



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS



FERNANDA CRISTINA DE OLIVEIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE NOVOS COLETORES PARA FLOTAÇÃO DE PIRITA

OURO PRETO
2018

FERNANDA CRISTINA DE OLIVEIRA FERREIRA

AVALIAÇÃO DE NOVOS COLETORES PARA FLOTAÇÃO DE PIRITA

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Minas.

Área de concentração: Tratamento de minérios.

Orientador: Ma. Francielle Câmara Nogueira

Coorientador: Me. Fábio de São José

OURO PRETO

2018

F383a Ferreira, Fernanda Cristina de Oliveira .
Avaliação de novos coletores para a flotação de pirita [manuscrito] / Fernanda
Cristina de Oliveira Ferreira. - 2018.

36f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientadora: Prof^a. MSc^a. Francielle Câmara Nogueira .

Coorientador: Prof. MSc. Fábio De São José.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de
Minas. Departamento de Engenharia de Minas.

1. Flotação. 2. Sulfetos. 3. Piritas. I. Nogueira , Francielle Câmara . II. De São
José, Fábio. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 622.765

Catálogo: ficha.sisbin@ufop.edu.br



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas - Departamento de Engenharia de Minas

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 14 dias do mês de dezembro de 2018, às 08h00min, no auditório do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas - DEMIN/EM, foi realizada a defesa do Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Minas requisito da disciplina MIN-491 – Trabalho de Conclusão de Curso II, intitulado “**AVALIAÇÃO DE NOVOS COLETORES PARA A FLOTAÇÃO DE PIRITA**”, pela aluna **Fernanda Cristina de Oliveira Ferreira**, sendo a comissão avaliadora formada por **Prof.ª M.Sc. Francielle Câmara Nogueira (orientadora)**, **Eng.ª de Minas Isabela dos Santos Stopa** e **Eng.ª de Minas Tatiana Fernandes Martins**.

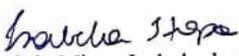
Após arguição sobre o trabalho, a comissão avaliadora deliberou por unanimidade pela aprovação da candidata, com a nota 9,0, concedendo-lhe o prazo de 15 dias para incorporar no texto final da monografia as alterações determinadas/sugeridas pela banca.

A aluna fará jus aos créditos e conceito de aprovação na disciplina MIN-491 – Trabalho de Conclusão de Curso II após a entrega dos exemplares definitivos (Cd e cópia impressa) da versão final da monografia defendida, conforme modelo do CEMIN-2009, no Colegiado do Curso de Engenharia de Minas – CEMIN.

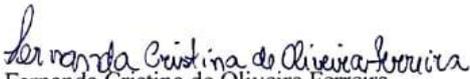
Para fins de registro, foi lavrada a presente ata que, depois de lida e aprovada é assinada pelos membros da comissão avaliadora e pelo discente.

Ouro Preto, 14 de dezembro de 2018.


Prof.ª M. Sc. Francielle Câmara Nogueira
Presidente da Comissão Avaliadora e Professora Orientadora


Eng.ª de Minas Isabela dos Santos Stopa
Membro da Comissão Avaliadora


Eng.ª de Minas Tatiana Fernandes Martins
Membro da Comissão Avaliadora


Fernanda Cristina de Oliveira Ferreira


Prof. M.Sc. José Fernando Miranda
Professor responsável pela Disciplina Trabalho de Conclusão de Curso

Dedico esse trabalho à minha avó, à minha mãe, aos meus irmãos Mateus e Luana
e ao Vitor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força, paciência e discernimento permitindo chegar neste momento.

À empresa *Pietschemicals* pela oportunidade profissional e apoio.

À minha avó por toda ajuda, carinho e orações.

À minha mãe pela paciência, conversas, conselhos e carinho.

À Francielle Câmara Nogueira pela oportunidade de trabalho, orientação, amizade e atenção.

Ao Fábio de São José pela coorientação, amizade e ajuda durante este período.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Minas pelos ensinamentos.

Ao professor Carlos Alberto Pereira pelo incentivo, carinho, conselhos e oportunidades de aprendizagem e crescimento.

Ao Vitor pelo companheirismo e por sempre estar ao meu lado nesta jornada.

Aos meus companheiros de laboratório: Stephânia, Tati, Carlos, Pedro e Letícia que faziam meus dias mais felizes.

RESUMO

A pirita é o sulfeto mais abundante na crosta terrestre e ocorre geralmente associado a metais de valor econômico, como o ouro e a outros sulfetos. Geralmente, tais minérios são concentrados por flotação e seguem para o tratamento hidrometalúrgico. A flotação de minerais sulfetados está relacionada especialmente ao uso dos coletores sulfidrílicos, nos quais o enxofre possui papel fundamental nos mecanismos de adsorção. Uma das formas de aumentar a eficiência dos processos de concentração de sulfetos é através da utilização de misturas de coletores. O sinergismo gerado entre os coletores é responsável pelo aumento de recuperação e seletividade. Neste trabalho foram realizados testes de microflotação utilizando os coletores (Flotimax S504 e DTP) cedidos pela empresa *Pietschemicals* com objetivo de comparar com o coletor usualmente utilizado na indústria mineral amil xantato de potássio. Os resultados dos testes de microflotação do Flotimax S504 e amil xantato de potássio demonstraram níveis de flotabilidade superiores a 60% independente do pH. Os testes realizados utilizando o coletor DTP (mistura de ditiofosfato com ditiocarbamato) em valores de pH alcalinos apresentaram valores de recuperação na faixa dos 20%. Já na faixa ácida, pH igual a 6,5, os valores de recuperação variaram de 20% a 60%. Os resultados desse trabalho confirmam a importância do amil xantato para flotação de sulfetos e apontam para a possibilidade de utilização do Flotimax S504, desde que este seja viável economicamente.

Palavras-chave: Coletores. Pirita. Microflotação. Xantato. Ditiofosfato

ABSTRACT

Pyrite is the most abundant sulfide in the earth's crust and is generally associated with metals of economic value, such as gold and other sulphides. In general, such ores are concentrated by flotation and proceed to the hydrometallurgical treatment. The sulfide mineral flotation is especially related to the use of sulfidryl collectors, in which sulfur plays a fundamental role in adsorption mechanisms. One of the ways to increase the efficiency of sulfide concentration processes is through the use of mixtures of collectors. The synergism generated among collectors is responsible for increased recovery and selectivity. In this work, micro flotation tests were carried out using the collectors Flotimax S504 and DTP assigned by the company *Pietschemicals*, in order to compare with the collector usually employed in the mineral industry potassium amyl xanthate. The results of the microflotation tests of the Flotimax S504 and potassium amyl xanthate showed levels of flotability above 60% independent of pH. The tests performed using the DTP (dithiophosphate mixture with dithiocarbamate) did not show high recovery values in alkaline pH's. In the acidic range, pH was 6.5, recovery values ranged from 20% to 60%. The results of this work confirm the importance of amyl xanthate for sulfide flotation and point to the possibility of using the Flotimax S504, after feasibility analysis.

Keywords: Collectors. Pyrite. Microflotation. Xanthate. Dithiophosphate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Pirita associada a galena.....	16
Figura 2-Pirita e seus produtos	17
Figura 3-Ângulo de contato nas interfaces.....	20
Figura 4-Estrutura de um ditiofosfato	23
Figura 5- Quadro sobre o uso de coletores mistos em diferentes sistemas de flotação	27
Figura 6- Amostra de pirita antes da cominuição	29
Figura 7-Micrografia da amostra utilizada	30
Figura 8-Tubo de Hallimond modificado utilizado nos testes	31
Figura 9- Difratoograma da amostra de pirita utilizada.....	33
Figura 10-Flotabilidade da pirita em relação a concentração nos pH 6,5 e 7,5.....	34
Figura 11-Flotabilidade da pirita em relação a concentração nos pH 8,5 e 9,5.....	34
Figura 12-Flotabilidade da pirita em função dos pH's utilizando o coletor DTP em diferentes concentrações	35
Figura 13-Recuperação da pirita em função do pH em diferentes concentrações de etil xantato de potássio	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Nomenclatura e fórmula estrutural dos principais ácidos sulfidrílicos da classe dos tio-compostos	21
Tabela 2-Relação de reagentes utilizados	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
	2.1 Objetivo geral.....	15
	2.2 Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
	3.1 Pirita.....	16
	3.2 Processo de flotação de pirita.....	18
	3.2.1 Reagentes para flotação.....	19
	3.3 Coletores sulfídrilicos.....	21
	3.3.1 Ditiofosfatos e ditiocarbamatos.....	22
	3.3.2 Xantatos.....	24
	3.4 Sistema de mistura de reagentes.....	26
4	METODOLOGIA	29
	4.1 Preparação das amostras minerais.....	29
	4.2 Análise mineralógica por difração de raios X.....	30
	4.3 Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
	5.1 Difractometria de raios X.....	33
	5.2 Resultados dos testes de microflotação.....	33
6	CONCLUSÕES	36
	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Sulfetos metálicos formam uma das classes mais importantes de minerais e são a maior fonte de metais não-ferrosos da Terra. A maioria dos sulfetos minerais estão associados com outros minerais, como óxidos de ferro, ouro ou carvão mineral e não existem em grande escala na crosta terrestre (VAUGHAN, 2006; KYDROS *et al.*, 1993).

A pirita (FeS_2) é o sulfeto mineral mais abundante, porém pirrotita ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$), galena (PbS), esfarelita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) e calcocita (Cu_2S) também participam da composição mineral das rochas sulfídicas (VAUGHAN, 2006).

Para o beneficiamento de polissulfetos são necessárias etapas especiais, denominadas de flotação coletiva ou flotação *bulk*, que separam os minerais sulfetados dos demais minerais presentes no ROM, pois raramente é possível separar um sulfeto dos demais por uma única etapa. Um exemplo deste processo é a flotação do ouro, em que inicialmente são flotados, em conjunto, os minerais sulfetados e as partículas de ouro e em seguida esse concentrado coletivo é tratado por processos hidrometalúrgicos.

Devido à complexidade da flotação de minerais sulfetados, muitos estudos são realizados sobre misturas de coletores buscando aumentar a recuperação desses minerais. Dessa forma, o presente trabalho estudou a flotabilidade da pirita utilizando mistura de novos coletores sulfidrílicos (DTP e Flotimax S504) em comparação ao reagente atualmente utilizado industrialmente (amil xantato de potássio).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a aplicabilidade de novos reagentes coletores, que são misturas, para a flotação de pirita.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- a) construir, a partir de testes de microflotação, curvas de flotabilidade da pirita utilizando o coletor amil xantato de potássio (utilizado industrialmente) em diferentes valores de pH e dosagens;
- b) avaliar, a partir de testes de microflotação, o desempenho dos novos coletores de pirita (DTP e Flotimax S504) em diferentes valores de pH's e dosagens.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura, contextualizando os temas pertinentes a este trabalho.

3.1 Pirita

A pirita é um dissulfeto de ferro (Fe_2S) que ocorre associada a minerais como esfarelita, calcopirita e galena (Figura 1). Além disso, encontra-se junto ao ouro em veios hidrotermais de quartzo aurífero, onde o ouro foi depositado por soluções ascendentes.

Figura 1-Pirita associada a galena



Fonte: Google Imagens

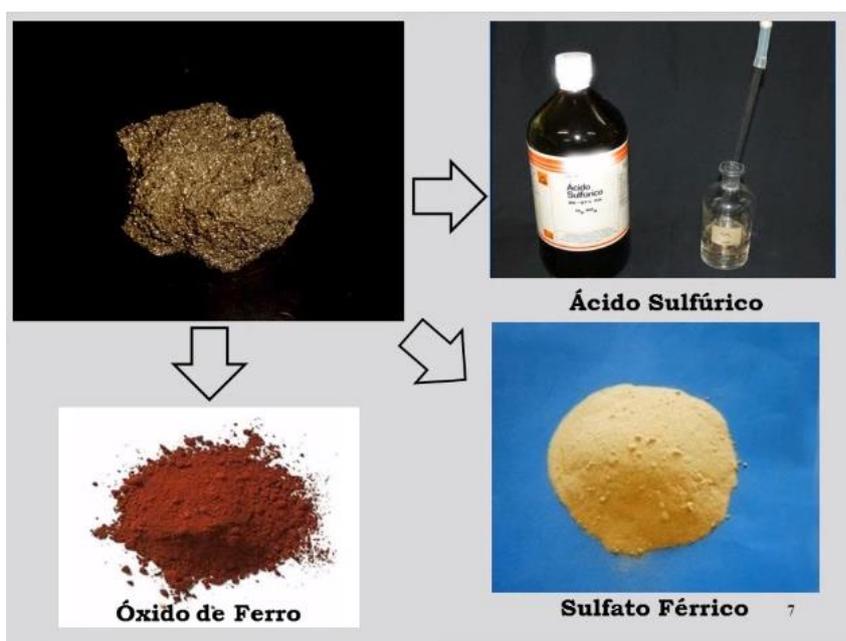
A pirita associada ao ouro ocorre disseminada em rochas sedimentares, do tipo Carlin, constituindo depósitos de pirita ricos em arsenopirita aurífera, epigenéticos, disseminados, caracterizados por dissolução de carbonatos, alteração argílica, sulfetação e silicificação em rochas sedimentares calcáreas. Ouro e pirita precipitam-se juntamente com fluidos ricos em H_2S pela sulfetação de minerais de ferro das rochas encaixantes (LEAL; FIGUEIREDO, 2011).

Como o sulfeto mais comum em depósitos de ouro, a pirita não é apenas um bom indicador da evolução dos fluidos mineralizantes, mas também o importante mineral contendo ouro (ZHANG *et al*, 2017).

A pirita também encontra-se associada a exploração de carvão sendo relegada à condição de ganga e não de matéria prima (PETERSON, 2008). A pirita exposta ao meio ambiente durante o processo de mineração e escavação pode reagir com oxigênio e água produzindo ácido sulfúrico e lixiviando o solo. O processo de oxidação é exotérmico, sendo assim, sujeito à combustão espontânea dos depósitos de rejeitos nas minas de carvão. Isso polui o ar e leva à formação de chuva ácida (HURLBUT, 1985).

No Brasil a pirita é identificada em quantidades exploráveis em Ouro Preto (MG), Rio Claro, nas jazidas de chumbo e zinco do vale da Ribeira, em Cerro Azul, a noroeste e ao norte de Minas Gerais e nas camadas de carvão do sul do país (CUNHA, 1998). Na indústria da mineração a pirita é explorada devido à presença de ouro ou cobre associados. Além disso, é um importante reservatório mineral de enxofre e matéria-prima na fabricação de sulfato ferroso e ácido sulfúrico como mostra a Figura 2.

Figura 2-Pirita e seus produtos



Fonte: UFRGS (2011)

3.2 Processo de flotação de pirita

A pirita normalmente é separada por flotação, que baseia-se no controle de hidrofobicidade diferencial dos minerais dispersos numa polpa, através do uso de reagentes químicos específicos. Uma grande evolução para a flotação seletiva de sulfetos foi o desenvolvimento de coletores da classe dos tio-compostos como, xantatos e ditiofosfatos (PEARSE, 2005).

No caso da pirita associada ao ouro, a flotação de minérios auríferos torna-se uma importante técnica de concentração deste mineral (ARAÚJO; PERES, 1995). É comumente empregada quando: o ouro ocorre incluso ou associado aos sulfetos. Neste caso, a maior parte do ouro encontra-se em tamanhos considerados finos para uma concentração gravítica eficiente e portanto é recomendado economicamente concentrar o ouro por flotação previamente à cianetação (LINS, 1987).

A flotação coletiva de sulfetos (flotação *bulk*) é realizada, em larga escala, principalmente se for requerido um tratamento posterior, como oxidação sob pressão ou ustulação. O uso de xantatos e ditiofosfatos predomina na prática industrial e visa tanto à concentração dos sulfetos (pirita, arsenopirita e calcopirita), como das partículas do ouro liberadas que não foram recuperadas por métodos gravíticos (LINS, 1998). Com relação aos sulfetos, é notório que o processo de oxidação na superfície desses minerais prejudica a adsorção seletiva do coletor além de atuar como uma barreira física na ligação com as bolhas durante o processo de flotação (TEAGUE *et al.*, 1999).

O processo da flotação coletiva se dá em virtude do comportamento semelhante entre reagentes e a superfície do sulfeto e do ouro livre, dificultando a separação seletiva desses dois materiais (LINS; MONTE, 2006).

De acordo com Peterson (2008), sulfetos de cobre como a calcopirita (CuFeS_2), pirita (Fe_2S), chumbo (PbS) e zinco (ZnS) são geralmente encontrados no mesmo minério. Algumas características gerais para a flotação de sulfetos são:

- a. os coletores utilizados são xantatos (ditiocarbonatos) e ditiofosfatos;
- b. adsorção química dos xantatos e a presença de oxigênio são indispensáveis para a flotação de sulfetos;

- c. em igualdade de outros fatores, o incremento na longitude da cadeia para uma série homóloga de reagentes, torna mais fortes os coletores.
- d. para uma determinada concentração de coletor, existe um valor crítico de pH que determina o limite entre as condições de flotação ou de não flotação das partículas;
- e. os íons OH^- , S^{2-} , CN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são depressores comuns de sulfetos, e são utilizados para controlar a seletividade da flotação de determinadas espécies; Cu^{2+} é um ativador de ZnS na flotação com xantatos.

A alternativa da flotação *bulk* possui uma vantagem econômica, visto que a massa a ser tratada após a flotação *bulk* é muito menor, resultando em significativa economia em equipamentos. Contudo, nem sempre é possível utilizá-la, pois, a coleta dos sulfetos pode ser tão enérgica que se torna impossível não coletá-los (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2010).

3.2.1 Reagentes para flotação

O sistema de reagentes para flotação é composto por coletores, espumantes, depressores, ativadores e reguladores classificados de acordo com a função desenvolvida no processo de concentração.

Conforme Monte e Peres (2010) reagentes orgânicos e inorgânicos são utilizados na flotação com o objetivo de interagir com a superfície mineral, sendo capaz de se adsorver nas interfaces sólido/líquido (atuando como coletores) e/ou ar-líquido (como espumantes), influenciando as propriedades de superfície, tais como, ângulo de contato e tensão superficial.

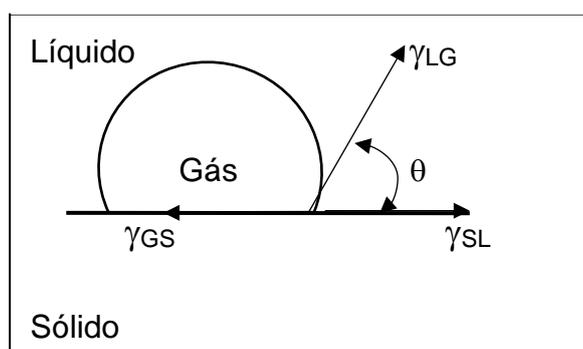
Os espumantes possuem função principal de diminuir a tensão superficial da interface líquido-gás, elevando a resistência das bolhas, tornando-as mais estáveis e melhorando conseqüentemente as condições para a coleta das partículas hidrofobizadas (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2010).

O uso de espumantes aumenta a probabilidade de colisão de bolhas mais estáveis com as partículas minerais, garantindo maior adesão e, portanto maior taxa de transporte com elevação da recuperação mineral durante flotação (BALTAR, 2010). A eficiência de alguns espumantes é dependente do pH de trabalho e seu desempenho é ótimo quando o espumante está na forma molecular (BULATOVIC, 2007). Atualmente, os espumantes mais utilizados em flotação são o metilisobutilcarbinol (MIBC) e os ésteres poliglicólicos.

Os modificadores ou reguladores são substâncias químicas que influenciam na forma como os coletores se ligam às superfícies minerais. Eles podem elevar a adsorção do coletor em um determinado mineral (chamados de ativadores) ou impedir que o coletor seja adsorvido em um mineral (classificados como depressores). É importante descrever que só porque um reagente é um depressor para uma combinação mineral/coletor, não significa necessariamente que seja um depressor para outras combinações. Os reguladores de pH também melhoram a interação mineral-coletor, controlando a concentração de íons de hidrogênio o pH da polpa (KAWATRA, 2002; POPLI, 2017).

Segundo Chaves (2010), os coletores são surfatantes que agem na interface sólido-líquido, modificando a superfície mineral e alterando seu caráter hidrofílico para hidrofóbico. Os coletores atuam aumentando o ângulo de contato entre a bolha de ar e a superfície do mineral, propiciando assim as condições para que ocorra adesão das partículas às bolhas (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2010). A Figura 3 demonstra as interfaces envolvidas no sistema onde, γ_{LG} é a tensão superficial líquido-gás, γ_{GS} interfaces gás-sólido e γ_{SL} sólido-líquido.

Figura 3-Ângulo de contato nas interfaces



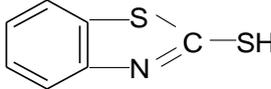
Fonte: Adaptado de CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA (2010)

Geralmente, os coletores são classificados em aniônicos ou catiônicos, de acordo com a carga elétrica resultante da ionização da molécula. Os coletores catiônicos correspondem as aminas e seus sais. Já, os coletores aniônicos normalmente são divididos em oxidrílicos ou sulfídricos (BALTAR, 2010).

3.3 Coletores sulfídricos

Os coletores sulfídricos são identificados devido a presença do grupo sulfidrato (-SH) e de uma cadeia carbônica (R). O átomo de enxofre (S) sempre estará ligado a um átomo de carbono (C) ou fósforo (P). Estes compostos com o grupo sulfidrato são nomeados pelo prefixo tio, podendo ser monotio, ditio ou tritio dependendo do número de átomos de enxofre. Na Tabela 1 são descritos os principais tio compostos, sendo os ditiocarbonatos (xantatos), o coletor mais utilizado na indústria mineral para flotação de sulfetos (BALTAR,2010; PEARSE,2005 *apud* BALTAR,2010).

Tabela 1-Nomenclatura e fórmula estrutural dos principais ácidos sulfídricos da classe dos tio-compostos

Designação	Fórmula Estrutural
Ditiocarbonatos (Xantatos)	$\text{R-O-C} \begin{array}{l} \text{=} \text{S} \\ \text{---} \text{S}^- (\text{M}^+) \end{array}$
Mono alquil ditiofosfato	$\begin{array}{l} \text{R-O} \\ \text{H-O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{=} \text{S} \\ \text{---} \text{S}^- (\text{M}^+) \end{array}$
Dialquil ditiocarbamato	$\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \text{N-C} \begin{array}{l} \text{=} \text{S} \\ \text{---} \text{S}^- (\text{M}^+) \end{array}$
Mercaptanas	RSH
Mercaptobenzoatiazol	

Onde (M⁺) é usualmente um sal metálico, tais como Na⁺ e K⁺ e R é o grupo apolar do surfactante (aquil, aril, cíclico). Fonte: Luz *et al.*, 2010.

Os tio-compostos são costumeiramente comercializados sob a forma de sais de sódio ou potássio. As principais propriedades dos tio-compostos são:

- a. baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar (caracterizando ação exclusivamente coletora);
- b. reatividade química alta em relação a ácidos, agentes oxidantes e de alguns íons metálicos;
- c. diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia hidrocarbônica (MONTE; PERES, 2004).

Vários estudos são feitos sobre a utilização de coletores sulfidrílicos na flotação coletiva. Ackerman *et al.* (1987) avaliaram a flotação dos principais sulfetos de cobre e ferro com coletores sulfidrílicos como xantato, ditiofosfato, tionocarbamato. Neste estudo à medida que o pH aumentou de 5 para 10,5 obteve-se uma diminuição da recuperação.

Em estudos, Imbelloni (2013) avaliou a eficácia de diversos reagentes tíois na flotação de minério sulfetado de níquel em célula de bancada e concluiu que os pares amil xantato de potássio/ditiosfosfato e amil xantato de potássio/mercaptobenzotiazol foram as melhores combinações de coletores para a flotação desse minério.

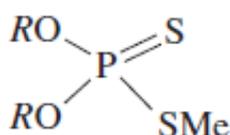
3.3.1 Ditiofosfatos e ditiocarbamatos

Conforme Pearse (2005) dentre os coletores tíois os ditiofosfatos constituem o segundo grupo de reagentes coletores mais amplamente empregados na flotação de sulfetos. Apesar de terem propriedades químicas e desempenho muito similar aos xantatos, os ditiofosfatos são mais instáveis quando em solução aquosa alcalinas, decompondo-se nos ácidos que lhe deram origem (Ackerman *et al.*, 1987).

Os ditiofosfatos (DTP) são coletores estáveis sob condições mais ácidas que os xantatos sendo empregados quando é desejável a flotação em pH < 8, sem ação efetiva para flotação de pirita em condições alcalinas (MARSDEN; HOUSE, 2006).

Segundo Bulatovic (2007), os ácidos aril e alquil ditiofosfóricos e seus sais são largamente utilizados como coletores de sulfetos e conhecidos no mercado como Aero-float®. A fórmula estrutural de um ditiofosfato está representada na Figura 4, Onde R é um radical hidrocarbônico alifático ou aromático e Me um hidrogênio ou um metal alcalino (K⁺, Na⁺).

Figura 4-Estrutura de um ditiofosfato



Fonte: Bulatovic (2007)

Os ditiofosfatos são mais resistentes à oxidação do que os xantatos, apresentando as características:

- a. formam sais insolúveis com metais pesados;
- b. são ácidos fortes;
- c. são instáveis na presença de umidade;
- d. íons cúpricos podem catalisar a oxidação a ditiofosfatógeno (BALTAR,2010).

Os ditiocarbamatos (DTC) são coletores largamente usados na flotação de metais comuns, sozinhos ou em combinação com xantatos. Apresentam maior seletividade do que os xantatos, especialmente em relação aos sulfetos de ferro. Com exceção dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, todos os outros sais metálicos do ditiocarbamato são insolúveis. Considera-se que a estabilidade do ditiocarbamato em soluções de diferentes valores de pH é semelhante à do xantato (BULATOVIC,2007).

Assim, como explica Pecina-Treviño *et al.* (2003), a mistura de tiocoletores, do tipo ditiocarbamato e ditiofosfato, apresenta uma maior eficiência na flotação de sulfetos devido a associação mais complexa entre eles.

3.3.2 Xantatos

De acordo com Kawatra (2002), os xantatos são coletores altamente seletivos para minerais sulfetados, pois reagem quimicamente com as superfícies de sulfeto e não têm afinidade com os minerais comuns de ganga não sulfídrica.

Segundo, Fuerstenau *et al.*(1985) os xantatos são derivados do ácido carbônico (H_2CO_3), onde dois átomos de oxigênio foram substituídos por enxofre e um átomo de hidrogênio substituído por um radical alquila ou arila. O composto substituído é, então, o ditiocarbonato (ou xantato) de alquila ou de arila. Os derivados do xantato são obtidos pela reação entre o ácido xântico e o hidróxido de potássio de acordo com a Equação 1.



O xantato possui elevada solubilidade em água, liberando o metal, e dando origem ao íon coletor ou íon xantato. Os íons de xantato são mais estáveis em meio levemente alcalino, pois, em meio ácido, o xantato é hidrolisado regressando à forma de ácido xântico, que é instável e decompõem-se em álcool e dissulfeto de carbono (ARAÚJO e PERES, 1995; FUERSTENAU *et al.*, 1985; BALTAR, 2010).

Já em meio fortemente alcalino acontece a estabilização do hidróxido metálico na superfície dificultando a adsorção do xantato. Além disso, são fortemente redutores, oxidando-se facilmente na presença de agentes oxidantes.

- a. Alguns fatores influenciam esta estabilidade dos xantatos (FUERSTENAU *et al.*, 1985; BALTAR, 2010):
- b. presença de impurezas que aumentam a velocidade de degradação do ânion;
- c. diluição da solução;
- d. tamanho da cadeia carbônica que quanto maior mais estável se torna a molécula;
- e. pH da solução onde com o aumento do acidez do meio a velocidade de decomposição do xantato também aumenta.

Os xantatos apresentam alto poder coletor e maior seletividade que os ácidos graxos de mesmo comprimento de cadeia. Estas propriedades, aliadas ao seu baixo preço e à sua solubilidade em água, resulta em seu sucesso no comércio. No panorama histórico, contribuíram decisivamente para a implantação definitiva da flotação como operação unitária de tratamento de minérios (CHAVES; LEAL FILHO, 2010).

3.3.2.1 Mecanismos de adsorção dos xantatos na superfície dos sulfetos

A adsorção de surfatantes na interface sólido/líquido também implica nas propriedades elétricas nas interfaces e, por conseguinte, as interações entre as partículas (BREMMELL *et al.*, 1999).

A adsorção dos xantatos pode ocorrer por meio de: interações químicas, interações eletroquímicas e interações físicas (CHANDER, 1998 *apud* BALTAR, 2010).

Penha (2001) descreve que a espécie que se adsorve é chamada de adsorvato, e a espécie responsável pela adsorção é chamada de adsorvente (ou substrato). A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física se deve a forças entre a superfície do sólido e as moléculas do adsorvato semelhantes as forças de van der Waal. Na adsorção química são formadas ligações entre o líquido e o sólido, e a entalpia de adsorção é maior do que na adsorção física.

A interação química resulta na formação de um composto químico, na superfície mineral, a partir do cátion metálico da superfície (M^{Z+}) e do ânion coletor (X^-) como mostra a Equação 2 (BALTAR, 2010). Os xantatos predominantemente se adsorvem quimicamente. Com isso resulta na necessidade de um tempo de condicionamento que considere a cinética da formação do composto superficial.



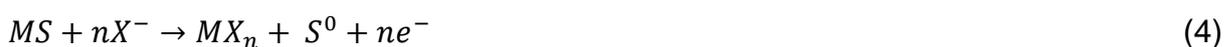
O mecanismo de interação eletroquímico, se dá pelo fato de que a superfície mineral dos sulfetos, em meio aquoso, age como um semicondutor. Isso significa que os elétrons podem movimentar-se na superfície, onde se desenvolve um potencial chamado de potencial de repouso, que é intrínseco para cada espécie de sulfeto.

O processo de hidrofobização passa pela reação nos sítios anódicos que transfere elétrons do coletor para a superfície mineral. A oxidação do coletor é descrita pelas Equações 3, 4 e 5 (BALTAR,2010).

a. adsorção química do xantato (X^-) na superfície do sulfeto;



b. formação do xantato metálico:



c. oxidação do xantato à dixantógeno (X_2):



Nas superfícies com a presença de xantatos o potencial de repouso é maior do que o potencial reversível para a formação do dixantógeno, prevalecendo a adsorção por meio do dixantógeno. Assim, nas superfícies dos minerais em que o potencial de repouso é menor, a adsorção ocorre pela formação de um composto superficial entre o cátion metálico (M) da superfície e o coletor (X) apresentado na Equação 6 (BALTAR,2010).



Por fim, a interação física entre os coletores sulfidrílicos e a superfície do sulfeto que pode acontecer, principalmente, através de interações de van der Waals e eletrostáticas. A primeira acontece na adsorção de moléculas neutras do ácido xântico e na co-adsorção do dixantógeno formado na fase aquosa (BALTAR,2010).

3.4 Sistema de mistura de reagentes

As pesquisas sobre coletores mistos tiveram início em 1958 por Glemboskii, porém, o mecanismo exato pelo qual o sinergismo pode ocorrer ainda permanece incerto (NYAMBAYO, 2014).

De acordo com Lotter e Bradshaw (2010) o sistema de reagentes é desenvolvido para produzir o ambiente químico apropriado para a separação efetiva. Um dos principais sistemas são misturas de coletores relativamente simples de proporções específicas

e dosagens ótimas para aumentar tanto o teor do concentrado quanto os valores de recuperação, reduzindo os custos visto que em dosagens menores podem ser usadas.

Os xantatos são amplamente utilizados na flotação de sulfeto e de minerais do grupo da platina (PGM). Contudo, os sistemas de xantato único não conseguem abranger todas as necessidades de um minério contendo minerais diferentes. Dessa forma, os coletores como ditiocarbamatos e ditiósfatos são frequentemente utilizados como co-coletores em conjuntos de coletores de dois componentes para aumentar o desempenho metalúrgico de xantatos. Quando uma mistura de coletores resulta em um aumento da recuperação, além do desempenho de cada coletor individual, entende-se que os dois reagentes estão interagindo, efeito chamado sinergismo (RAO, 2004).

Esse sinergismo, segundo Bradshaw e O'Connor (1998), pode ter um efeito significativo tanto na recuperação quanto na seletividade de minerais específicos na flotação diferencial. A maneira em que os reagentes interagem a fim de alcançar um efeito sinérgico é uma função complexa de sua natureza química, assim como de suas propriedades quimioresistivas ou fisioreativas.

Os benefícios do uso de coletores mistos são reconhecidos na prática de plantas e têm sido relatados para uma ampla variedade de coletores, como mostra a Figura 5.

Figura 5- Quadro sobre o uso de coletores mistos em diferentes sistemas de flotação

Reagentes	Sistema mineral	Referência
Butil X e Butil DTP	Galena	Wakamatsu and Numata (1979)
Isopropil DTC e Xantato Isopropílico	Minério de calcopirita	Falvey (1990)
Di-isobutil DTP e isobutil	Minério de platina do grupo (PGM)	Mingione (1984)
n-butil X: cyclohexano DTC	Pirita	Bradshaw (1997)
Isopropil X: dicresil DTP	Minério sulfetado misto de cobre	Adkins and Pearse (1992)
SEX e SEDTP; SEX e SEDTC	Galena e pirita	McFadzean and Mhlanga (2012)

Fonte: Adaptado de Nyambayo (2014) *apud* Castelyn (2011)

Ao usar misturas de coletores, Bradshaw e O'Connor (1998) notaram que normalmente existe uma maior extensão de adsorção na superfície mineral. Isto pode influenciar no aumento da hidrofobicidade da superfície mineral ou resultar numa camada superficial adsorvida de moléculas de coletor mais apropriada para interações coletor-coletor.

4 METODOLOGIA

Este capítulo é composto pela descrição dos materiais, equipamentos e procedimentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Os ensaios de microflotação foram realizados no Laboratório de Flotação e a difratometria de raio X foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Todos os testes foram realizados com réplica, admitindo-se um desvio máximo igual a 5%.

4.1 Preparação das amostras minerais

As amostras de pirita proveniente do Chile (Figura 6) utilizadas nos testes de microflotação foram fragmentadas, com auxílio de um martelo e em seguida em gral de porcelana ajustando a granulometria das partículas no intervalo de tamanho entre $-212 +75 \mu\text{m}$ (Figura 7).

Figura 6- Amostra de pirita antes da cominuição



Figura 7-Micrografia da amostra utilizada



4.2 Análise mineralógica por difração de raios X

Na difratometria de raios X foi utilizado o método do pó total. O equipamento usado foi o difratômetro da *PANalytical*, modelo *Empyrean* equipado com tubo de cobre (radiação Cu).

4.3 Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação

A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados nos teste de microflotação com sua respectiva função.

Tabela 2-Relação de reagentes utilizados

Função	Reagente
Coletores	Flotimax S504 DTP
Espumante	Amil xantato de potássio MIBC
Modificadores de pH	NaOH HCl

Os coletores usados nesse trabalho são produtos experimentais desenvolvidos e fornecidos pela empresa *Pietschemicals*. Os demais reagentes usados como, moduladores de pH, espumante metilisobutilcarbinol (MIBC) e o amil xantato de potássio disponíveis no Laboratório de Flotação do Departamento de Engenharia de Minas.

Os coletores DTP e Flotimax são misturas sendo este contendo compostos híbridos tipo xanto-carbamato, combinados com surfactantes reguladores de espuma e aquele ditiofosfato com ditiocarbamato.

Para ajuste de pH foram utilizadas soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) e de hidróxido de sódio (NaOH) a 1% p/v.

4.4 Etapas dos ensaios de microflotação

Os testes de microflotação foram realizados com o objetivo de analisar a flotabilidade da pirita utilizando os coletores citados sob diferentes condições de pH's (6,5; 7,5; 8,5 e 9,5) e dosagens (100; 50; 25 mg/L).

A montagem utilizada nos testes (Figura 8) é composta por um tubo de Hallimond modificado (volume igual à 260 mL) da marca Hialoquímica, adaptado com um prolongador de vidro colocado entre a base e a parte superior do equipamento.

Figura 8-Tubo de Hallimond modificado utilizado nos testes



Foram realizados testes preliminares para a determinação de alguns parâmetros como vazão de gás nitrogênio, tempo de condicionamento e tempo de flotação e arraste. Por meio destes testes definiu-se a vazão de gás de 80 mL/min. O tempo de condicionamento para o coletor na base do tubo foi determinada em 6 minutos, espumante 3 minutos e tempo de flotação de 1 minuto.

Os testes foram realizados de acordo com o seguinte procedimento:

- i. Adicionou-se ao tubo de Hallimond 1g de pirita;
- ii. Adicionou-se 50 mL da solução coletora em concentração de 520, 260 e 130 mg/L de modo que a concentração final no tubo fosse 100, 50 e 25 mg/L respectivamente;
- iii. O sistema foi condicionado por 6 minutos;
- iv. Colocou-se o prolongador do tubo;
- v. Adicionou-se 26 mL de espumante com concentração 10 mg/L de modo que a concentração final no tubo de Hallimond foi igual a 1 mg/L;
- vi. Condicionou-se por 3 minutos;
- vii. Completou-se o tubo até obter o volume desejado (260 ml) e condicionou-se por 60 segundos;
- viii. O gás nitrogênio foi utilizado para a geração de bolhas, com vazão de 80mL/min;
- ix. A flotação foi realizada por 60 segundos;
- x. As frações flotada e afundada foram filtradas, secas em estufa e pesadas.

A flotabilidade de cada teste foi calculada cada teste através da Equação 7.

$$Flotabilidade (\%) = \left[\frac{\text{massa do flotado}}{\text{massa do afundado} + \text{massa do flotado}} \right] \times 100 \quad (7)$$

Este parâmetro foi utilizado para comparar a efetividade dos coletores nos valores de pH e dosagens estipulados.

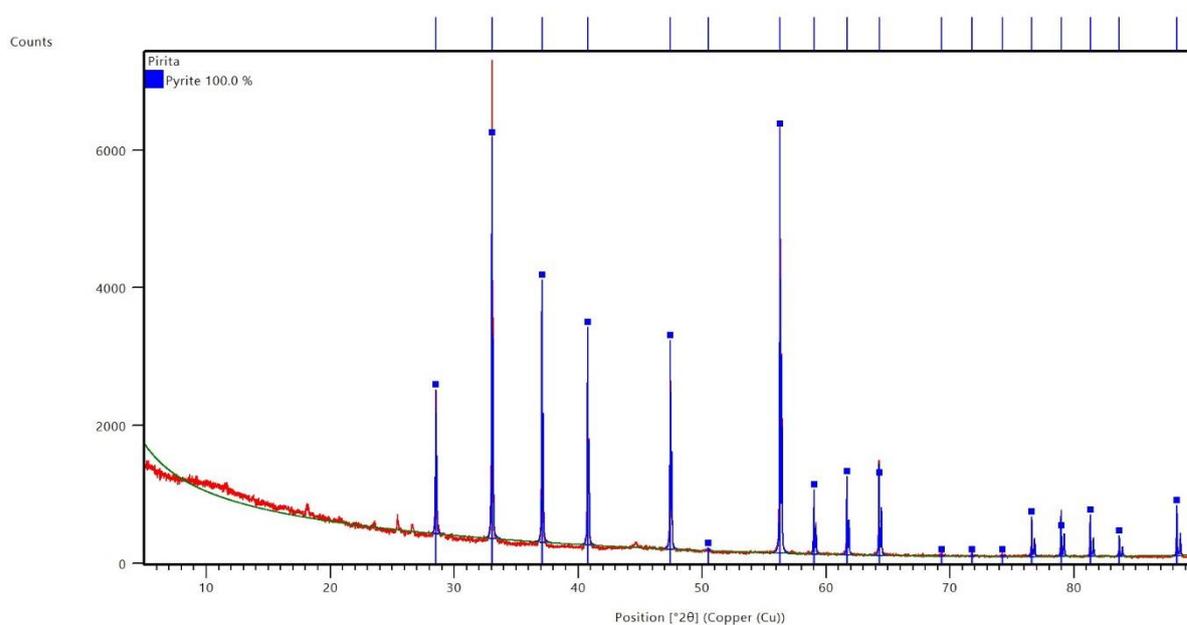
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo fez-se a análise e discussão dos resultados obtidos neste estudo.

5.1 Difratomia de raios X

O resultado apresentado na Figura 9 confirma a presença de 100% de pirita, comprovando a pureza da amostra utilizada.

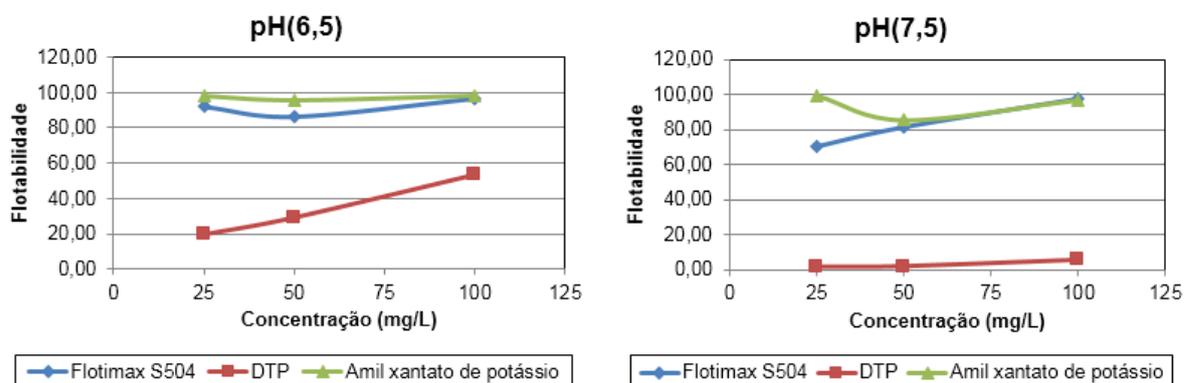
Figura 9- Difrátograma da amostra de pirita utilizada



5.2 Resultados dos testes de microflotação

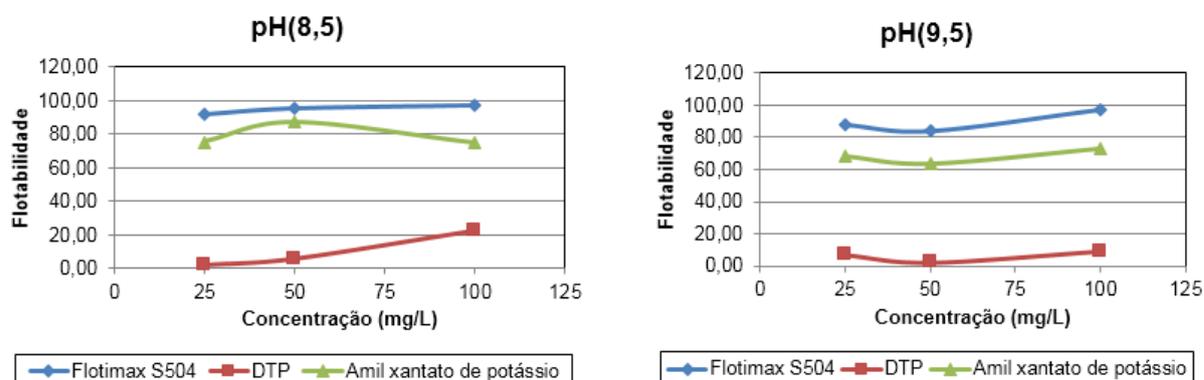
Para os testes de arraste obteve-se um valor de 0,0002 de flotabilidade. A partir da análise das curvas da Figura 10, pôde-se observar que os testes realizados com o coletor amil xantato de potássio e Flotimax S504 em pH 6,5 e 7,5 apresentaram valores de flotabilidade próximos, entretanto o amil xantato ainda foi superior. A alta flotabilidade da pirita em pH's ácidos pode ser atribuída a adsorção de íons xântico direto na superfície dos minerais que auxiliam na coleta.

Figura 10-Flotabilidade da pirita em relação a concentração nos pH 6,5 e 7,5



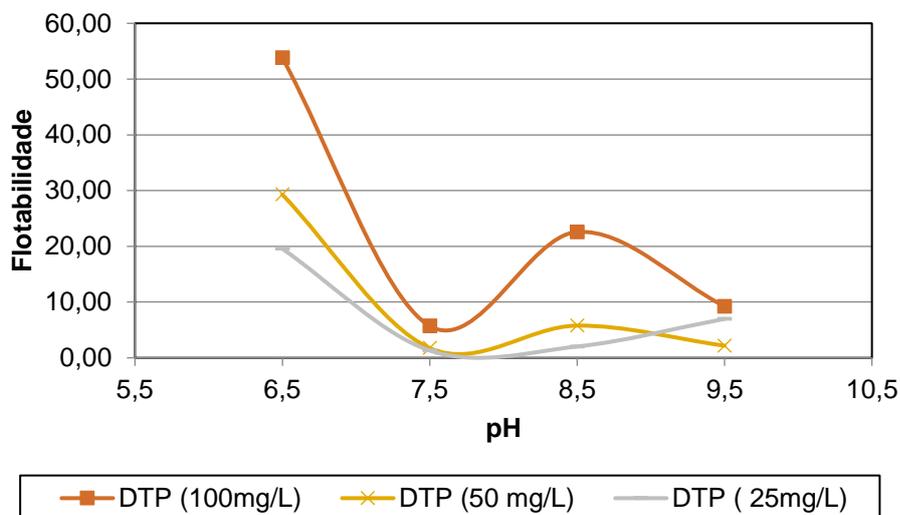
Já na faixa de pH alcalina (Figura 11), o coletor Flotimax S504 apresentou valores de flotabilidade superiores ao amil xantato de potássio e isto pode ser explicado pelo outro coletor presente (sigilo empresarial) e o regulador de bolha.

Figura 11-Flotabilidade da pirita em relação a concentração nos pH 8,5 e 9,5



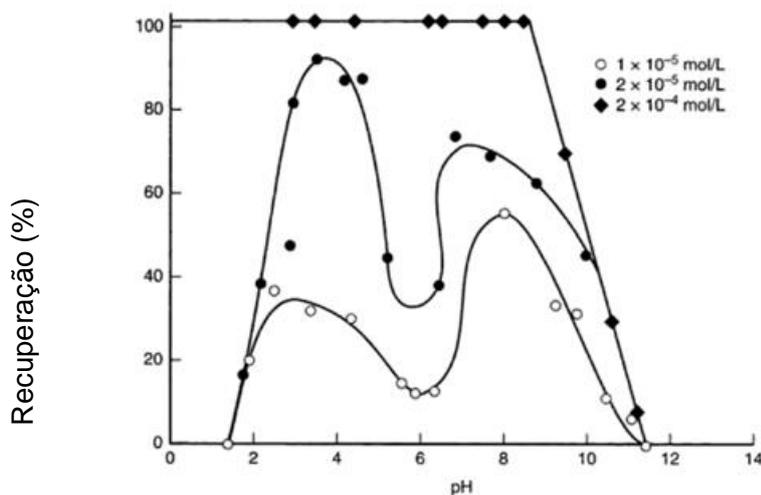
Analisando a ação do coletor DTP (Figura 12), é possível observar que este coletor apresentou os menores valores de flotabilidade quando comparado ao Flotimax S504 e ao amil xantato de potássio. Os maiores valores de flotabilidade para o DTP foram iguais a 53,81% e 22,58% para os testes realizados nos pH 6,5 e 8,5 (100 mg/L), respectivamente. De acordo com Rao (2004) os ditiofosfatos são mais estáveis em faixas ligeiramente ácidas onde seus produtos de interação com metais pesados são mais solúveis do que produtos do correspondente xantato.

Figura 12-Flotabilidade da pirita em função dos pH's utilizando o coletor DTP em diferentes concentrações



As curvas obtidas nos ensaios utilizando DTP (Figura 12) assemelham-se as curvas apresentadas na Figura 13 que foram propostas por Marsden e House (2006) para recuperação da pirita em função do pH em diferentes concentrações de etil xantato de potássio. É possível observar (Figura 10 e 11) que o mecanismo de flotação da pirita com DTP se assemelha ao xantato na região ácida (entre pH 4 e 6). Na flotação, onde ocorre a interação metal-DTP são formadas espécies (ditiolato e ditiofosfatogênio). Porém, em condições alcalinas a pirita é deprimida, acima de 9,5 e preferencialmente em pH 10,5 a 11,5.

Figura 13-Recuperação da pirita em função do pH em diferentes concentrações de etil xantato de potássio



Fonte: Marsden e House (2006)

6 CONCLUSÕES

Os testes de microflotação os coletores Flotimax S504 e o amil xantato de potássio foram os que apresentaram maiores valores de flotabilidade da pirita, sempre superior a 60%.

Em relação ao coletor DTP, os maiores valores de flotabilidade foram iguais a 53,81% e 22,58% para os testes realizados nos pH's 6,5 e 8,5 (100 mg/L), respectivamente.

Os resultados desse trabalho confirmam a importância do amil xantato para flotação de sulfetos e apontam para a possibilidade de utilização do Flotimax S504, desde que este seja viável economicamente.

REFERÊNCIAS

- ACKERMAN, P. K., HARRIS, G. H., KLIMPER, R. R., APLAN, F. F. Evaluation of flotation collectors for copper sulphides and pyrite, I. Common sulphhydryl collectors, **International Journal of Mineral Processing**, 1987a. No21, p. 105-127.
- ARAÚJO, A.C., PERES, A.E.C. **Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case**, *Tecnologia Mineral*, v.70, p.1-38. 1995.
- BALTAR, C. A. M.; **Flotação no Tratamento de Minérios**. 2. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2010. 238 p.
- BRADSHAW, D. J., O'CONNOR, C. T. The synergism of mixtures of thiol collectors in the flotation of low grade pyrite ores. **20 Int. Mineral Process. Congr.** p. 343-354.1998.
- BREMMELL, K.E.; JAMESON, G.J.; BIGGS, S. Adsorption of ionic surfactants in particulate systems: flotation, stability, and interaction forces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.146, p.75-87.1999.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice**. v.1, 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science &Technology Books. 2007.
- CASTELYN, D.G. Dissertação de Mestrado, Universidade da Cidade do Cabo. 2011.
- CHAVES, A. P.; L. FILHO, L. S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 5ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010, cap. 11, p. 465-513.
- CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L; S. Flotação In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed.). **Tratamento de minérios**. 4ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010, cap 10, p. 411-453.

CUNHA, R.N. **Efeito da sílica pirogênica na precipitação da pirita e a relação com as formações ferríferas bandadas**. 1998. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. **Chemistry of Flotation**. Nova York: Tennessee, 1985. 177p.

HURLBUT, C. S.; Klein, C. **Manual de Mineralogia**, 20. ed., John Wiley and Sons, New York, p 285-286. 1985.

IMBELLONI, A. M. **Concentração do minério de níquel da Mineração Fortaleza de Minas**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

KAWATRA, S.K., 2002. Froth Flotation - Fundamental Principles. Technical Report. Michigan Technical University.

KYDROS, K.; MATIS, K.; STALIDIS, G. **Cationic Flotation of Pyrite**. J. Colloid Interface Sci.,155. p. 409-414.1993.

LEAL, W.; FIGUEIREDO, F. **Depósitos auríferos**. Disponível em :< <https://www.webartigos.com/artigos/depositos-auriferos/69736>>. Acesso em: 06 nov. 2018.

LINS, F. A. F.; MONTE, M. B. M. Flotação de ouro. In: CHAVES, A. P. (Org.). **Teoria e Prática do tratamento de minérios**. São Paulo: Signus Editora, 2006. p. 123-155.

LINS, F.F. **Aspectos Químicos, Físicos e Cinéticos da Flotação de Partículas de Ouro**. Dissertação de Mestrado- COPPE-Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1987.

LINS, F.F., 1998. Concentração Gravítica. In: **Tratamento de Minérios**. DA LUZ, A.; ALMEIDA, S.L. e POSSA, M.V. (eds.). 676p. 2. ed.

LOTTER, N. O.; BRADSHAW, D.J. **The formulation and use of mixed collectors in sulfide flotation**. Minerals Engineering, 23, 945–951. 2010

LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM (MCT), 2010. 932 p.

MARSDEN, J. O.; HOUSE, C. I. **The Chemistry of Gold Extraction**. 2 ed. SME. 2006.

MONTE, M. B. M; PERES, A. E.C. Química de superfície na flotação. In: In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed.). **Tratamento de minérios**. 4ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010, cap 9, p. 339-402.

NYAMBAYO, C. K. **The use of mixed thiol collectors in the flotation of Nkomati sulfide ore**. 2014. 110 p. Dissertação de Mestrado, Universidade da Cidade do Cabo, Cidade do Cabo, 2014.

PEARSE, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, 2005. p. 139–149.

PECINA-TREVIÑO, E.T.; URIBE-SALAS, A.; NAVA-ALONSO, F.; PÉREZ-GARIBAY, R. **On the sodium-diisobutyl dithiophosphinate (Aerophine 3418A) interaction with activated and unactivated galena and pyrite**. *International Journal Mineral Processing*, v.71, p.201–217, 2003.

PENHA, F. G. **Mecanismo de Adsorção de Alquilxantatos sobre Pirita**. 2001. 165 p. Tese de Doutorado - Curso de Pós - Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2001.

PERES, A. E. C.; SALUM, M. J. G. **Métodos de concentração**. In: Apostila de Tratamento de Minérios. Departamento de Engenharia de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, p.109-149. 2004

PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: Desenvolvimento sustentável**. 2008.128 p. Tese de Doutorado- Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.

Pirita. Entendendo a Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em :< <http://entendendoaologiaufba.blogspot.com/2012/03/pirita.html>>. Acesso em: 17 nov. 2018.

POPLI, K. **Real-time Process Monitoring for Froth Flotation Processes using Image Processing and Dynamic Fundamental Models.** 2017. 277 p. Tese de Doutorado- University of Alberta, Edmonton (Canadá), 2017.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation: Fundamentals.** 2.ed. Montreal: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004a. v.1. 362 p.

TEAGUE, A.J.; VAN DEVENTER, J.S.J.; SWAMINATHAN, C. **A Conceptual Model for Gold Flotation. Minerals Engineering**, v.12, No. 9, p.1001– 1019, 1999.

VAUGHAN, D. J. Sulfide Mineralogy and Geochemistry. **Miner. Soc. Am.** 2006

ZHANG, H.; CAI, Y.; NI, P. ; ZHANG, Y. **The Occurrence Mechanism of Gold in Pyrite from the Qiucun Gold Deposit in Fujian Province, China.** Acta Geologica Sinica (English Edition), 91(supp. 1): 61-62. 2017.

Certifico que a aluna **Fernanda Cristina de Oliveira Ferreira** autora do trabalho de conclusão de curso intitulado "Avaliação de novos coletores para flotação de pirita, efetuou as correções sugeridas pela banca examinadora e que estou de acordo com a versão final do trabalho.



Francielle Câmara Nogueira

Orientadora

Ouro Preto, 20 de dezembro de 2018