

UM ESTUDO DA HIDROFOBICIDADE DA GALENA ATRAVÉS DO CONTROLE DO POTENCIAL DE OXIRREDUÇÃO.

Sampaio, J. A¹.; Dutra, A. J. B².

¹CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Rua Quatro Quadra D
Cidade Universitária, Ilha do Fundão
CEP 21941-590 Rio de Janeiro - RJ

²COPPE/UFRJ
Caixa Postal 68505
CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ

ABSTRACT

Contact angle measurements with polarized galena samples and microflotation tests on electrochemically conditioned galena particles were carried out in a KCl 0,1 M and $3,37 \times 10^{-4}$ M potassium ethyl xanthate solution. Results have shown that the formation of hydrophilic species on the galena surface depends on the electrode potential. XPS analysis confirmed the hypothesis of desorption of ethyl xanthate from galena surface for potentials between -300 and -50 mV, indicating that galena can be depressed in this potential range. Microflotation tests on sphalerite particles indicated the possibility of selective flotation for both minerals.

Key words: galena, sphalerite, flotability, contact angle, polarization.

RESUMO

Foram realizadas medidas de ângulo de contato de amostras de galena polarizadas e testes de microflotação com galena condicionadas eletroquimicamente, numa solução 0,1 M de KCl e $3,37 \times 10^{-4}$ M de etilxantato de potássio. Com base nos resultados obtidos avaliou-se o efeito do potencial de eletrodo na formação de espécies hidrofílicas sobre a superfície da galena na faixa de potencial compreendida entre -300 e +50 mV, indicando que a galena pode ser deprimida nessa faixa de potencial. Testes de microflotação de esfalerita indicaram a possibilidade de flotação seletiva dos dois minerais.

Palavras chave: galena, esfalerita, flotabilidade, ângulo de contato, polarização.

Introdução

Estudos eletroquímicos aplicados à flotação têm sido realizados com diversos minerais sulfetados, como a galena, pirita, calcopirita, pentlandita, etc. [1-6], que devido às suas propriedades semi-condutoras, permitem a ocorrência de reações eletroquímicas em sua superfície. Uma exceção seria a esfalerita, que devido à sua elevada resistividade, se comporta como um isolante elétrico, com uma lacuna de energia de 3,7 eV [7], não sendo portanto suscetível de respostas a potências usualmente empregados nos processos de flotação.

Na flotação de minerais sulfetados é conhecida a existência das interações entre os mesmos e os componentes da polpa: água, coletor, reagentes modificadores, etc. Em tais interações, estão presentes mecanismos eletroquímicos envolvendo a oxidação anódica do coletor na superfície do mineral e a redução catódica do oxigênio [8]. A flotação de minerais sulfetados depende da adsorção química e/ou da formação de enxofre elementar na superfície do mineral; conseqüentemente, o potencial de oxirredução tem uma participação significativa no processo. Cada mineral possui o seu próprio potencial de equilíbrio; conseqüentemente, quando se provoca uma alteração adequada do mesmo, tem-se uma forma de controle do processo.

A flotação de minerais sulfetados, a partir de minérios complexos, tem sido objeto de intenso estudo no tocante à seletividade [8]. No caso específico dos minerais de cobre, chumbo e zinco a seletividade sempre compromete os concentrados finais para cada mineral individualmente. Assim, são obtidos concentrados de cobre contaminados com chumbo e zinco, ocorrendo a situação análoga com os concentrados de chumbo e zinco. O uso já consagrado de depressores e ativadores, como por exemplo cianeto e sulfato de zinco, não tem apresentado progresso substancial na flotação seletiva de tais minerais, principalmente quando se trata de minérios complexos.

O controle das variáveis eletroquímicas, especificamente o potencial de oxirredução, tem encontrado aplicação prática no processamento, por flotação, de minérios sulfetados [9]. A faixa de potencial onde ocorrem as reações de eletrodo responsáveis pela hidrofobicidade da superfície mineral constitui a chave de controle do processo no âmbito da eletroquímica. Uma metodologia de estudo para tais potenciais e as reações a eles associadas consiste no uso da voltametria cíclica, que permite identificar os potenciais onde ocorrem as reações de eletrodo [10]. Adicionalmente são levadas a efeito análises químicas de superfície para identificar as espécies que são produtos das reações de eletrodo. Entre outras, podem ser utilizadas as análises químicas através de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, conhecida como XPS (*X-ray*

photoelectron spectroscopy) [11] e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, conhecida como FTIR (*Fourier transform infrared*) [12].

O objetivo do presente trabalho foi estudar a flotabilidade da galena através da utilização de técnicas eletroquímicas, juntamente com estudos de hidrofobicidade. Assim foram conduzidos testes com galena natural, que envolveram: caracterização da amostra do mineral, medidas do ângulo de contato de amostras polarizadas e ensaios de microflotação, além de análises por XPS. Foram também realizados ensaios de microflotação, em diferentes valores de pH, com esfalerita natural, para avaliar a possibilidade de flotar seletivamente os dois minerais.

Procedimento Experimental

O presente trabalho apresentou quatro etapas experimentais distintas: caracterização das amostras de galena e esfalerita por análises químicas e difração de raios X, determinação do ângulo de contato para um eletrodo de galena polarizado, ensaios de microflotação, em tubo Hallimond, com esfalerita e galena modificada eletroquimicamente e, finalmente, análises químicas por XPS da superfície da galena condicionada em diferentes potenciais.

Para determinar o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos produtos de reação na superfície da galena, foram realizadas medidas de ângulo de contato de galena polarizada a diversos potenciais, selecionados com base nos voltamogramas obtidos anteriormente [10]. O eletrodo de trabalho foi uma partícula de galena embutida em resina num tubo de Teflon, como mostra a Figura 1. O contra-eletrodo foi uma espiral de platina e o de referência foi o de calomelano saturado. O eletrólito foi uma solução 0,1 M de cloreto de potássio e $3,37 \times 10^{-4}$ M de etilxantato de potássio (EXK). Os valores do pH foram ajustados com soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de potássio. Essas medidas foram obtidas com auxílio de um goniômetro modelo 100-00, em conjunto com uma célula eletroquímica ligada a um potenciostato, como mostra a Figura 2.

Nos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, utilizou-se amostras de galena, com granulometria na faixa de 208 a 124 μm , previamente condicionadas numa célula eletroquímica cujo eletrodo de trabalho era um leito particulado de galena sustentado por uma cesta de platina, como mostra a Figura 3A [13]. Essas partículas foram condicionadas, durante quinze minutos, a diversos potenciais de eletrodo, selecionados com base na etapa anterior. Os ensaios de microflotação da esfalerita foram

realizados nas mesmas condições que os da galena, exceto pelo condicionamento eletroquímico prévio.



Figura 1 - Representação esquemática do eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos de laboratório.

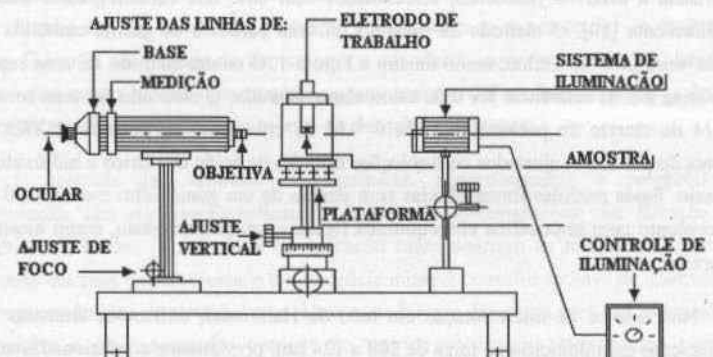
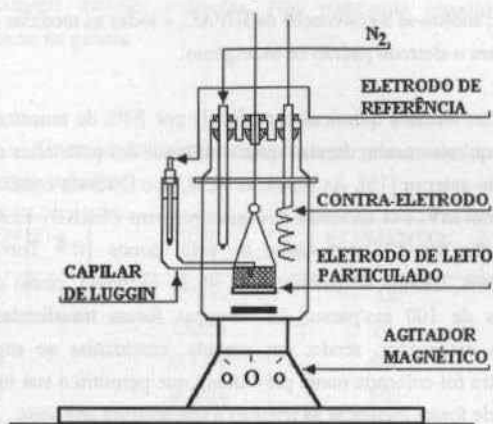
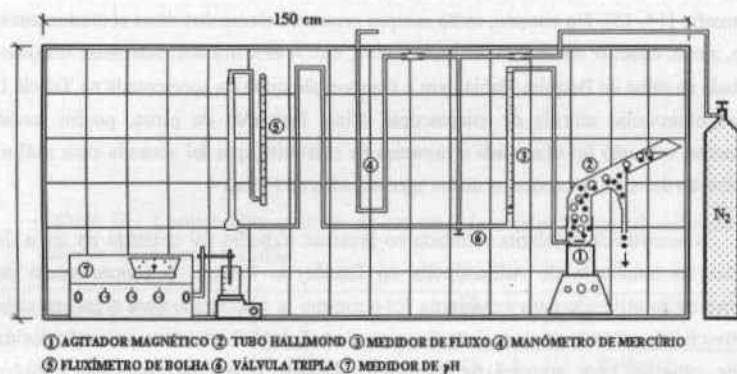


Figura 2. Esquema representativo do goniômetro utilizado nas medidas do ângulo de contato, θ .



(A)



(B)

Figura 3 - Esquema dos equipamentos utilizados nos ensaios de microflotação. Em (A) está o diagrama representativo da célula eletrolítica e em (B) está o circuito de flotação indicando o tubo de Hallimond e acessórios.

Neste trabalho, adotou-se a convenção da IUPAC, e todas as medidas de potencial foram convertidas para o eletrodo padrão de hidrogênio.

Foram realizadas análises químicas superficiais por XPS de amostras de galena condicionadas eletroquimicamente, durante quinze minutos em potenciais selecionados com base em trabalho anterior [10]. As amostras A, B, C e D foram condicionadas em -40, +760, -450 e -960 mV. Foi utilizado um espectrômetro PERKIN ELMER MOD. 1257, usando radiação Mg K α , em vácuo de pelo menos 10⁻⁸ Torr, analisador hemisférico de elétrons, energia de passagem de 46,86 eV/passos, passo de 0,1 eV e tempo de contagem de 100 ms/passos. As amostras foram transferidas da célula eletrolítica para um dessecador, sendo, em seguida, conduzidas ao espectrômetro. Inicialmente a amostra foi colocada numa pré-câmara que permitiu a sua introdução na câmara de vácuo, onde foram efetuadas as análises à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A galena teoricamente apresenta uma composição com 86,6% de chumbo e 13,4% de enxofre [14, 15]. No entanto, estão sempre presentes elementos ditos contaminantes: prata, zinco, cádmio, antimônio, bismuto, cobre, etc. A amostra utilizada neste trabalho, coletada na mina de Boqueira-Bahia, tem a composição química apresentada na Tabela I. Foram observadas através de microscópio ótico, inclusões de pirita, porém muito raramente, mas não foi observada a presença de esfalerita, que foi acusada com análise de difração de raios X, conforme dados apresentados na Figura 4.

A amostra de esfalerita estudada no presente trabalho foi coletada na mina de Painéis no município de Adrianópolis no Estado do Paraná. O procedimento de caracterização utilizado para a esfalerita foi o mesmo já empregado para a galena, cujo objetivo foi determinar a composição do mineral. A Tabela II apresenta os resultados da análise química para amostra de esfalerita utilizada neste trabalho. São também apresentados os valores correspondentes à composição teórica do mineral. Foram observadas com auxílio do microscópio ótico, inclusões ocasionais de pirita, porém, ao contrário dos resultados obtidos através de difração de raios X, não foi observada a presença de galena.

Os difratogramas obtidos nos ensaios com os dois minerais estão apresentados na Figura 4, cujo objetivo foi determinar os minerais inclusos na galena e esfalerita. Observa-se nitidamente a presença de galena na esfalerita e vice-versa. O pico característico da esfalerita no difratograma da galena denota uma cristalização

perfiado mineral incluso, esfalerita. Não representa quantidade substancial da esfalerita inclusa na galena.

Tabela I - Composição química da amostra de galena natural utilizada nos estudos do presente trabalho.

ELEMENTO	TEOR	ELEMENTO	TEOR
Pb	85,4%	As	115 ppm
S	13,6%	Bi	65 ppm
Zn	0,33%	Cu	18 ppm
Sb	0,28%	Mn	17 ppm
Cd	582 ppm	Cr	<10 ppm
Fe	450 ppm	Mo	<10 ppm
Ag	402 ppm	Co	<6 ppm

Tabela II - Composição química da amostra de esfalerita natural utilizada nos estudos do presente trabalho.

ELEMENTO E/OU COMPOSTO	AMOSTRA (%)	
	MINA DE PANELAS	TEÓRICA
Zn	55,1	67,0
S	31,7	33,0
Pb	7,6	<0,5
Cu	0,08	<0,5
Mn	0,02	<0,5
Cd	0,16	<0,5
Ag	0,01	<0,5
Fe	4,8	-
SiO ₂	0,5	1,5

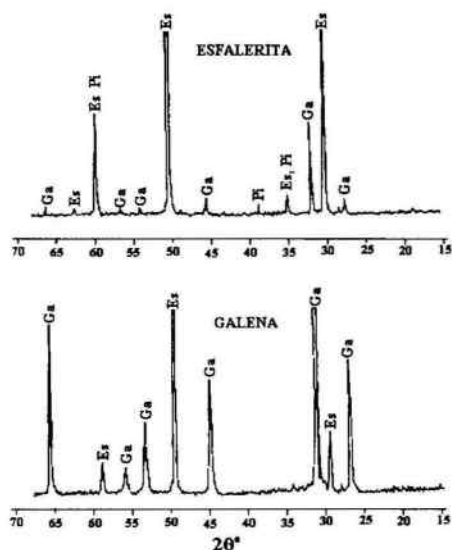


Figura 4 - Difratomogramas das amostras de galena e esfalerita utilizadas no presente trabalho, Ga-galena, Es-esfalerita e Pi-pirita.

Os resultados obtidos nos ensaios relativos às medidas do ângulo de contato, θ , de amostras de galena condicionadas eletroquimicamente em diversos potenciais estão apresentados nas Figuras 5 e 6. Os gráficos mostram os valores de θ em função do potencial de eletrodo (mV), variando em intervalos de 100 mV dentro da faixa de -1200 a +1200 mV e valores do pH iguais a 8,0; 9,0; 10,0 e 11,0. Pode ser observado que o comportamento hidrofílico/hidrofóbico da galena é fortemente dependente do potencial de eletrodo, nos valores de pH estudados (8, 9, 10, 11). Na faixa de potencial de -300 a 50 mV, a galena apresenta caráter hidrofóbico, comportamento esse que pode ser atribuído à dessorção do xantato da superfície da galena através da seguinte reação [10]:



De fato, esses resultados são corroborados pelos testes de microflotação, cujos resultados estão apresentados na Figura 7, onde é mostrada a flotabilidade da galena em função da variação do potencial, para pH 8,0 e 9,0. O estudo foi feito nas mesmas condições utilizadas para as medidas do ângulo de contato. Constatou-se portanto, uma baixa flotabilidade do mineral na faixa de potencial compreendida entre -250 e 50 mV,

que coincide com a região onde o ângulo de contato é nulo. Nas regiões de potenciais de -1200 a -500 mV e 500 a 1200 mV observam-se maiores variações do índice de flotabilidade, ou seja, de 20 até 90%.

Os resultados das análises por XPS, apresentados na Tabela III, basearam-se na razão C:Pb das amostras condicionadas eletroquimicamente. Pode ser observado que a amostra C é a que apresenta o menor teor de carbono, dentre as previamente tratadas. Sua razão C:Pb é inclusive bastante inferior a seis (valor teórico para etilxantato de chumbo). O mesmo já não acontece com as outras amostras, que indicam um excesso de carbono, e conseqüentemente de xantato, em sua superfície. Logo confirmam os resultados obtidos nos testes de ângulo de contato e de flotabilidade, reforçando também a hipótese formulada através da reação (1).

Os ensaios de microflotação com esfalerita natural foram conduzidos para valores de pH 8,0; 9,0; 10,0 e 11,0. Os resultados estão apresentados na Figura 8. Pode ser observado que a flotabilidade variou entre 70 e 90%, para toda a faixa de pH estudada.

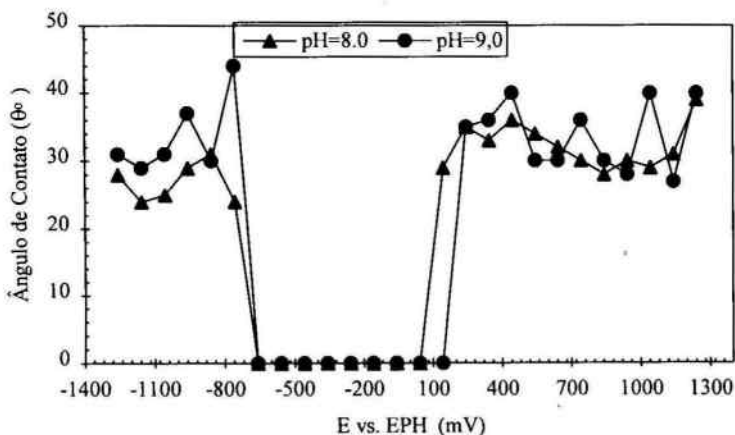


Figura 5 - Resultados das medidas do ângulo de contato, com galena natural, para valores do potencial variando dentro da faixa de -1200 a +1200 mV, para valores do pH 8,0 e 9,0.

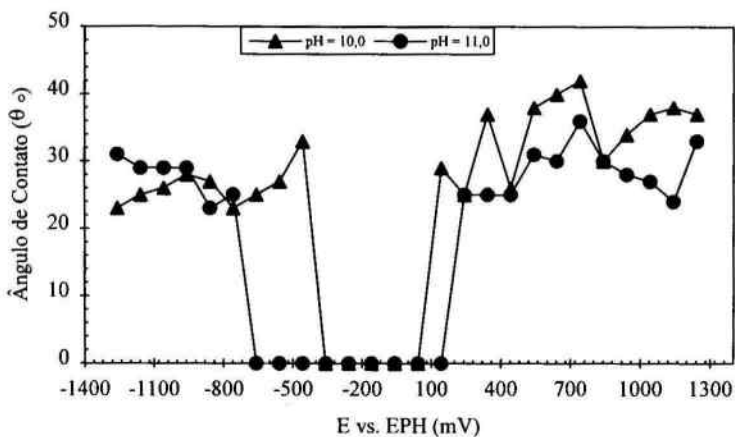


Figura 6 - Resultados das medidas do ângulo de contato, com galena natural, para valores do potencial variando dentro da faixa de -1200 a +1200 mV, para valores do pH 10,0 e 11,0.

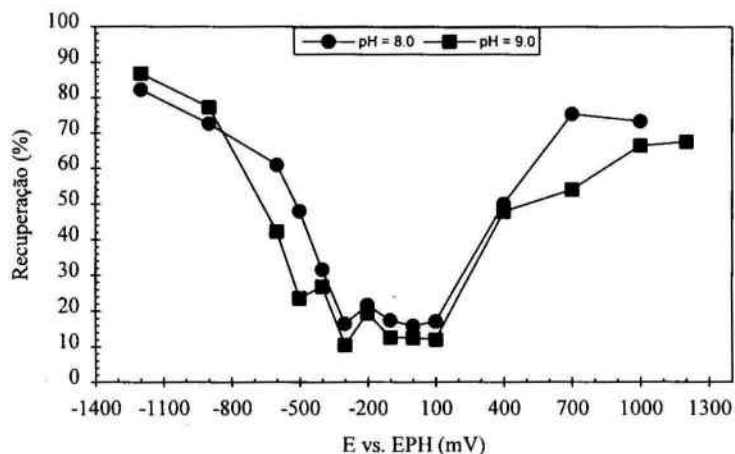


Figura 7 - Resultados obtidos nos ensaios de microflotação, com galena natural, para valores do potencial variando de -1200 a +1200 mV e valores de pH iguais a 8,0 e 9,0.

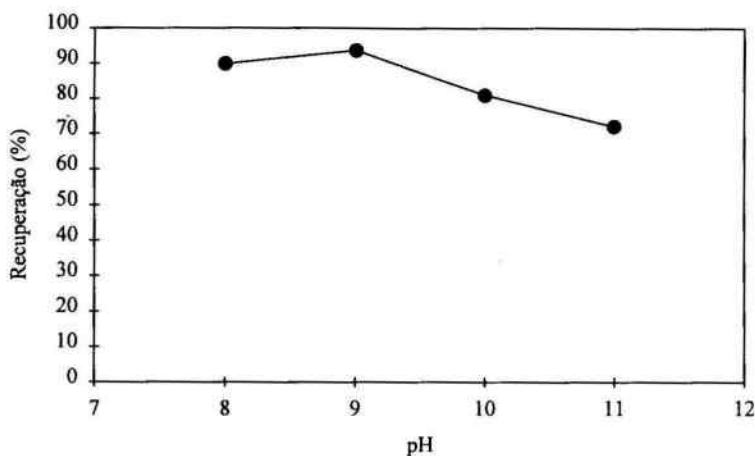


Figura 8 - Resultados obtidos nos ensaios de microflotação, com esferita natural, para valores do potencial variando de pH iguais a 8,0, 9,0, 10,0 e 11,0.

Tabela III - Dados comparativos das relações C:Pb obtidos por XPS, para as amostras de galena fresca e polarizada.

AMOSTRA	RELAÇÕES	
	Pb : S	Pb : C
Galena Fresca.	1,00 : 0,97	-
A	-	1,00 : 7,97
B	-	1,00 : 14,09
C	-	1,00 : 2,82
D	-	1,00 : 19,63
Pb(C ₂ H ₃ OCS ₂) ₂	-	1 : 6

A, B, C, e D correspondem respectivamente aos picos A, B, C e D.

Conclusões

Os testes de ângulo de contato e microflotação, das amostras tratadas eletroquimicamente, mostraram que a galena é deprimida numa faixa de potencial compreendida entre -300 e 50 mV.

A depressão da galena deve ter sido causada pela desorção do etilxantato da sua superfície, através da equação (1).

Nas demais faixas de potencial foram obtidas flotabilidades, para a galena, de até 90%.

A flotabilidade da esfalerita variou de 70 a 90%, na faixa de pH estudada.

Os resultados indicaram a possibilidade de flotar seletivamente os dois minerais.

Referências Bibliográficas

1. WOODS, R.; YOUNG, C. A.; YOON, R. H. Ethyl xanthate isotherm and Eh-pH diagrams for copper-water-xanthate and chalcocite-water-xanthate systems *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, v.30, p.17-33, 1990.
2. WOODS, R. *Chemisorption of thiols and its role in flotation*. In: CASTRO, S.; ALVAREZ, J. (Ed.). *Flotation: A volume in memory of Alexander Sutulov*. Concepcion, Chile: University of Concepcion. 1994. 2v. p.1-15.
3. WOODS, R. *Electrochemistry of sulphide flotation*. In: FUERSTENAU, M. C. (Ed.). *Flotation A. M. Gaudin memorial volume*. New York, 2v. 1976. v.1, p.298-333.
4. RICHARDSON, P. E.; YOON, R. H.; WOODS, R. et al. The photoelectrochemistry of galena. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, v.41, p.77-97, 1994.
5. RALSTON, J. *Eh and its consequences in sulphide mineral flotation*. *Minerals Engineering*, v.4, n.7-11, p.859-876, 1991.

6. RALSTON, J. The chemistry of galena flotation: principles & practice. *Minerals Engineering*, New York, v.7, n.5/6, p.715-735, May/June, 1994.
7. D. J. VAUGHAN, in *Hydrometallurgical Process Fundamentals* (Edited by R. G. Bautista) p.1, Plenum Press, New York (1982).
8. WOODS, R. *Mineral Flotation*. In: BOCKRIS, J. O'M; et al. (Ed). *Comprehensive treatise of electrochemistry*. London: 1981. 2v. p.571-595.
9. SUTTILL, K. P. Why are we content with ninety? *Engineering and Mining Journal*, Chicago, v.2, p.26-29, nov. 1990.
10. DUTRA, A. J. B.; SAMPAIO, J. A; ESPINOLA, A. Electrochemical depression of galena aning at selective flotation. (A ser publicado em breve).
11. FORNASIERO, D.; LI, F.; RALSTON, J.; SMART, C.; et al. Oxidation of galena surfaces. I. X-ray photoelectron spectroscopic and dissolution kinetics studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, Orlando, Fl 164, p.333-344 (1994).
12. MARABINI, A. M.; CONTINI, G.; COZZA, C. Surface spectroscopic techniques applied to the study of mineral processing. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, v.38, p.1-20, 1993.
13. GARDNER, J. R.; WOODS, R. The use of a particulate bed electrode for the electrochemical investigation of metal and sulphide flotation. *Australian Journal of Chemistry*, Melbourne, v.26, n.8, p.1635-1644, 1973.
14. DANA, J. D. *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1971. 2v.. v.1, p.268-270.
15. BETEKHTIN, A. *A course of mineralogy*. Moscow: Peace [s. d]. 642p. p.179-182.