

DESEMPENHO DE COLETORES E ESPUMANTES NA FLOTAÇÃO DIRETA DE MINÉRIOS AURÍFEROS SULFETADOS

M. R. NASCIMENTO*, T. C. SANTANDREA e A. P. LEANDRO

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - Laboratório de Flotação
marceloquimica@gmail.com*

Artigo submetido em dezembro/2015 e aceito em fevereiro/2016

DOI: 10.15628/holos.2016.3663

RESUMO

As mineralizações auríferas na área do estudo (Princesa Isabel – PB) são do tipo veio de quartzo-ouro-sulfeto (*lode gold*) principalmente, porém neste garimpo e em outros próximos da região, os garimpeiros estão beneficiando as curimãs (rejeito) através de processos rudimentares. O ouro primário está disseminado nas rochas, onde também se encontram (secundariamente) os veios e filões de quartzos, na maioria das vezes mineralizados. O ouro encontrado nas micro-fraturas dos filões provavelmente está associado a processos de cisalhamento intensamente sulfetados por alterações hidrotermais que ocorreram na área. Neste trabalho são apresentados alguns resultados da flotação de um

minério aurífero sulfetado. Os melhores resultados de concentração de ouro foram obtidos com uma composição dos coletores etil xantato de potássio (C_2XK), na concentração de 30g/t, ditiocarbamato de sódio ($C_4H_6N_2S_4Na_2$) 20g/t, em $pH \approx 10$. Utilizou-se a flotação direta, em que minerais de interesse flotados e separados nas espumas são acompanhados de minerais de ganga, como demonstram os resultados experimentais. Nos ensaios de flotação com o efeito sinérgico dos coletores C_2XK e $Na(CH_3)_2NCS_2$ foram obtidos concentrados com teor de 169 ppm (enriquecimento de 38 vezes).

PALAVRAS-CHAVE: flotação direta, minérios auríferos, caracterização química.

PERFORMANCE OF COLLECTORS AND FROTHERS IN DIRECT SULPHIDE AURIFEROUS FLOTATION

ABSTRACT

The gold mineralization in the study area (Princesa Isabel – PB) is a gold-quartz-sulfide vein type (*lode gold*), but in this mine and others close to the region, the miners are submitting the *curimãs* (waste) through rudimentary process. The primary gold is disseminated in the rocks, where are also (secondarily) veins of quartz, most often mineralized. The gold found in the mini-fractures of the deposits probably is associated with intensive shear processes by hydrothermal alteration sulphide that occurred in the area. This work presents some results of the gold sulphide flotation. The best results of gold

concentration were obtained with a composition of ethyl xanthate (C_2XK), at a concentration of 30 g/t and sodium dithiocarbamate ($C_4H_6N_2S_4Na_2$) 20 g/t, at $pH \approx 10$. It was used to direct flotation, in which minerals of interest floated and separated in the foams are accompanied by waste minerals, as demonstrated by the experimental results. Flotation tests with the synergistic effect of the collectors C_2XK and $Na(CH_3)_2NCS_2$ were obtained a 169 ppm grade (38 times enrichment).

KEYWORDS: auriferous ore, direct flotation, chemical characterization.

1 INTRODUÇÃO

Os minérios auríferos podem ocorrer em diversos tipos de jazidas, mostrando-se associados a diferentes contextos mineralógicos em condições variáveis de granulometria e apresentando diferentes formas e graus de pureza. Esta diversidade de modos de ocorrência condiciona forçadamente o tipo de metodologia de tratamento a ser empregado. As características que mais influenciam no tratamento de minérios auríferos são a granulometria de ocorrência e a natureza dos minerais associados. A granulometria condiciona a intensidade da redução que se deve operar para alcançar o grau de liberação compatível com a eficácia dos processos de concentração e extração.

As ocorrências de ouro primário são de dois tipos. O mais importante representa-se por veios de quartzo aurífero, nos quais a característica mais notável é a escassez ou ausência de alteração hidrotermal nas encaixantes. O outro tipo são ocorrências menores de ouro em zonas de cisalhamento intensamente sulfetadas por alteração hidrotermal, sobre as quais inexistem garimpagem.

Experiências mostram que a combinação de dois coletores, um mais forte e um mais fraco, resulta com frequência em flotação mais eficiente, em comparação com os resultados obtidos com o uso dos mesmos coletores separadamente. Em relação ao ouro metálico, Glembotskii, 1972, considerou que o ouro metálico é mais difícil de ser flotado do que os sulfetos, devido à densidade maior e ao menor número de partículas na polpa; requer coletores fortes e maior consumo de reagentes; maiores tempos de condicionamento e flotação se a superfície apresentar-se recoberta com óxidos; ouro nativo com maior proporção de metais que se oxidam com mais facilidade, como o cobre, tem sua flotabilidade reduzida; a obtenção de espumas estáveis é mais difícil na ausência de sulfetos; a combinação de coletores em proporção definidas usualmente possibilita melhores resultados na flotação de ouro e prata nativos que os obtidos com o uso de cada um individualmente. A eficiência do método de flotação depende de uma ótima interação (sinergia) de todos os componentes do processo, principalmente do coletor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A exaustão de reservas de alto teor de ouro e de fácil processamento aliada à descoberta de reservas de teor mais baixo e associações mineralógicas complexas, motivaram o desenvolvimento e /ou aperfeiçoamento de processos de concentração. O processamento de minérios complexos está ligado, entre outros fatores, à mineralogia, à associação e /ou à disseminação do ouro nos minerais presentes no minério, em particular os sulfetos.

A flotação é uma importante técnica de concentração de minérios (ARAÚJO *et al.*, 1995). É geralmente empregada quando: a) o ouro ocorre incluso ou associado aos sulfetos; b) a maior parte do ouro distribui-se em tamanhos considerados finos para uma concentração gravítica eficiente e c) é recomendável do ponto de vista econômico, concentrar o ouro por flotação previamente à cianetação (MONTE, 1998).

A flotação coletiva de sulfetos é realizada, em larga escala, principalmente se for requerido um tratamento posterior, como oxidação sob pressão ou ustulação. O uso de xantatos e

ditiocarbamatos 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).

3 METODOLOGIA

A amostra em estudo foi denominada Rocha Encaixante Nova (REN) devido à profundidade em que foi encontrada, sendo mais profunda, em relação ao Quartzo (formador da superfície local que, na maior área investigada, é recoberta por poucos centímetros de cobertura arenosa). O teor de ouro varia com a profundidade, quanto mais profundo, menor o teor de ouro. Dessa forma, foram coletados 100 kg dessa amostra de minério aurífero que, em seguida, foi encaminhada aos Laboratórios de Cominuição e de Concentração Mineral do IFPB - *campus* Campina Grande, para ser homogeneizada em pilhas alongadas e quarteada para posterior processo de peneiramento. Os ensaios de peneiramento foram realizados com 1,0 kg de amostra, utilizando as seguintes peneiras: 0,600; 0,500; 0,300; 0,177; 0,104 e 0,074mm, da série Tyler. Para a realização da análise granulométrica, além do conjunto de peneiras, também foram utilizados um agitador por vibração, uma balança com precisão de quatro casas decimais e uma pá de ferro. O processo de cominuição da REN passou-se apenas por moagem (moinho de disco de ferro) e classificação granulométrica (passante 0,074 mm).

Os experimentos de flotação foram realizados no Laboratório de Flotação do IFPB - *campus* Campina Grande, em célula de bancada, marca CDC, utilizando-se uma cuba nominal de 3,0 L. A porcentagem de sólidos na polpa foi de 20%. Os coletores utilizados foram o etil xantato de potássio (ALDRICH) e o ditiocarbamato de sódio (DINÂMICA), enquanto que os espumantes testados foram o MDB 1302, MDB 1305 (ambos da AkzoNobel) e o MIBC (metil-isobutil-carbinol, ALDRICH). O tempo de condicionamento do coletor na polpa foi de 10 minutos, sendo que no último minuto o espumante foi adicionado. O condicionamento da polpa (em pH entre 10 e 11, com a adição de NaOH) foi monitorado, por pHmetro da marca HANNA. Os ensaios de flotação tiveram tempo de 5 minutos, velocidade de rotação do rotor de 1100 rpm e uma vazão de ar igual a 5L/min. A espuma resultante da flotação obtida para cada espumante foi coletada durante os 5 minutos do ensaio.

Em seguida, o concentrado e o rejeito foram filtrados a vácuo, secos em uma estufa a 105 °C, desaglomerados e pesados, utilizando uma balança analítica, com resolução de 0,0001g. Para cada condição experimental, esse procedimento foi repetido cinco vezes e as massas de concentrado e rejeito (frações flotadas e não-flotadas) foram então, sendo acumuladas, separadamente. Apenas a fração do rejeito foi encaminhada para a análise química, devido ao limite mínimo de massa para identificação do ouro, 300g. A Tabela 3 apresenta o sistema de reagentes e as condições utilizadas nos ensaios de flotação. A caracterização dos materiais (realizadas pela empresa SGS Geosol) é descrita nas técnicas a seguir:

- Fluorescência de raios X (FRX) - nesta análise a amostra foi preparada por prensagem do material sob pressão de 25 toneladas de força. A pastilha obtida foi analisada usando um espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh e 6 cristais analisadores.

- Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-Multielementar e Análise de Terras-Raras), as amostras são analisadas por um espectrômetro da marca ARL, modelo 35000. Na determinação de ouro, utiliza-se *Fire Assay*, as amostras são solubilizadas em água-régia e a leitura é feita em Espectrofotômetro de Absorção Atômica *Perkin Elmer Analyst 100*.

A Tabela 1 apresenta o sistema de reagentes, as condições utilizadas nos ensaios de flotação e os resultados das frações, em massa. Em todos os ensaios realizados as concentrações dos coletores Etil Xantato de Potássio (C₂XK) e Ditiocarbamato de sódio (C₄H₆N₂S₄Na₂) foram iguais a 30 e 20g/t, respectivamente.

Tabela 1. Reagentes e condições utilizadas nos ensaios de flotação da amostra REN

Condição	Espumante (g/t)	Produto	Massa (g)
C1	MDB 1302 100	Alimentação	3.000
		Concentrado	75
		Rejeito	2875
C2	MDB 1302 50	Alimentação	3.000
		Concentrado	45
		Rejeito	2936
C3	MDB 1305 100	Alimentação	3.000
		Concentrado	111
		Rejeito	2870
C4	MDB 1305 50	Alimentação	3.000
		Concentrado	50
		Rejeito	2950
C5	MIBC 160	Alimentação	3.000
		Concentrado	80
		Rejeito	2840
C6	MIBC 120	Alimentação	3.000
		Concentrado	70
		Rejeito	2930

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A classificação granulométrica da amostra global está apresentada na Figura 1. Na distribuição observa-se graficamente que $p_{50} = 0,265$ mm e $p_{80} = 0,485$ mm, o que significa que 50 e 80% das partículas são passantes nas peneiras de 48 e 32 mesh, respectivamente. Observa-se ainda que este minério possui 90% de partículas passantes em 0,600 mm e 11,9% passante em 0,074mm (200 mesh).

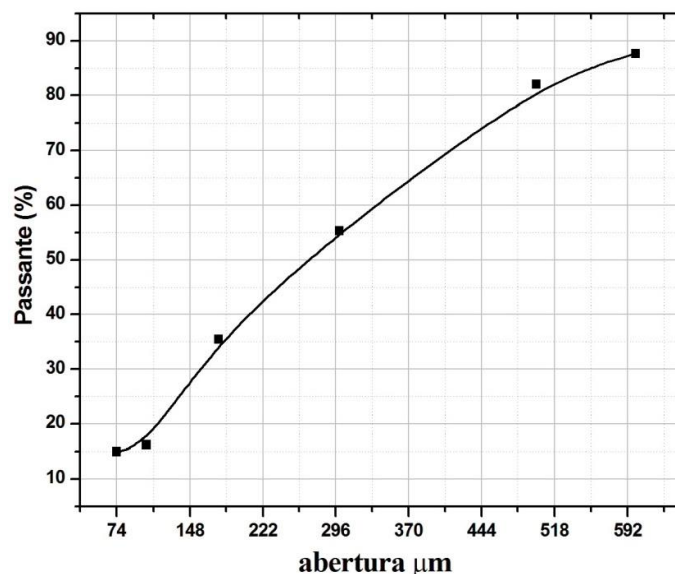


Figura 1. Distribuição granulométrica da amostra global do Minério Aurífero proveniente do município de Princesa Isabel – PB.

Os resultados obtidos da caracterização química da amostra de alimentação estão nas tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2. Porcentagem dos elementos químicos da amostra obtidos pela técnica de FRX.

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO	SO ₃	K ₂ O	MnO	As ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
4,55	66,81	17,42	2,41	3,08	1,33	0,56	0,27	0,23	0,19	0,20	0,10

* PF = 2,52%

Tabela 3. Teores dos metais constituintes da amostra, obtidos pelas técnicas Fire Assay – ICP (OES – MS)

Constituinte (ppm)											
Zn	Zr	V	Cu	Mo	Ni	Rb	Tl	Zn	Sr	Ba	Au
194	27	71	280	40	82	25	25	194	75	195	4,42

Tabela 4. Teores das terras-raras na amostra, obtidos pela técnica ICP – MS

Constituinte (ppm)								
Ce	Gd	Hf	La	Nd	Pr	Sm	U	Yb
18,0	1,45	1,32	9,50	7,90	2,21	1,10	1,10	0,90

De acordo com as análises mostradas anteriormente, pode-se inferir que os minérios de ouro da região de Princesa Isabel – PB são dominados por uma associação de pirita-arsenopirita e sulfetos. As associações mais comuns de arsenopirita e ouro ocorrem nas rachaduras e fraturas de rochas, ao longo dos limites entre a mesma e grãos de outros minerais. O ouro pode apresentar-se incluso aos grãos de arsenopirita ou combinado, como solução sólida, com a própria arsenopirita. Esses minérios podem ser refratários e requerer tratamento por ustulação, oxidação bacteriana ou moagem mais fina. O mecanismo de incorporação de partículas submicroscópicas de ouro em sulfetos ainda não está bem claro em minérios desse tipo. A literatura propõe que o ouro é incorporado como sulfeto por quimissorção, sobre superfícies deficientes em Fe e ricas em As, onde existe como uma solução sólida metaestável. SIMON *et al* (1999), concluiu que o ouro

está presente em arsenopirita como microinclusões de Au⁰ e Au¹⁺ na estrutura, com Au⁰ concentrando-se na pirita, a baixas temperaturas. CABRI *et al* (2000), afirmou que o ouro está presente na arsenopirita em duas formas: como micropartículas de Au⁰ ou ligadas covalentemente na forma de Au¹⁺. Esses minérios podem tornar-se mais reativos se houver um incremento nas taxas de velocidade de reação, ou seja, se a energia da rede cristalina puder ser reduzida. A ativação através da moagem mecânica, de trituração e/ou de vibração é uma técnica que tem o potencial de reduzir a energia reticular. Nesse caso, a redução da energia de ativação de reação é atribuída a microfissuras e defeitos da estrutura. As técnicas de caracterizações levam às conclusões de que as partículas submicroscópicas de ouro podem estar incorporadas na rede cristalina da pirita e arsenopirita e são progressivamente expulsas como inclusões e fraturas. O ouro submicroscópico (ou ouro invisível) pode influenciar na refratariedade desse minério. Pode-se afirmar que, em minérios refratários de ouro (caso estudado nesse trabalho) contendo arsenopirita e pirita, as finas partículas de ouro estão oclusas e disseminadas nos minerais de sulfeto. Como tal, é impossível liberar o ouro unicamente pela moagem mecânica. Os concentrados de flotação deste tipo de minério de ouro são normalmente pré-tratados por rotas pirometalúrgicas ou hidrometalúrgicas.

Os resultados obtidos da caracterização química dessas amostras, após ensaios de flotação (da fração não-flotada) está na Tabela 5.

Tabela 5. Caracterização Química após Ensaios de Flotação (não-flotado)

Amostra	Au (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	PF (%)	Sum (%)
RENNFC1	1,928	120	45	115	1,18	6,39	>90	1,42	N.A.
RENNFC2	1,919	116	39	139	1,21	6,32	88,54	1,51	98,71
RENNFC3	1,997	237	65	207	2,30	10,59	79,06	3,42	97,09
RENNFC4	1,821	162	53	137	1,65	8,93	84,26	2,47	98,45
RENNFC5	2,665	194	54	165	2,31	9,88	81,92	3,06	98,46
RENNFC6	3,477	199	55	169	2,25	9,62	82,06	3,03	98,23

* RENNFC = Rocha Encaixante Nova não-Flotada na Condição (1 – 6)

Após obterem-se os resultados calculou-se, então, a recuperação mássica, a massa de ouro na alimentação, a massa de ouro flotada, a recuperação metalúrgica e o teor de ouro flotado.

Pode-se observar que os resultados obtidos (Tabela 6) demonstram que, para todas as condições estudadas, a recuperação mássica é, praticamente, constante. Chama a atenção que os ensaios C5 e C6, nos quais se utilizou o espumante mais conhecido na literatura, não foi seletivo na concentração do ouro.

Tabela 6. Resultados obtidos através dos Cálculos da flotação

Condição	Recuperação Mássica (%)	Massa de Au Alimentação (g)	Massa de Au flotado (g)	Recuperação Metalúrgica no Flotado (%)	Teor de Au flotado (ppm)
C1	2,5	0,013266	0,007723	58,22	102,97
C2	1,5	0,013266	0,007632	57,53	169,60
C3	3,7	0,013266	0,007535	56,80	67,88
C4	1,6	0,013266	0,007894	59,50	157,88
C5	2,6	0,013266	0,005698	42,95	71,22
C6	2,3	0,013266	0,003079	23,21	43,98

Para fins exploratórios, ao final dos ensaios, todos os concentrados obtidos nas seis condições foram misturados, a fim de se obter um concentrado *blend*. Essa amostra foi devidamente homogeneizada, quarteada e enviada para análise química. Os resultados obtidos dessa caracterização estão na Tabela 7. Pode-se inferir como destaque a concentração de As_2O_3 , indicando a presença do ouro.

Tabela 7. Análise química (%) do concentrado *blend* obtido pela técnica de FRX.

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	PbO	SO_3	K_2O	MnO	As_2O_3	TiO_2	CaO	P_2O_5	ZnO
7,396	69,10	10,90	0,63	3,68	2,61	0,432	0,909	0,515	0,66	0,365	0,311

* PF = 2,49%

Os experimentos de flotação a seguir foram realizados na condição que forneceu os melhores resultados. Os testes foram aplicados a dois outros tipos de amostras: Rocha Encaixante (RE) e Quartzo (Q), que foram retiradas nos mesmos locais da primeira, sendo que a diferença entre elas é a profundidade e, conseqüentemente, as composições químicas são bem distintas. O veio de quartzo que se depositou nessa região pode ser encontrado na superfície do solo; é uma amostra que apresenta um teor de ouro bem mais alto, comparada às demais. A rocha encaixante, logo abaixo da superfície propicia a ocorrência de sítios com teores de ouro intermediários, enquanto que aos 50 m de profundidade, a Rocha Encaixante Nova (REN), utilizada nos primeiros experimentos, possui uma coloração avermelhada característica e detém as menores quantidades do metal.

Tabela 8. Teores dos metais constituintes da amostra, obtidos pelas técnicas de FRX e Fire Assay – ICP (OES – MS)

Tipo de amostra	Au (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	PF (%)	Sum (%)
Quartzo (Q)	64,330	155	100	1158	2,66	7,09	87,7	0,1	99,93
Rocha Encaixante (RE)	28,587	151	86	3052	11,2	10,4	68,5	3,5	100,8

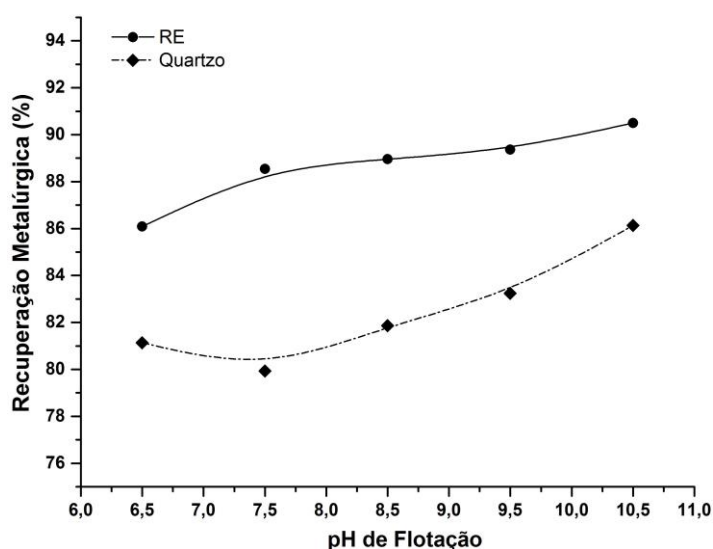


Figura 2. Recuperação Metalúrgica de ouro em função do pH de flotação.

A tabela 8 mostra a caracterização química da RE e do Quartzo. A essas amostras foram aplicadas uma condição “otimizada”, alcançada pelo teste C2 (Tabela 1). Nesses novos testes, a variável a ser investigada foi o pH do meio, nos seguintes valores: 6,5; 7,5; 8,5; 9,5 e 10,5. Os testes foram feitos em batelada com uma massa de minério igual a 425 g em uma polpa com 15% de sólidos, tempo de acondicionamento de 10 minutos, tempo de flotação de 5 min., etilxantato de potássio (30g/t) e ditiocarbamato de sódio (20g/t) como coletores e MDB 1302 como espumante, na concentração de 50g/t. Os resultados obtidos são mostrados nas Figura 2 e 3.

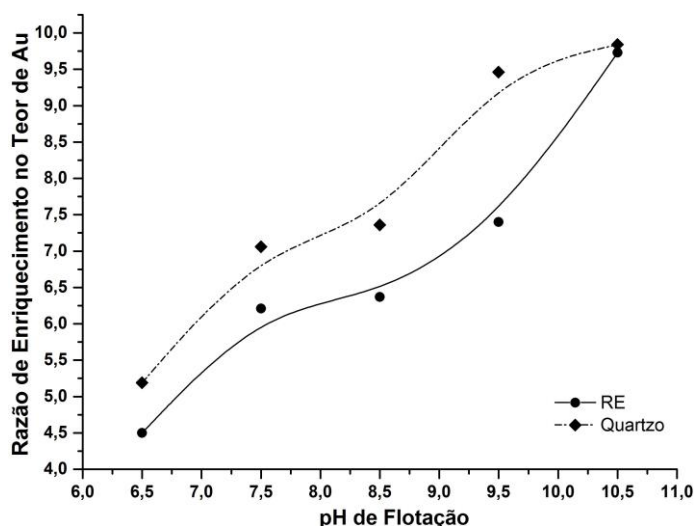


Figura 3. Razão de Enriquecimento no Teor de ouro em função do pH de flotação.

Conseguiu-se aumentar o teor de ouro em até 10 vezes, demonstrando que, para todas as três amostras estudadas, essas condições melhoram a recuperação de ouro, para esse tipo de minério, encontrado no Sertão Paraibano.

5 . CONCLUSÕES

Este trabalho, que faz parte de uma pesquisa mais ampla, teve como objetivo a avaliação do desempenho dos tio-coletores, ditiocarbamato de sódio ($C_4H_6N_2S_4Na_2$), 20g/t e etil xantato de potássio (C_2XK), 30g/t, na flotação de amostras de minérios auríferos sulfetados da região do município paraibano de Princesa Isabel, tentando maximizar a recuperação do metal.

Os melhores resultados de concentração de ouro desse trabalho, utilizando dois coletores (efeito sinérgico) foram obtidos utilizando-se o espumante MDB 1302, na dosagem de 50g/t e em pH = 10,5. O aumento da concentração do agente tensoativos tem um efeito negativo na flotação. De fato, quando a recuperação da flotação dos sulfetos aumenta, uma maior proporção de ouro é recuperado. Constatou-se, também, que o MIBIC é um espumante menos eficiente para a amostra em estudo. Pode-se observar que o incremento no teor de ouro para amostras mais concentradas (casos do quartzo, Q e da rocha encaixante, RE) foi menor quando comparado à rocha encaixante nova, REN. Esse resultado demonstra que o processo de flotação, nas condições adotadas, é adequado a minérios de mais baixos teores.

6 . AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (550261/2010-9), pelo apoio financeiro, e a AkzoNobel pela participação neste estudo, com a doação dos agentes tensoativos.

7 REFERÊNCIAS

1. ARAÚJO, A.C., PERES, A.E.C., "Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case", *Série Tecnologia Mineral*, CETEM/CNPq, v.70, p.1-38, 1995.
2. CABRI, L.J., NEWVILLE, M., GORDON, R.A., CROZIER, E.D., SUTTON, S.R., MCMAHON, G., De-TONG JIANG., "Chemical speciation of gold in arsenopyrite". *The Canadian Mineralogist*; v.38, p. 1265-1281, 2000.
3. GLEMBOTSKI, V. A.; KLASSEN, V. I.; PLASKIN, I. N., "Flotation", New York, Primary Sources, 633 p, 1972.
4. LINS, F.F., Concentração Gravítica. In: Tratamento de Minérios. DA LUZ, A.; ALMEIDA, S.L. e POSSA, M.V. (eds.). 676p. 2ª edição, 1998.
5. MONTE, M.B.M., "Propriedades de Superfície do Ouro e da Pirita e sua Separação por Flotação" Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.
6. SIMON, G., HUANG, H., PENNER-HAHN, J.E., KESLER, S.E., KAO, L.-S. "Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite". *American Mineralogist*; v.84, p. 1071-1079, 1999.