

DEPRESSÃO DE MINERAIS PORTADORES DE MAGNÉSIO PRESENTES EM MINÉRIO OXIDADO DE ZINCO

Caroline B. Zorzal¹, Lucas C. Coelho¹, Antônio E. C. Peres², Carlos A. Pereira¹

¹ Departamento de Engenharia de Minas, Campus UFOP. Bairro Bauxita, Ouro Preto/MG. CEP:35.400-000. Tel: (31) 34491590. E-mail: carolinezorzal@gmail.com, pereira@demin.ufop.br

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rua Espírito Santo, 35. Centro. Belo Horizonte/MG. CEP:30.160-030. Tel: (31) 34091717, E-mail: aecperes@demet.ufmg.br

RESUMO

Grande parte da tecnologia desenvolvida para o beneficiamento de minérios de zinco é voltada para os sulfetos, que são os mais abundantes. No Brasil os minerais de zinco mais abundantes são silicatos. Faz-se necessário buscar melhorias no desempenho da concentração de minérios oxidados, almejando incrementar a recuperação metalúrgica do zinco e diminuir o consumo de reagentes. Esta investigação visou melhorar a recuperação da willemita através da aplicação de novos sistemas de reagentes. Foram avaliados os efeitos depressores na flotação a fim de aumentar tanto a recuperação quanto a seletividade. Os reagentes estudados foram: coletor amina Clariant (Flotigan 2835-2L); como agente ativador e modificador do pH solução de sulfeto de sódio e barrilha; como agente dispersante usou-se silicato de sódio, como depressores: silicato de sódio, dextrina, dicromato de potássio, tanino, amido, carboximetilcelulose (CMC). A pesquisa compreendeu estudos, em escala de laboratório, das etapas de dispersão, sulfetização e flotação de willemita. Foram realizados ensaios preliminares, com variáveis químicas pré-selecionadas, para definição de seus níveis de concentração. A amina emulsificada apresentou bom desempenho, mesmo com baixas concentrações de sulfeto de sódio.

PALAVRAS-CHAVE: flotação de willemita; depressores; emulsão de amina

ABSTRACT

Most of the developed technology for the beneficiation of zinc ores addresses the sulfides. In Brazil, silicate minerals are more abundant than sulfides. The search for improving the concentration performance is required, aiming at increasing the zinc metallurgical recovery and decreasing reagents consumption. The motivation for this investigation was the application of new reagents systems. The depressant effects on flotation were evaluated to enhance both, zinc recovery, and selectivity. The reagents used were: Clariant amine as collector (Flotigan 2835-2L); as the activator and pH modifier: sodium sulfide solution; as dispersant: sodium polyacrylate and silicate; as depressing: sodium silicate, dextrin, potassium dichromate, tannin, starch, carboxymethylcellulose (CMC). Bench scale experiments were performed, including dispersion, sulfidization and willemite flotation stages. Exploratory experiments were conducted with pre-selected variables for setting concentration levels. Emulsified amine presented enhanced performance even at low sodium sulfide concentrations.

KEY WORDS: willemite flotation; depressants; amine emulsion

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os depósitos brasileiros de minério oxidado de zinco são os mais abundantes do mundo, sendo superiores aos da Namíbia (em fase de produção), Irã e Austrália. A unidade de Vazante possui a maior reserva brasileira de zinco (2 milhões de toneladas com teor médio de 15% de Zn). Esse complexo minero-metalúrgico é constituído por uma mina a céu aberto, em exaustão, uma mina subterrânea, de onde são extraídos os minérios denominados calamínico e willemítico (ambos minérios silicatados de zinco), e uma planta de concentração. Essa planta consiste das etapas de britagem, moagem e flotação, produzindo um concentrado silicatado que alimenta a planta metalúrgica de Três Marias. A preparação desse material para a flotação envolve as etapas de dispersão dos sólidos, sulfetização e adição do coletor e dos agentes espumantes.

A grande demanda para otimizar a concentração dos minérios oxidados de zinco se deve entre outros fatores à tentativa de diminuir o custo de produção, visto que a oscilação nos preços de venda pode tornar a produção inviável. Segundo Neves (2007), os preços do zinco apresentaram elevações continuadas no decorrer de 2006, sendo que o preço médio anual da tonelada de zinco passou de US\$ 1.381,76 em 2005, para US\$ 3.273,55 em 2006, representando alta de 136,9%. Em dezembro de 2006, a cotação média do zinco ficou em US\$ 4.403,63 atingindo o seu maior patamar (Neves, 2007). Contudo, a mineração em 2008 mudou radicalmente em razão da crise mundial que provocou uma queda significativa na demanda por minérios. Em face da repentina queda no preço do zinco de US\$ 2.300,00 por tonelada em março de 2008 para US\$ 1.100,00 em novembro de 2008 e com uma ligeira melhora em meados de janeiro de 2009, sendo cotado a US\$ 1.300,00, reforça-se novamente a necessidade de buscar reagentes ou mistura deles que permitam uma recuperação elevada com menor consumo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No passado os minerais de zinco eram processados por concentração gravítica, meio denso e forno Waelz. Entretanto, esses processos apresentam recuperação e seletividade baixas para minérios oxidados de zinco. Além disso, com a diminuição do conteúdo de zinco no minério, o aumento da quantidade de finos e o alto custo operacional do forno Waelz, os processos gravíticos tornaram-se economicamente inviáveis e foram substituídos pela flotação. A concentração de minérios de zinco de baixo teor por flotação permite um aproveitamento melhor e um melhor uso das reservas desses minérios (Borges e Peres, 1993). No entanto, esse processo foi implantado com grande dificuldade, devido à diversidade das características do minério willemítico.

Em amostras procedentes da unidade de Vazante, os principais minerais de zinco são willemita, hemimorfita e smithsonita e os principais minerais de ganga são a dolomita, o quartzo e a hematita. A liberação adequada do zinco exige moagem abaixo de 0,044mm (325 # Tyler) do minério willemítico, gerando assim muitos finos e lama que são prejudiciais a flotação, pois causam a alteração das características superficiais das partículas além de levar a uma elevação significativa no consumo de reagentes (Peres et al 1985). Ou seja, o fenômeno de "slimes coating", recobrimento das partículas maiores pelos finos ou lamas, causado pela presença de ganga dolomítica e ferruginosa na polpa, é o maior problema relacionado à flotação de minério silicatado de zinco.

Peres e Gallery (1981) estudaram a importância da recuperação de finos no minério willemítico da empresa CMM, e observaram que a lama descartada representava 43% (em peso) da alimentação. Com condicionamento, neutralização, depressão e dispersão prévias, a ausência da deslamagem pode ser viabilizada.

A depressão da ganga é requerida devido à resposta similar dos minerais de zinco e aqueles de ganga na flotação catiônica (Salum et al, 1992). Luvizotto e Lima (2003) testaram vários reagentes para a depressão dos minerais calcita e dolomita, tais como, amido de milho, silicato de sódio, fosfato de sódio e tartarato de sódio e potássio, em ensaios de microflotação de amostras de calcita, apatita e dolomita "puras". O amido de milho mostrou-se o mais eficiente apresentando flotabilidades de calcita e dolomita menores que 2,44 e 1,71%, respectivamente. Para os demais depressores, o percentual flotado ficou em torno de 30-40%. Vale lembrar que o amido de milho também contribui na depressão de óxidos de ferro. Zheng e Smith (1997), na flotação de apatita e Pereira (2004) na flotação de calamina não deslamada, demonstraram o bom desempenho da CMC na depressão de dolomita. O estudo da ação dos depressores amido de milho, carboximetilcelulose (CMC), silicato de sódio e dicromato de potássio mostrou que CMC e silicato de sódio foram mais efetivos (Pereira e Peres, 2005).

Outro fator importante a ser considerado é a composição química da água usada no processo. Em Vazante utiliza-se água dura (alta quantidade de magnésio e cálcio), visto que essa é encontrada em abundância na região devido aos terrenos cársticos. Este tipo de água 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. A constante circulação da polpa no circuito de flotação provoca a solubilização, em diferentes níveis, dos minerais presentes, fazendo com que diferentes íons e compostos passem para a fase aquosa.

Na flotação atual do minério willemítico de Vazante são usados os seguintes reagentes: sulfeto de sódio 1400g/t (produto do petróleo), Mibcol 50g/t (álcool, espumante), silicato de sódio 300g/t (dispersante) e dodecilamina 250g/t (coletor). Depressores não são empregados, porém, a aplicação deles poderia melhorar a seletividade da flotação, já que esse minério de zinco se encontra associado a óxidos de ferro, cálcio e magnésio, indesejáveis ao procedimento. Assim, esta pesquisa visou melhorar a recuperação da willemita no processo de concentração na unidade da Votorantim Metais em Vazante, através da aplicação de novos sistemas de reagentes e otimização do processo de flotação. Foram realizados estudos, em escala de laboratório, das etapas de dispersão, sulfetização e flotação de willemita e, também, depressão da dolomita para a redução do cálcio e do magnésio na etapa de flotação.

3. CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO WILLEMÍTICO

Para a determinação da composição química das amostras de minério willemítico, foi feita a análise química de seis amostras de willemita. Os resultados estão apresentados na Tabela I. O teor médio de zinco do minério utilizado é 17,09%. Enquanto os teores de CaO e MgO, provenientes da ganga dolomítica, são 13,99% e 10,60%, respectivamente.

Tabela I: Análise química das amostras de willemita

Amostra	Zn	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Pb	S
A1	17,2	6,42	1,14	14,03	10,55	11,94	0,55	0,03
A2	17,31	6,42	1,13	14,28	11,03	12,27	0,56	0,03
A3	16,46	6,24	1,10	13,31	9,29	11,01	0,53	0,03
A4	17,2	6,36	1,14	14,2	10,96	12,1	0,55	0,03
A5	16,98	6,38	1,17	13,84	10,46	11,84	0,55	0,03
A6	17,36	6,53	1,17	14,25	11,28	12,71	0,55	0,03

Além disso, foram realizadas análises granulométrica por peneiramento, utilizando-se as seguintes peneiras da série de Tyler: 48 #, 65 #, 100 #, 150 #, 200 #, 270 #, 325 # e 400 # (Tabela II). Como o material possui uma grande quantidade de finos, o peneiramento foi feito de forma combinada com o desbaste em uma peneira de 400# (38µm). O d₈₀ do minério ficou com tamanho abaixo de 90 µm.

Tabela II: Análise granulométrica para minério willemítico.

Abertura		Retido Simples		Acumulado	
Tyler (#)	µm	Gramas	%	Retido (g)	Passante (g)
48	300	0,7	0,27	0,27	99,73
65	212	5,1	1,94	2,20	97,80
100	150	15,3	5,81	8,01	91,99
150	106	16,7	6,34	14,35	85,65
200	75	32,8	12,45	26,79	73,21
270	53	25,7	9,75	36,55	63,45
325	45	10,3	3,91	40,46	59,54
400	38	16,1	6,11	46,57	53,43
<400	<38	140,8	53,43	100,00	-
Total		263,5	100,00		

Para a determinação da densidade do minério foram feitos ensaios de picnometria. Foram realizados 3 testes com cerca de 20g de minério em cada um. Os resultados encontrados foram 3,02; 2,98 e 3,13 g/cm³, sendo que a média destes é 3,04 g/cm³.

3. METODOLOGIA

Os trabalhos de laboratório foram realizados nas instalações do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP. Nos ensaios de flotação em bancada foi investigada a utilização de seis tipos diferentes de depressores: silicato de sódio; dextrina; dicromato de potássio; tanino; amido e carboximetilcelulose (CMC), além de testes com silicato associado a poliacrilato. As concentrações utilizadas para cada depressor estão apresentadas na Tabela III.

Tabela III: Concentrações dos depressores.

Depressores	Concentração (g/t)
CMC	100
tanino	100
dicromato	40
amido	1000
silicato	300
silicato+poliacrilato	300
dextrina	1200

Como agente coletor e espumante foi utilizada uma emulsão de amina, óleo diesel e MIBIC, nas proporções 1,0; 0,16 e 0,4, respectivamente, a uma concentração de 125g/t. O sulfeto de sódio, que é o agente ativador e modificador de pH, foi empregado a uma concentração de 700g/t. A solução foi preparada a 4,9% (50% do sulfeto quimicamente ativo). Assim, o pH manteve-se numa faixa de 10,5 a 12.

Os ensaios de flotação foram realizados em célula mecânica de flotação CFB-1000 da Cimaq. As amostras eram de 1000g sendo que o condicionamento nestes ensaios foram realizados com aproximadamente 30% em sólidos e com rotação de 1000 rpm, conforme o seguinte procedimento: adição de depressor, condicionamento por 2 minutos e determinação do pH; adição de sulfeto de sódio, condicionamento por 3 minutos e determinação do pH; adição da emulsão e condicionamento por 2 minutos; flotação por 2 minutos com coleta de afundado e flotado; repetição da sequência por mais duas vezes com nova adição de emulsão e sulfeto sódio, só que desta vez com a metade da concentração inicial desses, obtendo-se três concentrados.

4. RESULTADOS

As dosagens dos reagentes foram fixas, como especificado na metodologia, sendo que somente foram variados os tipos de reagentes depressores. As dosagens testadas foram baseadas em pesquisas realizadas anteriormente na mesma instituição. É importante ressaltar que as concentrações utilizadas de sulfeto e amina nos testes realizados em bancada são, respectivamente, 700 e 125 g/t, ou seja, a metade da concentração utilizada no processo industrial de flotação da Votorantim, no qual a recuperação conseguida é em torno de 87%.

A não utilização do depressor possibilitou uma recuperação de 81,09% (Figura 1), apresentou também os piores teores e grande recuperação de ganga dolomítica para o concentrado. Desta forma, a introdução de depressores de dolomita poderá reduzir os teores de óxidos de cálcio e de magnésio no concentrado, prejudiciais ao processo hidrometalúrgico do zinco.

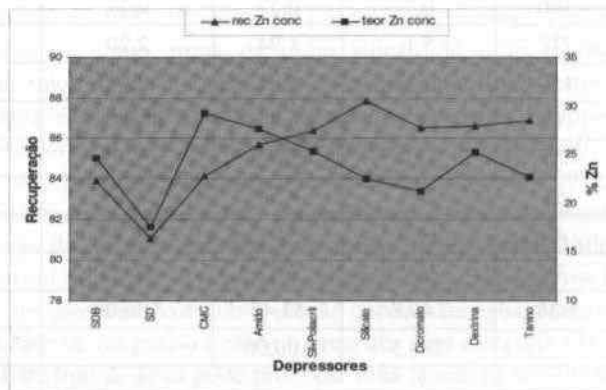


Figura 1: Teste sem depressor (SD) e sem depressor com barrilha (SDB) e performance de CMC, amido, silicato +poliacrilato (sil+poliacril), silicato de sódio, dicromato de potássio, dextrina e tanino como depressores de ganga na flotação de willemita.

Dentre os depressores testados, CMC e amido apresentaram os resultados mais expressivos em relação a teor de Zn no concentrado e seletividade, além de uma menor quantidade de ganga (dolomita) no concentrado. Os mesmos apresentaram recuperação de 84,14% e 85,68% (Figura 1) respectivamente, classificando-se entre os menores valores obtidos dentre os demais depressores testados. Zheng e Smith (1997), na flotação de apatita, e Pereira (2004), na flotação de calamina, também demonstraram o bom desempenho da CMC na depressão de dolomita. Resultados apresentados por Silva (2006) evidenciaram que a cal foi mais efetiva que a CMC, porém o depressor CMC apresentou uma menor distribuição de CaO no concentrado.

De acordo com a revisão literária feita por Baltar (1980), o dicromato foi identificado como um dos melhores depressores de ganga dolomítica, porém os testes realizados demonstraram que o dicromato de potássio apresentou uma ótima recuperação de zinco e baixos teores, com uma considerável distribuição de dolomita para o concentrado (67,2%), evidenciando sua baixa seletividade (Tabela IV).

Tabela IV: A recuperação de Mg (%) nos testes sem depressores (SD), sem depressores com barrilha (SDB) e com depressores.

Depressores	Recuperação de Mg no concentrado (%)
SD	60,1
SDB	42,8
CMC	25,4
Tanino	43,5
dicromato	67,2
amido	33,3
silicato	56,0
Silicato+poliacrilato	41,0
dextrina	55,3

Pereira (2004), a partir de testes com a calamina, observou que o poliacrilato de sódio, o qual atua aumentando e mantendo a carga negativa da dupla camada elétrica, acarretou um aumento na dispersão da lama, porém menos acentuada que causada pelo hexametáfosfato de sódio. Afirmou também que os polímeros acrilato de baixo peso molecular, quando utilizados como modificadores para minérios associados principalmente à ganga dolomítica, apresentam maior recuperação metálica, melhor seletividade, menor perda de finos e diminuição no consumo de modificadores. Nos testes realizados com a willemita, a adição de poliacrilato ao silicato de sódio significou um ganho em teor de Zn, que aumentou em 2,5% em relação ao teste com silicato apenas. Em relação a recuperação, o valor caiu 1,48%, de 87,84% nos testes com silicato para 86,36% na presença de silicato+poliacrilato.

5. CONCLUSÕES

As maiores reduções de teores de óxidos de cálcio e de magnésio no concentrado foram alcançadas pelos depressores CMC, amido e silicato associado a poliacrilato. O CMC e o amido apresentaram os maiores teores de Zn no concentrado e se mostraram os mais seletivos. O dicromato de potássio teve uma boa recuperação de zinco, entretanto com baixos teor e seletividade. A adição de poliacrilato ao silicato de sódio significou um ganho em teor de Zn.

REFERÊNCIAS

- Baltar, C. A. M. Flotação de Minérios Oxidados de Zinco. Uma Revisão da Literatura. CETEM, Série Tecnologia Mineral, 1980.
- Borges, A. A. M. & Peres, A.E.C. Influência do estado de dispersão na flotabilidade de minério oxidado de zinco, Anais II Congresso Ítalo-Brasiliiano d'Ingegneria Mineraria, São Paulo, 1993.
- Galery, R. , Salum, M. J. G. & Peres, A. E. C. Interação de Reagentes Na Flotação de Minério Silicatado de Zinco do Tipo Willemítico, XI ENTMH, Natal. p. 61-75, 1985.
- Luvizotto, G. R. & Lima, R. M. Estudo da flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, visando uma maior seletividade na flotação de fosfatos carbonatados, Relatório Final PIP, Universidade Federal de Ouro Preto, p. 62, 2003.
- Neves, C.A.R. Sumário mineral, Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2007.
- Pereira, C. A. Estudo da dispersão e concentração de minério calaminico. Dissertação de Doutorado. UFMG, 2004.

- Pereira, C.A.; Peres A.E.C. Reagents in Oxidised Zinc Ores Flotation. *Minerals Engeneering*, V. 18, 2005.
- Peres, A. E. C & Galery, R. Investigação visando a redução do teor de dolomita no minério de zinco. UFMG/FCO/CMM, 1981.
- Salum, M. J. G.; Araujo, A. C.; Peres, A. E. C. The role of sodium sulphide in amine flotation of silicate zinc minerals. *Minerals Engineering*, 5, p. 411–419, 1992.
- Silva, T. A. V. Estudo de reagentes na flotação de minério de zinco, Dissertação de mestrado, UFOP, 2006.
- Zheng, X. & Smith, R.W. Dolomite depressants in the flotation of the apatite and cellophane from dolomite, *Minerals Engineering*, Vol. 10, N  5, 1997.