



## FLOTAÇÃO CATIÔNICA DE MINÉRIO OXIDADO DE ZINCO DO DEPÓSITO DE AMBRÓSIA NORTE

FERREIRA, P.H.T.<sup>1</sup>, ALVES, M.O.<sup>2</sup>, LIMA, R.M.F.<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia de Minas,  
e-mail: rosa@ufop.edu.br

### RESUMO

Neste trabalho foi investigada a rota de flotação catiônica em pH 11, determinado previamente, para concentrar uma amostra de minério oxidado de zinco (10,6% Zn, 31,2%Fe, 6,3% Si) oriunda do depósito de Ambrósia Norte, em Minas Gerais. Para tal, foi realizado planejamento fatorial de experimentos com réplica para investigar a influência dos fatores: percentual de sólidos, concentrações de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina sobre o teor e a recuperação de Zn. Constatou-se diminuição acentuada tanto do teor quanto da recuperação de Zn para dosagem de 7000 g/t sulfeto de sódio, provavelmente, devido ao aumento da concentração de ânions  $S^{2-}$  e  $HS^-$  em meio aquoso. Verificou-se também pequena diminuição dos valores das variáveis respostas analisadas com o acréscimo do percentual de sólidos da polpa. Tanto a concentração de silicato de sódio como de amina levaram ao aumento dos teores e recuperações de Zn. O uso de espumante (óleo de pinho) aumentou significativamente a recuperação de Zn. No entanto, novo planejamento com diferentes níveis dos fatores estudados, usando espumante, deve ser efetuado para obtenção de resultados mais conclusivos.

**PALAVRAS-CHAVE:** smithsonita, flotação em bancada, amina, silicato de sódio, sulfeto de sódio.

### ABSTRACT

In this work the cationic flotation route was investigated at pH 11 to concentrate a zinc oxidised ore sample (10.6% Zn, 31.2%Fe, 6.3% Si) from Ambrósia Norte deposit, in Minas Gerais. For this purpose, a two level experimental factorial planning design with replicate of the following factors: pulp density, dosages of sodium silicate, sodium sulphide and amine was performed in order to investigate the influence of them in both Zn grade and recovery. The decrease in both Zn content and recovery was verified with 7000 g/t of sodium sulphide factor, probably due to the increased concentration of  $S^{2-}$  and  $HS^-$  anions in aqueous media. It was also verified a small decrease in the values of response variables analysed with the increase in the pulp density. Both sodium silicate and amine dosages increased the Zn content and recovery. The use of frother (pine oil) led to a significant increase in the Zn recovery. However, a new experiment factorial planning design considering the use of frother and with different factors levels should be performed in order to obtain more conclusive results.

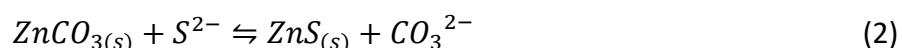
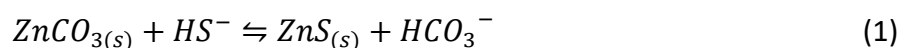
**KEYWORDS:** smithsonite, bench scale flotation, amine, sodium silicate, sodium sulfide.

## 1. INTRODUÇÃO

O zinco é um elemento químico que apresenta aplicação em diversos setores industriais, destacando-se sua utilização para produção de ligas metálicas, além de ser empregado para a galvanização de estruturas de aço. Os depósitos desse metal podem ser classificados como sulfetados e não sulfetados, os últimos também denominados como oxidados. Atualmente, cerca de 80% da produção de zinco em escala mundial origina-se dos depósitos sulfetados, que apresentam majoritariamente a esfalerita como mineral-minério. O crescimento da demanda pelo metal nas últimas décadas, seguido pela exaustão das atuais minas de minério sulfetado de zinco, impulsiona a utilização de minérios oxidados de zinco de baixo teor. Os depósitos oxidados são formados por carbonatos (smithsonita e hidrozincita), óxidos (franklinita e zincita) e silicatos (hemimorfita). Esses depósitos são hospedados majoritariamente em rochas carbonáticas. Por isso, os minérios oxidados apresentam carbonatos como minerais de ganga, como a calcita e a dolomita (Balarini et al., 2008; Gilg; Boni; Cook, 2008; Moezzi; Mcdonagh e Cortie, 2012).

A smithsonita e sua ganga associada (dolomita e calcita) são minerais classificados como carbonatos. Por serem semissolúveis, em meio aquoso liberam íons  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$ . Esse processo tem impacto direto nos fenômenos interfaciais, visto que a ocorrência desses íons envolve reações de hidrólise, complexação, adsorção e precipitação, comprometendo a seletividade entre os minerais durante a flotação (Hanna; Somasundaran, 1976).

Uma das possíveis rotas de flotação de minério oxidado de zinco que contem a smithsonita como mineral-minério consiste na modificação prévia com sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) seguida por flotação com coletor catiônico (amina) (Ejtemaei; Gharabaghi; Irannajad, 2014). As equações 1 e 2 descrevem as reações de sulfetização da smithsonita em pH alcalino (Wu et al., 2015):



Segundo Hosseini (2008), a superfície da smithsonita torna-se mais negativa após a sulfetização, favorecendo a adsorção física da dodecilamina aos sítios negativos da superfície do mineral. Ensaio de microflotação de smithsonita executados por Wang (2014) utilizando dodecilamina indicaram que a recuperação máxima do mineral ocorre em pH 11. Souza (2018) também obteve o mesmo resultado em estudos fundamentais com amostra de smithsonita oriunda do depósito de Ambrósia Norte, empregando eterdiamina. Nesse valor de pH ocorre o equilíbrio entre as espécies iônica ( $RNH_3^+$ ) e molecular ( $RNH_2$ ) da amina. Segundo Marabini, Alesse e Garbassi (1984), a espécie  $RNH_2$  do coletor reage com o zinco na superfície do mineral, o qual se encontra como  $ZnCO_3$  ou  $ZnS$ , resultando em amino ou hidroxí-complexos de zinco.

A empresa Nexa Resources avalia o aproveitamento de um depósito de minério oxidado de zinco na faixa Paracatu-Vazante, denominado Ambrósia Norte. Estudos de caracterização revelaram que o depósito apresenta a smithsonita como principal mineral-minério, sendo a ganga composta pelos minerais dolomita, calcita, silicatos e óxidos de ferro

(Araújo, 2016). O objetivo deste trabalho foi investigar a rota de flotação catiônica para concentrar este minério em pH 11, previamente determinado por Souza (2018).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de minério oxidado de zinco utilizada nos ensaios de flotação, oriunda do depósito de Ambrósia Norte, pertencente à Nexa Resources, após fragmentação e deslamagem em três etapas, efetuadas em laboratório, apresentava  $d_{80}$  igual a 167  $\mu\text{m}$ , com 11,1% das partículas com tamanho menor que 10  $\mu\text{m}$ . Através de difração de raios X foram identificados os minerais principais: smithsonita, goethita, cerussita e dolomita. A amostra possuía 12,1% Zn, 33% Fe, 4,9% Si, 2,6% Pb, 1,5% Al, 0,1% Ca e 0,9% Mg (Ferreira, 2018).

A Tabela 1 exibe os reagentes empregados nos ensaios de flotação, executados em célula mecânica CDC (agitação de 1000 RPM) de bancada do Laboratório de Propriedades Interfaciais do Departamento de Engenharia de Minas – UFOP.

**Tabela 1. Reagentes empregados nos ensaios de flotação da amostra de minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte**

Reagente	Função	Fabricante
Sulfeto de sódio	Sulfetizante	Fornecido pela Nexa Resources
Silicato de sódio de módulo 3,33	Depressor	Quimidrol
Eterdiamina	Coletor	Air Products
Óleo de pinho	Espumante	Fornecido pela Nexa Resources
NaOH	Modulador de pH	Synth
HCl	Modulador de pH	Synth

Utilizou-se o *software* Minitab 17 tanto para efetuar o planejamento estatístico de experimentos com réplica a dois níveis dos fatores (percentual de sólidos, concentrações de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina) quanto para analisar a influência destes, sobre as variáveis respostas: teor de Zn atingido no concentrado e recuperação metalúrgica de Zn. A Tabela 2 exibe os fatores e os níveis adotados no planejamento fatorial dos experimentos.

**Tabela 2: Níveis e variáveis do planejamento fatorial de experimentos**

Variáveis	Níveis*	
	(-)	(+)
Percentual de sólidos (%) – A	30	60
Sulfeto de sódio (g/t) –B	3000	7000
Silicato de sódio g/t) 0– C	600	1000
Amina (g/t) - D	500	700

\* (-) inferior (+) superior

O procedimento experimental desenvolvido para os ensaios de flotação constou de:  
1 – Com a célula de flotação ligada, efetuava-se a adição do volume de água, descontando o volume de reagentes que eram adicionados posteriormente, e massa de minério na cuba de 1,4 L adequados para obtenção de polpa no percentual de sólidos desejado (30 ou 60%).

2 – Adição em sequência dos volumes adequados de soluções de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina. Baseado em estudos prévios (Ejtenaei, Irannajad e Gharabaghi, 2011; Mehdilo et al., 2012; Souza, 2018), nas etapas de adição dos reagentes, efetuava-se o ajuste do pH para 11 e condicionamento por 5 minutos antes da adição do próximo reagente.

3 – Abertura do registro de aeração e flotava-se o minério por 4 a 5 minutos, até a exaustão da espuma.

4 – Secagem, pesagem, quartejamento e pulverização das amostras de flotado e afundado para análise química de Zn, que eram utilizados para os balanços de massa e metalúrgico dos ensaios.

Devido à baixa recuperação metalúrgica de Zn e teores de Zn nos concentrados obtidos dos ensaios de flotação sem a adição de espumante, foram efetuados ensaios com a adição de 20 g/t e 120 g/t de óleo de pinho nas condições otimizadas do planejamento de experimentos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 exhibe os resultados brutos do planejamento de experimentos de flotação, executados com a amostra estudada.

As figuras 1 e 2 exibem os gráficos de Pareto, que analisam a influência dos fatores considerados sobre as variáveis respostas: teor e recuperação de Zn. O fator B (concentração de sulfeto de sódio) foi o mais significativo para as variáveis respostas teor e recuperação de Zn, seguido pela concentração de amina (D). O fator percentual de sólidos (A), a concentração de sulfeto de sódio combinado com a concentração de amina (BD), a concentração de silicato de sódio (C), a combinação entre os três primeiros fatores (ABC) e a combinação entre silicato de sódio e amina (CD) também influenciaram o teor de zinco. Para a recuperação de Zn, verificou-se o percentual de sólidos como o fator menos significativo.

Os gráficos dos efeitos principais dos fatores estudados (percentual de sólidos, concentrações de sulfeto de sódio, silicato de sódio e amina) sobre as variáveis respostas analisadas teor e recuperação de zinco estão exibidos na Figura 3. Verificam-se influências negativas dos efeitos percentual de sólidos e concentração de sulfeto de sódio a partir do acréscimo dos menores níveis para os maiores níveis testados, conforme descrito na Tabela 2. No entanto, a influência da concentração do sulfetizante foi muito maior. Mehdilo et al. (2012) também observaram queda tanto do teor quanto da recuperação de zinco para concentração de 7000 g/t de sulfetizante na flotação em bancada, efetuada com minério oxidado de zinco, apresentando smithsonita como mineral minério de zinco. Ejtemaei, Irannajad e Gharabaghi (2011) relacionaram a redução na recuperação de Zn em minério oxidado, contendo smithsonita, à dosagem excessiva de ânions  $S^{2-}$  e  $HS^-$  em solução, que atraem os cátions  $RNH_3^+$ , e conseqüentemente diminuem a concentração dos mesmos, que deveriam se adsorver sobre a superfície negativa da smithsonita previamente sulfetizada. Provavelmente, um incremento na concentração de amina poderia minimizar a queda de teor e recuperação, devido ao excesso de ânions em solução.

O aumento dos menores para os maiores níveis de depressor e coletor levou a um pequeno aumento tanto no teor como na recuperação de Zn. Porém, a influência da concentração de coletor foi ligeiramente maior do que a concentração de silicato de sódio.

Souza (2018), em ensaios de microflotação com amina, verificou aumento para os valores de recuperação da smithsonita elevando-se a concentração de silicato de sódio.

**Tabela 3. Resultados brutos do planejamento estatístico dos experimentos de flotação catiônica**

Ordem do ensaio	% sólidos	Concentração (g/t)			Teor de Zn (%)	Recuperação (%)	
		Sulfeto de sódio	Silicato de sódio	Amina		Mássica	Zn
1	30	3000	1000	800	15,5	25,7	32,7
2	40	3000	600	500	13,0	14,3	15,4
3	40	3000	1000	500	14,2	12,3	14,4
4	40	3000	600	800	14,8	21,0	24,9
5	30	7000	600	500	8,3	4,9	3,4
6	40	3000	600	500	13,7	18,8	21,2
7	40	7000	600	800	11,3	12,9	11,7
8	30	7000	1000	800	12,5	16,2	16,3
9	40	3000	1000	500	14,1	15,3	17,6
10	30	7000	1000	500	10,3	9,1	8,6
11	40	7000	1000	800	10,3	12,8	11,4
12	30	7000	1000	500	8,9	8,3	6,1
13	40	7000	600	500	7,4	4,7	2,8
14	40	7000	600	800	10,8	14,1	12,3
15	30	3000	1000	500	14,8	17,4	20,8
16	30	3000	600	500	14,3	20,0	23,8
17	40	7000	1000	500	8,5	7,8	5,3
18	40	7000	1000	800	9,2	9,7	7,2
19	40	3000	600	800	14,4	20,0	24,3
20	40	7000	600	500	7,5	5,2	3,1
21	30	7000	1000	800	10,9	10,2	9,2
22	30	3000	1000	500	14,6	18,9	22,7
23	40	3000	1000	800	15,1	27,9	34,9
24	30	7000	600	800	10,8	10,8	9,4
25	30	3000	600	800	15,3	22,2	25,1
26	30	3000	600	800	16,2	24,4	32,1
27	30	3000	1000	800	16,1	25,0	33,0
28	30	3000	600	500	14,3	18,1	21,0
29	30	7000	600	500	7,3	3,3	2,0
30	30	7000	600	800	10,0	9,3	7,6
31	40	3000	1000	800	15,2	17,6	22,4
32	40	7000	1000	500	8,3	7,6	5,0

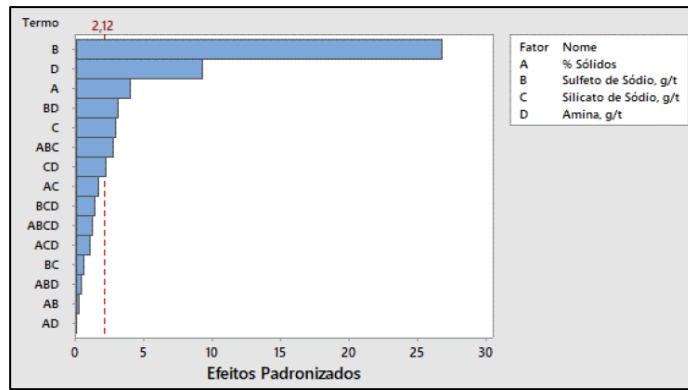


Figura 1. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados relacionados à influência dos fatores considerados sobre o teor de Zn (%);  $\alpha = 0,05$

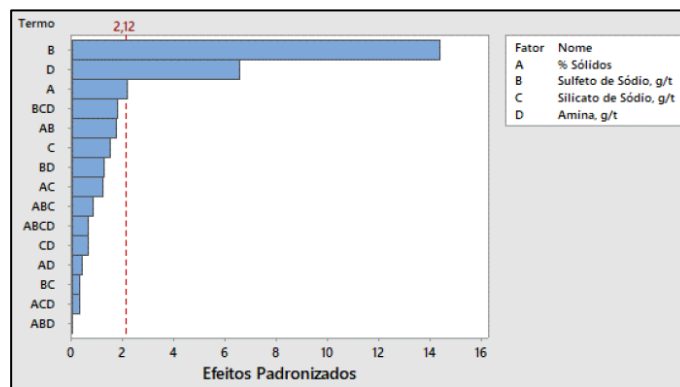


Figura 2. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados relacionados à influência dos fatores considerados sobre a recuperação de Zn (%);  $\alpha = 0,05$

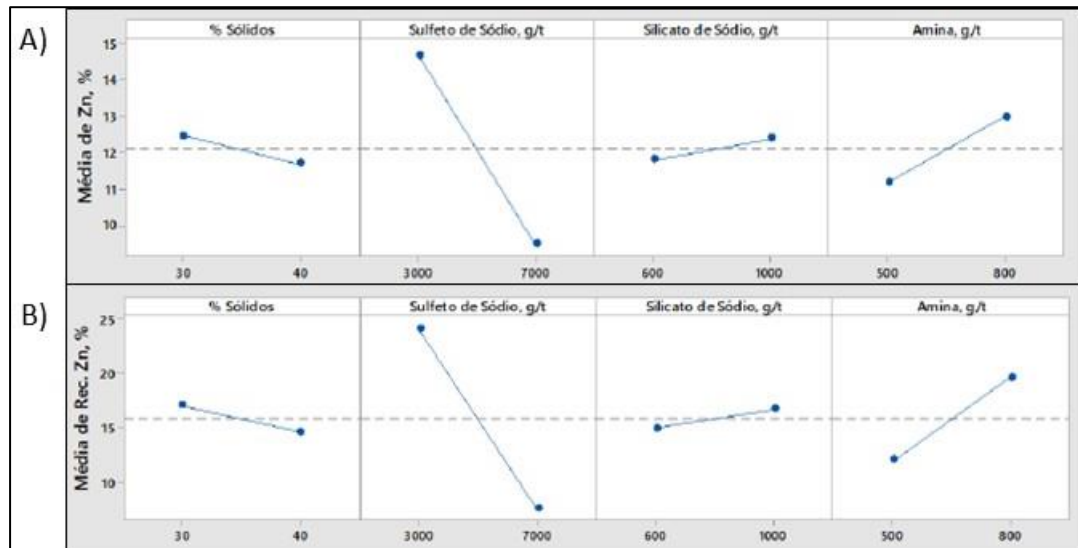


Figura 3. Gráfico dos efeitos principais sobre as variáveis resposta teor (A) e recuperação de zinco (B)

Utilizando a ferramenta “otimização” do *software* Minitab 17, tendo como alvo a maximização do teor, a condição otimizada (15,8% Zn e recuperação metalúrgica de 32,8%) foi obtida nas seguintes condições: percentual de sólidos de 30%, 3000 g/t de sulfeto de sódio,

1000 g/t de silicato de sódio e 800 g/t de amina. Este baixo desempenho pode ser explicado pelos níveis inadequados dos fatores considerados além dos ensaios terem sido efetuados sem a adição de espumante. Por essa razão, foram efetuados ensaios complementares para as condições otimizadas, usando espumante (óleo de pinho) nas concentrações de 20 e 120 g/t, cujos resultados estão exibidos na Figura 4.

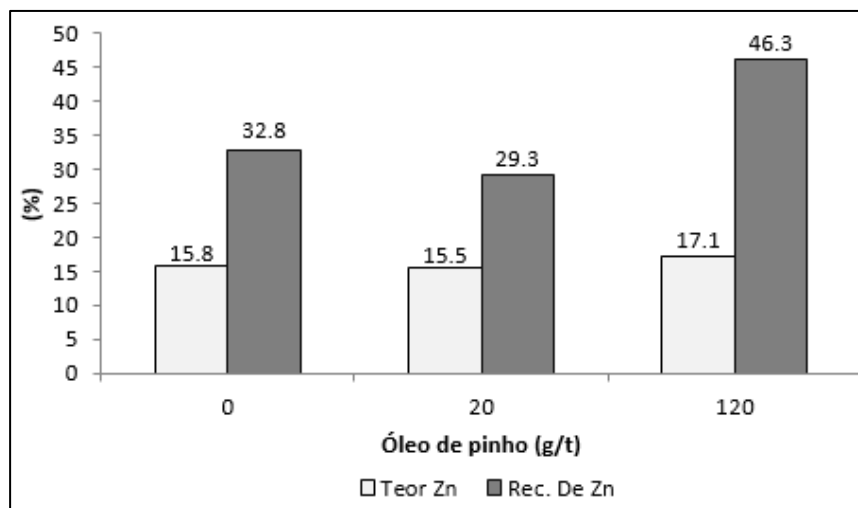


Figura 4. Teores e recuperação de Zn em função da concentração de óleo de pinho para percentual de sólidos = 30%, 3000 g/t de sulfeto de sódio, 1000 g/t de silicato de sódio, amina 800 g/t; ensaios efetuados em pH 11

Constata-se pela Figura 4 aumento considerável da recuperação de Zn com a concentração de óleo de pinho de 120 g/t. No entanto, tanto os teores de Zn dos concentrados obtidos quanto a recuperação metalúrgica de Zn foram muito baixos. Por essa razão, recomenda-se efetuar outro planejamento de experimentos, mudando os níveis dos fatores analisados e o uso de espumante na flotação deste minério.

#### 4. CONCLUSÕES

Pelos estudos efetuados conclui-se que o aumento dos níveis da concentração do sulfeto de sódio levou a uma forte queda tanto no teor quanto na recuperação de Zn. Verificou-se tendência de diminuição dos valores para as duas variáveis respostas analisadas com o acréscimo do nível do fator percentual de sólidos, porém bem menos acentuada do que a concentração de sulfetizante. Tanto o aumento da concentração do silicato de sódio quanto da amina levaram ao aumento dos teores e recuperações de Zn. Este efeito foi ligeiramente maior para a concentração de amina. Verificou-se também a necessidade do uso de espumante para estabilização das bolhas geradas e devido ao baixo desempenho observado para os níveis dos fatores testados, deve-se efetuar outro planejamento de experimentos para outros níveis, usando espumante nos ensaios de flotação catiônica do minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e CNPq pela concessão das bolsas de mestrado, à Fapemig e UFOP pelo financiamento do projeto e à Nexa Resources pelo fornecimento das amostras, reagentes e realização das análises químicas.

## 6. REFERÊNCIAS

- Araújo ACA. Flotação da Smithsonita e Dolomita com Oleato de Sódio/Silicato de Sódio: Estudos Fundamentais. [Dissertação de Mestrado]. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto; 2016.
- Balarini JC, Polli LO, Miranda TLS, Castro RMZC, Salum A. Importance of roasted sulphide concentrates characterization in the hydrometallurgical extraction of zinc. *Minerals Engineering* 2008; 21; 100-10.
- Ejtenaei M, Irannajad M, Gharabaghi M. Influence of important factors on flotation of zinc oxide mineral using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors. *Minerals Engineering* 2011; 24; 1402-8.
- Ejtemaei M, Gharabaghi M, Irannajad M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014; 206; 68-78.
- Ferreira PHT. Flotação de minério de zinco oxidado com oleato de sódio e amina. [Dissertação de Mestrado]. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto; 2018.
- Gilg HA, Boni M, Cook NJ. A Special Issue devoted to Nonsulfide Zn–Pb Deposits. *Ore Geology Reviews* 2008; 33; 115–16.
- Hanna HS; Somasundaran P. Flotation of salt-type minerals. vol. I. New York: AIME; 1976. Chapter 8, Flotation, p. 197-272.
- Hosseini SH. Physicochemical studies of oxide zinc mineral flotation. [Tese de Doutorado]. Department of Chemical Engineering and Geosciences - Luleå University of Technology, Luleå; 2008.
- Marabini AM, Alesse V, Garbassi F. Role of sodium sulphide, xanthate and amine in flotation of lead–zinc oxidized ores. In: Reagents in the Mineral Industry Conference, organização. Proceedings do Reagents in the Mineral Industry Conference; 1984 Sep 18-21; Rome, Italy. p. 125.
- Mehdilo A, Zarei H, Irannajad M, Arjmandfar H. Flotation of zinc oxides ores by cationic and mixed collectors. *Minerals Engineering* 2012; 36(38); 331-4, 2012.
- Moezzi A, Mcdonagh AM, Cortie MB. Zinc oxide particles: Syntesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* 2012; 185(186); 1-22.
- Souza TF. Flotação da smithsonita e da dolomita utilizando amina: estudos fundamentais. [Dissertação de Mestrado]. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto; 2018.
- Wang Z. Physicochemical Aspects of Smithsonite Flotation. [Dissertacao de Mestrado]. Department of Metallurgical Engineering - The University of Utah, Salt Lake City; 2014.
- Wu D, Wen S, Deng J, Liu J, Mao Y. Study on the sulfidation behavior of smithsonite. *Applied Surface Science* 2015; 329; 315-20.