



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA  
DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

**EXEMPLAR PERTENCENTE A  
BIBLIOTECA**

# FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS OXIDADOS DE ZINCO UMA REVISÃO DA LITERATURA

EXEMPLAR PERTENCENTE A BIBLIOTECA

E4.1

113

Nº 13

Seção Beneficiamento

Nº 9

Brasília

1980

Autor: Carlos Adolpho Magalhães Baltar \*

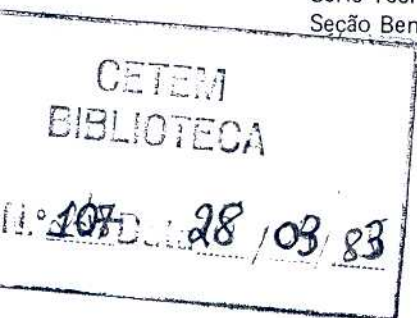
FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS OXIDADOS DE ZINCO  
UMA REVISÃO DA LITERATURA

Execução e elaboração do trabalho pelo  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM  
Através do convênio DNPM/CPRM

\* Eng. de Minas, M.Sc. Eng. Metalúrgica e de Materiais, Eng. do CETEM

CT-00153

Série Tecnologia Mineral nº 13  
Seção Beneficiamento nº 9



CETEM		
PATRIMONIO		
17-B - 3845		
COL. DE	VOL	VOL N°
DATA	20/04/93	
REG. N°		
BMB		

Publicação do  
DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL  
Setor de Autarquias Norte  
Quadra 01 – Bloco B – Telex (061) 1116  
70.000 – BRASÍLIA-DF  
CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO-CNPq  
Av. W/3 Norte – Quadra 507 – Bloco B  
70.740 – BRASÍLIA-DF

Copyright 1980  
Reservados todos os direitos  
Permitida a reprodução, desde que mencionada a fonte

Depósito legal  
Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro  
Instituto Nacional do Livro

Brasil. DNPM

Flotação de minérios oxidados de zinco; uma revisão da literatura/Por/C.A.M. Baltar. Brasília, 1980.

p. il. (Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral, 13. Seção Beneficiamento, 9).

“Elaboração do trabalho pelo Centro de Tecnologia Mineral, através do Convênio DNPM/CPRM”.

Bibliogr.: 47 refs.

1. Tecnologia mineral - Brasil. I. Baltar, Carlos Adolpho Magalhães. II. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. III. Título (Série).

CDD 622.364  
CDU 622.2 (81)



1000  
1000  
1000

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
AV. ANTÔNIO CARLOS, 662 - PAVILÃO DE QUÍMICA  
31270-900 - BELO HORIZONTE, MG

ANEXO I - RESULTADOS DA ANÁLISE DE QUALIDADE DA ÁGUA  
MUNICÍPIO DE BOM JARDIM - MG

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Roberto C. Villas Bôas (CETEM), Élcio Marques Coelho (UFMG), Mandouh El Naggari (UFRJ) e Rupen Adamian (UFRJ), pelos comentários e colaborações dadas durante a execução desta revisão.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
AV. ANTÔNIO CARLOS, 662 - PAVILÃO DE QUÍMICA  
31270-900 - BELO HORIZONTE, MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
AV. ANTÔNIO CARLOS, 662 - PAVILÃO DE QUÍMICA  
31270-900 - BELO HORIZONTE, MG

## SUMARIO

Páginas

### RESUMO

### ABSTRACTS

1.	FLOTAÇÃO DOS OXIDADOS DE ZINCO .....	7
2.	FLOTAÇÃO CATIONICA .....	12
2.1	Sulfetação .....	14
2.2	Efeito de "Lama" .....	16
2.3	Atuação dos Anions inorgânicos na Flotação .....	18
2.4	Efeito da Qualidade da Água .....	18
2.5	Condições de Operação da Célula de Flotação .....	20
2.6	Efeito da Variação de Temperatura .....	22
3.	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E SUPERFICIAIS DOS MINERAIS .....	22
3.1	Características dos Silicatos .....	22
3.2	Características dos Carbonatos .....	23
3.3	Características da Hematita .....	24
4.	BIBLIOGRAFIA .....	25

## RESUMO

É apresentada neste trabalho uma revisão da literatura relacionada à flotação catiônica de minérios oxidados, sendo dada ênfase aos de zinco.

É feito um sumário dos trabalhos publicados envolvendo pesquisas realizadas com minérios oxidados de zinco, e, em seguida, são abordados alguns parâmetros que podem influenciar significativamente uma flotação catiônica, como, sulfetação prévia das partículas minerais, presença de ultra-finos minerais na polpa, qualidade da água, variação de temperatura, e condições operacionais da célula de flotação.

## ABSTRACT

This work consists of a review of published literature on cationic flotation for oxidized ores, especially those of zinc.

It is presented a summary of the papers published on research developed with zinc oxidized ores. Some parameters influencing the cationic flotation are discussed in particular, such as, previous sulphidization of the minerals particles, presence of ultrafine particles in the pulp, type water, temperature variation, and condition of operation of the flotation machine.

## 1. FLOTAÇÃO DOS OXIDADOS DE ZINCO

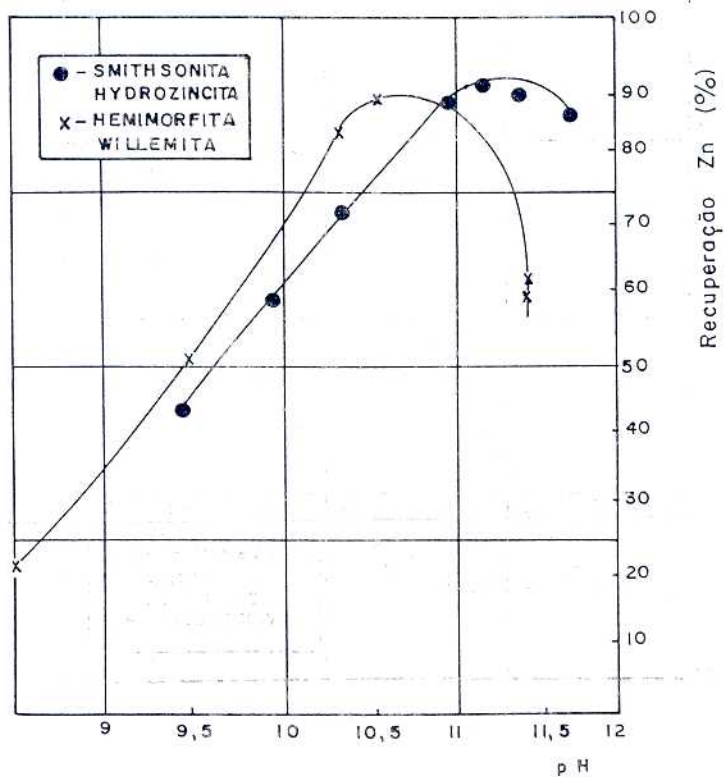
Raros são os depósitos de minerais oxidados de zinco que apresentam importância comercial. A situação atual não é muito diferente daquela observada por PALLANCH<sup>(1)</sup>, em 1970, quando 90% da produção mundial de zinco eram provenientes de minas, onde os minerais de zinco estavam sob a forma de sulfeto. Devido a este fato, e levando-se ainda em consideração que a aplicação do processo de flotação a minerais oxidados de zinco só foi conseguida por volta de 1950, há pouquíssimos trabalhos publicados sobre o assunto.

BILLI<sup>(2)</sup>, após um histórico dos métodos de beneficiamento anteriormente adotados em Gorno (Itália), descreve um processo de flotação para recuperar os minerais oxidados de zinco, do rejeito do circuito da esfalerita. Um concentrado com 30,7% Zn e 76,4% de recuperação foi obtido. O processo consiste de uma deslamagem inicial, onde se utilizam ciclones e espessadores, seguida de uma etapa de aquecimento. É feito um condicionamento da polpa aquecida a 50°C, com sulfeto de sódio e silicato de sódio a um pH = 11. A flotação é realizada com amilxantato de potássio e sulfato de cobre, em polpa contendo 25% de sólidos. O autor chama a atenção para a importância do aquecimento da polpa, para a sulfetação, e para o cuidado na dosagem dos reagentes usados.

REY, SITIA, RAFFINOT e FORMANEK<sup>(3)</sup>, após seis anos de estudo em laboratório, estabeleceram um processo que foi testado com sucesso para minérios oxidados de zinco de diversas procedências (França, Itália, Espanha, Tunísia, Marrocos, Congo e Sudôeste da África). Esse processo consiste basicamente, de três etapas: dispersão da lama, sulfetação e adição do coletor e do espumante. Segundo os autores, a dispersão pode ser feita com carbonato de sódio, silicato de sódio, polifosfatos e alguns colóides orgânicos. Estes reagentes atuam na lama, neutralizando a ação nociva de íons alcalino-terrosos. Para sulfetação, devem-se usar sulfetos alcalinos, não havendo necessidade de condicionamento. O pH ideal está entre 10,5 e 11,0 (Figuras 1 e 2). A necessidade de pH elevado é explicada pelo fato de que um aumento na alcalinidade provoca uma maior quantidade de amina livre de seus sais. Mais de 50 diferentes reagentes catiônicos foram testados. Aminas secundárias e terciárias apresentaram resultados negativos. As aminas primárias foram as indicadas, e entre elas as alifáticas foram as que proporcionaram melhores resultados. Os autores explicam o mecanismo de ação do coletor, pela formação de um complexo com os íons de zinco na superfície mineral, semelhante aos complexos da amônia. É aconselhável o uso de espumante, que pode ser óleo de pinho, álcool de Dowfroth(\*). Nessas condições, e após dois estágios de limpeza, o concentrado atinge 40 a 45% Zn, com uma recuperação variando de 50 a 90%, conforme o minério tratado. Um concentrado com 44,4% Zn e recuperação de 90,0%, foi obtido na usina de concentração para minério oxidado de zinco de Buggerru (Itália), partindo de uma alimentação constituída de carbonatos contendo 13,1% Zn. No tratamento do minério apenas parcialmente oxidado de Buggerru, foi obtido um concentrado de smithsonita com 44,4% Zn e uma recuperação de 45,3%. Em San Giovanni (Itália), onde o minério entra na usina com 10,0% Zn, o concentrado apresentou 40,9% Zn com recuperação de 69,5% do zinco contido.

(\*) DOWFROTH é um polypropylene glycol methyl ether, produzido pela DOW CHEMICAL COMPANY.

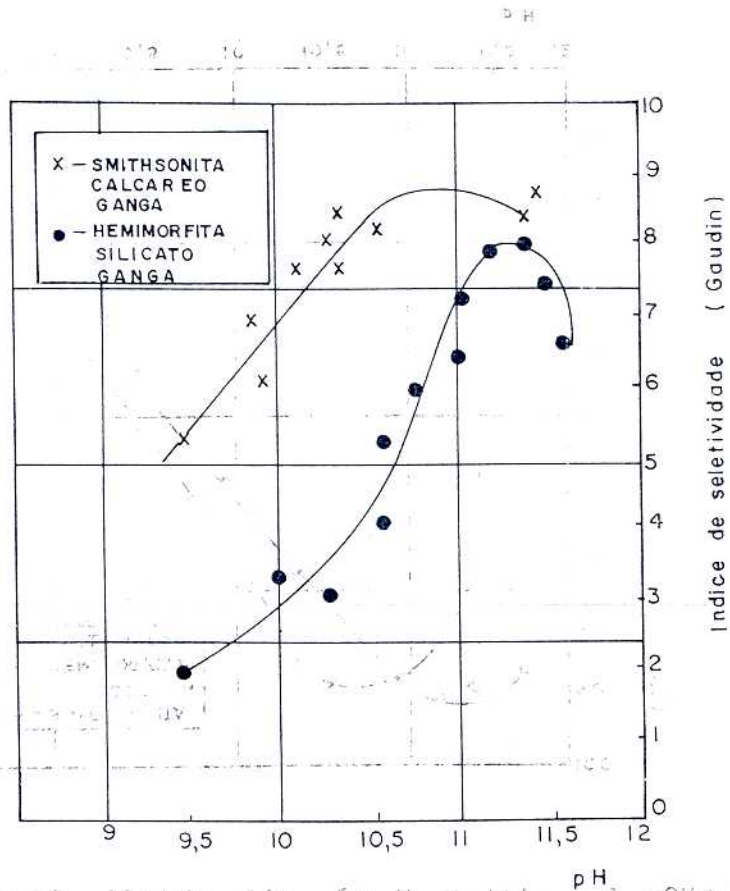
Figura 1 - Relação entre pH e recuperação de minerais oxidados de zinco, segundo REY, SITIA, RAFFINOT e FORMANEK



BRASIL - INSTITUTO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO  
DE MINERAÇÃO - IPT



Figura 2 - Relação entre pH e o Índice de seletividade de Gaudin, segundo REY, SITIA, RAFFINOT e FORMANEK



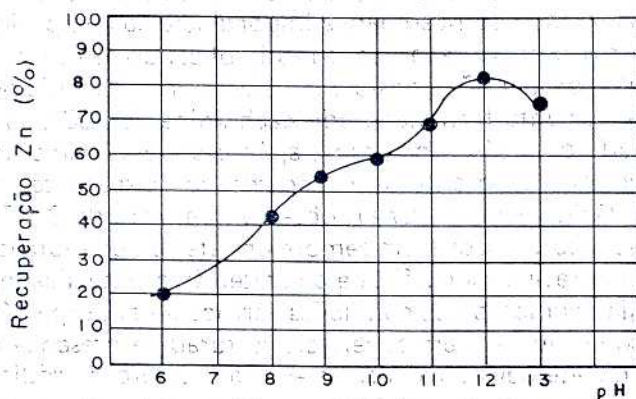
BILLI e QUAI<sup>(4)</sup>, após alguns resultados favoráveis em laboratório, resolveram testar o método adotado por REY e RAFFINOT na usina industrial de Gorno (Itália). Industrialmente, o método testado apresentou baixa recuperação, concentrado com baixo teor e alto consumo de reagentes. Diante deste fato, os autores estudaram o tipo de coletor que seria mais adequado ao minério tratado. Concluíram que as aminas preparadas a partir de gordura animal, devido à excessiva espuma formada, não deveriam ser usadas. Os melhores resultados foram alcançados com as aminas de origem vegetal, obtidas de ácidos graxos. Várias aminas comerciais de origem vegetal foram então testadas. Excelentes resultados foram conseguidos com o Armac C (Armour)\* e o Kokoamin KK (Iiljeholmens)\*. O processo finalmente adotado, consistiu numa combinação do método descrito por BILLI<sup>(2)</sup>, com o método de REY e RAFFINOT<sup>(3)</sup>. A recuperação alcançada com esse novo processo foi de 82,5% do zinco contido. Os autores chamaram a atenção para a vantagem de utilizar a amina emulsificada em óleo de pinho e querosene. Essa emulsão é menos sensível às lamas e às águas duras, o consumo de amina é conseqüentemente diminuído, e não se verifica a formação de uma espuma exagerada devido à presença de querosene. O método da flotação catiônica, foi testado para o minério da Sardenha, em estudo desenvolvido no Centro de Pesquisa de Masua (Itália). Os autores observam que: as aminas de origem vegetal eram mais ativas e seletivas que as de origem animal. A atividade máxima do coletor ocorre a um pH 12 (Figura 3). O coletor deve ser usado numa emulsão constituída de óleo de pinho (4 partes em peso), petróleo (2 partes), água (73 partes) e amina (12 partes). O sulfeto de sódio foi o mais eficiente sulfetante da polpa (a Figura 4 mostra o teor e a recuperação alcançada em função da concentração do Na<sub>2</sub>S), e o silicato de sódio o melhor dispersante. Dentre os depressores de ganga testados, apenas o dicromato apresentou um resultado satisfatório. A faixa granulométrica, onde há maior recuperação de zinco contido, está compreendida entre 10 e 38 microns. Esses resultados foram, a seguir, testados industrialmente, confirmando-se, na prática, a maioria das observações feitas em laboratório. Este trabalho<sup>(4)</sup> foi apresentado no 6<sup>o</sup> Congresso Internacional de Preparação de Minerais (Cannes — 1963). Nos debates, o Prof. M. Rey e Mr. V. Formanek (França), chamaram a atenção para a importância da composição da água, explicando que as águas duras aumentam a nocividade das lamas implicando entre outras coisas, num maior consumo de amina. Em outra observação consideraram prejudicial o condicionamento do sulfeto de sódio. Respondendo a uma pergunta formulada por Zachikhine (URSS), os autores afirmam que a concentração residual do sulfeto de sódio na polpa, após o condicionamento, é quase a mesma do início, não deixando de ocorrer, no entanto, uma degradação do reagente por hidrólise e oxidação, durante a flotação. O Prof. Gaidarjiev (Bulgária), observa que além de 3 a 5 minutos o condicionamento da smithsonita em sulfeto de sódio tem sempre um efeito desfavorável na flotação. A seguir, salienta a influência que a natureza da superfície e o caráter do agente alcalino exercem na adsorção do coletor. O Prof. Gaidarjiev comparou as condições verificadas em superfície fresca de smithsonita e alcalinidade devida à soda cáustica, em superfície sulfurada e presença de soda cáustica, e em superfície sulfurada e alcalinidade devida exclusivamente ao sulfeto de sódio. Neste último caso, a adsorção dos coletores catiônicos aumenta consideravelmente, tornando-se duas vezes maior que nos dois outros casos citados. Isto significa que o papel do sulfeto de sódio na flotação de smithsonita não se limita à sulfetação de superfície do mineral, sendo também importante para a formação de um meio favorável à flotação. Foi observado um paralelismo entre a adsorção máxima do coletor (pH 10,8 a 11,0), a hidrofobia e a flotabilidade ótima de smithsonita. Abordando o problema sob o aspecto do potencial eletrocínético, ele observou que para um pH = 10,8, por exemplo, obtido com NaOH ou com Na<sub>2</sub>S, há um potencial eletrocínético constante de -35mV. Comparando a adsorção do coletor sobre a smithsonita nas mesmas condições, vê-se que a adsorção é muito maior (aproximadamente 5 vezes) no caso em que a alcalinidade é devida ao sulfeto de sódio. Este fato, segundo o autor, mostra de uma maneira incontestável que a adsorção é devida não somente à carga absoluta da superfície do mineral, mas também à presença de sulfeto de sódio na polpa. O estudo radiométrico da influência do pH sobre a adsorção do sulfeto de sódio mostrou que a adsorção do sulfetante sobre a superfície da smithsonita diminui com o aumento do pH. Para um pH = 11, esta adsorção é mínima, o que significa dizer que a hidrofobia ótima não exige uma sulfetação máxima.

CAPRONI, CICCUCI, GHIANNI e TRUDU<sup>(5)</sup>, estudando em laboratório o minério da usina de Campo Pisano (Itália) contendo smithsonita e hemimorfita associadas a óxidos de ferro, observaram que uma amina primária, não ramificada, com 18 átomos de carbono, seria o coletor ideal para esse tipo de minério, e que a flotação separada para várias faixas granulométricas, proporcionaria um melhor resultado. Para o minério tratado na Usina de San Giovanni (Itália), testaram-se aminas originadas de coco, sendo os resultados claramente negativos, principalmente com relação à recuperação do metal. Nesta usina, o sulfeto de bário foi substituído pelo de sódio — Os íons Ba livres na polpa exercem um efeito prejudicial na flotação (BILLI e QUAI<sup>(4)</sup>). A adição de pequena quantidade de

(\*) As aminas ARMAC C e KOKOAMIN KK, são derivadas de ácido graxo obtido de óleo de coco.

Figura 3 - Atividade da amina em função do pH, segundo BILLI e QUALI

(70 g / t. de amina)



carbonato de sódio nos estágios de limpeza, melhora consideravelmente o teor do concentrado final. De fundamental importância é a qualidade da água utilizada. Íons como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são prejudiciais à flotação. Os melhores resultados foram obtidos com água desionizada.

CICCU, CURRELI e GHIANNI<sup>(6)</sup>, experimentaram um coletor, cuja molécula era formada por uma associação de um acetato e um xantato de sódio numa proporção de 10 para 2, para tratar um minério misto contendo 50% de oxidados e 50% de sulfetos. A concentração do agente sulfetante na polpa foi fator fundamental para o sucesso do processo. Uma deslamagem preliminar aumentou a recuperação obtida.

Segundo REY<sup>(7)</sup>, o uso dos reagentes numa proporção adequada é mais importante que a quantidade absoluta adicionada. Um excesso do agente sulfetante tem efeito depressor, exigindo um maior consumo da amina. O autor acredita que o papel do sulfeto seja o de bloquear os íons de zinco na superfície do mineral, onde a amina livre ( $\text{RNH}_2$ ) forma com estes íons de zinco um complexo de coordenação análoga aos complexos amoniacais. É salientada a importância da não utilização de águas duras. Os cátions presentes neste tipo de água, acentuam o efeito nocivo das argilas. As lamas são bastante prejudiciais; a simples deslamagem, na maioria das vezes, não é suficiente, já que, com o atrito dos minerais friáveis nas células, há uma produção contínua de finos. É aconselhável o uso de dispersante para neutralizar a ação da lama, a modificação das aminas através de emulsões, que se tornem menos sensíveis às lamas, ou o uso de um anti-espumante que modifique a natureza da interfase ar - água. É lembrado o problema das células. Uma rotação baixa retarda a flotação, enquanto que uma forte turbulência provoca resultados negativos.

CASES, TRABELSI, PREDALI e BRION<sup>(8)</sup>, estudaram a flotação da smithsonita inicialmente, utilizando como coletor o ácido oleico e seus sais, e posteriormente, um cloreto de alquil-amina. No primeiro caso, os autores observaram que a deslamagem não é necessária, e que um excesso de silicato de sódio (usado como depressor da ganga) deprime também a smithsonita. Uma recuperação de 84,5% foi alcançada. Na flotação com cloreto de alquil-amina, os resultados foram decepcionantes, isto levou os autores a um estudo do mecanismo da adsorção do coletor sobre a smithsonita. Foi observado que: o pH e a concentração do cloreto de amina exercem efeito considerável na recuperação da smithsonita. A recuperação é também dependente do número de grupamento  $\text{CH}_2$  da cadeia alquil (Figura 5). A sulfetação da superfície da smithsonita é processada pela fixação do enxofre sobre átomos de zinco. A adsorção do coletor deve-se às ligações eletrostáticas, podendo, no entanto, haver também ligações de outras naturezas.

COELHO e PERES<sup>(9)</sup>, estudaram o minério de zinco de Vazante através de uma amostra proveniente da MASA. Segundo os autores, devido à grande variação na sua composição e à qualidade de sua ganga (carbonática e ferruginosa), esse minério pode ser considerado de difícil concentração por flotação. Os autores sugerem uma separação magnética inicial para a retirada da hematita, e o emprego de mesa vibratória para produzir um concentrado de smithsonita, e uniformizar a alimentação da flotação. Nestas condições e com o minério moído a 65 e deslamado a 150 malhas, foi obtido um concentrado na flotação com 31,9% de Zn, e uma recuperação global (mesagem e flotação) de cerca de 65% do zinco contido na amostra inicial.

CAMPOS, MENDES, RAMOS e FONSECA<sup>(10)</sup>, também estudaram esse minério, propondo separação magnética e calcinação. O concentrado seria, a seguir, tratado por processo pirometalúrgico.

## 2. FLOTAÇÃO CATIONICA

Os reagentes empregados como coletores catiônicos, são constituídos por moléculas que se dissolvem em solução aquosa, liberando um íon de longa cadeia orgânica carregado positivamente.

Todas as usinas de beneficiamento de minério que adotam o processo de flotação cationica, utilizam aminas como coletor.

As aminas são formadas a partir da amônia<sup>(11)</sup>, pela substituição de um, dois ou três de seus átomos de hidrogênio, por radicais hidrocarbônicos (aminas primárias, secundárias e terciárias, respectivamente).

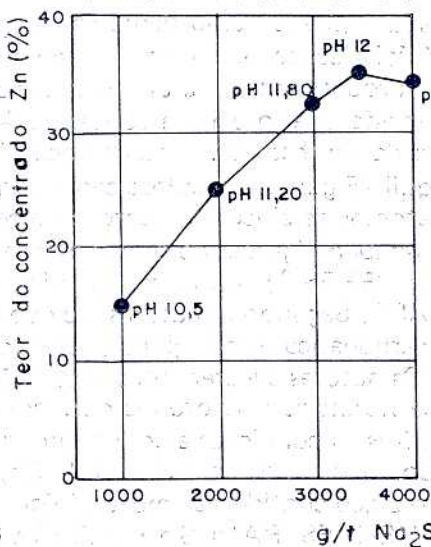
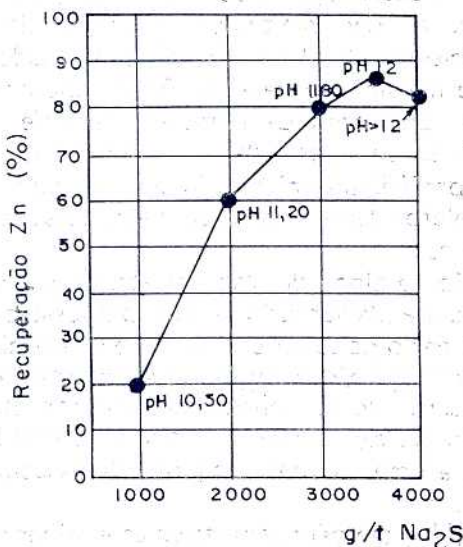
Em flotação, utilizam-se aminas derivadas de substâncias graxas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica. As mais comuns são as originadas de "tallow", óleo de coco ou soja. A primeira é uma mistura de cadeias aminas  $\text{C}_{18}$  saturadas e insaturadas, contendo ainda alguma amina  $\text{C}_{16}$  saturada. A derivada de ácido graxo do óleo de coco, é uma mistura de amina  $\text{C}_{12}$  com pequena quantidade de  $\text{C}_8$ . Da soja obtém-se uma amina semelhante àquela obtida do "tallow", porém com uma maior proporção de amina  $\text{C}_{18}$  insaturada, o que a torna comparativamente mais solúvel<sup>(12)</sup>.

A solubilidade de uma amina está relacionada ao comprimento de sua cadeia hidrocarbônica, sendo mais solúveis as que possuem cadeia curta<sup>(12, 13, 14, 15)</sup>.

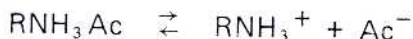
De modo geral, as aminas apresentam uma limitada solubilidade na água. Devido a este fato,

Figura 4 - Atividade e seletividade da amina, em função da concentração de sulfeto de sódio, segundo BILLI e QUAI

(70 g/t de amina).



frequentemente são utilizadas em flotação, sob a forma de sais solúveis. O ácido acético é o mais usado para neutralizar a base orgânica formada pela amina. Em meio aquoso, o acetato de amina é ionizado:



A flotação de minerais oxidados por coletor catiônico, ocorre por adsorção física<sup>(16)</sup>. Este tipo de adsorção caracteriza-se por uma fraca energia de ligação da molécula adsorvida (3 a 4 Kcal/mol), por uma completa reversibilidade do processo, e uma não seletividade da superfície adsorvente<sup>(17, 18)</sup>.

Na adsorção física, o íon adsorvido e a rede cristalina do material adsorvente formam dois sistemas independentes. Neste tipo de adsorção, como a ligação é instável uma simples redução da concentração do coletor na polpa de flotação, desloca o equilíbrio do processo, provocando o fenômeno da desadsorção, ou seja, os íons do coletor deixam a superfície mineral, e voltam à solução, tirando a condição de flotabilidade do mineral.

Neste tipo de adsorção, os íons coletores ficam mais uniformemente distribuídos na superfície adsorvente que no caso de uma adsorção química.

A adsorção física se processa de modo rápido, não havendo assim, necessidade de um condicionamento prolongado com a polpa para flotação.

Há uma relação entre a massa e a facilidade com que um íon é adsorvido. Quanto mais pesado for o íon, mais fortemente será adsorvido. Isto se deve à força de Van der Waals que também exerce influência nesta atração<sup>(18)</sup>.

Na flotação de minerais oxidados, na maioria dos casos, os fenômenos de adsorção dos íons coletores na interfase mineral-água, são controlados pela camada elétrica dupla. A adsorção sendo física, os íons se adsorvem na camada externa, não havendo a formação de compostos na superfície. A quantidade de íons adsorvidos depende da carga elétrica superficial da partícula mineral. Esta adsorção não é seletiva. Havendo mais de uma espécie iônica com a carga do mesmo sinal, a proporção de cada espécie iônica na adsorção total será função direta de suas concentrações na solução. Isto põe em evidência a importância do pH como determinante da carga superficial do mineral oxidado, e o efeito prejudicial de cátions inorgânicos dissolvidos na polpa, reduzindo a adsorção do coletor. Este fato explica o fenômeno da desadsorção verificado quando ocorre uma redução da concentração de coletor na polpa. Por outro lado, os anions multi-valentes adsorvem nos sítios de carga positiva da superfície, promovendo a adsorção de coletores catiônicos.

Segundo FUERSTENAU e APLAN<sup>(19)</sup>, quando em concentrações baixas, o coletor é adsorvido pela sua parte polar na superfície mineral, deixando sua cadeia hidrocarbônica orientada de modo aleatório na fase líquida. Com um aumento da concentração do coletor, a adsorção passa a se desenvolver de forma compacta, de modo que a parte polar de sua molécula fica orientada verticalmente (adsorção hemi-micelar). Continuando o aumento da concentração do coletor até exceder a formação de uma primeira camada, é iniciada uma formação bimolecular, na qual as moléculas do coletor dirigem sua parte polar para o lado da fase líquida, dando à superfície mineral um caráter hidrofílico.

REY e colaboradores<sup>(3)</sup> observaram um efeito benéfico na flotação de minerais oxidados de zinco, com a elevação do pH. O aumento da alcalinidade do meio provoca uma maior liberação de íons de amina a partir de seu sal.



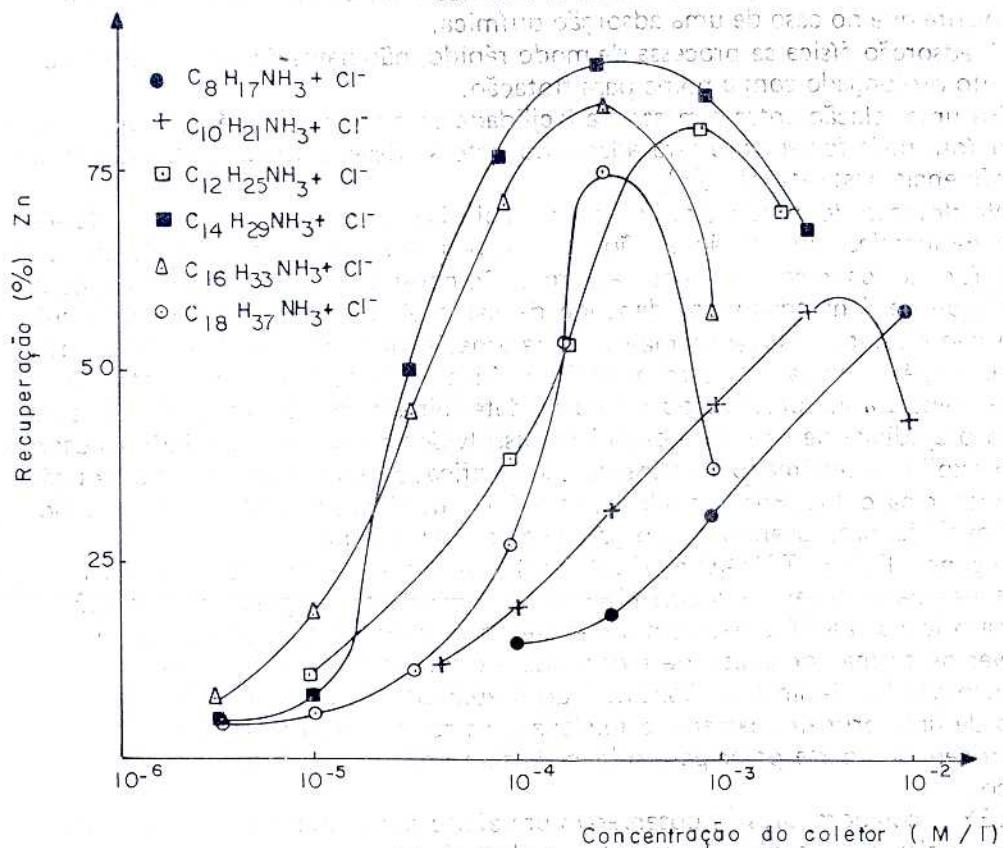
Isto sugere que a amina livre é que atua como coletor. Esta hipótese é aceita por SUTHERLAND e WARK<sup>(18)</sup>. Todos os minerais de zinco são coletados por aminas, enquanto a amônia e seus sais atuam como depressores. Este fato levou REY<sup>(7)</sup> a propor seu mecanismo, baseado na reação da amina livre com os íons de zinco na superfície mineral, dando origem a um complexo de coordenação análogo aos complexos amoniacais.

## 2.1. SULFETAÇÃO

Na flotação de minerais oxidados de zinco, com coletores catiônicos, uma etapa de condicionamento prévio com um sulfeto alcalino, é indispensável para que se consiga um bom resultado, em termos de recuperação de zinco e seletividade.

O sulfeto de sódio tem sido amplamente utilizado neste tipo de flotação, onde desempenha uma dupla função; formar na superfície mineral uma película de sulfeto de zinco, e proporcionar uma alcalinidade no meio que favoreça o processo<sup>(20)</sup>.

Figura 5 - Recuperação da smithsonita em função da concentração do cloreto de alquil-amina e do comprimento da cadeia alquil, segundo CASES, TRABELS, PREDALI e BRION



CASES e colaboradores<sup>(8)</sup> encontraram evidências de que na sulfetação da superfície, a fixação dos íons sulfeto ocorre sobre os átomos de zinco. REY<sup>(7)</sup> acredita que o enxofre, até um certo ponto, tem o papel de bloquear os íons de zinco na superfície mineral. Pode-se dizer, em outras palavras, que a presença de íons sulfeto e hidrosulfeto na superfície do mineral oxidado, implicaria num aumento da sua carga superficial negativa, favorecendo, pois, o processo da flotação catiônica.

A sulfetação é tanto mais fácil, quanto maior for a afinidade do íon metálico do mineral pelo enxofre, e menor a solubilidade dos sulfetos formados.

Os metais formam, segundo SCHURMANN<sup>(22)</sup>, a seguinte série, por ordem decrescente de afinidade pelo enxofre, e crescente de facilidade de oxidação e de solubilidade de seus sulfetos. Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Ca e Na.

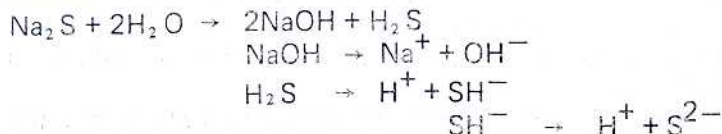
Deve-se observar que a facilidade de sulfetação não indica uma maior flotabilidade do sulfeto resultante<sup>(23)</sup>.

No caso da flotação de carbonatos de cobre ou chumbo, um excesso de sulfeto na polpa, exerce um efeito depressor, havendo, pois, necessidade de um determinado tempo de condicionamento, já que a flotação só é iniciada quando o excesso for consumido pelo minério. Isto não acontece na flotação catiônica dos minerais oxidados de zinco, pelo fato do sulfeto de zinco ser muito mais solúvel que os sulfetos de chumbo e de cobre. Ao contrário do que ocorre com o cobre e o chumbo, o sulfeto de zinco formado é mais solúvel que o mineral oxidado. As constantes de equilíbrio calculadas a partir das energias livres de formação do  $PbS$  e  $ZnS$ , são respectivamente:  $8,4 \times 10^{-29}$  e  $8,8 \times 10^{-26}$ <sup>(8)</sup>.

A película de sulfeto formada na superfície do mineral tem grande facilidade de oxidar-se. Antes porém, ocorre a oxidação dos íons  $S^{2-}$  e  $HS^-$  da polpa. Este fato torna a formação de uma nova película de sulfeto impossível, e a flotação é paralisada.

GLEMBOTSKII<sup>(15)</sup> observou para os carbonatos de chumbo e cobre, que a formação da película de sulfeto é acompanhada pela produção de colóides de sulfetos destes metais. Quando há um aumento na alcalinidade do meio, a formação destes colóides torna-se mais rápida e a película é enfraquecida. Durante o processo de agitação, essa película é arrancada mecanicamente da superfície mineral.

A outra função do agente sulfetante — de proporcionar uma alcalinidade ao meio, propícia à flotação dos minerais de zinco — tem início na sua pronta dissolução e hidrólise em água. Sendo um sal de basicidade forte, e acidez fraca, o sulfeto de sódio se hidrolisa, segundo as reações<sup>(15)</sup>:



Como as constantes de dissociação do  $SH^-$  e do  $H_2S$  são extremamente baixas, e o  $NaOH$  é totalmente dissociado, as soluções aquosas de sulfeto de sódio sempre proporcionam uma reação alcalina. O uso do sulfeto de sódio como regulador, proporciona a introdução de íons  $OH^-$ ,  $SH^-$  e  $S^{2-}$  na polpa. Estes íons são de grande importância na flotação dos oxidados de zinco, onde atuam nas superfícies dos minerais<sup>(15)</sup>.

GAIDARJIEV<sup>(20)</sup>, comparando a adsorção da tridecilamina sobre a smithsonita, observou que ela é cinco vezes mais intensa, quando a alcalinidade do meio é devida ao sulfeto de sódio.

## 2.2. EFEITO DE "LAMA"

Considera-se como "lama" o material fino natural, ou que se forma pela fragmentação dos minerais, nas operações de cominuição, e na célula de flotação pela agitação da polpa. Este material tem, em geral, composição mineralógica indefinida; podendo ser originado tanto do mineral precioso, quanto dos minerais de ganga.

Os efeitos destas partículas extremamente finas na flotação, são variados e profundamente prejudiciais. Podendo-se citar como exemplo:

- maior consumo de reagentes
- cobertura da superfície mineral que se deseja flotar
- redução na velocidade da flotação
- contaminação do concentrado
- bloqueio da superfície das espumas

As partículas constituintes da lama possuem uma superfície específica bastante elevada. Além disso, esta superfície é extremamente ativa na flotação. Devido a esses fatos, os coletores catiônicos atuam inicialmente na lama, o que implica numa sensível queda da sua concentração na polpa, tornando-se necessária uma maior dosagem do reagente para que a flotação das partículas grosseiras



ras possa ocorrer.

Talvez o efeito mais nocivo das lamas, seja o de recobrir a superfície do mineral que se deseja flotar. Como a seletividade de um processo de flotação se baseia, fundamentalmente, nas diferenças de propriedades físico-químicas de superfície entre os minerais, o recobrimento destas superfícies mascara estas diferenças, impossibilitando uma adsorção seletiva dos reagentes.

Segundo GLEMBOTSKII<sup>(15)</sup>, a formação deste capeamento superficial impede a adesão da partícula grosseira às bolhas de ar, seja pela ligação extremamente instável que se verifica entre a lama e a bolha, ou (dependendo da constituição da lama) pelo caráter hidrofílico da capa formada.

Para explicar a formação desse capeamento, existe a hipótese de DEL GIUDICE, da reação química e a hipótese de atração eletrostática de INCE e SUN<sup>(17, 18)</sup>. A primeira hipótese, também defendida por DORENFELD<sup>(23)</sup>, sugere uma troca iônica entre a partícula grosseira e a lama, dando origem a uma ligação através de um íon comum. Esta hipótese é ilustrada por uma experiência de DEL GIUDICE, descrita por SUTHERLAND e WARK<sup>(18)</sup>, na qual uma polpa constituída de galena e finos de calcita, após uma agitação de alguns minutos, foi lavada em água destilada, secada e examinada microscopicamente, apresentando um recobrimento dos finos de calcita na superfície parcialmente oxidada da galena.

SUN argumenta que a energia de ligação entre a superfície da partícula maior e a lama não é suficientemente intensa para que possa ser considerada de origem química; e lança a hipótese da atração eletrostática, segundo a qual a formação do capeamento de lama é controlado pelo sinal e intensidade de carga iônica das partes envolvidas.

FUERSTENAU, GAUDIN e MIAW<sup>(24)</sup> relacionaram a densidade do capeamento, com a recuperação da flotação e com propriedade da camada elétrica dupla na superfície mineral. Segundo eles, o capeamento é mais intenso quando a lama é neutra, ou possui carga elétrica oposta à da superfície do mineral flotado. A Figura 6 mostra que com o aumento da lama, a flotação só ocorre em pH, no qual tanto a lama quanto o mineral se tornam negativamente carregados.

Segundo GLEMBOTSKII<sup>(15)</sup>, as partículas constituintes da lama, devido ao seu pequeno volume, necessitam de uma enorme quantidade de bolhas para flotar. As células atualmente em uso, não têm condições de proporcionar a aeração requerida.

A contaminação do concentrado pode ocorrer de duas maneiras. A lama, em alguns casos, pode favorecer a atuação do coletor nas partículas grosseiras da ganga. As partículas de ganga da lama, tendo uma massa bastante pequena, demoram a sedimentar, e são facilmente arrastadas mecanicamente pelas bolhas de ar juntamente com o concentrado.

As partículas finas da lama podem aderir às bolhas de ar, tornando-as tão rígidas, que fica difícil a adesão das partículas de tamanho normal.

Em seus estudos de flotação com minerais oxidados de zinco, REY<sup>(7)</sup> observou a formação de uma espuma rígida e volumosa na flotação com amina e óleo de pinho, em presença de lama.

A formação de capeamento de lama na superfície do mineral que se deseja flotar, pode ser combatida pela utilização de agentes dispersantes. Segundo MELOY<sup>(25)</sup>, este problema pode ser suavizado através de uma forte agitação na célula, capaz de enfraquecer as ligações do capeamento.

Uma polpa quanto mais diluída, menos possibilidade oferece para o arraste mecânico dos finos da ganga.

Adição fracionada do coletor, segundo GLEMBOTSKII<sup>(15)</sup>, proporciona um melhor aproveitamento para o reagente, diminuindo a quantidade inutilmente adsorvida nas partículas da lama.

A eliminação da lama do circuito de flotação, apesar do inconveniente da perda do mineral valioso contido nas frações finas, é o método mais eficaz de combate aos efeitos nocivos destes finos, especialmente na flotação com coletor catiônico.

BILLI<sup>(2)</sup>, utilizou uma deslamagem inicial para recuperar os minerais oxidados de zinco, do rejeito do circuito para esfalerita.

REY, SITIA, RAFFINOT e FORMANEK<sup>(3)</sup> estabeleceram um processo para flotação de oxidados de zinco, cuja primeira etapa consta de uma dispersão da lama.

BILLI e QUAI<sup>(4)</sup> utilizaram uma amina emulsificada para se tornar menos sensível à lama.

CAPRONI, CICCUCCHI, GHIANNI e TRUDU<sup>(5)</sup> adotaram um processo em que a flotação é feita separadamente para cada faixa granulométrica, em minério constituído por hemimorfita, smithsonita e óxidos de ferro.

CICCUCCHI, CURRELI e GHIANNI<sup>(6)</sup> aumentaram a recuperação do zinco de um minério formado por 50% de oxidados, através de uma deslamagem prévia.

COELHO e PERES<sup>(9)</sup>, estudando a flotação do minério de Vazante, realizaram uma deslamagem a 150 malhas.

REY<sup>(7)</sup> considera de importância primordial o problema da presença de finos em flotação com aminas. Após numerosos estudos, o autor mostra os caminhos para o combate aos efeitos nocivos da lama:

- neutralização da lama
- modificação da amina
- modificação na espuma

A neutralização da lama pode ser feita com a adição de colóides minerais e orgânicos.

A amina pode ser modificada, de modo a se tornar menos sensível aos efeitos da lama. Isto acontece quando se utiliza uma base de amina com um agente emulsificante, uma amidoamina (onde a presença do oxigênio reduz o poder de fixação das argilas) ou uma mistura amina-xantato.

Pode-se ainda, agir sobre a espuma, modificando a natureza da interfase água-ar, pela adição de reagentes com pouca ou nenhuma solubilidade, como por exemplo, os hidrocarburetos. A natureza exata do fenômeno, segundo o autor, não é clara mas o resultado é certo.

### 2.3. ATUAÇÃO DOS ANIONS INORGÂNICOS NA FLOTAÇÃO

Os anions inorgânicos adicionados numa polpa de flotação desempenham duas funções básicas. Podem atuar como agente dispersante das partículas muito finas, prejudiciais à flotação, ou na superfície dos minerais presentes na polpa, tornando-a mais susceptível à adsorção do coletor, no caso da flotação catiônica, ou menos susceptível quando o coletor é aniônico<sup>(26, 27)</sup>.

MODI e FUERSTENAU<sup>(28)</sup>, mostraram que a um pH = 6, o corindon ( $Al_2O_3$ ) não é flotável com um sal de dodecilamônio, já que nestas condições ambos possuem carga positiva. Após a adição de uma quantidade suficiente de sulfato de sódio os íons  $SO_4^{2-}$  fortemente adsorvidos na superfície do corindon, deslocam seu ponto de carga zero para um pH mais ácido. A partir daí, é possível a flotação do corindon com aquele coletor catiônico em pH = 6.

KOMLEV e colaboradores<sup>(29)</sup> estudaram o efeito depressor dos polifosfatos na flotação de carbonatos com coletor aniônico. Eles observaram uma adsorção seletiva do polifosfato na superfície da dolomita, em relação à magnesita.

SALEEB e HANNA<sup>(30)</sup> atribuem a redução na flotabilidade da calcita, com sulfonato de dodecilbenzeno e adição de fosfato, à competição dos íons sulfonato e fosfato pelos locais positivamente carregados da superfície da calcita.

SUTHERLAND e WARK<sup>(18)</sup> lembram a importância do controle da concentração do ativador na polpa. Uma concentração elevada pode provocar o fenômeno da pseudo-depressão ou seja, estes íons precipitam os íons do coletor, reduzindo sua concentração na polpa a um nível em que não é mais possível a flotação.

BILLI e QUAI<sup>(2)</sup> escolheram o silicato de sódio como agente dispersor na flotação dos oxidados de zinco da Sardenha (Itália). É salientada a importância da utilização do reagente em dosagem correta.

REY, SITIA, RAFFINOT e FORMANEK<sup>(3)</sup> consideram importante uma etapa de dispersão na flotação de minerais oxidados de zinco. O carbonato de sódio, o silicato de sódio ou os polifosfatos podem ser utilizados com esta finalidade. Estes reagentes atuam na lama, neutralizando a ação nociva de íons alcalino-terrosos.

REY<sup>(7)</sup> sugere o uso de um reagente para neutralizar a ação das lamas. Segundo ele, os polifosfatos são de grande utilidade para a depressão da lama ferruginosa. Estes dispersantes agem sequestrando os íons alcalinoterrosos da polpa.

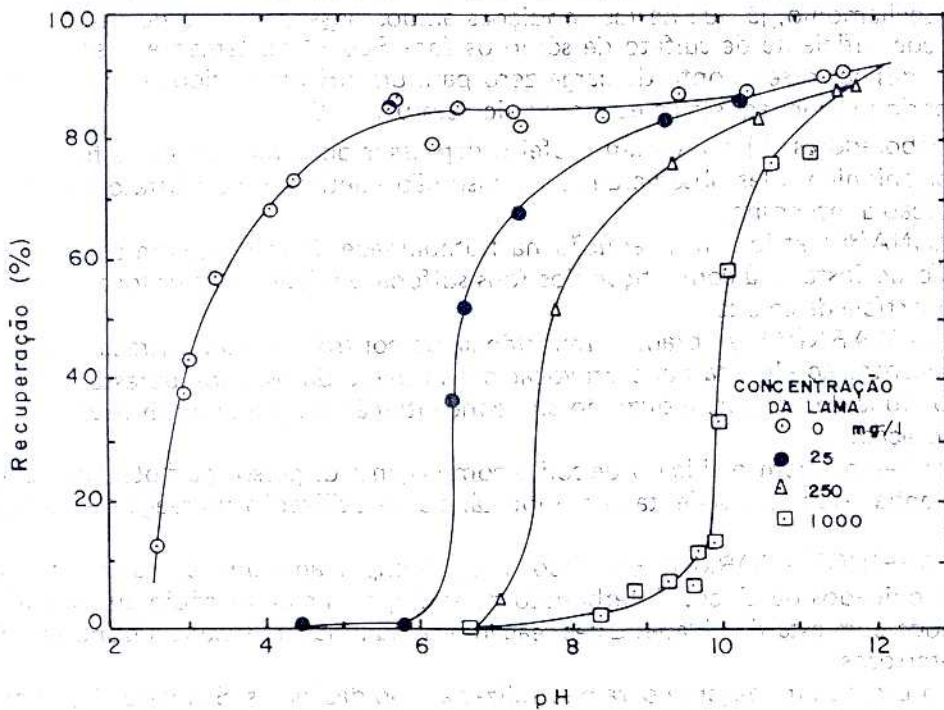
### 2.4. EFEITO DA QUALIDADE DA ÁGUA

A composição química da água é um fator importante para o resultado de uma flotação. A utilização de um água dura pode provocar uma queda na seletividade do processo e um maior consumo de reagentes.

A água natural, geralmente, contém uma certa quantidade de íons cloreto, sulfato, carbonato, sódio, potássio, cálcio, magnésio e hidrogênio, juntamente com moléculas de gases como oxigênio e dióxido de carbono<sup>(15)</sup>. A constante circulação da polpa na célula de flotação provoca a solubilização, em diferentes níveis, dos minerais presentes, dando origem a que diferentes íons e compostos passem à fase aquosa. Segundo TAGGART<sup>(31)</sup>, durante uma moagem, por exemplo, uma água fresca pode facilmente adquirir 200 ppm de sais dissolvidos dos minerais. Estes íons podem agir, na superfície dos minerais alterando as condições de flotabilidade ou reagir quimicamente com o coletor e modificadores utilizados. Os efeitos que resultam são variados e poderosos, já tendo merecido a atenção de vários pesquisadores<sup>(5, 7, 14, 15, 18, 27, 31, 32)</sup>.

SUN e colaboradores<sup>(32)</sup> consideram a composição da água, um fator crítico para a flotação de fosfato com ácido graxo. Eles observaram que a concentração total de cátions na polpa não pode ser maior que 17 ppm.

Figura 6 - Efeito do pH e da quantidade de lama de oxido de ferro na recuperação de quartzo com acetato de dodecilamônio, segundo FUERSTENAU e colaboradores (31)



GLEMBOTSKII<sup>(15)</sup> estudou a ativação do quartzo por cátions, e concluiu que a superfície de quartzo puro reage quimicamente com íons de cobre, e de ferro, dissolvidos na fase aquosa. Estes íons adsorvidos servem como elo de ligação entre o mineral e o coletor.

REY<sup>(7)</sup>, em seus estudos com minerais oxidados de zinco, observou o caráter nocivo da presença de cátions na água. Segundo o autor, os cátions acentuam a atividade prejudicial da lama. Em água dura, as dificuldades na flotação crescem enormemente e uma melhora nos resultados só é alcançada com uma das alternativas: adição de carboxil-metil-celulose, adição de uma emulsão de gás-óleo ou óleo combustível, emprego de uma amidoamina, em vez de uma amina ou adição de um xantato de cadeia longa.

CAPRONI, CICCUCI, GHIANNI e TURDU<sup>(5)</sup> salientam as dificuldades na flotação dos oxidados de zinco da Sardenha, causadas pela dureza da água na usina de San Giovanni. Resultados satisfatórios só foram conseguidos com água desionizada.

## 2.5. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA CÉLULA DE FLOTAÇÃO

O controle operacional da célula é um fator importante que, no entanto, às vezes é relegado a plano secundário.

Dentre os tipos de célula fabricados, as máquinas com agitação mecânica são as mais usadas nas usinas de beneficiamento que adotam o processo de flotação, pois possibilitam a flotação de partículas grosseiras e polpas espessas, proporcionando um maior teor no concentrado e melhor recuperação. Isto não acontece nas células pneumáticas. Neste tipo de célula, como não há agitação mecânica, o ar introduzido tem a função suplementar de manter a polpa em suspensão, devendo, portanto, ser adicionado em maior quantidade, o que acarreta uma maior oxidação nas partículas minerais, prejudicando a flotação das partículas de sulfeto.

Nas células com agitação mecânica, observa-se uma forte turbulência na sua parte inferior junto ao rotor. Esta agitação deve ser suficiente para proporcionar um movimento ascendente na polpa que supere a tendência natural de sedimentação das partículas<sup>(33)</sup>. Desta forma, todos os sólidos inclusive as partículas maiores e mais densas, são mantidas em suspensão durante um período maior de tempo, possibilitando um contato mais amplo com as bolhas de ar. Uma fraca agitação não evita a sedimentação das partículas mais pesadas, acarretando uma perda no volume da célula e um declínio na recuperação do processo. Para o caso de flotação de partículas grosseiras e/ou densas, além de um aumento na velocidade de agitação, é interessante o uso de polpa com elevada percentagem de sólidos, de modo a retardar a velocidade de sedimentação das partículas<sup>(33, 34, 35, 36)</sup>.

Na parte superior da célula, onde ocorre o acúmulo e retirada das bolhas mineralizadas, não deve haver agitação. Uma turbulência nesta região, reduz a estabilidade das bolhas, e contribui para um aumento de arraste mecânico de partículas de ganga na espuma.

A aeração pode se constituir em fator fundamental numa flotação, sendo de grande interesse o seu controle independente da agitação mecânica.

WRIGHT<sup>(37)</sup> lembra que, não é difícil introduzir ar numa célula, o problema é colocá-lo na melhor condição física para a flotação.

A principal função do ar numa célula é proporcionar a formação de bolhas que sobem à superfície da polpa, carregadas de partículas minerais.

Deve-se levar em consideração o efeito oxidante do ar na polpa, que pode provocar uma diminuição da flotabilidade dos minerais sulfetados.

Numa flotação é indispensável que haja uma perfeita mistura do ar com a polpa. A dispersão do ar introduzido, dando origem à formação de pequenas bolhas, aumenta a probabilidade de colisão com as partículas minerais, devido ao aumento na área da superfície específica das bolhas. A Figura 7 mostra a probabilidade de colisão e de adesão de uma bolha de ar em função do tamanho da partícula, segundo GLEMBOTSKII<sup>(15)</sup>.

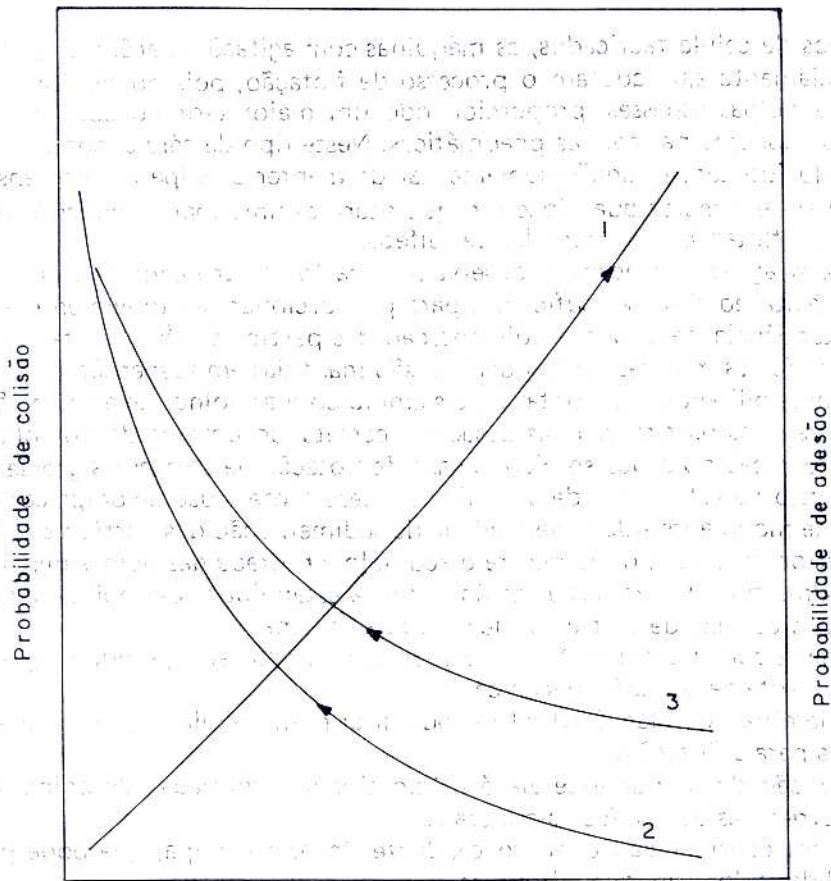
CAPRONI e colaboradores<sup>(5)</sup>, estudando a flotação de minerais oxidados de zinco, observaram a necessidade de uma intensa agitação na polpa, de modo a proporcionar uma perfeita mistura das partículas minerais com o ar.

Para REY<sup>(7)</sup>, uma baixa velocidade de agitação proporciona um atraso na flotação, enquanto uma turbulência violenta é prejudicial na flotação de calaminas.

Pode-se então afirmar que as funções básicas de uma célula são agitação e aeração.

A agitação deve ser tal que mantenha em suspensão todos os sólidos da polpa, proporcionando uma perfeita mistura das partículas minerais com o ar. No entanto, não pode ser exagerada, para que não afete a região superior da célula, onde deve predominar um regime laminar, de modo que seja mantida a estabilidade da espuma e haja tempo suficiente para que as partículas de ganga, arrastadas mecanicamente, se libertem. A agitação tem ainda papel importante na atuação dos reagentes empregados no processo.

Figura 7 - Probabilidade de colisão e de adesão de uma bolha de ar em função do tamanho da partícula, segundo GLEMBOTSKII (22)



- 1 - Probabilidade de colisão  
2 - Probabilidade de adesão (coletor em pequena quantidade)  
3 - Probabilidade de adesão (coletor em grande quantidade)

A aeração deve ser suficiente para proporcionar condições a que todas as partículas tenham contato com as bolhas formadas. Este processo é favorecido, quando o ar introduzido na célula é finamente disperso, dando origem a bolhas de pequeno diâmetro. Um aumento na aeração pode contribuir para uma redução no consumo dos reagentes, especialmente do espumante. No entanto, quanto maior for a quantidade de ar introduzido, mais intensa será a oxidação das partículas, diminuindo a flotabilidade dos sulfetos.

## 2.6. EFEITO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

O efeito da variação de temperatura da polpa no processo de flotação é sempre quase relegado a um plano secundário, haja visto que, na grande maioria das usinas a flotação é realizada à temperatura ambiente. No entanto, a temperatura pode exercer um papel marcante, e até decisivo num processo de flotação. É o que ocorre, por exemplo, no caso da flotação seletiva fluorita/barita.

A influência da temperatura na flotação se faz sentir principalmente nos fenômenos de adsorção e na drenagem das bolhas, através da polpa.

Segundo FUERSTENAU e RAGHAVAN<sup>(38)</sup>, o ponto de carga zero (PZC) dos minerais oxidados decresce com a elevação de temperatura. LYKLEMA<sup>(39)</sup> observou um decréscimo na carga superficial do iodeto de prata com o aumento da temperatura, e, atribui este fato a uma gradual desadsorção de íons da dupla camada elétrica.

O efeito benéfico da elevação de temperatura é evidente nas flotações em que a adsorção dos reagentes na superfície mineral ocorre por reação química. Nestes casos, naturalmente, há uma aceleração do processo, devido ao acréscimo do número de moléculas ativadas do sistema. Uma maior solubilidade e menor consumo dos reagentes são consequências desta ativação. Segundo SUTHERLAND e WARK<sup>(18)</sup>, a velocidade de uma reação química é duplicada em cada 10°C de aumento de temperatura.

Para SOMASUNDARAN<sup>(13)</sup>, FUERSTENAU e RAGHAVAN<sup>(38)</sup>, nas flotações em que os reagentes são fisicamente adsorvidos na superfície das partículas, uma elevação na temperatura provoca uma queda na flotabilidade dos minerais.

GISLER<sup>(40)</sup>, no entanto, considera a aceleração do processo como efeito benéfico da elevação de temperatura, mesmo nos casos de adsorção física.

Para uma flotação com adsorção puramente física, MIRANDA<sup>(22)</sup> estabelece que a melhor temperatura será aquela em que a tensão superficial mineral/ar for maior que a soma das tensões superficiais ar/líquido e mineral/líquido.

Em todo caso, um aumento na flotabilidade dos minerais pode prejudicar o índice de seletividade do processo.

A elevação da temperatura, depois de um certo ponto, pode provocar um aumento na solubilidade dos minerais e dos compostos formados por ação dos reagentes na superfície do mineral que se deseja flotar.

Outro fator negativo, que pode ocorrer com o aquecimento da polpa é a degradação dos reagentes, como é o caso das aminas ARMAC, que sofrem uma transformação, quando a temperatura da polpa ultrapassa os 76°C, dando origem à formação de acetamida devido à perda de moléculas de água do acetato de amina<sup>(12)</sup>.

Portanto, para cada caso, há uma temperatura ótima, que deve ser investigada em favor de um resultado mais positivo.

Uma seletividade satisfatória na flotação de minerais oxidados de zinco em Gorno, na Itália, só foi conseguida depois de uma sulfetação em polpa aquecida a 50°C<sup>(2)</sup>.

## 3. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E SUPERFICIAIS DOS MINERAIS

Sendo a flotação um processo baseado em fenômenos físico-químicos de superfície, o conhecimento e, conseqüente exploração das diferenças de características estruturais e superficiais dos minerais componentes do minério é o primeiro requisito para se conseguir uma separação eficiente. Em Vazante, Minas Gerais, o zinco ocorre sob a forma de silicatos (hemimorfita e willemita) e carbonato (smithsonita), enquanto os principais minerais de ganga são a dolomita, e a hematita.

### 3.1. CARACTERÍSTICAS DOS SILICATOS

A unidade fundamental do cristal de um mineral silicatado é um tetraedro, no qual um átomo de silício ocupa a posição central, e átomos de oxigênio se localizam em seus quatro vértices.

A smithsonita ( $ZnCO_3$ ) possui uma estrutura cristalina isomorfa a da calcita<sup>(43)</sup>. O cristal

é romboédrico, com os átomos de zinco ocupando os vértices e o centro de cada uma das faces. Os radicais ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) aparecem no centro de cada aresta e no centro da figura geométrica formada. Com isto, cada  $\text{Zn}^{+2}$  é coordenado na estrutura por seis átomos de oxigênio de diferentes grupos ( $\text{CO}_3^{-2}$ ).

Esses tetraedros podem permanecer isolados um do outro, ou podem se ligar pelo compartilhamento de um ou mais de seus átomos de oxigênio.

Apesar de quimicamente semelhantes, os silicatos podem ser separados por flotação, graças às diferenças estruturais, provocadas pela maneira como ocorre a polimerização dos tetraedros<sup>(41)</sup>.

A willemita ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) é típica da classe dos ortossilicatos, caracterizados por apresentarem tetraedros independentes, ligados entre si pelo cátion do zinco. Na fratura do cristal, esta estrutura favorece à criação de uma superfície polarizada.

A estrutura da hemimorfita,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , resulta de uma simples polimerização de tetraedros, pelo compartilhamento de um dos átomos de oxigênio. Estes pares formados são, então, unidos iônica e covalentemente pelo zinco<sup>(42)</sup>.

Segundo FUERSTENAU e RAGHAVAN<sup>(38)</sup>, a formação da camada elétrica dupla na interface entre o mineral silicatado e o meio aquoso, é controlada pela quebra das ligações Si-O e M-O na superfície mineral (para a willemita e hemimorfita, o M seria o Zn). Os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  funcionam como íons determinantes do potencial da superfície.

No caso da willemita, a quebra do cristal ocorre preferencialmente nas ligações Zn-O, sendo praticamente nula a probabilidade da quebra acontecer no tetraedro ( $\text{SiO}_4$ )<sup>-4</sup>. Este fato contribui para que a superfície seja bastante hidrofílica, e o PZC só ocorre em pH relativamente elevado<sup>(41)</sup>.

### 3.2. CARACTERÍSTICAS DOS CARBONATOS

A estrutura cristalina dos carbonatos é constituída por um cátion, iônica e covalentemente ligado a um radical aniônico ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), o qual possui suas espécies iônicas fortemente unidas entre si por forças covalentes e eletrostáticas<sup>(27)</sup>.

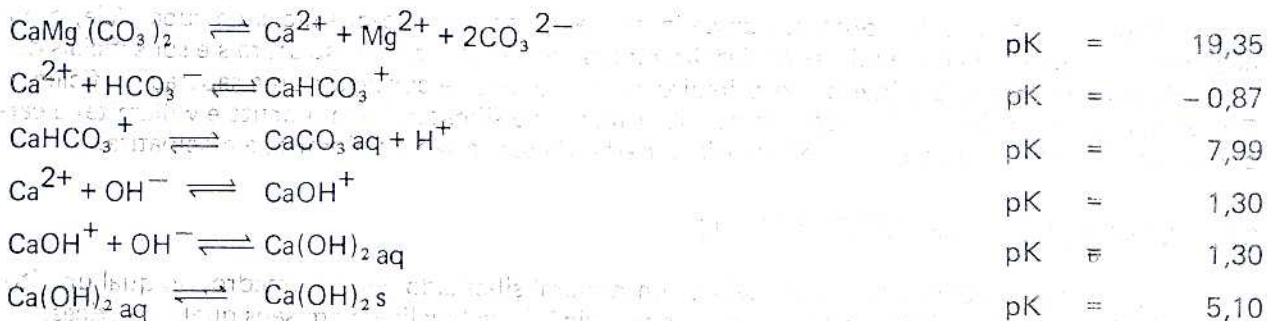
A smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) possui uma estrutura cristalina isomorfa a da calcita<sup>(43)</sup>. O cristal é romboédrico, com os átomos de zinco ocupando os vértices, e o centro de cada aresta e no centro da figura geométrica formada. Com isto, cada  $\text{Zn}^{+2}$  é coordenado na estrutura por seis átomos de oxigênio de diferentes grupos ( $\text{CO}_3^{-2}$ ).

A dolomita possui fórmula,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , mas o  $\text{Fe}^{2+}$  é frequentemente encontrado na sua estrutura em substituição ao  $\text{Mg}^{2+}$ . Outros cátions como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , podem aparecer no lugar do  $\text{Mg}^{2+}$ , porém é menos comum<sup>(43, 44)</sup>.

Uma das características dos carbonatos é sua solubilidade relativamente alta em comparação com a maioria dos óxidos e silicatos minerais. A solubilidade dos minerais torna-se importante na flotação, pelo fato de afetar a composição química da água, e a carga da interface água-mineral<sup>(15, 27)</sup>.

Segundo HANNA e SOMASUNDARAN<sup>(27)</sup>, o carregamento na superfície de minerais complexos, como a calcita, é controlado pela dissolução preferencial das espécies constituintes, e também pela presença de várias espécies complexas carregadas, que resultam das reações de hidrólise. As reações experimentadas pela calcita, dão origem ao surgimento de espécies carregadas, como:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$  e  $\text{CaOH}^+$ . Perto do ponto de equilíbrio entre a calcita e a água, em pH elevado, há excesso de  $\text{HCO}_3^-$  na superfície mineral. Em pH ácido, por sua vez, observou-se um excesso de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{CaHOCO}_3^+$  e  $\text{CaOH}^+$ . Os autores acrescentaram que neste caso, os íons determinantes do potencial são:  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$ .

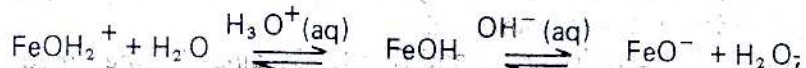
PRÉDALI e CASES<sup>(45)</sup>, calcularam as constantes de equilíbrio, a partir da energia livre de formação dos compostos tomados nas condições padrão de temperatura e pressão, para o sistema dolomita-água- $\text{CO}_2$ . Segundo os autores, os seguintes equilíbrios devem ser considerados:



### 3.3. CARACTERÍSTICAS DA HEMATITA

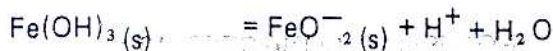
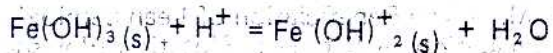
A estrutura cristalina da hematita apresenta camadas aniônicas, formadas por íons de oxigênio dispostos em forma hexagonal ligeiramente distorcida, e camadas catiônicas, contendo íons de ferro em coordenação com seis átomos de oxigênio<sup>(44)</sup>.

De acordo com RAGHAVAN e FUERSTENAU<sup>(46)</sup>, os íons  $H^+$  e  $OH^-$  são determinantes de potencial para a hematita. A adsorção ou desadsorção destes íons na superfície do mineral, ocorre segundo as reações:



Quando em contato com a água, a superfície da hematita, dependendo do pH da solução, apresentará uma proporção definida de sítios com  $FeOH$ ,  $FeOH_2^+$  +

Para BRUYN e AGAR<sup>(47)</sup>, o equilíbrio entre a fase sólida (hematita) e a aquosa pode ser considerado como um processo de duas etapas: a hidratação da superfície e a dissociação de hidróxido, dando origem a uma superfície positiva ou negativamente carregada. A dissolução do hidróxido ocorre de acordo com as reações:





#### 4. BIBLIOGRAFIA

01. PALANCH, R. A. — The Treatment of Ore or Concentrate for Subsequent Processing by Leaching or Pirometallurgical.  
In: MATHEWSON, C.H. — Zinc the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds. New York, Reinhold, 1970. Cap. 5, p. 103-36.
02. BILLI, M. — How Gorno Recovers Oxidized Zinc. *Engineering and Mining Journal*, 158 (4): 82-86, Apr. 1957.
03. REY, M.; SITIA, G.; RAFFINOT, P.; FORMANEK, V. — Flotation of Oxidized Zinc Ores. *Mining Engineering*, p. 461-20, Apr. 1954.
04. BILLI, M.; QUAI, V. — Developments and Results Obtained in the Treatment of Zinc Oxides Ores at the Ammi Mines.  
In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 06. Cannes, 1963. p. 631-49.
05. CAPRONI, G.; CICCUCO, R.; GHIANI, M.; TRUDU, I. — The Processing of Oxidized Lead and Zinc Ores in the Campo Pisano and San Giovanni Plants.  
In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 13. Varsóvia, 1979. p. 71-91.
06. CICCUCO, R.; CURRELI, L.; GHIANI, M. — The Beneficiation of Lean Semioxidized Lead-Zinc Ores. Technical and Economical Evaluation of Different Flotation Flowsheets Applied to Sardinian Ores.  
In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 13. Varsóvia, 1979. p. 125-43.
07. REY, M. — Quinze Année de Flottation des Calamines. *Revue de L'Industrie Minérale*, Paris, v. 47, p. 105-20, Fév. 1965.
08. CASES, J.M.; TREBELSI, K.; PREDALI, J.J.; BRION, D. — Concentration par Flottation d'un Mineral d'oxyde de Zinc et de Plomb.  
In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 13. Varsóvia, 1979. p. 95-121.
09. COELHO, E.M.; PERES, A.E.C. — Concentração em Mesa Vibratória e Flutuação do Minério de Zinco de Vazante.  
In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 2. Rio de Janeiro, maio 1974. p. I-II.
10. CAMPOS, V.F.; MENDES, C.M.; RAMOS, L.F.V.; FONSECA, F.V. — Concentração do Minério de Zinco de Vazante.  
In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 1. Rio de Janeiro, maio 1973. p. I-6.
11. SCHWITZER, M. K. — The Application of Cationic Surface Active Agents. *Chemistry and Industry* (21): 822-31, Nov. 1972.
12. MINERAL Flotation with Armour Cationic Chemicals. Chicago, Armour Industrial Chemical Co., 1955. 16 p.
13. SOMASUNDARAN, P. — Interfacial Chemistry of Particulate Flotation Transactions. *American Institute of Chemical Engineers*, v. 71, p. 1-15, 1975.
14. GAUDIN, A.M. — *Flotation*. Londres, Mc Graw-Hill, 1957. 573 p.
15. GLEMBOTSKII, V. A.; KLASSEN, V. I.; PLAKSIN, I. N. — *Flotation*. New York. Primary Sources, 1972. 633 p.
16. SMITH, R.W.; AKHTAR, S. — Cationic Flotation of Oxides and Silicates.  
In: FUERSTENAU, M.C. Flotation; A.M. Gaudin Memorial Volume. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976. 621 p. v. 1, cap. 5, p. 87-116.
17. LASKOWSKI, J. — *Fundamentos Físico-Químicos de la Mineralurgia*. Universidad de Concepción (Chile). 1974. 622 p.
18. SUTHERLAND, L. L.; WARK, I. W. — *Principles of Flotation*. Melbourne, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1955. 489 p.
19. APLAN, F.F.; FUERSTENAU, D.W. — Principles of Nonmetallic Mineral Flotation.  
In: FUERSTENAU, D. W. Froth Flotation; 50<sup>th</sup> anniversary volume. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962. 677 p. cap. 7, p. 170-214.
20. GAYDARIJEV, S.S. — Discussion.  
In: BILLI, M.; QUAI, V. — Developments and Results Obtained in the Treatment of Zinc Oxides Ores at the Ammi Mines.

- In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, G. Cannes, 1963. p. 647-48.
21. SCHURMANN.  
In: MIRANDA, E.F. — Preparacion Mecanica de Minerales Y Carbones, Madri, Dossat, 1965. 580 p., cap. 46, p. 383.
  22. MIRANDA, E.F. — *Preparacion Mecanica de Minerales Y Carbones*, Madri, Dossat, 1965. 580 p.
  23. DORENFELD, A.C. — Slime Coatings: How to Explain and Control them. *Engineering and Mining Journal*, 154 (5): 87, 1953.
  24. FUERSTENAU, D. W.; GAUDIN, A. M.; MIAW, H. L. — Iron Oxides Slime Coatings in Flotation. *Mining Engineering*, p. 792-96, July 1958.
  25. MELOY, T.P. — The Treatment of Fine Particles During Flotation.  
In: FUERSTENAU, D. W. Froth Flotation 50<sup>th</sup> anniversary volume. New York, The American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962. 677 p. cap. 7, p. 247-57.
  26. AHMED, S.M. — Electrochemical Properties of the Oxide-Solution Interface in Relation to Flotation. *Trans. American Institute of Chemical Engineers*, v. 71, p. 24-33, 1975.
  27. HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. — Flotation of Salt-Type Minerals.  
In: FUERSTENAU, M. C. Flotation; A. M. Gaudin, Memorial volume. New York, The American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976. 621 p. v. 1, cap. 8, p. 197-272.
  28. MODI, H. J.; FUERSTENAU, D.W. — Flotation of Corundum an Electrochemical Interpretation. *Trans. AIME*, v. 217, p. 381-87, 1960.
  29. KOMLEV, A.M.; POTAPENKO, V.E.; YUR'EVA, N.A.  
In: HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals.  
In: FUERSTENAU, M.C. Flotation. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976. 621 p. v. I, cap. 8, p. 238.
  30. SALEEB, F.Z; HANNA, H.W.  
In: HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN P. Flotation of Salt-Type Minerals.  
In: FUERSTENAU, M. C. Flotation. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum engineers, 1976. 621 p. v. I, cap. 8, p. 238.
  31. TAGGART, A.F. — *Elements of Ore Dressing*. New York, Willey, 1964. 595 p.
  32. SUN, S.C.; SNOW, R.E.; PURCELL, W.I. — Flotation Characteristics of Florida Leached Zone Phosphate Ore With Fatty Acids. *Trans. AIME*, v. 208, p. 70-75, 1957.
  33. MACDONALD, R.D.; BRISON, R.J. — Applied Research in Flotation.  
In: FUERSTENAU, D. W. Froth Flotation; 50<sup>th</sup> anniversary volume New York. The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962, 677 p. cap. 12, p. 298-327.
  34. POLING, G.W. — Selection and Sizing of Flotation Machines.  
In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE FLOTAÇÃO, I. Concepción, 1979, 24 p.
  35. PLOUF. T.M. — Large Volume Flotation Machine. Development Criteria and Plant Testing.  
In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE FLOTAÇÃO, I. Concepción, 1979. 37 p.
  36. BLOECHER, F. W. — *Froth Flotation*. New York, Cyanamid International, s. d. 14 p. (Cyanamid Mining Chemicals Technical Data).
  37. WRIGHT, H.W. — Flotation Aeration. *Bulletin Denver Equipment Co.* (F10-B17), Juk. 1943, p. 5-8.
  38. FURSTENAU, D.W.; RAGHAVAN, S. — Some Aspects of the Thermodynamic of Flotation.  
In: FUERSTENAU, M. C. Flotation; A . M. Gaudin Memorial Volume. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976, 621 p. v. I. Cap. 3, p. 21-65.
  39. LYKLEMA, J.  
In: FUERSTENAU, D.W.; RAGHAVAN, S. — Some Aspects of the Thermodynamics of Flotation.  
In: FUERSTENAU, M.C. Flotation. New York The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976. 621 p. v. I, Cap. 3. p. 44.
  40. GISLER, H.J. — Factors Affecting Flotation. *Bulletin Denver Equipment Co.* (F10 – B60), s. d. 12 p.
  41. FUERSTENAU, D.W.; RAGHAVAN, S. — The Crystal Chemistry, Surface Properties and Flotation Behavior of Silicate Minerals.  
In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 12. São Paulo, 1977. 47 p.
  42. ERNST, W.G. — *Minerais e Rochas*. São Paulo, Edgard Blücher, 1971. 162 p.
  43. MASON, B.; BERRY, L.G. — *Elements of Mineralogy*. São Francisco, Fræman, 1968. 550 p.

44. DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. — Rock Forming Minerals. Londres, Longman, 1975. 5 v.
45. PRÉDALI, J. J.; CASES, J. M. — Zeta Potencial of Magnesian Carbonates in Inorganic Electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, Dec. 1973.
46. RAGHAVAN, S.; FUERSTENAU, D. W. — On the Wettability and Flotation Concentration of Submicron Hematite Particles with Octylhydroxamate as Collector. Trans. American Institute Chemical Engineers, v. 71, p. 59-67, 1975).
47. BRUYN, P.L.; AGAR G.E. — Surface Chemistry of Flotation. In: FUERSTENAU, D. W. Froth Flotation; 50<sup>th</sup> anniversary volume. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical and Engineers, 1952. 677 p. Cap. 5, p. 91-138.