maior estabilidade em relação ao processo de sedimentação das partículas quando as forças repulsivas são dominantes em relação às forças de atração, responsáveis pela aglomeração das partículas. Assim, as suspensões preparadas no pH 12 são mais estáveis do que as preparadas em pH 7 e 9,5.

5.2.4 Estudo Reológico

As propriedades reológicas (viscosidade aparente, tensão de escoamento e tixotropia) das suspensões BC, preparadas de acordo com as condições descritas na Tabela 4.2, foram ajustadas por uma equação polinomial de 1ª ordem. As variáveis de preparo da suspensão foram normalizadas e são independentes [+1,-1]. Desta forma, os valores dos parâmetros podem ser associados aos efeitos das variáveis. A estimação dos parâmetros foi realizada por meio de regressão linear (BOX *et al.*, 1978). A significância do parâmetro foi obtida por meio do teste *t de Student*. Quando a significância do parâmetro foi menor que 5%, o parâmetro e seu respectivo efeito foram removidos da Equação 4.2. O coeficiente de determinação (R^2) foi determinado após a remoção dos efeitos não significativos.

Os valores da viscosidade aparente obtidos a 100 e 200 s^{-1} das suspensões BC, podem ser observados na Figura 5.19. No anexo 1, é possível observar um exemplo da curva da viscosidade aparente em função do tempo. Verificou-se que os valores de viscosidade aparente diminuiram com o aumento da taxa de cisalhamento, mantendo-se fixa as condições de preparo das suspensões. Este fato pôde ser explicado pela destruição das estruturas tridimensionais, desprendimento das moléculas de água que estavam armazenadas no interior da rede tridimensional e orientação das partículas em direção ao escoamento, tornando a suspensão mais fluida, ou seja, menos viscosa com o aumento da taxa de cisalhamento (CHHABRA e RICHARDSON, 2008).

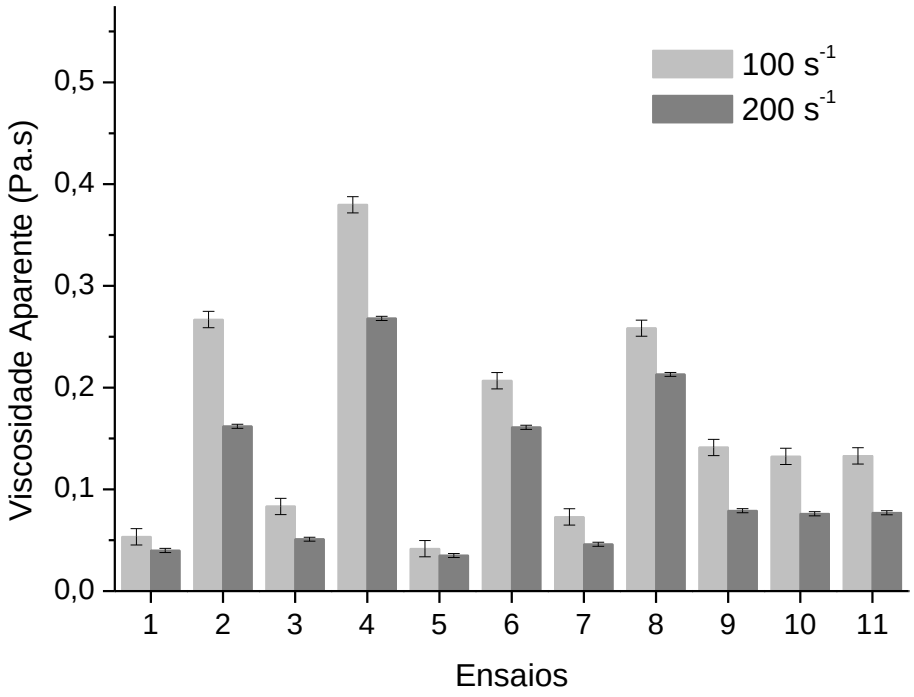


Figura 5.19 – Valores de viscosidade aparente das suspensões BC, obtidas nas taxas de cisalhamento 100 e 200 s^{-1} ((plano experimental 2^{4-1}).

Os parâmetros do modelo empírico que relacionam a viscosidade aparente com as variáveis de preparo da suspensão podem ser observados na Tabela 5.8. A análise estatística dos valores dos parâmetros dos modelos empíricos indica que todos os efeitos das variáveis de preparo da suspensão influenciam a viscosidade aparente. Desta forma, é necessário um controle cuidadoso de todas as etapas do processo de beneficiamento desta bauxita, tais como a moagem e a classificação, que estão diretamente relacionadas às etapas de preparo da suspensão que será bombeada e transportada através do mineroduto. A concentração de sólidos é a variável que possui maior influência direta na viscosidade aparente da suspensão BC. Já o diâmetro médio das partículas, o pH do meio e a temperatura influenciam inversamente a viscosidade aparente.

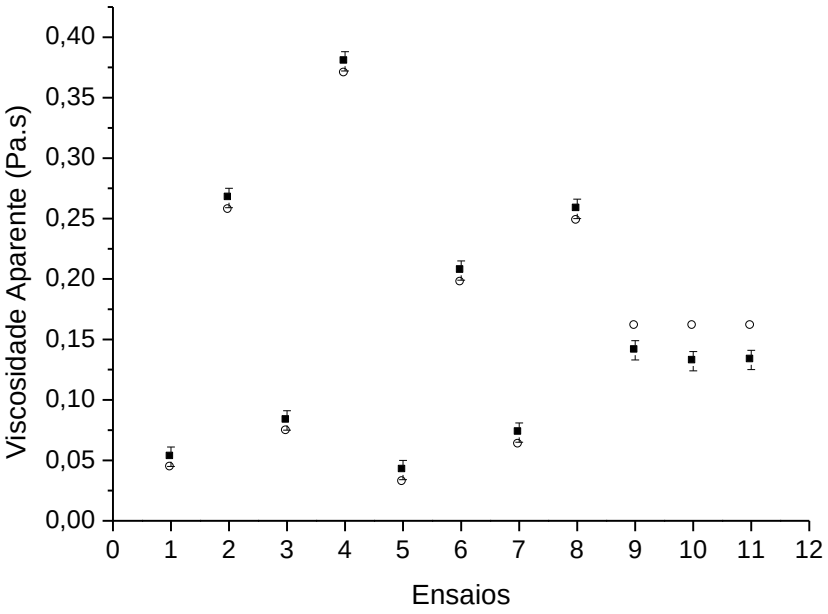
Tabela 5.8 – Valores dos parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente com as variáveis de preparo da suspensão BC (plano experimental 2^{4-1}).

Parâmetros	Viscosidade Aparente	
	$\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 200 s^{-1}
a_0	**0,161 ± 0,001**	**0,110 ± 0,001**
a_{cs}	**0,108 ± 0,002**	**0,079 ± 0,001**
a_{DM}	**-0,028 ± 0,002**	**-0,022 ± 0,001**
a_{pH}	**-0,025 ± 0,002**	**-0,008 ± 0,001**
a_T	**-0,008 ± 0,002**	**-0,007 ± 0,001**
$a_{CS.DM}$	**-0,013 ± 0,002**	**-0,017 ± 0,001**
$a_{CS.pH}$	**-0,020 ± 0,002**	**-0,006± 0,001**
$a_{CS.T}$	-0,007 ± 0,002	**-0,007 ± 0,001**
R^2	0,976	0,929
CS – Concentração de Sólidos; DM – Diâmetro Médio das partículas e T - Temperatura		

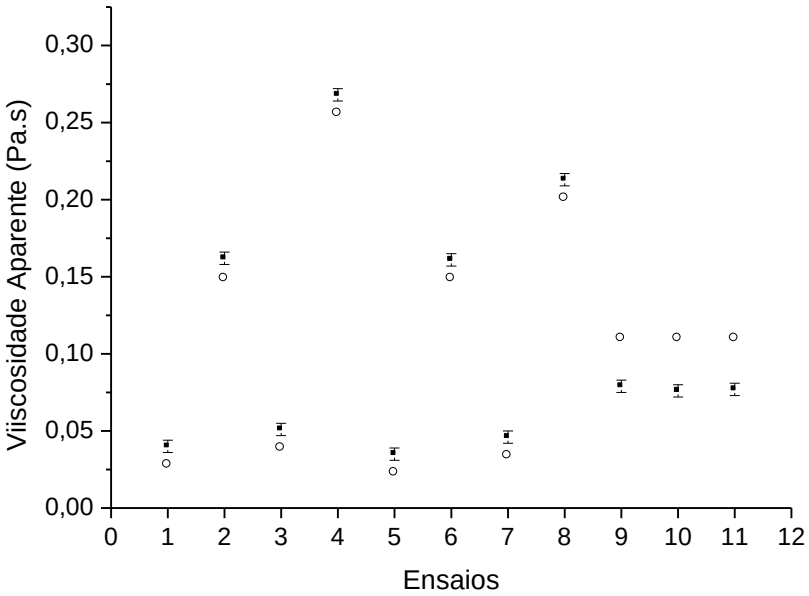
* Efeitos siginificativos em negrito (intervalo de confiança: 95%)

Verifica-se que a quantidade de parâmetros significativos é maior no modelo obtido para a viscosidade aparente determinada a 200 s^{-1}. Isto se deve ao maior erro experimental nos ensaios de determinação dos valores de viscosidade aparente, obtidos a 100 s^{-1}, ocasionado, provavelmente, pela maior taxa de sedimentação nestes experimentos.

Com base na comparação entre os valores de viscosidade aparente calculados e observados (Figura 5.20), pode-se afirmar que este modelo apresenta curvatura, uma vez que, os valores observados de viscosidade aparente obtidos nos ensaios do ponto central (ensaios 9 a 11) são menores do que os valores calculados e os valores observados de viscosidade aparente dos ensaios 1 a 8 são maiores do que os valores calculados.



(a)



(b)

Figura 5.20 – Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da viscosidade aparente das suspensões BC obtidas nas seguintes taxas de cisalhamento: em (a) 100 s^{-1} e em (b) 200 s^{-1} (Plano Experimental: 2^{4-1}).

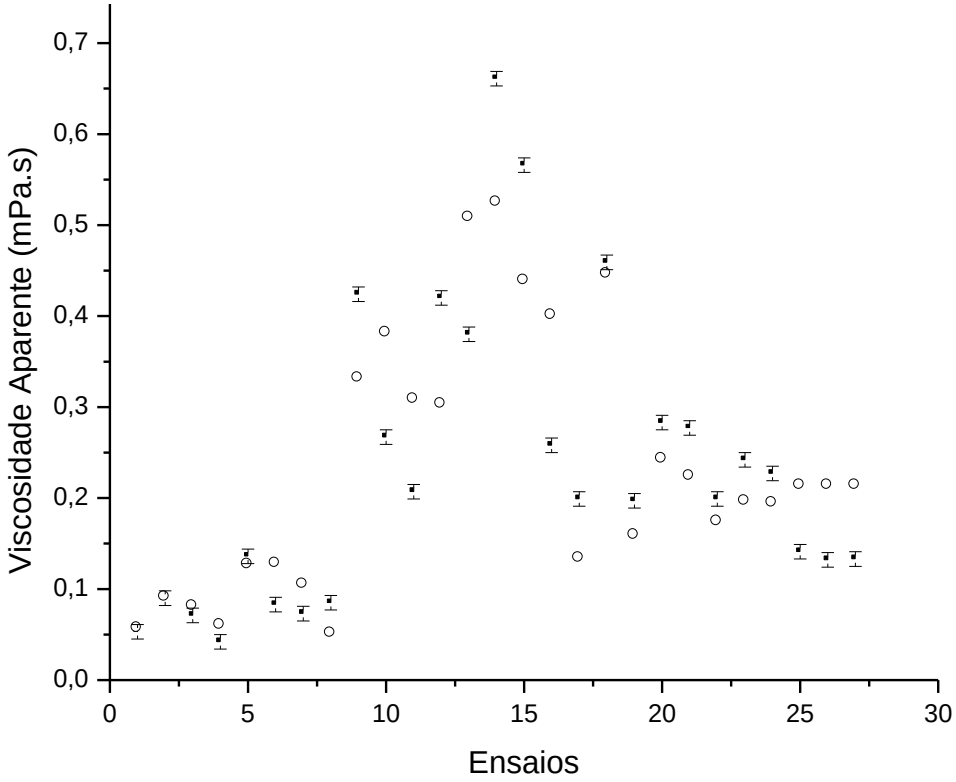
Assim, para determinar a(s) variável(is) responsável(is) pela curvatura do modelo, realizou-se o planejamento de experimentos *central composite*, com 4 fatores, que necessita de 24 condições experimentais. Para tanto, foi necessário o preparo de dezesseis novas suspensões, para cada taxa de cisalhamento utilizada, para complementar o plano experimental citado. Os valores experimentais de viscosidade aparente das suspensões BC obtidos a 100 e 200 s^{-1} foram ajustados por uma equação polinomial de segunda ordem (Equação 4.1).

A Tabela 5.9 contém os valores dos parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente com as variáveis de preparo das suspensões de bauxita BC. Para obter este modelo, utilizou-se o planejamento de experimentos *central composite* com 4 fatores. Com base nos valores do coeficiente de determinação (R^2) e na comparação entre os valores observados e calculados da viscosidade aparente (Figura 5.21) pode-se afirmar que este modelo não foi adequado para estimar esta variável.

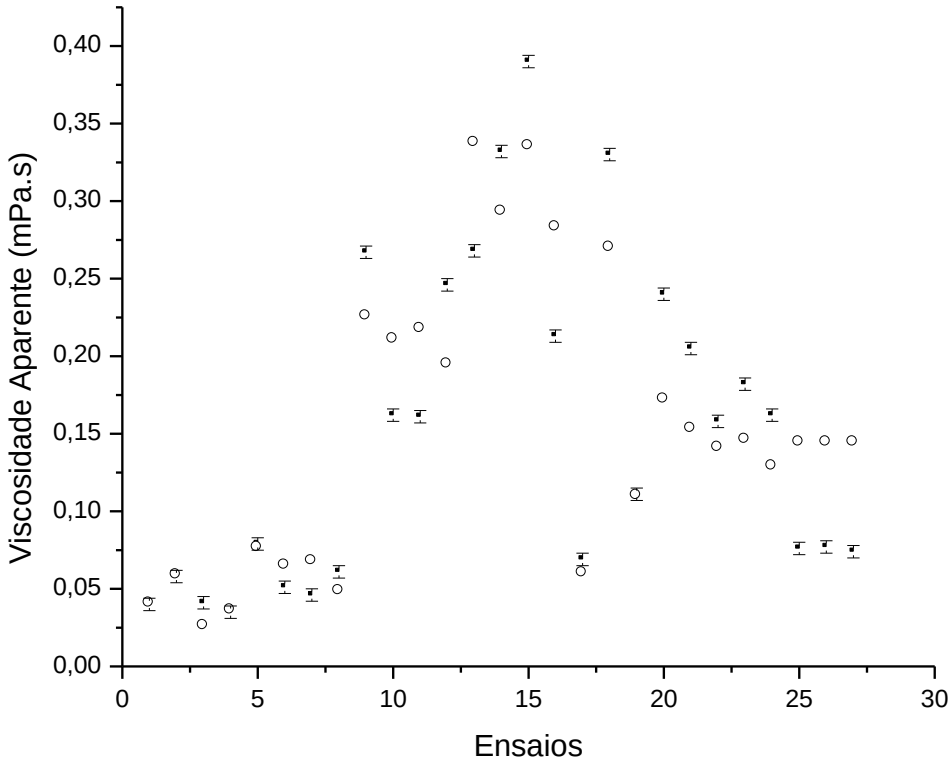
Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente com as variáveis de preparo das suspensões (plano experimental: *central composite* com 4 fatores).

Parâmetros	Viscosidade Aparente	
	$\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 200 s^{-1}
a_0	**0,214 ± 0,002**	**0,144 ± 0,001**
a_{CS}	**0,156 ± 0,001**	**0,105 ± 0,001**
b_{CS}	**0,076 ± 0,003**	**0,021 ± 0,001**
a_{DM}	**-0,042 ± 0,001**	**-0,031 ± 0,001**
b_{DM}	-0,013 ± 0,003	-0,003 ± 0,001
a_{pH}	**-0,025 ± 0,001**	**-0,006 ± 0,001**
b_{pH}	**-0,015 ± 0,003**	**0,003 ± 0,001**
a_T	-0,001 ± 0,001	**-0,009 ± 0,001**
b_T	**-0,018 ± 0,003**	-0,007 ± 0,001
$a_{CS.DM}$	**-0,027 ± 0,001**	**-0,019 ± 0,001**
$a_{CS.pH}$	**-0,012 ± 0,001**	**0,002 ± 0,001**
$a_{CS.T}$	0,004 ± 0,001	-0,008 ± 0,001
$a_{DM.pH}$	**0,011 ± 0,001**	**-0,001 ± 0,001**
$a_{DM.T}$	**0,008 ± 0,001**	0,007 ± 0,001
$a_{pH.T}$	**-0,014 ± 0,001**	**-0,002 ± 0,001**
R^2	0,771	0,811
CS – concentração de Sólidos; DM – Diâmetro Médio das partículas e T - Temperatura		

* Efeitos significativos em negrito (intervalo de confiança: 95%)



(a)



(b)

Figura 5.21 – Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da viscosidade aparente das suspensões BC obtidas nas seguintes taxas de cisalhamento: em (a) 100 s^{-1} e em (b) 200 s^{-1} (Plano Experimental: *central composite* com 4 fatores).

Verificou-se, ainda, que os sinais dos resíduos (Tabela 5.10) obtidos para os dezesseis novos experimentos, que foram realizados para completar o plano *central composite*, foram diferentes dos sinais dos resíduos obtidos para os experimentos do plano 2^{4-1}. Isto indica que nos experimentos complementares, que foram realizados para compor o plano *central composite*, ocorreram erros sistemáticos, como por exemplo a calibração do reômetro.

Tabela 5.10 – Valores dos resíduos (plano experimental: *central composite*).

Ensaios	CS (% p/p)	DM (μm)	T (°C)	pH	RE_{100}	RE_{200}
1*	**50**	**17,9**	**25**	**7**	**0,069**	**0,040**
2	50	17,9	45	7	-0,061	-0,035
3	50	17,9	25	12	-0,070	-0,019
4*	**50**	**17,9**	**45**	**12**	**0,054**	**0,040**
5	50	13,2	25	7	-0,051	-0,032
6*	**50**	**13,2**	**45**	**7**	**0,027**	**0,027**
7*	**50**	**13,2**	**25**	**12**	**0,040**	**0,019**
8	50	13,2	45	12	-0,027	-0,022
9	60	17,9	25	7	0,032	0,007
10*	**60**	**17,9**	**45**	**7**	**-0,042**	**-0,008**
11*	**60**	**17,9**	**25**	**12**	**-0,029**	**-0,016**
12	60	17,9	45	12	0,056	0,017
13*	**60**	**13,2**	**25**	**7**	**-0,056**	**-0,029**
14	60	13,2	45	7	0,076	0,004
15	60	13,2	25	12	0,066	0,020
16*	**60**	**13,2**	**45**	**12**	**-0,070**	**-0,029**
17	50	16,3	35	9,5	0,019	-0,017
18	60	16,3	35	9,5	-0,033	0,034
19	55	17,9	35	9,5	-0,008	-0,025
20	55	13,2	35	9,5	-0,006	0,042
21	55	16,3	35	7	0,007	0,026
22	55	16,3	35	12	-0,021	-0,009
23	55	16,3	25	9,5	-0,002	0,010
24	55	16,3	45	9,5	-0,013	0,007
25*	**55**	**16,3**	**45**	**9,5**	**0,019**	**-0,017**
26*	**55**	**16,3**	**45**	**9,5**	**0,010**	**-0,016**
27*	**55**	**16,3**	**45**	**9,5**	**0,011**	**-0,019**

CS- conscentração de sólidos, DM – diâmetro médio das partículas, T- temperatura, RE_{100}- diferença entre os valores observados e calculados para a viscosidade aparente obtida a 100 s^{-1}; RE_{200}- diferença entre os valores observados e calculados para a viscosidade aparente obtida a 200 s^{-1}.

* Condições experimentais de acordo com plano experimental 2^{4-1} com ponto central

Para eliminar o erro sistemático dos valores de viscosidade aparente, realizou-se a seguinte correção nos dados experimentais da variável mencionada:

$$\mu_C = \mu_i - MR_i \qquad [5.6]$$

Sendo:

μ_C: viscosidade aparente corrigida

MR: média dos resíduos

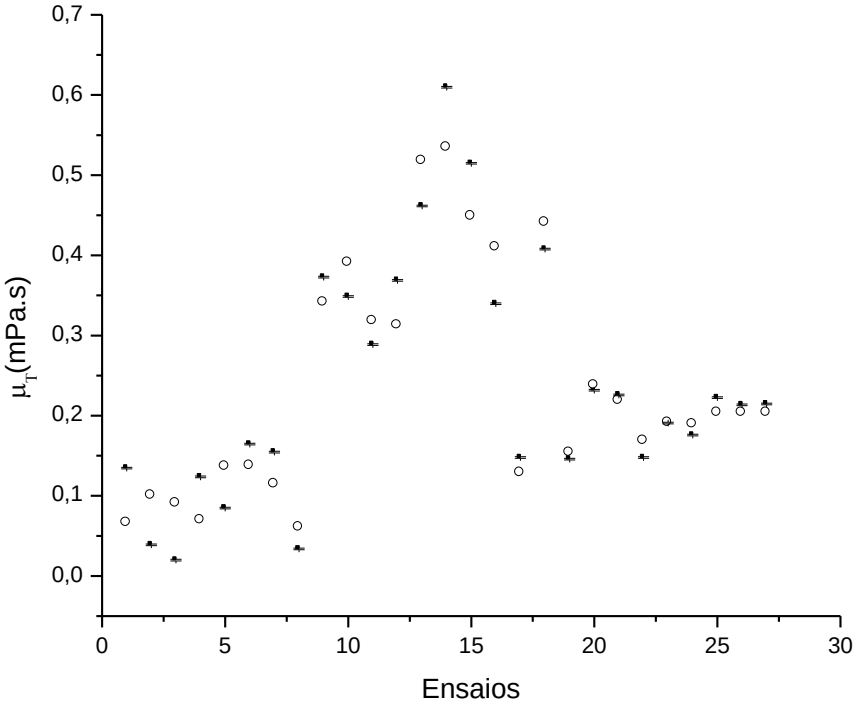
i: experimentos do plano 2^{4-1} ou experimentos novos, que foram realizados para completar o plano *central composite.*

A Tabela 5.11 contém os valores dos parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente corrigida (μ_C) com as variáveis de preparo da suspensão BC, obtido pelo planejamento de experimentos *central composite* com 4 fatores. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) do modelo empírico da μ_C aumentaram quando comparados com os valores da Tabela 5.9. Além disso, verificou-se que os valores da μ_C, calculados pelo modelo empírico, estão mais próximos dos observados (Figura 5.22). Assim, pode-se dizer que este modelo empírico é adequado para estimar a viscosidade aparente das suspensões BC.

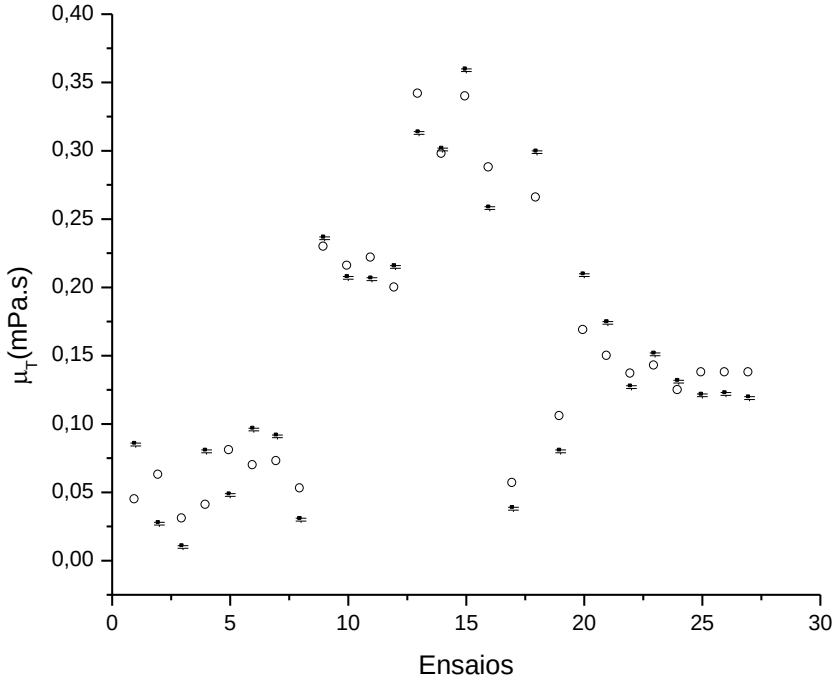
Tabela 5.11 – Parâmetros do modelo empírico que relaciona a viscosidade aparente corrigida (μ_T) com as variáveis de preparo das suspensões (plano experimental: *central composite* com 4 fatores).

Parâmetros	Viscosidade Aparente Corrigida (μ_C)	
	$\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 200 s^{-1}
a_0	**0,204 ± 0,002**	**0,137 ± 0,001**
a_{CS}	**0,156 ± 0,001**	**0,105 ± 0,001**
b_{CS}	**0,081 ± 0,003**	**0,023 ± 0,001**
a_{DM}	**-0,042 ± 0,001**	**-0,031 ± 0,001**
b_{DM}	-0,008 ± 0,003	**-0,001 ± 0,001**
a_T	**-0,025 ± 0,001**	**-0,006 ± 0,001**
b_T	-0,010 ± 0,003	**0,005 ± 0,001**
a_{pH}	-0,001 ± 0,001	**-0,009 ± 0,001**
b_{pH}	**-0,014 ± 0,003**	**-0,004 ± 0,001**
$a_{CS.DM}$	**-0,027 ± 0,001**	**-0,019 ± 0,001**
$a_{CS.T}$	**-0,012 ± 0,001**	0,002 ± 0,001
$a_{CS.pH}$	0,004 ± 0,001	**-0,008 ± 0,001**
$a_{DM.T}$	**0,012 ± 0,001**	**-0,002 ± 0,001**
$a_{DM.pH}$	**0,008 ± 0,001**	**0,007 ± 0,001**
$a_{T.pH}$	**-0,014 ± 0,001**	**-0,002 ± 0,001**
R^2	0,913	0,934
CS – concentração de Sólidos; DM – Diâmetro Médio das partículas e T - Temperatura		

* Efeitos significativos em negrito (intervalo de confiança: 95%)



(a)



(b)

Figura 5.22 – Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da viscosidade aparente corrigida das suspensões BC obtidas nas seguintes taxas de cisalhamento: em (a) 100 s^{-1} e em (b) 200 s^{-1} (Plano Experimental: *central composite* com 4 fatores).

De acordo, com os valores dos parâmetros contidos na Tabela 5.11, a concentração de sólidos é a variável de preparo da suspensão BC com maior influência na curvatura do modelo empírico seguida pelo efeito do pH.

O comportamento reológico das suspensões BC foi determinado por meio de duas programações diferentes: l*oop* e degrau. A programação do tipo l*oop* é um ensaio rápido, porém, apresenta as seguintes desvantagens (BARNES, 1997 e MEWIS e WAGNER, 2008):

1ª. O efeito da inércia introduzida pelo rotor, geralmente, não é identificado. Entretanto, existem *softwares* de alguns reômetros que consideram este efeito.

2ª. A taxa de cisalhamento e o tempo variam simultaneamente. Desta forma, é complicado identificar o efeito individual de cada variável no comportamento reológico da amostra.

3ª. Na maioria das vezes, a velocidade de resposta da amostra ao aumento da taxa de cisalhamento é menor do que a velocidade de aumento da taxa de cisalhamento. Quando o tempo é grande o suficiente e as redes tridimensionais formadas pelas partículas são destruídas, a curva de aumento da taxa de cisalhamento encontra-se acima da curva de diminuição. Porém, quando o tempo não é grande o suficiente, pode-se observar a inversão da posição das curvas de aumento e diminuição da taxa de cisalhamento, o que acarreta erro na identificação do comportamento reológico da amostra.

A programação degrau é sensível na caracterização do comportamento tixotrópico, que é identificado pelo aumento da viscosidade aparente quando a taxa

de cisalhamento diminui repentinamente e pela variação da viscosidade aparente com o tempo (MEWIS e WAGNER, 2008).

As Figuras 5.23 e 5.24 ilustram os resultados obtidos pelas programações *loop* e degrau.

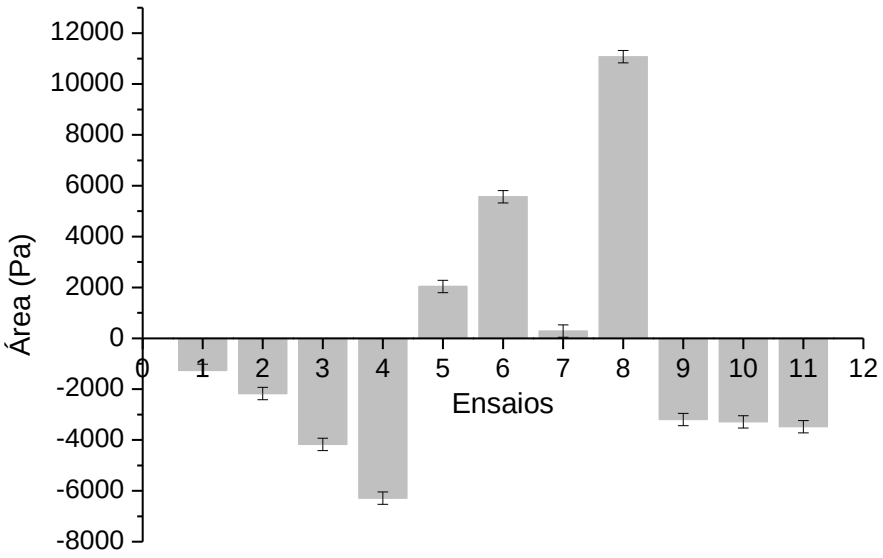


Figura 5.23 – Valores da área compreendida entre as curvas de aumento e diminuição da taxa de cisalhamento (programação *loop* - plano experimental 2^{4-1}).

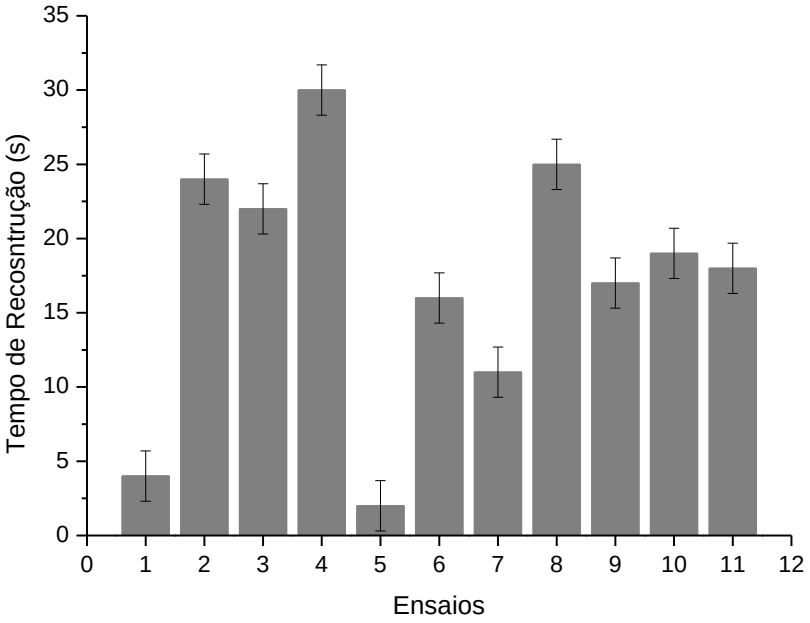


Figura 5.24 – Valores do tempo de reconstrução das estruturas tridimensionais formada pelas partículas (programação degrau - plano experimental 2^{4-1}).

Observou-se que os valores da área compreendida entre as curvas de aumento e redução da taxa de cisalhamento (Ar) (Figura 5.23) obtidos para as suspensões preparadas com a amostra BC, sob as condições 1 a 4 e 9 a 11 (Tabela 4.2) são negativos, característica de comportamento reopético. Porém, quando utilizou-se a programação degrau, o comportamento reológico destas suspensões foi classificado como tixotrópico, pois ocorreu o aumento da viscosidade aparente, quando a taxa de cisalhamento diminuiu, como também, a variação da viscosidade aparente com o tempo (Figura 5.25).

A programação do tipo *loop* aplicada às suspensões BC mencionadas, pode ter induzido a uma classificação errada do comportamento reológico destas suspensões devido, provavelmente, às desvantagens já citadas deste tipo de programação. Estas suspensões foram preparadas num valor de pH que favoreceu pequenos valores do potencial zeta, o grau de aglomeração das partículas contidas nestas suspensões é maior, o que contribuiu para a diminuição da velocidade de resposta da amostra ao aumento da taxa de cisalhamento.

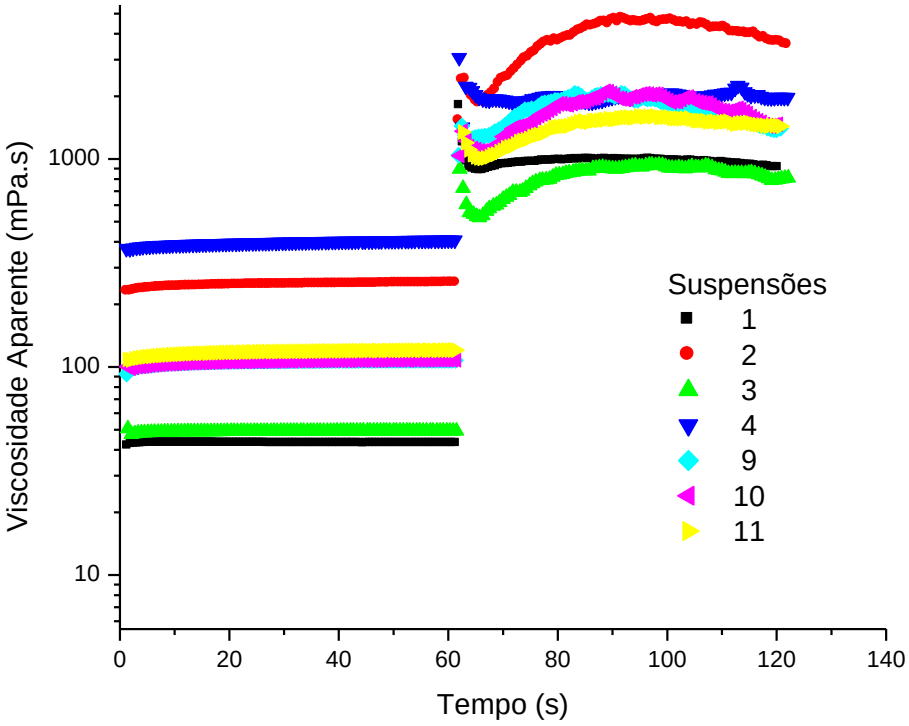


Figura 5.25 – Variação da viscosidade aparente das suspensões BC, prepradas sob condições 1 a 4 e 9 a 11 (Tabela 4.2), em função do tempo e da taxa de cisalhamento (programação degrau).

Realizou-se o estudo estático, somente, para os resultados de tixotropia obtidos pela programação degrau. A Tabela 5.12 contém os parâmetros do modelo empírico que relaciona o tempo de reconstrução das estruturas tridimensionais (TR) com as variáveis de preparo da suspensão BC.

Tabela 5.12 – Parâmetros do modelo empírico que relaciona TR com as variáveis de preparo das suspensões BC (plano experimental 2^{4-1}).

Parâmetros	Tixotropia (Tempo de Reconstrução)
a_0	**17,091 ± 0,302**
a_{cs}	**7,000 ± 0,354**
a_{DM}	**-5,250 ± 0,354**
a_{pH}	**-3,250 ± 0,354**
a_T	1,500± 0,354
$a_{CS.DM}$	1,500 ± 0,354
$a_{CS.pH}$	0,000 ± 0,354
$a_{CS.T}$	-0,750 ± 0,354
R^2	0,993
CS – Concentração de Sólidos; DM – Diâmetro Médio das Partículas e T - Temperatura	

* Efeitos sigificativos em negrito (intervalo de confiança: 95%)

A análise estatística dos parâmetros do modelo indica que os efeitos da concentração de sólidos, do diâmetro médio das partículas e do pH influenciam no TR. O efeito da temperatura não foi estatisticamente significante, pois a variação de TR causada pela mudança de temperatura é menor do que o erro experimental. A concentração de sólidos é a variável que possui maior influência direta no TR. Já o diâmetro médio e o pH influenciam inversamente o TR.

Com base no valor do coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 5.11) e na comparação dos valores de TR calculados pela Equação 5.6 e os obtidos experimentalmente (Figura 5.26), pode – se afirmar que o modelo obtido é adequado para estimar o TR e consequentemente, a intensidade do comportamento tixotrópico da suspensão preparada com a amostra BC.

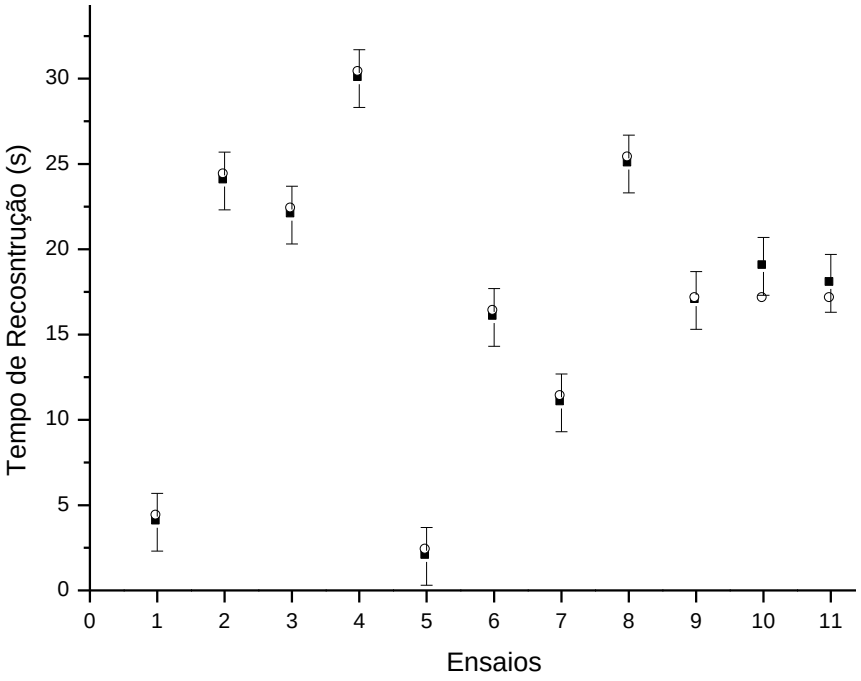


Figura 5.26 – Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) do TR na suspensão BC (plano experimental 2^{4-1}).

A tensão de escoamento das suspensões BC foi obtida por meio de dois ensaios: oscilatórios e os realizados com o rotor vane (Figura 5.27). Os anexos 2 e 3

contêm exemplos das curvas que foram utilizadas na determinação dos valores da tensão de escoamento por meio dos ensaios acima mencionados.

Os valores da tensão de escoamento obtidos nos ensaios oscilatórios não seguem a mesma tendência dos valores obtidos nos ensaios realizados com o rotor vane. Além disso, não foi possível determinar a tensão de escoamento da suspensão 1 nos ensaios oscilatórios, pois no intervalo de tensão aplicada (0,1 a 50 Pa), o módulo de armazenamento em cisalhamento (G`) não se caracterizou pelo comportamento ilustrado na Figura 3.5, uma vez que se observou a variação dos valores de G' em todo intervalo de tensão aplicada (Figura 5.28).

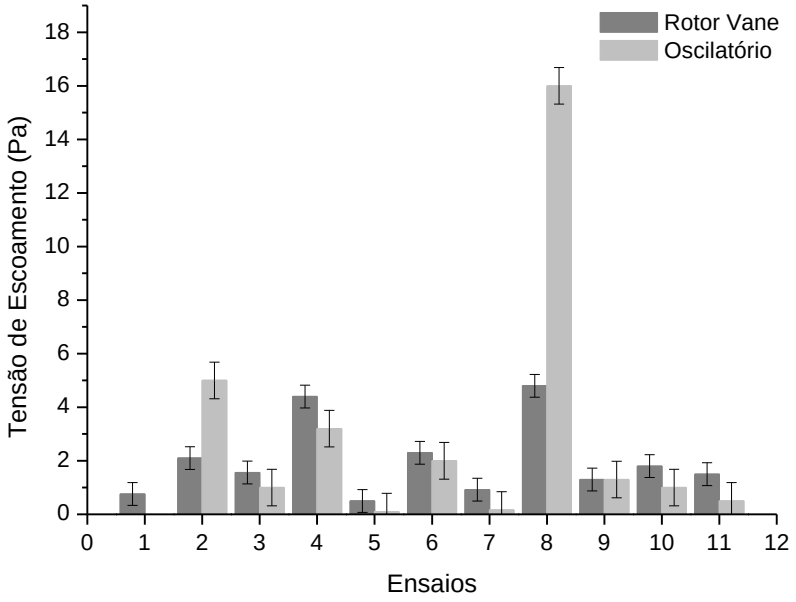


Figura 5.27 – Valores da tensão de escoamento das suspensões BC obtidos por meio dos ensaios oscilatórios e os realizados com o rotor vane.

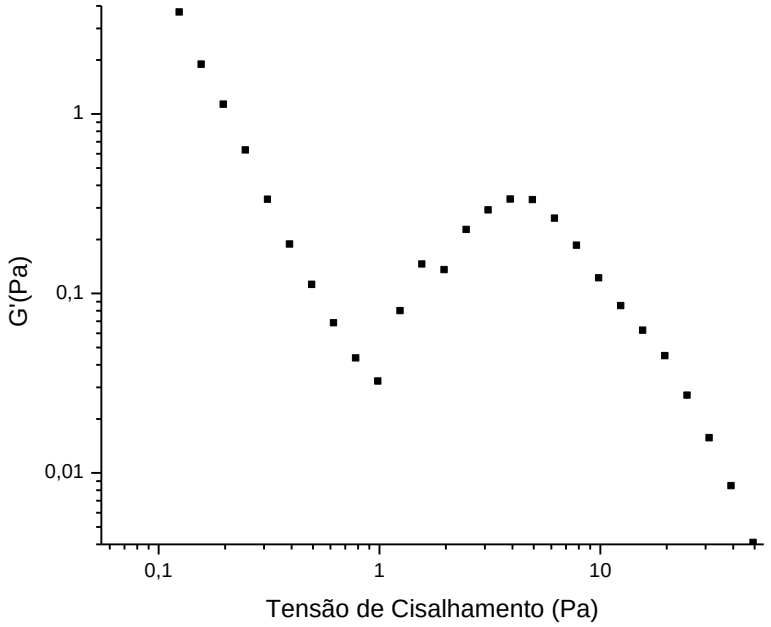


Figura 5.28 – Variação de G`em função da tensão de cisalhamento para a suspensão preparada sob a condição 1, descrita na Tabela 4.2.

O estudo estatístico foi realizado apenas com os valores de tensão de escoamento obtidos nos ensaios que foram realizados com o rotor vane. A Tabela 5.13 contém os valores dos parâmetros do modelo empírico que relaciona a tensão de escoamento com as variáveis de preparo da suspensão BC.

Tabela 5.13 – Parâmetros do modelo empírico que relaciona a tensão de escoamento com as variáveis de preparo das suspensões BC (plano experimental 2^{4-1}).

Parâmetros	Tensão de Escoamento (Vane)
a_0	**1,995 ± 0,076**
a_{cs}	**1,232 ± 0,089**
a_{DM}	**-0,752 ± 0,089**
a_{pH}	-0,038 ± 0,089
a_T	0,072 ± 0,089
$a_{CS.DM}$	**-0,447 ± 0,089**
$a_{CS.pH}$	0,187 ± 0,089
$a_{CS.T}$	-0,023 ± 0,089
R^2	0,949
CS - Concentração de Sólidos; DM – Diâmetro Médio das Partículas e T - Temperatura	

* Efeitos significativos em negrito (intervalo de confiança: 95%)

A análise dos parâmetros contidos no modelo empírico indica que a concentração de sólidos, o diâmetro médio das partículas e a interação entre o diâmetro médio e a concentração de sólidos influenciam a tensão de escoamento da suspensão BC. O efeito do pH e da temperatura não foram estatisticamente significantes, pois a variação da tensão de escoamento causada pela mudança do pH e da temperatura foi menor do que o erro experimental. Observa-se que a concentração de sólidos é a variável que possui maior influência direta nessa propriedade reológica, já o diâmetro médio das partículas influencia inversamente.

Pode-se afirmar, com base no valor do coefieciente de determinação (Tabela 5.13) e na comparação entre os valores de tensão de escoamento calculados pelo modelo empírico e os valores obtidos experimentalmente (Figura 5.29), que o modelo empírico obtido é adequado para estimar o valor da tensão de escoamento da suspensão BC.

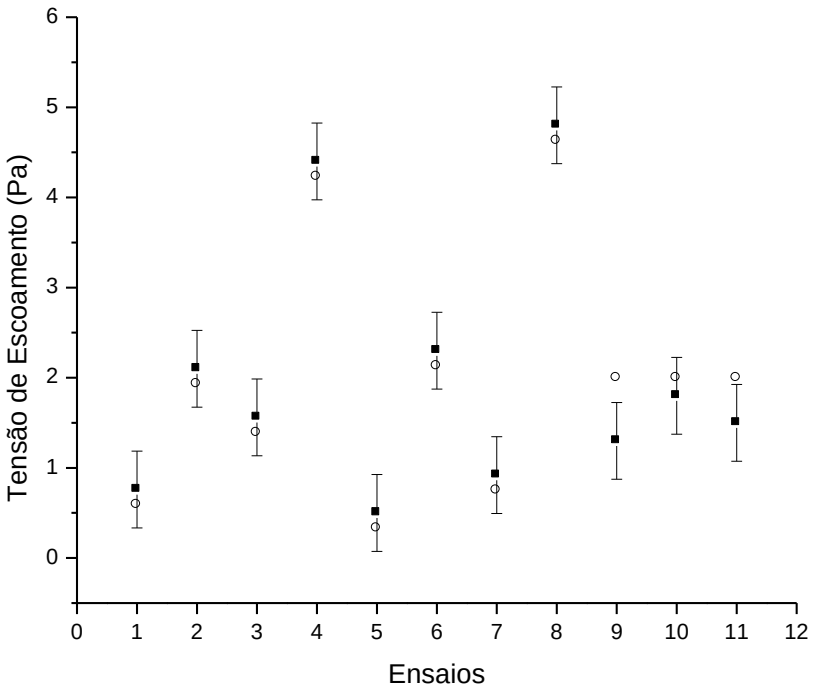


Figura 5.29 – Comparação entre os valores observados (■) e calculados (○) da tensão de escoamento das suspensões preparadas com a amostra BC (plano experimental 2^{4-1}).

O estudo estatístico indicou que a viscosidade aparente, o tempo de reconstrução da estruturas tridimensionais e a tensão de escoamento aumentaram com o aumento da concentração de sólidos (Figuras 5.19, 5.24 e 5.27). Isto ocorreu devido à diminuição na distância interparticular com o aumento da quantidade de partículas e, consequentemente, na diminuição da espessura da camada de água existente nesses espaços. A aproximação das partículas intensifica as interações interparticulares, por meio das forças de van der Waals, proporcionando a formação de maior quantidade de aglomerados nas suspensões com 60% de sólidos (SUN *et al.*, 2010, NUNTIYA e PRASANPHAN, 2006 e HE *et al.*, 2004).

A viscosidade aparente da suspensão preparada com a amostra BC aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de sólidos (Figura 5.30). Esse mesmo comportamento foi observado para a suspensão de limonita estudada por He *et al.* (2006) e para a suspensão de pirita estuda por Ding *et al.* (2007). Os dados experimentais obtidos para a suspensão BC foram ajustados pela Equação 5.6, cujos valores dos parâmetros e do coeficiente de determinação podem ser observados na Tabela 5.14. Verifica-se que quanto maior é o valor da taxa de cisalhamento, menores são os valores dos parâmetros k_1 e k_2.

$$\mu = k_1 \exp(k_2 . \phi) \qquad [5.6]$$

Sendo:

μ: viscosidade aparente;

k_1 e k_2: constantes;

ϕ: concentração de sólidos (% em massa).

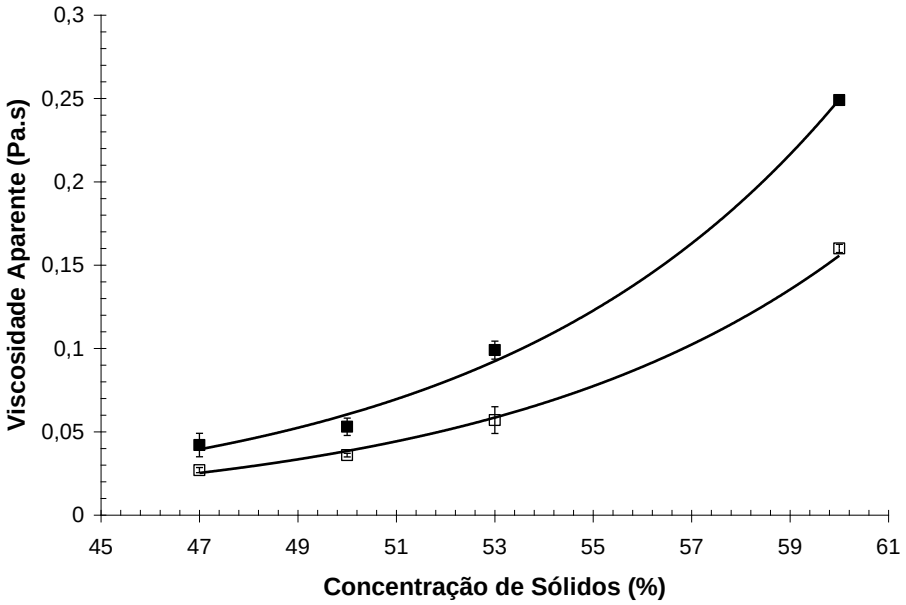


Figura 5.30- Curvas da viscosidade aparente da suspensão preparada com amostra BC obtidas nas taxas de cisalhamento de 100 s^{-1} (■) e 200 s^{-1} (□) *versus* concentração de sólidos.

Tabela 5.14- Valores dos parâmetros da Equação 5.6 e o coeficiente de determinação.

Taxa de Cisalhamento (s^{-1})	k_1	k_2	R^2
100	$5{,}009 \times 10^{-5}$	$1{,}419 \times 10^{-1}$	0,986
200	$3{,}547 \times 10^{-5}$	$1{,}398 \times 10^{-1}$	0,995

A diminuição do diâmetro médio das partículas favoreceu o aumento da viscosidade aparente, do tempo de reconstrução das estruturas tridimensionais e da tensão de escoamento (Figuras 5.19, 5.24 e 5.27) devido ao aumento da área específica. Isto favoreceu o aumento da intesidade das forças de interação do tipo van der Waals entre as partículas. Assim, ocorre a formação de aglomerados (Figura 5.31), nos quais as partículas primárias estão unidas e aprisionam água em seu interior. Como esta água não está disponível no escoamento, a suspensão se comporta como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior. Este mesmo

comportamento foi observado por Sun *et al.* (2010), Nascimento e Sampaio (2009) e Alejo e Barrientos (2009).

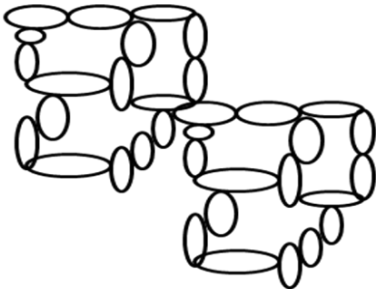


Figura 5.31 - Desenho esquemático de um aglomerado de partículas formado pela interação de van der Waals entre elas.

O aumento da temperatura favoreceu a diminuição da viscosidade aparente (Figura 5.19) devido à diminuição das interações entre as partículas causada pelo aumento da energia cinética das moléculas (MIKULÁSEK *et al.*, 1997; KRESTER e SCALES, 2008; SUN *et al.*, 2010).

Os valores de viscosidade aparente e do tempo de reconstrução das redes tridimensionais são maiores no pH 7 do que no pH 12 (Figuras 19 e 5.25). Isto ocorre devido ao pequeno valor absoluto de potencial zeta no pH 7 (+5 mV), o que indica que a densidade de cargas nas superfícies das partículas é pequena e consequentemente, o grau de aglomeração das partículas é elevado. Já no pH 12, o valor absoluto do potencial zeta é maior, aproximadamente -35 mV. Assim, neste pH a densidade de cargas na superfície é maior e consequentemente, as forças de repulsão entre as partículas são maiores, o que resulta em um grau de aglomeração menor. Desta forma, sugere-se que o pH 12 é o mais adequado ao transporte da suspensão de bauxita através do mineroduto por proporcionar menores valores de viscosidade aparente, tensão de escoamento e menor caráter tixótropico. Contudo,

não foi desenvolvido um estudo relacionado às consequências deste pH no processo de corrosão nas tubulações do mineroduto.

5.2.4.1 Obtenção da Tensão de Escoamento por Métodos Indiretos

As Figuras 5.32, 5.33, 5.34 e 5.35 ilustram os resultados dos ajustes das equações de Casson e de Bingham para os dados experimentais de tensão e taxa de cislhamento para as suspensões BC, prepradas de acordo com as condições experimentais contidas na Tabela 4.3. Não foi possível o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Hershel-Bulkley, pois os parâmetros encontrados para esta equação não foram estatisticamente significativos.

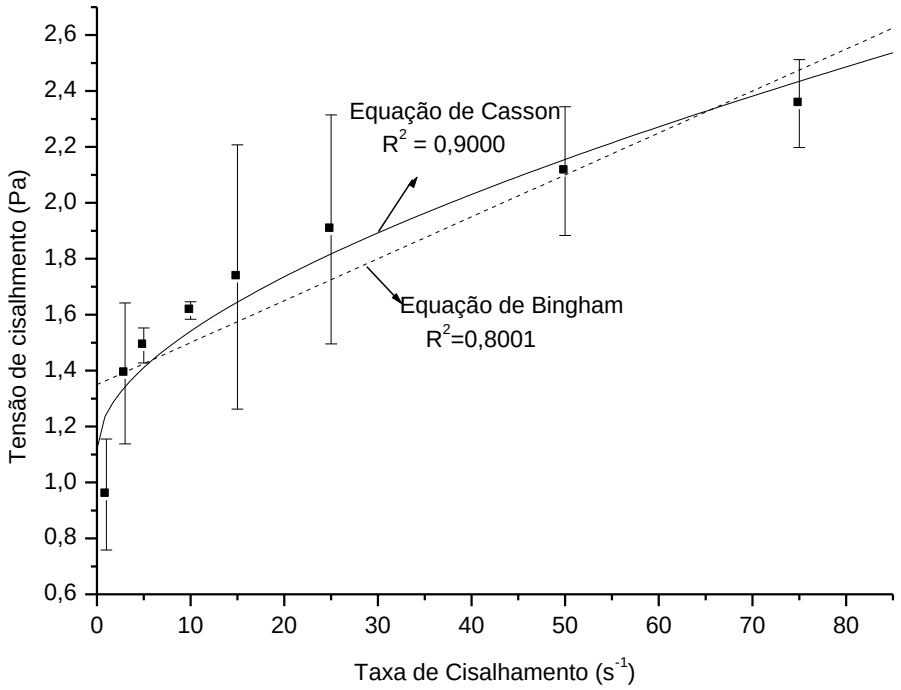


Figura 5.32 – Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 50% de sólidos e d(0,5) = 19,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham.

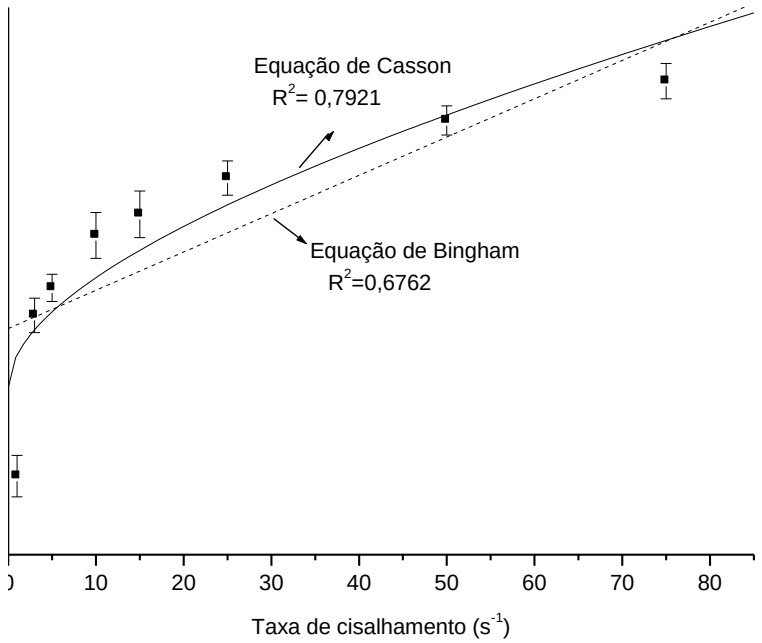


Figura 5.33 - Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 50% de sólidos e d(0,5) = 17,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham.

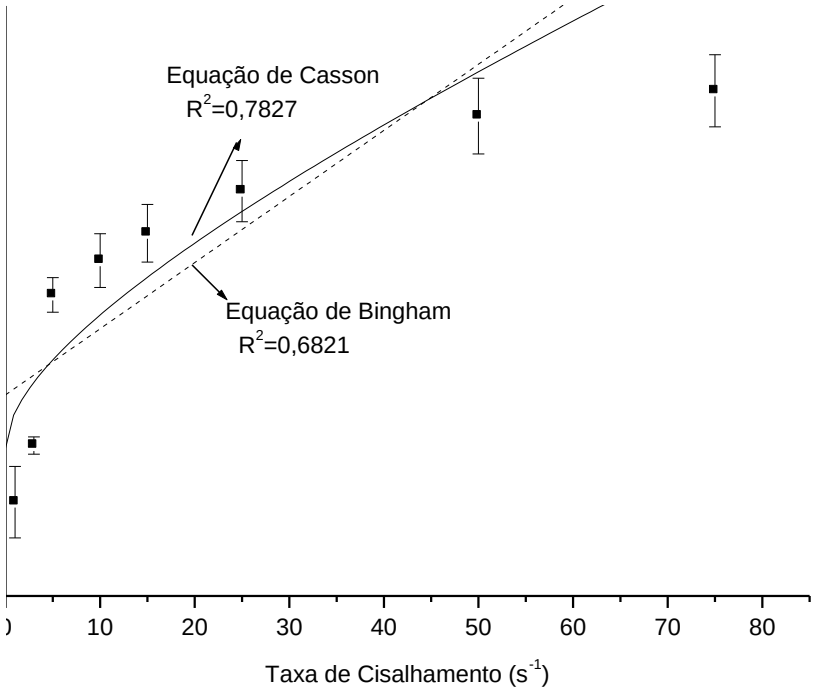


Figura 5.34 - Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 60% de sólidos e d(0,5) = 19,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham.

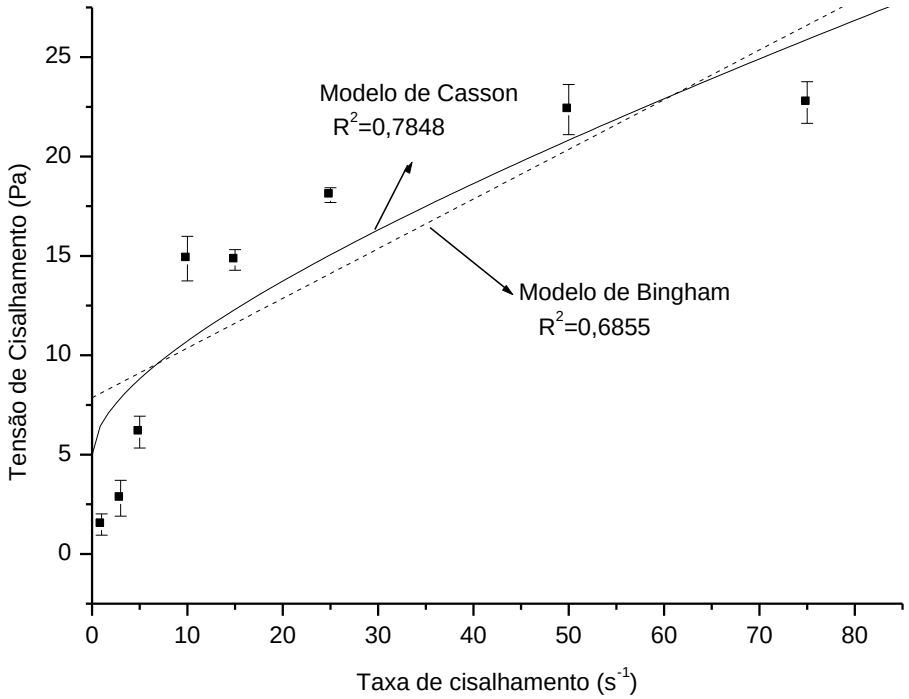


Figura 5.35 - Ajuste dos dados experimentais de tensão e taxa de cisalhamento da suspensão BC, com 60% de sólidos e d(0,5) = 17,9 μm, utilizando as equações de Casson e Bingham.

As equações de Bingham e Casson apresentaram boa previsão em taxas de cisalhamento moderadas (10 a 75 s^{-1}), porém não se obteve o mesmo resultado em baixas taxas (1, 3 e 5 s^{-1}) e por este motivo os coeficientes de determinação (R^2) encontrados para as equações não foram muito satisfatórios, não estando próximos de 1. Para melhorar o valor de R^2, sugere-se dividir o intervalo da taxa de cisalhamento em duas regiões: baixas e moderadas, para em seguida realizar o ajuste dos dados experimentais utilizando as duas equações.

Os resultados obtidos para a suspensão BC, com 50% de sólidos d(0,5) = 19,9 μm, indicam que o erro experimental foi elevado, provavelmente, devido ao processo de sedimentação das partículas, já que esta suspensão em relação a outras apresenta a menor concentração de sólidos (50%) e maior quantidade de partículas grossas (100% passante em 0,589 mm).

A Tabela 5.15 contém os valores de tensão de escoamento estimados pelas equações de Bingham e de Casson.

Tabela 5.15 -Tensão de escoamento calculada pelas equações de Casson e de Bingham e obtida por ensaios realizados com o rotor vane.

Suspensões BC	Tensão de Escoamento (Pa)		
	Equação de Casson	Equação de Bingham	Vane
50% de sólidos e d(0,5) = 19,9 μm	1,10	1,35	-
50% de sólidos e d(0,5) = 17,9 μm	1,39	1,74	0,77
60% de sólidos e d(0,5) = 19,9 μm	3,72	5,83	-
60% de sólidos e d(0,5) = 17,9 μm	4,97	7,85	3,7

Verifica-se que os valores de tensão de escoamento são maiores quando calculados pela equação de Bingham. Esta mesma tendência foi observada no trabalho de Dzuy e Boger (1983), para uma suspensão de dióxido de titânio com 37,3% de sólidos. De acordo com a literatura (DZUY e BOGER, 1983; KELESSIDIS e MAGLIONE, 2008) a equação de Bingham não é recomedado para calcular a tensão de escoamento de suspensãos concentradas, devido à superestimação da tensão de escoamento, quando comparado com outras equações. Essa observação é corraborada pelos resultados experimentais obtidos neste trabalho, para valores medidos a baixas taxas de cisalhamento, como pode ser observado nos gráficos das Figuras 5.32 a 5.35.

A equação de Casson é preferencialmente aplicável à equação de Bingham para calcular a tensão de escoamento, pois os valores do coeficiente de determinação, para todas as suspensões de bauxita, foram maiores quando utilizou-se a equação de Casson. Nota-se também que o perfil dos dados experimentais de taxa e tensão de escoamento é não linear, além de a equação de Bingham superestimar o valor da tensão de escoamento para suspensãos concentradas, como mencionado anteriormente.

Os valores da tensão de escoamento obtidos pela equação de Casson são maiores do que os obtidos nos ensaios realizados com o rotor vane. A literatura (DZUY e BORGES, 1983; LIDDEL e BOGER, 1996) sugere que as medidas diretas são mais adequadas para obter a tensão de escoamento de uma suspensão concentrada, principalmente, os ensaios realizados com o rotor vane, por evitar o deslizamento das partículas na parede da geometria e diminuir o efeito da sedimentação durante a análise.

5.2.4.2 Comparação da Viscosidade Aparente e do Comportamento Reológico das Suspensões BC e BCA

A Figura 5.36 ilustra a variação da viscosidade aparente das suspensões preparadas com as amostras BC30 e BCA20 em função do tempo e da taxa de cisalhamento (programação degrau). Verifica-se que a viscosidade aparente varia com o tempo e aumenta com a diminuição da taxa de cisalhamento, característica de comportamento tixotrópico. O aumento da viscosidade aparente deve-se, provavelmente, à construção das redes tridimensionais formadas pelas partículas e ao aprisionamento das moléculas de água no interior das redes tridimensional, tornando a suspensão menos fluida, ou seja, mais viscosa.

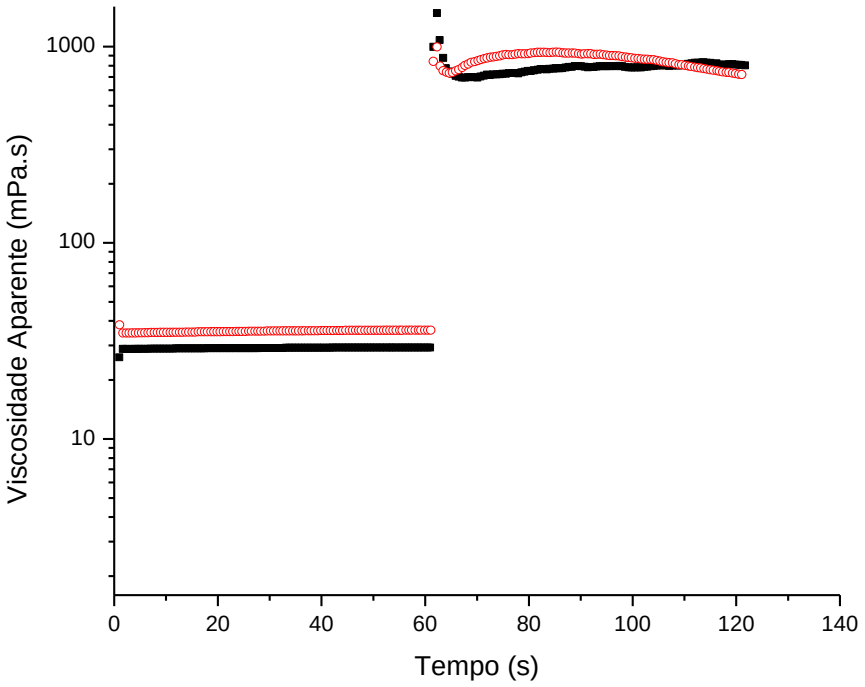


Figura 5.36 - Variação da viscosidade aparente das suspensões preparadas com as amostras BC30 (■) e BCA20 (○), com 50% de sólidos e d(0,5) =17,9 μm, em função da taxa de cisalhamento e do tempo (programação degrau).

A Tabela 5.16 contém os valores do tempo de reconstrução das redes tridimensionais e da viscosidade aparente, obtida a 100 e 200 s^{-1}, das suspensões preparadas com as amostras BC30 e BCA20. Quando a taxa de cisalhamento é igual a 100 s^{-1}, verifica-se que a suspensão BCA20 é mais viscosa, aproximadamente 63%, do que a suspensão BC30 e quando a taxa de cisalhamento é igual a 200 s^{-1}, a suspensão BCA20 é mais viscosa, aproximadamente 11%, do que a suspensão BC30.

A suspensão BCA20 apresenta os maiores valores de viscosidade aparente e de tempo de reconstrução das redes tridimensionais, provavelmente, por conter menores tamanhos de partículas, como foi observado na Tabela 5.7, devido provavelmente a presença de maior quantidade de caulinita nesta amostra de bauxita. Desta forma, os aglomerados são maiores na suspensão BCA20 (Tabela 5.6), pois as partículas possuem maior área superficial, o que favorece as interações

de van der Walls entre elas (NASCIMENTO e SAMPAIO, 2009; ALEJO e BARRIENTOS, 2009; SUN *et al.*, 2010).

Tabela 5.16- Viscosidade aparente, obtidas a 100 e 200 s^{-1}, das suspensões preparadas com as amostras BC30 e BCA20, com 50% de sólidos e d(0,5) =17,9 μm.

Bauxita	Viscosidade Aparente (Pa.s)		Tempo de Reconstrução (s)
	$\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1}	$\dot{\gamma}$ = 200 s^{-1}	
BC30	0,047 ± 0,002	0,044 ± 0,001	5 ± 0,797
BCA20	0,126 ± 0,003	0,049 ± 0,002	9 ± 1,595

Como a suspensão BCA20 apresenta maiores valores de viscosidade aparente e maior caráter tixotrópico do que a suspensão BC30 será necessária uma maior quantidade de energia para transportar a suspensão BCA20 do que a suspensão BC30 através do mineroduto.

6 CONCLUSÕES

6.1 ESTUDO REOLÓGICO DA SUSPENSÃO DE CAULIM

Não é possível obter suspensões de caulim com concentrações de sólidos superiores a 50%, sem a adição de dispersante e a modificação do pH, devido à elevada viscosidade aparente. Isto sinaliza a importância da adição de dispersante e da mudança do pH.

As suspensões de caulim, prepradas em condições variadas de concentração de sólidos (50 a 70% (p/p)), de pH (7 a 10) e de concentração de dispersante (6 a 8 kg/t), caracterizaram-se por um comportamento tixotrópico. Esta característica é importante, no caso do uso desta suspensão como matéria - prima na produção da cobertura do papel, já que é necessária uma rápida recuperação da estrutura inicial das partículas quando a tinta for aplicada no papel, impedindo que a mesma escoe.

Os resultados do estudo estatístico dos valores da viscosidade aparente da suspensão de caulim e da área compreendida entre a curva de aumento e redução da taxa de cisalhamento indicaram que todas as variáveis de preparo das suspensões (concentração de sólidos, pH e concentração do dispersante) são estatisticamente significantes. Assim, é necessário um controle cuidadoso na etapa de preparação das suspensões.

A concentração de sólidos é a variável que possui maior influência direta na viscosidade aparente e no caráter tixotrópico das suspensões de caulim. Já a concentração do dispersante e o pH influenciam inversamente as propriedades reológicas mencionadas.

6.2 ESTUDO REOLÓGICO DA SUSPENSÃO DE BAUXITA

Todas as suspensões BC e a suspensão BCA caracterizaram-se pelo comportamento tixotrópico. Este comportamento é adequado ao transporte das suspensões através do mineroduto, já que o comportamento dilatante pode acarretar a obstrução dos dutos durante o escoamento.

A análise estatística das propriedades reológicas da suspensão BC indicou que:

- todas as variáveis de preparo das suspensões (concentração de sólidos, diâmetro médio das partículas, temperatura e pH) influenciam a viscosidade aparente. De modo que, a concentração de sólidos é a variável que possui maior influência direta. Já o diâmetro médio das partículas, o pH e a temperatura influenciam inversamente a viscosidade aparente.

- o tempo de reconstrução das redes tridimensionais é influenciado diretamente pela concentração de sólidos e inversamente pelo diâmetro médio das partículas e pelo pH.

- a tensão de escoamento é influenciada diretamente pela concentração de sólidos e inversamente pelo diâmetro médio das partículas.

A condição de preparo da suspensão BC que favoreceu menores valores de viscosidade aparente e tensão de escoamento, bem como, menor caráter tixotrópico

foi: 50% de sólidos, temperatura igual a 45°C, pH 12 e diâmetro médio das partículas igual a 17,9 μm. Esta condição (suspensão 5 da Tabela 4.2) é a mais adequada para o preparo da suspensão a ser bombeada e transportada através do mineroduto.

A suspensão de bauxita que é transportada, atualmente, no mineroduto localizado no estado do Pará contém 50% de sólidos, pH entre 7 e 8 e uma distribuição granulométrica semelhante à da suspensão 5 (Tabela 4.2). Com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se a mudança do pH desta suspensão para 12. Este valor de pH é o utilizado no processo Bayer (processo subsequente ao transporte) e favorece menores valores de viscosidade, tensão de escoamento e menor caráter tixotrópico. Entretanto, não foi desenvolvido um estudo relacionado às consequências deste valor de pH no processo de corrosão nas tubulações do mineroduto.

A amostra BCA contém maior teor de SiO_2 e menor teor de Al_2O_3 em relação à amostra BC, provavelmente, devido à maior quantidade de caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) na amostra BCA. Acredita-se que a caulinita, por ser um argilomineral, concentra-se nas partículas finas. Assim, a amostra BCA apresenta uma maior quantidade de partículas finas do que a BC devido, provavelmente, à maior quantidade de caulinita.

O estudo comparativo entre as propriedades reológicas das suspensões BC e BCA indicou que a suspensão BCA caracterizou-se por maior valor de viscosidade aparente e maior caráter tixotrópico, devido à maior quantidade de partículas finas na fração abaixo de 37 μm. Assim, a energia para transportar a suspensão BCA através do mineroduto será maior do que a energia gasta no transporte da suspensão BC.

7 SUGESTÕES

Tendo em vista os resultados alcançados neste trabalho, sugere-se como complementação e aprimoramento deste estudo:

Estudo do transporte da suspensão de bauxita e de caulim em regime contínuo por meio de uma unidade experimental denominda de *loop* (Figura 7.1). Neste estudo, poderá ser determinados a perda de carga por metro de tubulação horizontal (△P/L), a velocidade de transporte e o desgate da tubulação em função das condições de preparo da suspensão utilizadas no presente trabalho.

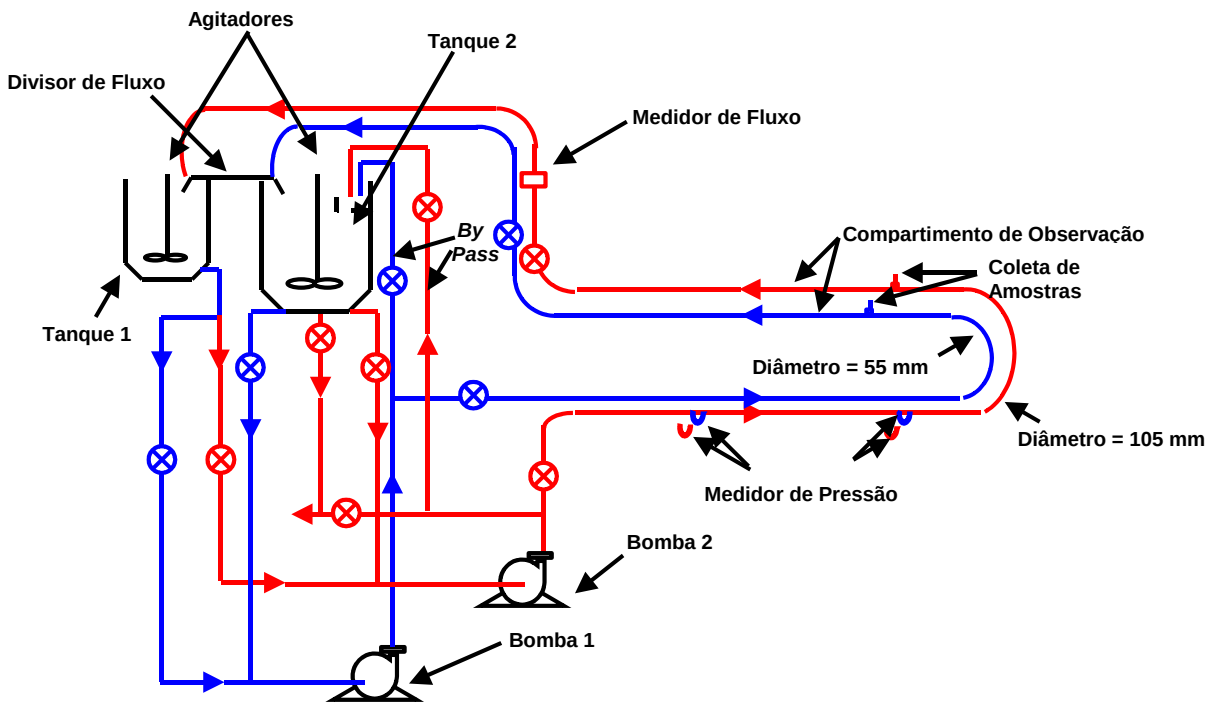


Figura 7.1 – Desenho esquemático da unidade experimental denominada *loop* (KAUSHAL *et. al*, 2002).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEJO, B., BARRIENTOS, A. **Model for Yield Stress of Quartz Pulps and Copper Tailings**. International Journal of Mineral Processing, v.93, p. 213-219, 2009.

ALKAN, M., ÖZKAN, D., DOGAN, M., **Electrokinetic Properties of Kaolinite in Mono- and multivalent electrolyte solutions**. Microporous and Mesoporous Materials, v.83, p. 51-59, 2005.

ANDREOLA, F., CASTELLINI, E., MANFREDINI, T., ROMANGNOLI, M. **The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin**. Journal of European Ceramic Society, v. 24, p. 2113-2124, 2004.

ANDREOLA, F., CASTELLINI. E., FERREIRA, J. M. F., OLHERO, S., ROMAGNOLI, M. **Effect of sodium hexametaphophate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions.** Applied Clay Science, v. 31, p. 56-64, 2006.

BARNES, H. A. **Thixotropy – a Review**. Journal Non Newtonian Fluid Mechanics, v. 70, p. 1-33, 1997.

BARNES, H. A., NGUYEN, Q. D. **Rotating Vane Rheometry – a Review**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 98, p. 1-14, 2001.

BEZERRIL, L. M., VASCONCELOS, C. L., DANTAS, T. N. C., PEREIRA, M. R., FONSECA,.J. L. C. **Rheology of Chitosan - Kaolin Dispersion**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 287, p. 24-28, 2006.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S., **Statistics for Experiments.** Wiley. New York, 1978.

BOYLU, F., DINCER, H., ATESOK, G. **Effect of Coal Particle Size Distribution, Volume Fraction and Rank on the Rheology of Coal – Water Slurries**. Fuel Processing Technology, v. 85, p. 241-250, 2004.

CANET, W., ALVAREZ, M. D., FERNÁNDEZ, C., LUNA, P. **Comparisons of Methods for Measuring Yield Stress in Potato Puree**: Effect of Temperature and Freezing. Journal of Food Engineering, v. 68, p. 143-153, 2005.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology**. 2ª Ed. Elsevier, 2019. 561 p. il. ISBN 978-0-7506-8532-0.

CHEN, S., OYE, G., SJOBLOM, J. **Effect of pH and Salt on Rheological Properties of Aerosil Suspensions**. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 28, p. 845 – 853, 2007.

CIULLO, P.A. 2004. **Kaolin Clay: Functional Optical Additives**. Disponível em: www.pcimag.com/CDA/articleinformation/features/BNP_Features_Item/0,1846,105008,00.html.

CLITON, M., NGUYEN, T. E FROST, R. **Effect of Ionic Surfactants on Bauxite Residues Suspensions Viscosity**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 307, p. 572-577, 2007.

CUNHA, F. O. **Estudo da Reologia de Polpas de Caulim para Indústria de Papel com Base no Caulim da Região do Prado**. 2004. 130 f. Tese de Doutorado – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CUNHA, F. O., TOREM, M. L., D'ABREU, J. C. **On the Fundamentals of Kaolin Rheology Applied to the Paper Industry**. Minerals Engineering, v. 19. p. 1462-1464, 2006.

CUNNINGHAM, T., **Long Distance Transport of Bauxite Slurry by Pipeline.** Disponível em: http://www.bechtel.com/assets/files/TechJournal/M&M%2002%20Long%20Distance%20Transport%20Final.pdf . Acessado em 15/12/2010.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. 1ª ed. v. 2. Livros Técnicos e Científicos, 1978, 642 p.il. ISBN 74-0165.

DING, P., PACEK, A. W. **Effect of pH on Deagglomeration and Rheology/Morphology of Aqueous Suspensions of Goethite Nanopowder**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 325, p. 165-172, 2008.

DZUY, N.Q., BOGER, D. V. **Yield Stress Measurement for Concentrated Suspensions**. Journal of Rheology, v . 27, p. 321-349, 1983.

GANDHI, R. L., NORWOOD, J., CHE, Y. **Cross-Country Bauxite Slurry Transportation**. Light Metals, p.35-39, 2006.

GANDHI, R., WESTON, M., TALAVERA, M., BRITTES, G. P., BARBOSA, E. **Design and Operation of the World's First Long Distance Bauxite Slurry Pipeline**. Light Metals. p.95-100, 2008.

GARRIDO, L. B., VOLZONE, C., SÁNCHEZ, R. M. T.. **OH-Al polymers and HMP adsorption on kaolinite: Experimental conditions and viscosity of deflocculated suspensions**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. v.121, p. 163-171, 1997.

HE, M., WANG, Y., FORSSBERG, E. **Influence of Slurry Rheology on Stirred Media Milling of Quartzite.** International Journal of Mineral Processing, v. 84. p. 240-251, 2007.

HE, M., WANG, Y., FORSSBERG, E. **Parameter Studies on the Rheology of Limestone Slurries.** International Journal of Mineral Processing, v. 78. p. 63-77, 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.

HE, Y. B., LASKOWSKI, J. S., KLEIN, B. **Particle Movement in Non-Newtonian Slurries: The Effect of Yield Stress on Dense Medium Separation.** Chemical Engineering Science, v.56. p. 2991-2998, 2001.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**: principles and applications. Academic Press. London. 1993.

HOU, T., XU, R., ZHAO, A. **Interaction between electric double layers of kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 297, p. 91–94, 2007.

JOHNSON, S. B., RUSSELL, A. S., SCALES, P. J. **Volume fraction effects in shear rheology and electroacustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect, v. 141, p. 119-130, 1998.

KAUSHAL, D. R., TOMITA, Y., DIGHADE, R. R. **Concentration at the Pipe Bottom at Deposition Velocity for Transportation of Commercial Slurries through Pipeline**. Powder Technology, v. 125, p. 89-101, 2002.

KELESSIDIS, V.C., MAGLIONE, R. **Yield Stress of Water-Bentonite Dispersions**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.318, p.217-226, 2008.

KOTSCHOUBEY, B.; CALAF, J. M. C.; LOBATO, A. C. C.; LEITE, A., S. E AZEVEDO, C. H. D. Caracterização e Gênese dos Depósitos de bauxita da Província Bauxitífera de Paragominas, Noroeste da bacia do Grajaú, Nordeste do Pará/Oeste do Maranhão". In: MARINI, O. J., QUEIROZ, E. T., RAMOS, B. W. (Eds) **Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia**. Cap. 11, p. 691-782, Brasília, 2005.

KLEIN, B., HALLBOM, D. J. **Modifying the Rheology of Nickel Laterite Suspensions**. Minerals Engineering, v. 15, p. 745-749, 2002.

KOUIDRI, S., BAKIR, F., REY, R. **Mass Flow Rate Measurement in Hetergeneous Diphasic Flows by Using the Slurry Pumps Behavior**. Flow Measurement and Instrumentation, v. 13, p. 45-51, 2002.

KRESTER, R. G., SCALES, P. J. **The effect of temperature on the yield stress of mineral suspensions**. J. Colloid and Interface Sci., v. 328, p. 187-193, 2008.

LIDDELL, P. V. BOGER D. V. **Yield Stress Measurements with the Vane**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 63, p. 235-261,1996.

LOGINOV, M., LARUE, O., LEBOVKA, N., VOROBIEV, E.. **Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions: influence of particle concentration and presence of dispersant**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 325, p. 64-71,. 2008.

LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L. C., SCORZELLI, R. B. Argila-Caulim. In: Luz, A. B., Lins F. F. (Eds). **Rochas & Minerais Industriais**: Usos e Especificações. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p.255-294. 900 p. il. ISBN 85.61121.37.2.

MABUZA, N. T., POCOCK, J., LOVEDAY, B. K. **The Use of Surface Chemicals in Heavy Medium Viscosity Reduction.** Minerals Engineering, v. 18. p. 25-31. 2005.

MARTIRES, R. A. C. Aluminio. In: **Anuário Mineral Brasileiro**, Para, Brasil, DNPM, 2008.

MARTIRES, R. A. C. Caulim. In: **Anuário Mineral Brasileiro**, Para, Brasil, DNPM, 2008.

MEWIS, J. **Flow Behavior of Concentrated Suspensions: Predictions and Measurements.** International Journal of Mineral Processing, v. 44-45, p. 17-27, 1996.

MEWIS, J., WAGNER, N. J. **Thixotropy**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 147-148, p. 214-227, 2008.

MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook**: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers. 2ª Ed. Vincentz, 2006. 299 p. il. ISBN 3.87870.174.8.

MIKULÁSEK, P., WAKEMAN, R. J., MARCHANT, J. Q. **The Influence of pH and Temperature on the Rheology and Stability of Aqueous Titanium Dioxide Dispersion**. Chemical Engineering Journal, v. 67, p. 97-102, 1997.

MORAIS, J. L., CASTRO, A. G., DIOGO, A. C. **Reologia e Suas Aplicações Industriais.** 1ª Ed. Ciência e Técnica, 2001. 464 p. il ISBN 978.97.2771.38.20.

NASCIMENTO, C. R. E SAMPAIO, J. A. **Estudo Reológico da Polpa de Bauxita**. Séries de Capacitação Institucional, Rio de Janeiro, 2007.

NASCIMENTO, C. R. Reologia e Reometria aplicada ao Estudos de Polpas Minerais. In: França, S. C. A.(Ed). **Série Rochas e Minerais Industriais**. CETEM/MCT. 2008. v. 11. 53 p.il ISBN 978.85.61121.26.6.

NASCIMENTO, C. R., SAMPAIO, J. A. **Propriedades Reológicas da Polpa de Bauxita Gibbsítica**. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minerios e Metalurgia Extrativa. Gramado, p. 61-66, 2009.

NASSER, M. S., JAMES, A. E. **Compressive and Shear Properties of Flocculated Kaolinite – Polyacrylamide Suspensions.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 317., p. 211-221, 2008.

NUNTIYA, A., PRASANPHAN, S. **The rheological behavior of kaolin suspensions**. Chiang Mai J. Sci., v. 33(3), p. 271-281, 2006.

ORTEGA, F.S.,PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., SOUZA, D.P.F. **Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas**. Parte I: Fundamentos. Cerâmica,v .43, p.5-10, 1997a.

ORTEGA, F.S.,PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., SOUZA, D.P.F. **Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas**. Parte II: Mecanismo de Estabilidade Eletrostática e Estérica. Cerâmica,v .43, p.77-83, 1997b.

PATNAIK, P. Handbook of Inorganic Chemicals. **Mc Graw-Hill.** 2002. il ISBN 007.049.439.8.

PAPO, A., PIANI, L., RICCERI, R. **Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions**: rheological characterization. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 201, p. 219-230, 2002.

PEJCINOVIC, N., NGUYEN, T E FROST, R. **Effect of Surfactants on Bauxite Residues suspensions Viscosity**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol. 292, p. 21-26, 2007.

PENNER, D., LAGALY, G. **Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions**. Applied Clay Science, v. 19, p.131-142, 2001.

PINTO, C. S., MARQUES, C. V. P., MORAES, D. M., LEAL, L. S. **Gradiente de Pressão Versus Velocidade de Escoamento no Bombeamento de Polpas de Apatita**. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minerios e Metalurgia Extrativa. Gramado, p. 639 -644, 2009.

POSSA, M. V., LIMA, J. R. B. Comportamento Reológico de Polpas de Minérios. In: Possa, M. V. (Ed). **Série Tecnologia Mineral.** CETEM/MCT. 2000. v. 77. 37 p.il ISBN 978.7227.136.8.

POSSA, M. V., NASCIMENTO, C. R. Reologia no Tratamento de Minérios. In: Luz, A. B., Sampaio, J. A., França, S. C. A. (Eds). **Tratamento de Minérios**. 5ª ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 2010, p.597-636, 960 p. il. ISBN 978.85.61121.62.4

PRASAD, M. S., REID, K. J., MURRAY, H. H. **Kaolin: Processing, Properties and Applications**. Applied Clay Science, v.6, p. 87-119, 1991.

SAMPAIO, L. C., NASCIMENTO, C. R. **Propriedades reologicas da polpa de bauxita-I** Estudo da influência da concentração e distribuição granulometrica. XIV Jornada de Iniciação Cientifica. Rio de Janeiro. 2006.

SHI, F. N., MUNN, T. J. **Effects of Slurry Rheology on Industrial Grinding Performance.** International Journal of Mineral Processing, v.65, p. 125-140, 2002.

SILVA, F. A. N. G. **Estudo de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema Seridó (RN)**. 2007. 70 f. Dissertação de Mestrado – Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, F. A. N. G. **Caracterização Estrutural e Estudo de Reatividade de Bauxita com Alto Teor de Sílica Reativa**. 2011. 123 f. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, F. A. N. G., LUZ, A., SAMPAIO, J. A., BERTOLINO, L. C., SCORZELLI, R. B, DUTTINE, M., SILVA, F. T. **Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema-Seridó region (Brazil)**. Applied Clay Science, v.44, p. 189–193, 2009.

SILVA, F. A. N. G., SANTOS, R. D., SAMPAIO, J. A., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E. **Study on Ore Dressing and Characterization of Different Granulometric Fractions That Compound Bauxite from Pará/Brazil**. Light Metals. p. 69-74, 2010.

SJÖBERG, M., BERGSTRÖM, L., LARSSON, A., SJÖSTRÖN, E. **The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.159, p. 197-208, 1999.

STANEVA, N. N., KASABOV, I. H., LONCHEV, H. A. **Rheological and casting properties of a porcelain mixture**. Ceramics International, v. 21, p. 119-123, 1995.

STOKES, J. R., TELFORD, J. H. **Measuring the Yield Behaviour of Structrured Fluids.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.v. 124, p.137-146, 2004.

SUN, L., ZHANG, X., TAN, W., ZHU, M., LIU, R., LI, C. **Rheology of Pyrite Slurry and Its Dispersant for the Biooxidation Process**. Hydrometallurgy, v. 104, p. 178-185, 2010.

TAVARES, L. M., SOUZA, L. L. G., LIMA, J.R.B., POSSA, M. V. **Modeling Classification in Small Diameter Hydrocyclones Under Variable Rheological Conditions.** Mineral Engineering, v.15, p. 613-622, 2002.

TEH, E. J., LEONG, Y. K., LIU, Y., FOURIE, A. B., FAHEY, M. **Differences in the rheology and surface chemistry of kaolin clay slurries**: The source of the variations. Chemical Engineering Science. v. 64, p. 3817-3825, 2009.

TOMBÁCZ, E.,SZEKERES, M. **Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite.** Applied Clay Science, v. 34, p. 105-124, 2006.

TURIAN, R. M., MA, T. W., HSU, F. L. G., SUNG, D. J. **Characterization, Settling, and Rheology of Concentrated Fine Partculate Mineral Slurries**. Powder Technology, v. 93, p. 219-233, 1997.

WILSON, I. R., SANTOS, H. S., SANTOS, P. S**. Caulins Brasileiros**: Alguns Aspectos da Geologia e da Mineralogia. Cerâmica, v. 44, p. 118-129, 1998.

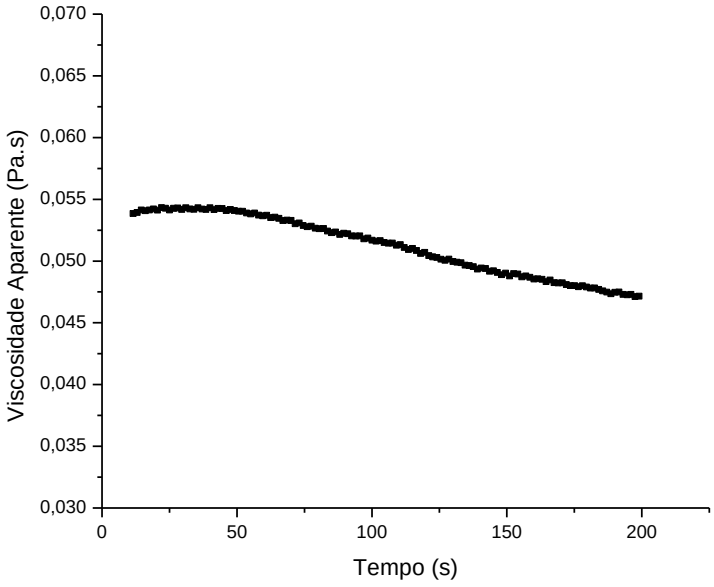
YANG, H.G., LI, C.Z., GU, H. C., FANG, T. N. **Rheological Behavior of Titanium Dioxide Suspensions.** Journal of Colloid and Interface Science, v.236, p.96-103, 2001.

YUAN, J., MURRAY, H. H. **The Importance of Crystal Morphology on the Viscosity of Concentrated Suspensions of Kaolins**. Applied Clay Science, v. 12, p. 209-219, 1997.

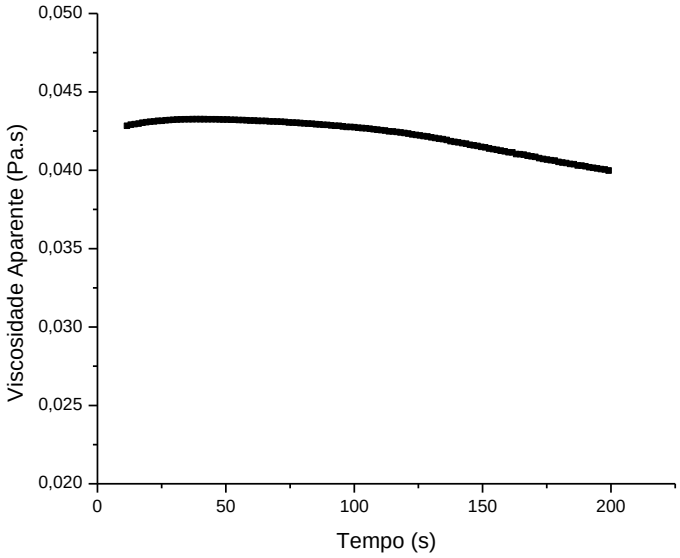
ZHOU, Z., SCALES, P. J., BOGER, D. V. **Chemical and Physical Control of the Rheology of Concentrated Metal Oxide Suspensions**. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 2901-2920, 2001.

ANEXO I

VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE APARENTE DA SUSPENSÃO DE BAUXITA BC, PREPARADA DE ACORDO COM A CONDIÇÃO EXPERIMENTAL 1 DESCRITA NA TABELA 4.2, EM FUNÇÃO DO TEMPO. EM (A) $\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1} E EM, (B) $\dot{\gamma}$ = 200 s^{-1}.



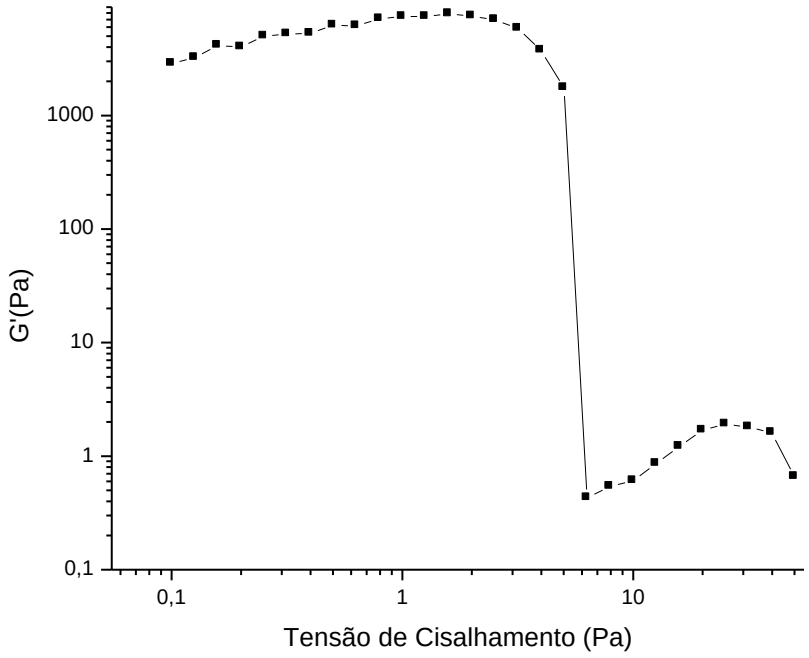
(A)

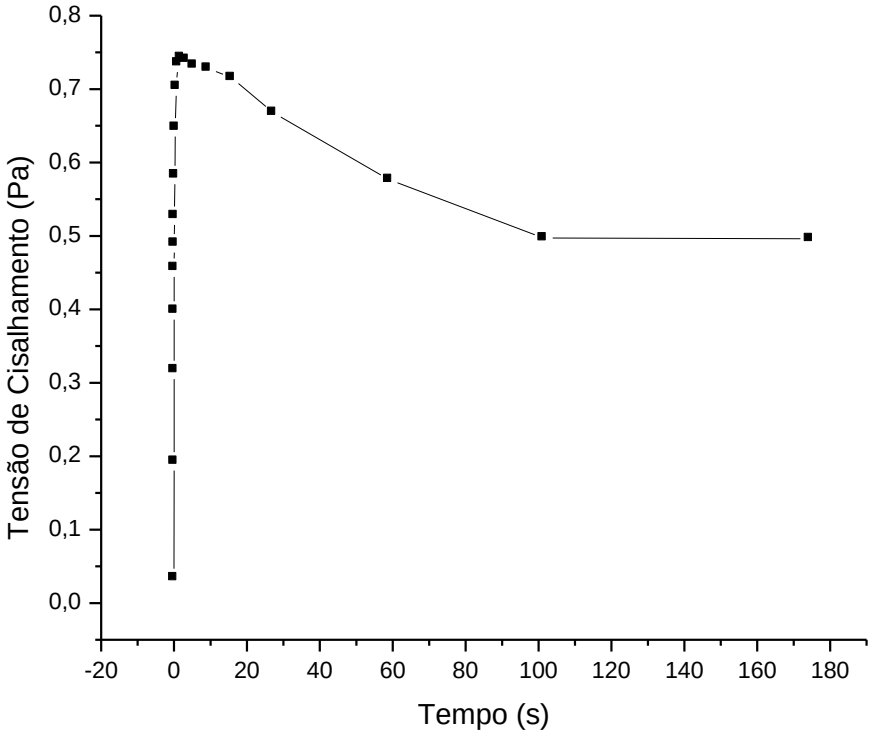


(B)

ANEXO II

VARIAÇÃO DE G' EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO. (ENSAIO OSCILATÓRIO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO DE ESCOAMENTO DA POLPA 2).



ANEXO III

VARIAÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO. (ENSAIO COM O ROTOR VANE UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO DE ESCOAMENTO DA POLPA 1).