

# POTENCIAL REDOX E SUAS CONSEQUÊNCIAS NA FLOTAÇÃO DE GALENA E ESFALERITA

Júnia S. Alexandrino, Diogo P. Bussular, Geriane M. Rocha, Julio O. Gigli & Carlos A. Pereira

Departamento de Engenharia de Minas/ Universidade Federal de Ouro Preto. Campus Universitário s/n-Morro do Cruzeiro-  
Demin-Ouro Preto-MG. Cep-35400-000  
Tel.31-35591590, fax.31-35591593. E-mail: juniaalexandrino@yahoo.com.br

---

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um monitoramento do potencial de oxidação-redução na polpa de flotação de minério sulfetado de chumbo e zinco, utilizando eletrodo de platina. Este monitoramento, contínuo durante todo o processo, permitiu observar a variação do potencial frente a diferentes variáveis, para análise de sua influência na recuperação dos minerais galena e esfalerita. Variou-se o gás de flotação em oxigênio e nitrogênio e foram adicionados diferentes reagentes como sulfeto de sódio e sulfeto de sódio. Os minerais sulfetados se caracterizam pelas reações com água e oxigênio. Muitas pesquisas mostram que os mesmos são termodinamicamente instáveis em presença de oxigênio, por essa razão foi feito também o monitoramento contínuo do oxigênio dissolvido na polpa. Os produtos de oxidação gerados podem adsorver na superfície mineral e interferir nos mecanismos de interação entre o coletor e o mineral, bem como, em outras características de flotação.

**PALAVRAS-CHAVE:** potencial redox, minério sulfetado, flotação.

## ABSTRACT

This study was performed the monitoring of pulp potential from the pulp on a lead-zinc sulfide ore flotation, using a platinum electrode. This monitoring, continuous throughout the process, allowed to observe the change the potential front of different variables, for analysis of their influence on the galena and sphalerite recoveries. Varied the gas flotation in oxygen and nitrogen and several reagents were added as sodium sulfite and sodium sulfide. The sulfide minerals are characterized for reactions with water and oxygen. Many research show that the sulphides are thermodynamically unstable in oxygen presence, for this reason was made the continuous monitoring of dissolved oxygen in the pulp. The oxidation products generated can adsorb on surface mineral and interfere in the mechanisms of interaction between the collector and the mineral, and other characteristics in the flotation.

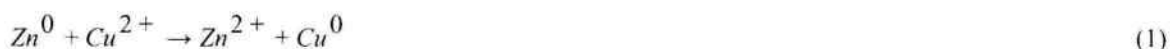
**KEY WORDS:** redox potential, sulfide ore, flotation.

## 1. INTRODUÇÃO

Os estudos das características físico-químicas e o conhecimento das propriedades superficiais possibilitam traçar estratégias que levem a melhor adsorção de coletores na superfície e, conseqüentemente uma maior eficiência e seletividade. A oxidação dos minerais sulfetados tem sido muito estudada ao longo de várias décadas. A moagem e o meio moedor podem oxidar a superfície mineral, prejudicando os resultados de flotação, pois os produtos de reação formados têm grande influência sobre a hidrofobicidade mineral (Woods, 2003).

O potencial eletroquímico em adição às constantes de equilíbrio e à energia livre, é um parâmetro utilizado para descrever reações que envolvem processos de redução ou de oxidação. Através de medidas de Eh, realizadas por meio de eletrodos de ouro ou platina, e até mesmo do próprio mineral, podem ser obtidas informações quantitativas desejadas sobre as reações que ocorrem na superfície do mineral em questão (Krauskopf, 1967).

A oxidação é uma perda de elétrons (aumento do Nox do elemento) e a redução é um ganho de elétrons (diminuição do Nox), como pode ser visto nesse exemplo em que o zinco desloca o cobre numa solução de sulfato de cobre:



Rao et al. (1992) deixaram claro que existem considerações básicas sobre potenciais eletroquímicos e muitas notações têm sido usadas para definir este potencial:

- i) Potencial electroquímico (E);
- ii) Potencial de Oxi/Redução (ORP, redox, Eh);
- iii) Potencial de repouso;
- iv) Potencial termodinâmico ou reversível ( $E^r$ );
- v) Potencial Padrão ( $E^0$ ).

Todas essas notações se referem a reações químicas envolvendo transferência de elétrons, as quais possuem potencial eletroquímico definido. O potencial eletroquímico (E), e o potencial de Oxi/ Redução (ORP, redox) são termos gerais, não envolvem nenhuma condição particular para os sistemas estudados, exceto quando se é tomada alguma medida. O potencial de repouso, potencial reversível ( $E^r$ ), potencial padrão ( $E^0$ ) e Eh são medidas mais precisas. Existem outros tipos de potenciais que se referem especificamente a sistemas sob condições dinâmicas, como o potencial de solução, potenciais mistos, galvânicos e de polpa. Esses nomes se referem às situações fora do equilíbrio, onde uma ou mais reações do par redox ocorrem em finitas taxas. O estado de equilíbrio é raramente alcançado na flotação, geralmente o potencial medido permanece constante no período em que as reações ocorrem a taxas constantes. A introdução de reagentes redutores ou oxidantes, ou mesmo o aumento da agitação da solução desequilibra as taxas e varia o valor do potencial observado. Nos sistemas complexos é medido o potencial misto. Existem também os termos específicos tais como o potencial de solução, que considera somente os íons do sistema e o potencial galvânico que considera somente a fase sólida em contato.

Os metais e os materiais semicondutores são as fases sólidas que podem aumentar o potencial galvânico. Os sólidos não precisam se tocar, pois os íons de solução transportam elétrons de um sólido a outro, pela interação entre reações de oxidação /redução com as superfícies sólidas. Por exemplo, o par redox Fe(III)/Fe(II) é reversível e pode agir como "carregador de elétrons" entre sólidos. O potencial de solução irá alcançar o potencial dos sólidos pelo fato das reações serem reversíveis, embora muito frequentemente esses potenciais tendem a se diferir. O potencial da polpa  $E_p$  é usado para descrever o potencial medido na polpa mineral. Esse potencial não é igual ao potencial da solução nem ao potencial galvânico dos minerais, mas existem limites entre esses valores. As condições de oxidação e de redução na solução podem ser representadas por E, para sistemas em equilíbrio e reversíveis, como mostrado pela equação de Nerst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF \ln} \frac{[Red]}{[Oxi]} \quad (2)$$

Para um par envolvendo z elétrons, E dependerá das atividades (ou concentrações) das formas oxidadas e reduzidas e da temperatura T. De acordo com a termodinâmica:

$$E^0 = -\Delta G^0 / zF \quad (3)$$

Os principais problemas com dados termodinâmicos como Eh e  $E^0$  é que esses indicam a tendência e a que taxa as reações irão ocorrer. Como, por exemplo, termodinamicamente a oxidação de sulfetos deveria ser a sulfatos, mas, na prática, espécies sulfidril ou enxofre elementar são formadas no meio de flotação.

Woods (2003) mostrou a relevância de serem feitas medidas de Eh em sistemas de flotação, afirmando que a partir do momento em que se conhece a faixa ótima do Eh é possível prever o grau de hidrofobicidade do material em questão. Este potencial afeta a flotabilidade do mineral. Os valores de Eh em que determinados minerais tendem a flotar melhor variam de acordo com as associações de minerais. Uma das vantagens de se medir o Eh é a sua utilidade no tratamento de problemas que se referem não só a reações específicas, mas também às características gerais de oxidação e de redução do meio. É possível obter o refinamento até mesmo de informações qualitativas, permitindo a estimativa das concentrações dos diversos íons e outros compostos que possam existir no ambiente em questão. As medidas dos valores de Eh por meio de eletrodos permitem que sejam relacionados os valores de acordo com os diagramas de Eh x pH e se conhecer as reações de oxidação e de redução que ocorrem no meio, além da estabilidade de cada espécie presente, levando em consideração que o meio de flotação é um meio muito complexo.

Rao et al. (1992) mostraram que existem métodos químicos que controlam o potencial da polpa, através da atividade de oxigênio, ou pela adição de agentes oxidantes. Esses métodos permitem obter potenciais mais anódicos, a adição de um agente redutor permite obter potenciais mais catódicos. A atividade do oxigênio na polpa pode ser variada pelo oxigênio contido no gás de flotação. O uso do gás nitrogênio possibilita a diminuição da atividade do oxigênio, melhorando os resultados de flotação.

Hecker et al. (1985) associaram o oxigênio dissolvido na polpa à flotação de minerais sulfetados. Estes minerais são semicondutores e catalisam a reação de oxidação do xantato, o que prejudica os resultados de flotação. Uma catálise similar pode também oxidar outros reagentes como os ativadores e depressores.

O objetivo deste trabalho foi monitorar o potencial eletroquímico (Eh) na polpa de flotação de minério sulfetado de chumbo e zinco, buscando entender a interferência dos reagentes sulfeto de sódio e sulfito de sódio, e do nitrogênio como gás de flotação.

## 2. METODOLOGIA

A amostra de minério sulfetado de chumbo e zinco utilizada nos ensaios de flotação, foi proveniente da Mina Subterrânea da unidade Morro Agudo do grupo Votorantim Metais. Foram enviados 300 Kg do minério ao Laboratório de Tratamento de Minérios da Universidade Federal de Ouro Preto, onde foram realizados os testes subseqüentes aos realizados em Morro Agudo. Essa amostra, proveniente da britagem primária, chegando ao laboratório, foi novamente britada, homogeneizada, e armazenada em ambiente inerte com nitrogênio.

A moagem era realizada em moinho de bolas, previamente limpo com quartzo, buscando-se evitar a oxidação e contaminação do meio. Foram moidos 1200 g de minério até obter uma granulometria com  $d_{80} < 44 \mu\text{m}$ .

### 2.1 Planejamento Fatorial de Experimentos

O planejamento fatorial foi escolhido com o objetivo de estudar o comportamento do minério sulfetado de chumbo e zinco, frente à mudança do potencial eletroquímico (Eh). No planejamento fatorial, foi avaliada a adição dos reagentes sulfeto de sódio (50g/t) e sulfito de sódio (400g/t), nos circuitos de chumbo e zinco; e o uso de ar ou nitrogênio como gases de flotação, como exposto na tabela I. As variáveis e níveis foram escolhidos após ensaios preliminares. Considerando três variáveis foram gerados oito ensaios. Para a avaliação do erro experimental, foi feito a réplica desses experimentos, gerando dezesseis ensaios.

**Tabela I** – Variáveis e seus níveis.

Variáveis	Níveis	
	-	+
a-sulfeto de sódio (g/t)	0	50
b- gás nitrogênio (8NL/min)	sem	com
c- sulfito de sódio (g/t)	0	400

O planejamento dos experimentos está apresentado na tabela II. A ordem de execução foi de uma forma aleatória, através de sorteio.

**Tabela II** – Desenvolvimento do planejamento fatorial.

Experimentos	Variáveis	Ordem	a	b	c
			Sulfeto de sódio	Nitrogênio	Sulfito de sódio
1	t	1	-	-	-
2	a	3	+	-	-
3	b	8	-	+	-
4	ab	2	+	+	-
5	c	4	-	-	+
6	ac	5	+	-	+
7	bc	6	-	+	+
8	abc	7	+	+	+

## 2.2 Ensaios de Flotação

Foram realizados ensaios de flotação em bancada com monitoramento do Eh, durante todo o circuito de flotação do minério sulfetado de chumbo e zinco. O processo de flotação é composto por dois circuitos em série, flotação da galena seguida, da esfalerita. As medidas do potencial foram feitas com eletrodo de platina.

Os ensaios de flotação em bancada foram feitos de acordo com os seguintes passos:

- condicionar a polpa por 1 min ;
- iniciar o monitoramento do potencial Eh, do oxigênio dissolvido e do pH;
- coletar uma alíquota de 50ml;
- modular o pH em 9,8 com cal (100%);
- adicionar 20 g/t de coletor isopropil xantato de potássio (1% p/v) e 12 gotas do espumante metil amil álcool, condicionando por 1 min;
- flotar a galena por 5 min;
- adicionar novamente, 20 g/t de coletor isopropil xantato;
- flotar a galena por 5 min;
- retirar o concentrado da galena;
- coletar uma alíquota de 50 mL da polpa;
- com a polpa do rejeito da galena iniciar a flotação da esfalerita;
- modular o pH em 10,5 com cal (100%);
- adicionar 200 g/t do ativador sulfato de cobre (10% p/v) e condicionar por 5 min;
- adicionar 50 g/t de coletor amil xantato (1% p/v) e 12 gotas do espumante metil amil álcool, condicionando por 1 min;
- flotar a esfalerita por 5 min;
- adicionar novamente, 50 g/t de coletor amil xantato;
- flotar a esfalerita por 5 min;
- retirar o concentrado da esfalerita;
- coletar uma alíquota de 50 mL do rejeito.

O potencial Eh, o pH e o oxigênio dissolvido foram monitorados durante todo o processo de flotação e anotados a cada minuto, e após a adição de cada reagente. A velocidade angular foi mantida constante em 1500 rpm por todo o processo. As adições dos reagentes sulfeto de sódio e sulfito de sódio foram, respectivamente, de acordo com os seguintes passos:

- antes da adição do coletor no circuito de chumbo, adicionar 50g/t de sulfeto de sódio (5% p/v) e condicionar por 5 min.
- adicionar 400 g/t (5% p/v) de sulfito de sódio no moinho.

Os mesmos procedimentos foram realizados quando o gás de flotação era o nitrogênio.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma análise estatística dos resultados experimentais obtidos empregando o método fatorial, tendo como resposta as recuperações de chumbo e zinco, foi efetuada com o emprego do software estatístico MINITAB. A aná-

lise da influência das variáveis e suas interações sobre a resposta experimental foi realizada com o auxílio do algoritmo de Yates do método fatorial.

### 3.1 Recuperação do Concentrado de Chumbo

Em relação aos efeitos das variáveis estudadas, apenas a interação entre nitrogênio e sulfeto de sódio em seu nível máximo se mostrou significativa no circuito do chumbo.

No concentrado de chumbo a adição de sulfeto de sódio levou a um aumento na recuperação, confirmando o observado por Toka e Atalay (1996), que afirmaram que dosagens de sulfeto de sódio abaixo de 64g/t melhoram a recuperação da galena. O uso do gás nitrogênio, isoladamente, provoca uma redução na recuperação, enquanto que o sulfeto de sódio quase não produziu variação, tendendo a melhorar muito pouco a recuperação no concentrado de chumbo com o seu uso.

A variação da interação das variáveis duas a duas mostrou uma redução da recuperação do concentrado de chumbo na presença ou ausência do gás nitrogênio, independentemente do uso ou não de sulfeto de sódio. Ocorre uma redução da recuperação quando o sulfeto de sódio está em seu nível máximo e o sulfeto de sódio em seu nível mínimo, enquanto que quando ambos estão nos seus níveis máximos ocorre um aumento da recuperação. Observa-se um aumento da recuperação, quando se tem sulfeto de sódio e nitrogênio em seus níveis máximos, e uma redução em nível máximo de sulfeto de sódio e ausência de nitrogênio.

As maiores recuperações obtidas foram com o uso da variável sulfeto de sódio em seu nível máximo (50g/t) e na interação entre todas as variáveis, também em seus níveis máximos. Contrariando a idéia defendida por Kocabag (1994) de que a flotação com gás nitrogênio e posterior adição de sulfeto gera melhores resultados, a menor recuperação foi na interação do nitrogênio com sulfeto de sódio.

### 3.2 Recuperação do Concentrado de Zinco

Em relação aos efeitos das variáveis estudadas no circuito de zinco, o gás nitrogênio isoladamente e na interação com o sulfeto de sódio se mostrou significativo.

O sulfeto de sódio em seu nível máximo provocou uma redução na recuperação, sendo melhor em seu nível mais baixo. O uso do gás nitrogênio provocou um notável acréscimo na recuperação, e o sulfeto de sódio assim como o sulfeto de sódio levaram a uma redução na resposta final, sendo melhor em seu nível mais baixo.

Na análise da interação das variáveis duas a duas observa-se que na interação entre o sulfeto de sódio e o nitrogênio, este melhora a recuperação do concentrado de zinco, independentemente da presença ou não de sulfeto. A interação do sulfeto de sódio em seu nível mínimo, com o sulfeto de sódio no nível máximo levou a um aumento da recuperação. Quando se tem sulfeto de sódio e nitrogênio em seus níveis máximos ocorreu uma redução enquanto que em nível máximo de sulfeto de sódio e ausência de nitrogênio ocorreu um aumento da recuperação.

A melhor recuperação obtida ocorreu com o uso do gás nitrogênio como gás de flotação.

### 3.3 Monitoramento do Potencial

O monitoramento contínuo do potencial eletroquímico durante o processo de flotação permitiu analisar a variação desse potencial diante de diferentes condições de polpa. Essas diferenças foram ocasionadas pela adição de reagentes e mudança no gás de flotação. As variações podem ser observadas nas figuras 1 e 2.

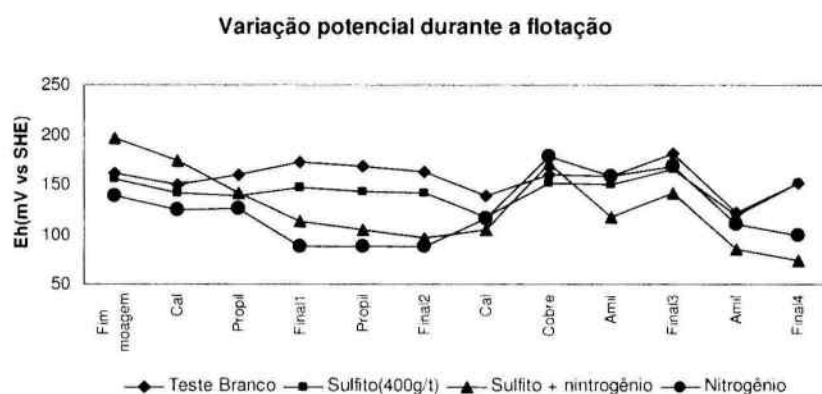
O uso de sulfeto de sódio isoladamente nos ensaios de flotação, não variou significativamente os valores de Eh. Isso pode explicar a pequena variação que ocorreu nos resultados de recuperação dos concentrados de chumbo e zinco analisados na sessão anterior.

A interação do sulfeto de sódio e nitrogênio levou a valores de potenciais mais negativos na polpa. Porém, essa variação foi maior no circuito do chumbo, no qual houve um aumento da recuperação.

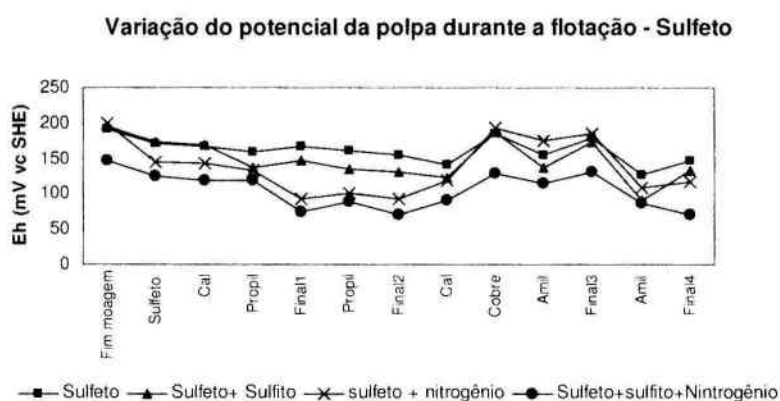
A adição de sulfeto de sódio, isoladamente, levou a valores de potenciais eletroquímicos praticamente constantes nos circuitos de chumbo e zinco. Bulatovic e Solter (1991), afirmaram que tanto os valores de pH quanto de Eh são modificados após a adição de sulfeto de sódio na polpa, melhorando os resultados de flotação em ambos os circuitos. Porém, com a adição de 50g/t de sulfeto de sódio o potencial não apresentou uma redução significativa e apenas a recuperação do concentrado de chumbo melhorou.

Uma análise do efeito da interação entre as variáveis sulfeto de sódio e nitrogênio mostra que esta condição leva a potenciais mais negativos somente no circuito do chumbo. Nesse caso os resultados de recuperação no concentrado de chumbo foram negativos, embora Kocabag (1994) associe uma melhora na flotabilidade da galena à redução de potenciais.

O uso do gás nitrogênio individualmente apresentou uma redução nos valores de potenciais na polpa apenas no circuito do chumbo, permanecendo no circuito do zinco semelhantes aos obtidos na flotação com ar.



**Figura 1.** Comportamento do potencial, durante o processo de flotação. Final 1 e Final 2 = concentrados de chumbo. Final 3 e Final 4 = concentrados de zinco.



**Figura 2.** Comportamento do potencial, durante a flotação com adição de sulfeto. Final 1 e Final 2 = concentrados de chumbo. Final 3 e Final 4 = concentrados de zinco.

#### 4. CONCLUSÕES

O reagente sulfeto de sódio não altera significativamente, tanto os valores de potencial Eh quanto os resultados de recuperação dos concentrados de chumbo e zinco.

A interação entre o sulfeto de sódio e o nitrogênio leva a valores de potenciais eletroquímicos mais negativos no circuito do chumbo, aumentando a recuperação.

O sulfeto de sódio (50g/t), isoladamente, mantém os valores de potenciais eletroquímicos praticamente constantes e aumenta a recuperação no concentrado de chumbo. Porém, a interação com o nitrogênio leva a valores de potenciais mais negativos no circuito do chumbo e piora a recuperação no concentrado.

O gás nitrogênio, que reduz o teor de oxigênio dissolvido da polpa, favorece significativamente a recuperação no concentrado de zinco e prejudica a recuperação no concentrado de chumbo.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bulatovic, S. & Solter, R.S. Process development of the refractory massive sulphide copper ores. Proceedings of the Copper 91-Mineral Processing and Process Control. p.117-131,1991.
- Hecker, C.H., Castro, S.H. & Sepulveda, J. The kinetic of oxygen reduction in aqueous Na<sub>2</sub>S solutions. Its importance in mineral flotation. In: Castro & J.Alvarez (Editor), Developments in Mineral Processing and 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation. Concepcion, Chile. Froth Flotation, v.9, p.19-23, 1985.
- Kocabag, D. Redox effect on the flotation of sulphide minerals. In: Progress in mineral processing technology, Demierel, H. & Ersayn, S. p.105-111, 1994.
- Krauskopf, K.B. Introdução à Geoquímica. Editora Polígono S.A. p.122-128, 1967.
- Rao, M.K.Y., Natarajan, K.A. & Somasundaran, P. Effect of biotreatment with Thiobacillus ferrooxidans on the flotability of sphalerite and galena. Miner. Metall. Process., v.9, p.95-100, 1992.
- Toka, B. & Atalay, U. Flotation behavior of galena and pyrite, Changing Scopes in Mineral Processings. Kemal, M., Arslan, V, Akar, A. & Canbazoglu, M.(editor). p.229-235, 1996.
- Woods, R. Electrochemical potential controlling flotation. International Journal of Mineral Processing, v.72, p.151-162, 2003.