

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA DOLOMITA NA PRESENÇA DE DEPRESSORES

C. B. Zorzal¹, F. P. V. F. Abreu¹, C. A. Pereira¹, A. E. C. Peres²

¹ Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto
Campus Universitário, Bauxita, Ouro Preto, MG, 35400-000. e-mail: carolinezorzal@gmail.com,
pereira@demin.ufop.br

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais
Rua Espírito Santo, 35, Centro, Belo Horizonte, MG, 30160-030. e-mail: aecperes@demet.ufmg.br

RESUMO

Esta pesquisa visou aumentar a seletividade da flotação do minério willemítico por meio da introdução de depressores da ganga dolomítica. Foram realizadas medidas de potencial zeta com uma amostra de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) proveniente da mina de Vazante no equipamento Zeta Sizer Nano Series-Malven, o qual utiliza a técnica de medição por meio da mobilidade eletroforética. Foram realizadas medições com mineral puro e na presença dos reagentes: sulfeto de sódio, silicato de sódio, silicato de sódio e poliacrilato, tanino, amido e carboximetilcelulose (CMC). Na presença dos reagentes silicato, silicato e poliacrilato, CMC e tanino houve inversão de cargas para a faixa de pH medida (4 – 12). Por meio da introdução de reagentes depressores dos minerais portadores de Ca e Mg buscou-se, além de incrementar a recuperação e os teores de zinco, também, diminuir os custos no tratamento de minérios e na metalurgia.

PALAVRAS-CHAVE: dolomita; potencial zeta; depressores.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No exato instante em que uma partícula entra em contato com a água, antes de haver qualquer interação superficial, ela apresenta um potencial zeta relativo à sua composição superficial natural. Ao ter contato com a polpa, ela adsorve um conjunto de moléculas ou íons. A partir de então, a superfície começa a se comportar de acordo com as características não só da partícula, mas do sistema formado pela partícula e o material adsorvido, originando, então, um novo potencial zeta. Logo, conclui-se que o potencial zeta é função não só da carga superficial da partícula, mas também da carga superficial de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza da composição do meio que a circunda.

O potencial zeta de partículas em suspensão, pelo fato de determinar suas características eletrostáticas, pode ser o principal responsável pelo fato de um material em polpa se manter em estado de dispersão ou agregação. Interfere, ainda, no mecanismo de adsorção de reagentes. A determinação do potencial zeta em diferentes valores de pH permite a obtenção de curvas de potencial zeta e, conseqüentemente, a determinação do ponto isoelétrico (PIE: logaritmo negativo da atividade da espécie determinante do potencial correspondente ao potencial zeta nulo, na presença de eletrólito indiferente) e avaliação das partículas em estudo.

Na flotação de minerais oxidados, na maioria dos casos, os fenômenos de adsorção dos íons coletores na interface mineral-água, são controlados pela dupla camada elétrica. Na adsorção física, os íons adsorvem na camada externa, não havendo a formação de compostos na superfície. A quantidade de íons adsorvidos depende da carga elétrica superficial (Silva, 2006).

A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), mineral de carbonato de cálcio e magnésio, é o principal mineral de ganga do minério willemítico. É composta por 30,4% CaO, 21,7% MgO, 47,7% CO_2 . A estrutura cristalina dos carbonatos é constituída por um cátion, iônicamente ligado a um radical iônico (CO_3^{-2}), o qual possui suas espécies iônicas fortemente unidas entre si por forças covalentes e eletrostáticas. Uma das características dos carbonatos é a sua solubilidade relativamente alta em comparação com a maioria dos óxidos e silicatos minerais. A solubilidade dos minerais torna-se importante na flotação, pelo fato de afetar a composição química da água, e a carga da interface água-mineral.

Liu e Liu (2004) realizaram testes de medições de potencial zeta com amostras de calcita, pirita, calcopirita e dolomita abaixo de $38\mu\text{m}$ e na presença de solução eletrolítica de KNO_3 . Abaixo de aproximadamente pH 12 a dolomita foi positivamente carregada. Depois do condicionamento com a mistura de ácido cítrico e ácido tioglicólico, sua superfície tornou-se fortemente carregada negativamente. Depois do condicionamento com oleato de sódio, a dolomita ficou carregada negativamente abaixo de pH 10,5 e acima de 12. Aparentemente, a adsorção de oleato de sódio na superfície da dolomita não foi tão forte quanto na calcita, a qual mostrou adsorção máxima entre pH 10 e 11. Finalmente, quando a dolomita foi tratada com a mistura dos depressores seguida por oleato de sódio, tornou-se mais negativamente carregada do que quando qualquer um dos reagente foi usado sozinho.

Barros et al. (2008) fizeram testes com amostras provenientes do depósito magmático de fosfato de Salitre, localizado na região central do Brasil. O potencial zeta dos carbonatos presentes na amostra, dolomita e calcita, também mostraram-se positivos para pH entre 8,5 e 10,5.

O processo de concentração de minério willemítico desenvolvido na unidade da Votorantim Metais em Vazante não emprega depressores. 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. Zorzal et al. (2009), em testes de flotação em bancada com

este minério concluiu que as maiores reduções de teores de óxidos de cálcio e de magnésio no concentrado, mostradas na Tabela I, foram alcançadas pelos depressores CMC, amido, silicato associado a poliacrilato e tanino. Além disso, CMC e o amido apresentaram os maiores teores de Zn no concentrado e se mostraram os mais seletivos.

Tabela I: A recuperação de Mg (%) nos testes sem depressores (SD), sem depressores com barrilha (SDB) e com depressores (Zorzal et al, 2009).

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

Esta pesquisa, a qual dá seqüência aos estudos desenvolvidos por Zorzal et al. (2009), visou melhorar a recuperação da willemita neste processo, através da aplicação de novos sistemas de reagentes e otimização do processo de flotação. Foram realizadas medições de potencial zeta, buscando compreender melhor o comportamento da dolomita (material de ganga) em meio aquoso e, desta forma por meio da introdução de reagentes depressores dos minerais portadores de Ca e Mg busca-se, além de incrementar a recuperação e os teores de zinco, também, diminuir os custos no tratamento de minérios e na metalurgia.

2. METODOLOGIA

Os trabalhos de laboratório foram realizados nas instalações do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. A amostra de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) utilizada, proveniente da mina de Vazante, possuía grau de pureza de 96,03%. Este material foi britado em britador de mandíbulas e pulverizado em pulverizador de tungstênio até que a granulometria do material estivesse 90% abaixo de 20 μm .

As medições de potencial zeta foram feitas no equipamento Zeta Sizer Nano Series-Malven com o auxílio de um medidor de pH Digimed modelo DM-22 e de agitadores de polpa. A técnica empregada no equipamento usado para encontrar o potencial zeta é a de mobilidade eletroforética.

Para determinação do potencial de amostras de dolomita em função do pH foi seguida a metodologia a seguir apresentada:

- Preparar 200 mL de suspensão 0,1% do mineral em questão, usando água deionizada;
- Retirar uma alíquota de 20 mL mantendo a solução sob agitação;
- Adicionar 0,001M de KCl (solução eletrolítica) e condicionar por 1 min;
- Modular o pH com soluções de NaOH e HCl previamente preparadas com água destilada;
- Com o auxílio de uma seringa retirar a suspensão e encher a cubeta para a análise do zetâmetro;
- Inserir a cubeta no zetâmetro e iniciar a análise.

A influência dos reagentes sulfeto de sódio, silicato de sódio, silicato de sódio+poliacrilato, tanino, amido e carboximetilcelulose também foram estudadas. O procedimento foi de acordo com os seguintes passos:

- Preparar 200 mL de suspensão 0,1% do mineral em questão, usando água deionizada;
- Retirar uma alíquota de 20 mL mantendo a solução sob agitação.
- Adicionar a solução do reagente (cada um segundo a concentração pré-determinada) a ser estudado e condicionar por dois minutos;
- Adicionar 0,001 M de KCl (solução eletrolítica) e condicionar por 1 min;
- Modular o pH com soluções de NaOH e HCl previamente preparadas com água destilada;
- Com o auxílio de uma seringa retirar a suspensão e encher a cubeta para a análise do zetâmetro;
- Inserir a cubeta no zetâmetro e iniciar a análise.

O valor do potencial zeta representa a média de 3 valores medidos pelo aparelho, o qual calcula a mobilidade eletroforética, e converte esta para potencial zeta mediante a equação de Smoluchowski. Logo após, com os resultados, foram construídas curvas de potencial zeta em função do pH.

3. RESULTADOS

Para uma maior seletividade na separação por flotação de minerais valiosos, é importante identificar os mecanismos principais de geração de carga na interface mineral-solução aquosa. A determinação do potencial zeta das partículas minerais leva a uma melhor compreensão, em muitos dos seus aspectos fundamentais, dos mecanismos de adsorção de surfatantes na superfície dos minerais. Sendo assim, para um melhor entendimento do comportamento das partículas de dolomita em meio aquoso, foram realizadas medições do potencial zeta na presença do agente modificador sulfeto de sódio e dos depressores com melhores resultados nos testes de flotação em bancada realizados por Zorzal et al. (2009): silicato de sódio, silicato e poliacrilato, tanino, amido e carboximetilcelulose, a fim de avaliar o efeito desses reagentes sobre o potencial zeta do mineral de ganga em questão.

A Figura 1 mostra a curva de potencial zeta em função do pH da dolomita pura. A curva é positivamente carregada entre os pH's 4 e 13. O PIE da dolomita foi definido em pH=13. Considerando que em seus testes foi usado 0,01M de KNO_3 como solução eletrolítica, Liu e Liu (2004) encontraram valores próximos na faixa de pH analisada. Determinaram o PIE em pH 12,5 e observaram que a dolomita foi positivamente carregada abaixo deste valor.

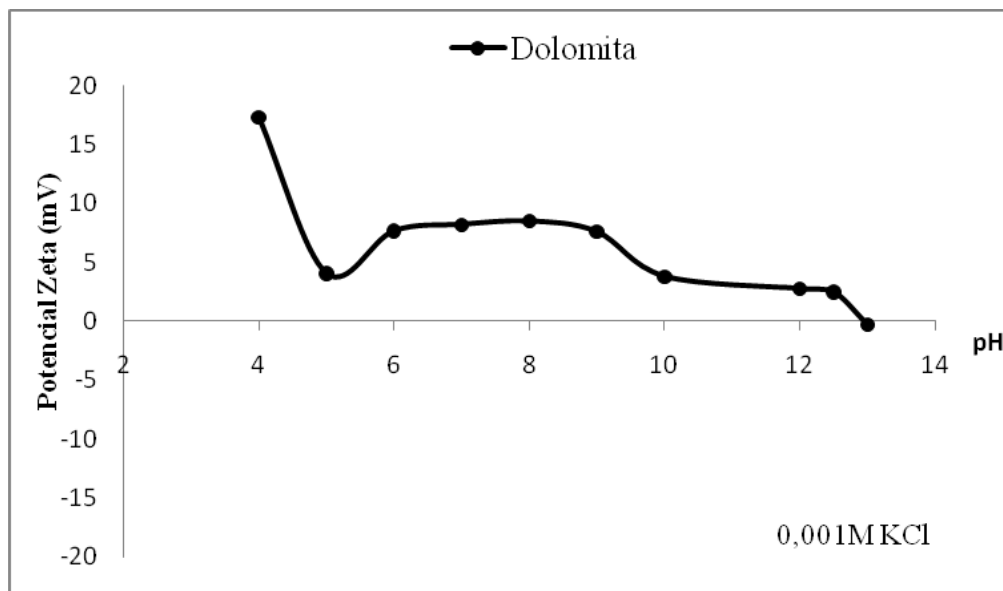


Figura 1: Potencial zeta da dolomita em função do pH.

A Figura 2 compara as curvas de potencial zeta da dolomita e da dolomita após adição de sulfeto de sódio. Esta última apresentou inversão de cargas exceto entre pH=7,2 e 8,4, que caracterizam pontos isoeletrônicos. Nas outras faixas de pH a superfície da dolomita, após o condicionamento com sulfeto de sódio, fica negativamente carregada.

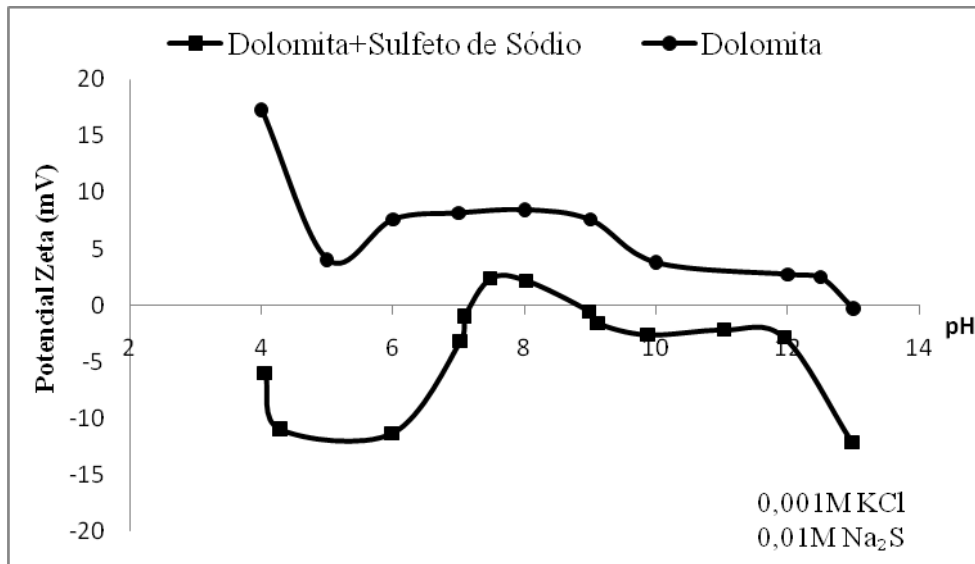


Figura 2: Potencial zeta da dolomita em comparação ao potencial medido após o condicionamento com sulfeto de sódio em função do pH.

Após o condicionamento com amido, ficou definido um PIE no pH=9 (Figura 3), sendo que abaixo deste valor a partícula está positivamente carregada. Nestes valores de pH, então, o amido não causou alterações significativas na superfície dolomítica, uma vez que não houve a inversão de cargas. Sabe-se que os amidos são capazes de hidrofilar as superfícies dos minerais sobre os quais se adsorvem, agindo, portanto, como depressores. Justamente na faixa de pH de flotação da willemita (entre 9 e 12) percebe-se uma adsorção de amido na superfície dolomítica, uma vez que há a inversão de cargas. Assim, a forte depressão de minerais de Ca e Mg nos testes de flotação com o minério willemítico (Tabela I) é justificada.

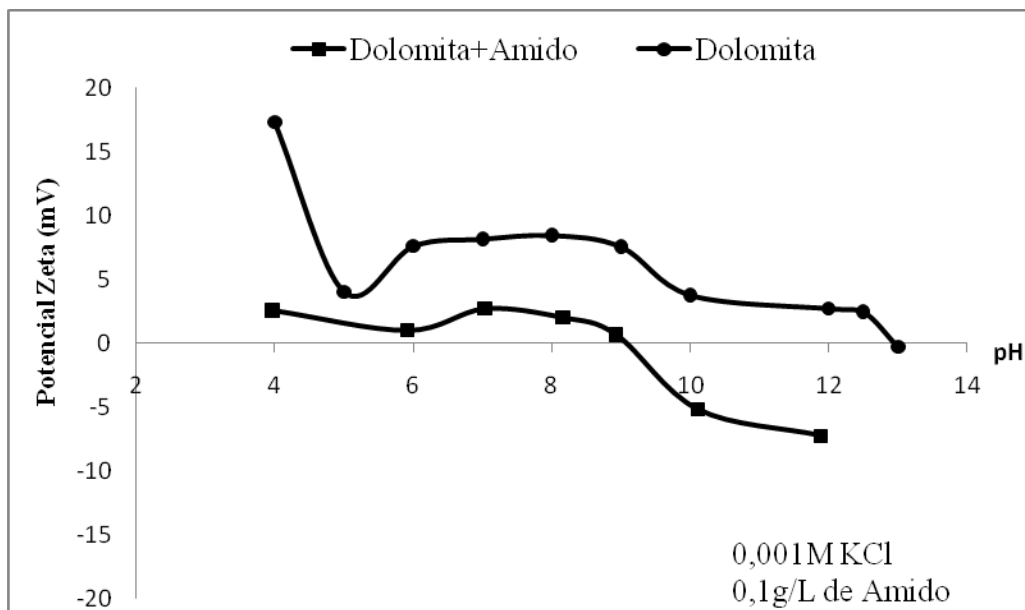


Figura 3: Potencial zeta da dolomita em comparação ao potencial medido após o condicionamento com amido em função do pH.

Foram realizadas ainda, medidas com a dolomita na presença de silicato de sódio e de silicato de sódio e poliacrilato (Figura 4). Nos resultados dos ensaios de flotação realizados por Zorzal et al. (2009), a utilização do poliacrilato apresentou um ganho de depressão da dolomita. Pela Figura 5 pode-se ver que o poliacrilato em associação com o silicato, torna a superfície da dolomita mais negativa do que quando se utiliza silicato apenas, evidenciando, assim, uma maior dispersão das partículas na faixa de flotação da willemita.

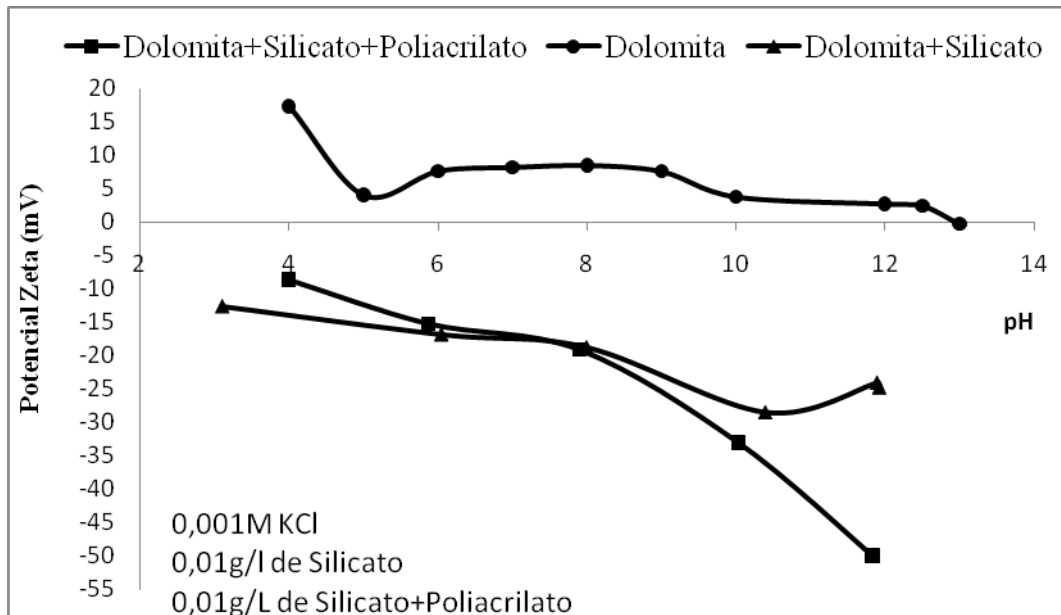


Figura 4: Potencial zeta da dolomita em comparação aos potenciais medidos após o condicionamento com silicato de sódio e silicato+poliacrilato em função do pH.

Na Figura 5 podem ser observadas as curvas de dolomita na presença dos depressores CMC e tanino. Estas, assim como as curvas na presença de silicato e silicato+poliacrilato (Figura 5), apresentam a total inversão de cargas em relação à curva de potencial zeta da dolomita pura.

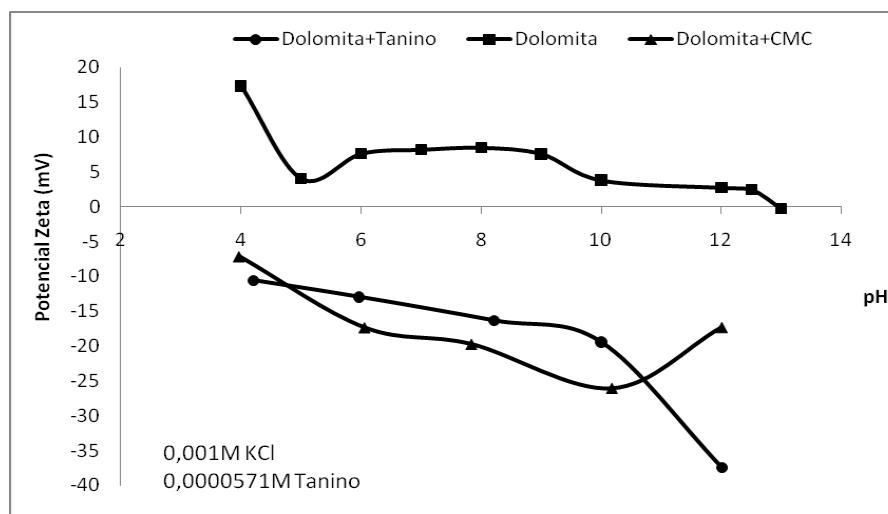


Figura 5: Potencial zeta da dolomita em comparação aos potenciais medidos após o condicionamento com CMC e com tanino em função do pH.

4. CONCLUSÕES

A partir das medições de potencial zeta, conclui-se que, entre os reagentes utilizados, na presença de silicato, silicato+poliacrilato, CMC e tanino, a diferença de potencial observada na dolomita foi mais significativa, havendo inversão de cargas para toda faixa de pH avaliada. Tais resultados justificam a baixa recuperação de dolomita observada nos testes de flotação com utilização de tanino, silicato+poliacrilato e, principalmente, CMC. A utilização de poliacrilato apresentou um ganho de depressão de dolomita, uma vez que, comparativamente com a curva de potencial zeta de silicato apenas, aumentou a dispersão das partículas. A forte depressão de minerais de Ca e Mg nos testes de flotação com amido como depressor, são justificados pela adsorção deste reagente na superfície dolomítica, deprimindo estas partículas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, L. A. F.; FERREIRA, E. E.; PERES, A. E. C. Floatability of apatite sand gangue minerals of an igneous phosphate ore. *Minerals Engineering*, 21, p. 994 – 999, 2008.

FERREIRA, M. R. Circuito alternativo para a flotação de minério willemítico, Dissertação de Mestrado, UFMG, 2008.

LIU, Y.; LIU, Q. Flotation separation of carbonate from sulfide minerals, II: mechanisms of flotation depression of sulfide minerals by thioglycolic acid and citric acid. *Minerals Engineering*, 17, p. 865 – 878, 2004.

SALUM, M. J. G.; ARAÚJO, 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.

ZORZAL, C.B., COELHO, L. C. PERES, A. E. C., PEREIRA, C. A., depressão de minerais portadores de magnésio presentes em minério oxidado de zinco In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e metalurgia Extrativa, 2009, Gramado, v.1. p.273 -278, 2009.