

EFEITO DOS CÂTIONS FERROSO E MAGNÉSIO NO COMPORTAMENTO DO HIPERSTÊNIO  
NA FLOTAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE

PEREIRA, C.E., M.Sc. (1)

PEREIRA, A.E.C., M.Sc.; Ph.D. (2)

ÁLVARES DA SILVA, M.L.F., M.Sc. (2)

(1) Fundação Gorceix/UFOP  
Rua Conde de Bobadela, 142  
35.400 - Ouro Preto, MG - Brasil

(2) Escola de Engenharia da UFMG  
Rua Espírito Santo, 35  
30.000 - Belo Horizonte, MG - Brasil  
Telex (031) 3109

EFEITO DOS CÂTIOS FERROSO E MAGNÉSIO NO COMPORTAMENTO DO HIPERSTÊNIO  
NA FLOTAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE

PEREIRA, C.E., M.Sc.  
PERES, A.E.C., M.Sc.; Ph.D.  
ÁLVARES DA SILVA, M.L.F., M.Sc.

RESUMO

A partir de trabalhos anteriores que comprovaram a presença de hiperstênio -  $\text{FeMg}(\text{SiO}_3)_2$  - liberado em concentrado industrial de cobre sulfetado, estudou-se o efeito da ativação inadvertida por cátions ferroso e magnésio na flotação com coletores aniônicos tio-compostos.

Os testes de laboratório envolveram medidas de potencial zeta e micro-flotação com o hiperstênio e também com a enstatita -  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$  -, visando à confirmação do efeito de cátions ferroso na rede cristalina. A principal dificuldade encontrada foi a estabilização da espécie ferroso, conseguida através da adição criteriosa de agentes redutores, simulando condições redox semelhantes às da moagem industrial de sulfetos.

Os resultados experimentais foram correlacionados com o diagrama  $E_h \times \text{pH}$  para o ferro e diagramas de estabilidade de espécies em função do pH para magnésio e ferro, concluindo-se que a ativação do hiperstênio é causada por um efeito combinado de presença de cátions ferroso tanto na rede cristalina do mineral quanto em solução.

ABSTRACT

After former studies, which revealed the presence of free hypersthene -  $\text{FeMg}(\text{SiO}_3)_2$  - in industrial sulfide copper concentrate, the effect of inadvertent activation by ferrous and magnesium cations in the flotation with anionic thio-collectors was investigated.

The experiments included zeta potential determinations and microflotation tests with hypersthene and also with enstatite, aiming to confirm the effect of crystal lattice ferrous cation. The most difficult step was the stabilization of the ferrous species, achieved through controlled addition of reducing agents, simulating the redox conditions of industrial sulfides grinding.

The experimental results were correlated with the  $E_h \times \text{pH}$  diagram for iron and species stability diagrams versus pH for magnesium and iron, leading to the conclusion that hypersthene activation is caused by a combined effect of the presence of ferrous cations both in the mineral crystal lattice and in solution.

## I - INTRODUÇÃO

Em trabalho anterior (1) os mesmos autores analisaram a importância da ativação com cátions metálicos na flotação dos silicatos na presença de coletores tio-compostos. Na ocasião foi feita uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de adsorção dos coletores aniônicos nos silicatos e da influência da presença de cátions metálicos nessa flotação, ressaltando-se a importância da formação de hidróxido-complexos e de entidades de superfície metal-coletor para que se processe a coleta.

Tais trabalhos foram efetuados na tentativa de se compreender a falta de seletividade da flotação de um minério sulfetado de cobre com ganga silicatada, tendo-se identificado o hiperstênio -  $\text{FeMg}(\text{SiO}_3)_2$  - como o mineral contaminador (2). Os estudos fundamentais até então efetuados com amostra desse mineral puro haviam indicado que a sua flotação inadvertida era devida às presenças de  $\text{Mg}^{++}$  e/ou de  $\text{Fe}^{++}$ .

Na ocasião não se havia conseguido realizar estudos fundamentais com o hiperstênio ativado com  $\text{Fe}^{++}$  dado às dificuldades de estabilização desta espécie nas condições de realização desses testes, ocorrendo sempre uma oxidação a  $\text{Fe}^{3+}$ . No entanto, as determinações de potencial zeta e os testes de microflotação efetuados com este mineral, ativado com os principais cátions presentes nesse sistema ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{Ca}^{++}$ ), demonstraram que somente o  $\text{Mg}^{++}$  e/ou o  $\text{Fe}^{++}$  poderiam ser responsabilizados pela flotação observada desse mineral no sistema em questão.

Os estudos agora apresentados compreendem uma complementação de tais trabalhos, consistindo basicamente da análise dos efeitos desses dois cátions para compreensão da importância relativa de cada um deles.

## II - DISCUSSÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### II.1 - Estudos Fundamentais do Hiperstênio Ativado com $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Para a realização dessa etapa do trabalho, encontrou-se grande dificuldade na estabilização da espécie ferrosa. De fato, diversas referências literárias (3)(4)(5)(6) observaram que o  $\text{Fe}^{++}$  não permanece estável em soluções aquosas, nas condições ambientais, para a faixa básica de pH, devido à presença de oxigênio.

Fuerstenau e colaboradores (3)(5) só conseguiram estabilizar esse cátion, em estudos de microflotação, empregando água com menos de 5 ppb de oxigênio dissolvido.

Garrels e Christ (7) demonstraram que, para soluções aquosas diluídas contendo ferro, o potencial de oxidação (Eh) do par  $\text{Fe}^{++}-\text{Fe}^{3+}$  a 25°C é igual a 830 mV.

Tal dado está de acordo com os experimentos de Letowski (8) que, estudando a lixiviação de sulfetos de cobre e ferro, encontrou um Eh, para este mesmo par, de 770 mV.

Fuerstenau e Palmer (5) afirmam ter observado predominância da espécie ferrosa em solução para valores de Eh abaixo de 800 mV, em estudos de microflotação de hematita.

Além de concordarem entre si, esses trabalhos anteriores concordam com o diagrama Eh x pH para o par  $\text{Fe}^{++}-\text{Fe}^{3+}$  apresentado na Figura 1 (6).

Na análise dessa figura observa-se que o  $\text{FeOH}^+$ , entidade que se adsorve e poderia tornar o mineral apto à posterior adsorção do coletor, predomina em equilíbrio na faixa de pH de 8,5 a 11,5 porém somente em condições bastante redutoras. Os diagramas de equilíbrio de espécies x pH constantes na literatura para esse cátion (5) mostram concordância com essa faixa de pH, não fazendo porém referência ao estado de oxidação, o que parece ser uma falha.

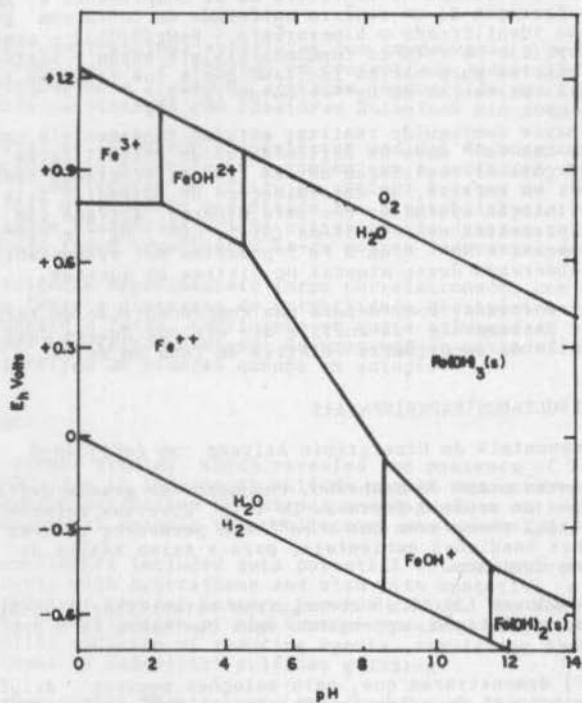


Fig. 1 - Diagrama Eh x pH para um sistema Fe<sup>++</sup> - Fe<sup>3+</sup> a 25°C (6)

Por essas razões anteriores trabalhou-se nessa etapa com a utilização de agente redutor, tendo-se selecionado o ditionito de sódio -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  - como o mais eficiente para esse sistema.

A figura 2 representa os resultados das medições de potencial zeta do hiperstênio puro (com o emprego de  $\text{NaCl}$  como eletrólito indiferente) e ativado pelo  $\text{Fe}^{++}$ . Observa-se o IEP em torno de pH 3,0 e que a ativação com  $1 \times 10^{-5}$  M de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , em condições de oxi-redução que estabilizem a espécie divalente, proporciona um máximo de potencial positivo em pH 10. No entanto não ocorreu reversão de carga de superfície, possivelmente devido à baixa concentração em que se trabalhou, em função das dificuldades de estabilização dessa espécie, quando se tentava trabalhar a mais altas dosagens de ativador (2).

A figura 3 representa os resultados de microflotação, em tubo de Hallimond modificado, do hiperstênio ativado pelo  $\text{Fe}^{++}$  na presença de Isopropil Xantato de Sódio - IPXNa - com um  $E_h = -400$  mV.

Pode se observar que, para estas condições de oxi-redução, ocorre nitidamente a flutuabilidade parcial do hiperstênio na faixa de pH em que ocorreu alteração em sua carga de superfície, quando da ativação com  $\text{Fe}^{++}$  e que coincide com a faixa de estabilização do  $\text{FeOH}^+$ .

## II.2 - Estudos Fundamentais do Hiperstênio Ativado com $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

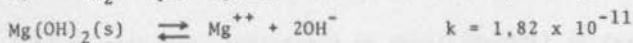
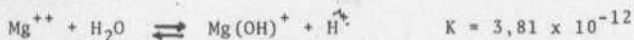
A figura 4 representa os resultados das medições de potencial zeta do hiperstênio puro e ativado pelo  $\text{Mg}^{++}$ . Observa-se que a ativação com  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  proporcionou reversões de carga de superfície do mineral em valores de pH em torno de 10 e de 11, passando o mesmo a ter carga positiva nesse intervalo.

Foram realizados testes de microflotação do hiperstênio ativado com  $\text{Mg}^{++}$  em uma ampla faixa de variações de condições, sobretudo em termos de dosagem de IPXNa (4 a 100 mg/l), dosagem de ativador ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-3}$  M), tempo de condicionamento (7 a 20 minutos) e na faixa de pH que englobaria a predominância do  $\text{MgOH}^+$  em equilíbrio, de 9 a 11.

Em nenhuma condição se observou flutuabilidade significativa do mineral, caracterizando a inabilidade do  $\text{Mg}^{++}$  de alterar seu comportamento natural na flotação.

Essa observação está de acordo com as conclusões de Fuerstenau e colaboradores (9) os quais verificaram que o  $\text{Mg}^{++}$  demonstrou grande habilidade para alterar a carga de superfície de diversos silicatos na região de estabilização do  $\text{MgOH}^+$ , mas que nem sempre isso envolve uma posterior adsorção do anion coletor. Observam esses autores que, na presença de coletores aniônicos não-tio (oleatos, sulfonatos) normalmente se excede o produto de solubilidade da entidade metal-coletor, redundando na presença de alguma entidade de superfície magnésio-coletor, com consequente boa resposta à flotação. De fato, em trabalho recente foi observada uma boa flotação do berilo com sulfonato, quando ativado com  $\text{Mg}^{++}$  na faixa de estabilização do  $\text{MgOH}^{++}$  (10).

Na presença de xantatos não se excede o produto de solubilidade do isopropil xantato de magnésio e, não ocorrendo a sua precipitação, não se observa a flotação do mineral mesmo na região de pH (em torno de 10) em que algum  $\text{Mg}^{++}$  se hidroliza a  $\text{MgOH}^{++}$ , até que, em pH em torno de 11, ocorre a hidrólise completa do cátion a  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ , segundo os seguintes equilíbrios (9):



A ausência dessa entidade de superfície magnésio-coletor explica a inabilidade do magnésio de mudar o comportamento do hiperstênio na flotação com coletores tio-compostos.

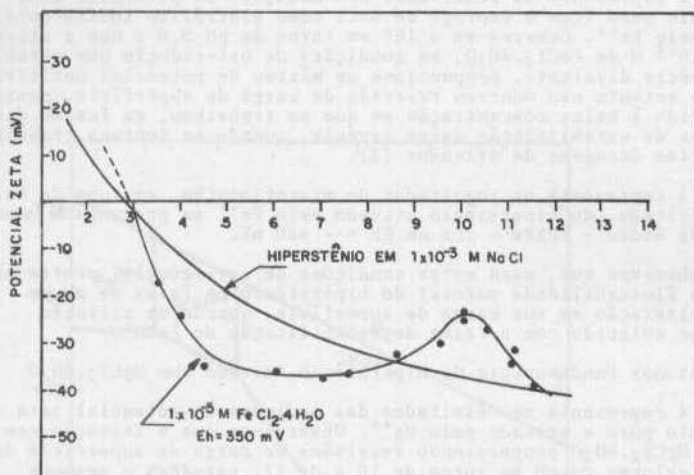


Fig. 2 - Curva de Potencial Zeta x pH para o hiperstênio puro e hiperstênio ativado com  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

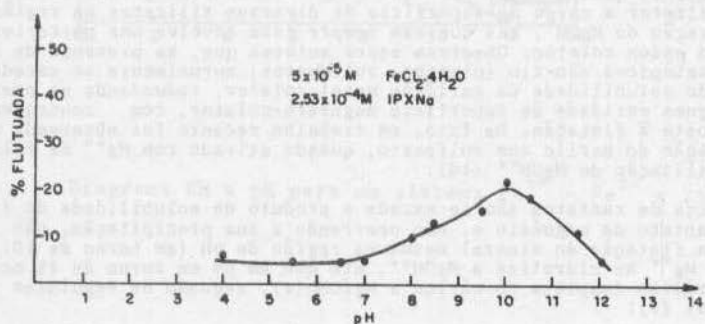


Fig. 3 - Curva de flutuabilidade do hiperstênio ativado com  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , na presença de IPXNa x pH.

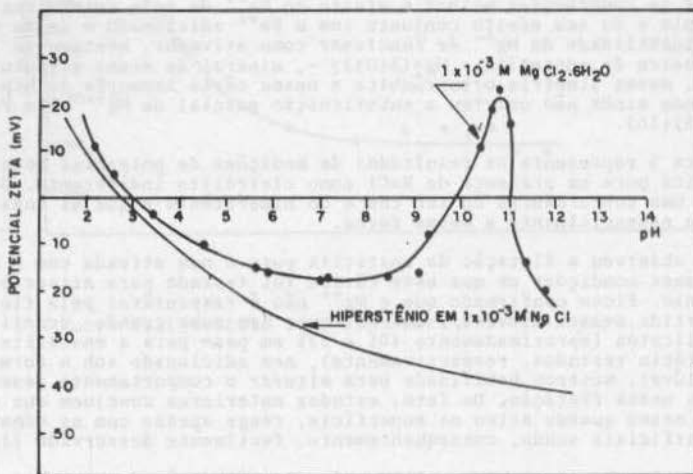


Fig. 4 - Curva de Potencial Zeta x pH para o hiperstênio puro e hiperstênio ativado com  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

### II.3 - Estudos de Confirmação

Os resultados anteriores e o raciocínio eliminatório em relação aos de mais cátions predominantes desse sistema, levam a uma tendência de se responsabilizar o  $Fe^{++}$  pela flotação inadvertida do hiperstênio na presença de xantatos.

De fato, no sistema industrial de flotação do minério sulfetado há uma série de fontes de ferro, além do contido no mineral. Há o  $Fe^{++}$  presente em outros minerais e introduz-se cerca de 700 ppm de ferro metálico no processo de cominuição e, como a moagem de minérios contendo sulfetos é catódica em relação a potenciais de equilíbrio para oxidação de superfície no pH da fase aquosa (11), esse ferro se ionizará segundo os mecanismos propostos por Fuerstenau e colaboradores (12) e sua adsorção levará a formação de entidades de superfície contendo ferro e que estarão aptas a mudar o comportamento dos silicatos na flotação.

Afim de se compreender melhor o efeito do  $Fe^{++}$  da rede cristalina do hiperstênio e do seu efeito conjunto com o  $Fe^{++}$  adicionado e de se confirmar a inabilidade do  $Mg^{++}$  de funcionar como ativador, efetuou-se testes com amostra de enstatita -  $Mg_2(SiO_3)_2$  -, mineral de mesma estrutura cristalina, mesma simetria ortorrômbica e mesma série isomorfa do hiperstênio, onde ainda não ocorreu a substituição parcial do  $Mg^{++}$  pelo  $Fe^{++}$  (13) (14) (15) (16).

A figura 5 representa os resultados de medições de potencial zeta da enstatita pura na presença de NaCl como eletrólito indiferente. Observou-se uma concordância do IEP com o do hiperstênio e que as suas curvas tem essencialmente a mesma forma.

Não se observou a flotação da enstatita pura e nem ativada com o  $Mg^{++}$  nas mesmas condições em que esse cátion foi testado para ativar o hiperstênio. Ficou confirmado que o  $Mg^{++}$  não é responsável pela flotação inadvertida desses minerais, uma vez que, nem como grande constituinte dos silicatos (aproximadamente 40% e 22% em peso para a enstatita e o hiperstênio testados, respectivamente), nem adicionado sob a forma de sal solúvel, mostrou habilidade para alterar o comportamento desses silicatos nessa flotação. De fato, estudos anteriores concluem que o magnésio, mesmo quando ativo na superfície, reage apenas com as camadas muito superficiais sendo, conseqüentemente, facilmente desorvido (17) (18).

A figura 6 representa os resultados da microflotação da enstatita ativa com  $Fe^{++}$ , sob as mesmas condições em que foram realizados testes com o hiperstênio. Observa-se um pico de flotação bastante discreto em pH 10, pico este, no entanto, exaustivamente confirmado.

A comparação dessa figura com a figura 3 mostra uma flutuabilidade mais acentuada para o hiperstênio e numa faixa de pH mais ampla, levando-se a crer que há um efeito conjunto dos cátions  $Fe^{++}$  adicionado no sistema e presentes na rede cristalina do mineral. Possivelmente, o efeito lixiviador do ânion  $Cl^-$  expõe  $Fe^{++}$  na interface do hiperstênio, razão da menor flutuabilidade da enstatita.

Esse efeito do  $Fe^{++}$  como ativador do hiperstênio, conduzindo à sua flotação parcial na faixa básica de pH, explica muito bem porque a flotação industrial desse minério sulfetado de cobre só se processa de forma seletiva com utilização de agente depressor com mecanismo de ação específica sobre o ferro.

### III - CONCLUSÕES

- Pela análise dos estudos de potencial zeta e de microflotação, em comparação com diagrama de equilíbrio de espécies e diagrama Eh x pH, conclui-se ser o  $Fe^{++}$  o responsável pela ativação inadvertida do hiperstênio e sua posterior flotação com o coletor IPXNa, observada na região de predominância em equilíbrio desse cátion e/ou de seu primeiro hidrox-complexo.



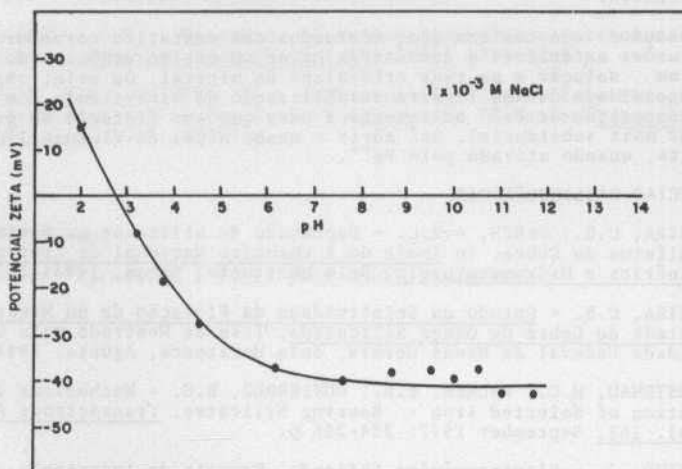


Fig. 5 - Curva de Potencial Zeta x pH para Enstatita pura.

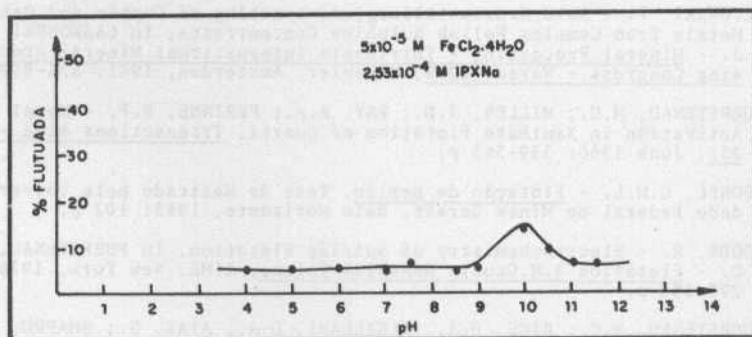


Fig. 6 - Curva de flutuabilidade da Enstatita ativada com FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O na presença de IPXNa x pH.

- Observou-se que o  $Mg^{++}$ , apesar de causar grande mudança na carga de superfície do hiperstênio, não provoca sua flotação com  $IPXNa$ , uma vez que não ocorre a formação de entidades de superfície magnésio-coletor, uma das condições fundamentais para a flotação de silicatos com coletores aniônicos.

- Os estudos de confirmação, efetuados com enstatita corroboram as conclusões anteriores e demonstram haver um efeito conjunto dos cátions  $Fe^{++}$  em solução e na rede cristalina do mineral. Ou seja: observa-se a necessidade de uma ligeira solubilização do hiperstênio com consequente exposição de  $Fe^{++}$  na interface para que sua flotação se processe de forma mais substancial. Daí advir o menor nível de flutuabilidade da enstatita, quando ativada pelo  $Fe^{++}$ .

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) PEREIRA, C.E.; PERES, A.E.C. - Depressão de Silicatos na Flotação de Sulfetos de Cobre. In Anais do X Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Belo Horizonte, Março, 1984: 337-346p.
- 2) PEREIRA, C.E. - Estudo da Seletividade da Flotação de um Minério Sulfetado de Cobre de Ganga Silicatada, Tese de Mestrado pela Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Agosto, 1984: 141p.
- 3) FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R.; GUTIERREZ, B.G. - Mechanisms of Flotation of Selected Iron - Bearing Silicates, Transactions AIME - vol. 262, September 1977: 234-236 p.
- 4) GUITTON, J. - Electroquímica Aplicada, Escuela de Ingeniería de la Universidad de Concepcion, Concepcion, 1980: 125 p.
- 5) FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R. - Anionic Flotation of Oxides and Silicates, in FUERSTENAU, M.C. - Flotation A.M.Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, 1976: 147-196 p.
- 6) SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. - Water Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1980: 463 p.
- 7) GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. - Solutions, Minerals and Equilibria, Freeman Copper & Company, San Francisco, 1965: 450 p.
- 8) LETOWSKI, F. - Acid Hydrometallurgical Leaching of Copper and Other Metals from Complex Polish Sulphide Concentrates, In LASKOWSKI, J. - Mineral Processing - Thirteenth International Mineral Processing Congress - Warsaw 1979, Elsevier, Amsterdam, 1981: 825-850 p.
- 9) FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; PAY, R.E.; PERINNE, B.F. - Metal Iron Activation in Xanthate Flotation of Quartz, Transactions AIME - v. 235, June 1966: 359-363 p.
- 10) LEONEL, C.M.L. - Flotação de Berilo, Tese de Mestrado pela Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1983: 102 p.
- 11) WOODS, R. - Electrochemistry of Sulfide Flotation, In FUERSTENAU, M.C. - Flotation A.M.Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, 1976: 298-333 p.
- 12) FUERSTENAU, M.C.; RICE, D.A.; ELGILLANI, D.A.; ATAK, S.; BHAPPU, R. B. - The Role of Iron in the Flotation of Some Silicates, Transactions AIME - vol. 238, June 1967: 321-328 p.
- 13) DANA, J.D.; HURLBUT, C.S.Jr. - Manual de Mineralogia, Editorial Reverté S.A., Barcelona, 1960: 598 p.
- 14) GUIMARAES, D. - Fundamentos de Petrologia e as Rochas Ígneas do Brasil, DNPM, Boletim 197, Rio de Janeiro, 1960: 598 p.

- 15) KERR, P.F. - Optical Mineralogy - 4th Ed., McGraw Hill Book Company, New York, 1977: 492 p.
- 16) MANSER, R.M. - Handbook of Silicate Flotation, Warren Spring Laboratory, Stevenage, England, 1975: 205 p.
- 17) MARSHALL, C.E. - Reactions of Feldspars and Micas with Aqueous Solutions, Economic Geology, Vol.57, 1962: 1219-1227 p.
- 18) SMITH, R.W.; TRIVEDI, N. - Variation of Point of Zero Charge of Oxide Minerals as a Function of Aging Time in Water, Transactions AIME Vol.255, 1974: 69-74 p.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP pelo apoio financeiro.