

UMA EXPERIÊNCIA BRASILEIRA NA PESQUISA DE REAGENTES “TAILOR-MADE” PARA MINERAÇÃO ⁽⁰¹⁾

Laurindo de Salles Leal Filho ⁽⁰²⁾
Patricia Helena Lara dos Santos Matai ⁽⁰³⁾
Arthur Pinto Chaves ⁽⁰⁴⁾

RESUMO

A nova demanda por reagentes adequados que ajudem a indústria mineral brasileira na solução de problemas, tem gerado a cooperação entre empresas mineradoras, universidades e fornecedores. O presente trabalho apresenta uma revisão de esforços recentes feitos no sentido de produzir reagentes “tailor-made” que atendam aos propósitos acima, particularmente trabalhos realizados na Universidade de São Paulo.

Palavras chave: flotação de quartzo, minérios de ferro, reagentes para flotação

(01) Trabalho a ser apresentado ao I Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: Caracterização, Beneficiamento e Pelotização. Ouro Preto, MG, 14 a 17 de outubro de 1996.

(02) Professor do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP.

(03) Professora do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

(04) Professor do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP.

1. INTRODUÇÃO

Desde o início dos anos 90, a economia brasileira tem mudado do seu tradicional protecionismo para uma economia mais aberta. A diminuição das taxas de importação e os mecanismos burocráticos mais flexíveis, tem diminuído as barreiras tradicionalmente utilizadas no passado para impedir a importação de produtos estrangeiros. Esta nova realidade tem levado, por uma questão de sobrevivência, muitas das empresas locais não somente a reduzirem custos, bem como melhorarem a qualidade dos seus produtos e serviços, de modo a se tornarem mais competitivas.

Dentro deste contexto, a indústria de mineração brasileira tem enfrentado sérios problemas cuja solução requer o uso de reagentes "tailor-made". Algumas oportunidades recentes de uso destes reagentes estão apresentadas na tabela 1.

A nova demanda por reagentes adequados que ajudem a indústria mineral brasileira na solução de problemas, tem gerado a cooperação entre empresas mineradoras, universidades e fornecedores. O objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão de alguns esforços recentes feitos para se produzir reagentes "tailor-made" que atendam aos propósitos acima, particularmente, os trabalhos realizados na Universidade de São Paulo.

Tabela 1. Oportunidades de uso de reagentes "tailor-made" no Brasil

SEGMENTOS	PROBLEMAS	DESAFIOS
Fosfato	Forte competição com os concentrados de fosfato importados	a) Aumentar a recuperação do P_2O_5 e a qualidade do concentrado final; b) Explorar e processar minérios problemáticos.
Ferro e Alumínio	a) Demanda de qualidade dos usuários; b) Aumento na concorrência.	a) Diminuir o teor de umidade dos concentrados finais; b) Diminuir perdas e aumentar a lucratividade.
Minerais Industriais	Necessidade de aumentar a recuperação.	a) Aumentar a recuperação; b) Minimizar o impacto ambiental.
Carvão	Falta de qualidade e tecnologia adequada.	a) Melhorar o controle e o desempenho da flotação; b) Minimizar o impacto ambiental.

2. ESQUEMA GERAL PARA PESQUISAR REAGENTES "TAILOR-MADE"

Os produtos químicos sozinhos são considerados como reagentes adequados para uma aplicação industrial específica se eles (sendo uma única substância ou uma mistura de substâncias), forem capazes de produzir continuamente um efeito tecnológico (resultado) que atenda de maneira satisfatória as necessidades advindas de tal aplicação industrial. Se os reagentes são criados de modo a produzir particularmente um desempenho desejado, então podem ser considerados como reagentes "tailor-made" sendo o seu desempenho dependente de um grande número de variáveis que poderiam ser agrupadas em 3 grupos (tabela 2).

O grupo A se refere às propriedades relativas à natureza dos compostos químicos presentes na formulação dos reagentes. De um modo geral, um reagente é uma mistura homogênea de substâncias que deveriam agir em cooperação mútua. Na pesquisa de reagentes "tailor-made" deve-se levar em consideração tais propriedades para selecionar as substâncias mais adequadas de modo a se obter o reagente desejado. É importante ressaltar que o domínio sobre o comportamento das partículas minerais depende, em grande parte, das escolhas corretas dos compostos químicos que interagem com elas;

O grupo B agrega as características relativas às espécies minerais existentes. Ao se pesquisar reagentes "tailor-made" deve-se ter em mente de maneira muito clara o comportamento desejado para as espécies minerais presentes em um sistema, bem como, quais as propriedades a serem modificadas pela ação dos componentes presentes no reagente de modo a se alcançar os resultados desejados;

As variáveis do grupo C determinam o meio onde as variáveis A e B vão interagir entre si. Este grupo agrega as propriedades da solução (polpa) que poderiam determinar e/ou modular o comportamento das variáveis dos grupos A e B. Elas poderiam também ser consideradas como variáveis de processo que são utilizadas para guiar o processo em questão (flotação, moagem, desaguamento, etc) em relação ao desempenho desejado/esperado (recuperação ótima, melhores atributos químicos dos concentrados, menor consumo de energia na moagem, teor de umidade adequado após o desaguamento, etc).

As variáveis dos grupos A, B e C poderiam ser relacionadas com o desempenho do reagente como no tetraedro mostrado na figura 1. Neste caso, cada grupo de variáveis poderia ser considerada uma matriz com atributos relevantes sobre a qual o desempenho do reagente é dependente. Desta forma, o desempenho (P) do reagente poderia ser escrito como:

$$P = [A]*[B]*[C] \quad (\text{Expressão 1})$$

onde,

$[A] = [a_1, a_2, a_3, \dots, a_n]$ (Matriz A: agrega conjuntos de variáveis relativas à natureza dos reagentes escolhidos);

$[B] = [b_1, b_2, b_3, \dots, b_n]$ (Matrix B: agrega conjuntos de variáveis relativos à natureza do sistema mineral em questão);

$[C] = [c_1, c_2, c_3, \dots, c_n]$ (Matrix C: agrega conjuntos de variáveis relativas ao meio onde os conjuntos de variáveis A e B irão interagir).

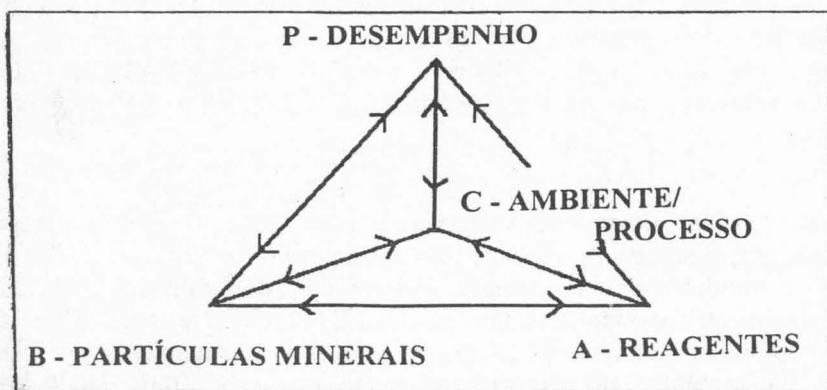


Figura 1. Grupos de variáveis que influenciam o desempenho do reagente.

Utilizando o modelo matricial teórico para pesquisar reagentes “tailor-made” pode-se fazer uso de duas abordagens diferentes: a Abordagem Comparativa e a Abordagem Iterativa:

Abordagem Comparativa: envolve interações entre [A] e [C]. Esta abordagem é adequada para situações onde existe uma aplicação industrial estabelecida para o Reagente-1 e é necessário melhorar o desempenho atual P1 fazendo adaptações na formulação do reagente ou substituindo por um mais adequado (Reagente-2). O desempenho alcançado é denominado P2.

$P_1 = [A_1] * [B] * [C_1]$ (situação tradicional resultante do uso do Reagente-1).

$P_2 = [A_2] * [B] * [C_1]$ ou ainda $P_2 = [A_2] * [B] * [C_2]$ (nova situação resultante do uso do Reagente-2).

Como o objetivo da pesquisa é atingir a situação $P_2 \gggg P_1$ então:

i. $[A_2] * [B] * [C_1] \gggg [A_1] * [B] * [C_1]$ e a solução final requer somente uma comparação entre [A1] e [A2]. Este é um caminho fácil de se trabalhar com reagentes bem conhecidos, minério e processo.

ii. $[A_2] * [B] * [C_2] \gggg [A_1] * [B] * [C_1]$. Esta nova situação é mais complexa e a solução requer comparações como $[A_1] * [C_1]$ versus $[A_2] * [C_1]$ ou $[A_1] * [C_1]$ versus $[A_2] * [C_2]$.

Abordagem Iterativa: É adequada para situações onde o conjunto de variáveis apresentado na matriz A não são completamente conhecidas ou o seu papel nas interações do tipo $[A] * [B]$ or $[A] * [C]$ não estão claramente entendidas. Esta situação requer um grande número de testes para estudar as interações $[A] * [B]$, $[A] * [C]$ e ainda $[B] * [C]$ para alcançar a composição mais adequada para o reagente, que seja capaz de produzir o melhor desempenho P.

Algumas pesquisas recentes realizadas no Brasil relativas aos reagentes “tailor-made” seguiram o esquema apresentado. Sérios problemas enfrentados pela indústria mineral requereram pesquisa tecnológica aplicada capaz de trazer resultados razoáveis em um curto espaço de tempo. O exemplo do uso das éteraminas será apresentado a seguir.

Tabela 2. Variáveis importantes na pesquisa dos reagentes “tailor-made”

GRUPOS	VARIÁVEIS RELATIVAS
A	<p><u>Intrínsecas:</u> Grupos polares, comprimento e ramificação da cadeia, saturação, solubilidade em água, HLB, concentração micelar crítica, tensoatividade, tolerância à dureza da água, estabilidade química.</p> <p><u>Extrínsecas:</u> Disponibilidade, custo, qualidade, fornecedores, toxicidade, impacto ambiental, manuseio.</p>
B	<p><u>Químicas:</u> Mineralogia, composição química, cristalografia, composição química superficial, heterogeneidade química superficial.</p> <p><u>Físicas:</u> Tamanho e forma das partículas, liberação, heterogeneidade superficial física (“Roughness”), Cristalinidade, carga superficial, solubilidade, hidrofobicidade natural.</p>
C	<p><u>Polpa:</u> Parâmetros químicos (pH, dureza, concentração de ânions e cátions relevantes, etc), parâmetros físicos (temperatura, teor de sólidos, viscosidade etc).</p> <p><u>Processo:</u> Velocidade de alimentação, tempo de condicionamento, tempos de processamento, como o equipamento trabalha.</p> <p><u>Uso do reagente na planta:</u> Preparação, concentração do reagente adotada no processo.</p>

3. EXEMPLO DA ABORDAGEM COMPARATIVA: AMINAS GRAXAS (ÉTER-AMINAS) PARA A FLOTAÇÃO DE QUARTZO DE MINÉRIOS DE FERRO.

A. Premissas

As principais jazidas de minério de ferro do Brasil são compostas por hematita (PZC: pH~7-9) e quartzo (PZC: pH~1.5-2.5). A flotação catiônica reversa da ganga de silício empregando éter-aminas [C₁₀H₂₁-O-(CH₂)₃-NH₂] em meio alcalino (pH~10.5), tem sido empregada com sucesso desde o final da década de 70. A hematita apresenta superfície carregada negativamente no pH de flotação, sendo, neste caso, necessário utilizar amido como depressor.

As alquil aminas com 8 a 20 carbonos na cadeia graxa são levemente protonadas em pH neutro senso portanto, insolúveis em água:



$$k = \{ [\text{RNH}_3^+] [\text{A}^-] \} / [\text{RNH}_2] \sim 1.63 \cdot 10^{-5}. \quad (\text{Expressão 3})$$

Em meio ácido, a protonação é proporcional à força do ácido protonante sendo o sal de amina resultante, muito mais solúvel:



As éter-aminas comumente utilizadas no Brasil são neutralizadas a 50% com ácido acético. Este tipo de produto evita os problemas que ocorreriam no preparo do reagente se o teor de neutralização fosse menor. A tabela 3 apresenta uma avaliação aproximada da ocorrência das espécies carregadas (RNH_3^+) e espécies neutras (RNH_2) em pH=10.3 para éter-aminas com diversos teores de neutralização.

Tabela 3. Distribuição das espécies neutras e carregadas para éter-aminas com diversos teores de neutralização com ácido acético.

[Índice de acidez / índice de aminas]*100	Distribuição das espécies neutras RNH_2	Distribuição das espécies carregadas RNH_3^+
0%	~99/100	~1/100
30%	70/100	30/100
50%	50/100	50/100
70%	30/100	70/100
100%	~99/100	~1/100

Sendo espécies neutras insolúveis em um certo grau, de acordo com a literatura, (Fuerstenau, Miller & Khun 1985, Smith 1990), uma parte considerável do reagente adicionado à polpa de flotação, certamente seria precipitada como amina graxa sólida já que o pH de flotação está próximo de pH=10,5.

O presente trabalho teve como objetivo, melhorar o desempenho do reagente na flotação catiônica reversa de quartzo através da adequação da sua composição. Foi necessário utilizar interações do tipo $[\text{A}_1] * [\text{C}_1]$ versus $[\text{A}_2] * [\text{C}_1]$ ou $[\text{A}_1] * [\text{C}_1]$ versus $[\text{A}_2] * [\text{C}_2]$.

B. O trabalho de pesquisa

Minérios utilizados: Uma amostra pura de quartzito branco composta por aproximadamente 100% de quartzo foi moída a úmido, peneirada entre 0,149 mm e 0,044 mm e utilizada para determinar a flotabilidade do quartzo.

Minério de ferro da mina de Alegria -MG- (Samarco Mineração) foi também utilizado. As amostras de minério foram coletadas na planta de concentração após terem sido moídas e deslamadas.

Reagentes: O coletor utilizado foi uma éter-amina neutralizada a 50% com ácido acético. Álcoois graxos (C13) e nonil fenol com vários graus de etoxilação foram também utilizados.

Métodos:

- Testes de flotabilidade foram realizados em uma cela de flotação Denver com capacidade de 1,5 dm³ em 1100 rpm. Amostras de 300 gramas foram suspensas em água destilada (20% de sólidos) e o pH foi modificado para 7.5 e 10.5 pela adição de NaOH. O tempo de condicionamento adotado foi de 2 minutos (testes posteriores mostraram que o tempo de 0.5 minuto era suficiente para dar bons resultados). A flotação foi realizada até a completa exaustão da espuma flotada (1.5-2.0 minutos). A flotabilidade do quartzo foi calculada através da expressão 5:

$$F\% = [f / (f+s)] * 100. \quad (\text{Expressão 5})$$

onde $F\%$ é a flotabilidade do quartzo, f a massa flotada e s a massa não flotada.

- Testes de flotação em laboratório com minério de ferro realizados pelos técnicos da Samarco de acordo com procedimento padrão adotado pela Samarco para teste de novos coletores.
- Testes de espuma utilizando teste de Ross-Miles modificado: efetuados para caracterizar a espuma produzida por cada reagente.

C. Resultados

Testes de flotabilidade preliminares com éter-aminas e coletores auxiliares (tensoativos não-iônicos) apontaram o uso bem sucedido do uso de álcoois graxos e nonil fenol etoxilado. A figura 3 mostra o nível ótimo de etoxilação para cada tipo de coletor auxiliar testado. Nonil fenol etoxilado com 2 moles de óxido de etileno (EO) foi selecionado para testes futuros.

Misturas binárias compostas por éter-aminas (70-100%) e nonil fenol com 2 EO (0-30%) foram testadas em dois níveis de (pH=7.5 e pH=10.5). Os resultados estão apresentados na figura 4. Em pH=10.5, a composição de mistura que promoveu a mais alta flotabilidade do quartzo foi éter-amina 80% e nonil fenol com 2 EO 20%. Em pH=7.5, a flotabilidade permaneceu alta para todas as misturas testadas, independentemente da quantidade de nonil fenol com 2 EO adicionada. A figura 5 mostra uma comparação entre o desempenho do coletor tradicional (éter-amina) versus a mistura (80% éter-amina + 20% nonil fenol com 2 EO). A mesma flotabilidade foi obtida para ambos os coletores, entretanto através de diferentes dosagens de reagentes. O consumo da mistura foi inferior em relação ao consumo da éter-amina sozinha.

Uma determinação da distribuição do diâmetro de bolha na espuma produzida pelo método de Ross-Miles modificado (nas mesmas condições experimentais empregadas pelos testes de flotabilidade com misturas de éter-aminas + nonil fenol com 2 EO) está mostrada na figura 6. O comportamento da espuma foi fortemente influenciado pela adição de nonil fenol etoxilado.

Testes de flotação realizados em laboratório utilizando minérios de ferro e misturas de éter-aminas + nonil fenol com 2 EO confirmaram os resultados prévios obtidos nos testes de flotabilidade. O consumo da mistura binária (éter-amina + nonil fenol com 2 EO) nos testes de flotação foi de 10 a 15% inferior ao consumo da éter-amina sozinha.

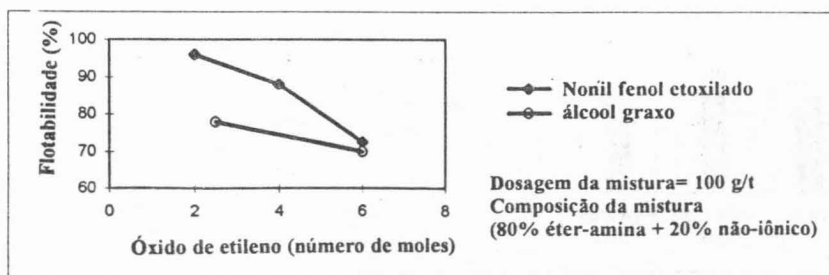


Figura 3. Influência do nível de etoxilação do coletor não-iônico no desempenho das misturas compostas por éter-amina + coletores auxiliares não-iônicos.

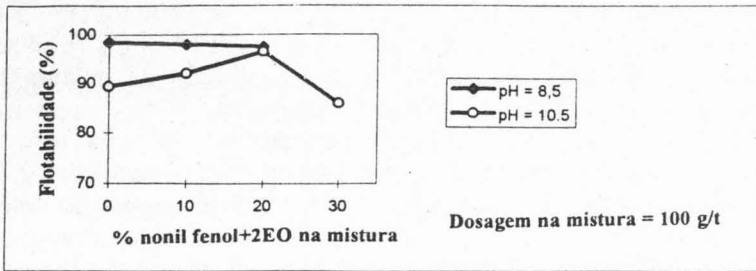


Figura 4. Flotabilidade do quartzo versus % do coletor auxiliar na mistura de reagentes.

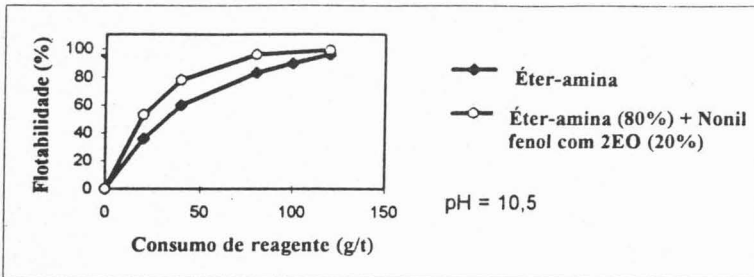


Figure 5. Flotabilidade de quartzo versus consumo de reagente.

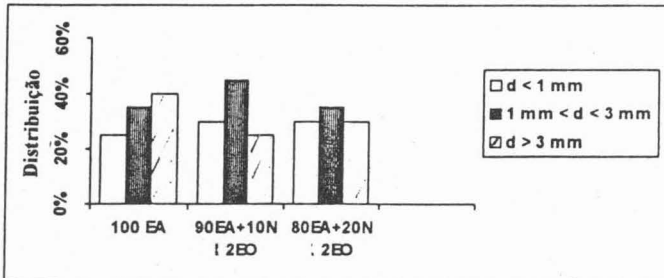


Figura 6. Distribuição de bolha para diferentes situações experimentais envolvendo pH, éter-amina e misturas de éter-amina + nonil fenol com 2 EO. Teste de Ross-Miles modificado.

D. Conclusão

Foi possível melhorar o desempenho na flotação de um reagente tradicional usado na flotação catiônica reversa de quartzo, pela utilização de nonil fenol etoxilado com 2 moles de óxido de etileno como coletor auxiliar não-iônico. O uso deste aditivo trouxe a possibilidade de se modular o comportamento da espuma mais facilmente e também minimizar o consumo de coletor.

4. CONCLUSÕES FINAIS

Reagentes que ajudem a indústria a resolver seus problemas específicos são especialidades químicas que demandam pesquisa, tanto para a adaptação de formulações básicas de modo a atender às necessidades de aplicações específicas (abordagem comparativa), quanto para encontrar novos produtos capazes de solucionar novos e velhos problemas (abordagem iterativa). A demanda por reagentes adequados que ajudem a indústria de mineração brasileira a resolver os seus problemas tem exigido pesquisa intensiva referente aos reagentes "tailor-made". Alguns resultados positivos tem-se mostrado encorajadores e tem levado à cooperação entre empresas mineradoras, fornecedores e universidades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.1980. Standard Test Method for Foaming Properties of Surface-active Agents; D1173-53/ Test Ross Miles/ Annual Book of ASTM Standards, pt.30, p.184-6.
- CHAVES, A. P. & LEAL FILHO, L.S.1995. The Use of the Chemicals to Improve Dewatering Concentrates. Symposium Entwässerung Feinstkorniger Feststoffe. Aachen.
- FUERSTENAU, M.C., MILLER, J.D. & KUHN, M.C. 1985 .The Chemistry of Flotation. SME, New York.p18.
- LEAL FILHO, L.S.1995. Flotação: Como Otimizar o Desempenho de Reagentes. Revista Brasil Mineral, no. 126. pp 28-36.
- LEAL FILHO, L.S. & RODRIGUES, G.A. 1992. O uso de tensoativos não-iônicos etoxilados na flotação catiônica reversa do quartzo. Anais do XV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. São Lourenço.50-64.

MISHRA, S.K. Anionic Collectors in Non-sulfide Mineral Flotation. In: Reagents in Mineral Technology. Edited by: Somasundaran, P. & Moudgil, B.M. Marcel Dekker, New York. 195-218 p.

PEREIRA, L.G.S., LEAL FILHO, L.S. & CHAVES, A.P. 1993. Estudo da Viabilidade Técnica na Redução do Teor de Umidade do Sinter Feed da Mineração Rio do Norte via Agentes Tensoativos. Trabalho de Formatura. Escola Politécnica da USP. São Paulo.

SANTOS JUNIOR, D. & LEAL FILHO, L.S. 1992. Pesquisa de Novos Coletores para a Flotação de Fluorita. Trabalho de Formatura. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 30.

SMITH, R.W. & SCOTT J. L. 1990. Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 7, 81-84.

TORTORELLI, J.A.S. & LEAL FILHO, L.S. Avaliação do Desempenho de Óleos Coletores da Comel Doro na Flotação Aniônica Direta do "Minério Friável" da Fosfértil S.A. Relatório MI-608-011/93. 20p.

RESEARCH ON TAILOR-MADE REAGENTS: THE BRAZILIAN EXPERIENCE.

ABSTRACT

Increasing demands for suitable chemicals to help the Brazilian mining industry to solve its current problems have boosted the cooperation between mining companies, universities and suppliers. This paper presents a review of some recent research on tailor-made reagents, particularly those carried out at the University of São Paulo: ancillary non-ionic collectors for the reverse cationic flotation of quartz.