

Mineração

Eletrólquímica de flotação de minerais de sulfetos de chumbo e zinco

(Electrochemistry of lead and zinc sulfide mineral flotation)

Resumo

Esse trabalho foi realizado com amostras provenientes da mina de Morro Agudo, visando a verificar a influência do potencial Eh na flotação de chumbo e zinco. As amostras foram provenientes da britagem primária. Durante o processo de flotação, o potencial redox foi monitorado, continuamente, usando um eletrodo de platina. Nesse estudo, foram avaliados os efeitos da adição de sulfeto de sódio e sulfito de sódio na recuperação de galena e esfalerita na presença e na ausência de nitrogênio, como gás de flotação. Uma análise estatística dos resultados de recuperação foi feita através do *software* MINITAB. A interação do sulfeto de sódio com o gás nitrogênio diminui a recuperação de chumbo no concentrado e o gás nitrogênio, isoladamente, aumentou a recuperação de zinco no concentrado, para uma flotação composta por dois circuitos em série, recuperação da galena, seguida da esfalerita.

Palavras-chave: Flotação, minério sulfetado, potencial redox.

Abstract

The work was done with samples from the "Morro Agudo" mine and aimed to verify the influence of the pulp Eh potential on lead and zinc flotation. The samples were from the primary crushing. During the flotation process, the potential was continuously monitored by a platinum electrode. The effects of sodium sulfite and sodium sulfide on galena and sphalerite recovery in the presence and absence of nitrogen, as gas flotation, were evaluated. The software MINITAB was used for the statistical analysis of the recovery results. The interaction between sodium sulfide and nitrogen decreased the lead recovery and the nitrogen by itself increased the zinc recovery.

Keywords: Flotation, sulfide ores, redox potential.

Júnia Soares Alexandrino

*Professora Substituta do
Departamento de Engenharia
de Minas da UFOP
Mestre em Engenharia Mineral
E-mail: juniaalexandrino@yahoo.com.br*

Geriane Macedo Rocha

*Aluna do Curso de Engenharia de
Minas da UFOP, Pesquisa na área de
Tratamento de Minérios
E-mail: geriane_ufop@hotmail.com*

Mário Cabello Russo

*Mestre em Engenharia Mineral,
Professor IFMG
E-mail: cabello89@yahoo.com*

Antônio Eduardo Clark Peres

*Prof.Dr. do Departamento de
Engenharia Metalúrgica da UFMG
E-mail: aecperes@demet.ufmg.br*

Carlos Alberto Pereira

*Professor do Departamento de
Engenharia de Minas da UFOP
E-mail: pereira@demin.ufop.br*

1. Introdução

O estudo das propriedades de superfície tem um papel importante na determinação da flotabilidade e na eficiência de separação dos minerais. A química de superfície de sulfetos é muito complexa, se comparada à dos metais e dos óxidos.

Um exemplo disso é o meio de moagem, onde acontece a interação galvânica entre os próprios minerais sulfetados e entre esses minerais e o meio moedor. Isso resulta numa corrente galvânica, que provoca reações eletroquímicas na superfície dos minerais, gerada pela diferença entre os potenciais de repouso (Gonçalves, 2003).

Ralston (1991) enfatizou a necessidade de aplicação dos diagramas de Eh versus pH, para se avaliar a interação das diversas espécies formadas na superfície com os reagentes de flotação. O autor discutiu o efeito do Eh da polpa na recuperação de minerais de sulfeto, utilizando-se de dados termodinâmicos para a identificação das possíveis espécies formadas na superfície do mineral. O potencial (Eh) é um parâmetro importante a ser considerado, pois pode relatar a natureza das espécies presentes na superfície. O processamento mineral envolvendo sulfetos é, geralmente, dominado por reações de oxidação, redução e de adsorção. O controle e a manipulação do potencial (Eh) possibilitam a otimização dos processos de flotação, com maiores seletividades. O potencial da polpa, que pode ser expresso tendo como referência o eletrodo-padrão de hidrogênio, governa as reações de oxidação e de redução e, conseqüentemente, os mecanismos de adsorção na interface sólido-líquido.

A seletividade de flotação pode ser controlada através da manipulação do potencial da polpa. Essa manipulação é possível desde que estejam bem estabelecidas as interações entre os minerais e o meio de flotação. As interações ocorrem por mecanismos de transferências de cargas e de reações correspondentes a cada potencial eletroquímico. Esse potencial pode ser variado por métodos químicos ou por forças externas. Rao et al. (1992) mostraram que existem métodos químicos que controlam o potencial da polpa através da atividade de oxigênio, ou pela adição de agentes oxidantes. Esses métodos permitem obter potenciais mais anódicos. Já a adição de um agente redutor permite obter potenciais mais catódicos. A atividade do oxigênio

na polpa pode ser variada pelo oxigênio contido no gás de flotação. O uso do gás nitrogênio diminui a atividade do oxigênio minimizando os efeitos da oxidação sobre os minerais de sulfeto.

Urbano et al. (2007) realizaram estudos sobre interações galvânicas entre galena e esfalerita. Eles concluíram que galena no concentrado de zinco se encontra na sua forma menos oxidada devido à presença de sulfetos minerais de Zn e Cd. Esses minerais causam um efeito galvânico, o qual favorece a oxidação da esfalerita e de outros minerais presentes antes da oxidação da galena. A galena foi oxidada em potenciais mais positivos quando estava associada à esfalerita, o que indica que a associação entre minerais nos concentrados reduz a reatividade da galena.

As investigações eletroquímicas de Woods (2003) da interação de tiocoletores com minerais de sulfeto demonstraram que os três processos anódicos - quimissorção, reação para formar o composto metal coletor e a formação de um ditioato - desempenham um papel na criação da superfície hidrofóbica. Richardson e Walker (1985) mostraram a dependência da flotabilidade de um número de minerais de sulfeto na presença de xantato com o potencial de oxidação, partindo de condições de Eh redutoras a oxidantes. O potencial eletroquímico pode ser modificado com um potenciostato ou quimicamente.

A alteração do Eh da fase líquida da polpa de flotação permite que sejam reguladas a probabilidade e a taxa em que ocorrem reações de oxidação, redução e interação da superfície mineral com íons e compostos moleculares da solução. Por esse caminho, pode ser assegurada a formação da camada adsorvida do coletor, com sua composição necessária, estabilizando o processo e diminuindo o consumo de reagentes (Abramov & Önal, 2007).

He et al. (2006) atribuíram o aumento na recuperação de minerais de sulfeto à adsorção de xantato na superfície mineral, enquanto que a diminuição na recuperação se deve a um aumento da oxidação

mineral. Essa oxidação gera maior porcentagem de espécies hidrofílicas, como hidróxido férrico e sulfato, formados em condições de altos potenciais Eh.

O objetivo desse trabalho foi monitorar o potencial eletroquímico (Eh) na polpa de flotação de minério de sulfetos de chumbo e zinco, buscando entender a interferência dos reagentes sulfeto de sódio e sulfito de sódio e do nitrogênio como gás de flotação.

2. Materiais e métodos

A amostra de minério de sulfetos de chumbo e zinco, proveniente da Mina Subterrânea de Morro Agudo da Votorantim Metais, foi coletada após a britagem primária. Ao chegar ao laboratório, foi novamente britada, homogeneizada, e armazenada em ambiente inerte com nitrogênio.

As amostras do minério utilizadas para os ensaios de flotação apresentaram teores de Zn 3,34%, Pb 2,30% e Fe 3,25%, sendo a esfalerita, a galena e a pirita as fases minerais de sulfetos e a dolomita, o principal mineral de ganga.

A moagem foi realizada em moinho de bolas, previamente limpo com quartzo, buscando-se evitar a oxidação e contaminação do meio. Foram moídos 1200 g de minério até obter uma granulometria com $d_{80} < 44 \mu\text{m}$. Essa amostra era, então, imediatamente levada à célula de flotação.

A máquina utilizada nos ensaios de flotação foi uma célula de laboratório CDC, modelo GFB-1000 EEPN, com uma cuba de volume 3.500 mL. O percentual de sólidos da polpa na alimentação, flotação de galena, foi de 35%. O percentual de sólidos na flotação de esfalerita foi aquele resultante da adição de água para completar o nível da cuba.

2.1 Planejamento fatorial de experimentos

As variáveis e os níveis selecionados para o planejamento fatorial dos ex-

perimentos, baseados em ensaios preliminares, são mostrados na Tabela 1. Considerando três variáveis e a duplicata dos experimentos, foram gerados 16 ensaios.

O planejamento dos experimentos está apresentado na Tabela 2. A ordem de execução foi aleatória, através de sorteio.

Foram realizados ensaios de flotação em bancada com monitoramento do potencial Eh, durante todo o circuito de flotação do minério sulfetado de chumbo e zinco. As medidas do potencial foram feitas com eletrodo de platina.

O processo de flotação é composto por dois circuitos em série, flotação da galena seguida da esfalerita.

Os ensaios de flotação em bancada foram feitos de acordo com os seguintes passos:

- i) Condicionar a polpa por 1 min.
- ii) Iniciar o monitoramento do potencial Eh, do oxigênio dissolvido e do pH.
- iii) Coletar uma alíquota de 50 mL.
- iv) Modular o pH em 9,8 com cal (100%).
- v) Adicionar 20 g/t de coletor isopropil xantato de potássio (1% p/v) e espumante metil amil álcool (10g/L), condicionando-os por 1 min.
- vi) Abrir a válvula de gás e remover a espuma formada por 5 min.
- vii) Fechar a válvula de gás e adicionar, novamente, 20 g/t de coletor isopropil xantato de potássio.
- viii) Abrir a válvula de gás e remover a espuma formada por mais 5 min.
- ix) Coletar uma alíquota de 50 mL da polpa.
- x) Com a polpa do rejeito da galena, iniciar a flotação da esfalerita.
- xi) Proceder a segunda etapa da flotação, tendo o material afundado como alimentação e adicionando-se, na mesma célula, uma quantidade de água até completar o volume da cuba;
- xii) Adicionar 200 g/t do ativador sulfato de cobre (10% p/v) e condicionar por 5 min.

Tabela 1 - Variáveis e seus níveis.

Variáveis	Níveis	
	-	+
a-sulfeto de sódio (g/t)	0	50
b- gás nitrogênio (8NL/min)*	sem	com
c- sulfito de sódio (g/t)	0	400

* normal litro/ minuto.

Tabela 2 - Desenvolvimento do planejamento fatorial.

Variáveis	a	b	C	RPb*	RZn**
t	-	-	-	89,40	80,16
a	+	-	-	90,79	80,26
b	-	+	-	84,93	84,93
ab	+	+	-	84,24	82,89
c	-	-	+	86,42	81,75
ac	+	-	+	87,23	80,92
bc	-	+	+	86,00	81,56
abc	+	+	+	90,48	82,47

* Recuperação de chumbo ** Recuperação de zinco

- xiii) Adicionar 50 g/t de coletor amil xantato (1% p/v) e o espumante metil amil álcool (10 g/L), condicionando-os por 1 min.
- xiv) Abrir a válvula de gás e remover a espuma formada por 5 min.
- xv) Fechar a válvula de gás e adicionar, novamente, 20g/t do coletor amil xantato de potássio.
- xvi) Abrir a válvula de gás e remover a espuma formada por mais 5 min.

A velocidade angular foi mantida constante em 1500 rpm por todo o processo.

As adições dos reagentes sulfeto de sódio e sulfito de sódio foram, respectivamente, de acordo com os seguintes passos:

- i) Antes da adição do coletor no circuito de chumbo, adicionar 50g/t de

sulfeto de sódio (5% p/v) e condicioná-lo por 5 min.

- ii) Adicionar 400 g/t (5% p/v) de sulfito de sódio no moinho.

Os mesmos procedimentos foram realizados quando o gás de flotação era o nitrogênio.

3. Resultados e discussão

A variação da recuperação do concentrado de Pb, em função de cada variável, e os seus principais efeitos são vistos na Figura 1. Observa-se que:

- i) A adição de sulfeto de sódio leva a um aumento na recuperação. Sabe-se que o sulfeto de sódio é usado como depressor da galena, porém Toka e Atalay (1996) observaram que,

em seus experimentos, uma dosagem de sulfeto de sódio de 64 g/t representou condição adequada para estabilizar o potencial da polpa, propiciando uma melhor recuperação de galena. Essa ação é função da área de superfície específica do mineral em m²/g.

- ii) O uso do gás nitrogênio, isoladamente, provoca uma redução na variável resposta.
- iii) O sulfeto de sódio quase não produziu variação, tendendo a melhorar muito pouco a recuperação do concentrado de chumbo.

É importante, também, analisar a variação nas recuperações do concentrado de chumbo em função da interação das variáveis duas a duas, como pode ser visto na Figura 2. Observa-se:

- i) Uma redução da recuperação com uso do gás nitrogênio em comparação com a flotação usando ar, independentemente da presença ou ausência de sulfeto de sódio.
- ii) Uma redução da recuperação quando o sulfeto de sódio está em seu nível máximo e o sulfeto de sódio em seu nível mínimo, enquanto que, quando ambos estão nos seus níveis máximos, ocorre um aumento da recuperação.
- iii) Um aumento da recuperação, quando se tem sulfeto de sódio e nitrogênio em seus níveis máximos, enquanto que, em nível máximo de sulfeto de sódio e ausência de nitrogênio, ocorre uma redução da recuperação.

A variação do resultado, referente à recuperação do concentrado de zinco, em relação a cada uma das variáveis isoladamente, é mostrada na Figura 3, que apresenta o gráfico dos efeitos principais.

- i) O acréscimo de sulfeto de sódio provoca uma redução na resposta final, sendo melhor em seu nível mais baixo.
- ii) O uso do gás nitrogênio provoca um notável acréscimo na variável resposta, o que pode ser observado pela

atividade da reta correspondente, quando se passa de um nível mínimo para o máximo.

- iii) A adição de sulfeto de sódio, assim como no caso do sulfeto de sódio, levou a uma redução na resposta final.

A Figura 4 apresenta a variação nas respostas de recuperação do concentrado de zinco em função da interação das variáveis duas a duas. Observa-se que:

- i) Na interação entre as variáveis sulfeto de sódio e nitrogênio, este melhora a recuperação do concentrado

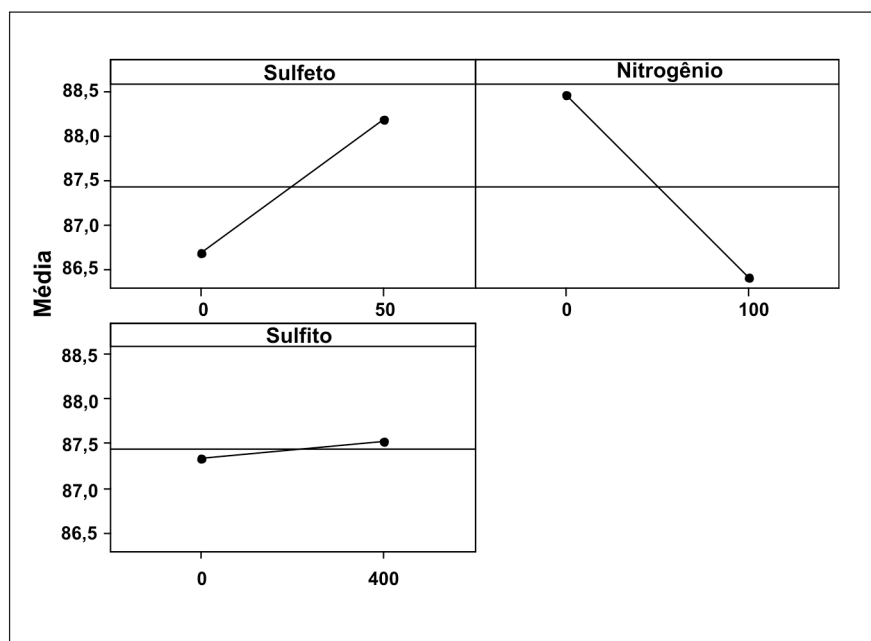


Figura 1 - Gráfico da variação dos efeitos principais (recuperação Pb).

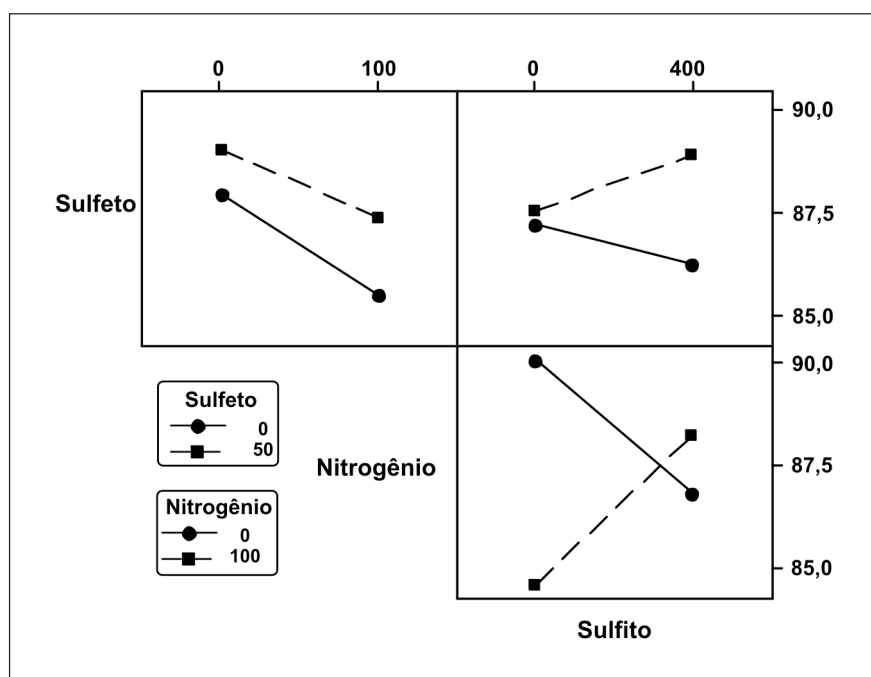


Figura 2 - Interação dos efeitos principais dois a dois (recuperação Pb).

de zinco, independentemente da presença ou não de sulfeto.

- ii) A interação do sulfeto de sódio em seu nível mínimo, com o sulfeto de sódio no nível máximo, leva a um aumento da recuperação do concentrado de zinco.
- iii) Uma redução da recuperação, quando se tem sulfeto de sódio e nitrogênio em seus níveis máximos, enquanto que, em nível máximo de sulfeto de sódio e ausência de nitrogênio, ocorre um aumento da recuperação.

3.1 Monitoramento do Potencial Eh

O monitoramento contínuo do potencial eletroquímico durante o processo de flotação permitiu analisar a variação desse potencial diante de diferentes condições de polpa. Essas diferenças foram ocasionadas pela adição de reagentes e mudança no gás de flotação. As Figuras 5 e 6 apresentam as variações desses potenciais.

O uso de sulfeto de sódio isoladamente, nos ensaios de flotação, não variou, significativamente, os valores de potenciais Eh. Isso pode explicar a pequena variação que ocorreu nos resultados de recuperação dos concentrados de chumbo e zinco analisados na sessão anterior.

A interação entre sulfeto de sódio e nitrogênio levou a valores de potenciais mais negativos na polpa, porém essa variação foi maior no circuito do chumbo, no qual houve um aumento da recuperação. A adição de sulfeto de sódio, isoladamente, levou a valores de potenciais eletroquímicos praticamente constantes nos circuitos de chumbo e zinco. Bulatovic e Solter (1991) afirmaram que tanto os valores de pH quanto de Eh são modificados após a adição de sulfeto de sódio na polpa, melhorando os resultados de flotação em ambos os circuitos. Porém, com a adição de 50g/t de sulfeto de sódio, o potencial Eh não apresentou uma redução significativa e apenas melhorou a recuperação do concentrado de chumbo.

Uma análise do efeito da interação entre as variáveis sulfeto de sódio e nitrogênio mostra que essa condição leva a potenciais Eh mais negativos somente no circuito do chumbo. Nesse caso, os resultados de recuperação do concentrado de chumbo foram negativos.

Os valores medidos de oxigênio dissolvido foram em torno de 6,5 mg/L na polpa de flotação, variando para em torno de 0,5 mg/L, quando o gás de flotação usado nos ensaios foi o nitrogênio.

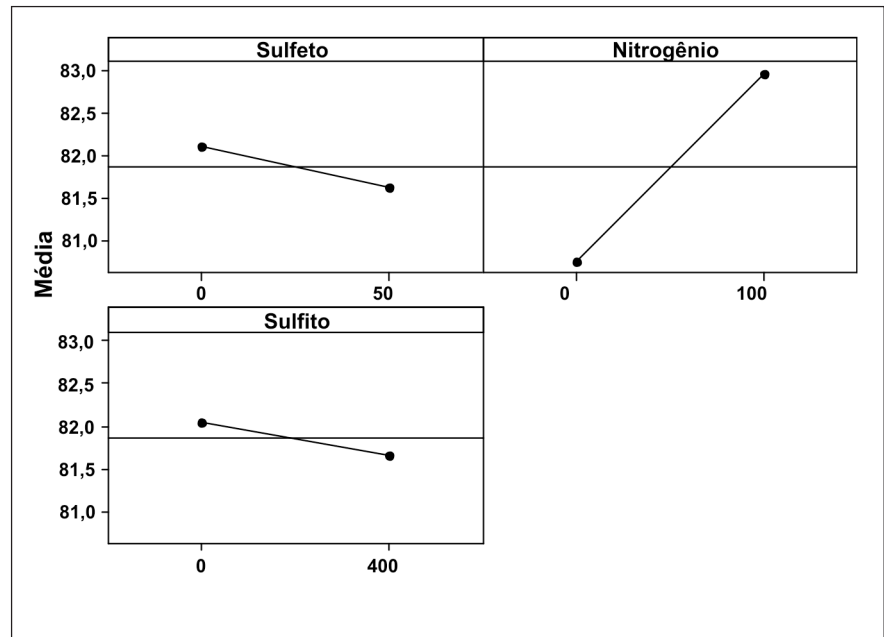


Figura 3 - Gráfico da variação dos efeitos principais (recuperação Zn).

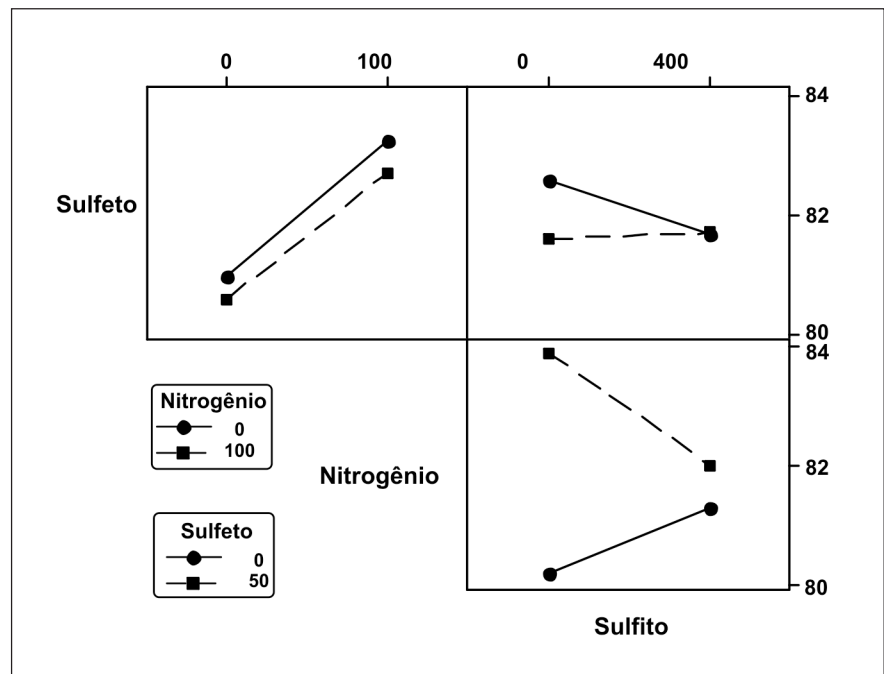


Figura 4 - Interação dos efeitos principais dois a dois (recuperação Zn).

4. Conclusões

O reagente sulfeto de sódio não altera, significativamente, tanto os valores de potencial Eh, quanto os resultados de recuperação dos concentrados de chumbo e zinco.

A interação entre o sulfeto de sódio e o nitrogênio leva a valores de potenciais eletroquímicos mais negativos no circuito do chumbo, aumentando a recuperação.

O sulfeto de sódio (50 g/t), isoladamente, mantém os valores de potenciais eletroquímicos praticamente constantes e aumenta a recuperação do concentrado de chumbo. Porém a interação com a presença do nitrogênio leva a valores de potenciais mais negativos no circuito do chumbo e diminui a recuperação do concentrado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig e ao CNPQ, pelas concessões de bolsas de estudos, e à Votorantim Metais Zinco unidade de Morro Agudo, pelas amostras e análises químicas.

6. Referências Bibliográficas

ABRAMOV, A.A., ONAL, G. Optimization and intensification of the flotation process. In: BALKAN MINERAL PROCESSING CONGRESS, 12, Delphi, Greece, 10 a 14 de june 2007. *Proceedings...* p. 297-302.

BULATOVIC, S., SOLTER, R.S. Process development of the refractory massive sulphide copper ores. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE COPPER, 91, Ottawa. *Proceedings...* Ottawa: Pergamon, 1991. v.2, Mineral processing and process control, p. 117-131.

GONÇALVES, K.L.C. *Efeito da oxidação superficial na flotação do minério de cobre e ouro do Salobo*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003. 136p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

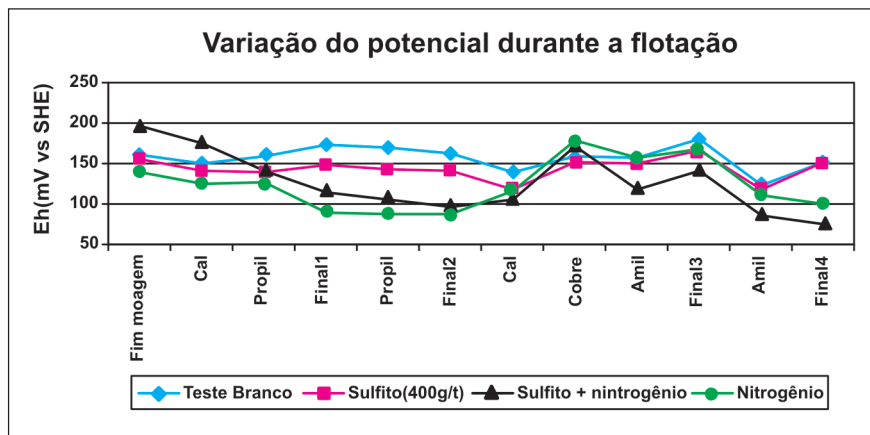


Figura 5 - Comportamento do potencial, durante o processo de flotação. Final 1 e Final 2 = concentrados de chumbo. Final 3 e Final 4 = concentrados de zinco.

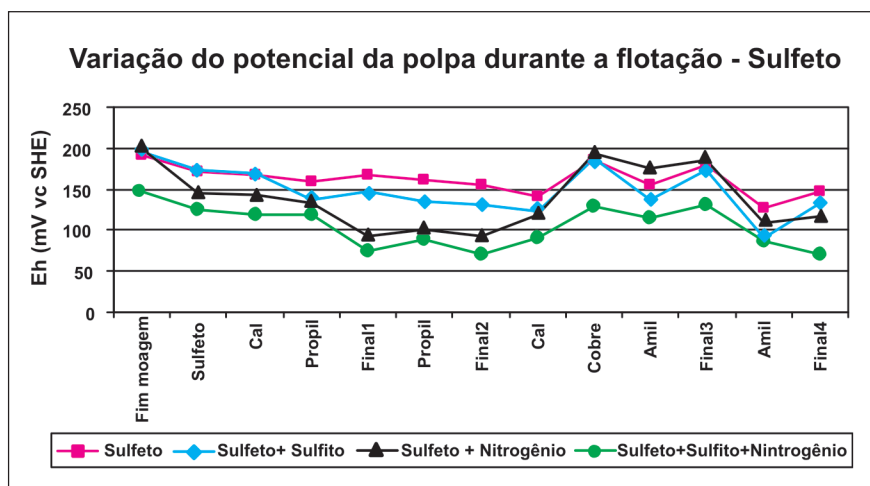


Figura 6 - Comportamento do potencial, durante a flotação com adição de sulfeto. Final 1 e Final 2 = concentrados de chumbo. Final 3 e Final 4 = concentrados de zinco.

HE, S., SKINNER, W., FORNASIERO, D. Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, v. 80, p. 169-176, 2006.

RALSTON, J. Eh and its consequences in sulphide mineral flotation. *Minerals Engineering*, v. 4, n. 7-11, p.859-878, 1991.

RAO, M.K.Y., NATARAJAN, K.A., SOMASUNDARAN, P. Effect of biotreatment with thiobacillus ferrooxidans on the flotability of sphalerite and galena. *Miner. Metall. Process*, v. 9, p. 95-100, 1992.

RICHARDSON, P.E., WALKER, G.W. The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical flotation cell. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 15. Cannes, GEDIM, Sat-Etienne, 1985. v.2, p.198-210.

TOKA, B., ATALAY, U. Flotation behavior of galena and pyrite. In: CHANGING SCOPES IN MINERAL PROCESSING, INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING SYMPOSIUM, 6, Kus, adasi - Turkey, Sep. 1996. 716p. *Proceedings...* Rotterdam: AA Balkema, 1996. p. 229-235.

URBANO, G., MELÉNDEZ, A.M., REYS, V.E., VELOZ, M.A., GONZÁLEZ, I. Galvanic interactions between galena- sphalerite and their reactivity. *International Journal of Mineral Processing*, v. 82, p. 148-155, 2007.

WOODS, R. Electrochemical potential controlling flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 72, p. 151-162, 2003.

Artigo recebido em 13/02/2009 e aprovado em 04/09/2009.