



TÉCNICAS DE SELEÇÃO DE ESPUMANTES PARA FLOTAÇÃO DE SULFETOS

BRAGA, A.S.¹, MENEGUETTI, D.², MATAI, P.H.L.S.³, DAVO, J.L.B.⁴, LEAL FILHO, L.S.⁵

^{1,4}BASF S.A., Mining Solutions. e-mail: andre.braga@basf.com, jorge.davo@basf.com

^{1,2,3,5}Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo,
Laboratório de Fenômenos de Transporte e Físico-Química de Interfaces (LFQI). e-mail:
derick.meneguetti@gmail.com, pmatai@usp.br, lauleal@usp.br

RESUMO

A seleção e desenvolvimento de novos produtos para atuação como espumantes de flotação envolve desde aspectos relacionados aos parâmetros de dispersão de gás até aspectos micro, como o tempo de indução e o ângulo de contato. Utilizando-se diferentes técnicas de caracterização é possível avaliar novos produtos frente aos tradicionalmente utilizados, visando maximizar a performance metalúrgica dos processos de concentração mineral. Neste trabalho foram utilizados critérios de seleção de espumantes para minérios sulfetados, comparando-se diversos parâmetros de caracterização como diâmetro de bolhas de ar (db), concentração crítica de coalescência (CCC), concentração micelar crítica (CMC), ângulo de contato (θ) e tempo de indução (σ_i). Espumantes selecionados foram avaliados em relação ao desempenho em testes de flotação de bancada e comparados com espumantes comerciais. De um conjunto de 22 produtos, 4 destacaram-se como alternativas viáveis para a flotação de minérios sulfetados, sinalizando ganhos consideráveis em seletividade e recuperação metalúrgica nos testes em escala de laboratório.

PALAVRAS-CHAVE: flotação, seleção de espumantes, minérios sulfetados, diâmetro de bolhas, tempo de indução.

ABSTRACT

The development of new flotation frothers involves aspects related to gas dispersion parameters and micro aspects such as induction time and contact angle. The combination of different characterization techniques allows to evaluate new products compared to mainly used, aiming to maximize the metallurgical performance of mineral process. In this paper frothers were evaluated for sulfide ore flotation, comparing characterization parameters such as bubble diameter (db), coalescence critical concentration (CCC), critical micelle concentration (CMC), contact angle (θ) and induction time (σ_i). Selected frothers were evaluated at lab flotation tests and compared to market products. From a set of 22 products, 4 stood out as viable alternatives for the gold and copper ore flotation, indicating metallurgical recovery improvement in lab scale flotation tests.

KEYWORDS: flotation, frother selection, sulfide ore, bubble diameter, induction time.

1. INTRODUÇÃO

Espumas podem ser classificadas como bifásicas (*foam*, líquido + gás) ou trifásicas (*froth*), sendo o meio trifásico mais frequente na mineração pela presença de sólidos. A adição de tensoativos na polpa de minério forma um filme de água lamelar na interface líquido/gás que estabiliza e aumenta o volume da espuma na flotação, sendo tais reagentes conhecidos como espumantes ou *frothers* (Leja, 1982; Melo e Laskowski, 2006). Como a quantidade de água presente nas espumas impacta diretamente na seletividade da flotação, tanto pelo fenômeno de flotação verdadeira quanto por arraste hidrodinâmico, a atuação dos espumantes exerce papel fundamental no processo de concentração (Smith e Warren, 1989; Maachar e Dobby, 1992; Tao et al., 2000; Melo e Laskowski, 2006; Melo e Laskowski, 2007; Wiese e Harris, 2012; Ngoroma et al., 2013). Desta forma, critérios de caracterização de espumantes tornam-se relevantes para auxiliar na seleção de produtos, complementando o empirismo até então praticado para não se manter apenas em métodos de tentativa e erro.

De acordo com Finch et al. (2000), a dispersão de gás em células de flotação pode ser medida por parâmetros como velocidade superficial do gás (J_g), diâmetro de bolhas (D_b), hold-up (ε_g) e fluxo superficial de bolhas (S_b). Já Finch e Dobby (1990) e Gorain et al. (1997) relacionam tais parâmetros com o desempenho da flotação, através da constante cinética (k) e eficiência de coleta de partículas (E_k), todos relacionados através da Equação 1 e 2.

$$k = \frac{1}{4} E_k S_b \quad (1)$$

$$S_b = 6 \frac{J_g}{D_b} \quad (2)$$

A concentração micelar crítica (CMC) e a concentração crítica de coalescência (CCC) são importantes parâmetros de caracterização sobre o potencial espumante dos reagentes (Braga et al., 2015), sendo a CMC relacionada à tensão superficial (Schambil e Schwuger, 1987) e a CCC relacionada diâmetro de bolhas de ar (Nesset et al., 2007), ambas em função da concentração do tensoativo.

A tensão superficial (γ) e o ângulo de contato (θ) estão relacionados do ponto de vista termodinâmico, sendo que a primeira é resultante da interação de forças intermoleculares que se refletem na interface líquido-vapor e o segundo, conforme descrito por Young e explicitado na Equação 3, é definido pelo equilíbrio entre as tensões interfaciais das três fases: a) tensão interfacial líquido-vapor (γ_{LV}); tensão interfacial sólido-vapor (γ_{SV}); c) tensão interfacial sólido-líquido (γ_{SL}).

$$\gamma_{LV} \cos(\theta) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

Sendo que o sucesso da flotação é dependente de um conjunto de subprocessos amplamente conhecidos como colisão, adesão e preservação (Ralston et al., 1999), a atuação dos espumantes exerce papel decisivo, principalmente na cinética de flotação e, com maior destaque, no subprocesso de adesão, pois o critério cinético para que a adesão ocorra de forma eficiente implica que o tempo de indução (σ_i) seja menor que o tempo de contato (t_c). De acordo com Leja e He (1984), σ_i é definido como o tempo para que a película de água, existente entre a partícula e a bolha, adelgace e se rompa, assim quanto mais rápido este fenômeno acontecer maior é a eficiência de adesão.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Dezesseis produtos BASF (A, B, C, ..., O, P) foram escolhidos para caracterização, juntamente com três produtos consolidados no mercado (Mkt-1, Mkt-2 e Mkt-3), visando seleção dos melhores produtos para flotação de minério de cobre e de ouro. Os vinte e dois produtos testados neste trabalho são apresentados na Tabela 1 destacada abaixo.

Tabela 1. Informações sobre os espumantes testados neste estudo.

Identificação	Descrição
A, B, C, D, E, I, J, L, K	Álcoois de cadeia curta
F, G	Mistura de álcoois, aldeídos e ésteres
H	Poliglicosídeo
M, N, O, P	Polipropilenoglicol
Q, R, S	Mistura de álcoois
Mkt-1	Polipropilenoglicol
Mkt-2	Metil isobutil carbinol
Mkt-3	Mistura de álcoois, éteres e ésteres

A amostra de minério de cobre utilizada neste trabalho é oriunda da Mina de Sossego e foi fornecida pela Vale. Esta amostra apresenta densidade específica de 2,85 g/cm³, foi moída utilizando moinho de bolas de porcelana até P₈₀ = 212 µm. A alimentação de flotação foi analisada quimicamente por emissão óptica (ICP OES) e sua mineralogia foi analisada por difração de raios-x (DRX), apresentando: a) 1,01% de Cu e 0,84% de S; b) presença dos seguintes minerais: calcopirita, calcocita e silicatos (quartzo, feldspato, clinocloro, amfibólio, flogopita e caulinita). O minério apresentou a seguinte distribuição granulométrica: 37% de partículas grossas (+147 µm), 33% de partículas intermediárias (-147 µm + 20µm) e 29% de finos (-20 µm). Já a amostra de minério de ouro é fornecida pela Yamana Gold-Maracá, apresentando densidade específica de 2,94 g/cm³ e moída até P₈₀ = 150 µm. Esta amostra apresentou 0,16 mg/kg de Au (espetrômetro de absorção atômica – AAS) e 1,73% de S (ICP OES), sendo composta pelos minerais sulfetados pirita e calcopirita, além de contaminantes silicatados como: quartzo, feldspato, clinocloro e muscovita. O minério apresentou a seguinte distribuição granulométrica: 16% de partículas grossas (+147 µm), 35% de partículas intermediárias (-147 µm +20 µm) e 49% de finos (-20 µm).

Para determinação do diâmetro de bolhas médio de Sauter (D_{b3,2}), este trabalho fez uso da sonda Bubble Sizer Analyzer (UCT) acoplada em uma célula de flotação de bancada, utilizando-se cuba de flotação de volume 1,5 L e rotação de impelidor em 1200 rpm. A vazão de entrada de ar foi de 4,7 L/min, controlada com auxílio de rotâmetro. As concentrações de espumantes adotadas foram: 0, 0,5, 1-10, 15, 20, 30, 50 e 100 mg/L. O cálculo para encontrar a CCC de cada produto utilizou aproximação dos pontos à equação de Laskowski (Braga et al., 2015). Já para determinação da tensão superficial de cada produto, utilizou-se o tensiômetro K12 Krüss e o método da placa de Wilhelmy, utilizando-se as mesmas concentrações utilizadas para dispersão de gás, acrescentando-se 150, 250, 500 e 1000 mg/L. A CMC foi obtida graficamente, através de metodologia descrita em Braga et al. (2015).

As medidas de ângulo de contato (θ) e tempo de indução (σ_i) envolvem captura por uma câmera de alta velocidade (3600 fps) e tratamento de imagens por software, feitos pelo equipamento DSA25 Krüss. O método de medição utilizado foi o da bolha cativa, ou seja,

consistiu em submergir seções polidas na solução contendo o reagente na condição experimental de estudo adotada (15 mg/L) e mensurar os parâmetros através da bolha no meio aquoso. Para medição destes dois parâmetros (θ e σ_i), placas de calcocita e de ouro-18K foram preparadas (resina, corte e polimento), sendo que a cada alteração de reagente uma nova etapa de lavagem e subsequente polimento eram executadas para remoção de filme superficial de reagentes. Além disto, como sulfetos são beneficiados utilizando-se xantato como coletor, para a calcocita acrescentou-se 5 mg/L de amil xantato de potássio (AXP) para aumentar seu grau de hidrofobicidade e aproximá-lo da prática industrial.

Os ensaios de flotação foram realizados em célula de flotação de bancada Denver, condicionando a polpa de minério sob as seguintes condições experimentais: 33% de sólidos (em massa); rotação do impelidor em 1200 rpm; pH natural (7,3-8,5); AXP = 60 g/t, condicionado por 1 min; dosagem de espumante (30 g/t) e condicionamento por 1 min. Após condicionamento do minério e reagentes, a entrada de ar era então aberta e o estágio rougher acontecia até a exaustão. Os produtos dos testes eram pesados e alíquotas representativas analisadas por ICP OES ou AAS para balanço metalúrgico da flotação. Avaliou-se o desempenho da flotação em termos de fator de enriquecimento (FE) que corresponde ao teor de concentrado em relação ao teor de alimentação para determinado elemento químico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados de tensão superficial, $D_{b3,2}$, CMC e CCC estão apresentados na Tabela 2. A concentração de 15 mg/L foi adotada para praticamente todas as condições experimentais visando manter os parâmetros de caracterização em uma mesma base de comparação, sendo também uma referência de dosagem média de atuação dos produtos mais utilizados no mercado (equivalente à aproximadamente 30 g/t). Além desta dosagem padrão, uma dosagem maior (100 mg/L) foi testada também para avaliação do efeito sobre a tensão superficial em uma concentração maior.

Tabela 2. Resultados de parâmetros de caracterização na ausência de sólidos (minério).

Produto	γ_1 (mN/m) (*)	γ_2 (mN/m) (**)	CMC (mg/L)	$D_{b3,2}$ (mm) (*)	CCC (mg/L)
A	72,8	72,6	-	0,9	156,0
B	72,8	72,9	-	1,6	265,2
C	72,8	72,6	-	0,9	131,7
D	72,8	72,7	-	1,5	316,3
E	72,8	72,4	-	0,8	57,6
F	61,7	-	-	0,8	22,8
G	65,0	52,9	-	-	22,8
H	66,4	53,9	400,0	0,9	61,0
I	71,1	60,4	-	0,8	16,8
J	29,0	27,3	7,0	1,4	13,2
K	30,9	27,4	11,0	1,4	17,6
L	49,8	47,4	-	-	85,2
M	64,9	60,5	12,5	0,7	18,0
N	71,9	70,4	-	0,8	49,8
O	44,7	42,7	1,5	1,0	45,9
P	60,6	55,8	9,0	0,8	20,8
Mkt-1	63,6	56,9	-	0,8	9,4
Mkt-2	72,1	70,5	-	1,0	10,1
Mkt-3	50,6	49,0	-	1,0	26,6

(*) Conc. espumante = 15 mg/L;

(**) Conc. espumante = 100 mg/L

Considerando-se os resultados apresentados na Tab. 2, os produtos BASF B, D, J e K foram descartados para testes subsequentes (ângulo de contato, tempo de indução e flotação) por apresentarem $D_{b3,2} > 1,0$ mm, fator este considerado não ideal por dimensões apresentadas na literatura (Yianatos et al., 2001). Com uma mesma vazão de ar, bolhas menores apresentam maior superfície de área e maior interface para coleta de partículas. Em relação a concentração crítica de coalescência, é interessante economicamente que espumantes apresentem baixo valor de CCC, pois reduzem a coalescência das bolhas de ar com baixas dosagens de produto. No entanto, a CCC precisa estar associada a baixos diâmetros de bolhas de ar para fins de desempenho na quantidade de partículas carreadas por superfície de bolha. O produto BASF O também foi desconsiderado nos demais experimentos por apresentar insolubilidade em água, indesejável para propósitos de flotação. É importante mencionar que quase todos os produtos testados alteram a tensão superficial, conforme ilustra a Tab. 2, porém como era previsto a maior parte deles não apresentou formação de micelas, característica mais presente em tensoativos destacados com função de coletores.

As placas de calcocita e de ouro-18K que foram submetidas ao condicionamento com os espumantes elencados apresentaram os resultados de ângulo de contato e tempo de indução conforme apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de θ e σ_i com os espumantes na concentração de 15 mg/L.

Produto	Calcocita (*)		Ouro-18K	
	σ_i (ms)	θ (graus)	σ_i (ms)	θ (graus)
A	17	70	22	59
C	27	73	17	72
E	22	69	16	59
F	33	76	79	70
G	26	72	85	60
H	15	79	16	53
I	11	72	20	58
L	14	68	12	66
M	39	72	58	66
N	23	83	11	76
P	24	66	81	79
Mkt-1	16	73	60	49
Mkt-2	10	79	10	64
Mkt-3	22	78	26	61
ÁGUA (**)	67	48	92	61

(*) Testes feitos com coletor, na presença de 5 mg/L de AXP;

(**) Água sem espumante.

Para os resultados apresentados na Tab. 3 para o mineral de cobre, é importante mencionar que: a) $\sigma_i = 67$ ms para água (com 5 mg/L de AXP) foi maior que na presença de espumantes ($10 \text{ ms} \leq \sigma_i \leq 39 \text{ ms}$), o que indica que todos os produtos apresentados na Tab. 3 contribuem para tornar a adesão do agregado bolha-partícula mais rápida; b) o ângulo de contato em água (com 5 mg/L de AXP) aumenta ao acrescentar-se espumante, mostrando que neste caso os espumantes não apenas melhoram o σ_i como aumentam a hidrofobicidade do mineral; c) considerando-se os menores d_b , menores valores de σ_i e maiores valores de θ ,

para ensaios de flotação cinco produtos BASF (A, H, I, L e N) foram selecionados para teste, além dos Mkt-1, Mkt-2 e Mkt-3.

Considerando-se os resultados apresentados na Tab. 3 para a placa de ouro-18K, convém destacar que, assim como com o cobre, a utilização de espumantes reduziu o σ_i de 92 ms (água destilada) para 11-85 ms. Entretanto, os produtos BASF F, G; M, P e o Mkt-1 apresentaram valores próximos ao da água, indicando que não são adequados para flotação de ouro. Por outro lado, Mkt-2 apresentou o menor σ_i (10 ms) ao lado de BASF N (11 ms), L (12 ms), E e H (ambos com $\sigma_i = 16$ ms). O θ em água destilada apresentou magnitude de 61°, sendo que alguns espumantes reduziram este parâmetro como o Mkt-1 e BASF H, indicando que de alguma forma eles podem não ser adequados para flotação de ouro. Os demais produtos apresentaram o mesmo patamar de θ ou aumentaram sua magnitude. Assim sendo, para ensaios de flotação três produtos BASF foram escolhidos (E, I e N), além dos Mkt-1, Mkt-2 e Mkt-3. Para testes de flotação, nesta etapa três outros produtos foram inseridos para avaliação pelo fato de suas estruturas químicas serem semelhantes aos produtos que foram ranqueados na caracterização, sendo eles nomeados como BASF-Q, R e S.

A Figura 1 ilustra os resultados de flotação obtidos com o minério de cobre e de ouro, destacando-se que para o minério de cobre é possível observar uma relação direta entre fator de enriquecimento (FE) e o tempo de indução, ou seja, quanto maior o tempo de indução maior o FE: N (FE=7.1; $\sigma_i = 23$ ms) > Mkt-3 (FE=6.9; $\sigma_i = 22$ ms) > Mkt-1 (FE=5.4; $\sigma_i = 16$ ms) > I (FE=5.3; $\sigma_i = 11$ ms) > Mkt-2 (FE=5.0; $\sigma_i = 10$ ms). Este panorama mostra que o produto BASF N é o mais indicado para critérios de seletividade, enquanto que no quesito recuperação metalúrgica o produto Q pode ser uma referência alternativa, com maior recuperação metalúrgica (88%) que Mkt-1 (86%) e Mkt-3 (83%).

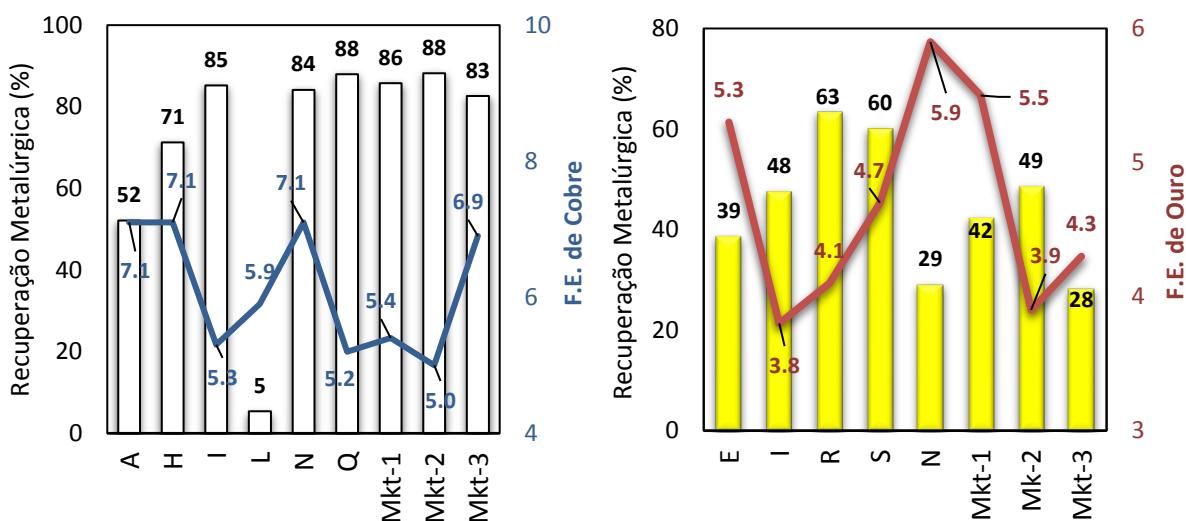


Figura 1. Resultados de flotação para produtos testados com minério de cobre e de ouro.

Para minério de ouro, como observado na Figura 1, caso o objetivo seja uma alta seletividade, o produto BASF N apresentou o maior fator de enriquecimento (FE=5.9) dentre todos os produtos testados. O produto BASF-E também se destacou no quesito seletividade (FE=5.3) em relação a maioria produtos. Assim, tanto BASF-N quanto BASF-E podem ser

produtos com enfoque em seletividade, substituindo Mkt-3 (FE=4.3) com maior recuperação metalúrgica (BASF-N=29% e BASF-E=39% *versus* Mkt-3=28%). Se o objetivo for alcançar maiores recuperações metalúrgicas de ouro, é importante observar que o produto BASF I desempenhou de forma semelhante a Mkt-2 (ambos R≈48%), porém com menor FE que Mkt-1 e Mkt-3. Além deste, dois produtos de composição semelhante ao produto BASF-I podem ser alternativas de desempenho, observando que também se atingiu as maiores recuperações de ouro com BASF-R (FE=4.1; R=63%) e BASF-S (FE=4.7; R=60%) em relação aos demais produtos testados. Assim, estes dois produtos BASF também podem contribuir significativamente para otimizar a flotação de ouro.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou técnicas para seleção de espumantes e permitiu avaliar novos produtos para otimizar o desempenho de processo da flotação de minérios sulfetados. Utilizando medidas de tensão superficial, diâmetro de bolhas, ângulo de contato e tempo de indução foi possível elencar produtos alternativos para atuarem como espumantes na flotação de minério de cobre (BASF: N e Q) e de ouro (BASF: E, N, R e S).

Para minério de cobre, o produto BASF N (polipropilenoglicol; FE=7,1; R=84%) pode substituir o produto Mkt-3 (mistura de álcoois, éteres e ésteres; FE=6.9; R=83%) em aplicações que exigem alta seletividade. Já o produto BASF-Q (mistura de álcoois; FE=5.2; R=88%) pode competir com o produto Mkt-2 (metil isobutil carbinol; FE=5,0; R=88%), inclusive apresentando maior potencial de seletividade.

Para minério de ouro, o produto BASF N (FE=5.9) pode substituir o produto Mkt-3 (FE=4.3) quando o quesito de comparação for seletividade do processo. Porém, caso o enfoque seja aumentar a recuperação metalúrgica, produtos da família dos álcoois como BASF-R (FE=4,1; R=63%) e BASF-S (FE=4,7; R=60%) apresentaram desempenho superior quando comparados com Mkt-2 (FE=3,9; R=49%) e Mkt-3 (FE=4,3; R=28%).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a equipe do LFQI-USP pelo suporte nos experimentos e às empresas Yamana Gold (Maracá) e Vale (Sossego) pelo fornecimento das amostras de minérios.

6. REFERÊNCIAS

- Braga, A.S.; Souza Pinto, T.C.; Matai, P.H.L.S.; Leal Filho, L.S. Determinação da Concentração Micelar Crítica e a Coalescência de Reagentes de Flotação. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2015, Poços de Caldas, Brasil. (ENTMME; vol. 2) p. 457-464.
- Finch, J.A.; Xiao, J.; Hardie, C.; Gomez, C.O. Gas dispersion properties: bubble surface area flux and gas holdup. Minerals Engineering, 2000; 13; 4; 365-372.
- Finch, J.A.; Dobby, G.S. Column flotation. Pergamon Press. Oxford; 1990.
- Gorain, B.K.; Frandizis, J.P.; Manlapig, E.V. Studies on impeller type. impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance. Minerals Engineering, 1997; 10; 367-379.

Leja, J. Surface chemistry of froth flotation. Plenum Press. New York; 1982.

Leja, J.; He, B.Q. The role of flotation frothers in the particle-bubble attachment process. In: Jones. M.H.; Woodcock. J.T. The principles of mineral flotation – The Wark Symposium. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1984; Victoria. p.77-90.

Maachar, A.; Dobby, G.S. Measurement of feed water recovery and entrainment solids recovery in flotation columns. *Can. Metal. Quarterly*, 1992; 31; 167–172.

Melo, F.; Laskowski, J.S. Effect of frothers and solid particles on the rate of water transfer to froth. *Int. J. Mineral Processing*, 2007; 84; 33–40.

Melo, F.; Laskowski, J.S. Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation. *Minerals Engineering* 2006; 19; 766-773.

Nesset, J.E.; Finch, J.A.; Gomez. C.O. Operating variables affecting bubble size in forced-air mechanical flotation machines. Proceedings of the 9th Mill Operators Conference; 2007, Freemantle-Australia. p. 55-65.

Ngoroma, F.; Wiese, J.; Franzidis, J.-P. The effect of frother blends on the flotation performance of selected PGM bearing ores. *Minerals Engineering*, 2013; 46–47; 76–82.

Ralston, J.; Fornasiero, D.; Hayes, R. Bubble-particle attachment and detachment in flotation. *Int. J. of Mineral Processing*, 1999; 56; 133-164.

Schambil, F.; Schwuger, M.J. Interfacial and colloidal properties. In: Falbe. J. Surfactants in consumer products, 1987; Springer-Verlag, Berlin. p. 132-196.

Smith, P.G.; Warren, L.J. Entrainment of particles into flotation froths. In: Laskowski. J.S. Frothing in Flotation. Gordon and Breach. New York, 1989; p. 123–145.

Tao, D.; Luttrell, G.H.; Yoon, R.H. A parametric study of froth stability and its effect on column flotation of fine particles. *Int. J. of Mineral Processing*, 2000; 59; 25–43.

Wiese, J.G.; Harris, P.J. The effect of frother type and dosage on flotation performance in the presence of high depressant concentrations. *Minerals Engineering*, 2012; 36–38; 204–210.

Yianatos, J.; Bergh, L.; Condori, P.; Aguilera, J. Hydrodynamic and metallurgical characterization of industrial flotation banks for control purposes. *Minerals Engineering*, 2001; 14 (9); 1033-1046.