



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral –
PPGEM

EFEITO DO Eh NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO SULFETADO DE CHUMBO -
ZINCO

Autora: Júnia Soares Alexandrino

Orientador: Carlos Alberto Pereira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do DEMIN da Escola de Minas da UFOP, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral, área de concentração Tratamento de minérios.

Ouro Preto
Escola de Minas, UFOP
Fevereiro / 2009

A382e Alexandrino, Júnia Soares.
 Efeito do Eh na flotação de minério sulfetado de chumbo e zinco [manuscrito] /
 Júnia Soares Alexandrino – 2009.

xi, 81f.: il. color; grafs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Pereira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.
Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-graduação em
Engenharia Mineral.

Área de concentração: Tratamento de minérios.

1. Flotação - Teses. 2. Sulfetos - Teses. 3. Chumbo - Teses. 4. Zinco - Teses.
I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 622.72

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

À minha amada mãe, Maria Goretti,
ao meu querido pai, Rubens Aniceto (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, força e por me permitir terminar este trabalho;

À minha mãe pelas orações e por me entender sempre;

À Leandra Alexandrino e Rômulo Alexandrino pelo carinho que me dedicam;

Aos meus familiares por todo apoio;

Ao professor Carlos Alberto Pereira pela orientação, amizade, paciência e grande incentivo;

Aos professores José Aurélio Medeiros da Luz, Rosa Malena Fernandes Lima e Cláudia Guedes por grandes ensinamentos e amizade;

À Geriane Macedo Rocha, Diogo Prata Bussular e Julio de Oliveira Gigli, pelo apoio nos experimentos, amizade e comprometimento;

Aos técnicos do laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN pela disponibilidade;

Ao Departamento de Engenharia de Minas da UFOP, pela estrutura e equipamentos;

A Fapemig, pela bolsa, que muito me ajudou;

Ao Francisco Aparecido Pereira pelo apoio;

À Votorantim Metais, unidade Morro Agudo, pelas amostras, análises dos resultados e grande ajuda;

À República Ovelha Negra por sempre estar ao meu lado;

À família Pereira por me acolher, em especial D.Ilda;

À Graciela Cecília Ramos pelos ensinamentos;

Ao Mário Cabello Russo pelo apoio;

Ao Antônio Eduardo Clark Peres pelas orientações técnicas;

Aos amigos do PPGEM pelo clima de companheirismo e ajuda.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	03
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1 - Potencial eletroquímico.....	04
3.2 – Eh na flotação de sulfetados.....	07
3.3 – Propriedades químicas.....	21
3.4 - Potencial Eletroquímico x Moagem.....	23
3.5 - Reagentes de flotação.....	26
3.6 - Influência do sulfeto de sódio.....	29
3.7 - Potencial Zeta.....	35
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA.....	43
4.1 – Planejamento fatorial de experimentos.....	43
4.2 – Amostras.....	44
4.3 – Preparação da amostra.....	44
4.4 – Ensaio de moagem.....	45
4.5- Ensaio de Flotação.....	46
4.6 – Adição de reagentes.....	48
4.7 – Ensaio de determinação de potencial zeta.....	49
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 – Análise granulométrica.....	51

5.2 – Análise dos resultados.....	52
5.3 - Monitoramento do potencial Eh.....	63
5.4 – Potencial Zeta.....	66
5.4.1 - Presença do KCl como eletrólito.....	66
5.4.2 - Interferência de Reagentes.....	68
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	74
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Efeitos de reguladores de pH no potencial de repouso da calcopirita (Deventer, 1998).....	10
Figura 3.2	Efeitos de reguladores de pH no potencial de repouso da galena (Deventer, 1998).....	11
Figura 3.3	Diagrama eletroquímico de fases para sistemas de galena- etil xantato-oxigênio (Woods, 1976).....	12
Figura 3.4	Diagrama Eletroquímico para galena. As linhas de equilíbrio correspondem a espécies dissolvidas em 10^{-4} M (Woods, 1976).....	14
Figura 3.5	Flotabilidade de minerais puros e misturas sob condições redutoras e oxidantes (Guy e Trahar, 1985).....	17
Figura 3.6	Efeito do pH e do Eh na flotação da polpa de minerais sulfetados de Pb-Zn-Fe (Woods, 2003).....	18
Figura 3.7	Curva da corrente-potencial para o eletrodo de galena em 0,1 M de solução de borato (Woods, 1976).....	20
Figura 3.8	Efeito do sulfato de cobre no teor e na recuperação de zinco (Hiçyilmaz, 1994).....	29
Figura 3.9	Efeito do sulfeto na recuperação da galena e da esfalerita (Toka e Atalay, 1996).....	30
Figura 3.10	Mudança de reagentes na flotação da galena em diferentes potenciais (Kocabag, 1994).....	31
Figura 3.11	Mudança da recuperação de galena em relação ao potencial, na presença do coletor (pH 9-9,5) para o mineral moído no grau de ágata (Kocabag, 1994).....	32
Figura 3.12	Efeito do sulfeto de sódio adicionado no circuito de chumbo com teores e recuperações de chumbo e zinco e suas correspondentes concentrações (Hiçyilmaz, 1994).....	34

Figura 3.13	Efeito do sulfeto de sódio adicionado no circuito de zinco nos teores e recuperações (Hiçyilmaz, 1994).....	34
Figura 3.14	Representação da dupla camada elétrica (Russo, 2007).....	36
Figura 3.15	Potencial Zeta de ZnS em função do pH na ausência e na presença de CuSO ₄ .5H ₂ O e KEX (Healy e Moignard, 1976).....	38
Figura 3.16	Curva eletrocinética do potencial zeta – pH para esfalerita na presença e ausência de 1,25x10 ⁻⁴ mol/l de hexil xantato (Fuerstenau et al., 1974).....	40
Figura 3.17	Potencial Zeta em função do pH e em ausência e presença de ZnSO ₄ .7H ₂ O e CuSO ₄ .5H ₂ O (Healy e Moignard, 1996).....	41
Figura 3.18	Potencial zeta da esfalerita em função do pH (Fornasiero e Ralston, 2006).....	42
Figura 5.1	Gráfico de Pareto (recuperação- Pb).....	54
Figura 5.2	Gráfico de probabilidade normal (recuperação-Pb).....	55
Figura 5.3	Gráfico da variação dos efeitos principais (recuperação-Pb).....	56
Figura 5.4	Interação dos efeitos principais dois a dois (recuperação-Pb).....	57
Figura 5.5	Interações de todos os efeitos principais (recuperação-Pb).....	58
Figura 5.6	Gráfico de Pareto (recuperação-Zn).....	59
Figura 5.7	Gráfico de probabilidade normal (recuperação- Zn).....	60
Figura 5.8	Gráfico da variação dos efeitos principais (recuperação- Zn).....	61
Figura 5.9	Interação dos efeitos principais dois a dois (recuperação-Zn).....	62
Figura 5.10	Interações de todos os efeitos principais (recuperação- Zn).....	63
Figura 5.11	Comportamento do potencial Eh, durante o processo de flotação.....	65
Figura 5.12	Comportamento do potencial Eh, durante a flotação com adição de sulfeto.....	65
Figura 5.13	Variação do Potencial zeta da esfalerita em função do pH na presença de KCl.....	67
Figura 5.14	Variação do potencial zeta da galena em função do pH na presença de KCl.....	68

Figura 5.15	Curvas de potencial zeta da ZnS na presença e na ausência de sulfato de cobre.....	69
Figura 5.16	Curvas de potencial zeta da ZnS, na presença e na ausência de amil xantato de potássio.....	70
Figura 5.17	Curvas de potencial zeta da ZnS na presença e na ausência de sulfito de Sódio.....	70
Figura 5.18	Curvas de potencial zeta da ZnS, na presença e na ausência de sulfeto de Sódio.....	71
Figura 5.19	Curvas de potencial zeta da ZnS na presença e na ausência do ativador e do coletor.....	72
Figura 5.20	Curvas de potencial zeta da galena antes e após a adição de reagentes usados na flotação.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1	Potenciais da polpa de flotação dos minerais em presença de xantato (Goktepe, 1996).....	15
Tabela III.2	Ordem descendente de flotabilidade da flotação sem coletor de minerais sulfetados (Ralston, 1991).....	26
Tabela IV.1	Variáveis e seus níveis.....	44
Tabela IV.2	Desenvolvimento do planejamento fatorial.....	44
Tabela V	Análise granulométrica da alimentação da flotação.....	51
Tabela V.1	Análise granulométrica do mineral puro galena.....	52
Tabela V.2	Análise granulométrica do mineral puro esfalerita.....	52
Tabela V.3	Resultados do planejamento fatorial (chumbo).....	53
Tabela V.4	Resultados do planejamento fatorial (zinco).....	53

RESUMO

O trabalho foi realizado com amostras provenientes da mina de Morro Agudo, visando verificar a influência do potencial da polpa na flotação de chumbo e zinco. As amostras foram provenientes da britagem primária com o objetivo de se evitar a oxidação. Durante o processo de flotação o potencial foi monitorado continuamente usando um eletrodo de platina, e simultâneo monitoramento da concentração de oxigênio da polpa. Ensaios de determinação de potencial zeta com amostras dos minerais puros foram realizados com o objetivo de contribuir para o entendimento do efeito dos reagentes usados na flotação. Foram escolhidas três variáveis nos testes de flotação, diferentes concentrações de sulfeto de sódio, sulfito de sódio, presença ou ausência do gás nitrogênio. Concluiu-se que o uso do sulfeto de sódio junto com o gás nitrogênio diminui a recuperação do concentrado de chumbo, o gás nitrogênio isoladamente aumenta a recuperação do concentrado de zinco.

ABSTRACT

The work was done with samples from “Morro Agudo” mine and aims to verify the influence upon the potential Eh in lead and zinc flotation. The samples were from primary crushing to avoid oxidation. During flotation process the potential was monitored continuously by an electrode of platinum and simultaneously monitoring from the pulp oxygen concentration. Tests of zeta potential with pure mineral samples were done in order to understand the reagent’s effect used in flotation. Three variables were chosen in the flotation test, different concentrations of sodium sulphide, sodium sulfide, presence or not of nitrogen gas. It is concluded that sodium sulphide together with nitrogen gas in the flotation circuits, decreased the recovery of lead concentrate, and the nitrogen gas, alone, increases the recovery of zinc concentrate.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O minério de chumbo e zinco de Paracatu, unidade Morro Agudo do grupo Votorantim Metais, tem a esfalerita (ZnS) e a galena (PbS) como principais minerais minério. Esse minério é proveniente da mina subterrânea, sendo posteriormente submetido às etapas de britagem, moagem, flotação de chumbo, flotação de zinco e filtragem.

Os minerais sulfetados apresentam fácil oxidação da superfície frente a ambiente oxidante como, por exemplo, o ar. Essa fácil oxidação leva a uma diminuição do desempenho da flotação, gerando um consumo maior de reagentes, o que aumenta os custos do processo de beneficiamento.

O estudo das propriedades superficiais 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 o contato galvânico entre os próprios minerais sulfetados e entre estes minerais e o meio moedor. Isso resulta numa corrente galvânica, que provoca reações redox na superfície dos minerais, gerada pela diferença entre os potenciais de repouso (Gonçalves, 2003).

Albuquerque Júnior (2007) relacionou os resultados de flotação com a hidrofobicidade de minerais sulfetados. Essa hidrofobicidade resulta da complexidade do sistema água-sulfeto, das interações entre si e também do meio moedor. Do ponto de vista termodinâmico, os sulfetos são instáveis na presença de água e oxigênio, tendendo a formar óxidos e hidróxidos a partir de compostos de enxofre nesse ambiente.

A oxidação dos minerais sulfetados tem sido muito estudada ao longo de várias décadas. A moagem e o meio moedor podem oxidar a superfície mineral, prejudicando os resultados de flotação, pois os produtos de reação formados têm grande influência sobre a

hidrofobicidade mineral. O oxigênio dissolvido na polpa promove a oxidação de pirita presente na ganga e diminui a adsorção do coletor na superfície mineral (Woods, 2003).

Os estudos das características físico-químicas e o conhecimento das propriedades superficiais possibilitam traçar estratégias que levem a melhor adsorção de coletores na superfície e, conseqüentemente uma maior eficiência e seletividade. Nesse trabalho, foram realizados ensaios de flotação com o monitoramento do potencial eletroquímico (Eh) em amostras da Mina de Morro Agudo da Votorantim Metais. Este monitoramento teve como objetivo contribuir para o conhecimento do efeito do potencial eletroquímico no processo de flotação. Para diminuir a oxidação da superfície, a amostra enviada à UFOP foi proveniente da britagem primária. Posteriormente, essa amostra foi novamente britada e armazenada em sacos plásticos contendo gás nitrogênio, baseado em estudos como os de Ralston (1991), Fuerstenau e Raghavan (1976) que mostraram a importância desse gás como ambiente inerte.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi monitorar o potencial eletroquímico (Eh) na polpa de flotação de minério sulfetado de chumbo e zinco, buscando entender a interferência do mesmo nos resultados de flotação. Os parâmetros abordados foram os seguintes:

- i) Monitoramento do Eh, oxigênio dissolvido e pH durante o processo de flotação;
- ii) Adição dos reagentes sulfeto de sódio e sulfito de sódio;
- iii) Ensaio utilizando nitrogênio como gás de flotação;
- iv) Determinações de potencial zeta, visando compreender mudanças na superfície mineral, da galena e esfalerita, após adição de reagentes usados na flotação.

CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Potencial Eletroquímico

O potencial eletroquímico em adição às constantes de equilíbrio e à energia livre, é um parâmetro utilizado para descrever reações que envolvem processos de redução ou de oxidação. Através de medidas de Eh, realizadas por meio de eletrodos de ouro ou platina, e até mesmo do próprio mineral, podem ser obtidas informações quantitativas desejadas sobre as reações que ocorrem na superfície do mineral em questão (Krauskopf, 1967).

A oxidação é uma perda de elétrons (aumento do Nox do elemento) e a redução é um ganho de elétrons (diminuição do Nox), como pode ser visto nesse exemplo em que o zinco desloca o cobre numa solução de sulfato de cobre:



Rao et al. (1992) deixaram claro que existem considerações básicas sobre potenciais eletroquímicos e muitas notações têm sido usadas para definir este potencial:

- Potencial electroquímico (E)
- Potencial de Oxi/Redução (ORP, redox, Eh)
- Potencial de repouso
- Potencial termodinâmico ou reversível (E^r)
- Potencial Padrão (E^0)

Todas essas notações se referem a reações químicas envolvendo transferência de elétrons, as quais possuem potencial eletroquímico definido. O potencial eletroquímico (E), e o potencial de Oxi/ Redução (ORP, redox) são termos gerais, não envolvem nenhuma condição particular para os sistemas estudados, exceto quando se é tomada alguma medida. O potencial de repouso, potencial reversível (E^r), potencial padrão (E^0) e Eh são medidas

mais precisas. Existem outros tipos de potenciais que se referem especificamente a sistemas sob condições dinâmicas, como o potencial de solução, potenciais mistos, galvânicos e de polpa. Esses nomes se referem às situações fora do equilíbrio, onde uma ou mais reações do par redox ocorrem em finitas taxas. O estado de equilíbrio é raramente alcançado na flotação, geralmente o potencial medido permanece constante no período em que as reações ocorrem a taxas constantes. A introdução de reagentes redutores ou oxidantes, ou mesmo o aumento da agitação da solução desequilibra as taxas e varia o valor do potencial observado. Nos sistemas complexos é medido o potencial misto. Existem também os termos específicos tais como o potencial de solução, que considera somente os íons do sistema e o potencial galvânico que considera somente a fase sólida em contato.

Os metais e os materiais semicondutores são as fases sólidas que podem aumentar o potencial galvânico. Os sólidos não precisam se tocar, pois os íons de solução transportam elétrons de um sólido a outro, pela interação entre reações de oxidação /redução com as superfícies sólidas. Por exemplo, o par redox Fe(III)/Fe(II) é reversível e pode agir como “carregador de elétrons” entre sólidos. O potencial de solução irá alcançar o potencial dos sólidos pelo fato das reações serem reversíveis, embora muito frequentemente esses potenciais tendem a se diferir. O potencial da polpa E_p é usado para descrever o potencial medido na polpa mineral. Esse potencial não é igual ao potencial da solução nem ao potencial galvânico dos minerais, mas existem limites entre esses valores. As condições de oxidação e de redução na solução podem ser representadas por E , para sistemas em equilíbrio e reversíveis, como mostrado pela equação de Nerst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF \ln \frac{[Red]}{[Oxi]}} \quad (3.2)$$

Para um par envolvendo z elétrons, E dependerá das atividades (ou concentrações) das formas oxidadas e reduzidas e da temperatura, T . De acordo com a termodinâmica $E^0 = -\Delta G^0/zF$.

Os principais problemas com dados termodinâmicos como Eh e E^0 é que esses indicam a tendência e a que taxa as reações irão ocorrer. Como, por exemplo, termodinamicamente a oxidação de sulfetos deveria ser a sulfatos, mas, na prática, espécies sulfidril ou enxofre elementar são formadas no meio de flotação.

Woods (2003) mostrou a relevância de serem feitas medidas de Eh em sistemas de flotação, afirmando que a partir do momento em que se conhece a faixa ótima do Eh é possível prever o grau de hidrofobicidade do material em questão. Este potencial afeta a flotabilidade do mineral. Os valores de Eh em que determinados minerais tendem a flotar melhor variam de acordo com as associações de minerais. Uma das vantagens de se medir o Eh é a sua utilidade no tratamento de problemas que se referem não só a reações específicas, mas também às características gerais de oxidação e de redução do meio. É possível obter o refinamento até mesmo de informações qualitativas, permitindo a estimativa das concentrações dos diversos íons e outros compostos que possam existir no ambiente em questão. As medidas dos valores de Eh por meio de eletrodos permitem que sejam relacionados os valores de acordo com os diagramas de Eh x pH e se conhecer as reações de oxidação e de redução que ocorrem no meio, além da estabilidade de cada espécie presente, levando em consideração que o meio de flotação é um meio muito complexo.

Bruckard et al. (2007) realizaram testes de microflotação de um mineral de arsênio em função do pH e do potencial da polpa. Nesse trabalho, foi feita uma variação de pH e observou-se que com o aumento do mesmo ocorre uma diminuição da flotabilidade. A partir dessa variação de pH, foram observados também os valores do potencial e chegaram à conclusão que para pH=6, ocorre um aumento na flotabilidade com potenciais de polpa entre +125 e +225 mV, apresentando um limite máximo para a flotação em +375mV. Para pH=10, a maior flotabilidade foi em potenciais até cerca de +300mV e um limite mínimo foi observado em -300mV.

3.2 - Eh na flotação de sulfetados

Ralston (1991) enfatizou o efeito da adição de reagentes sobre as condições de Eh e pH no desempenho da flotação através de estudos que correlacionam dados termodinâmicos com a identificação de espécies presentes.

Ekmekçi e Hassoy (2000) afirmaram que a flotabilidade dos minerais e a eficiência de separação dos mesmos são essencialmente determinadas por suas propriedades superficiais. A caracterização das superfícies minerais em termos de espécies presentes foi usada para explicar a variação do comportamento dos minerais sulfetados na flotação. Algumas dessas espécies presentes são íons metálicos provenientes de produtos de reação de oxidação. A oxidação pode se dar em diferentes níveis: na exploração, nas pilhas de estocagem, na britagem, na moagem ou flotação. A determinação de onde ocorreu a oxidação e sua velocidade são os primeiros passos para estabelecer o efeito desse fenômeno no comportamento individual dos minerais durante a flotação. Também foram realizadas medidas que relacionavam o comportamento de parâmetros químicos e eletroquímicos da polpa e seus efeitos nas propriedades superficiais.

Hecker et al. (1985) associaram o oxigênio dissolvido na polpa à flotação de minerais sulfetados. Estes minerais são semicondutores e catalisam a reação de oxidação do xantato, o que prejudica os resultados de flotação. Uma catálise similar pode também oxidar outros reagentes como os ativadores e depressores.

Kocabag (1994) confirmou o estudo de Hecker et al. (1985) afirmando que os minerais sulfetados caracterizam-se por suas reatividades em relação à água e ao oxigênio dissolvido. A adsorção de coletores e as interações galvânicas do mineral sulfetado durante a flotação são fundamentadas nas reações redox.

Deventer (1998), Buckley e Woods (1997) mostraram a importância de se estudar o potencial da polpa de minerais sulfetados. Evidenciaram que interações galvânicas podem mudar o potencial da superfície mineral e afetar a adsorção dos reagentes levando, pois, à hidrofobicidade e flotabilidade do mineral. Essa interação galvânica ocorre entre os próprios minerais sulfetados e entre esses minerais e o meio moedor. A presença de óxidos e hidróxidos de ferro interfere na ação dos reagentes de flotação, alterando a flotabilidade. Os minerais sulfetados adquirem características hidrofóbicas em presença de xantatos (X^-) em um processo anódico para um processo catódico. O processo anódico é descrito pelas reações:



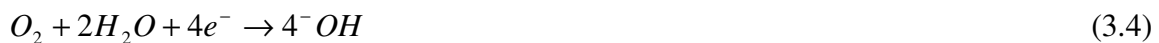
E / ou oxidação do xantato (X^-) para dixantógeno (X_2).



E / ou formação do metal xantato (MX_2)



O enxofre da superfície mineral, pode também ser oxidado para espécies S_xO_y como xantato do metal. Geralmente o processo catódico envolve a redução de oxigênio:



A interação galvânica leva à formação de uma camada estável de hidróxido metálico, que inibe a flotação. É importante ressaltar o efeito da interação galvânica entre o meio de moagem e a superfície mineral, pois essa interação pode diminuir significativamente a faixa de potencial da superfície mineral, o que inibe a formação do dixantógeno, ou seja, diminui a recuperação nos circuitos de flotação.

Ross e Deventer (1985) apud Deventer (1998) mediram o potencial de repouso da calcopirita e da galena em uma polpa aerada com 3,3% de sólidos. Usaram $1,92 \times 10^{-4}$ mol/l do coletor etil xantato e como modificadores do potencial concentrações de $1,39 \times 10^{-4}$ mol/L, de soluções de ácido sulfúrico, ácido sulfuroso e ácido clorídrico. As figuras 3.1 e 3.2 mostram os efeitos desses modificadores na superfície da calcopirita e da galena respectivamente. O potencial de repouso da calcopirita e da galena foi maior do que o potencial máximo do par redox xantato/ dixantógeno (X^-/X_2) nos valores de pH investigados. Este potencial indica que se formou o dixantógeno, composto este favorável a flotação. O potencial pode diferir em cada sistema dependendo da origem do material.

Os modificadores de pH alteram os potenciais de repouso dos minerais, essa alteração possibilita a determinação do potencial de superfícies altamente complexas. No caso da calcopirita, o potencial de repouso da solução altera a superfície mineral na faixa ácida de pH. Na galena ocorre provavelmente uma formação do xantato de chumbo, quando o potencial de repouso foi menor do que o potencial de redução mínimo calculado.

O potencial de repouso em soluções de xantatos é o que provavelmente leva a formação da superfície da calcopirita e valores de pH abaixo de 7. No entanto, xantato de chumbo foi provavelmente formado na galena porque o seu potencial de repouso foi menor do que o potencial mínimo de redução calculado. Evidentemente diferentes modificadores de pH podem alterar a superfície mineral (Deventer ,1998).

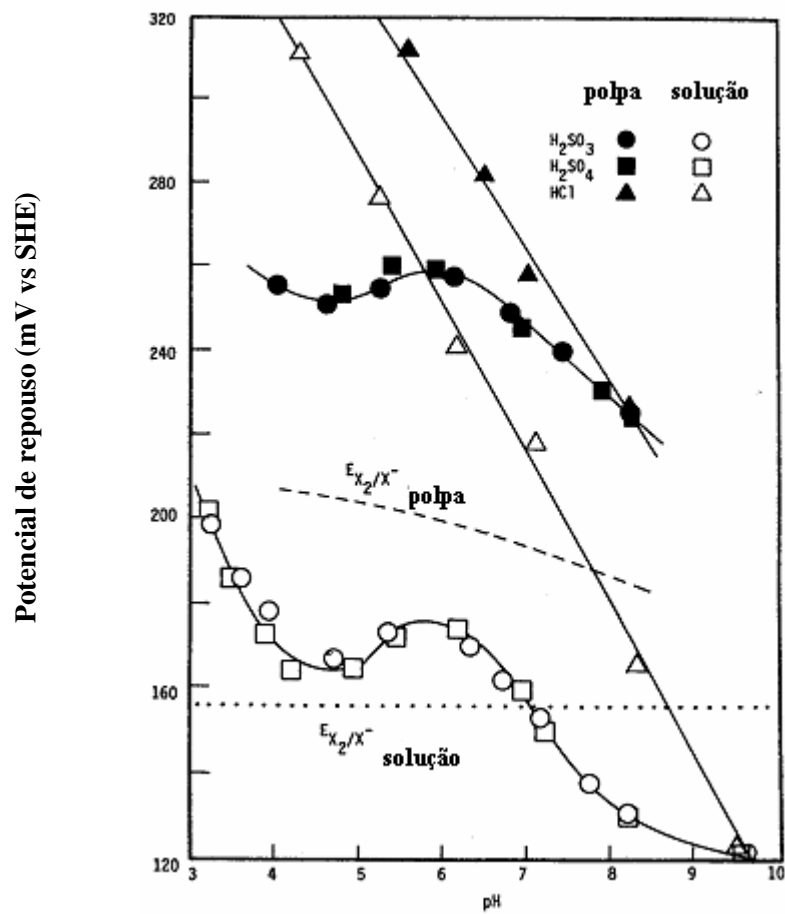


Figura 3.1 - Efeitos de reguladores de pH no potencial de repouso da calcopirita, potencial redox xantato /dixantógeno: solução, polpa----- (Deventer, 1998).

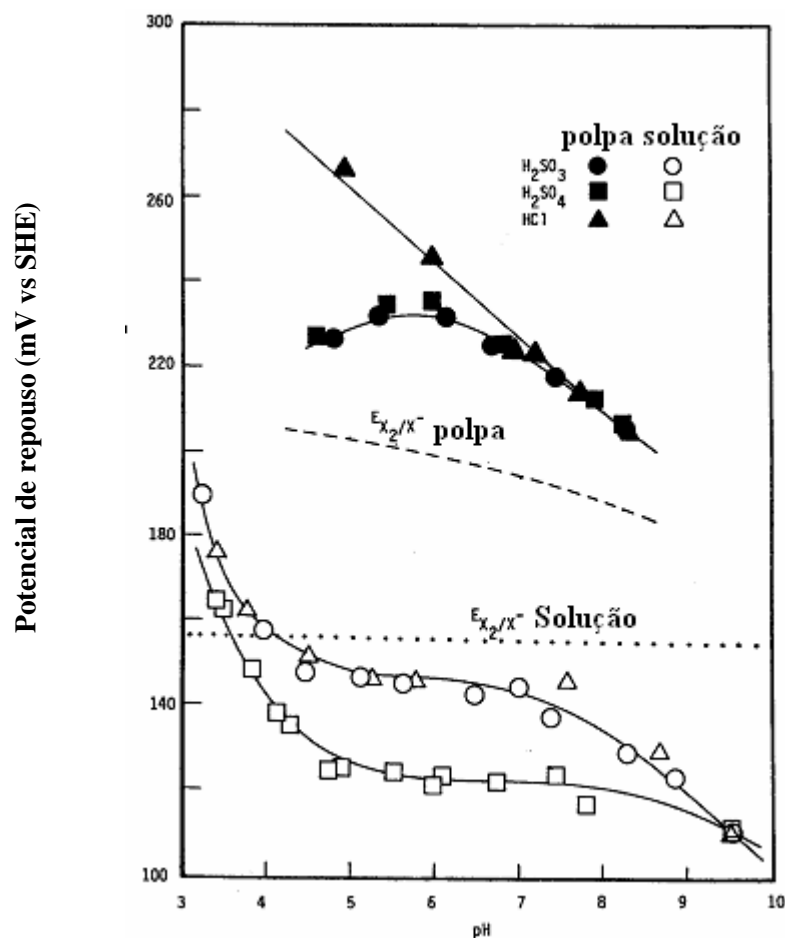


Figura 3.2 - Efeitos de reguladores de pH no potencial de repouso da galena, potencial redox xantato /dixantógeno: solução....., polpa----- (Deventer, 1998).

A seletividade de flotação pode ser controlada através da manipulação do potencial da polpa. Esta 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. Este 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, 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 possibilita a diminuição da atividade do oxigênio, melhorando os resultados de flotação.

O potencial eletroquímico era designado como potencial misto (*mixed potential*) conforme citações de Woods (1972) ou potencial de repouso (*rest potential*) segundo menção de Leja (1973). Mais recentemente esse parâmetro passou a ser designado como potencial da polpa, ou potencial eletroquímico ou simplesmente Eh quando referido ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Ralston (1991) mostrou que o potencial da polpa pode variar dependendo da origem mineral. A natureza das espécies presentes na superfície é geralmente influenciada pelo Eh, nos sistemas de flotação ocorre uma oxidação, redução e adsorção. O controle e a manipulação do potencial (Eh) pode levar á otimização dos processos de flotação, com maiores seletividades. Os potenciais podem ser medidos em vários graus de confiabilidade. Controlando-se o potencial (governados pelas reações de oxidação, redução e adsorção na interface sólido-líquido) na polpa seus valores são expressos de acordo com o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE).

A avaliação da hidrofobicidade da superfície combinada com medidas de potenciais de repouso leva á informações importantes sobre as espécies presentes na polpa de flotação. A figura 3.3, mostra o diagrama de equilíbrio em sistemas de galena e etil xantato. A reação termodinamicamente favorável a flotação da galena, em valores de pH mais altos, ocorre com a formação de xantato de chumbo com liberação de íons tio-sulfato na solução. O potencial de repouso e o potencial Eh correspondem à formação de uma linha de equilíbrio que leva a uma forte ligação com a bolha nos circuitos de flotação. Esse comportamento leva a crer que apesar da formação do produto ser lenta ela é significativa em relação a hidrofobicidade da superfície. Woods (1976) afirma que para um melhor entendimento das

reações envolvidas na flotação é importante tanto o estudo da cinética do processo quanto do equilíbrio da reação.

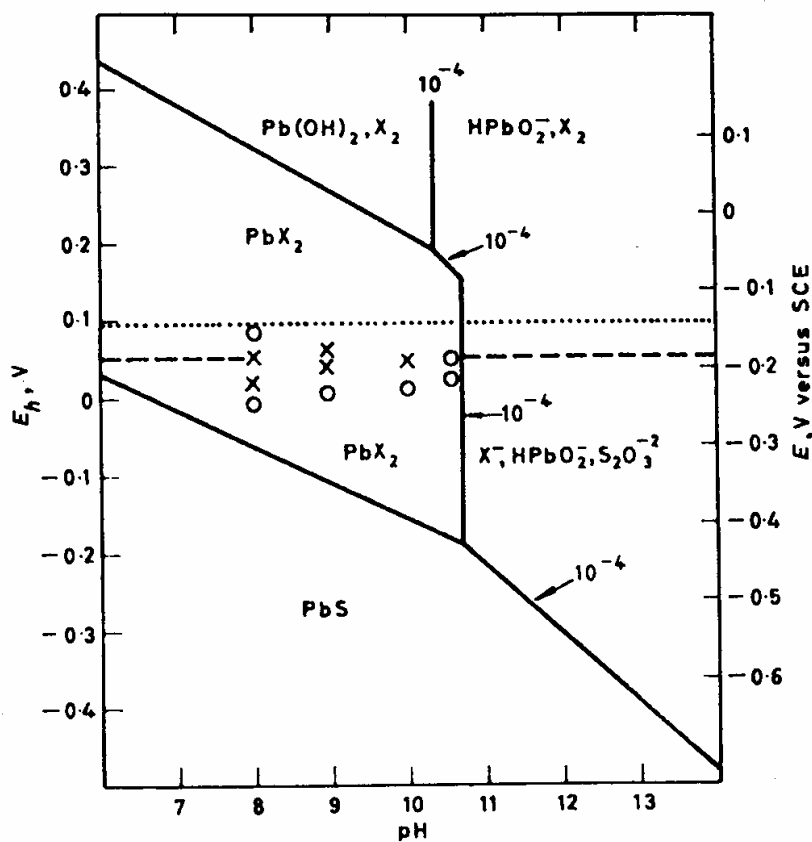


Figura 3.3- Diagrama eletroquímico de fases para sistemas de galena- etil xantato- oxigênio e observação dos potenciais de repouso que levam a um fraco contato com a bolha, o, e o contato forte com a bolha, x. X representação do etil xantato. A linha do PbS passando pra PbX₂ envolve formação de tio- sulfato. A linha tracejada representa a formação de PbX₂ + S. A linha pontilhada representa a formação do dixantógeno (Woods, 1976).

Os eletrodos usados para medir o potencial de polpa necessitam de cuidados, uma vez que podem alterar os valores de potenciais lidos. Quando são usados eletrodos de minerais sulfetados, a composição da superfície pode ser alterada comprometendo os valores de potenciais. Os valores de potenciais podem estar fora da região de estabilidade do metal

sulfetado. A figura 3.4 exemplifica o diagrama eletroquímico da galena. O diagrama mostra que potenciais mais catódicos resultam na conversão da superfície do chumbo metálico e íons sulfetos na solução. Em potenciais mais anódicos, o chumbo será dissolvido ou formará espécies oxidadas na superfície mineral.

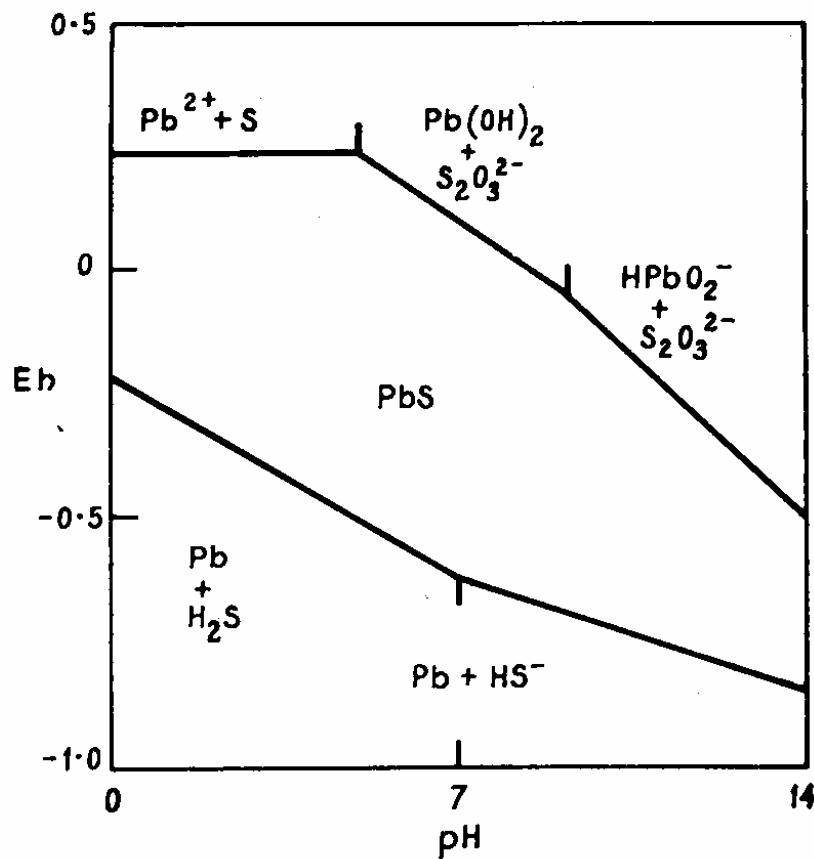


Figura 3.4 - Diagrama Eletroquímico para galena. As linhas de equilíbrio correspondem a espécies dissolvidas em $10^{-4}M$ (Woods, 1976).

Metais nobres são normalmente usados para medir potenciais de polpa, sendo o eletrodo de platina um dos mais comuns usados nessas medições. Normalmente os eletrodos de metais nobres não sofrem reações químicas e nem eletroquímicas com o meio. O cuidado com o eletrodo usado deve ser grande, pois uma adsorção de compostos orgânicos, presença de

compostos tensoativos, e a exposição ao ar que levam à formação de uma camada de óxido, prejudicam a medição em polpas de flotação. O eletrodo de platina, para medir Eh é fortemente recomendado, quando se tem a presença de oxigênio na polpa (Chander, 2003).

Natarajan e Iwasaki (1974) afirmaram que fatores como pureza da solução, o tipo de eletrodo e a atmosfera presente (inerte, oxidante ou redutora) têm efeitos sobre os valores de potenciais medidos. Compostos orgânicos e inorgânicos impuros, presentes na polpa, podem afetar seriamente o comportamento do eletrodo de platina pela adsorção e formação de compostos superficiais e interferência de pares redox.

Goktepe e Williams (1996) realizaram ensaios de microflotação com minerais puros, calcopirita, pirita, esfalerita e galena. O potencial da polpa foi medido com diferentes eletrodos tais como os de platina e de mineral, na presença de coletores como o amil xantato de potássio (KAX), ditiofosfato (NaAF) e o ditiocarbamato (Aero3894). A tabela III.1 mostra a diferença dos potenciais da polpa de flotação dos minerais em presença de xantato como coletor.

Tabela III.1 - Potenciais da polpa de flotação dos minerais em presença de xantato (Goktepe e Willians, 1996).

pH	Potencial da polpa (mV, Ag/AgCl)						
	Calcopirita		Pirita		Esfalerita	Galena	
	Platina	Mineral	Platina	Mineral	Platina	Platina	Mineral
2	x	x	169	181	x	130	10
3	x	x	183	151	90	x	x
4	180	180	172	123	53	75	25
5	38	35	183	95	30	60	20
6	-25	-90	x	x	0	50	15

O autor apresentou a variação do potencial apenas na faixa ácida de pH. Nos ensaios realizados com a esfalerita usando xantato como coletor, todos os reagentes citados acima

foram adicionados em concentração de 1mg/L. Foi adicionado sulfeto de sódio, o qual altera o pH do meio.

Os sistemas de flotação de sulfetos possuem inúmeras interações químicas que levam a mudanças no potencial da polpa, essas interações afetam os resultados de flotação. A pirita dentre os minerais sulfetados apresenta o maior potencial de repouso, em contato galvânico com outros sulfetos leva a um aumento do potencial do meio, aumentando a taxa de oxidação dos outros metais presentes e reduzindo simultaneamente o oxigênio. A figura 3.5 apresenta interações entre os minerais galena e calcopirita. Em sistemas com misturas de minerais, os produtos de reação formados afetam os resultados de flotação. Estudos em sistemas apenas com o mineral puro indicaram que a calcopirita e a galena podem ser flotadas em potenciais oxidantes, enquanto que misturadas podem ser flotadas em potenciais redutores. Ocorreu uma modificação na resposta de flotação da galena devido à presença de calcopirita, em função dos íons de cobre derivados da oxidação desta. Uma mudança na recuperação da calcopirita devido à galena ocorreu pela reposição de ferro na calcopirita por íons chumbo da galena (Guy e Trahar, 1985).

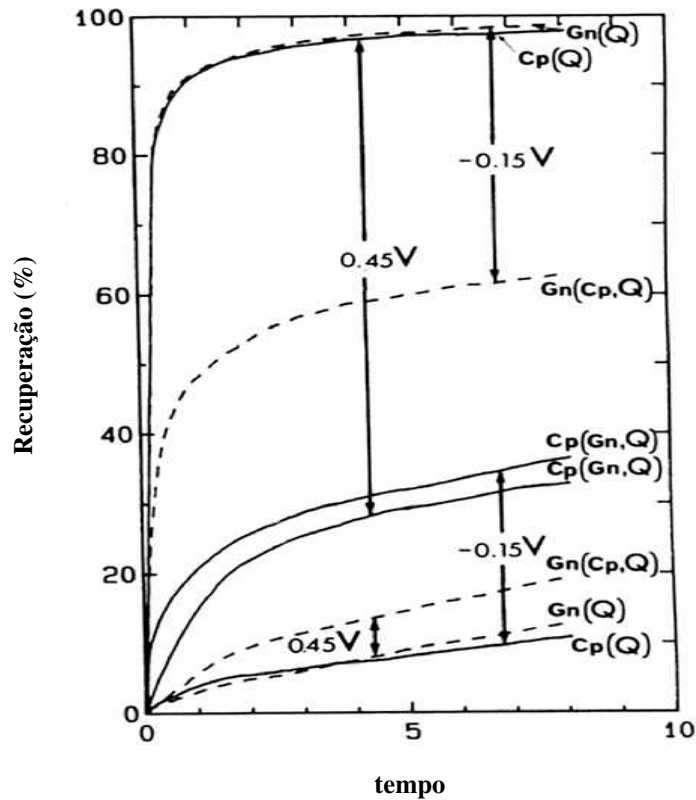


Figura 3.5 - Flotabilidade de minerais puros e misturas sob condições redutoras e oxidantes. calcopirita (Cp), quartzo (Q), galena (Gn) (Guy e Trahar, 1985).

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 minerais sulfetados de Zn e Cd. Estes 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.

Woods (2003) mostrou exemplos de concentradoras que usam o controle do Eh como parâmetro de flotação. Na concentradora de Pb e Zn em Nanjing na província de Jiangshu,

foi possível diminuir pela metade as máquinas de flotação necessárias, sem diminuir a capacidade de produção. Outros minérios investigados foram os das concentradoras de Pb-Zn de Fankou e Lechang da província de Guangdong e a de Beishan na província de Guangxi também de Pb-Zn. Nesses minérios pesquisados, os principais minerais encontrados foram galena (PbS), esfalerita (ZnS) e pirita (FeS₂), em que os graus de oxidação eram diferentes. O coletor mais efetivo identificado nesses estudos foi o dietilditiocarbamato, tendo sido aplicado em dosagens abaixo de 70g/t. Para modificar o pH e também o potencial foi usada cal (100%). A figura 3.6 mostra os resultados desse procedimento de cada concentradora em relação aos minerais encontrados no minério.

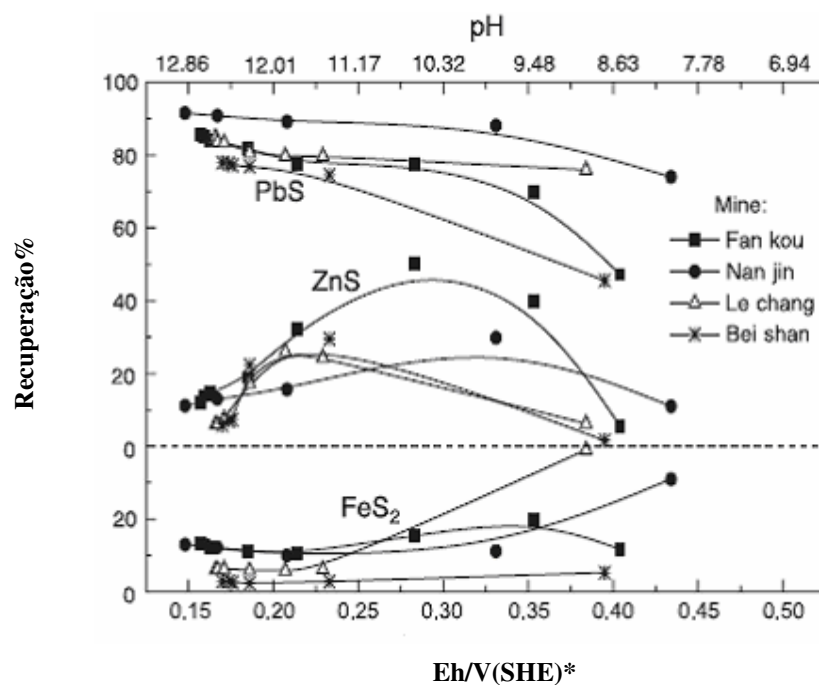


Figura 3.6 - Efeito do pH e do Eh na flotação da polpa de minerais sulfetados de Pb-Zn-Fe Woods (2003). *SHE=Eletrodo padrão de hidrogênio

Embora os minérios tenham sido retirados de diferentes minas, a relação entre o pH e o potencial foi semelhante. Assim foi possível usar essa situação na planta simplesmente fazendo o controle do pH. A figura 3.6 mostrou que em valores de pH acima de 12, o

potencial foi abaixo de 0,17V, e sob essas condições a recuperação da galena foi otimizada e o conteúdo de esfalerita e pirita no concentrado *rougher* de chumbo foi menor.

Segundo Woods (2003), se diferentes minerais flutam em potenciais diferentes com um coletor em particular, o controle desse potencial facilita a separação no processo de flotação. O comportamento de minérios compostos por diferentes minerais não pode ser previsto apenas a partir do estudo dos minerais que os formam.

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 e Önal, 2007).

Abramov (1993) usou para alteração do Eh a mudança do gás de flotação. O uso do ar aumentou o valor do potencial enquanto que o gás nitrogênio o diminuiu. Também foram realizados ensaios com reagentes oxidantes e redutores além de um tratamento térmico, os quais melhoraram a recuperação de alguns minerais como calcopirita, calcocita, galena.

Woods (1976) por meio de técnicas eletroquímicas mostrou que ao aumentar o potencial da galena suficientemente para que ocorra o contato da superfície mineral com a bolha, gera uma corrente anódica, favorecendo os resultados de flotação. A figura 3.7 apresenta um caso em que a galena tratada com sulfeto de sódio interage com o coletor xantato em três estágios, um deles catódicos e dois anódicos.

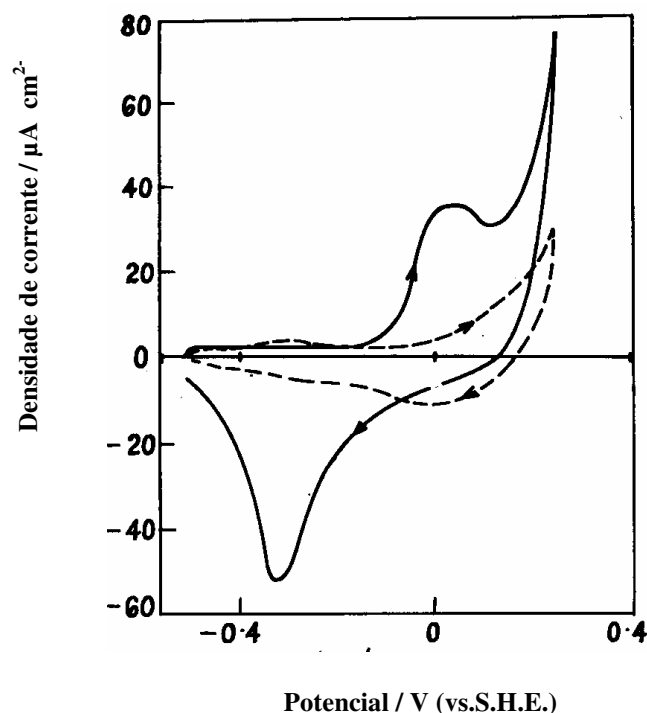


Figura 3.7- Curva da corrente x potencial para o eletrodo de galena, com 0,1 M de solução de borato, com temperatura de 25°C. Concentração de etil xantato--- 0, ___ $9,5 \times 10^{-3}$ M (Woods, 1976).

O primeiro dos três estágios ocorre em potenciais inferiores a -0,2 V. Nessa fase, ocorre uma adsorção do íon xantato sem transferência de carga, ou seja, uma adsorção física. Na adsorção física ocorre uma atração eletrostática, em que as ligações intermoleculares são do tipo força de van der Waals, as quais são interações fracas. A substância adsorvida e a rede cristalina do mineral são independentes o que não favorece a adsorção do coletor (Leja, 1982). Pode ser observado que a galena não foi hidrofobizada em potenciais abaixo de -0,2V. O segundo estágio ocorre entre os potenciais -0,1 e +0,2V. A corrente anódica formada produziu um fraco contato com a bolha, justificado pela ocorrência de uma transferência do íon xantato. Somente no terceiro estágio acontece uma ligação mais forte, em que a superfície da galena torna-se hidrofobizada em potenciais acima de +0,2V. Nesse caso ocorre uma quimissorção. Na quimissorção a superfície do retículo cristalino do mineral e a substância adsorvida não são independentes, pois há uma transição de elétrons

entre o átomo adsorvido e a rede cristalina, e vice-versa. Esta é uma reação específica, com forças de ligações mais fortes, portanto favorável ao processo de flotação (Leja, 1982).

He et al. (2006) atribuiu o aumento na recuperação de minerais sulfetados 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 potenciais mais altos.

Woods (1987), por meio de dados eletroquímicos e estudos das propriedades superficiais, chegou à conclusão de que a reação de oxidação da superfície pode ocorrer ou não, dependendo do potencial através da interface eletrodo/ solução de acordo com as reações desses processos. O estudo de diagramas Eh x pH, possibilita que seja entendida a condição mais favorável das espécies que possam a vir otimizar o processo.

3.3 - Propriedades químicas

Segundo Ralston (1991), para o caso de sulfetos como esfalerita (ZnS) e galena (PbS), espera-se que o cátion metálico e os íons sulfeto são esperados como dominantes do potencial. No entanto os íons S^{2-} são facilmente hidrolisados em soluções aquosas e espécies como HS^- e H_2S são formadas. Para alguns sulfetos, MS, em contato com soluções aquosas é possível mostrar que:

$$d\mu_s^{-2} = d\mu_{HS^-} = d\mu_{H_2S} = d\mu_M^{2+} = d\mu_H^+ = d\mu_{OH^-}$$

Sendo μ o potencial químico, é clara a importância dos íons H^+ e OH^- , que são as espécies dominantes. De acordo com a literatura, o ponto de carga zero (pzc) ou o ponto isoelétrico (iep) de sulfetados variam mais do que em óxidos, pelo fato de suas superfícies serem suscetíveis às oxidações. O grau de oxidação, a natureza da superfície e as condições da solução não são totalmente controlados e precisam ser mais bem entendidas. Esses íons

metálicos podem se originar da água de recirculação, ou do meio de moagem, e na maioria dos casos levarem a oxidação da superfície. Em alguns casos são adicionados íons ao meio intencionalmente, como por exemplo, o sulfato de cobre que é adicionado na ativação da esfalerita, ou o sulfeto de zinco que é adicionado para deprimir a mesma. Raramente esses íons metálicos são detectados em solução em quantidades significativas, até certo ponto eles se aderem à superfície mineral como hidróxido do metal. Essas camadas de hidróxidos formadas são hidrofílicas e podem reduzir os valores de flotabilidade dependendo de suas concentrações. Dependendo das adsorções, a seletividade pode ser afetada ou não. Porém, esses hidróxidos de metal podem ser extraídos das camadas superficiais por adição de agentes complexantes.

Reeken et al. (1989) investigaram a flotação de galena, esfalerita, pirita e quartzo, a seletividade da flotação de esfalerita não foi muito afetada pela presença de outros minerais. As características e as respostas às mudanças de condições de flotação da esfalerita são muito complexas e diferem de muitos outros sistemas. Em casos onde a depressão da esfalerita é insuficiente, mas necessária, têm-se a necessidade de uma grande adição de $ZnSO_4$. Essa ação é baseada no seguinte equilíbrio químico:



Essa equação representa a quimissorção e a dessorção de íons metálicos, como Pb^{2+} , Ag^+ e Cu^{2+} na superfície da esfalerita, onde M é outro íon metálico. O objetivo é tender a reação de equilíbrio para esquerda mantendo a concentração de íons de zinco suficientemente elevada.

Fuerstenau (1982) apud Reeken et al. (1989) fez duas observações que devem ser consideradas:

- 1- íons livres de zinco tendem a reagir com íons livres de hidroxilas formando um complexo sólido de $Zn(OH)_2$ ou $Zn(OH)_n^{2-n}$.
- 2- redução da concentração de íons hidroxila, influência a adsorção do coletor xantato na esfalerita. Essa afirmação pode ser justificada com as reações seguintes:



A formação do produto solúvel $Zn(EX)_2$ está relacionada com a concentração de xantato usada.

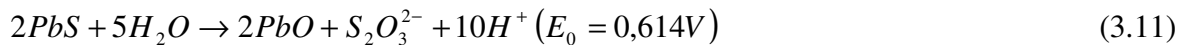
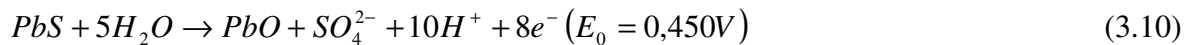
3.4 - Potencial Eletroquímico x Moagem

Em muitas décadas as bolas de aço têm sido usadas no processamento mineral, mas é importante realizar investigações a respeito do meio de moagem. Quando minérios sulfetados complexos são moídos em moinho de bolas de aço ocorre uma interação eletroquímica entre o meio de moagem e os minerais sulfetados presentes. O meio de moagem poderá agir como ânodo pelo fato da natureza eletroquimicamente ativa, enquanto que os minerais sulfetados trabalham como cátodo. Isto leva a um aumento do efeito corrosivo causado pelo meio de moagem, além do que a superfície química do mineral moído poderá também ser influenciada pelo tipo de interação entre os minerais dentro do moinho. Este efeito prejudica a formação do dixantógeno (Rao e Natarajan, 1990).

A mera interação galvânica não é capaz de prever a formação do xantato de metal ou o dixantógeno na superfície mineral, sob condições específicas. O metal xantato tem menor hidrofobicidade se comparado ao dixantógeno, sendo assim, será formado na superfície do sulfeto mineral quando o mesmo está em contato galvânico com o moinho de aço. Deventer (1998) afirmou que, em contraste, se esses minerais são flotados em moinho de cerâmica, existe uma grande chance de se formar o dixantógeno na superfície mineral, o que favorece

a flotação. Porém, isto irá causar uma baixa seletividade entre os minerais, sobrecarregando a espuma com partículas hidrofóbicas.

Guy e Trahar (1984) discutiram a influência do meio de moagem na flotação da galena em bancada. A moagem foi realizada em moinhos de cerâmica, de aço inoxidável e de aço comum em presença e em ausência de sulfito de sódio. A flotabilidade foi medida pela recuperação da galena no primeiro minuto. Foram realizadas medidas do potencial do eletrodo de platina (E_{pt}) observando a flotabilidade nos dados de diagramas Eh x pH. Geralmente os sistemas estudados não estão em equilíbrio e essas reações incluem a oxidação do enxofre elementar como, por exemplo, essas reações:



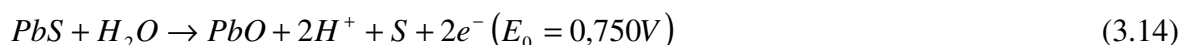
A reação convencional entre o E_{pt} e o pH é concedida pela reação:

$$E_{pt} = E_o - 0,059 pH \quad (3.12)$$

Para as reações 3.10 e 3.11, os valores em pH 8 para sulfato ou tiosulfato de concentração 10^{-6} Mol/L foi calculado como -190mV para a reação 3.10, e -20 pra a reação 3.11.

Nos testes de flotação da galena moída no moinho de cerâmica, uma mistura de galena e quartzo foi moída em presença e ausência de sulfito de sódio (10^{-2} mol/L) em pH 8. Depois da moagem sem sulfito, E_{pt} variou de 250mV até 350mV e o pH subiu de 8 a 8,5. Já na moagem com sulfito, o E_{pt} variou de -200mV até -300mV com o pH subindo de 9,2 a 9,9, sendo que o pH e o E_{pt} foram ajustados na célula de flotação antes do início do processo.

Os resultados dos testes sem sulfito indicaram que a melhor flotabilidade da galena em ausência de xantato foi na faixa de E_{pt} entre 250mV e 350 mV. A hidrofobicidade foi alcançada pela formação do enxofre elementar, de acordo com as equações 3.13 ou 3.14:



Em pH = 8, pelas reações 3.11 e 3.12, respectivamente, foram formados sulfeto e tiosulfato em concentrações de 10^{-6} M/L, sendo calculados potenciais de -190 mV para a reação 3.11 e -20 mV para reação 3.12.

Segundo Martin et al. (1991), o efeito eletroquímico causado pelo meio moedor na flotação de sulfetos é um fenômeno bem explicado. Geralmente a moagem em aço inoxidável ou em moinho autógeno melhora a flotação da galena, calcopirita, esfalerita, pentlandita e pirrotita não ativadas. Porém, a presença de pirita pode contradizer esses resultados.

Panayotov e Panayotov (2007) afirmaram que os controles de pH da polpa e do oxigênio dissolvido da taxa de oxigênio da água que entra no moinho melhoram o desempenho da flotação, com depressão da pirita e melhor recuperação de chumbo e zinco.

Adam et al. (1984) afirmaram que uma certa oxidação é necessária para que seja efetivo o contato da superfície mineral com o coletor. O contato galvânico entre íons de ferro e o mineral, durante a moagem, leva à estabilidade do potencial redox xantato/dixantógeno que melhora os resultados de flotação.

3.5 - Reagentes de flotação

De acordo com Ralston (1991), existem alguns minerais sulfetados como, por exemplo, a molibdenita, que são flotados em ausência de coletor. Outros minerais sulfetados comuns, não exibem flotabilidade natural. Para esses minerais os coletores tem uma ação efetiva sob condições de oxidação ou no Eh da polpa. De acordo com a literatura existe uma ordem de flotabilidade dos minerais sulfetados que depende das concentrações dos coletores, como mostra a tabela III.2. Essa tabela apresenta também os respectivos potenciais de repouso para minerais sulfetados em água com pH 4.

Tabela III.2 - Ordem descendente de flotabilidade da flotação sem coletor de sulfetos minerais (Ralston, 1991).

Mineral		Potencial de repouso(V vs SHE)
Molibdenita	MoS ₂	0,11
Estibinita	Sb ₂ S	0,12
Argentita	AgS	0,28
Galena	PbS	0,40
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	0,42
Covelita	CuS	0,45
Esfalerita	ZnS	0,46
Calcopirita	CuFeS ₂	0,56
Marcasita	(Zn, Fe)S	0,63
Pirita	FeS	0,66

Fuerstenau e Sabacky (1981), apud Ralston (1991) investigaram a flotabilidade da esfalerita, mostrando que quando a mesma é ativada com Cu²⁺ sua flotabilidade aumenta e a de outros minerais sulfetados diminui. Guy e Trahar (1984) observaram que diferentes amostras de esfalerita requerem diferentes concentrações de coletor. Heyes e Trahar (1979) e Guy e Trahar (1984) determinaram a seqüência decrescente de flotabilidade, de alguns

sulfetos: calcopirita, galena, pirrotita, pentlandita, covelita, bornita, calcocita, esfalerita, pirita e arsenopirita. Esses autores mostraram que os quatro últimos minerais possuem uma menor flotabilidade, fortemente dependente da concentração do coletor. Calcopirita, galena, pirrotita e pentlandita possuem maior flotabilidade e são facilmente flotadas em ampla faixa granulométrica.

Majima (1969), apud Ralston (1991), afirmou que é pertinente comparar a ordem de flotabilidade e a adição de coletores com seus potenciais de repouso. As espécies individuais de minerais puros podem exibir diferentes potenciais de repouso devido à diferença de composição, grau de oxidação, etc. Os dados termodinâmicos sobre a exata significância do potencial de repouso são questionados, ficando evidente que é preciso entender a ordem de flotabilidade e de adição dos coletores, além do potencial de repouso. Outros sistemas mostram que em potenciais de repouso mais catódicos ou quando há redução desse potencial, a oxidação dos sulfetados é diminuída, o que torna possível diminuir a concentração de coletores ou até mesmo flotar sem adição dos mesmos. Por outro lado, se o mineral estiver fortemente oxidado, são formadas espécies hidrofílicas que prejudicam a flotação, como, por exemplo, no caso da galena onde uma maior oxidação inibe a flotabilidade da mesma. É interessante também avaliar a presença da pirita, que tem alto potencial de repouso e, juntamente com outros minerais, pode promover a formação de enxofre ou de outros produtos de reação, que podem prejudicar a flotação.

A oxidação superficial da calcocita, esfalerita, pirita e arsenopirita, normalmente flotadas em potenciais mais oxidantes, leva a um maior consumo de reagente. A presença de oxigênio é, geralmente, suficiente para satisfazer essas condições. No entanto outros agentes mais oxidantes do que o oxigênio são usados para criar um meio oxidante, de modo que os produtos de oxidação da superfície exerçam influência na hidrofobicidade, conseqüentemente, na flotação.

Plante e Sutherland (1984), apud Ralston (1991), estudaram os produtos de oxidação da galena, pirita, calcopirita e esfalerita em soluções neutras e alcalinas. No caso da esfalerita, os sais de enxofre foram o principal produto de oxidação em pH 6 e o sulfato, o menos abundante. Tanto os sais de enxofre quanto o sulfato têm suas quantidades aumentadas em pH 10. O principal produto de oxidação da galena depende do pH e do tempo de exposição do material ao oxigênio. Depois de muitas horas de exposição ao oxigênio, a superfície se encontra com maior grau de oxidação. Os principais produtos de oxidação são enxofre em soluções mais ácidas, sulfatos em soluções neutras e o tiosulfato em soluções mais alcalinas. Os produtos de oxidação dependem da característica do mineral.

A cinética de oxidação dos sulfetos merece considerável atenção. A dimensão em que ocorrem as reações depende da área disponível para reação (quantidade de sítios ativos, área superficial) da pressão parcial do oxigênio, da natureza (mineralogia) e da composição do mineral sulfetado, do pH da solução e da temperatura. Esses autores estudaram também a oxidação da galena de alta pureza sob atmosfera controlada de oxigênio entre 20 e 76cmHg e perceberam que o uso do gás nitrogênio pode melhorar a flotabilidade. A oxidação da superfície de PbS exposta por muitas horas ao oxigênio pode estar saturada com enxofre, devido à interação de átomos de oxigênio quimissorvidos e PbS de acordo com a reação:



Depois desse tempo de indução, mediram a oxidação, observando a formação de S elementar adjacente ao PbS.

Hiçyilmaz e Ceylan (1994) estudaram o efeito do ativador sulfato de cobre. Ele realizou ensaios variando a concentração desse reagente de 400 a 1200g/t, encontrando uma concentração ótima de 660g/t. Em concentrações acima desta, o sulfato de cobre apresentou um efeito adverso na flotação da esfalerita (Figura 3.8).

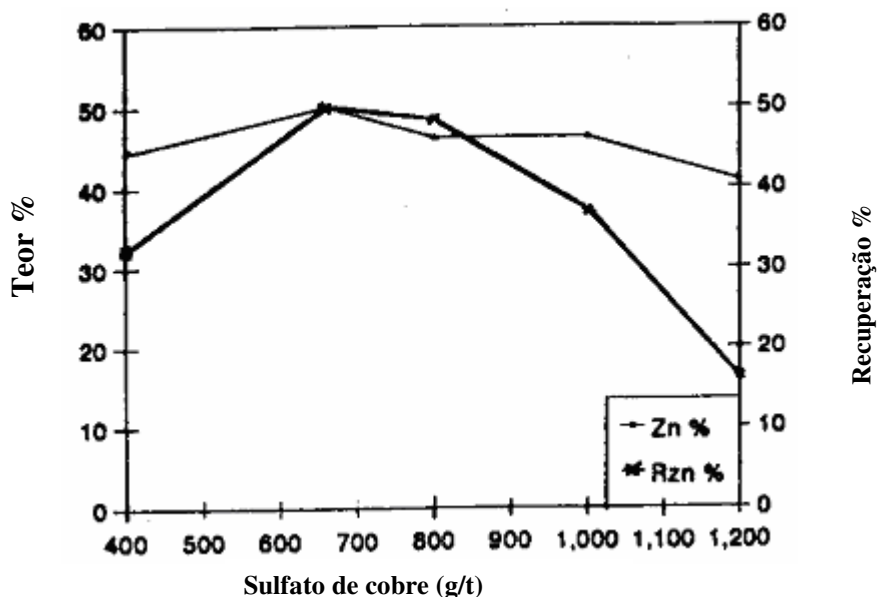


Figura 3.8 - Efeito do sulfato de cobre no teor e na recuperação de zinco. (pH = 8,1 no circuito de chumbo e pH = 10,3 no circuito de zinco) (Hiçyilmaz e Ceulan, 1994).

3.6 - Influência do sulfeto de sódio

Toka e Atalay (1996), após ensaios de microflotação, chegaram à conclusão que o sulfeto de sódio apresenta um efeito depressor na pirita e na galena. No caso da galena uma baixa concentração de sulfeto de sódio, 64g/t, levou a um aumento na recuperação, conforme ilustrado na figura 3.9. Este fato pode ter ocorrido pela ação do sulfeto de sódio que limpa a superfície da galena, levando a formação de uma superfície hidrofóbica com precipitação de espécies como $PbSO_4$ ou $FeSO_4$. A decomposição de xantatos e a restrição de adsorção do coletor, dependem do potencial de oxidação e de redução e são os principais mecanismos responsáveis pela ação depressora do sulfeto de sódio na galena e na pirita.

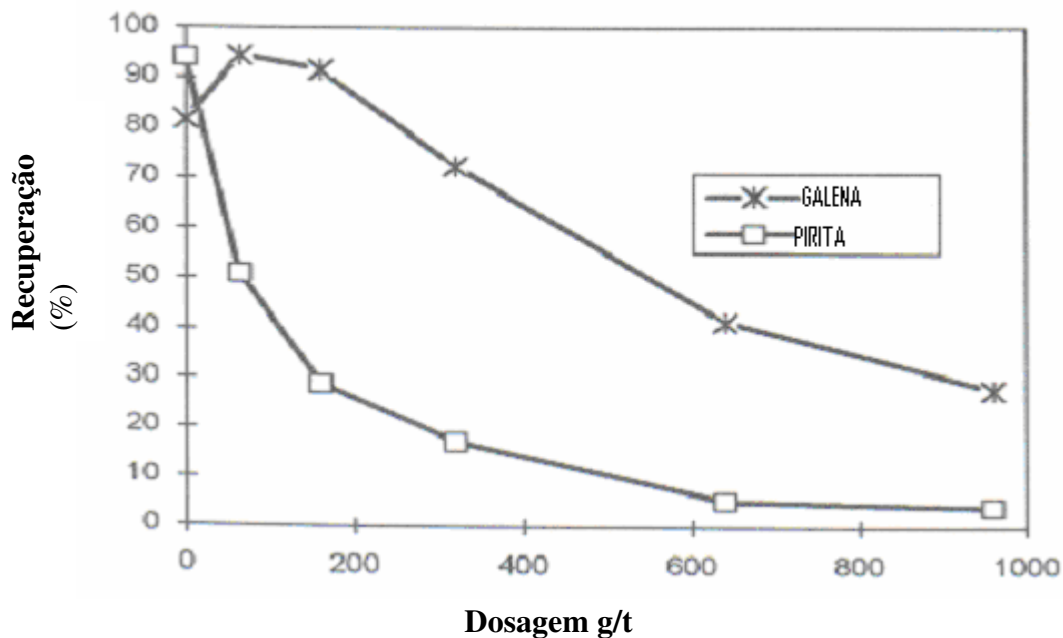


Figura 3.9 - Efeito do sulfeto de sódio na recuperação da galena e da esfalerita (Toka e Atalay, 1996).

Kocabag (1994) realizou ensaios de microflotação do mineral puro galena (PbS), usando como gás de flotação o nitrogênio. Uma redução do potencial da polpa ocorreu após adição de sulfeto de sódio, o que melhorou significativamente a flotabilidade da galena. Nesses ensaios, o autor usou partículas de galena com d_{80} abaixo de $10\mu\text{m}$ e realizou os testes em pH's mais ácidos, na ausência de coletor. Na redução do potencial Eh de polpa com ditionito ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), não foi observada uma boa flotabilidade da galena (Figura 3.10). Nota – se também nessa figura um aumento da recuperação da galena no potencial por volta de 0,3 V. No entanto, com a mudança do potencial da polpa para obter uma condição mais anódica, não foi observada recuperação na faixa de valores de pH de 7 a 8. Foi observado um aumento na concentração de oxigênio dissolvido.

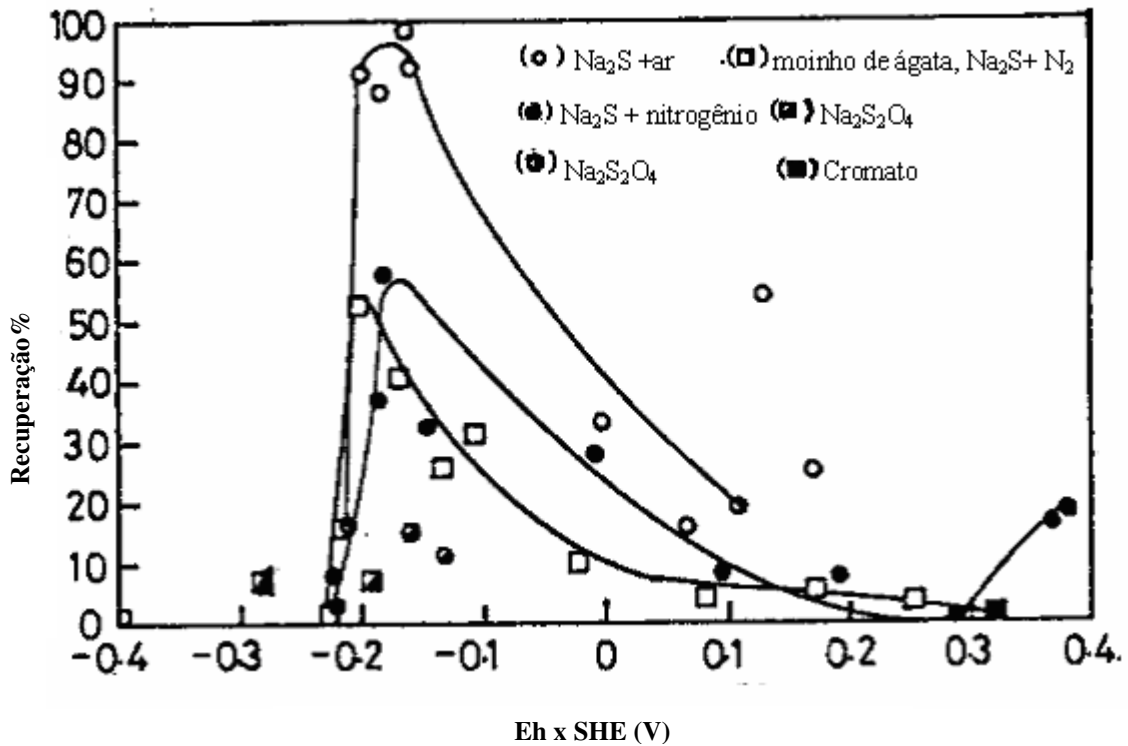


Figura 3.10 - Mudança de reagentes na flotação da galena em diferentes potenciais (Kocabag, 1994).

Ensaio de microflotação da galena em presença do coletor amil xantato de potássio; mostraram uma alta recuperação em potenciais mais catódicos. Uma mudança brusca na recuperação de galena ocorreu por volta do potencial -0,2V. O autor deixou claro, que existe uma dificuldade em reduzir os potenciais com os respectivos agentes redutores, mas não apresentou a concentração usada no experimento. (Figura 3.11)

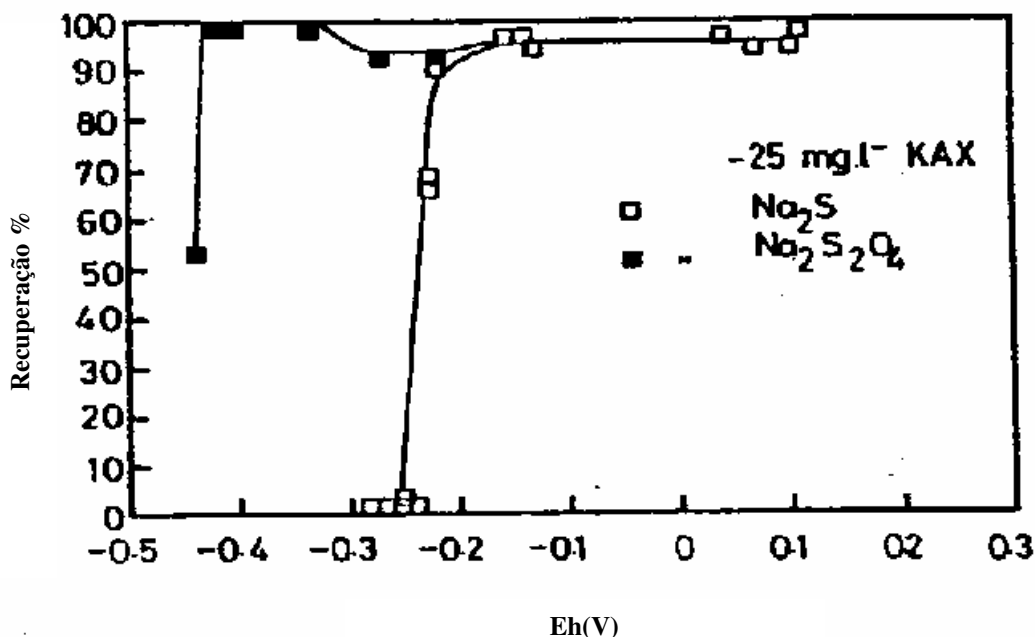


Figura 3.11 – Mudança da recuperação de galena em relação ao potencial, na presença do coletor (pH 9-9,5) para o mineral moído no grau de ágata (Kocabag, 1994).

Hecker et al. (1985) realizaram um estudo sobre a cinética de redução de oxigênio em soluções aquosas de sulfeto de sódio, mostrando a interferência em sistemas de flotação. A condição redox de vários sistemas pode ser controlada de acordo com as concentrações de oxigênio dissolvido no meio. O processo de flotação de sulfetados depende, por exemplo, da taxa de redução de oxigênio e da taxa de oxidação das espécies presentes em solução. Essas taxas são fortemente afetadas por reações redox catalíticas. Dois fatores determinam o consumo de íons sulfetos em polpas de flotação: a presença de um mineral com atividade catalítica e a disponibilidade de oxigênio dissolvido na polpa. A ocorrência simultânea da quimissorção e oxidação catalítica de íons sulfeto, leva à uma dificuldade de separação em processos de flotação.

Guy e Trahar (1985), Gonçalves (2003) mostraram a importância dos estudos eletroquímicos na flotação de sulfetos. A sulfetização dos minerais sulfetados é dinâmica e complexa. A taxa de reação do sulfeto de sódio na superfície mineral varia de acordo com a

temperatura, pH, sais solúveis e outras espécies presentes na polpa. Os íons sulfeto são determinantes de potencial para minerais sulfetados.

Outros pesquisadores tais como Goktepe e Williams (1996), Johnson e Munro (1998) e Bulatovic (1991) mostraram a importância dos íons sulfeto na flotação de minerais sulfetados. Afirmaram que o sulfeto é um bom reagente para a flotação de esfalerita e galena em sistemas com xantato. Mostraram também que tanto os valores de pH quanto os de Eh são modificados após adição de sulfeto de sódio na polpa, o qual melhora a seletividade na recuperação desses minerais.

Hiçyilmaz (1994) realizou testes de flotação da galena e da esfalerita na ausência de coletor, afirmando que o sulfeto de sódio tem efeito positivo tanto no circuito de zinco como no de chumbo. Afirmou que a esfalerita pode ser flotada sem adição de coletor quando o sulfeto de sódio é adicionado à polpa. O sulfeto de sódio limpa a superfície oxidada gerando produtos de oxidação solúveis como SO_4^{2-} e S_2O_3 . A concentração de sulfeto de sódio adicionado ao circuito de zinco foi de 150g/t, enquanto que no chumbo variou de 0 a 300g/t. A figura 3.12 mostra os resultados dos teores e das recuperações. A concentração ótima de sulfeto de sódio encontrada no circuito de chumbo foi de 240 g/t, com uma recuperação de 70% no concentrado de chumbo. O sulfeto de sódio (300g/t) foi adicionado com o objetivo de conhecer seu efeito no circuito de zinco (Figura 3.13).

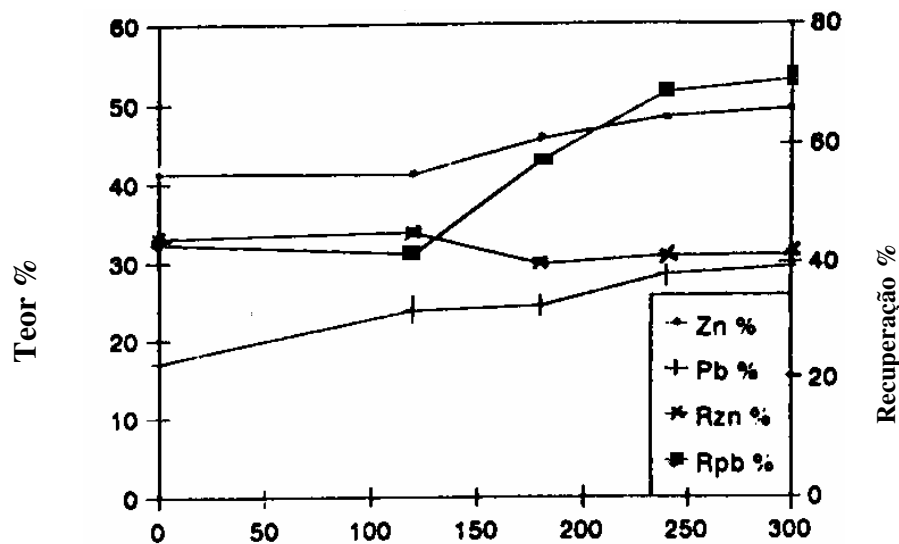


Figura 3.12 - Efeito do sulfeto de sódio adicionado no circuito de chumbo com teores e recuperações de chumbo e zinco e suas correspondentes concentrações.(pH = 8,1 no circuito de chumbo e pH = 8,4 no circuito de zinco, 660 g/t de sulfato de cobre) (Hiçyilmaz, 1994).

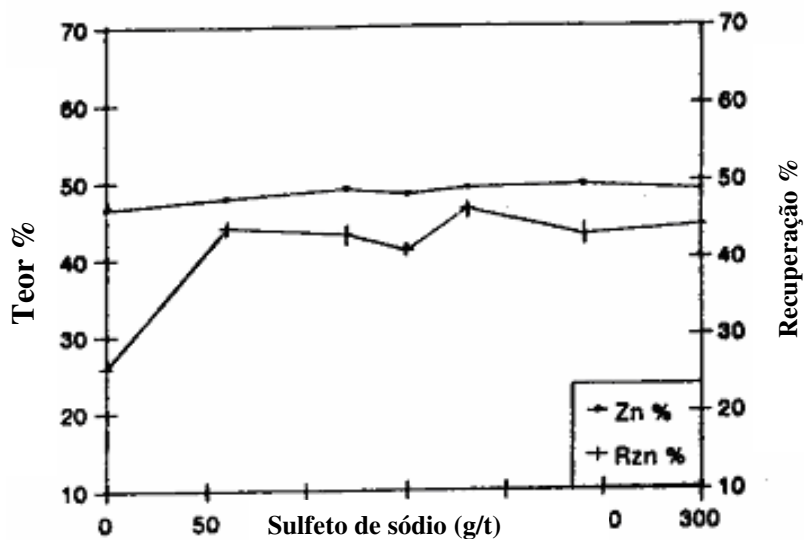


Figura 3.13 - Efeito do sulfeto de sódio adicionado no circuito de zinco nos teores e recuperações (pH = 8,1 no circuito de chumbo e pH = 8,4 no circuito de zinco, 660g/t de sulfato de cobre) (Hiçyilmaz , 1994).

Yoon (1981) afirmou que o potencial (Eh) da polpa é um fator crítico na flotação sem coletores. Quando o sulfeto de sódio é adicionado à polpa, o potencial muda imediatamente e só se estabiliza depois de aproximadamente 15 minutos de condicionamento, quando o potencial torna-se positivo e a flotação é possível.

3.7 - Potencial Zeta

Fundamentos da dupla camada elétrica

A teoria da dupla camada elétrica se baseia na distribuição de íons. Essa teoria trata a intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície da partícula carregada. Esta é uma etapa inicial para a compreensão de muitas observações referentes a propriedades eletrocinéticas de sistemas coloidais com partículas carregadas. Muitos fenômenos da interface sólido/líquido são controlados, em muitos casos, pela dupla camada elétrica. Existe uma preocupação com fatores responsáveis pelas mudanças ocorridas na superfície sólida e com o comportamento de íons que são adsorvidos (Fuerstenau e Raghavan, 1976).

A grande maioria das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio aquoso ou outro meio polar. Existem mecanismos que permitem a criação dessas cargas como a ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. A distribuição de íons no meio polar é influenciada por essa carga superficial. Caso a partícula seja carregada negativamente, inicialmente é formada a camada de Stern, que é uma camada rígida ao redor da superfície da partícula, formada por alguns íons positivos. Outros íons positivos são atraídos pela carga negativa, mas são rejeitados pela camada de Stern e por outros íons positivos que tentam se aproximar. Ocorre então um equilíbrio dinâmico que resulta na formação de uma camada difusa de contra-íons.

Os contra-íons têm uma concentração alta próxima à superfície, a qual sofre uma diminuição gradual com a distância, até que se consiga um equilíbrio com a concentração

de contra-íons na solução. Na camada difusa existe uma deficiência de íons negativos, pois essa tem a mesma carga da superfície. Sua concentração aumenta gradualmente ao se afastar da superfície, caso a mesma seja negativa. Os contra-íons da camada de Stern, juntamente com esses da camada difusa, formam a dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido como pode ser visto na figura 3.14.

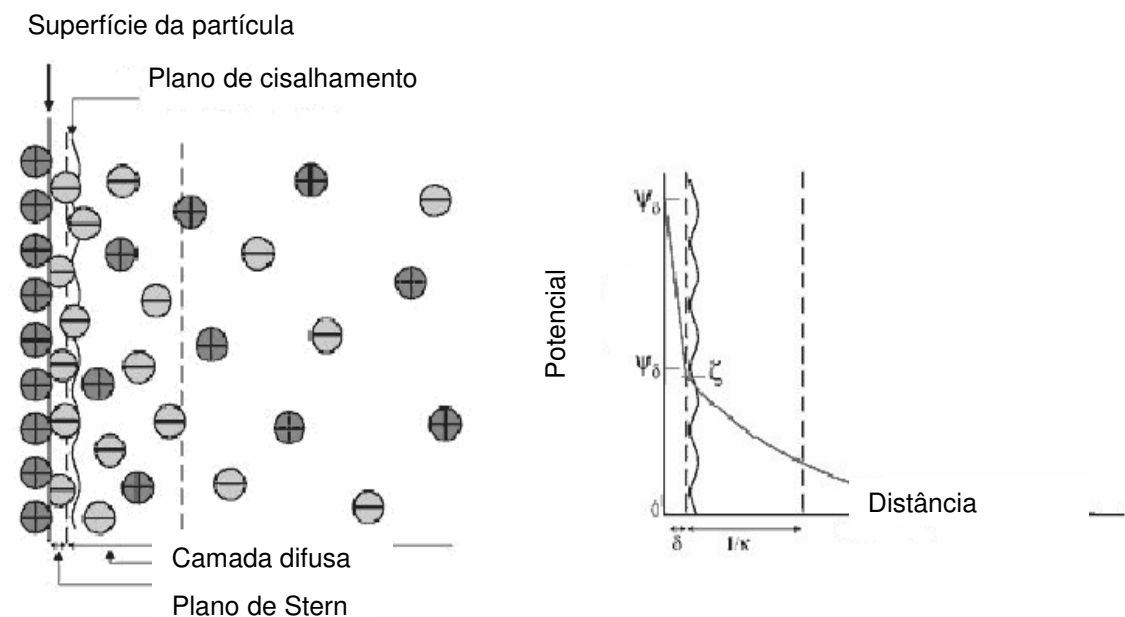


Figura 3.14 - Representação da dupla camada elétrica (Cabello, 2007).

Sob um determinado campo elétrico, as partículas e íons mais fortemente ligados às mesmas se movem como uma unidade, sendo que o potencial entre essa unidade e o plano de cisalhamento é chamado potencial zeta, ou potencial eletrocinético.

Healy e Moignard (1976) mostraram a importância de se compreender os fenômenos eletrocinéticos, ou potenciais zeta, nas propriedades de minerais sulfetados. Essa compreensão leva à uma otimização nos resultados de flotação. Os minerais sulfetados de chumbo e zinco estão entre os mais estudados, devido a certa complexibilidade de separação. Os minerais de chumbo pode mudar sua carga superficial devido à adsorção de íons metálicos. Esses autores discutiram os diferentes pontos isoeletrônicos da galena, onde

apresentaram outros autores que afirmaram ieps variando de pH 2,4 a 4. O minério sulfetado de zinco se comparado ao de chumbo, possui uma dificuldade quanto ao beneficiamento. A adição de íons metálicos torna a superfície mais ativa para a adsorção do coletor. Foram usadas algumas técnicas de preparação para explicar esse fato.. Pesquisas anteriores mostraram que fatores como tempo de condicionamento, controle da oxidação e espécies superficiais presentes podem responder a questões de flotabilidade mineral.

Gaudin e Sun (1946), apud Healy e Moignard (1976), realizaram medidas de potencial zeta, e correlacionaram os resultados com as propriedades de flotação. Ensaio com sulfeto de zinco permitiram investigar o efeito da adição de íons metálicos na superfície mineral. Íons metálicos como Cu^{2+} e Fe^{2+} foram adicionados a uma suspensão de pH = 6 preparada com o mineral puro. Uma mudança de sinal e magnitude do potencial zeta permitiu determinar condições ótimas de flotação. Ensaio subsequentes aos de Gaudin e Sun como Hukki et al. (1952) apud Healy e Moignard (1976) consideraram sistemas com ZnS puro, ZnS- Cu^{2+} -etil xantato. Ambos os trabalhos apresentaram uma curva de potencial zeta em função do pH. Foram usados alguns métodos de equilíbrio para tais estudos eletrocinéticos, por exemplo, 2 a 3min de condicionamento da amostra com água destilada, no pH desejado. Foram adicionados 25mg/L de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em suspensões de ZnS e, como pode ser visto na figura 3.15, ocorreu uma larga mudança no potencial zeta. Provavelmente a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é responsável, pela mudança de carga de negativa para positiva, mas esses autores não discutiram essa situação. A adição de sulfato de zinco (ZnSO_4) apresentou uma pequena mudança do potencial zeta

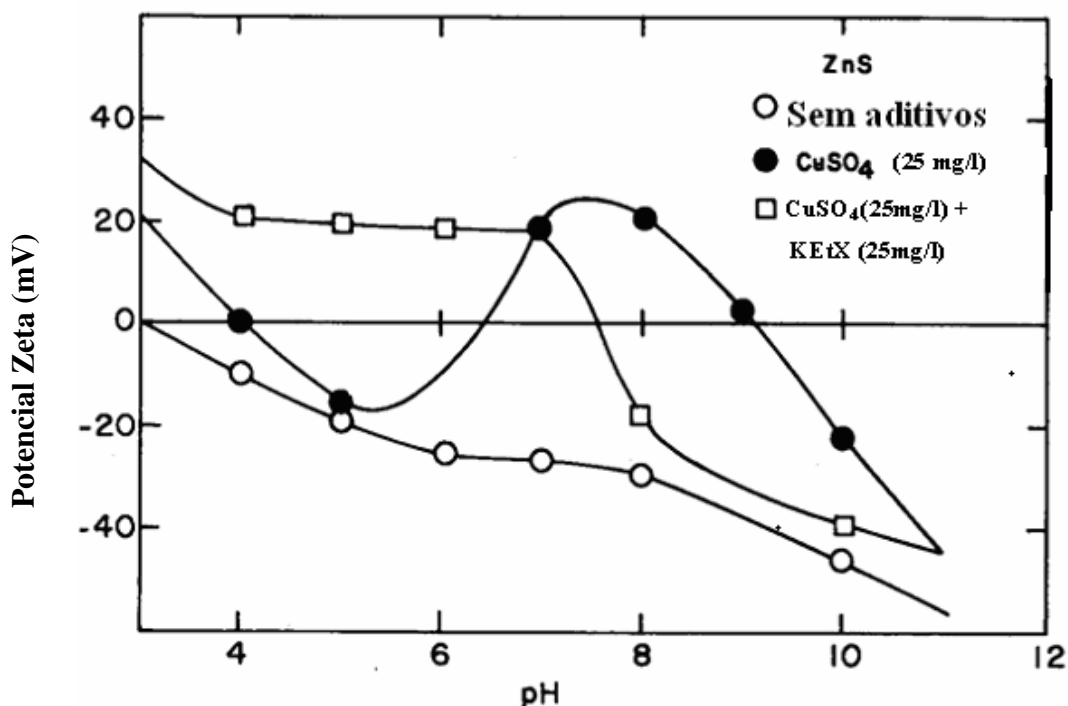


Figura 3.15 - Potencial Zeta de ZnS em função do pH na ausência e na presença de CuSO₄.5H₂O e KEX (etil xantato de potássio). Hukki, Palomaki e Orivuori (1952) apud Healy e Moignard (1976).

De acordo com a adição de CuSO₄ a inversão de carga na de pH de 3 até 4,2 é devida à adsorção específica de Cu²⁺(quimissorção). Mesmo a alteração não sendo muito significativa o cátion cúprico exerce um papel importante na faixa ácida de pH, confirmado pela curva na presença de CuSO₄ e KEtX que mostra valores positivos de potencial zeta nessa faixa de pH. Na faixa entre pH 4 e 5 a adição de CuSO₄ torna o potencial zeta menos negativo. A partir de pH 4 a diferença entre as curvas na presença e ausência de CuSO₄ torna-se muito significativa, A reversão para valores positivos na faixa de pH entre 6,5 9 é provavelmente devido a formação de hidróxido complexo. Mesmo a alteração n (Healy e Moignard, 1976).

Diversas técnicas eletroquímicas podem ser usadas para explicar mudanças superficiais nas partículas minerais. Bender e Mouquin (1952) estudaram o efeito do movimento browniano

em partículas de esfalerita onde observaram um PIE em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,5$. Healy e Moignard (1976) observaram que o iep da esfalerita pode ter uma grande variação, dependendo das características da amostra. Eles mostraram resultados de McGlashan et al. (1969) apud Healy e Moignard (1976) onde a esfalerita pura apresentou sua curva de potencial zeta com valores negativos na faixa de pH de 3 a 11.

Fuerstenau et al. (1974) estudaram o efeito da formação de xantato de zinco em polpas de flotação de esfalerita, tendo levantado curvas de potencial zeta da amostra de ZnS. A amostra usada continha 0,3% de ferro. O PIE observado foi de 6.2, como visto na figura 3.16. Eles compararam esse valor de PIE com o PIE do precipitado hexil xantato de zinco o qual foi 3.2 e através da técnica de infravermelho e o comportamento da flotação de ZnS em soluções de hexil xantato, confirmaram a presença do precipitado hexil xantato de zinco na superfície de ZnS.

Salatic' e Djakovi'c(1975) apud Healy e Moignard (1976) alcançaram bons resultados na flotação de ZnS, PbS e CuFeS_2 usando o coletor butil xantato de potássio, em condições de potencial zeta negativo para os três minerais. Não foi observado PIE para ZnS na faixa de pH que vai de 3 a 11. Esses autores chegaram à conclusão de que, com a adição do coletor butil xantato, uma pequena mudança ocorre no potencial zeta, mas como pode ser visto na figura 3.17, uma mudança significativa acontece com a adição de 50mg/l de CuSO_4 .

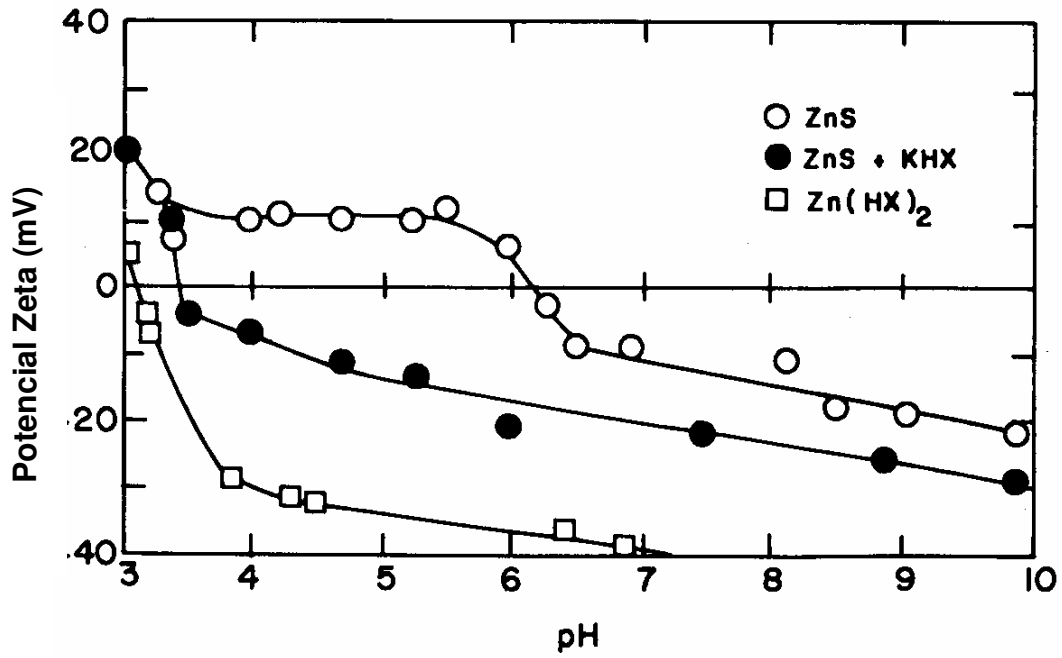


Figura 3.16 – Curva eletrocinética do Potencial Zeta- pH para esfalerita na presença e na ausência de $1,25 \times 10^{-4}$ mol/l de hexil xantato. E a isoterma do Potencial zeta - pH do precipitado xantato de zinco (Fuerstenau et al., 1974).

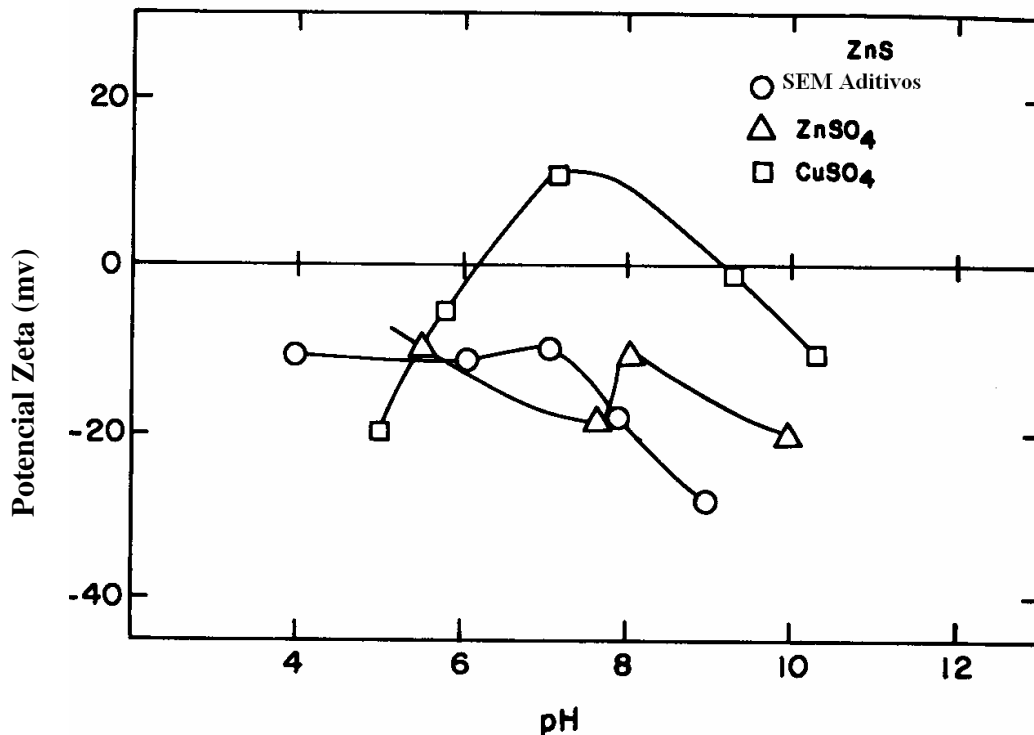


Figura 3.17-Potencial Zeta em função do pH, em ausência e presença de ZnSO₄.7H₂O e CuSO₄.5H₂O, 25°C. (Healy e Moignard, 1976).

Fornasiero e Ralston (2006) analisaram uma amostra de esfalerita com 64,9% de Zn. As medidas de potencial zeta mostraram que o PIE da esfalerita condicionada em pH 6,0 foi de 4,7 e quando condicionada em pH 8,5 foi de 6,8. Esses autores confirmaram afirmações anteriores como de Healy e Moignard (1976) de que o PIE da esfalerita aumenta quando condicionada em pH mais alcalino. O potencial zeta representa a contribuição do enxofre elementar (PIE = 1,6) e do óxido de enxofre (PIE = 8,5), ambos formados durante a oxidação da superfície da esfalerita; e refletem a porcentagem de cada uma dessas espécies. A figura 3.18 mostra a tendência de recuperação de esfalerita em ausência de cobre. De acordo com essa interpretação, a oxidação do mineral sulfetado leva a uma dissolução do metal e a formação de uma camada oxidada de polissulfeto e enxofre elementar (espécies hidrofóbicas) como mostrado na equação 3.17:



As espécies ligadas ao enxofre, como sulfetos ou polissulfetos, são negativas, portanto, valores de PIE mais baixos e valores negativos de potencial zeta são obtidos para esfalerita em pH 6,0. Com um aumento do pH de condicionamento, ocorre uma precipitação do hidróxido de zinco (espécie hidrofílica) que resulta em uma baixa recuperação do mineral. Adição de 2×10^{-6} M de cobre em pH 8,5 levou a potenciais zeta mais negativos e um PIE mais baixo. O PIE mudou de 7,6 para 6,6 com o aumento da concentração de cobre de 2×10^{-5} para 2×10^{-4} M.

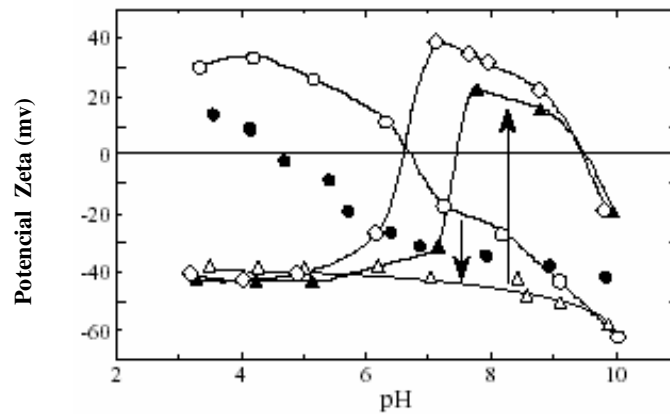


Figura 3.18- Potencial zeta da esfalerita em função do pH condicionada sem Cu(II) com pH 6,0(●) e 8,5(○); condicionado com pH 8,5, (Δ) 2×10^{-6} , (▲) 2×10^{-5} e (◇) 2×10^{-4} M Cu(II). As duas setas mostram mudanças no potencial zeta com adição de Cu(II) de 0 até 2×10^{-6} M e para 2×10^{-4} M (Fornasiero e Ralston, 2006).

A formação do precipitado de hidróxido de cobre na superfície da esfalerita resulta em um decréscimo na superfície hidrofóbica, portanto em uma menor flotabilidade do mineral. Os resultados de flotação de acordo com a figura 3.18 mostram que ambas as recuperações, com pH = 12 ou abaixo de pH = 5, não foram afetadas por concentrações de cobre acima de 2×10^{-6} M.

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA

O desenvolvimento experimental do trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizados ensaios de flotação no laboratório da Votorantim Metais, Unidade Morro Agudo, com o objetivo de se determinar as condições experimentais tais como escolha e quantificação de reagentes. As amostras para os ensaios de flotação foram provenientes da Mina Subterrânea de Morro Agudo. Passaram por etapas de britagem, peneiramento, homogeneização e moagem, sendo coletadas no “overflow” da ciclonação do circuito de flotação do chumbo. Quando o objetivo era estudar a adição de reagentes, o material foi moído em laboratório, uma vez que o material que alimentava o circuito de flotação já continha coletor adicionado na moagem.

A partir dos resultados preliminares foram escolhidas as variáveis de estudo deste trabalho. Esses ensaios foram realizados no laboratório de Tratamento de Minérios da UFOP e as análises químicas pela Votorantim.

4.1 – Planejamento fatorial de experimentos

O planejamento fatorial foi escolhido com o objetivo de estudar o comportamento do minério sulfetado de chumbo e zinco, frente à mudança do potencial eletroquímico (Eh). No planejamento fatorial, foi avaliada a adição dos reagentes sulfeto de sódio (50g/t) e sulfeto de sódio (400g/t), nos circuitos de chumbo e zinco; e o uso de ar ou nitrogênio como gases de flotação, como exposto na tabela IV.1. As variáveis e níveis foram escolhidos após ensaios preliminares. Considerando três variáveis foram gerados oito ensaios. Para a avaliação do erro experimental, foi feita a réplica desses experimentos, gerando dezesseis ensaios.

Tabela IV.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

O planejamento dos experimentos está apresentado na tabela IV.2. A ordem de execução foi de uma forma aleatória, através de sorteio.

Tabela IV.2 – Desenvolvimento do planejamento fatorial.

Experimentos	Variáveis	Ordem	a	b	c
			Sulfeto de sódio	Nitrogênio	Sulfito de sódio
1	t	1	-	-	-
2	a	3	+	-	-
3	b	8	-	+	-
4	ab	2	+	+	-
5	c	4	-	-	+
6	ac	5	+	-	+
7	bc	6	-	+	+
8	abc	7	+	+	+

4.2 – Amostras

As amostras utilizadas para os ensaios de flotação, foram provenientes da mina subterrânea da unidade da Votorantim Morro Agudo, sendo a amostragem responsabilidade da mesma.

4.3 – Preparação da amostra

Foram enviados pela Votorantim Metais, cerca de 300kg de minério produto da britagem primária. O material foi britado em laboratório, utilizando britador de mandíbulas e em seguida britador de rolos até uma granulometria adequada à moagem.

O produto desta britagem foi submetido à homogeneização e quarteamento conforme os passos seguintes:

- i) formar uma pilha cônica com todo o material britado;
- ii) fazer uma homogeneização por pazada ao redor de toda a pilha;
- iii) formar uma pilha alongada na qual cada incremento a ser distribuído pela pilha é composto por uma pazada da pilha cônica;
- iv) dividir a pilha no sentido longitudinal e em seguida no sentido transversal;
- v) formar outras duas pilhas, uma com as porções ímpares e a outra com as porções pares.

O procedimento acima foi repetido até se obter amostras de aproximadamente 20kg. A partir dessa massa o quarteamento foi feito utilizando um quarteador Jones até se obter amostras de aproximadamente 1200g;

Com o objetivo de evitar a oxidação, as amostras foram então, armazenadas em atmosfera inerte (sacos inflados com nitrogênio).

4.4 – Ensaios de moagem

A moagem foi realizada em moinho de bolas de aço, previamente limpo com quartzo por 10 minutos, para evitar a oxidação e contaminação do meio. Durante o processo buscou-se minimizar a presença de ultrafinos. A moagem foi feita segundo os seguintes passos:

- i) homogeneizar e quartear, a amostra previamente separada em recipientes inertes, obtendo uma amostra de 1200g;
- ii) a amostra de 1200g passa pelo britador de rolos, atingindo uma granulometria adequada para alimentar a moagem.
- iii) alimentar o moinho com 1200g da amostra previamente britada;
- iv) nos testes com sulfito de sódio adicionar 400g/t de uma solução 1%;
- v) adicionar 527,0mL de água no moinho;
- vi) ligar o moinho;
- vii) moer por 37 minutos;
- viii) levar a polpa para a cuba de flotação.

4.5- Ensaios de Flotação

Os principais equipamentos utilizados na flotação foram:

- célula de flotação - marca CDC, modelo GFB-1000 EEPN;
- cuba - CDC-3500mL;
- oxímetro - marca YSI, modelo 550;
- pHmetro - marca Digimed, modelo DM-2, com eletrodo de platina;
- pHmetro – marca Digimed, modelo DM-22.

Foram realizados ensaios de flotação em bancada, com monitoramento do potencial Eh durante todo o circuito de flotação do minério. O processo de flotação é composto por dois circuitos em série, primeiro o circuito do chumbo onde se flota a galena, em seguida, o circuito do zinco onde se flota a esfalerita.

Os ensaios de flotação foram realizados de acordo com os seguintes passos:

- i) alimentar a cuba de flotação (3500mL) com a polpa moída, e adicionar água até a marca da cuba correspondente;
- ii) iniciar o processo de flotação, onde se faz primeiro a flotação do chumbo;
- iii) colocar a cuba na célula de flotação, e ligar a célula;
- iv) condicionar a polpa por 1 minuto na velocidade angular de 1500rpm;
- v) iniciar o monitoramento do potencial Eh, com o uso do eletrodo de platina, e do oxigênio dissolvido (OD) anotando a cada minuto de flotação e após a adição de cada reagente;
- vi) antes de iniciar a flotação, coletar uma pequena alíquota de polpa (50mL), secar e enviar à análise química;
- vii) após a coleta da amostra, manter a velocidade angular em 1500 RPM, e adicionar cal (100%), até modular o pH em 9,8 e anotar os valores do Eh, pH e OD;
- viii) adicionar 20g/t de isopropil xantato de potássio (1%p/v) como coletor da galena, e 12 gotas de mibicol (metil amil álcool) como espumante. E condicionar por 1 minuto. Anotar os valores do Eh, pH e OD;
- ix) após a adição dos reagentes, manter a velocidade angular da célula em 1500rpm, abrir o ar e ajustar a vazão do mesmo no rotâmetro em 8NL/min e ligar os raspadores da cuba. Quando o gás de flotação for o nitrogênio fazer o mesmo procedimento;
- x) efetuar a flotação da galena por 5 minutos, monitorando a cada minuto o potencial Eh, o pH e o OD. Desligar o ar e a célula, adicionar 20g/t de isopropil xantato (1%p/v);
- xi) após a adição da segunda parte do coletor, repetir o item ix e efetuar a flotação da galena por mais 5 minutos, com os devidos monitoramentos;
- xii) secar e pesar a galena flotada, retirar uma alíquota do rejeito do circuito de chumbo (50mL) e enviar para a análise química;
- xiii) com a mesma polpa do rejeito da flotação de galena, iniciar a flotação da esfalerita;

- xiv) condicionar novamente a polpa a 1500rpm, modulando o pH para 10,5 com cal (100%);
- xv) adicionar 200g/t de sulfato de cobre (10%p/v) para ativar a esfalerita e condicionar por 5 minutos. Durante o condicionamento ajustar o pH pra 10,5 com cal (100%);
- xvi) adicionar 50g/t de amil xantato (1%p/v) como coletor da esfalerita e 12 gotas de mibicol. Condicionar por 1 minuto;
- xvii) efetuar a flotação da esfalerita por 5 minutos;
- xviii) adicionar 50 g/t de amil xantato (1% p/v). Não é necessário tempo de condicionamento. Repetir os itens xviii.
- xix) secar e pesar a esfalerita flotada e enviar à análise química;
- xx) retirar uma alíquota do rejeito (50mL), secar e enviar à análise química;
- xxi) desligar o ar e a célula de flotação.

O potencial (Eh), OD e pH foram monitorados durante todo o tempo de flotação, e os valores anotados como descrito no item v. Todas as alíquotas retiradas: alimentação, concentrado de chumbo, rejeito do circuito de chumbo, concentrado de zinco, rejeito final, foram secadas e enviadas a análise química para determinação dos teores de chumbo e zinco.

Os resultados das análises químicas e as massas dos concentrados são lançados em uma planilha, para cálculos das recuperações em massa.

4.6 – Adição de reagentes

Foram feitos também ensaios com adição de sulfeto de sódio e sulfito de sódio no circuito do chumbo, 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 condicionar por 5 minutos. Após esse condicionamento, modular o pH em 9,8 com cal (100%), adicionar o coletor e o espumante e iniciar a flotação.
- ii) nos testes com adição de sulfito, adicionar 400g/t (5%p/v) de sulfito de sódio no moinho, permitindo o contato com a partícula durante o tempo de moagem. Após a moagem levar a polpa para cuba de flotação.

4.7 – Ensaios de determinação de potencial zeta

Nas medidas de potencial zeta, foram usados o aparelho Zeta Sizer Nano Series-Malven, ligado a um micro computador e o medidor de pH: Digimed modelo DM-22.

Amostras dos minerais, galena e esfalerita com graus de pureza de 96,3% e 95,1%, respectivamente, foram previamente pulverizadas até alcançar uma granulometria adequada à análise. A pulverização foi feita no pulverizador de tungstênio, o qual foi cuidadosamente limpo com quartzo. A análise granulométrica foi realizada no granulômetro a laser Cilas 1064 Líquido.

Os ensaios foram realizados de acordo com os seguintes passos:

- i) preparar 250mL de suspensão (0,1%) do mineral em questão; usando água destilada;
- ii) retirar uma alíquota de 20mL, mantendo a solução sob agitação;
- iii) adicionar 10^{-3} M de KCl (solução eletrolítica), e condicionar por 1 minuto;
- iv) modular o pH com soluções de NaOH e HCl, previamente preparadas com água destilada;
- v) com o auxílio de uma seringa, retirar por volta de 0,75mL e encher a cubeta para análise no zetâmetro;
- vi) inserir a cubeta no compartimento próprio do zetâmetro e iniciar a análise.

O valor do potencial zeta representa a média de 10 valores medidos pelo aparelho, o qual calcula a mobilidade eletroforética das partículas e converte esta para potencial zeta mediante a equação de Smoluchowski. Logo após, curvas de potencial zeta (pz) foram construídas em função do pH, para determinação do PIE.

A influência dos reagentes: amil xantato, isopropil xantato, sulfito de sódio, sulfeto de sódio e sulfato de cobre também foram estudadas. O procedimento foi de acordo com o seguinte passo:

- vii) Após o item ii adicionar 1mL, da solução (0,01Mol/l) do reagente a ser estudado. Condicionar por 2 minutos e repetir os passos de iii até vi. Logo após, traçar as curvas de pz x pH.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Análise granulométrica

As tabelas V, V.1 e V.2 apresentam as análises granulométricas do minério e dos minerais puros, galena e esfalerita, utilizados, respectivamente, nos ensaios de flotação e potencial zeta.

Tabela V - Análise granulométrica da alimentação da flotação.

Abertura da malha(μm)	% Retida		% passante acumulada
	Simples	Acumulada	
105	3,00	3,00	97,00
74	4,90	7,90	92,10
52	3,80	11,70	88,30
44	9,60	21,30	78,70
38	8,20	29,50	70,50
34	1,80	31,30	68,70
27	6,20	37,50	62,50
20	12,80	50,30	49,70
14	19,60	59,90	30,10
7	12,70	82,60	17,40
3	5,80	88,50	11,50
4	3,90	92,40	7,60
1	4,30	96,70	3,30
0,7	1,70	98,40	1,60
0,3	1,20	99,60	0,4
<0,3	0,40	100,00	0

A equação 4.1 apresenta a distribuição de Rosin-Rammler para a alimentação da flotação.

$$Y = 100 \left\{ 1 - \exp \left[\ln \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{d}{d_{50}} \right)^n \right] \right\} \dots\dots\dots 4.1$$

Tabela V.1 – Análise granulométrica do mineral puro galena.

Abertura da malha(μm)	% Retida		% passante acumulada
	Simplex	Acumulada	
71	***	***	100,00
60	0,48	0,48	99,52
50	1,98	2,46	97,54
40	5,08	7,54	92,46
30	9,10	16,64	83,36
20	10,47	27,11	72,89
10	21,02	48,13	51,87
5	23,53	71,66	28,34
3	14,00	85,66	14,34
2	6,29	91,95	8,05
1	3,41	95,36	4,64
0,5	0,16	95,52	4,48
0,3	0,82	96,34	3,66
<0,3	3,66	100,00	0,00

Tabela V.2 – Análise granulométrica do mineral puro esfalerita.

Abertura da malha(μm)	% Retida		% passante acumulada
	Simplex	Acumulada	
18	***	***	100,00
10	7,85	7,85	92,15
5	8,51	24,21	75,79
3	14,52	38,73	61,27
2	13,58	52,31	47,69
1	14,74	67,05	32,95
0,5	6,46	73,51	26,49
0,3	6,49	80,00	20,00
<0,3	20,00	100,00	0,00

5.2 – Análise dos resultados

Uma análise estatística dos resultados experimentais obtidos empregando o método fatorial, tendo como resposta as recuperações de chumbo e zinco, foi efetuada com o emprego do software estatístico MINITAB. A análise da influência das variáveis e suas interações sobre a resposta experimental foi realizada com o auxílio do algoritmo de Yates do método fatorial.

As tabelas V.3 e V.4 apresentam os resultados experimentais obtidos empregando o método, tendo como resposta as recuperações de chumbo e de zinco, respectivamente.

Tabela V.3: Resultados obtidos por planejamento fatorial (chumbo)

Experimentos	Variáveis	Respostas		R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	DM=(Y-3)/8	(R1-R2)	(R1-R2)^2	T cal.	*significância
		R1	R2									
1	1	87,96	90,84	178,80	360,39	698,75	1399,03	174,87	2,88	8,30	-	-
2	a	91,19	90,40	181,59	338,36	700,28	11,99	1,50	0,79	0,62	1,67	N
3	b	85,24	84,63	169,87	347,31	1,41	-16,37	-2,05	0,61	0,37	-2,28	N
4	ab	86,24	82,25	168,49	352,97	10,58	3,19	0,40	3,99	15,92	0,44	N
5	c	87,63	85,22	172,85	2,79	-22,03	1,53	0,19	2,41	5,81	0,21	N
6	ac	88,95	85,51	174,46	-1,38	5,66	9,17	1,15	3,44	11,83	1,28	N
7	bc	87,47	84,52	172,00	1,61	-4,17	27,69	3,46	2,95	8,70	3,84	S
8	abc	90,65	90,32	180,97	8,97	7,36	11,53	1,44	0,33	0,11	1,60	N

Tabela V.4: Resultados obtidos por planejamento fatorial (zinco)

Experimentos	Variáveis	Respostas		R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	DM=(Y-3)/8	(R1-R2)	(R1-R2)^2	T cal.	*significância
		R1	R2									
1	1	79,42	80,90	160,32	320,84	656,50	1309,93	163,74	-1,48	2,19	-	-
2	a	80,65	79,87	160,52	335,66	653,43	-3,73	-0,47	0,78	0,61	-0,78	N
3	b	84,68	85,19	169,87	325,35	-3,88	17,55	2,20	-0,51	0,26	3,66	S
4	ab	82,57	83,22	165,79	328,08	0,15	-0,79	-0,10	-0,65	0,42	-0,16	N
5	c	80,40	83,11	163,51	0,20	14,82	-3,07	-0,38	-2,71	7,34	-0,63	N
6	ac	79,20	82,64	161,84	-4,08	2,73	4,03	0,50	-3,44	11,83	0,83	N
7	bc	81,57	81,56	163,13	-1,67	-4,28	-12,09	-1,51	0,01	0,00	-2,51	S
8	abc	82,42	82,53	164,95	1,82	3,49	7,77	0,97	-0,11	0,01	1,61	N

*Ocorre significância quando Tcal > 2,31(Ttab)

Nas tabelas V.3 e V.4, vê-se os resultados da recuperação nos concentrados de chumbo e zinco nos ensaios de flotação. A última coluna dessas tabelas mostra que a interação entre as variáveis nitrogênio e sulfeto de sódio, em seus níveis máximos, foi significativa em ambos os circuitos. Essa interação apresentou um $T_{cal} > T_{tab} = 2,31$. No circuito do zinco, o uso do gás nitrogênio também se mostrou significativo.

A figura 5.1 mostra o gráfico de Pareto referente á recuperação de chumbo. Todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 2,31 são significantes. Desta maneira, pode-se confirmar que somente o efeito da interação entre nitrogênio e sulfeto de sódio, em seu nível máximo, é significativo, numa análise com 95% de confiança estatística.

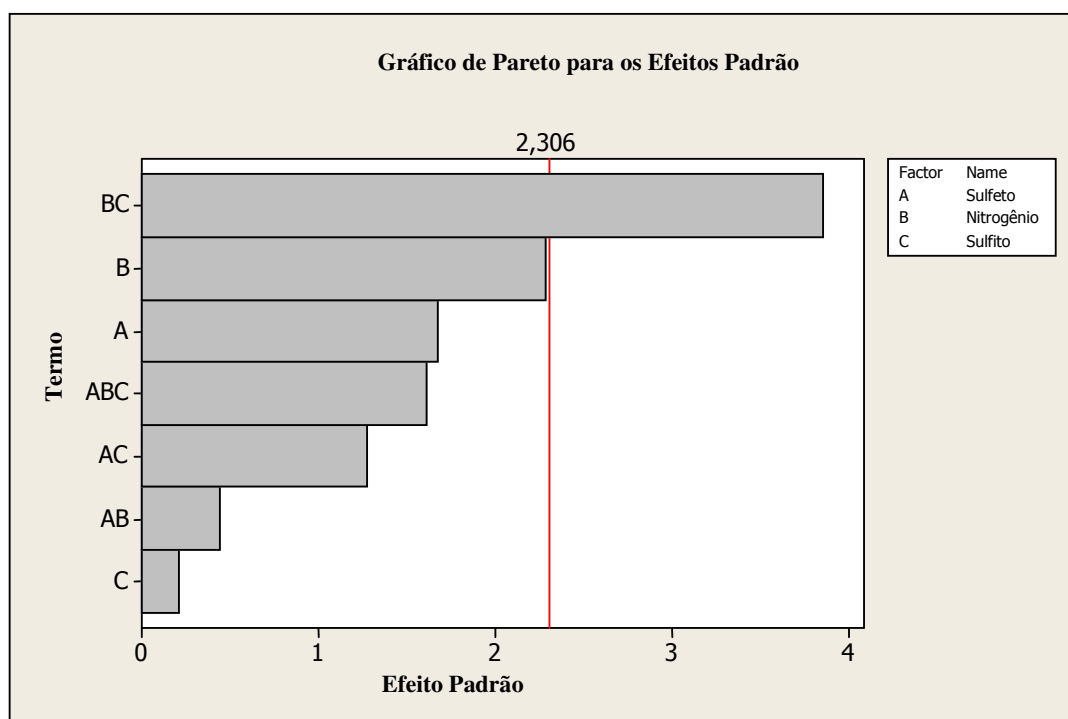


Figura 5.1 – Gráfico de Pareto (recuperação- Pb).

A figura 5.2 apresenta o gráfico de Probabilidade Normal. Nota-se que o efeito significativo “bc” é o ponto mais distante da reta normal.

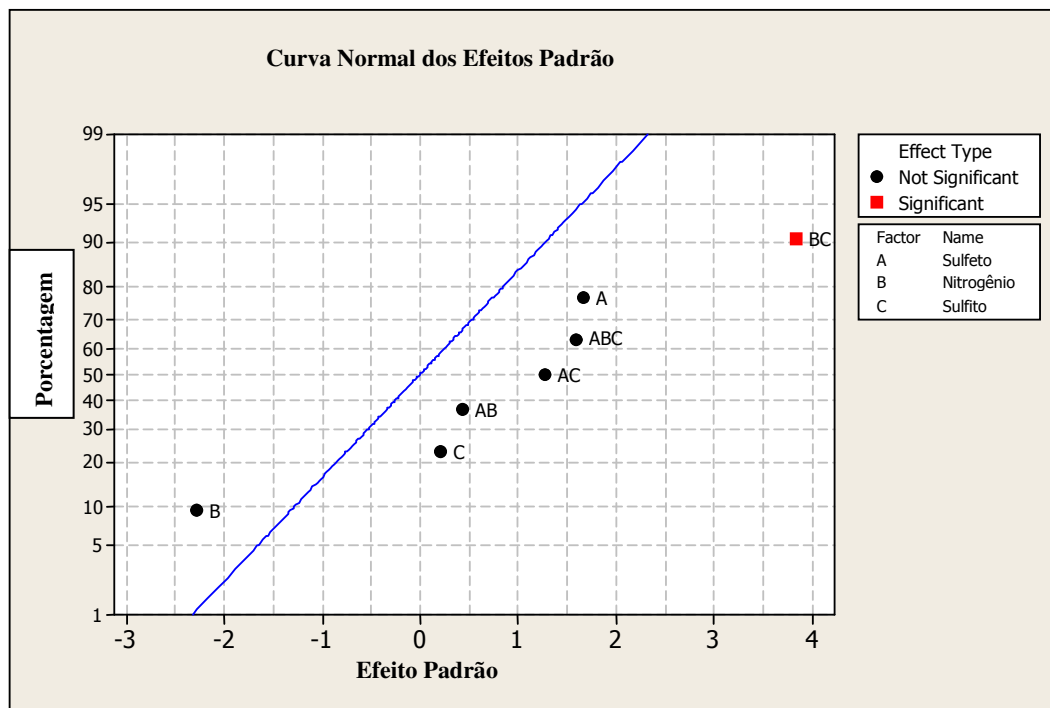


Figura 5.2 – Gráfico de probabilidade normal (recuperação-Pb).

As variações da recuperação do concentrado de Pb, em função de cada variável e os seus principais efeitos, são vistos na figura 5.3. Observa-se que:

- i) a adição de sulfeto de sódio levou a um aumento na recuperação; confirmando o observado por Toka e Atalay (1996), que afirmaram que dosagens de sulfeto de sódio abaixo de 64g/t melhoram a recuperação da galena;
- ii) O uso do gás nitrogênio, isoladamente, provoca uma redução na variável resposta;
- iii) O sulfito de sódio quase não produziu variação, tendendo a melhorar muito pouco a recuperação no concentrado de chumbo com o seu uso.

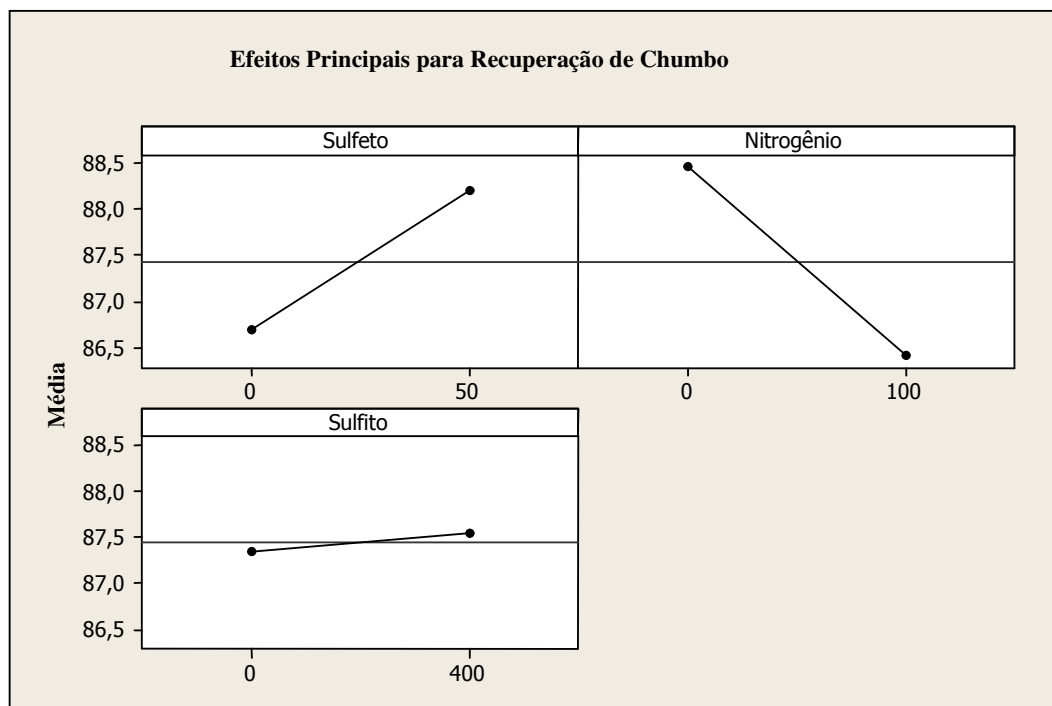


Figura 5.3 – Gráfico da variação dos efeitos principais (recuperação-Pb).

É importante, também, analisar a variação nas recuperações no concentrado de chumbo em função da interação das variáveis duas a duas, como pode ser visto na figura 5.4. Observe-se:

- i) uma redução da recuperação quando se passa do nível mínimo para o máximo de gás nitrogênio, independentemente de analisá-la em presença ou ausência de sulfeto de sódio;
- ii) uma redução da recuperação quando o sulfito 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 sulfito de sódio e nitrogênio em seus níveis máximos, enquanto que em nível máximo de sulfito de sódio e ausência de nitrogênio ocorre uma redução da recuperação. A alta declividade das retas dessa interação explica a significância do fator “bc”, observada no gráfico de Pareto.

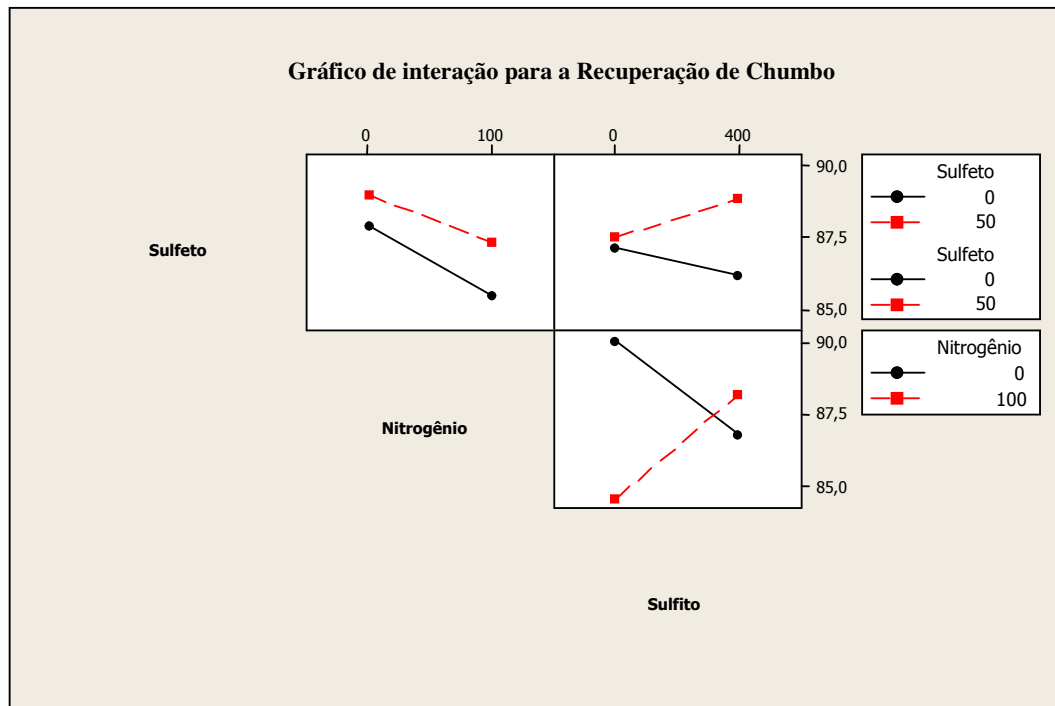


Figura 5.4 – Interação dos efeitos principais dois a dois (recuperação-Pb).

A figura 5.5 ilustra a interação de todos os efeitos principais, em um gráfico de cubo. Nota-se que as maiores recuperações obtidas foram com o uso da variável sulfeto de sódio em seu nível máximo (50g/t) e na interação entre todas as variáveis, também em seus níveis máximos. Contrariando a idéia defendida por Kocabag (1994) de que a flotação com gás nitrogênio e posterior adição de sulfeto gera melhores resultados, a menor recuperação foi na interação do nitrogênio com sulfeto de sódio.

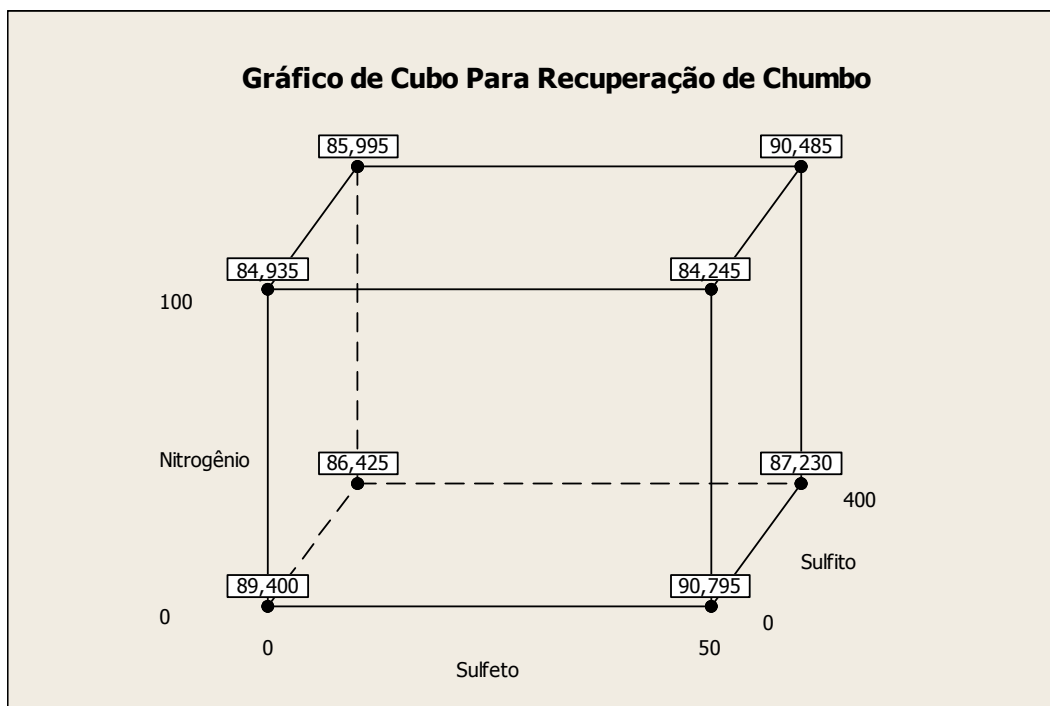


Figura 5.5 – Interações de todos os efeitos principais (recuperação-Pb).

A figura 5.6 apresenta o gráfico de Pareto referente á recuperação de zinco. De maneira semelhante à análise do chumbo, todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 2,31 são significantes. O fator “b”, correspondente ao gás nitrogênio, se mostrou o mais significativo no circuito do zinco, seguido do fator “bc”, referente à interação do gás nitrogênio e sulfito de sódio.

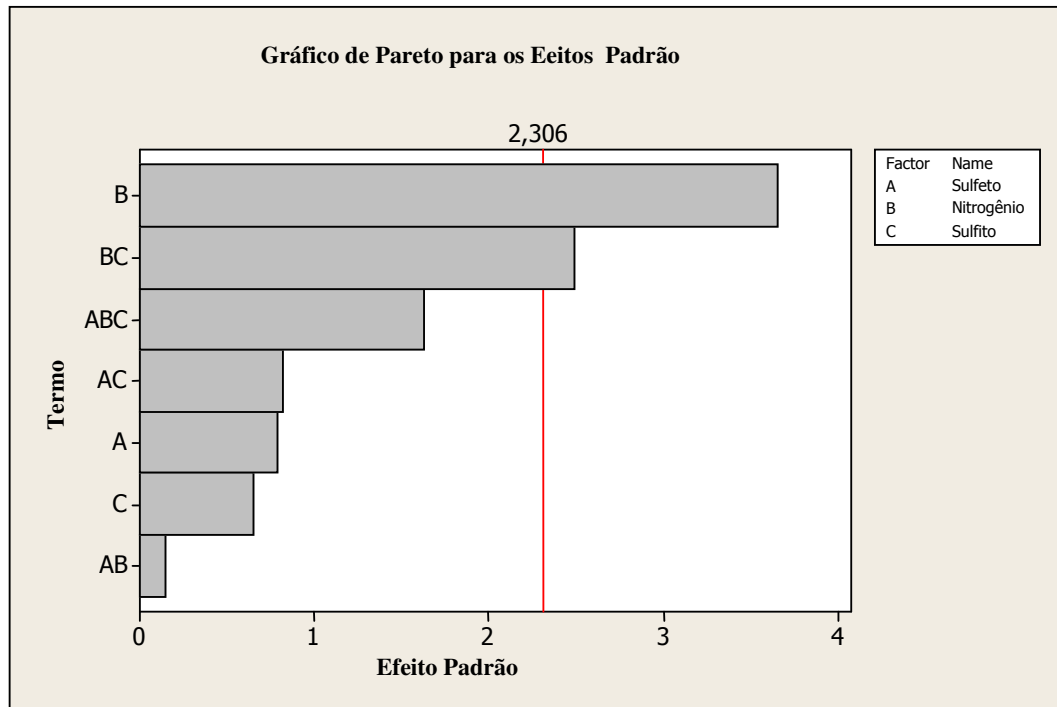


Figura 5.6 - Gráfico de Pareto (recuperação-Zn).

No gráfico de probabilidade normal (figura 5.7), observa-se que os pontos mais próximos à reta são os pontos correspondentes aos efeitos não significantes, e os pontos mais distantes da reta normal correspondem aos efeitos significantes “b” e “bc”.

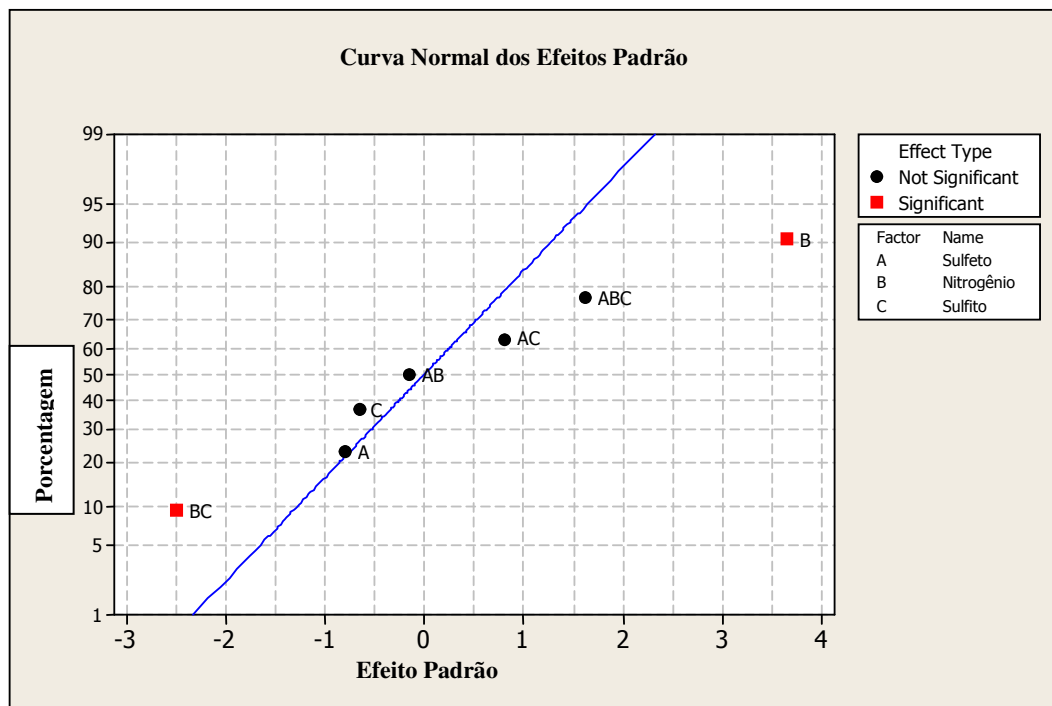


Figura 5.7 – Gráfico de probabilidade normal (recuperação- Zn).

A variação do resultado, referente à recuperação do concentrado de zinco, em relação a cada uma das variáveis isoladamente, é mostrada na figura 5.8, que apresenta o gráfico dos efeitos principais. Nota-se que :

- 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 provocou um notável acréscimo na variável resposta, o que pode ser observado pela aclividade da reta correspondente, quando se passa de um nível mínimo para o máximo;
- iii) a dosagem de sulfito de sódio(400 g/t), assim como no sulfeto de sódio , levou à uma redução na resposta final, sendo melhor em seu nível mais baixo.

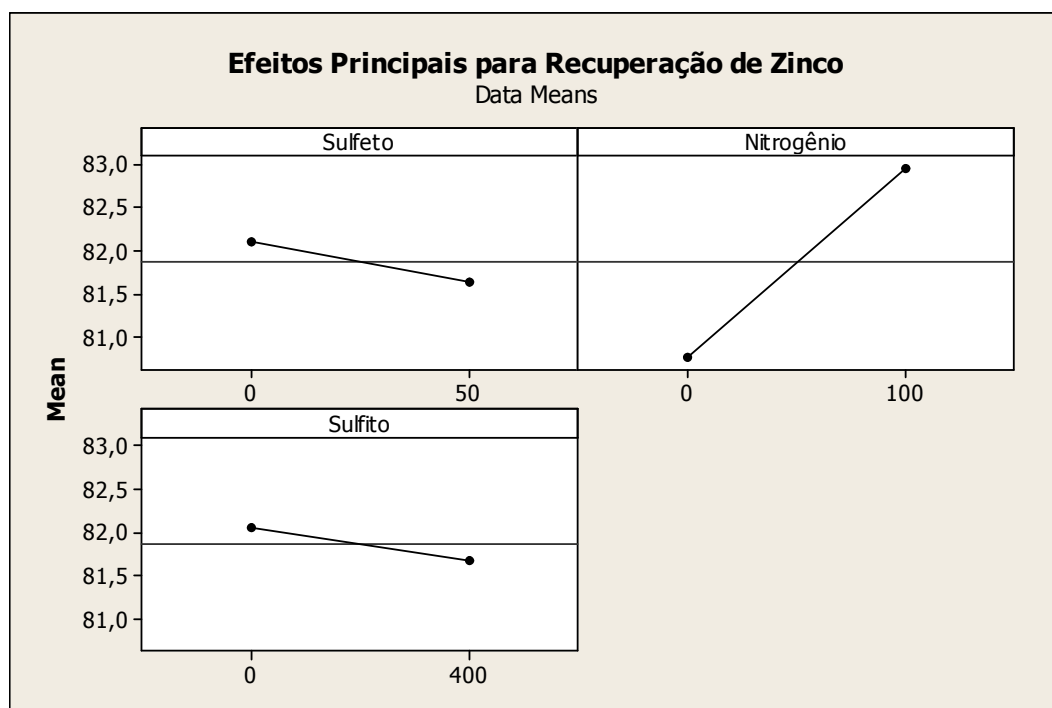


Figura 5.8 - Gráfico da variação dos efeitos principais (recuperação- Zn).

A figura 5.9 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 de zinco, independentemente da presença ou não de sulfeto.
- ii) a interação do sulfeto de sódio em seu nível mínimo, com o sulfito de sódio no nível máximo levou a um aumento da recuperação do concentrado de zinco.
- iii) uma redução da recuperação, quando se tem sulfito de sódio e nitrogênio em seus níveis máximos, enquanto que em nível máximo de sulfito de sódio e ausência de nitrogênio ocorre um aumento da recuperação.

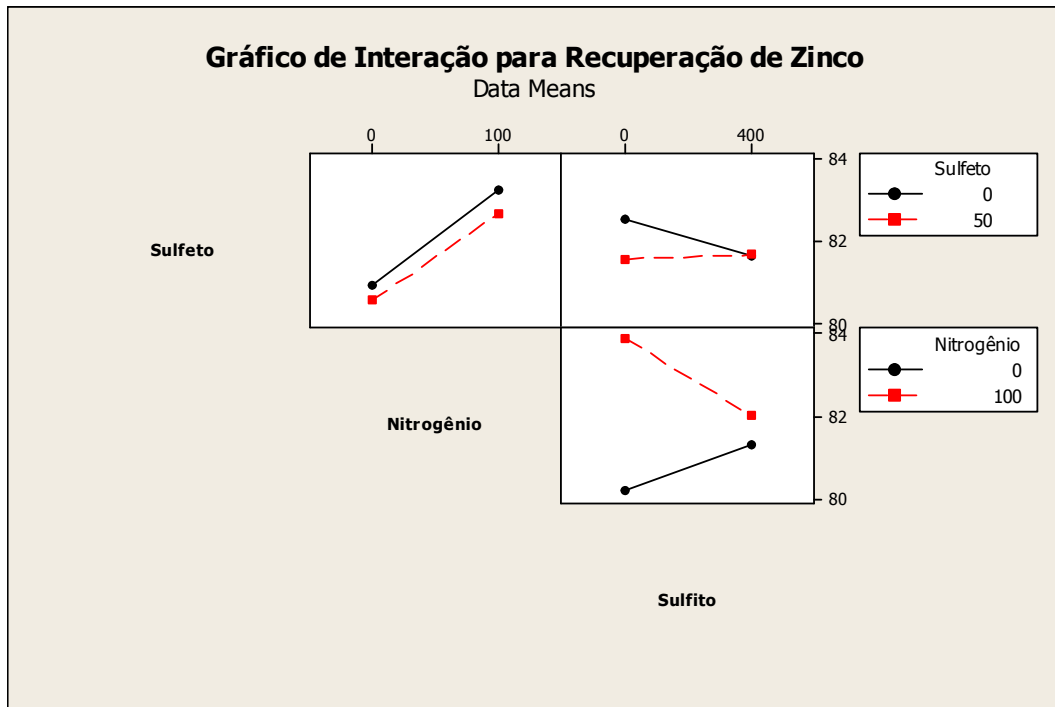


Figura 5.9 – Interação dos efeitos principais dois a dois (recuperação-Zn).

A figura 5.10 (gráfico de cubo), mostra que a melhor recuperação, no circuito do zinco, ocorreu com o uso do nitrogênio como gás de flotação.

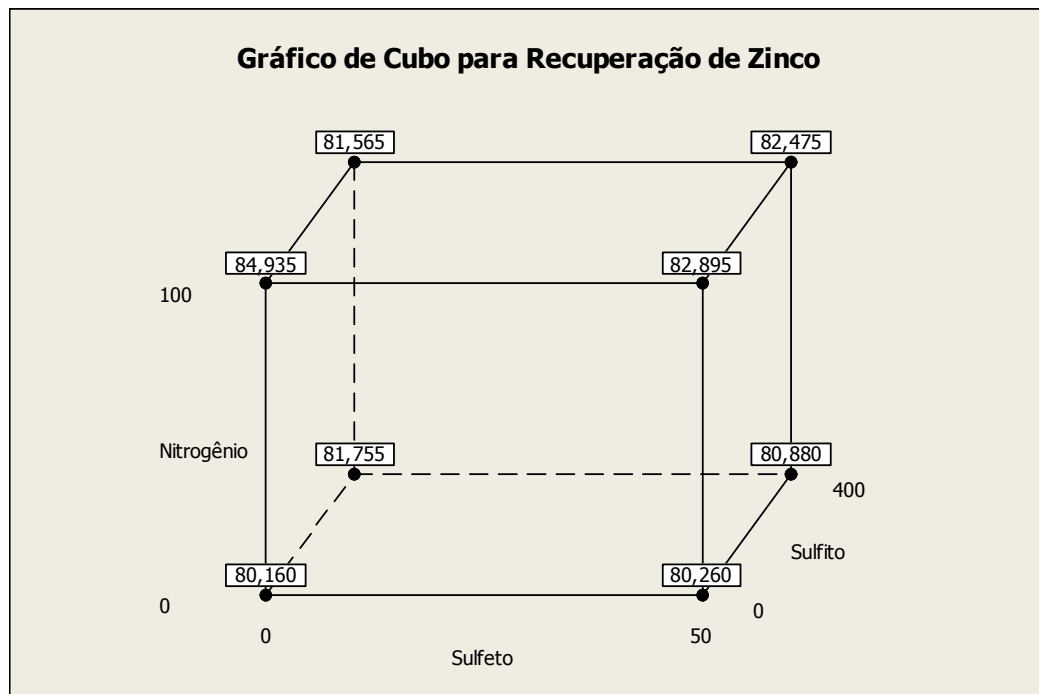


Figura 5.10 – Interações de todos os efeitos principais (recuperação- Zn).

5.3 - Monitoramento do potencial

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 variações podem ser observadas nas figuras 5.11 e 5.12.

O uso de sulfito de sódio isoladamente nos ensaios de flotação, não variou significativamente os valores de 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 do 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 não apresentou uma redução significativa e apenas a recuperação do concentrado de chumbo melhorou.

Uma análise do efeito da interação entre as variáveis sulfeto de sódio e nitrogênio mostra que esta condição leva a potenciais mais negativos somente no circuito do chumbo. Nesse caso os resultados de recuperação no concentrado de chumbo foram negativos, embora Kocabag (1994) associe uma melhora na flotabilidade da galena à redução de potenciais.

O uso do gás nitrogênio individualmente apresentou uma redução nos valores de potenciais na polpa apenas no circuito do chumbo, permanecendo no circuito do zinco semelhantes aos obtidos na flotação com ar.

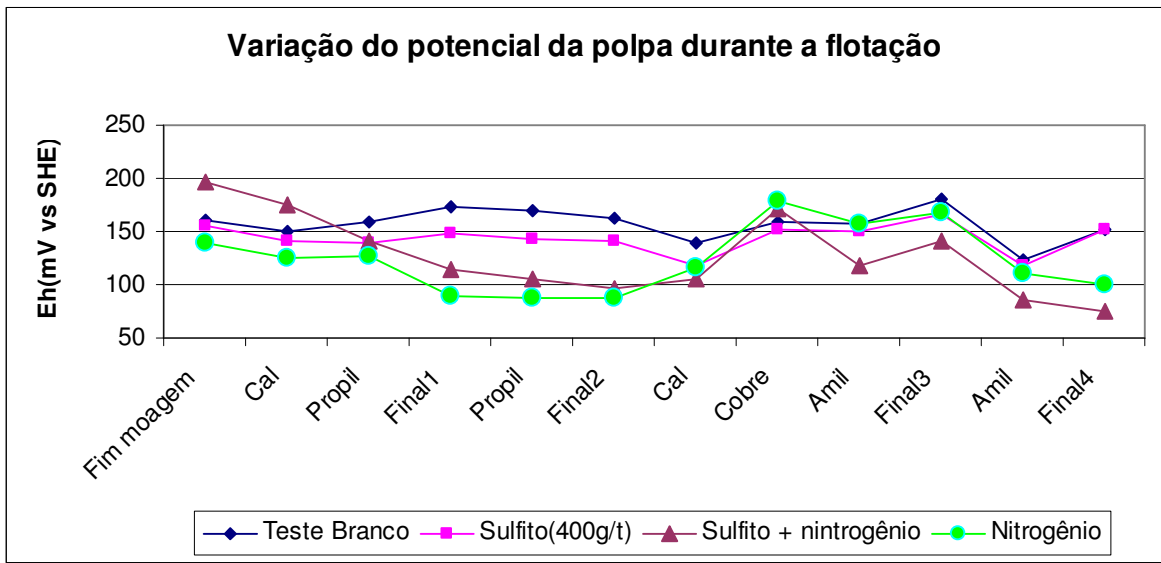


Figura 5.11 - Comportamento do potencial, durante o processo de flotação. Final 1 e Final 2 = concentrados de chumbo. Final 3 e Final 4 = concentrados de zinco.

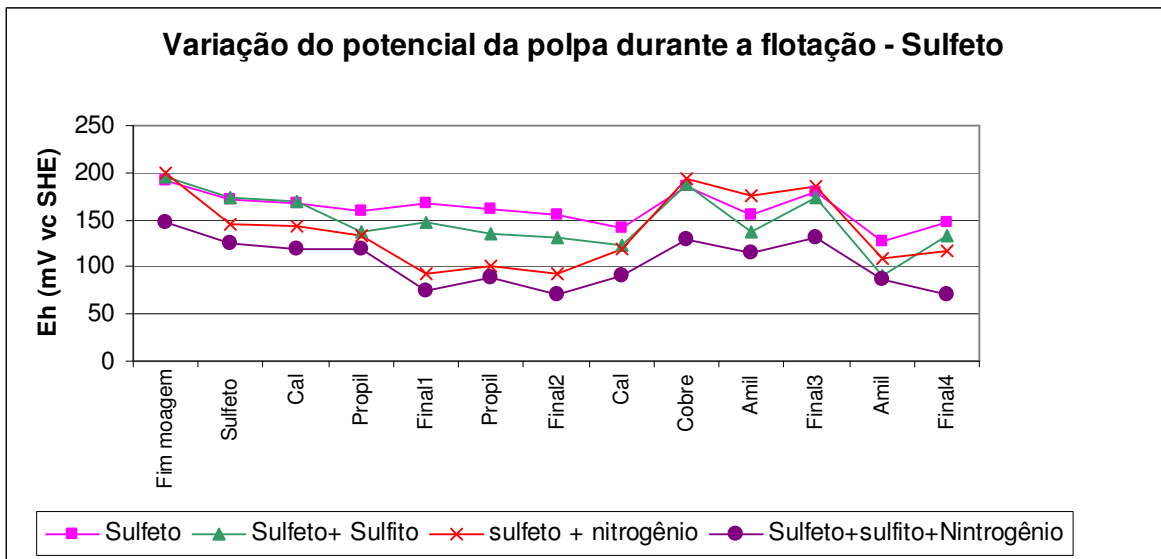


Figura 5.12 - Comportamento do potencial, durante a flotação com adição de sulfeto. Final 1 e Final 2 = concentrados de chumbo. Final 3 e Final 4 = concentrados de zinco.

Hecker et al. (1985) mostraram que o oxigênio dissolvido na polpa tem um papel importante na flotação de minerais sulfetados. Estes minerais em presença de oxigênio, catalizam a oxidação do xantato o que prejudica os resultados de flotação. Baseado nessa afirmação, paralelamente ao monitoramento do potencial Eh, foi realizado também o monitoramento do oxigênio dissolvido. Os valores medidos foram em torno de 6,5mg/l na polpa de flotação, variando para em torno de 0,5mg/l quando o gás de flotação usado nos ensaios foi o nitrogênio.

5.4 – Potencial Zeta

Objetivando o melhor entendimento do comportamento das partículas de esfalerita e galena em meio aquoso, foram realizadas medições do potencial zeta na presença de CuSO₄, sulfeto de sódio, sulfito de sódio e dos coletores isopropil xantato e amil xantato, para avaliar o efeito desses reagentes sobre o potencial zeta dos minerais em questão.

5.4.1 - Presença do KCl como eletrólito

As figuras 5.13 e 5.14 apresentam os resultados obtidos nas medições de potencial zeta da esfalerita e da galena, respectivamente, na presença de cloreto de potássio como eletrólito na concentração de 10⁻³M.

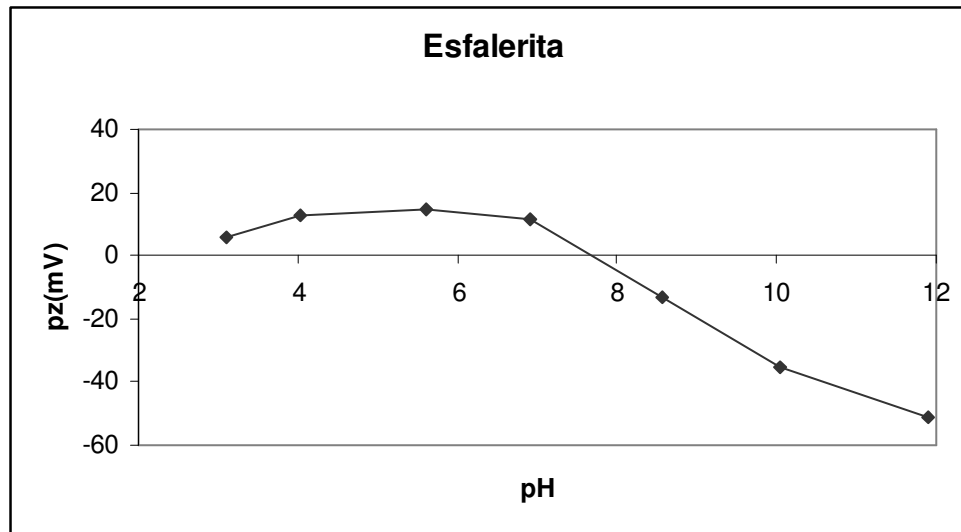


Figura 5.13 - Variação do Potencial Zeta da esfalerita em função do pH na presença de KCl.

As partículas de esfalerita apresentaram um ponto isoelétrico (PIE) em $\text{pH} = 7,8$; observando-se também que para valores de pH inferiores ao do PIE os valores de potencial zeta foram unicamente positivos, enquanto que para valores superiores a este potencial medido foram negativos.

Fuerstenau et al. (1974) afirmaram que a presença de alguma espécie metálica, ou outros contaminantes podem ocasionar a oxidação mineral. Essa oxidação leva a formação tanto do enxofre elementar quanto do óxido-hidróxido de zinco na superfície da esfalerita, o que pode explicar o alto PIE encontrado. Healy e Moignard (1976) associaram a variação do PIE da esfalerita, também, à diferenças de características das amostras.

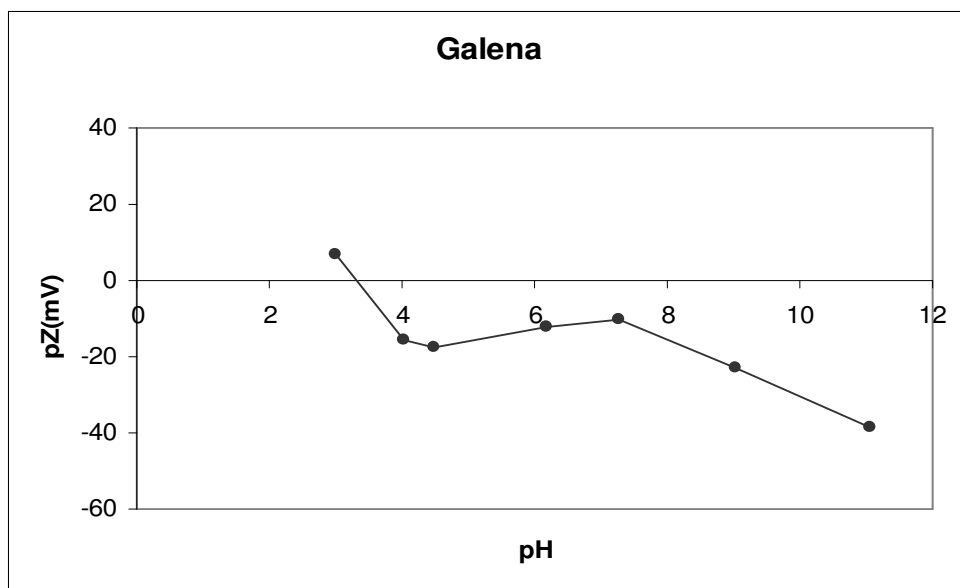


Figura 5.14 - Variação do potencial zeta da galena em função do pH na presença de KCl.

As partículas de galena apresentaram um ponto isoelétrico (PIE) de 3,3; observando-se também que acima desse pH, os valores de potencial zeta são unicamente negativos. Healy e Moignard (1976) mostraram valores de PIE's da galena variando de pH's 2,4 a 4,0. O minério sulfetado de chumbo pode mudar sua carga superficial devido à adsorção de íons metálicos, o que explica essa variação.

5.4.2 - Interferência de Reagentes

As figuras a seguir apresentam os resultados de medidas de potencial zeta após a adição de reagentes, usados na flotação, e os compara com as medidas para o mineral em presença apenas de cloreto de potássio.

A figura 5.15 apresenta curvas de medidas de potencial zeta, após adição de CuSO_4 , e mostra a mudança do PIE. Foram encontrados dois pontos de reversão de zeta nos pH's 6,5 e 8,2; observando-se também uma reversão da carga na faixa de pH entre 3 e 7. Estes resultados confirmaram a afirmação de Healy e Moignard (1976) de que a adição de cobre

leva a uma significativa mudança no potencial zeta e reversão da carga. Eles observaram após adição de cobre valores de pH de reversão de carga de 6,2 e 9. Provavelmente a quimissorção de Cu^{2+} é responsável por essa mudança.

A figura 5.16 compara a curva do potencial zeta da esfalerita antes e depois da adição do coletor amil xantato de potássio, porém não foi possível a identificação do PIE.

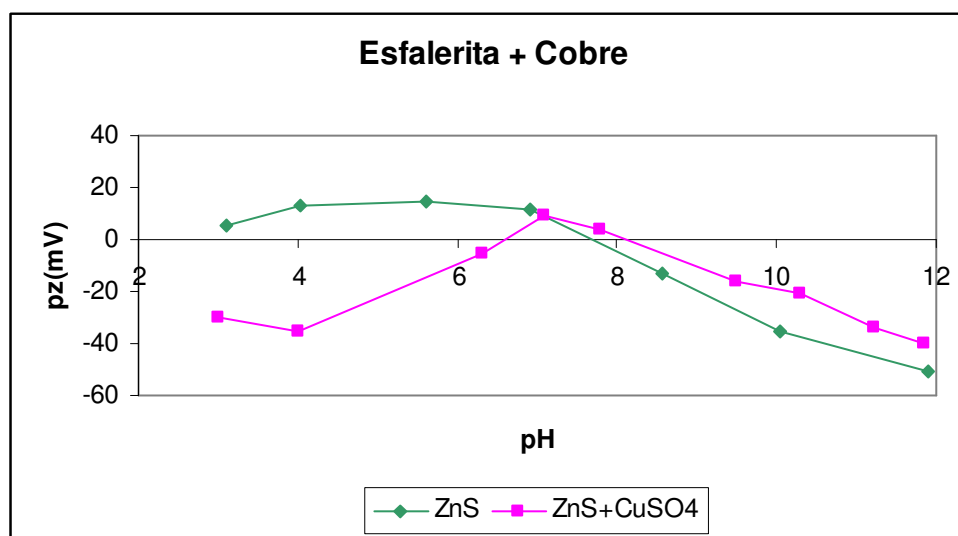


Figura 5.15 - Curvas de potencial zeta da ZnS na presença e na ausência de Sulfato de cobre.

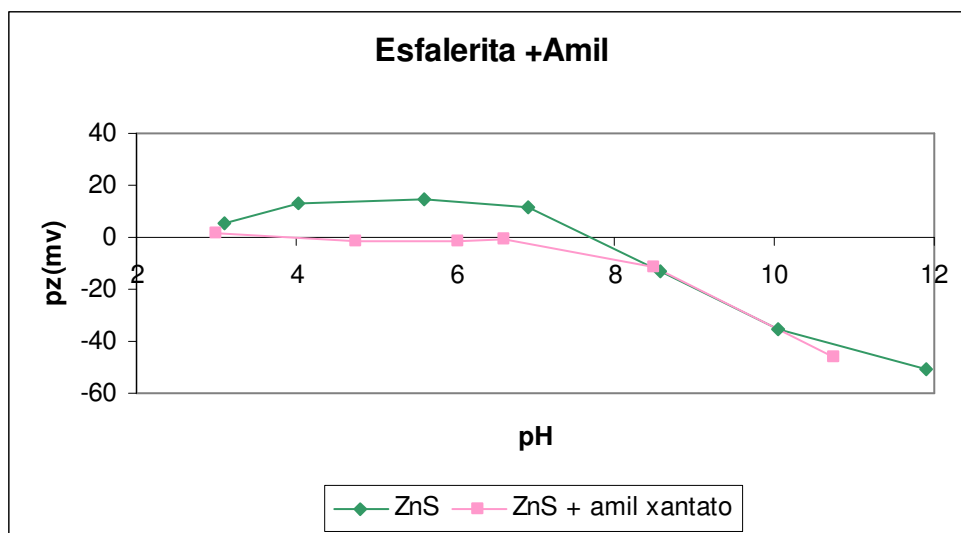


Figura 5.16 - Curvas de potencial zeta da ZnS, na presença e na ausência de amil xantato de potássio.

A adição de sulfito de sódio levou a mudança do PIE para o pH=5. Abaixo desse pH a curva se mostrou positiva enquanto que acima ocorreu uma reversão da carga da esfalerita sem adição de reagentes. (Figura 5.17)

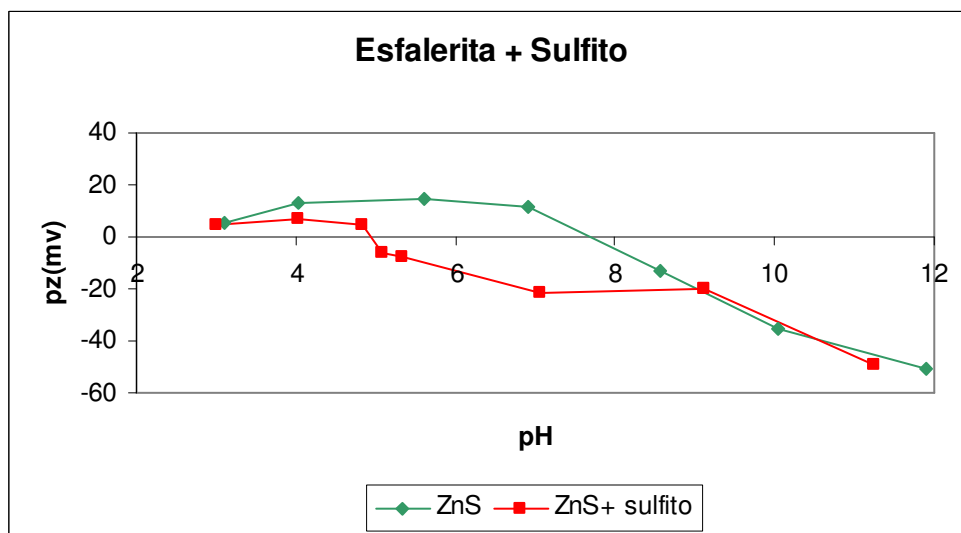


Figura 5.17 - Curvas de potencial zeta da ZnS na presença e na ausência de sulfito de sódio.

A adição de sulfeto de sódio levou à diminuição dos potenciais zeta de partículas de esfalerita. Após o pH 3,38 houve uma total inversão na curva de medidas de potencial zeta. Uma redução do PIE ocorreu, passando para o pH 3,7. (Figura 5.18)

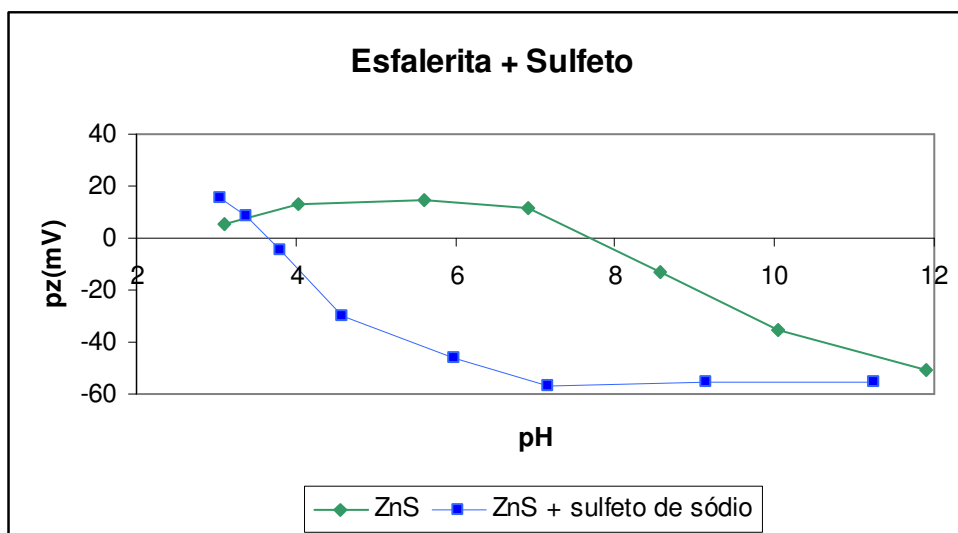


Figura 5.18 - Curvas de potencial zeta da ZnS, na presença e na ausência de sulfeto de sódio.

A figura 5.19 mostra a curva de valores de potenciais zeta de partículas de esfalerita quando adicionados o ativador sulfato de cobre e o coletor amil xantato. A curva após essa adição não apresentou PIE e manteve-se em toda faixa de pH com valores de potencial zeta negativos.

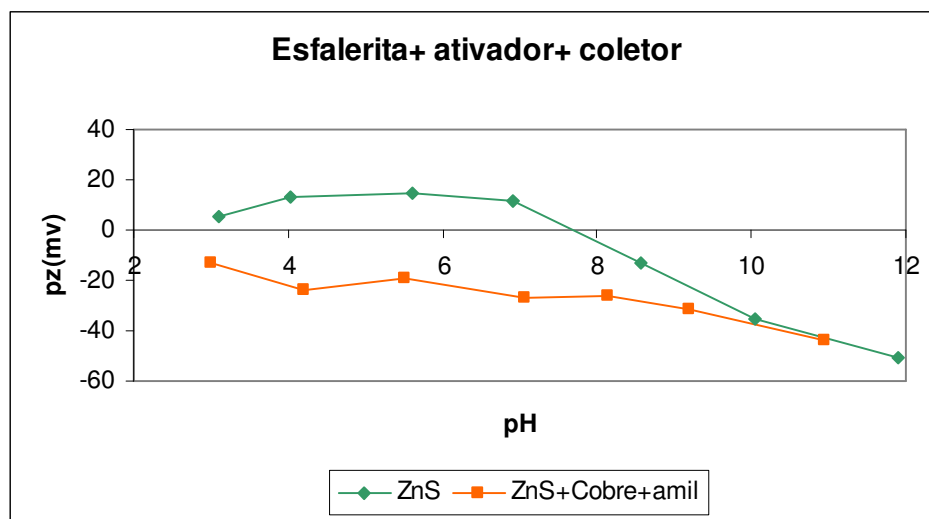


Figura 5.19 - Curvas de potencial zeta da ZnS na presença e na ausência do ativador e do coletor.

As adições de sulfito de sódio, sulfeto de sódio e isopropil xantato na superfície da galena levaram a valores de potenciais zeta negativos em toda faixa de pH analisada. Diferentemente da curva de potencial zeta sem adição de reagente, não foi observado PIE. (Figura 5.20)

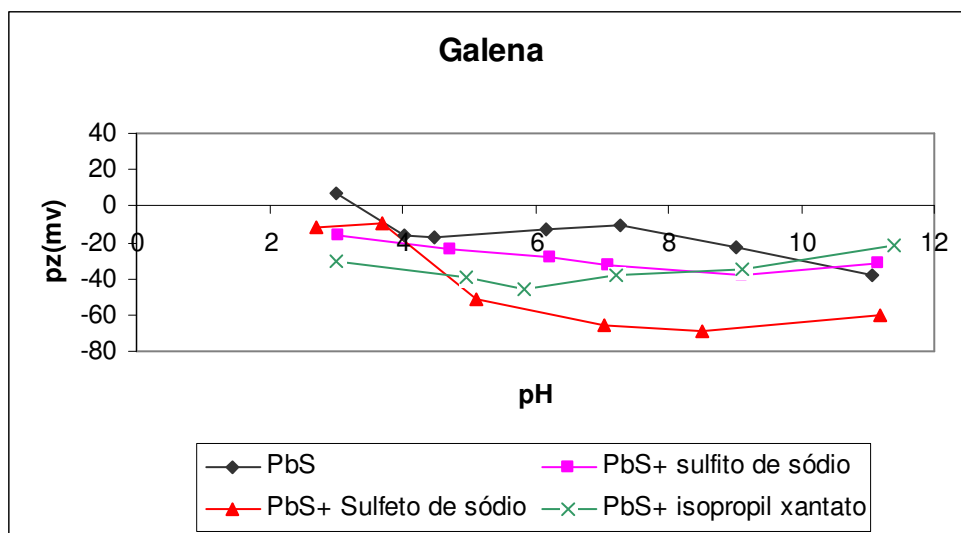


Figura 5.20 - Curvas de potencial zeta da galena antes e após a adição de reagentes usados na flotação.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

O reagente sulfito 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 sulfito de sódio e o nitrogênio leva a valores de potenciais eletroquímicos mais negativos no circuito do chumbo, aumentando a recuperação.

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

O gás nitrogênio, que reduz o teor de oxigênio dissolvido da polpa, favorece significativamente a recuperação no concentrado de zinco e prejudica a recuperação no concentrado de chumbo;

A adição de sulfito de sódio, isopropil xantato de potássio e sulfeto de sódio na superfície da galena leva a potenciais zeta negativos e não ocorrência de PIE;

A adição de sulfito de sódio, sulfato de cobre, amil xantato de potássio e sulfeto de sódio na superfície da esfalerita leva a potenciais zeta mais negativos e altera o PIE.

CAPÍTULO 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i) Estudar a seletividade na separação de galena e esfalerita;
- ii) Variação do potencial Eh com usos de diferentes reagentes;
- iii) Avaliar os efeitos de diferentes corpos moedores e revestimentos de moinhos na flotação de minérios sulfetados;
- iv) Estudar a flotação de galena e esfalerita em pH's mais baixos, onde os valores de potenciais zeta estejam mais negativos, e as partículas mais dispersas.

CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adam, K., Natarajan, K.A., Iwasaki, I., (1984). Grinding media wear and its effect on the flotation of sulfide minerals, V. 12, p.39-54.

Abramov, A.A., (1993.). Flotation methods of mineral processing. 2nd ed., Moscow, Nedra, p.412.

Abramov, A.A., ÖNAL, G., (2007). Optimization and intensification of the flotation process. XII Balkan Mineral Processing Congress , ed. G.N Anastassakis, p.297-30 Delphi, Greece.

Albuquerque Junior, C.R.F., (2007) Estudo eletroquímico da Adsorção do amil xantato de potássio na pirita e na arsenopirita e da interação galvânica entre esses minerais. Tese de doutorado (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 106p.

Bender, M., Mouquin, H., (1952). Brownian motion an electrical effects, J.Pys.Chem, v.56, p.272-278.

Buckley, A.N., Woods, R., (1997). Chemisorption- the thermodynamically favoured process in the interaction of thiol collectors with sulphide minerals. International Journal of Mineral Processing, v.51,p.15-26.

Bruckard, W.J., Kyriakidis, I., Woodcock, J.T., (2007) The flotation of metallic arsenic as a function of pH and pulp potential – A single mineral study, International Journal of Mineral Processing, v.84, p. 25-32.

Bulatovic, S., Solter, R.S., (1991). Process development of the refractory massive sulphide copper ores. Proceedings of the Copper 91-Mineral Processing and Process Control, p.117-131.

Cabello, M.L.R (2007). Beneficiamento de rejeito de minério de zinco. Dissertação de mestrado (Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mineral). Escola de Minas, UFOP, Ouro Preto. 79 p.

Chander, S., (2003). A brief review of pulp potentials in sulfide flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v.72, p.141-150.

Deventer, J.S.J.V., (1998). Dependence of froth behaviour on galvanic interactions, frothing in flotation II, Ed.J.S.Laskowski and E.T.Woodburn, p.337-364.

Ekmekçi, Z., Hassoy, H., (2000). Variations in pH, redox potential and oxygen concentration and their effects in mineral surface oxidation at Kure, Turkey, copper flotation plant, *Trans .Inst. Min. Metall*, c113-c115.

Fornasiero, D., Ralston, J., (2006). Effect of surface oxide/ hydroxide products on the collectorless flotation of copper- activated sphalerite. *International Journal of Mineral Processing Process*, v.78, p. 231-237.

Fuerstenau, D.W., Raghavan. S., (1976). Some aspects of the thermodynamics of flotation. In: *Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume*. Fuersteanau, M.C., ed.,v.1, AIME, NY, p.21- 86.

Fuerstenau, D.W., (1982). “Mineral- water interface and electrical double layer”. In: King, R.P., (ed). *Principles of Flotation*, Chapter 2, Johannesburg: South African IMM.

Fuerstenau, M.C., Clifford, K.L., Kuhn, M.C., (1974) The role of zinc xanthate precipitation in sphalerite flotation, *International Journal of Mineral Processing*, v.1, p.307-318.

Fuerstenau, M.C., Sabacky B.J., (1971) *International Journal of Mineral Processing*, 8,79 p.

Gaudin, A.M., Sun, S.C., (1946) Correlation between mineral behaviour in cataphoresis and inflotation.” Trans AIME, 169-347.

Gonçalves, K.L.C (2003). Efeito da oxidação superficial na flotação do minério de cobre e ouro do Salobo. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte. 136 p.

Goktepe, F., Williams, K.P., (1996). Effect of SO₂ addition on flotation and pulp potential of pure sulphide minerals and a Turkish complex sulphide ore, Changing Scopes in Mineral Processing, ed: Kemal, Arslan, Akar e Canbazoglu. p.255-259

Guy, P.J., Trahar, W.J., (1984). The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena, International Journal of Mineral Processing, v.12, p.15-38.

Guy, P.J., Trahar, W.J., (1985). The effect of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation. In: Developments in Mineral Processing, Flotation of Sulphide Minerals, ed. K.E.S. Forssberg, Elsevier Science Publishers B. V.6 , p. 91-110.

He, S., Skinner, W., Fornasiero, D., (2006) Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite. International Journal of Mineral Processing, v.80, p.169-176.

Healy, T.W., Moignard, M.S., (1976) A Review of Electrokinetic Studies of Metal Sulphides. In: Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume. Fuersteman, M.C., ed., v.1, AIME, NY, p.275- 297.

Hecker, C.H., Castro, S.H., Sepulveda, J. (1985) The kinetic of oxygen reduction in aqueous Na₂S solutions. Its importance in mineral flotation. Developments in Mineral Processing and 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation, 19-23, August.1985, Concepcion, Chile, v.9, Froth Flotation, ed.Castro and J.Alvarez, p.19-23.

Heyes, G.W., Trahar, W.J. (1979). Oxidation-reduction effects in the flotation of chalcocite and cuprite. International Journal of Mineral Processing, v. 6, p. 229-252.

Hiçyilmaz, C., Ceylan, H., (1994) Collectorless flotation of Derekoy- Sebinkarahisar / Giresun lead and Zincsulphide ore with sodium sulphide. Progress in Mineral Processing Technology, 5TH Internacional Mineral Processing Syposium, ed. Demirel & Ersayin, , Turkey, p.121-124.

Hukki, R.T., Palomaki, A., Orivuori, E., (1952) “An electrophoretic Investigation CuSO₄ in flotation.”, Soumen Kemistilehti, 258B-42.

Johnson, N.W., Munro, P.D., (1998). Eh-pH measurements for problem solving in zinc reverse flotation process. The Aus IMM Bulletin and Processings 293:3, p. 53-58

Krauskopf, K.B., (1967). Introdução à Geoquímica. Editora Polígono S.A., p.122-128.

Kocabag, D., (1994) Redox effect on the flotation of sulphide minerals , Progress in Mineral Processing Technology, ed.Halim Demierel Salih Ersayin p.105-111.

Leja, J., (1973). Some Electrochemical and chemical studies related to froth flotation with xanthates. Miner. Sci. Engng, v.5, p.276-285.

Leja, J., (1982). Flotation Surfactants In: Surface Chemistry of Froth Flotation. 2nd Printing. New York and London: Plenum Press. Chapter 5, p. 279-294.

Majima, H., (1969). How oxidation affects selective flotation of complex sulphide ores, Can. Met. Quart., 78, p. 269-273.

McGlashan, D., Rovig,A., Podobnik, P., “Assessment of interfacial reactions of chalcopyrite. Trans.AIME, 244-446.

Martin, C.J., McIvor, R.E., Finch, J.A., Rao, S.R. (1991) Review of the effect of grinding media on flotation of a sulphide minerals. Minerals Engeneering, v.4, n.2, p.121-132.

Natarajan, K.A., Iwasaki, I., (1974). Eh measurements in hydrometallurgical systems, Minerals Sci. Eng, v.6, n°1, p.35-43.

Panayotov, V., Panayotov, M., (2007). Dissolved oxygen influence on lead-zinc electrochemically aided selection. XII Balkan Mineral Processing Congress, Delphi, Greece, ed. G.N. Anastassakis. Publishers National Technical University of Athens, p.237-240.

Plante, E.C., Sutherland, K.L., (1948) AIME Techn. Publ. 2297p.

Ralston, J. (1991), Eh and its consequences in sulphide mineral flotation, Minerals Engineering, v.4, 7-11, pp.859-878.

Rao, M. K. Y., Natarajan K.A., (1990). Effect of electrochemical interactions among sulphide minerals and grinding medium on the flotation of sphalerite and galena, International Journal of Mineral Processing, v.29, p.175-194.

Rao, M.K.Y., Natarajan, K.A., Somasundaran, P., (1992). Effect of biotreatment with *Thiobacillus ferrooxidans* on the flotability of sphalerite and galena. Miner. Metall. Process, v.9, p. 95-100.

Reeken, F.J.M., Lange, J., Steensma, J.J.S., Duyvesteyn, P.C., (1989) Factors affecting the lead-zinc separation at the Grund concentrator. International Journal of Mineral Processing, v.27,1-2, p.21-37.

Ross, V.E., Deventer, V.J.S.J., Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 85(1), p.13-21.

Salatic', D.P., Djakovi'c,D., (1975), "Influence of copper and zin salts on the surface phenomena of galena, chalcopyrite and sphalerite and the correlation between their zeta-potential and flotability.", Proceedings, 11th International Mineral Congress, Cagliari, Italy.

Toka, B., Atalay, U., (1996) Flotation behavior of galena and pyrite, Changing Scopes in Mineral Processineds. Kemal, Arslan, Akar e Canbazoglu, p. 229-235.

Urbano, G., Meléndez, A.M., Reys, V.E., Veloz, M.A., González, I., (2007).Galvanic interactions between galena-sphalerite and their reactivity, International Journal of Mineral Processing, v.82, p. 148-155.

Woods, R. (1972). Electrochemistry of sulphide flotation., (1972). Proc. Aust. Inst.Min. Met., n.241, p.53-61.

Woods, R. (1976). Electrochemistry of sulfide flotation. In: Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume. Fuersteanau, M.C., ed., v.1, AIME, NY, p.298- 333.

Woods, R., (1987). Reagents in Mineral Technology, ed. P.Somasumbaran Bry M.Moudgil, v.27, p. 40-74.

Woods, R. (2003). Electrochemical potential controlling flotation. Int. J. Miner. Process., v.72, p.151-162.

Yoon, R.H., (1981). Collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide, Int. J. Miner. Process, v.8, p. 31-48.