

ESCOLA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS.

Contribuição técnica ao VII Encontro Nacional de Tratamento
de Minérios e Hidrometalurgia, Recife, novembro de 1980.

INFLUÊNCIA DE SULFETOS DE FERRO NA FLOTAÇÃO
DE SULFETOS DE ZINCO COM XANTATOS:

Antonio Eduardo Clark Peres*
Luis Antonio Parolini**

* Eng^o Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Prof. Adjunto do Departamento de Engenharia de Minas da EEUFMG.

**Eng^o Metalurgista, Professor Colaborador do Departamento de Engenharia de Minas da EEUFMG.

RESUMO

É feita uma revisão da literatura referente à flotação de sulfetos de zinco. São discutidos aspectos relativos à interação entre sulfetos de zinco e xantatos, bem como a ativação e depressão destes minerais e minerais associados. São apresentados resultados de testes, em escala de laboratório, com minérios de baixo e alto teor em sulfetos de ferro, respectivamente. Fica evidenciado o efeito nocivo dos sulfetos de ferro no sucesso da operação de concentração.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com dados estatísticos dos órgãos federais, o Brasil é um país deficiente em zinco. Para suprir o mercado interno é necessário um grande dispêndio de divisas com importações. Em 1978 foram importadas 67,5 mil t de zinco, num valor FOB de US\$ 36,3 milhões, representando cerca de 60% do total consumido (1).

São conhecidas várias ocorrências de zinco no país, mas somente dois jazimentos: o de Vazante e o da região de Paracatu, ambos em Minas Gerais. O último foi definido em 1974 pela METAMIG, e é a primeira jazida de minério sulfetado de zinco encontrada no país, já que o minério de Vazante é oxidado. A empresa responsável pela sua exploração é a Mineração Morro Agudo. As ocorrências de minério sulfetado de zinco estão listadas no quadro 1 (2). As reservas brasileiras medidas perfazem um total de 20 milhões t de minério de zinco, correspondendo a 1,6 milhões t de metal contido, dos quais 700 mil t se encontram na jazida de Paracatu. Como o zinco ocorre na natureza normalmente associado ao chumbo, nas reservas de Morro Agudo, além do zinco, encontram-se também 14,3 milhões t de minério de chumbo, possuindo 856 mil t de metal contido (1).

QUADRO. 1 - Ocorrência de Minérios Sulfetados de Zinco

Estado	Município	Distrito	Local
BA	Vitória da Conquista	Boquira	Serra de Macaúbas
MT	Bambá	Bambá	Rio Aricá Mirim
MT	Cuiabá	Cuiabá	
MT	Melgaço		Morro de Melgaço
MG	Itacarambi	Itacarambi	Faz. Canadá Faz. Vargem Grande Jamelão
MG	Ouro Preto	Cachoeira do Campo	Morro do Bule
MG	Paracatu	Paracatu	Fazenda Morro Agudo (entre outras)
PA	Oriximiná	Oriximiná	Mapuera, R.Trombetas c/R.Cachorro e R.Velho c/R.Trombetas
SP	Apiaí	Apiaí	Boa Vista, Ferradura Passa Vinte
SP	Ribeira		Furnas

Geralmente os teores de metal destes minérios são relativamente baixos e as reservas são pouco abundantes. Entretanto, o panorama mundial de consumo de chumbo e zinco levou à exaustão vários depósitos conhecidos no mundo. Daí vê-se a necessidade de aproveitar ao máximo o minério disponível, otimizando os processos de concentração e procurando aplicá-los de maneira eficiente aos minérios de baixo teor.

Na produção dos concentrados de zinco e chumbo, a partir de minérios sulfetados, um dos processos largamente utilizados é a flotação diferencial ou sequencial. Devido ao estranho comportamento de sulfeto de zinco na flotação, seu tratamento constitui um caso especial.

Neste trabalho serão apresentados aspectos fundamentais da flotação de sulfeto de zinco, sendo analisadas as conclusões obtidas por vários pesquisadores e resultados de testes realizados em escala de laboratório, visando em especial estudar-se o efeito dos sulfetos de ferro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Generalidades

Os principais minerais sulfetados de zinco encontrados na natureza são: esfalerita ou blenda (ZnS), wurtzita (Zn,Fe) S , e marmatita $ZnS (FeS)_x$. Normalmente estão associados com sulfetos de chumbo, ferro e cobre, em combinações as mais variadas possíveis. Em menor escala, podem ocorrer associados a minerais de ouro e prata.

A flotação de sulfetos de zinco é especial porque estes têm fraca afinidade pelos tio-coletores: não flutuam com xantatos de cadeia curta e com os de cadeia longa têm baixa recuperação. Para que a flotação com tio-coletores seja propícia é necessário ativá-los com sais de cobre (por exemplo o sulfato) e outros sais de metais pesados. Existem referências da flotação, após ativação, sem o uso de coletor (3). Um exemplo industrial é a operação em Tsumeb, na África do Sul (4).

São duas as sequências que, em princípio, podem ser usadas para separar os sulfetos de zinco dos outros sulfetos. A primeira delas é fazer-se inicialmente a flotação dos sulfetos de cobre e/ou chumbo em condições alcalinas e em seguida ativar-se a esfalerita flutuando-a. Estando presentes pirita e pirrotita, estes podem ser separados da ganga não sulfetada a menores valores de pH. A segunda opção seria ativar o sulfeto de zinco obtendo-se um concentrado

"bulk". A separação dos sulfetos aí presentes é feita desativando-se o sulfeto de zinco e modificando-se as condições do sistema de modo que haja seletividade na flotação (§).

Nem sempre estes processos produzem bons resultados. Em geral, as perdas de zinco, tanto no rejeito, como nos outros concentrados são significativas, e as recuperações de zinco no concentrado de zinco são menores que as de chumbo, cobre e ferro nos seus concentrados. A presença de sulfetos de ferro é altamente nociva ao processo de separação.

2.2- Propriedades dos Sulfetos de Zinco

A esfalerita e a wurtzita têm propriedades diferentes, sumarizadas na Tabela I. A wurtzita é metaestável à temperatura ambiente. A marmatita é uma "variação" da esfalerita que contém alto teor de ferro. Segundo Clifford (6) a esfalerita teria 0,3% de Fe e a marmatita 8,8% de Fe. Pouco se conhece a respeito das propriedades da marmatita. Os pesquisadores têm tratado suas amostras como esfalerita, desprezando as possíveis diferenças em propriedades.

É comum encontrar nas estruturas dos sulfetos de zinco cátions de Zn(II) substituídos por Mn(II), Cd(II), Fe(II) e Cu(II). Merece ainda menção o fato da esfalerita ser um semi-condutor do tipo-n com elevado valor do "band gap" (3,7 eV), quando comparado com o de outros sulfetos (galena 0,34 eV).

A explicação dos resultados contraditórios encontrados no comportamento dos sulfetos de zinco na flotação e na sua química estaria relacionada à sensibilidade destes compostos a pequenas mudanças na sua composição e propriedades.

TABELA I (5)

Propriedades da Esfalerita e Wurtzita puras:

Propriedade	Esfalerita	Wurtzita
Estrutura cristalina	Cúbica	Hexagonal
Parâmetro de rede (Å)	a = 5,4093	a=3,8226; b=6,2605
Zn-S distância (Å)	2,35	2,25
Energia livre de formação(Kj/mol)	- 198,5	- 187,0
Produto de solubilidade	$2,57 \times 10^{-26}$	$5,1 \times 10^{-25}$
Band gap (eV)	3,7	-
(j)	$5,92 \times 10^{-19}$	-
Plano de clivagem	110	1120

2.3- Interação entre Sulfetos de Zinco e Xantatos.

A evidência ponderável da fraca interação entre sulfetos de zinco e xantatos foi constatada e confirmada em vários trabalhos (5), (7), (8), (18). A adsorção de xantatos de cadeia curta na superfície de ZnS verificada por alguns pesquisadores pode ser explicada pela ativação inadvertida provocada pela presença de ions ativadores na solução.

Gaudin (7) e Harris (8) afirmam que é necessária a presença de oxigênio dissolvido ou de compostos de superfície oxidados para que haja reação e que esta é provavelmente irreversível. O produto da reação, utilizando-se xantato sob condições normais, é o xantato de zinco. A provável presença de dixantógeno, constatada por alguns (6), (12), se deve ao fato deste ter sido estabilizado por radiação ultra-violeta (13), (14), ou devido a presença de fortes agentes oxidantes (15).

As principais propostas para explicar este comportamento peculiar da esfalerita em presença de xantato são discutidas a seguir. A primeira é apresentada por Dixon (13), e diz que, devido ao elevado valor do "Band gap" (3,7 eV) da esfalerita, esta se torna, cineticamente, relativamente inerte à adsorção de anions. A outra explicação se deve a Maust Jr. e Richardson (14). Estes autores afirmam que para haver adsorção de anions é necessário dopar-se a superfície, pois a relação elétron/buraco é elevada. Esta dopagem é feita através da adição de aceptores de elétrons, como cobre e prata, a qual facilita a adsorção de xantato, pois reduz a relação elétron/buraco. É questionável a importância destes efeitos no mineral natural. Nos testes em que estas explicações foram baseadas foi utilizado ZnS sintético. A terceira explicação, sugerida por Finkelstein e Allison (5), diz que há uma competição entre xantato e outros anions (por exemplo OH^-) na superfície. No equilíbrio, o grau de adsorção será determinado pelas estabilidades relativas das espécies xantato e hidróxido na superfície. A Tabela II mostra que a estabilidade relativa do xantato de zinco, em relação ao hidróxido, é menor que para os xantatos de chumbo e cobre. Conclui-se também que, após ativação por cobre, pode haver adsorção de xantato, pois o xantato de cobre é mais estável.

TABELA II

Logarítmo dos produtos de solubilidade dos complexos tiois (ref. 31 de (5)) e hidróxidos (ref. 72 e 73 de (5)) de: Zinco (II), Chumbo (II) e Cobre (I). Produto de solubilidade

Ligante	Zn(II)	Pb(II)	Cu (I)
Etil xantato	- 8,31	-16,77	-19,28
Butil xantato	-10,43	-	-20,33
Hexil xantato	-12,90	-	-
Octil xantato	-15,82	-	-23,06
Etil didiofosfato	- 1,82	-11,12	-15,85
Hidróxido	-16,79	-16,09	-14,7

Com respeito à flutuabilidade natural de sulfeto de zinco, a literatura é escassa. Segundo Finkelstein e Allison (5), a última conclusão a que se chegou é que a superfície dos sulfetos de zinco não é nem de todo hidrofóbica, nem de todo hidrofílica, e que a capacidade deles flutuarem ou não pode estar relacionada com mudanças relativamente pequenas na superfície. A sua flutuabilidade pode variar inclusive com o material do recipiente usado para fragmentá-lo (16). Foi constatado também que após a ativação com cobre, a flutuabilidade era aumentada, e mesmo se todo o cobre fosse removido, pela reação com cianeto, esta flutuabilidade natural induzida pela ativação era reduzida, mas não eliminada (3), (17). Ainda não é explicado o fato da esfalerita, após ativada com CuSO_4 , poder ser flutuada sem coletor. Finkelstein et alii (18) também acreditam que não é a formação de uma espécie hidrofóbica particular discreta (enxofre elementar por exemplo), na superfície, a responsável pelo aumento na hidrofobicidade na esfalerita.

Estes dados são importantes pois, quando sulfetos de zinco (mesmo não ativados ou desativados) estão presentes numa mistura de sulfetos, e se deseja que eles não flutuem, deve-se sempre ter o cuidado de deprimí-los.

2.4- Ativação por Cobre

Além do íon cúprico, outros íons de metais pesados, que são ativadores efetivos dos sulfetos de zinco, se restringem aqueles íons que formam sulfetos menos solúveis que os de zinco (19). Duas exceções foram encontradas; Tl^+ e Sn^{4+} . O Tl_2S é mais solúvel e ativa a esfalerita, enquanto o SnS_2 é menos solúvel e não ativa. Não se encontrou explicação para o caso de Tl^+ e a possível explicação para Sn^{4+} seria o fato de que ele formaria hidróxido no mais baixo valor de pH empregado no teste (5).

O critério prático pelo qual se mede a habilidade do cátion em ativar a esfalerita poderia ser então a insolubilidade de seus sulfetos relativamente à do sulfeto de zinco. Mas as exceções acima fazem com que ele não seja aceito por unanimidade. Vários autores se referem a ele com maior ou menor confiança (20), (9), (10), (21).

A força motriz para a reação de ativação é a diferença na energia livre dos sulfetos metálicos. Esta afirmação é consistente com a idéia bastante aceita de que a reação envolvida na ativação é uma troca iônica (5). Para o íon cúprico tem-se:



Os dados de Gaudin (22), Pomianowski et alii (22) e Cooke (9) são concordantes e parece razoável que a relação $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ é de 1:1, conforme indicado pela equação (1).

Bushell et alii (23) e Pomianowski et alii (11), concluíram que a influência da porcentagem de ferro na amostra é diminuir a quantidade de cobre extraído da solução pela esfalerita. Este resultado concorda com as verificações experimentais de que esfaleritas com maior teor de ferro flutuam menos prontamente que aquelas menos contaminadas. A explicação deste fato é que o ferro presente na rede da esfalerita reage para formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o qual é a causa direta da inibição da reação do íon cúprico com a superfície.

O efeito do oxigênio na extração do cobre é controvertido. Bushell (23) afirma que a presença de oxigênio diminui a quantidade de cobre que é extraída da solução pela esfalerita. Baldwin et alii (4) relatam que os resultados não se alteraram com a presença ou ausência de oxigênio, no caso da flotação sem coletor (com ativação prévia).

2.4.1- Produtos da ativação

Os métodos utilizados para determinar compostos de superfície são: análise de raios-X, Espectroscopia de Ressonância de Spin de Eletrons (ESR) e Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA), entre outros.

Apesar das limitações destes métodos, a análise dos resultados mostrou que o cobre pode estar na superfície da esfalerita sob duas formas: sulfeto cúprico de superfície ($\text{Cu}^{2+} \text{S}^{2-}$) e covelita (CuS), numa proporção que varia com a extensão da reação. Devido à incompatibilidade das estruturas da convelita e esfalerita, é possível que exista uma interface desordenada contendo Cu(II) entre duas fases (5).

2.5- Desativação por Cianeto

O termo desativação está sendo usado aqui para definir o processo pelo qual pequenas quantidades de íons cobre adsorvidos ou contaminantes são removidos da superfície mineral.

O principal agente desativador é o cianeto. Para evitar a ativação são usados; sulfito, sulfeto e tio-sulfeto.

De acordo com Reh binder et alii (24) e Gaudin (25), a desativação do sulfeto de zinco ativado com íons cobre se dá através da dissolução do cobre como íon cianeto complexo. Kuznetsova e Mitrofanov (26), sugerem que, em baixas concentrações, uma pequena quantidade de íons cianeto é adsorvida pela esfalerita, mas, à medida que a concentração aumenta, a extensão da adsorção diminui e começa a dissolução do mineral.

2.6- Depressão

Os reagentes mais comuns utilizados para deprimir a esfalerita

são misturas de $ZnSO_4$ com sais de metais alcalinos ou alcali-
nos terrosos tais como: Na_2CO_3 , KCN e CaO. Não é certo se ou
tros modificadores comuns agem como verdadeiros depressores. A
ação do sulfeto de sódio é remover o coletor da superfície, en
quanto o sulfito de sódio e o tiosulfato de sódio provavelment
te evitam a ativação e removem o oxigênio dissolvido na solu-
ção. A literatura sobre o assunto é escassa (5).

As espécies que promovem a depressão são cianetos e hidróxidos
de zinco e seus íons complexos, carbonatos de zinco, e sulfatos
e carbonatos básicos de zinco. Estas espécies são semelhantes,
senão idênticas, aos precipitados que se formam em solução.

A forma dos precipitados influi na depressão. Ela é mais eficient
te quando o precipitado é fino e amorfo. O reagente responsável
pela forma amorfa do precipitado é o Na_2CO_3 . Quando se utiliza
apenas o cianeto o precipitado é mais grosseiro (27).

Para ocorrer depressão, uma entidade hidrofílica deve ser formad
da na superfície mineral, ou através de uma mudança química nos
átomos da superfície ou pela adição de substâncias estranhas à
superfície. No caso da esfalerita a depressão é através da formam
ção de um depósito, equivalente a dezenas de monocamadas nomi-
nais, das espécies citadas acima. Com esta espessura, as propried
dades dos compostos de superfície devem ser bem próximas àquelas
das espécies que estão em solução. Conclui-se, desta forma, que
os precipitados que formam o filme de superfície devem ser pouco
solúveis. A hidrofiliidade das espécies que podem se precipitar
na superfície está relacionada com a formação de fortes pontes
de hidrogênio.

O mecanismo de deposição das espécies hidrofílicas na superfí-
cie da esfalerita não foi estudado o suficiente para se fazer
uma proposição definitiva.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A revisão da literatura revelou que a presença em maiores ou menores quantidades do mineral pirita, em minérios sulfetados de zinco, pode afetar drasticamente o processo de concentração. Neste sentido foram programados testes, em escala de laboratório, visando a confirmação destes efeitos.

Em um primeiro conjunto de testes foi otimizada a flotação diferencial (em escala de bancada) do minério de alto teor e ganga dolomítica, proveniente dos depósitos de Pine Point, Canadá. Os melhores resultados obtidos são apresentados na Tabela III.

TABELA III

Resultados de teste de flotação do minério de Pine Point

Produto	Massa		Teor			Distribuição		
	g	%	Pb	Zn	Fe	Pb	Zn	Fe
Conc. Pb	32,8	6,2	70,3	2,0	0,35	96,4	2,5	4,0
Conc. Zn	40,9	7,7	1,0	61,0	1,8	1,7	95,4	25,7
Rejeito	458,7	86,1	0,10	0,12	0,44	1,9	2,1	70,3
Alim. Calc.			4,49	4,92	0,54			

Saliente-se que estes excelentes resultados foram obtidos em um único estágio de flotação sequencial, não envolvendo nenhuma operação "cleaner". Os reagentes empregados foram: xantato de isopropila (coletor), "ácido cresílico" (espumante), cal e cianeto de sódio (depressores de esfalerita) e sulfato de cobre (ativador de esfalerita).

Outro aspecto importante revelado pela Tabela III é aquele de que as altas recuperações e teores obtidos só foram possíveis devido ao baixo teor de ferro (pirita) na alimentação. Nota-se que ati-

vação da esfalerita ocasionou uma alta distribuição de ferro no concentrado de zinco.

Uma última observação é a de que os resultados foram obtidos com material em uma granulometria considerada normalmente muito baixa para a flotação, a saber 95% abaixo de 325 malhas.

Em seguida foi investigada, ainda em escala de bancada, a flotação de um minério de chumbo-zinco com alto teor em sulfetos de ferro (pirita e pirrotita), proveniente de Sullivan, Canadá. Os melhores resultados obtidos são apresentados nas Tabelas IV e V.

A Tabela IV, mostra resultados de flotação sequencial em um único estágio.

TABELA IV

Resultados de teste de flotação do minério de Sullivan

Produto	Massa		Teor				Distribuição			
	g	%	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn	Fe	S
Conc. Pb	80,3	8,1	61,5	4,0	10,4	15,5	66,6	9,5	3,8	9,3
Conc. Zn	114,0	11,5	8,5	25,3	28,2	27,0	13,1	85,1	14,5	23,1
Conc. Fe	247,8	24,9	5,1	0,63	55,0	31,2	17,0	4,6	61,0	57,7
Rejeito	552,1	55,5	0,44	0,05	8,4	2,4	3,3	0,80	20,7	9,9
Alim.calc.			7,47	3,42	22,44	13,46				

Os reagentes empregados foram: xantato de etila (coletor), ácido cresílico e Dow 250 (espumantes) e cianeto de sódio, cal e sulfato de cobre (modificadores).

Os baixos teores de chumbo e zinco obtidos em seus respectivos concentrados se devem ao insucesso na depressão dos sulfetos

de ferro. Passou-se então à otimização das operações "cleaner" dos concentrados de chumbo e zinco, sendo os resultados mostrados na Tabela V.

TABELA V

Resultados de testes de flotação com "cleaner" do minério de Sullivan.

Produto	Massa		Teor				Distribuição			
	g	%	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn	Fe	S
Conc. "cleaner" Pb	35,7	3,6	70,3	3,1	8,0	3,0	37,2	3,3	1,3	1,2
Rej. "cleaner" Pb	69,4	7,0	47,0	8,3	16,0	12,2	48,4	16,9	5,1	7,3
Conc. "cleaner" Zn	60,8	6,1	5,2	37,9	21,0	22,5	4,7	67,3	5,8	11,8
Rej. "cleaner" Zn	43,9	4,4	4,7	5,6	54,0	32,6	3,0	7,2	9,0	12,3
Rejeito final	784,6	78,7	0,58	0,23	22,0	10,0	6,7	5,3	78,8	67,4
Alim. Calc.			6,80	3,43	22,00	11,70				

O teor de chumbo no concentrado "cleaner" é excelente. O teor de zinco em seu concentrado "cleaner" está ainda abaixo do valor de 40%, exigido pelo mercado. A baixa recuperação de chumbo pode ser combatida através da recirculação do rejeito "cleaner", ou produção de um concentrado de teor mais baixo.

4. CONCLUSÕES

- A esfalerita tem fraca afinidade pelos xantatos, e sua flotação requer ativação prévia.
- Os sulfetos de ferro associados à esfalerita dificultam sua flotação.
- Testes em laboratório, com minério de baixo ferro, conduziram a concentrados com 70,3% de Pb (recuperação 96,4%) e com 61,0% de Zn (recuperação 95,4%).
- Testes com minério de alto teor em sulfetos de ferro mostraram que o sucesso na depressão do ferro foi apenas relativo.

5. REFERÊNCIAS

1. METAMIG, Administração de Recursos Minerais 1980/83.
2. BARONE, R.H.D.T. Perfil Analítico de Zinco, Boletim nº 26 DNPM, Rio de Janeiro, 1973, 37 p.
3. STEWART, B.V.; FINKELSTEIN, N.P. A Preliminary Investigation of the Flotation of Copper - Activated Sphalerite without the Use of Collectors, National Institute for Metallurgy, (Report nº 1587), Johannesburg, 1973, 13 p.
4. BALDWIN, D.A. et alii. Studies on the Flotation of Sulphide. I- The effect of Cu (II) ions on the Flotation of Zinc Sulphide. International Journal of Mineral Processing, 6; 173-92, 1979.
5. FINKELSTEIN, N.P. e ALLISON, S.A. The Chemistry of Activation, Deactivation and Depression in the Flotation of Zinc Sulphide: A Review. In: FUERSTENAU, M.C., Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, 1, New York AIME, 1976; 414-57.
6. CLIFFORD, K.L. Mechanism of the Flotation of Natural Sphalerite with Xanthates, Salt Lake City, University of Utah, 1971 (tese de Ph.D.).
7. GAUDIN, A.M. Flotation, Mc Graw-Hill, New York, 1957, 573 p.
8. HARRIS, P.J.; FINKELSTEIN, N.P. The Formation of Monothiocarbonates during the Reaction between Xanthates and Sulphide Minerals in Flotation Systems, Proceedings, 11th IMPC, 1975, Cagliari.

9. COOKE, S.R.B. Flotation. Advances in Colloid Science, vol.3: 357-74, 1950
10. TOSHIAKI, Y. Experimental Study of Adsorption and Desorption of Xanthate by Spharelite, Trans. Instn. Min. Metall., 652 329-53, 1961
11. POMIANOWSKI, A., et alii. Influence of Iron Content in Spharelite - Marmatite on Copper Activation in Flotation. Paper 23, XIth I.M.P.C. Cagliari, 1975, 15 p.
12. GIRCZYS, J.; LASKOWSKI, J. Mechanism of Flotation of Unactivated Sphalerite with Xanthates. Trans. Instn. Min. Metall., 81, 118-9
13. DIXON, D.R. et alii. Photochemical Reaction at the ZnS-H₂O Interface SME/AIME pre-print 74-B-75.
14. MAUST, Jr. E.E.; RICHARDSON, P.E. Electrophysical Considerations of the Activation of Sphalerite for Flotation, Bureau of Mines, Report n° 8108, 1976.
15. YAMAZAKI, T.; SASAKI, H. Infrared Spectroscopic Studies of Dixanthogen Adsorbed on Oxidized Zinc Sulphide. Tokohu Daigaki Seuko Seireu Kentysho Iho, 26: 71-6, 1970, Chem. Abstr., 75, 53566u
16. REY, M.; FORMANEK, V. Some Factors Affecting Selectivity in the Differential Flotation of Lead-Zinc Ores, Particularly in the Presence of Oxidized Lead Minerals, Proceedings, 5th IMPC,: 343-54, London, 1960.

17. ALLISON, S.A. op. cit. Finkelstein (5), Ref. (43).
18. FINKELSTEIN, N.P. et alii. Natural and Induced Hydrophobicity in Sulphide Mineral Systems. Advances in Interfacial Phenomena of Particulate/Solution/Gas Systems; Application to Flotation Research, SOMASUNDARAN, P.; GRIEVES, R.B., A .I.Ch.E.; New York, 1975, Chem. Eng. Prog. Symposium Series n° 13.
19. WARK, E.E.; WARK, I.W. op. cit Sutherland, K.L.; Wark, W.I. p. 159 (Ref. 21)
20. DIXON, D.R. Photo-redox Effects at the Solid/liquid Interface. Melbourne, University of Melbourne, University of Melbourne, 1975. (tese de Ph.D.)
21. SUTHERLAND, K.L.; WARK, W.I. Principles of Flotation, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 1955, pp 155-60.
22. GAUDIN, A.M. et alii, Activation and Deactivation Studies with Copper on Sphalerite, Min. Engng. 1, 1959: 430-6.
23. BUSHELL; C.H.G. et alii. Some Reasons for Selectivity of Copper Activation of Minerals, Trans. SME/AIME, 46, 1961, pp 177-84
24. REHBINDER, P.A. et alii. op. cit. Klassen, V.I.; Mokrousov, V.A. An Introduction to the Theory of Flotation. Butterworths, London, 1963 p. 308.
25. GAUDIN, A.M. Effect of Xanthates, Copper Sulphate and Cyanides on Flotation of Spharelite, AIME Trans 87: 417-29, 1930.

26. KUZNETSOVA, L.N.; MITROFANOV, S.I. Heavy Metals with Cyanide and with Zinc Sulphate, Tsvetnye Metals, 29: 5-9, 1956
27. GROSMAN, L.I.; KHADZHIEV, P.G. The Depressing Action of Zinc-Cyanide Containing Ppts. on Sphalerite, Obogashch Rud. 10: 3-5, 1965. Chem. Abstr. 65,1966 9297 d.