



AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE ESPUMANTES ALTERNATIVOS PARA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE GRAFITA

BRAGA, A.S.¹, SMAIRA, V.², HOMMA, R.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:
vismaira@gmail.com, rick.homma@gmail.com, lauleal@usp.br

RESUMO

Surfactantes não iônicos desempenham um papel relevante na flotação de minerais naturalmente hidrofóbicos não somente por criarem adequadas condições de espuma, mas também por acelerarem a cinética de adesão de bolhas às partículas. Condições de espuma adequadas a um determinado minério se traduzem em ótimo desempenho do processo de flotação, evidenciado por valores de recuperação e teor do mineral de interesse. Este trabalho apresenta e discute resultados de um estudo realizado através de uma colaboração entre a BASF e a Escola Politécnica da USP para selecionar e desenvolver novos espumantes. Através de abordagem bifásica (ar/água) e trifásica (ar/água/sólidos) determinou-se: diâmetro de bolhas (db), concentração crítica de coalescência (CCC) tempo de meia-vida, ângulo de contato (θ), tempo de indução (σ_i) e desempenho de flotação em escala de bancada. Dentro de um universo de 21 produtos, 3 são espumantes existentes no mercado e outros 4 produtos apresentaram potencial para substituição dos espumantes tradicionais na concentração de minério de grafita por flotação.

PALAVRAS-CHAVE: flotação, espumante, grafita, tempo de meia-vida, tempo de indução.

ABSTRACT

Nonionic surfactants play a relevant role in the naturally hydrophobic minerals flotation creating adequate froth conditions and accelerating bubble-particle adhesion kinetics. Froth suitable conditions for a given ore means optimum flotation performance, evidenced by recovery values and mineral content of interest. This work presents and discusses the results of a study carried out through a collaboration between BASF and the Escola Politécnica da USP to select and develop new flotation frothers. The two-phase (gas/liquid) and three-phase (gas/liquid/ solids) system approaches were used to determine: bubble diameter (db), critical coalescence concentration (CCC), half-life time, contact angle (θ), induction time (σ_i) and bench scale flotation performance. Benchmarking 21 products, 3 are market frothers and 4 other products have potential to replace traditional frothers in the concentration of graphite ore by flotation.

KEYWORDS: flotation, frother, graphite, half-life time, induction time.

1. INTRODUÇÃO

Espumas ou *foams* consistem em um agrupamento de bolhas de ar, separadas por um filme líquido em forma de lamela. Diferentemente, *froths* são sistemas trifásicos e consistem em uma composição de ar, líquido e partículas sólidas, como nas polpas de flotação presentes na indústria da mineração. Como água pura é incapaz de formar um leito de bolhas estável, a presença de surfactantes no meio aquoso é essencial em termos de estabilidade e depende diretamente da concentração dos mesmos (Melo e Laskowski, 2006). Na literatura, tais surfactantes são moléculas formadas por grupos polares (hidroxilas, éteres e cetonas) e cadeias carbônicas, recebendo o nome de espumantes ou *frothers* (Leja, 1982). Pelo fato de que espumantes apresentam a capacidade de modificar o grau de estabilidade das espumas, possibilitando até mesmo que o filme lamelar seja mais ou menos espesso, a ação dos espumantes interfere diretamente no desempenho da flotação (Engelbrecht e Woodburn, 1975; Bishop e White, 1976; Smith e Warren, 1989; Sawassai et al, 1998; Tao et al., 2000; Melo e Laskowski, 2007; Wiese et al., 2010; Khoshdast e Sam, 2011). Assim sendo, métodos de caracterização de espumantes podem fornecer subsídios para escolha de produtos, podendo agregar formas mais eficientes para a seleção de novas moléculas.

Os espumantes na flotação atuam prevenindo a coalescência das bolhas de ar, ou seja, a redução da coalescência das bolhas é demonstrada pela diminuição do diâmetro médio das bolhas. Para um determinado sistema de flotação, o diâmetro de bolha médio (d_b) pode ser estimado de acordo como indica a Equação 1 (Finch e Dobby, 1990). A concentração crítica de coalescência relaciona o menor valor de concentração de espumante no qual a coalescência de bolhas é mínima, ou seja, refere-se ao ponto de concentração no qual o diâmetro de bolhas (d_b) é mínimo (Cho e Laskowski, 2002).

$$d_b = C J_g^n \quad (1)$$

Sendo:

- C = Constante de proporcionalidade, relacionada com o tipo de espumante;
- J_g = Velocidade superficial do ar (cm/s);
- n = Constante relacionada com características mecânicas da célula de flotação.

O teor e a recuperação metalúrgica na flotação são diretamente influenciados pelas características da espuma, podendo ser modificada por químicos (eletrólitos, polímeros e surfactantes) ao longo do processo industrial (Pugh, 2007). Assim, espuma espessa ou fina é determinante para a drenagem lamelar do filme de água inter-bolhas, e isto influencia na flotação porque:

- a) Se a drenagem lamelar é rápida demais, facilmente se quebra e a camada de espuma termina por ser fina ou ausente, diminuindo a recuperação de partículas hidrofóbicas (flotação verdadeira);
- b) Se a drenagem lamelar é lenta demais, a espuma se torna espessa e os capilares inter-bolhas carregam partículas hidrofílicas ao flutuado, aumentando o arraste hidrodinâmico e diminuindo a seletividade da flotação;
- c) A escolha de tensoativos que podem atuar como espumantes em uma aplicação específica deve apresentar um equilíbrio na drenagem lamelar. Desta forma, as seguintes variáveis podem ajudar na seleção de espumantes: redução da tensão

superficial, solubilidade, tempo de meia-vida bifásico (*foam*, F_{50}) e trifásico (*froth*, Fr_{50}).

O sucesso da flotação é dependente de subprocessos amplamente conhecidos como colisão, adesão e preservação (Ralston et al., 1999). O tempo de indução pode ser definido como o intervalo de tempo necessário para que o filme líquido, existente entre bolha e partícula, se rompa. Portanto, a atuação dos espumantes exerce papel decisivo na flotação, principalmente por atuar diretamente na cinética de adesão bolha-partícula, pois o critério cinético para uma adesão satisfatória implica que o tempo de indução (σ_i) seja menor que o tempo de contato (t_c) (Leja e He, 1984).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Dezoito produtos BASF (A, B, ..., Q, R) foram escolhidos para avaliação de desempenho e/ou caracterização juntamente com três produtos consolidados como espumantes de flotação (Mkt-1, Mkt-2 e Mkt-3). O intuito deste estudo é avaliar o desempenho de reagentes alternativos para flotação de minério de grafita. A identificação e breve descrição química destes 21 produtos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Informações sobre os espumantes avaliados neste trabalho.

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

O minério de grafita utilizado neste trabalho é original da empresa Companhia Nacional de Grafite (CNG). A amostra apresenta densidade específica de $2,73 \text{ g/cm}^3$ e foi recebida tal qual alimenta a planta de processamento da empresa em um ponto de amostragem do circuito em que ainda não recebeu nenhum tipo de aditivo ou surfactante do processo. A alimentação foi caracterizada através de difração de raios-x (DRX) para identificação das fases minerais e por metodologia de calcinação para estimativa do teor de carbono, voláteis e silicatos. O material apresenta 19% de grafita (carbono) e 81% de silicatos (muscovita, caulinita e quartzo) e exibe distribuição granulométrica conforme apresentado na Tabela 1, destacando-se: 31% de de partículas grossas ($+147 \mu\text{m}$), 26% de partículas intermediárias ($-147 \mu\text{m} +20 \mu\text{m}$) e 43% de finos ($-20 \mu\text{m}$).

Tabela 2. Distribuição granulométrica da amostra de minério de grafita utilizada neste estudo.

Abertura da peneira (μm)	Massa retida (%)	Massa retida acumulada (%)
+295	17,8	17,8
-295 +147	13,2	31,0
-147 +20	26,0	57,0
-20	43,0	100,0
TOTAL	100,0	-

Para a determinação do diâmetro de bolhas ($db_{3,2}$, diâmetro médio de Sauter) utilizou-se o Bubble Sizer (APBS-UCT), sendo sua sonda acoplada superiormente à célula de flotação de bancada. Para execução experimental, seguiu-se metodologia semelhante à apresentada por Braga et al. (2015), sob as seguintes condições: a) cuba de 1,5 L; b) $N = 1200 \text{ min}^{-1}$; c) vazão de ar 4,7 L/min; d) concentração de espumantes: 0, 0,5, 1-10, 15, 20, 30, 50 e 100 mg/L. Para determinar-se a CCC de cada produto utilizou-se a equação de Laskowski (Braga et al., 2015).

A determinação do tempo de meia-vida de espumas bifásicas (Fo_{50}) foi realizada utilizando o método de Ross-Miles (Ross e Miles, 1941). Já para as medidas em meio trifásico (Fr_{50}) fez uso de uma coluna de acrílico graduada de volume 1,1 L com sistema suspensão de sólidos (turbina de Rushton; $d = 3,5 \text{ cm}$; $n=800 \text{ min}^{-1}$) e placa porosa para inserção de ar. Após 1 min de condicionamento de uma polpa contendo 30% de sólidos de minério de grafita, o ar era borbulhado até que a camada de espuma atingisse um limite, monitorando seu volume e degradação em função do tempo. A Figura 1-a ilustra o aparato de Ross-Miles, enquanto que a Figura 1-b ilustra um desenho esquemático da coluna utilizada para determinar os parâmetros para a espuma mineralizada. Para todos os testes realizados, tanto para *foam* quanto para *froth*, a concentração de espumante adotada foi 15 mg/L.

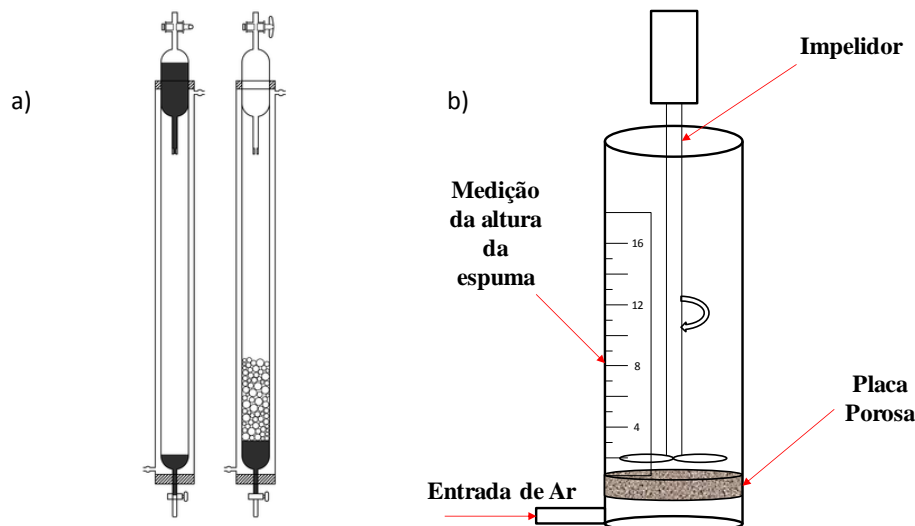


Figura 1. a) Aparato Ross-Miles para volume *foam* e Fo_{50} (Ross e Miles, 1941); b) Aparato para volume *froth* e Fr_{50} .

Medidas de ângulo de contato (θ) e tempo de indução (σ_i) foram realizadas através de *frames* filmados por uma *high speed camera* (3600 fps), sendo que o tratamento de imagens através de software, desenvolvido pela Krüss para o equipamento Drop Shape Analyzer (DSA25). Através da metodologia de medição da bolha cativa, uma placa de grafita (previamente resinada e polida) era submersa numa solução de reagente em concentração padronizada (15 mg/L). A partir de então, uma bolha de ar é inserida através de uma agulha em formato de anzol, permitindo-se medir o ângulo de contato e, através dos *frames* da gravação em ultra velocidade, determinar o tempo de indução (momento em que o filme líquido é rompido pelo contato entre a bolha e a seção de grafita).

Testes de flotação para avaliação do desempenho dos produtos em estudo foram conduzidos em uma célula de flotação de laboratório tipo Denver, condicionando-se a polpa de minério de grafita sob as seguintes condições experimentais: 33% de sólidos (em massa); rotação do agitador em 1200 min^{-1} ; pH natural (6.2-6.4); dosagem de produto (30 g/t) e condicionamento por 1 min. Após condicionamento da polpa e reagentes, o ar entrava em

contato na mistura e um único estágio rougher foi executado até a exaustão. Os materiais flotado e afundado foram secos, pesados, homogeneizados e alíquotas representativas enviadas para análise química para cálculo do balanço metalúrgico da flotação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de $db_{3,2}$, CCC e tempo de meia-vida (Fo_{50} e Fr_{50}) estão apresentados na Tabela 3. A concentração de 15 mg/L foi adotada para manter os parâmetros de caracterização sob mesmas condições experimentais.

Tabela 3. Resultados de parâmetros de caracterização de espumantes para flotação de grafita.

Produto	$db_{3,2}$ (mm) (*)	CCC (mg/L)	Fo_{50} (s)	Fr_{50} (s)
A	0,9	156,0	2	9
B	1,6	265,2	2	0
C	0,9	131,7	2	0
D	1,5	316,3	0	0
E	0,8	57,6	3	5
F	0,8	22,8	3	11
G	-	22,8	3	21
H	0,9	61,0	15	4
I	0,8	16,8	3	6
J	1,4	13,2	∞	7
K	1,4	17,6	∞	0
L	-	85,2	6	0
M	0,7	18,0	7	9
N	0,8	49,8	5	3
O	1,0	45,9	3	8
P	0,8	20,8	7	10
Mkt-1	0,8	9,4	4	13
Mkt-2	1,0	10,1	0	7
Mkt-3	1,0	26,6	3	12

Considerando-se os resultados apresentados na Tab. 3, os produtos BASF B, D, J e K não foram levados em consideração para testes subsequentes (ângulo de contato, tempo de indução e flotação) por apresentarem $db_{3,2} > 1,0$ mm, fator este considerado não ideal por dimensões apresentadas na literatura (Yianatos et al., 2001). Para o quesito concentração crítica de coalescência (CCC), de forma geral os espumantes apresentam valor mais baixo de CCC, reduzindo a coalescência das bolhas de ar com baixa dosagem de produto. No entanto, a CCC deve ser associada a diâmetros de bolhas de ar pequenos como identificadores de desempenho, principalmente no quesito quantidade de partículas capturadas por superfície de bolha de ar. O produto BASF O também foi desconsiderado nos demais experimentos por apresentar insolubilidade em água, indesejável para propósitos de flotação. Os produtos J e K também apresentaram elevada estabilidade em testes de meia-vida (Fo_{50}), parâmetro distante das referências de produtos consolidados (3-4 segundos).

A placa de grafita que foi condicionada com os espumantes ranqueados apresentou os resultados de ângulo de contato (θ) e tempo de indução (σ_i) conforme valores apresentados na Tabela 4. Na Tab. 4 também são reapresentado os resultados de Fr_{50} , com a finalidade de juntamente com os outros dois parâmetros direcionar quais produtos foram testados em ensaios de flotação no quesito desempenho metalúrgico em contraposição aos produtos Mkt-1, Mkt-2 e Mkt-3.

Tabela 4. Resultados de Fr_{50} , θ e σ_i com os produtos na concentração de 15 mg/L.

Produto	Fr_{50} (s)	σ_i (ms)	θ (graus)
A	9	19	33
C	0	19	37
E	5	20	36
F	11	17	35
G	21	22	35
H	4	16	29
I	6	11	31
L	0	18	44
M	9	20	31
N	3	20	32
P	10	24	29
Mkt-1	13	14	30
Mkt-2	7	17	32
Mkt-3	12	19	44
ÁGUA	0	146	41

Para os resultados apresentados na Tab. 4, destaca-se que o tempo de indução na água destilada ($\sigma_i = 146$ ms) é extremamente superior aos valores encontrados na presença de reagentes (11-24 ms). Além disto, observando-se o ângulo de contato do grafita em água destilada ($\theta = 41^\circ$) verifica-se que os produtos L e Mkt-3, além de reduzirem o σ_i , aumentaram o θ , reforçando a hidrofobicidade do mineral. Entretanto, os demais produtos reduziram a hidrofobicidade do material ($29^\circ \leq \theta \leq 37^\circ$), destacando-se que a dosagem destes produtos deve ser realizada com cautela para que a tensão superficial não diminua até o limite de tensão superficial crítica de molhabilidade, inviabilizando a seletividade da flotação (Ozcan, 1992).

Considerando-se que Fr_{50} dos produtos consolidados podem ser referência de um tempo de meia-vida indicado para propósitos de estabilidade da espuma de flotação, espumas que quebravam instantaneamente (produto C, $Fr_{50} = 0$ s) ou por um tempo muito superior (produto G, $Fr_{50} = 21$ s). Convém mencionar que o produto L, apesar de ter um tempo de meia-vida curto (0 s) foi considerado nos testes de flotação por tem baixo σ_i (18 ms) e alto θ (44°). Assim sendo, os menores valores de db, valores de σ_i mais curtos e maiores valores de θ finalizaram o ranqueamento dos produtos a serem testados em ensaios de flotação: a) seis produtos BASF (A, E, F, I, L e M); b) três produtos de referência: Mkt-1, Mkt-2 e Mkt-3.

Definindo-se fator de enriquecimento (FE) como sendo a razão entre o teor de carbono (%C) no concentrado em relação ao %C na alimentação, é possível comparar os resultados e definir quais espumantes resultam no concentrado mais rico em termos de carbono. Apesar de um alto FE, um bom espumante precisa resultar também num concentrado com alta recuperação de carbono (R_c). A Figura 2 apresenta os resultados de flotação obtidos para o minério de grafita, destacando-se que:

- O produto Mkt-2 exibiu o menor FE (2,2) se comparado aos outros produtos Mkt-1 (FE=2,4) e Mkt-3 (2,3). No entanto, Mkt-2 apresentou maior recuperação metalúrgica: $R_c=72\% \times 66\%$ (Mkt-3) $\times 38\%$ (Mkt-1). Assim, o comparativo entre os produtos BASF foi sempre realizado com Mkt-2 como padrão;
- O produto BASF-F apresentou mesmo fator de enriquecimento que Mkt-2 (FE=2,2), porém destacou-se por indicar um R_c maior: $80\% \times 72\%$. Este desempenho permite que o produto F substitua o Mkt-2 como espumante alternativo na flotação de

minério de grafita. Comparando-se o tempo de indução de ambos os produtos, eles apresentam a mesma magnitude ($\sigma_i = 17$ ms), entretanto o produto F apresentou ângulo de contato maior (35° versus 32°), o que refletiu diretamente no desempenho metalúrgico;

- c) O produto BASF-I apresentou FE ligeiramente inferior que o Mkt-2: 2,1 versus 2,2. Entretanto, de todos os resultados o produto BASF-I destacou-se pela maior recuperação metalúrgica encontrada ($R_c = 84\%$), tornando-o também um espumante alternativo para o minério de grafita. Dentre os espumantes testados neste trabalho, o produto BASF-I também apresentou o menor tempo de indução ($\sigma_i = 11$ ms);
- d) Dois novos produtos (não caracterizados) foram testados na flotação baseados em sua composição química, pois são semelhantes ao produto BASF-F e são intitulados de BASF-Q e BASF-R. Ambos demonstraram recuperações metalúrgicas maiores que Mkt-2 (76% versus 72%) com FE semelhantes (2,0-2,1 versus 2,2), ressaltando-se que eles não desempenharam tão bem quanto BASF-F. Porém, permanecem como alternativas viáveis de substituição ao Mkt-2.

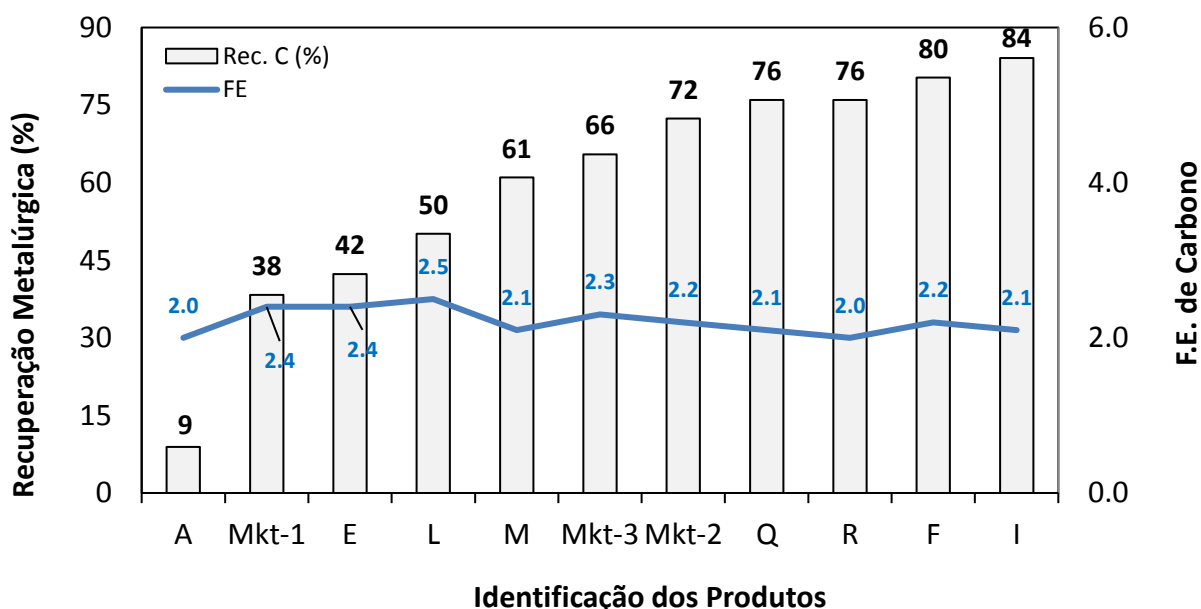


Figura 2. Resultados de flotação para produtos testados com minério de grafita.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou técnicas de caracterização para facilitar o desenvolvimento de espumantes alternativos para flotação de grafita. Utilizando-se medidas de diâmetro de bolhas, tempo de meia-vida, ângulo de contato e tempo de indução foi possível elencar produtos alternativos para atuarem na flotação de minério de grafita. Quatro produtos BASF (F, I, Q e R) apresentaram recuperação metalúrgica superior ($R_c=76-84\%$) aos produtos consolidados no mercado ($R_c=38-72\%$) com fatores de enriquecimento semelhantes ($2.0 \leq FE \leq 2.4$). A BASF segue desenvolvendo novos produtos para flotação, agregando valor para seus parceiros através da combinação de custo competitivo com a alta performance de suas soluções.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a equipe do LFQI-USP pelo suporte nos experimentos e a Nacional de Grafite pelo fornecimento da amostra de minério.

6. REFERÊNCIAS

Bishop, J.P.; White, M.E. Study of particle entrainment in flotation froth. Transactions of IMM, 1976; Sec. C 85; C191–C194.

Braga, A.S., Souza Pinto, T.C., Matai, P.H.L.S., Leal Filho, L.S. Determinação da Concentração Micelar Crítica e a de 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.

Cho, Y.S.; Laskowski, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam Stability. Int. J. of Mineral Processing, 2002; 64; 69-80.

Engelbrecht, J.A.; Woodburn, E.T. The effects of froth height, aeration rate, and gas precipitation on flotation. J. South Afr. IMM, 1975; 76; 125–131.

Finch, J.A.; Dobby, G.S. Column flotation. Pergamon Press. Oxford; 1990.

Khoshdast, H.; Sam, A.; Vali, H.; Noghabi, K.A. Effect of rhamnolipid biosurfactants on performance of coal and mineral flotation. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011; 65; 1238–1243.

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.

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.

Ozcan, O. Classification of minerals according to their critical surface tension of wetting values. International Journal of Mineral Processing, Amsterdam, 1992; 34; 191-204.

Pugh, R.J. The physics and chemistry of frothers. In: Fuerstenau, M.C.; Jameson, G.; Yoon, R. Froth flotation – A century of innovation. SME. Littleton, 2007; 259-281.

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

Ross, J.; Miles, G. D. An Apparatus for Comparison of Foaming Properties of Soaps and Detergents, Oil & Soap, 1941; 99-102.

Sawassai, O.N.; Alexander, D.J.; Franzidis, J.P.; Manlapig, E.V. An empirical model for entrainment in industrial flotation plants. Minerals Engineering, 1998; 11; 243–256.

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.; Bradshaw D.J. (2010). The effect of increased frother dosage on froth stability at high depressant dosages. Minerals Engineering, 2010; 23; 1010–1017.

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.