



ESTUDO DA AÇÃO DE REAGENTES NA DISPERSÃO DE MINÉRIO OXIDADO DE ZINCO POR ELETROFORESE

FIGUEIREDO, T.D.¹, STOPA, I.S.¹, BARRETO, P. B.¹, PEREIRA, C. A.¹

¹Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia de Minas;
Laboratório de Flotação; e-mail:isabelastopa@hotmail.com

RESUMO

A caracterização de minérios é uma etapa fundamental para dimensionar uma rota de processamento mineral eficaz, prática e estável. Além disso, o domínio do comportamento dos minerais em diferentes cenários permite o melhor aproveitamento de um recurso mineral. No beneficiamento da hemimorfita, um dos principais minerais-minério oxidado de zinco, ocorrem perdas significativas do metal na etapa de deslamagem. Sabendo disso, no presente trabalho avaliou-se o comportamento das partículas finas de hemimorfita (menor que 38 micrômetros) sob a ação de sulfeto de sódio puro e com adição de carbonato de sódio. Observou-se, principalmente, as propriedades de superfície por meio de ensaios de mobilidade eletroforética (μ_e). A mobilidade eletroforética da hemimorfita foi obtida em função do pH do sistema. Na faixa de pH de 9 a 10 foi possível observar uma maior eletronegatividade e, portanto, maior dispersão do sistema devido a repulsão eletrostática. Além disso, o ponto isoelétrico (PIE) da hemimorfita foi determinado pelo método de Mular e Roberts e alcançou um valor carga zero em pH próximo de 7. O estudo permitiu um maior conhecimento do comportamento da hemimorfita durante o beneficiamento mineral podendo, então, contribuir para a otimização do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Hemimorfita, Dispersão, Pontencial Zeta, PIE, Reagentes.

ABSTRACT

The characterization of ores is fundamental to scale the mineral process routes of more efficient, practical and stable. Furthermore, the domain of their behavior of minerals in different scenarios allows the best use of a mineral resource. The hemimorphite processing, is one of the main mineral ore oxides of zinc, generates significant losses of metal in the steps of deslamagem. From that, in this work, we investigated the behavior of fine hemimorphite particles (below 38 micrometers) under the action of sodium sulfide with and without addition of sodium carbonate. Mainly observing their surface properties by means of electrophoretic mobility tests (μ_e). The electrophoretic mobility of hemimorphite were obtained as a function of the pH variation of the system. Between the range of 9 to 10 was possible to observe a greater electronegativity and, therefore, greater dispersion of the system due to electrostatic repulsion. In addition, the isoelectric point (PIE) of the system by the Mular and Roberts method was determined, reaching values of pH close to 7. The study allowed a better knowledge of the behavior of hemimorphite during the mineral processing and consequently the possibility of contribute to the process optimization.

KEYWORDS: Hemimorphite, Dispersion, Zeta Potential, PIE, Reagents.

1. INTRODUÇÃO

O zinco é um dos elementos mais importantes na indústria minero-metalúrgica e dentre suas aplicações destacam-se os processos de galvanização, fundição de peças para a indústria automobilística e de construção civil, além da sua utilização na indústria eletroeletrônica (linha branca) e na fabricação de ligas (LIMA e NEVES, 2017).

O Brasil possui, hoje, cerca de 0,9% das reservas mundiais de zinco e é responsável pela produção de 157 mil toneladas anuais, o que representa a décima quarta força em termos de produção deste metal (LIMA e NEVES, 2017). A produção de zinco no país se dá, atualmente, pela exploração dos depósitos de Paracatu e Vazante, ambos em Minas Gerais e de propriedade da NEXA Resources, empresa do grupo Votorantim.

De acordo com Santos (2010) os principais minerais de zinco encontrados nos depósitos nacionais são a willemita, a esfalerita e a hemimorfita (ou calamina) e, dentre esses, os óxidos, principalmente a hemimorfita, apresentam uma particularidade em sua recuperação que é a necessidade da aplicação de etapas de sulfetização. Além disso, uma outra dificuldade encontrada no beneficiamento da hemimorfita, é a significativa porcentagem de finos (abaixo de 38 micrômetros), fração a qual é em grande parte descartada em etapas de deslamagem.

Nas etapas de concentração do minério oxidado de zinco cerca de 25% da massa total é descartada na forma de lama que podem conter até 12% de elemento útil, teor elevado para o rejeito de zinco. Isto acontece pela dificuldade de concentração de partículas muito finas que apresentam forças superficiais intensas, o que aumenta a tendência de ocorrer o fenômeno *slime coating*, reduz a efetividade dos reagentes e interfere na adesão do mineral às bolhas, reduzindo a eficiência da recuperação do sistema (YANG et al., 1979).

Para que tais problemas não interfiram significativamente na concentração do zinco através da flotação, o conhecimento das características superficiais dos minerais deve ser aprofundado, possibilitando a determinação de parâmetros operacionais ótimos, que consequentemente acarretarão na maior produtividade no beneficiamento do mineral. Sabendo disso, diversos ensaios são recomendados para um maior entendimento do comportamento de minerais em etapas de flotação, dentre eles a eletroforese.

A eletroforese, método eletrocínético, é uma técnica que consiste na aplicação de um campo elétrico em uma suspensão, de forma que as partículas minerais, que possuem cargas positivas ou negativas, e de diferentes intensidades em função do pH do sistema, irão se dispersar. A essa movimentação das partículas se dá o nome de mobilidade eletroforética, que permite a observação do comportamento das cargas superficiais das partículas em diferentes cenários de pH, possibilitando, portanto, a determinação dos melhores valores operacionais (LIMA e LUZ, 2007).

Desta forma, a eletroforese se aplica no estudo de caso da flotação de óxidos de zinco de Paracatu e Vazante. Como descrito por Monte e Peres (2010), a observação da mobilidade eletroforética de partículas minerais finas, representadas pela hemimorfita no presente artigo, em diferentes cenários de pH permite a análise da eletronegatividade das mesmas e, consequentemente, o melhor entendimento dos mecanismos de adsorção e atuação de surfactantes na recuperação do elemento de interesse.

Outro ponto importante a ser analisado é o ponto isoelétrico (PIE) da hemimorfita, que define as faixas de pH em que o mineral adquire cargas superficiais negativas ou positivas,

permitindo a determinação das melhores faixas de pH para a operação. Um dos métodos para determinação de uma condição de carga zero para óxidos se baseia na metodologia de Mular e Roberts (1966), envolvendo medidas de variação do pH do sistema a partir da alteração da concentração de um eletrólito indiferente no mesmo, variando a força iônica da suspensão (MARTINS, et al., 2006).

Assim, a eletroforese se aplica no estudo de caso da flotação de óxidos de zinco de Paracatu e Vazante. A observação da mobilidade eletroforética das partículas finas de hemimorfita em diferentes cenários de pH permite a análise da eletronegatividade das mesmas e, conseqüentemente, o melhor entendimento das condições para a recuperação do zinco contido.

Este trabalho, portanto, objetiva avaliar o comportamento das partículas finas de hemimorfita por meio de ensaios de eletroforese e de obtenção do PIE em função do pH do sistema. A determinação dos valores de mobilidade eletroforética e de eletronegatividade que observados, nesse estudo, para diferentes concentrações de reagentes, assim como o ponto isoelétrico da hemimorfita permitirá definir características importantes referentes à dispersão das partículas e conseqüentemente o comportamento das mesmas no sistema.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Ensaios preliminares

Inicialmente foram realizados testes preliminares com as amostras de hemimorfita para avaliar a dispersão do mineral. A primeira etapa consistiu na moagem da amostra, até alcançar a fração abaixo de 75 micrômetros.

Após a moagem, realizou-se ensaios de eletroforese, em diversos cenários com o propósito de definir valores operacionais ótimos para a realização dos testes.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros fixos utilizados nos testes.

Parâmetro	Valor fixado
Concentração de sólidos	4,76%.
Volume de polpa	120 ml
Densidade do minério	3390 kg/m ³ .
Massa da polpa	124,38 g
Massa do minério	6,2192 g
Corrente elétrica aplicada	3 μ A
Tempo de análise	5 min

As suspensões foram condicionadas com um agitador magnético FANEM modelo 257 e o pH do sistema foi ajustado com auxílio dos reguladores: ácido nítrico (HNO₃) e hidróxido de potássio (KOH), ambos em soluções de 5% (p/v), utilizando pHmêtro Digmed modelo DM-20.

2.2 Mobilidade eletroforética da hemimorfita

A etapa seguinte se baseou na realização dos ensaios de mobilidade eletroforética da hemimorfita. O equipamento utilizado nos testes foi o analisador de potencial zeta da Micromeritics modelo 1202. Como eletrólito indiferente utilizou-se o cloreto de potássio (KCl).

O cálculo matemático para determinar o valor da mobilidade eletroforética do mineral é descrito pelas Equações 1 e 2, baseadas nas definições citadas por Lima e Luz (2007).

$$\mu_e = \frac{(\Delta W * Kc)}{(R * t * I * \phi * (1 - \phi) * (\rho_{\text{min}} - \rho_{\text{água}}))} \quad (1)$$

$$\phi = \frac{\% \text{ sólidos} / \rho_{\text{min}}}{(\% \text{ sólidos} / \rho_{\text{min}}) + (1 - \% \text{ sólidos}) / \rho_{\text{água}}} \quad (2)$$

Onde: μ_e - mobilidade eletroforética em $\text{cms}^{-1} / \text{voltcm}^{-1}$;
D - constante dielétrica da água;
 ΔW - variação de massa em g;
Kc - condutividade (constante) da sonda em cm^{-1} ;
R - resistência da suspensão em ohms;
t - tempo em segundos;
I - corrente utilizada no teste em amperes;
 ρ_{min} - densidade do mineral (hemimorfita) em g/cm^3 ;
 $\rho_{\text{água}}$ - densidade da água em g/cm^3 .

No total foram realizados 257 ensaios, variou-se os valores de pH de cada teste na faixa de 1 a 12, garantindo a representatividade do procedimento. Além disso, foram reproduzidos testes somente na presença de água destilada na suspensão, ensaios com adição de sulfeto de sódio (NaS_2) a $2 \times 10^{-3} \text{M}$ puro e na presença de carbonato de sódio (barrilha) e, por fim, simulou-se também o cenário operacional utilizado na indústria, com adição de sulfeto de sódio na concentração $2 \times 10^{-3} \text{M}$ mais barrilha.

2.3 Ponto isoelétrico (PIE) da hemimorfita

Realizou-se o ensaio de determinação do ponto isoelétrico (PIE) da hemimorfita pelo método de Mular e Roberts. Utilizou-se o KCl como eletrólito indiferente e os ajustes de pH foram realizados soluções a 5% (p/v) de HNO_3 e KOH. Os valores de potencial zeta das partículas de hemimorfita foram medidos em função do pH do sistema de acordo com o seguinte procedimento (PEREIRA et al., 1998):

- colocou-se em 9 béqueres 100 ml de solução de KCl a 10^{-3} molar (M) e posteriormente adicionou, em cada um deles, 1g de hemimorfita;
- ajustou-se o pH para diferentes valores arbitrários de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (pH_i) e anotou-se as medidas;
- dissolveu-se quantidade suficiente de eletrólito indiferente (KCl) em forma sólida em cada béquer aumentando a força iônica para 10^{-2}M e, em seguida, mediu-se o pH_{final} (pH_f);
- determinou-se o valor de $\Delta \text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$. Tal valor foi locado em um gráfico, sendo a a abcissa definida pelos valores de pH_f e a ordenada definida pelos valores de ΔpH . No ponto onde a curva cortou o eixo das abscissas, determinou-se a condição de ponto isoelétrico.

A faixa de pH analisada foi compreendida entre 4 e 12, fornecendo dados suficientemente relevantes para a determinação do PIE da amostra. Para dados de confirmação, refez-se os testes utilizando o cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito indiferente, alterando a força iônica da solução de 10^{-3} M para 10^{-2} M e de 10^{-2} M para 10^{-1} M. Seguiu-se a mesma metodologia descrita acima.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Mobilidade eletroforética da hemimorfita

Dos 257 ensaios de eletroforese realizados, apenas 38 foram considerados representativos. Foi possível observar que para valores de pH entre 1 e 5, houve uma dificuldade na execução dos testes. Por isso, obteve-se resultados incoerentes que foram invalidados.

A causa de tal fato não pôde ser desvendada. Entretanto, sabe-se que por se tratar de um silicato hidratado de zinco, a hemimorfita pode apresentar várias dissociações iônicas quando exposta em um meio polar, neste caso a água, perdendo sua reprodutibilidade (CHEN et al., 2016). É possível, portanto, inferir que o HNO_3 tenha reagido com a suspensão e modificado a estrutura da hemimorfita pois foi observado uma mudança na coloração das suspensões após a adição do ácido. Esta hipótese justificaria o fato observado durante os ensaios em pH menor que 5.

A Figura 1 Representa os valores de mobilidade eletroforética das soluções em função do pH do sistema. Os valores sumarizados foram os resultados representativos.

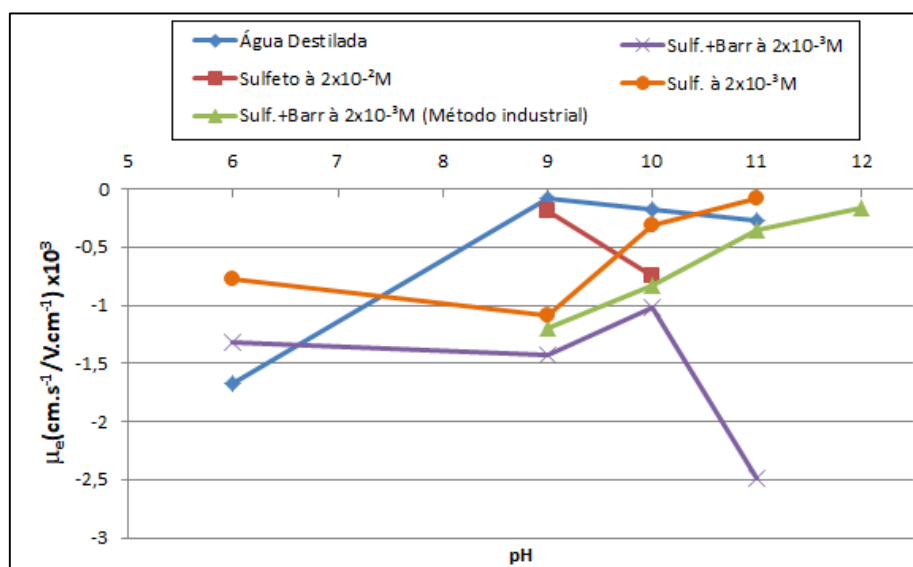


Figura 1 - Mobilidade eletroforética da hemimorfita em função do pH.

Analisando a Fig.1, percebe-se que a hemimorfita apresenta grande variabilidade em função do pH, independentemente das condições da suspensão. O efeito principal dos reagentes e dos diferentes condicionamentos se dá pela tendência de aumento ou queda dos valores de mobilidade eletroforética à medida que o pH é elevado.

Na presença de água destilada, sem adição de reagentes, avalia-se que os valores de mobilidade eletroforética obtidos são os que mais se aproximam de zero na faixa de pH de 9 a 11. Isto representa uma condição com baixa carga superficial das partículas favorecendo a agregação do sistema e, portanto, reduz a eficiência do processo de flotação.

Pôde-se observar que a adição de sulfeto de sódio na suspensão produziu um aumento da eletronegatividade da hemimorfita em pH 10 apresentando, assim, uma melhor condição para a recuperação das partículas por flotação. Em pH 9 a mobilidade eletroforética da hemimorfita condicionada com sulfeto de sódio a $2 \times 10^{-2} \text{M}$, mostrou-se menor em valor absoluto quando comparada com o sulfeto de sódio a $2 \times 10^{-3} \text{M}$. Já em pH 10 ocorreu uma inversão, ou seja, a carga superficial foi maior para a concentração de 2×10^{-2} .

A maior eletronegatividade do mineral na presença de sulfeto de sódio em relação ao mineral condicionado com água destilada pode estar relacionada à adsorção dos ânions HS^- na superfície da hemimorfita (GALLERY, 1985). Este mesmo efeito descrito aplica-se, principalmente, aos resultados dos testes com sulfeto de sódio e adição de barrilha.

Os sistemas condicionados com sulfeto de sódio e barrilha apresentaram valores superiores de eletronegatividade em pH 9, ou seja, maior carga superficial das partículas favorecendo a dispersão do sistema.

A presença de barrilha não influencia fortemente nos resultados na faixa de pH entre 9 e 10. Entretanto, nota-se que seu efeito para faixas vizinhas é representativo. Observa-se que uma pequena variação no pH do sistema, quando não se utiliza a barrilha, os valores de mobilidade alteram de forma importante. Já com a utilização da barrilha tais quedas são amenizadas permitindo à usina operar com maiores margens de erro para controle de pH.

Observou-se que a maioria das curvas geradas a partir dos ensaios de eletroforese mostram que, quando o pH do sistema aproxima-se de 12, a mobilidade eletroforética da hemimorfita tende-se a zero.

3.2 Ponto isoelétrico (PIE) da hemimorfita

A partir dos ensaios de determinação do PIE da hemimorfita utilizando o método de Mular e Roberts, construiu-se a curva do potencial Zeta do mineral representada na Figura 2.

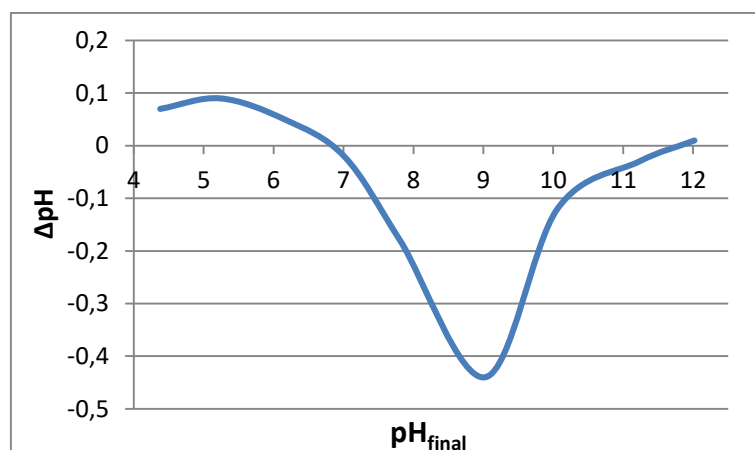


Figura 2 - Ensaio de determinação do PIE da hemimorfita via método de Mular e Roberts.

Como pode ser visto na Fig. 2, as partículas adquirem cargas superficiais negativas em pH alcalino e em pH ácido a carga superficial da hemimorfita apresenta caráter positivo assim como no estudo de Mular e Roberts (1966). O ponto isoelétrico (PIE), e coincidentemente o ponto de carga zero, da hemimorfita se situa em duas regiões: próximo ao pH 7 e entre pH 11 e 12. Desta forma pode se dizer que, para o referido mineral, a faixa operacional para flotação catiônica encontra-se entre os valores citados, com destaque para o pH 9 que representa a condição de maior carga superficial negativa das partículas.

Em pH 9 pode-se inferir que há dispersão das partículas de hemimorfita no sistema devido a repulsão eletrostática causada pelo aumento de carga superficial negativa. Para a flotação catiônica desse mineral, quanto maior a carga negativa superficial, maior será a tendência de dispersão do sistema e, portanto, melhor a capacidade de adsorção dos reagentes às partículas. Isto implica em um aumento na recuperação do mineral de interesse no processo. Pode-se dizer, então, que a faixa de pH entre 9 e 10 é a mais recomendada para aumentar a recuperação das partículas de hemimorfita via flotação, indo de acordo com os resultados observados pela Fig.1.

4. CONCLUSÕES

Após a realização dos testes e análise dos resultados, é possível concluir que a hemimorfita possui mobilidade eletroforética negativa em pH alcalino. Entretanto, em pH ácido a baixa representatividade dos resultados inviabilizou sua interpretação. Desta forma, a flotação catiônica da hemimorfita é recomendada em pH básico, como acontece atualmente no beneficiamento industrial.

Foi possível observar, também, que a adição de reagentes no sistema aumentou a carga superficial da hemimorfita de forma considerável podendo aumentar a eficiência do processo de flotação do mineral. A importância da adição da barrilha no sistema é justificada pelo fato dela aumentar a estabilidade do meio e proporcionar uma maior carga negativa às partículas. Portanto, justifica-se sua utilização nas rotas industriais do beneficiamento de zinco.

Através do cálculo da mobilidade eletroforética e da determinação do PIE da hemimorfita, conclui-se que a faixa de pH recomendada para o beneficiamento mineral se encontra entre 9 e 10, onde há maior acúmulo de carga superficial negativa. Tal fato pode ser explicado pela possível adsorção específica de HS^- na superfície do mineral. A maior concentração de cargas superficiais implica na dispersão do sistema de partículas favorecendo a adsorção de reagentes e, por conseguinte, gera uma melhoria no processo de recuperação do mineral de interesse.

Além disso, nesta faixa, a hemimorfita apresenta valores próximos de mobilidade eletroforética em diferentes cenários de condicionamento. Isto permite que diferentes parâmetros possam ser utilizados sem perdas consideráveis na recuperação.

Por fim, a tendência a zero das curvas de mobilidade eletroforética da hemimorfita em pH próximo a 12, geradas a partir dos ensaios de eletroforese, mostrou-se uma correlação direta com o segundo PIE obtido no ensaio baseado em Mular e Roberts (1966). Nesse PIE, entre pH 11 e 12, há uma reversão do sinal da carga elétrica superficial do mineral.

6. REFERÊNCIAS

- Chen, A.; Li, M.; Qian, Z.; Ma, Y.T.; Che, J.; Ma, Y.L. Hemimorphite ores: A review of processing technologies for zinc extraction. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2016, 68, 2688–2697.
- GALERY, R., Influência do estado de dispersão na flutuabilidade do sistema willemita/dolomita Dissertação de mestrado, UFMG, 1985. 92 p.
- Lima, R. M. F., Luz J. A. M. Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais. 1a. ed. Rio de Janeiro: CETEM; 2007. Chapter 29, Mobilidade Eletroforética (Eletroforese), p. 507-532.
- Lima T.M., Neves, C.L. Sumário mineral 2016. vol.35. Brasília: DNPM; 2017. Chapter 49, Zinco, p. 112-113.
- Martins, M., Filho, L. S. L., Leite, P. R., Lima, J. R. B. Influência do estado de agregação da polpa na flotação de quartzo, apatita e calcita. *REM: R. Esc. Minas* 2006; 59(1); 55-60.
- Mular, A.L., Roberts, R.B. A simplified method to determine isoelectric points of oxides. *Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy* 1966; 438-9.
- Pereira, C. A., Peres, A. E. C., Gontijo, M. D. Estudo da condição de carga zero da xenotina e da zirconita. *REM: R. Esc. Minas* 1998; 51(1); 57-61.
- Santos, J. F. Relatório Técnico 25 – Perfil do Minério de Zinco. 3ª ed. Ministério de Minas e Energia & Banco Mundial; 2010.
- Yang, D.C. Beneficiation Of Mineral Fines, Problems And Research Needs. Nova York: AJME 1979. Flotation in Systems with Controlled Dispersion - Carrier Flotation, etc, p. 295-308.