

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas –
Mestrado Profissional

Carolina Carvalho Nunes

**CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS
SULFETADOS CHUMBO-ZINCO COM REAPROVEITAMENTO DO REJEITO
COMO PÓ DE CALCÁRIO AGRÍCOLA**

Belo Horizonte

2022

Carolina Carvalho Nunes

**CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS
SULFETADOS CHUMBO-ZINCO COM REAPROVEITAMENTO DO REJEITO
COMO PÓ DE CALCÁRIO AGRÍCOLA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Rodrigues da Silva.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Belo Horizonte

2022

N972c

Nunes, Carolina Carvalho.

Caracterização e comparação na flotação de minérios sulfetados chumbo-zinco com reaproveitamento do rejeito como pó de calcário agrícola [recurso eletrônico] / Carolina Carvalho Nunes. – 2022.
1 recurso online (157 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Gilberto Rodrigues da Silva.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Determinação mineralógica - Teses. 4. Flotação - Teses. 5. Minérios - Teses. 6. Chumbo - Metalurgia - Teses. 7. Zinco - Metalurgia - Teses. 8. Resíduos - Teses. I. Silva, Gilberto Rodrigues da. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UFMG

***CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS
SULFETADOS CHUMBO-ZINCO COM REAPROVEITAMENTO DO
REJEITO COMO PÓ DE CALCÁRIO AGRÍCOLA***

CAROLINA CARVALHO NUNES

Dissertação de mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em 23 de setembro de 2022.

Por:

Prof. GILBERTO RODRIGUES DA SILVA (UFMG)
Orientador

Prof. LUIZ CLAUDIO MONTEIRO MONTENEGRO (UFMG)

Prof. LUCIANO FERNANDES DE MAGALHÃES (UFMG)

*Aos meus pais e irmã pelo amor incondicional
e ao meu marido Alexandre pelo apoio e
compreensão. A vocês, minha eterna gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu colega e orientador Gilberto Rodrigues pela paciência, pela orientação objetiva, pela atenção e tempo dedicados.

Ao engenheiro Lucas Corrêa e Lopes pelas conversas, pelos ensinamentos, pela amizade e apoio. Ao engenheiro Pablo Pina pela confiança. Ao Breno Valente, à Ariane Bertolin e à Laura Pereira pelo apoio e disponibilidade. Aos meus colegas Nilo Ordonez e Cesar Mathias pelo apoio no desenvolvimento dos testes.

Ao professor Luiz Claudio Montenegro pelas dicas e pela atenção de sempre, ao professor Luciano Magalhães pelas sugestões que ajudaram nesse trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

RESUMO

Estudos de pesquisa mineral desenvolvidos por uma empresa de mineração na formação Morro do Calcário, identificaram um novo corpo mineral com ocorrências de sulfetos de zinco e chumbo. A mineradora possui uma unidade de beneficiamento mineral que faz a concentração dos minerais galena e esfalerita e produz três tipos de produtos: os concentrados de chumbo e de zinco e o rejeito da flotação que é comercializado como pó de calcário agrícola. A fim de avaliar a viabilidade no processamento do novo minério na Usina existente e dar continuidade à classificação da Usina como Rejeito Zero foram realizados estudos de caracterização de amostras do minério, ensaios de flotação em bancada e em escala mini piloto. Os ensaios de flotação foram realizados utilizando-se os parâmetros de processos padrão da Usina existente, onde destaca-se o uso de xantato como coletor de sulfetos. Adicionalmente foram realizados ensaios usando novos reagentes para otimização de resultados, sendo que esses ensaios foram empregados os coletores do tipo ditiofosfinato para a flotação de chumbo e ditiofosfato para a flotação de zinco, além de depressores. Os estudos de caracterização mineralógica confirmaram que a matriz mineralógica dos dois minérios é semelhante, com predominância de dolomitas e pirita, como minerais de ganga e com a presença de esfalerita e galena como minerais de interesse. A principal diferença encontrada está nas proporções minerais, destacando-se a maior presença de pirita no depósito do novo corpo mineral. Os ensaios de flotação em escala bancada e mini piloto demonstraram que o sistema padrão de flotação da Usina existente não é o sistema ideal para o processamento do novo minério. Os ensaios em escala mini piloto no padrão de processos existente (PAX como coletor de sulfetos, cal, sulfato de cobre e espumante a base de hexanol e octanol) corroboram com os testes de flotação em bancada, apresentando teor de concentrado de chumbo de 16,50% e recuperação metalúrgica de 59,53%, sendo o limite mínimo esperado de teor de 55%. Na flotação de zinco foi obtido teor de concentrado de zinco de 50,73% com recuperação metalúrgica de 91,59% e teor de ferro de 5,71%. O limite esperado de ferro no concentrado de zinco é de 3,00% e o teor mínimo esperado de zinco de 37,50%. Utilizando-se o esquema de flotação otimizado determinado pelos testes abertos em bancada (na flotação de chumbo: ditiofosfinato, sulfato de zinco, goma guar, DETA e na flotação de zinco: ditiofosfato, sulfato de cobre, DETA e espumante a base de metil isobutil carbinol) foi possível obter concentrado de zinco de alta qualidade, tanto em teor e recuperação como em baixa contaminação de ferro. Foi obtido no concentrado de zinco em mini piloto teor de zinco de 51,94%, recuperação metalúrgica de 93,88% e teor de ferro de 2,74%. No concentrado de chumbo obteve-se teor de chumbo de 51,35% e recuperação de 67,75%. Os rejeitos obtidos nos ensaios mini piloto enquadraram-se nas especificações quanto aos teores de cádmio e chumbo, como determina o Ministério da Agricultura. O teor de óxido de magnésio foi superior ao limite especificado e a proporção de óxido de cálcio ficou ligeiramente inferior à especificação.

Palavras-chave: caracterização, flotação, minério sulfetado, chumbo, zinco, rejeito zero.

ABSTRACT

Mineral Survey studies carried out by a mining company in the Morro do Calcário formation identified a new mineral body with occurrences of zinc and lead sulfides. The mining company has a mineral processing unit that concentrates galena and sphalerite minerals through the comminution, classification, flotation and filtration stages and produces three types of products: lead and zinc concentrates and flotation tailings, sold as agricultural limestone powder. In order to assess the feasibility of processing the new ore at the existing plant and keep its Zero Waste recognition, characterization studies of ore samples, bench and mini pilot scale flotation tests were carried out. The flotation tests were carried out using the standard process parameters of the existing plant, where the use of xanthate as a sulfide collector stands out, and additionally tests were carried out using new reagents to optimize results. In these tests, collectors of the dithiophosphate type were used for the flotation of lead and dithiophosphate for the flotation of zinc, in addition to depressants for iron and zinc. The mineralogical characterization studies confirmed that the mineralogical matrixes of both ores are similar, with a predominance of dolomites as the gangue mineral, followed by pyrite and with the presence of sphalerite and galena as the main minerals. The main difference is in the proportion of minerals, highlighting the greater presence of pyrite in the new ore. The bench-scale and mini-pilot tests showed that the standard flotation system is not the ideal system for processing the new ore. The mini pilot scale tests in the standard process (PAX as a sulfide collector, lime, copper sulfate as a zinc activator, hexanol and octanol-based frother) confirmed the bench flotation tests, showing concentrate content lead of 16.50% and metallurgical recovery of 59.53%. The specification of lead quality has a minimum limit of 55%. In the zinc flotation, a zinc concentrate content of 50.73% was obtained, with a metallurgical recovery of 91.59% and an iron content of 5.71%. The iron specification in the zinc concentrate is 3.00% and the expected zinc content was 37.50%. Using the optimized flotation scheme determined by open bench tests (in lead flotation: dithiophosphate, zinc sulfate, guar gum, DETA and in zinc flotation: dithiophosphate, copper sulfate, DETA, methyl isobutyl-based sparkling wine carbinol), it was possible to obtain high quality zinc concentrate with low iron contamination. It was obtained, in a mini pilot, a zinc content of 51.94% with recovery of 93.88%, and iron content of 2.74 % in zinc concentrate, whereas lead content of 51.35% and recovery of 67.75% were observed in the lead concentrate. The tailings obtained in the mini pilot tests met the specifications regarding cadmium and lead levels, as determined by the Ministry of Agriculture. The magnesium oxide content was above the specified limit and the calcium oxide proportion was slightly below the specification.

Key words: characterization, flotation, sulphide ore, lead, zinc, zero tailings.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Produção histórica de chumbo (a) e zinco (b) (Adaptado de MOHR et al., 2018).	26
Figura 2: Teores históricos de chumbo (a) e zinco (b) (Adaptado de MOHR et al., 2018).	26
Figura 3: Mapa regional dos grupos Vazante e Canastra (DIAS et al., 2016).	27
Figura 4: Estrutura da esfalerita (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER; LEME, 2017a).	29
Figura 5: Estrutura da galena (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER; LEME, 2017b).	29
Figura 6: Estrutura da pirita (DUARTE,2019).	30
Figura 7: Efeito do pH na concentração de íons da dolomita em suspensão (Adaptado de Chen e Tao, 2004).	31
Figura 8: Características estruturais dos reagentes (a) e as propriedades influenciada por eles na flotação (b) (Adaptado de CHANDER; NAGARAJ, 2007).	35
Figura 9: Classificação de coletores (Adaptado de BULATOVIC, 2007).	37
Figura 10: Estrutura do xantato (Adaptado de HU; WU; LIU; SUN, 2020).	38
Figura 11: Fórmula química geral do ditiofosfato (LOTTER; BRADSHAW, 2010).	40
Figura 12: Fórmula química geral do ditiofosfinato (adaptado de Bulatovic 2007).	41
Figura 13: Fórmula estrutural do MIBC (BULATOVIC, 2007).	42
Figura 14: Fórmula estrutural de dois tipos de éteres poliglicólicos (KHOSHDAST; SAM, 2011).	42
Figura 15: Diagrama Eh-pH para PbS-H ₂ O a 25°C (GU et al., 2002).	44
Figura 16: Diagrama de distribuição de espécies do sistema PbS-H ₂ O-CO ₂ -O ₂ (10 g PbS/L) a 25°C aberto para a atmosfera (79,02% N ₂ , 20,94% O ₂ , 0,035% CO ₂): (a) Oxidação incipiente do mineral, (b) Cerca de 1% do mineral foi oxidado pelo oxigênio atmosférico (ELIZONDO-ALVAREZ et al., 2019).	45
Figura 17: Recuperação da galena em função da concentração de ditiofosfinato de sódio (adaptado de PECINA-TREVIÑO et al., 2003)	49
Figura 18: Distribuição de espécies de chumbo em variações de pH com concentração de chumbo em 10 ⁻⁴ M (Adaptado de LIU et al., 2020).	49

Figura 19: Diagrama de estabilidade Eh-pH de espécies de ferro para o sistema Fe-EX-H ₂ O EM concentração total de 10 ⁻⁷ mol dm ⁻³ de ferro e 10 ⁻³ mol dm ⁻³ de etil xantato (FORNASIERO; HALSTON, 1991).	50
Figura 20: Potencial Zeta da galena e pirita na presença e ausência de ditiofosfinato (Adaptado de PECINA-TREVIÑO et al., 2003)	51
Figura 21: Interação galvânica entre galena e pirita na presença de xantato, sendo que linhas cheias indicam reações aceleradas e as linhas tracejadas reações desaceleradas (Adaptado de WANG; QIN; JIAO; WU, 2020).	52
Figura 22: Unidade estrutural da galactomanano, estrutura básica da goma guar (adaptado de LASKOWSKI, 2007).	53
Figura 23: Efeito da flotação de pirita na presença de Goma Guar de alto peso molecular (APM) e baixo peso molecular (BPM) na dosagem de 10ppm e na presença de 10 ⁻⁴ MOL de xantato (SIPX) (Adaptado de BICAK et al. 2007).	53
Figura 24: Curvas de recuperação de chumbo, zinco e ferro em função do pH (Adaptado de Michaud, 2015).	54
Figura 25: Interação entre esfalerita (representada pela área hachurada), xantato (X) e espécies de chumbo (Adaptado de RASHCHI; SUI; FINCH, 2002).	55
Figura 26: Efeito do pH e da adição de depressor ZnSO ₄ (Adaptado de EL-SHALL; ELGILLANI; ABDEL-KHALEK, 2000).	57
Figura 27: Diagrama de distribuição de espécies para a ativação de ZnS com Cu(II) a 30°C, quando se considera uma solução relativamente livre de oxigênio dissolvido e dos produtos metaestáveis da oxidação do sulfeto (DAVILA-PULIDO; URIBE-SALAS; NAVA-ALONSO, 2012).	59
Figura 28: Diagrama de distribuição de espécies do sistema Cu(II)-H ₂ O em 25°C para uma concentração de Cu(II) de 50 mg/L (DAVILA-PULIDO; URIBE-SALAS; NAVA-ALONSO, 2012).	60
Figura 29: Representação esquemática da ativação da esfalerita pelo cobre em diferentes condições (Adaptado de CHANDRA; GERSON, 2009).	61
Figura 30: Ativação da pirita por íons cobre em função do pH da solução (Adaptado de ZANIN; LAMBERT; DU PLESSIS, 2019).	63
Figura 31: Influência da pirita na recuperação de esfalerita em diferentes pH na presença de 10 ⁻⁴ mol/L de CuSO ₄ , 10 mg/L de butil xantato (Adaptado de YANG et al., 2018).	64
Figura 32: Fórmula química estrutural do DETA (Adaptado de KELEBEK, 1999).	64
Figura 33: Efeito do DETA na depressão da pirita na presença do sulfato de cobre em dosagem de 200g/t e com 100g/t de PAX (Adaptado de AGORHOM; SKINNER; ZANIN, 2014).	65
Figura 34: Mapa de distribuição estadual das barragens de rejeitos incluídas na Política Nacional de Segurança de Barragens (BNDES, 2018).	66

Figura 35: Fluxograma de preparação das amostras para ensaios de flotação.	70
Figura 36: Fluxos amostrados na Usina existente.	70
Figura 37: Fluxograma dos ensaios de flotação em bancada.	73
Figura 38: Fluxograma da cinética de flotação dos coletores de zinco.	74
Figura 39: Mini piloto de flotação otimizada.	84
Figura 40: Teste de flotação mini piloto Padrão MC.	85
Figura 41: Gráfico de controle de granulometria da amostra cabeça em 4 pontos de coleta.	88
Figura 42: Granulometria e tempos de moagem do minério de NM.	89
Figura 43: Granulometria de NM no tempo escolhido (25min) para flotação e granulometria de MC obtida em amostragem industrial.	89
Figura 44: Mineralogia modal por fração granulométrica de amostra NM e mineralogia modal total de MC.	92
Figura 45: Fonte mineralógica de ferro por fração granulométrica para amostra de Bonsucesso e fonte total de ferro de MC.	93
Figura 46: Liberação da galena por faixas granulométricas para o minério NM e total para MC.	94
Figura 47: Liberação da esfalerita por faixas granulométricas para o minério NM e total para MC.	94
Figura 48: Liberação da pirita por faixas granulométricas para o minério NM e total para MC.	94
Figura 49: Associação mineral da galena por faixas granulométricas.	96
Figura 50: Associação mineral da esfalerita por faixas granulométricas.	96
Figura 51: Associação mineral da pirita por faixas granulométricas.	97
Figura 52: Análise composicional da galena do novo depósito mineral NM.	97
Figura 53: Análise composicional da esfalerita do novo minério estudado NM.	98
Figura 54: Análise composicional da esfalerita da Usina de MC.	99
Figura 55: Análise composicional da pirita do novo minério estudado NM.	100
Figura 56: Análise composicional do carbonato do novo minério estudado NM.	100
Figura 57: Efeito do coletor de chumbo e do espumante na recuperação final de chumbo (a) e no teor final de chumbo (b) obtidos em escala bancada.	106

Figura 58: Efeito dos modificadores na recuperação final de chumbo (a) e no teor final de chumbo (b) obtidos em escala bancada usando-se o ditiofosfinato 25g/t como coletor e AF70 como espumante.	107
Figura 59: Recuperação de chumbo vs teor de chumbo no concentrado final recleaner de chumbo onde o tamanho das bolhas representa a recuperação mássica e a linha pontilhada indica o limite mínimo de qualidade esperado de teor de chumbo.	108
Figura 60: Teor de zinco vs teor de chumbo no concentrado final recleaner de chumbo onde o tamanho das bolhas indica o índice de seletividade e os quadrantes estão determinados pelos limites esperados de qualidade dos teores.	109
Figura 61: Concentrados obtidos nos testes abertos P2, P3 e P4 para comparação do teste sem depressor de ferro (P2), com Quebracho (P3) e com o DETA (P4) como depressores de ferro.	111
Figura 62: Concentrados obtidos nos testes abertos P5 (sem depressor de ferro), P6 e P9 (com adição de 50g/t e 35g/t de DETA, respectivamente) para avaliação da presença do depressor.	112
Figura 63: Correlação entre teor de zinco e teor de ferro no concentrado rougher de zinco.	113
Figura 64: Teste de cinética C1 de flotação rougher de zinco para avaliação do zinco nos concentrados.	114
Figura 65: Teste de cinética C1 de flotação rougher de zinco para avaliação do ferro nos concentrados.	114
Figura 66: Teste de cinética C2 de flotação rougher de zinco para avaliação do zinco nos concentrados.	115
Figura 67: Teste de cinética C2 de flotação rougher de zinco para avaliação do ferro nos concentrados.	115
Figura 68: Teste de cinética C1 e C2 de flotação rougher de zinco para a recuperação acumulada de zinco e ferro.	116
Figura 69: Recuperação de zinco vs teor de zinco no concentrado final recleaner de zinco onde o tamanho das bolhas representa a recuperação mássica e a linha pontilhada indica a qualidade mínima esperada de 37,5% de teor.	119
Figura 70: Teor de zinco vs teor de ferro no concentrado final recleaner de zinco onde o tamanho das bolhas indica o teor de chumbo e as linhas pontilhadas os limites aceitáveis de teor.	120
Figura 71: Comparativo de teores e recuperação de chumbo entre os testes mini piloto de NM e média do resultado diário de flotação da Usina de MC para as amostras MC 1 e MC 2.	123
Figura 72: Teor de chumbo vs recuperação de chumbo no concentrado final de chumbo mini piloto e da planta industrial MC onde o tamanho das bolhas indica a recuperação mássica e a linha pontilhada a qualidade mínima desejada de teor de chumbo.	124

Figura 73: Efeito dos modificadores na recuperação final de chumbo (a) e no teor final de chumbo (b) obtidos em escala mini piloto usando-se A-3418 a 25,0 g/t, AF70 a 15g/t e 20,0g/t de DETA.....	124
Figura 74: Comparação do teor de chumbo, zinco e ferro nos testes realizados em escala mini piloto para o minério de NM. O limite de especificação de zinco (7,6%) é representado pela linha pontilhada.	125
Figura 75: Teor e recuperação do chumbo (a) e teor e recuperação de ferro e zinco (b) nos concentrados finais da flotação de chumbo realizados em teste aberto (P0) e em mini piloto (T0).	126
Figura 76: Mineralogia modal dos concentrados de chumbo dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.....	128
Figura 77: Liberação da galena no concentrado de chumbo dos testes T0, T4 e Usina de MC.	129
Figura 78: Liberação da esfalerita no concentrado de chumbo dos testes T0, T4 e Usina de MC.	129
Figura 79: Liberação da pirita no concentrado de chumbo dos testes T0, T4 e Usina de MC.	130
Figura 80: Associação da galena presente no concentrado de chumbo dos testes T0 e T2 e no concentrado da Usina de MC.	130
Figura 81: Fonte mineral do ferro presente nos concentrados de chumbo dos testes mini piloto T0 e T2.	131
Figura 82: Comparativo de teores e recuperação de zinco entre os testes mini piloto de NM e média do resultado diário de flotação da Usina de MC para as amostras MC 1 e MC 2.	132
Figura 83: Teor de zinco vs recuperação de zinco no concentrado final de zinco mini piloto e da planta industrial de MC onde o tamanho das bolhas indica a recuperação mássica.	133
Figura 84: Comparação do teor de zinco, chumbo e ferro nos testes realizados em escala mini piloto para o minério de NM. Os limites de especificação de ferro (3,0%) e chumbo (2,2%) são representados pelas linhas pontilhadas.	134
Figura 85: Teor e recuperação do zinco (a) e ferro no (b) concentrado final da flotação de zinco realizados em teste aberto (P0) e em mini piloto (T0).	135
Figura 86: Mineralogia modal dos concentrados de zinco dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.	136
Figura 87: Liberação da esfalerita no concentrado de zinco dos testes mini piloto e na Usina de MC.....	137
Figura 88: Liberação da pirita presente no concentrado de zinco dos testes mini piloto e na Usina de MC.....	137

Figura 89: Associação da esfalerita presente no concentrado de zinco dos testes T0 e T4 e na Usina de MC.....	138
Figura 90: Fontes minerais do ferro presente nos concentrados de zinco dos testes mini piloto T0 e T4 e na Usina de MC.....	139
Figura 91: Mineralogia modal dos rejeitos dos testes T0 e T4.....	141
Figura 92: Liberação da galena no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.	142
Figura 93: Liberação da esfalerita no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MA.	143
Figura 94: Liberação da pirita no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.	144
Figura 95: Associação da galena presente no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.	144
Figura 96: Associação da esfalerita presente no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.	145
Figura 97: Associação da pirita presente no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.	145
Figura 98: Fontes minerais do cálcio e magnésio presentes nos rejeitos T0 e T4 dos testes mini piloto de flotação.	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Depósitos classificação MVL (adaptado de Neves, 2011).	28
Tabela 2: Especificações mínimas do concentrado de chumbo.	33
Tabela 3: Especificações mínimas do concentrado de zinco.	33
Tabela 4: Tabela de especificação do corretivo de acidez PCA.	33
Tabela 5: Reagentes e preparação.	72
Tabela 6: Condições dos testes de flotação em escala bancada (continua).	75
Tabela 7: Condições dos testes de cinética.	77
Tabela 8: Colar de barras para o moinho da planta mini piloto.	83
Tabela 9: Número de células por etapa de flotação na mini piloto.	86
Tabela 10: Condições dos testes otimizados em escala mini piloto.	86
Tabela 11: Condição do teste padrão (T0) em escala mini piloto.	87
Tabela 12: Resultado análise química de cabeça por fluorescência de raios-x para NM.90	
Tabela 13: Resultado análise química de cabeça por ICP do minério NM.	90
Tabela 14: Resultado da análise química por fluorescência de raios-x da alimentação da flotação do minério de MC.	90
Tabela 15: Fontes dos elementos minerais	92
Tabela 16: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo em bancada na etapa rougher.	101
Tabela 17: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo em bancada na etapa scavenger.	103
Tabela 18: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo em bancada na etapa cleaner.	104
Tabela 19: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo na etapa recleaner.	105
Tabela 20: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada na etapa rougher.	110
Tabela 21: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada na etapa cleaner.	116

Tabela 22: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada etapa recleaner.	117
Tabela 23: Resumo dos resultados do rejeito final.....	120
Tabela 24: Resultado da flotação de chumbo em escala mini piloto.....	122
Tabela 25: Resultado da flotação de zinco em escala mini piloto.....	131
Tabela 26: Rejeito final obtidos dos testes em escala mini piloto.....	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DTP	Ditiofosfato
DTPI	Ditiofosfinato
FRX	Fluorescência de raios X
EDS	Espectrômetro por dispersão de energia (energy dispersive spectrometer)
EPMA	Electron Probe Micro Analysis
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
<i>IS</i>	Índice de seletividade
<i>k</i>	Constante cinética de flotação
MAPA	Ministério de agricultura, pecuária e abastecimento
MEV	Microssonda eletrônica de varredura
MLA	Mineral Liberation Analyser
MC	Mineral proveniente da mina existente na formação Morro do Calcário
P_{80}	Abertura de peneira na qual 80% do material é passante
PAX	Amil xantato de potássio
R	Recuperação mássica
<i>RE</i>	Razão de enriquecimento
<i>Rm</i>	Recuperação metalúrgica
X	Xantato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	22
2 OBJETIVOS	24
2.1.1 Objetivo geral	24
2.1.2 Objetivos específicos.....	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Minerais de chumbo-zinco	25
3.1.1 Mineralizações Pb-Zn na formação Morro do calcário	26
3.1.2 Esfalerita.....	28
3.1.3 Galena.....	29
3.1.4 Pirita	29
3.1.5 Dolomita	30
3.2 Processo de Flotação do minério sulfetado da Usina existente MC.....	31
3.2.1 Flotação de chumbo.....	31
3.2.2 Flotação de zinco	32
3.2.3 Rejeito da flotação	32
3.2.4 Qualidade dos concentrados e rejeito	33
3.2.5 Recuperação e reuso de água.....	33
3.3 Aspectos gerais da flotação de sulfetos	34
3.3.1 Coletores.....	36
3.3.1.1 Xantatos	37
3.3.1.2 Ditiofosfatos	40
3.3.1.3 Ditiofosfinatos	40
3.3.2 Espumantes.....	41
3.3.3 Modificadores	42
3.4 Flotação de chumbo.....	43
3.4.1 Flotabilidade natural	43

3.4.2	Oxidação do chumbo	45
3.4.3	Adsorção de coletor	47
3.4.4	Contaminação de ferro.....	49
3.4.5	Contaminação de zinco.....	53
3.5	Flotação de zinco	57
3.5.1	Ativação.....	57
3.5.2	Adsorção de coletor	60
3.5.3	Contaminação de ferro.....	62
3.6	Rejeito final	65
3.6.1	Drenagem ácida	67
3.6.2	Reaproveitamento de rejeitos	68
4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1	Amostras	69
4.2	Caracterização tecnológica	70
4.2.1	Análise granulométrica.....	71
4.2.2	Análise química	71
4.2.3	Análise mineralógica	71
4.2.4	Reagentes.....	72
4.3	Ensaio de flotação em escala bancada	73
4.3.1	Condições dos testes de flotação em escala bancada	74
4.3.2	Avaliação dos processos de flotação	77
4.3.3	Procedimentos experimentais dos testes em escala bancada.....	78
4.3.3.1	Moagem dos testes de flotação em bancada	78
4.3.3.2	Testes de flotação em bancada	78
4.4	Ensaio de flotação em escala mini piloto.....	82
4.4.1	Condições dos testes de flotação em escala mini piloto.....	82
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87

5.1 Caracterização tecnológica	88
5.1.1 Análise granulométrica e tempos de moagem para a amostra de Bonsucesso	88
5.1.2 Análise química das alimentações das flotações	89
5.1.3 Análise Mineralógica.....	90
5.2 Ensaio de flotação aberto	100
5.2.1 Flotação de chumbo aberto.....	100
5.2.1.1 Etapa <i>rougher</i> de flotação de chumbo.....	101
5.2.1.2 Etapa <i>scavenger</i> de flotação de chumbo.....	102
5.2.1.3 Etapa <i>cleaner</i> de flotação de chumbo	103
5.2.1.4 Etapa <i>re-cleaner</i> de flotação de chumbo	105
5.2.1.5 Análise global da flotação de chumbo em bancada.....	105
5.2.2 Flotação de zinco aberto	109
5.2.2.1 Etapa <i>rougher</i> de flotação de zinco	110
5.2.2.2 Testes de cinética de zinco para avaliação do coletor	113
5.2.2.3 Etapa <i>cleaner</i> de flotação de zinco	116
5.2.2.4 Etapa <i>re-cleaner</i> de flotação de zinco.....	117
5.2.2.5 Análise global da flotação de zinco em bancada.....	118
5.2.3 Rejeito final dos testes abertos	120
5.3 Ensaio de flotação mini piloto NM e comparação com resultado industrial de MC ..	121
5.3.1 Flotação de chumbo mini piloto	121
5.3.1.1 Mineralogia dos concentrados de chumbo obtidos na mini piloto	127
5.3.2 Flotação de zinco mini piloto	131
5.3.2.1 Mineralogia dos concentrados de zinco obtidos na mini piloto	135
5.3.3 Rejeito final	139
5.3.3.1 Mineralogia dos rejeitos finais	140
6 CONCLUSÃO.....	147
6.1 Sugestões para trabalhos futuros	148

REFERÊNCIAS	150
--------------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

Os principais desafios da indústria mineral atualmente são a redução da disponibilidade de minérios de elevado teor, dificuldades técnicas e economias no processamento de mineralogias complexas e as barreiras criadas na obtenção de licenças ambientais para áreas de disposição de pilhas e barragens.

Muitas empresas avançam com a pesquisa e o mapeamento de novas reservas, a fim de delimitar novas jazidas e compensar a queda no teor das minas em operação com a abertura de novas minas ou com o aumento de produção.

As usinas de beneficiamento mineral dependem de inúmeros fatores para um bom desempenho, sendo que uma das condições mais difíceis de controle está na variabilidade do ROM. Sabe-se que as características próprias de cada jazida inviabilizam prever a qualidade de um concentrado sem a execução de testes e ensaios exploratórios. A presença de elementos e minerais deletérios ao processo de flotação deve ser estudada de modo a permitir que adequações ao processo de beneficiamento sejam aplicadas e possam viabilizar a obtenção de concentrados e rejeito dentro das especificações de comercialização.

Neumann *et. al.* (2010) descrevem como a caracterização mineralógica gera informações potencialmente úteis para a definição das rotas de processamento mineral. Nessa fase, são obtidas informações sobre a assembleia mineralógica, definindo-se quais são os minerais de interesse e de ganga presentes no minério e qual o tamanho de partícula necessário para liberação do mineral de interesse. No processo são definidas ainda as diversas propriedades físicas e químicas desses minerais.

Os minérios apresentam, em geral, características e peculiaridades próprias e como consequência, processos adequados para um dado minério nem sempre poderão ser efetivos para um minério similar (PORPHÍRIO; BARBOSA; BERTOLINO, 2010).

Segundo Borges *et al.* (2008), a caracterização dos rejeitos, até recentemente, era pouco aplicada no beneficiamento de minérios, sendo esses descartados sem maiores estudos. Nos últimos anos, isso tem recebido grande atenção devido à preocupação com questões ambientais. Os autores destacam, ainda, como o conhecimento sobre as características dos rejeitos favorece

a viabilização de seu aproveitamento como subproduto e conseqüentemente, minimiza-se o impacto ambiental e cria-se receita, onde antes havia despesas.

O presente trabalho aborda os estudos realizados para o projeto de abertura de uma nova mina, aqui denominada NM, localizada no Complexo Ambrósia, inserida no contexto geológico da seqüência de rochas pelitocarbonáticas do Grupo Vazante, nas rochas da Formação Morro do Calcário.

Atualmente há uma Usina existente, aqui denominada MC, que faz o beneficiamento de minérios sulfetados chumbo e zinco da Formação Morro do Calcário. Apesar de todos os estudos existentes sobre o minério atualmente em exploração, essa usina foi dimensionada para o beneficiamento de minério que tem especificamente como minerais de interesse a esfalerita e a galena e como principal mineral de ganga a dolomita, com baixa presença de minerais deletérios ao processo de flotação dos minerais de interesse.

Uma vez que ambos os minérios alimentarão a usina existente, faz-se necessária a análise comparativa a fim de verificar se o processamento do novo corpo mineral irá produzir concentrados de alta qualidade.

Em virtude de a usina existente ser classificada como uma Usina Resíduo Zero, ou seja, o rejeito é um subproduto, o rejeito da flotação do novo corpo mineral deve, também, ser reaproveitado como pó de calcário agrícola a fim de garantir a minimização dos resíduos gerados e evitar a necessidade de construção ou ampliação de novas barragens.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo analisar o desempenho do minério sulfetado chumbo-zinco do novo depósito NM no processo de flotação padrão do complexo de tratamento de minérios existente, MC, e comparar o desempenho dos dois minérios.

2.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar mineralógica e quimicamente amostras do minério sulfetado de chumbo-zinco de ambos os depósitos;
- Avaliar o desempenho do minério no processo de flotação sequencial utilizando o sistema de reagentes padrão da usina existente.
- Avaliar o desempenho de coletores tipo ditiofosfato e ditiofosfinato e de modificadores no processo de flotação.
- Analisar o rejeito final de flotação do novo minério com base nos parâmetros limites dos teores de CaO, MgO, Cd, e Pb para classificação como Rejeito Zero.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada, inicialmente, uma breve revisão sobre os minerais de chumbo e zinco bem como informações sobre a mineralização na formação Morro do Calcário. Em seguida, serão apresentadas informações gerais sobre os aspectos envolvidos na flotação de sulfetos, incluindo os reagentes mais usados na indústria. Na sequência, serão apresentadas informações específicas sobre o processo de flotação sequencial chumbo-zinco e suas particularidades e por fim considerações sobre a disposição final e reaproveitamento de rejeitos.

3.1 Minerais de chumbo-zinco

O zinco e o chumbo são elementos raramente encontrados em seus estados naturais, como zinco e chumbo metálicos, sendo frequentemente encontrados na natureza na forma de sulfetos e em associação a outros minerais. Os principais minerais de zinco encontrados no Brasil são a esfalerita (ZnS), willemita (Zn_2SiO_4) e calamina ($Zn_2.SiO_2.H_2O$) (MME, 2010). Os principais minerais de chumbo são a galena (PbS), cerussita ($PbCO_3$) e anglesita ($PbSO_4$) (MME, 2009).

A maior parte dos recursos minerais de chumbo-zinco mundiais estão localizados na Austrália, com 59,5MT de chumbo e 95,4MT de zinco; Rússia, com 28,0MT de chumbo e 62,9MT de zinco; Canadá, com 22,8MT de chumbo e 76,8MT e Peru com 11,7MT de chumbo e 52,7MT de zinco. O Brasil apresenta 2,31MT de chumbo e 8,18MT de zinco. Em 2014, a estimativa era a de que a China apresentava 73,8MT de chumbo e 144,86MT de zinco (MUDD; JOWITT; WERNER, 2017).

Apesar da tendência de aumento na produção mundial, mostrada na Figura 1, há também uma tendência geral de redução dos teores dos minérios lavrados, como mostra a Figura 2, com os teores históricos de minérios de chumbo e zinco processados na Austrália e Canadá (MOHR *et al.*, 2018).

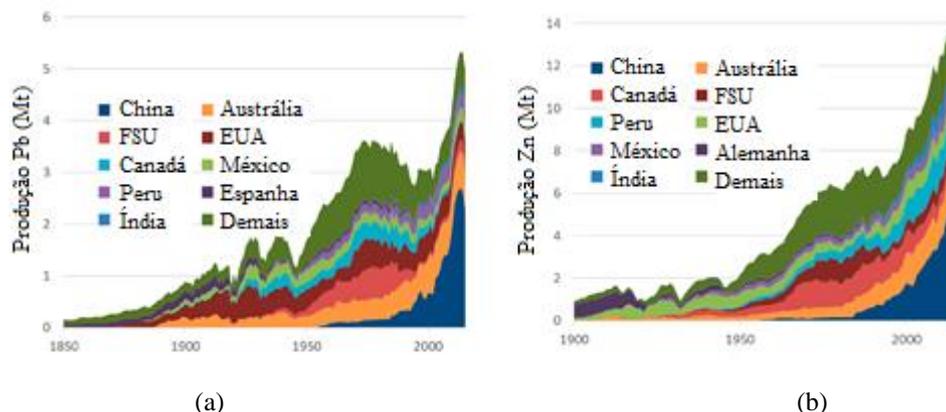


Figura 1: Produção histórica de chumbo (a) e zinco (b) (Adaptado de MOHR *et al.*, 2018).

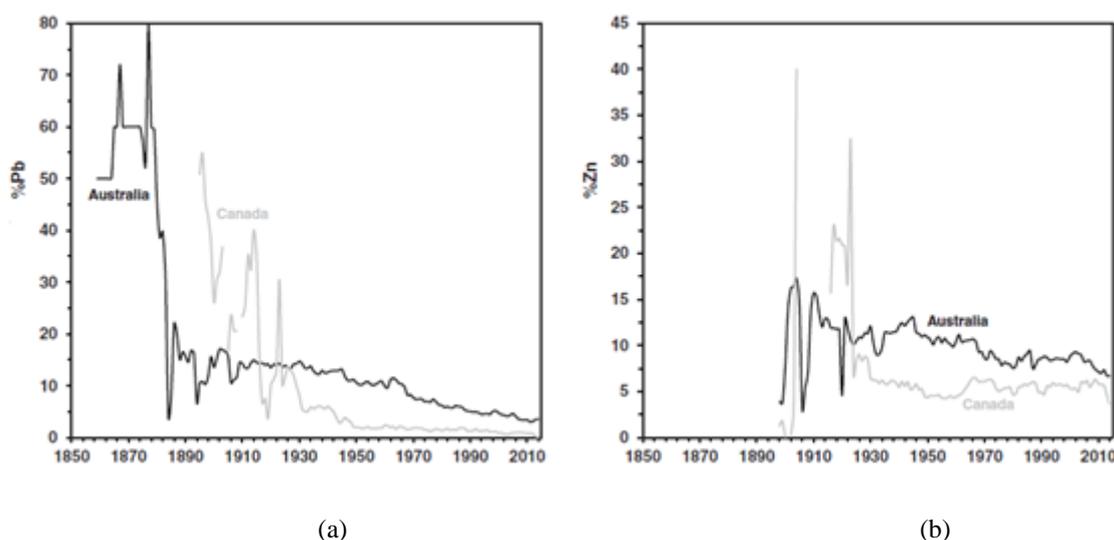


Figura 2: Teores históricos de chumbo (a) e zinco (b) (Adaptado de MOHR *et al.*, 2018).

Os minérios de alto teor e de fácil lavra foram explorados ao longo dos anos e, conseqüentemente, o perfil da mineração sofreu mudanças que implicam na busca por novos depósitos e no desenvolvimento de novas tecnologias que permitam o processamento de minérios de baixo teor e com maior teor de contaminantes. Adicionalmente, atualmente está mais presente na mineração o conceito de redução de resíduos, proveniente dos princípios da economia circular, que objetiva a redução na geração de rejeitos ao mínimo possível a fim de adequar-se aos princípios do desenvolvimento sustentável (SPOOREN *et al.*, 2020).

3.1.1 Mineralizações Pb-Zn na formação Morro do calcário

A formação Morro do Calcário é conhecida como hospedeira de mineralizações de chumbo e zinco. Ela está inserida no contexto geológico da sequência de rochas do grupo Vazante e inicia-

se por dolomitos, geralmente cinzas, que representam construções estromatolíticas recifais contendo fácies de retrabalhamento compostas por dolarenitos e dolorruditos (DARDENNE, 2000; SOTERO, 2019). Os depósitos de Morro Agudo, Fagundes e Ambrósia, compõe o maior distrito zincífero do Brasil (Figura 3) (SOTERO, 2019).



Figura 3: Mapa regional dos grupos Vazante e Canastra (DIAS *et al.*, 2016).

No minério atualmente processado na usina existente, aqui denominada MC, observa-se uma mineralogia relativamente simples, apresentando galena, esfalerita e pirita em formação predominantemente dolomítica. As texturas da mineralização são classificadas como substituição e cementação nos corpos dolareníticos ricos em galena e esfalerita, brechação e remobilização tectônica. Os corpos de minério são separados por intervalos de dolarenitos estratificados nos níveis superiores e brechas estéreis nos níveis inferiores. O complexo Ambrósia tem mineralização principal de esfalerita, com galena subordinada, em veias e vênulos cristalizados que estão estruturalmente controlados por um conjunto de falhas onde o

dolomito está estruturalmente brechado. Sua composição mineralógica é composta pela associação de quartzo, sílica, dolomita, esfalerita e pirita (MONTEIRO, 2002; NEVES, 2011).

Depósitos sedimentares hospedados em rochas carbonáticas podem ser classificados em três tipos de acordo com as características genéticas, sendo eles: tipo Mississippi Valley Type (MVL), no qual os sulfetos de chumbo e zinco ocorrem como preenchimento; tipo Sedimentary exalative (SEDEX), formados a partir da recirculação de fluidos hidrotermais; e tipo Irish Type, de formação em um ambiente distensivo. A Tabela 1 apresenta outros depósitos similares aos encontrados no Morro do Calcário (NEVES, 2011).

Tabela 1: Depósitos classificação MVL (adaptado de Neves, 2011).

Depósito	País	Rocha encaixante	Mineralogia principal
Silvermines	Irlanda	calcário dolomitizado, arenito conglomerático	esfalerita, pirita, galena, barita, arsenopirita
Sorby Hills	Austrália	dolomito	esfalerita, pirita, galena, marcasita
Urultun	Rússia	dolomito	esfalerita, galena, barita, pirita, smithsonita, fluorita
Pillara	Austrália	calcário	esfalerita, galena, marcasita, pirita, calcita
Magmont	EUA	dolomito	esfalerita, galena, marcasita, calcopirita
Nanisivik	Canada	dolomito	esfalerita, pirita, galena

3.1.2 Esfalerita

A esfalerita tem a composição média de 67% de zinco e 33% de enxofre e é frequentemente encontrada associada à galena, calcopirita e outros minerais de origem hidrotermal. A esfalerita apresenta cristalografia isométrica e pertence à classe hexatetraédrica. Apresenta densidade média de 3,9 a 4,1 g/cm³. Os átomos de zinco estão localizados nos vértices e nos centros das faces de cubos unitários. Cada átomo de enxofre está coordenado por quatro átomos de zinco nos vértices de tetraedro regular (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER; LEME, 2017a).

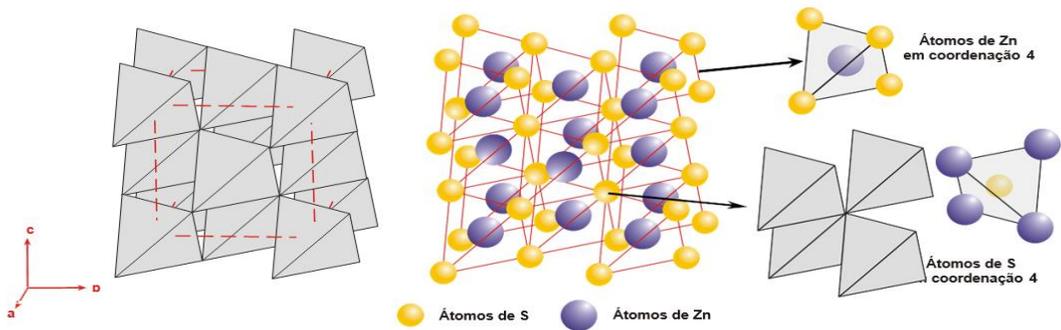
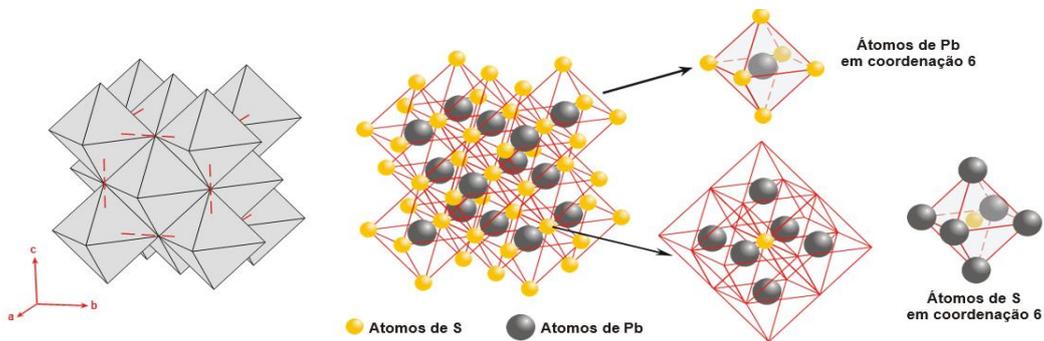


Figura 4: Estrutura da esfalerita (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER; LEME, 2017a).

Comumente encontrada em depósitos sedimentares e hidrotérmicos, a esfalerita apresenta frequentemente outros metais em sua estrutura em substituição ao Zn, sendo encontrados átomos de Fe, Cd, Co, Ni, entre outros (WRIGHT; WATSON; PARKER; VAUGHAN, 1998).

3.1.3 Galena

A galena (PbS) tem a composição média de 86,6% de chumbo e 13,4% de enxofre, possui cristalografia isométrica e pertence à classe hexaoctaédrica. Apresenta densidade média de 7,5 a 7,6g/cm³. A estrutura consiste em camadas paralelas e alternadas de Pb e S, sendo que cada átomo de Pb está coordenado por 6 átomos de S e cada átomo de S está coordenado por 6 átomos de Pb (Figura 5). O mineral é formado por processos sedimentares, vulcanossedimentares, hidrotermais (sob grande intervalo de temperatura) e metamórficos (metamorfismo de contato) (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER; LEME, 2017b).



Figura

5: Estrutura da galena (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER; LEME, 2017b).

3.1.4 Pirita

A pirita (FeS_2) é o mais comum dos sulfetos, sendo formada por 46,5% de ferro e 53,5% de enxofre e está comumente associada a carbonatos e a outros sulfetos, como esfalerita, calcopirita, galena e ouro. Apresenta densidade média de 5,01 a 5,02g/cm³. Apresenta classe cristalográfica diploidal e hábito maciço granular. A estrutura consiste em átomos de ferro em coordenação com octaédrica com átomos de enxofre e cada átomo de enxofre está ligado a três átomos de ferro e um átomo de enxofre, formando sítios tetraédricos (DUARTE, 2019).

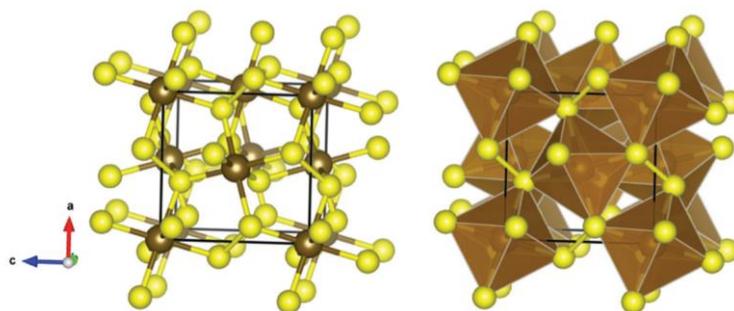


Figura 6: Estrutura da pirita (DUARTE,2019).

3.1.5 Dolomita

A dolomita é um material sedimentar que tem em sua composição o carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ comumente encontrado como ganga de mineralizações de sulfetos. Apresenta densidade média de 2,8 a 3,4g/cm³. Em aplicações na indústria as características químicas da rocha são mais importantes do que as estruturais e as rochas se diferem pelas proporções de CaCO_3 ou CaO , MgCO_3 ou MgO e impurezas. Em algumas mineralizações o cálcio pode ser substituído por chumbo e o magnésio pode ser substituído por Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} na estrutura cristalina. (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

As moléculas de água influenciam na dissolução e geração de íons na superfície dos minerais e levam a formação de cargas superficiais. Os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} e o ânion CO_3^{2-} se difundem continuamente em solução e levam a produção de várias espécies que variam conforme o pH da solução (GENCE; OZBAY, 2005).

As espécies formadas são fortemente influenciadas pelo pH da solução, como mostra a Figura 7, sendo elas Ca^{2+} , Mg^{2+} , CaOH^+ , MgOH^+ , MgHCO_3^+ , CaHCO_3^+ e HCO_3^- , CO_3^{2-} . O ponto isoelétrico (PIE) foi definido por CHEN e TAO (2004) como o ponto de concentrações iguais

das espécies MgHCO_3^+ e HCO_3^- portanto tem-se que abaixo de 6,3 (PIE) há maior concentração de espécies positivas e acima há predominância de espécies negativas.

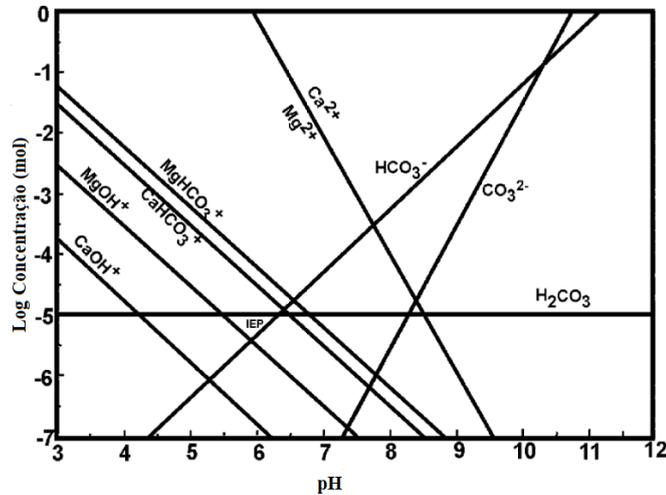


Figura 7: Efeito do pH na concentração de íons da dolomita em suspensão (Adaptado de Chen e Tao, 2004)

3.2 Processo de Flotação do minério sulfetado da Usina existente MC

O minério proveniente dos processos de britagem e peneiramento em circuito fechado, com produto de granulometria abaixo de 10mm, alimenta o moinho de bolas primário. A descarga do moinho primário alimenta a primeira bateria de classificação em hidrociclones. O underflow da bateria primária alimenta a moagem secundária. A descarga do moinho de bolas secundário alimenta uma nova bateria de hidrociclones. O underflow da classificação secundária encontra-se em circuito fechado com a moagem secundária e o overflow das duas classificações formam a alimentação da flotação com o P₈₀, ou seja, com 80% do material passante na malha de 75 μm .

3.2.1 Flotação de chumbo

O produto da moagem alimenta a flotação de Chumbo, composta pelas etapas de flotação *rougher*, *cleaner*, *re-cleaner* e *scavenger rougher*.

O coletor padrão da flotação de chumbo é o PAX (Amil xantato de potássio) preparado a 1%, o espumante padrão é uma mistura de álcoois (hexanol/octanol), adicionado puro, e o pH é ajustado com adição de solução de cal.

3.2.2 Flotação de zinco

O processo de flotação de zinco se inicia na calha do rejeito final de chumbo para o tanque condicionador de zinco, onde ocorre a adição do ativador de zinco, sulfato de cobre. A flotação de zinco é composta das etapas de flotação *rougher*, *cleaner*, *recleaner*, *scavenger cleaner I e II*, *scavenger rougher I, II e III*. O tanque condicionador da flotação de zinco recebe o rejeito da flotação de chumbo e alimenta a flotação *rougher*.

Os reagentes padrão da flotação de zinco são os mesmos da flotação de chumbo mais o ativador sulfato de cobre preparado.

3.2.3 Rejeito da flotação

O rejeito da flotação é comercializado como pó de calcário agrícola (PCA) para uso como corretivo de solo. A instrução normativa IN SDA (MAPA) 027 05/06/2006, alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016, faz a regulação das concentrações máximas permitidas dos metais chumbo e cádmio presentes no calcário dolomítico comercializado pela empresa. Com essa iniciativa, a unidade de produção evita o processo de construção de novas barragens e gera receitas consideráveis com a venda do rejeito. Caso o rejeito gerado, em algum momento, não esteja dentro dos parâmetros legais, ele é imediatamente bombeado da Usina para deposição em uma barragem especial, impermeabilizada, sendo classificado como pó de calcário industrial (PCI) de acordo com a Norma ABNT 10.004 de 2004. Esse material pode ser posteriormente reprocessado na usina de beneficiamento, onde os minerais podem ser reaproveitados e o rejeito reclassificado como PCA (FERREIRA, 2015; LOPES, 2017).

Vale ressaltar que os órgãos ambientais e minerais estão cada vez mais rígidos em seus processos, tendo em vista as diversas situações de contaminação ambiental e que a pressão também é econômica e social e tem impacto importante sobre a reputação das empresas não adeptas das boas práticas ambientais.

3.2.4 Qualidade dos concentrados e rejeito

Um pré-requisito importante para a viabilidade do novo minério, NM, é o atingimento de uma qualidade mínima dos concentrados e rejeito.

A Tabela 2 contém as especificações mínimas esperadas para o concentrado sulfetado de chumbo.

Tabela 2: Especificações mínimas do concentrado de chumbo.

Característica da qualidade	Limite especificado
Teor concentrado Pb	$\geq 55\%$
Teor de zinco no concentrado chumbo	$\leq 7,6\%$

A Tabela 3 mostra as especificações mínimas esperadas para o concentrado de zinco.

Tabela 3: Especificações mínimas do concentrado de zinco.

Característica da qualidade	Limite especificado
Zn	$\geq 37,5\%$
Fe	$\leq 3,0\%$
Pb	$\leq 2,2\%$

A Tabela 4 mostra as especificações do rejeito para comercialização como PCA, sendo que os limites de cádmio e chumbo são determinados pelo MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

Tabela 4: Tabela de especificação do corretivo de acidez PCA.

Característica da qualidade	Limite especificado
Oxido de Cálcio	$\geq 26,0\%$
Oxido de Magnésio	$\geq 16,0\%$
Soma dos óxidos	$\geq 42,0\%$
Cádmio	$\leq 20,0 \text{ mg/kg}$
Chumbo	$\leq 1000,0 \text{ mg/kg}$

3.2.5 Recuperação e reuso de água

A água usada no processo de moagem e flotação em MC é proveniente dos tanques de água recuperada que recebem como make-up apenas uma pequena parcela de água nova para compensação das perdas no processo. Todo o filtrado dos concentrados de chumbo e zinco retornam diretamente para o tanque de água recuperada após passar por um processo de

decantação de sólidos. A parcela de água proveniente da barragem retorna para a Usina após passar por tratamento na estação de tratamento de efluentes.

RAO e FINCH (1989) descreveram os possíveis efeitos negativos causados pelo uso em grande proporção de água recuperada uma vez que essa água pode conter íons cobre, íons chumbo e íons ferro que poderiam ativar a esfalerita na flotação de chumbo e prejudicar a seletividade da flotação. O xantato, coletor usado na flotação, pode estar presente na água e sofrer oxidação, formando então compostos dixantogênicos que são pouco seletivos e podem levar a ativação indesejada de sulfetos. Os próprios minerais podem solubilizar e contribuir para a presença de substâncias na água. A solubilidade da dolomita, por exemplo pode afetar o pH da polpa em decorrência da reação de hidrólise dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- , os quais liberam o ânion OH^- para o meio (GENCE; OZBAY, 2005).

Em análise realizada na água de processos da Usina existente foram obtidos valores de cobre abaixo de 0,01 mg/L e chumbo em 0,92 mg/L. Em comparação a análise de água de torneira de laboratório externo em Belo Horizonte, o teor de cobre estava abaixo de 0,01 mg/L e o valor de chumbo foi de 0,73 mg/L. O valor de cálcio total encontrado na água da Usina MC foi de 356 mg/L e na água da torneira foi de 150 mg/L, indicando a presença de carbonatos provenientes da matriz de dolomito do minério ou pela adição de cal para ajuste de pH na flotação. Estudo realizado por Ikumapayi *et al.* (2012) mostra que a presença de cálcio e sulfatos pode ter efeito depressivo na galena com a redução de adsorção de xantato no mineral devido a formação de carbonatos de cálcio e de sulfato de chumbo.

Tendo em vista a necessidade de reduzir o consumo de água nova e diminuir os impactos da indústria no meio socioambiental o aumento do reuso de água é uma tendência e uma prioridade para a indústria que deverá se adaptar para reduzir os efeitos danoso à flotação, seja com depressores ou com uso de tratamento da água recirculada.

3.3 Aspectos gerais da flotação de sulfetos

O processo de flotação pode ser descrito como a coordenação simultânea de processos físicos, controles químicos e fatores mecânicos com o objetivo de possibilitar a separação entre os minerais de interesse e a ganga (CHAU; BRUCKARD; KOH; NGUYEN, 2009).

As características superficiais das partículas são exploradas para promover a separação de acordo com a hidrofobicidade das partículas, que pode ser natural ou induzida. Nas células de flotação, ou colunas, introduz-se ar, de modo forçado ou não, e faz-se a adição de reagentes com a finalidade de promover alterações nas características dos componentes do sistema e obter condições favoráveis para a diferenciação entre o mineral de interesse e a ganga e possibilitar a separação entre eles (CHANDER; NAGARAJ, 2007). O ar em ascensão carrega as partículas hidrofóbicas, que formarão uma espuma na parte superior da célula. A espuma carregada de minerais será coletada e separada do restante da solução (BULATOVIC, 2007; XING *et al.*, 2017).

Os minérios de chumbo-zinco são comumente concentrados pelo processo de flotação sequencial, no qual várias células ou colunas de flotação são usadas para fazer a concentração do minério de chumbo. O rejeito da flotação do minério de chumbo é usado como alimentação do sistema de flotação do minério de zinco, sendo o rejeito desse o rejeito final da flotação (BASILIO; KARTIO; YOON, 1996; POPLI; AFACAN; LIU; PRASAD, 2018).

A Figura 8 apresenta as características estruturais que podem ser modificadas nos reagentes para o seu uso na flotação e as propriedades do sistema que são influenciadas pelos reagentes.

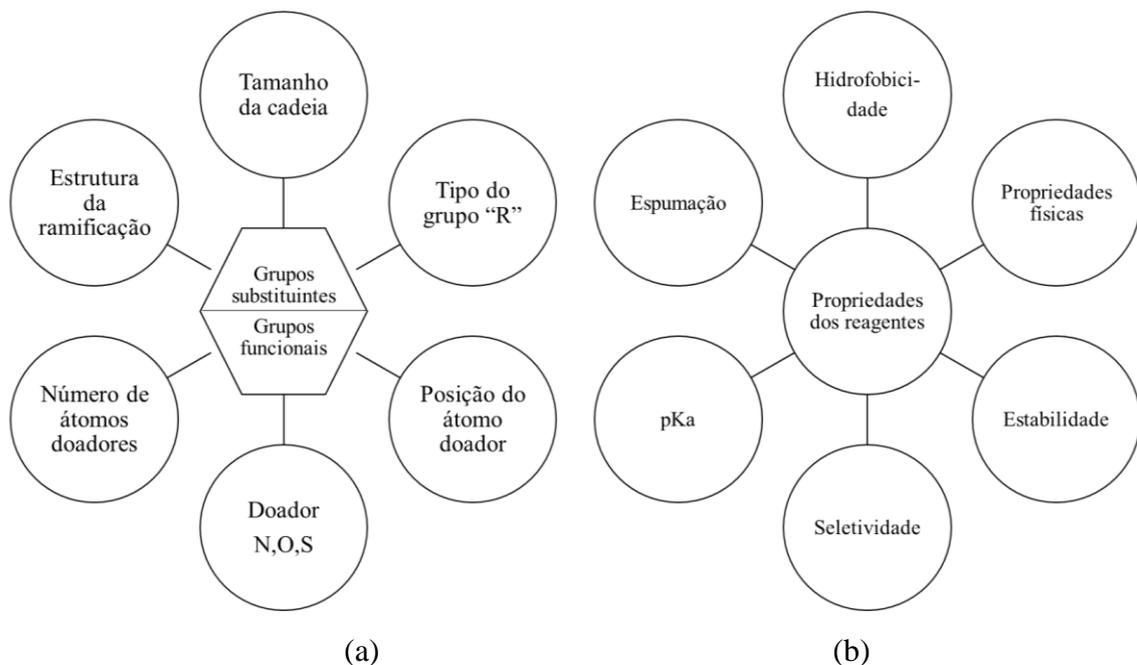


Figura 8: Características estruturais dos reagentes (a) e as propriedades influenciada por eles na flotação (b) (Adaptado de CHANDER; NAGARAJ, 2007).

Os reagentes são classificados, de acordo com a sua função, como reagentes coletores, espumantes e modificadores. Os coletores têm a função de formar uma camada superficial nas partículas minerais de interesse e conferir caráter hidrofóbico a eles, a fim de possibilitar a sua coleta na espuma. Os espumantes são responsáveis pela diminuição da tensão superficial entre a polpa e as bolhas de ar, a fim de melhorar a estabilidade da espuma e a capacidade de transporte dos sólidos hidrofóbicos. Os modificadores ou reguladores são classificados em reguladores de pH, depressores e ativadores. O grupo dos ativadores é empregado para modificar a superfície da partícula a fim de que a sua interação com o coletor seja favorecida. São usados na flotação de zinco a fim de promover a interação entre o coletor tio composto e a esfalerita (BULATOVIC, 2007).

Os principais reagentes utilizados na flotação de minérios sulfetados chumbo e zinco serão apresentados brevemente nesse item.

3.3.1 Coletores

Segundo Bulatovic (2007), os coletores são compostos com estrutura molecular dividida em duas partes, um grupo apolar hidrofóbico formado por um radical de hidrocarbonetos e um grupo polar hidrofílico, que forma interações com a água e com a superfície das partículas minerais também de caráter polar. O grupo polar pode ser classificado em iônico e não iônico, sendo o grupo de iônicos mais amplo e subdividido em catiônicos e aniônicos, como mostra a Figura 9.

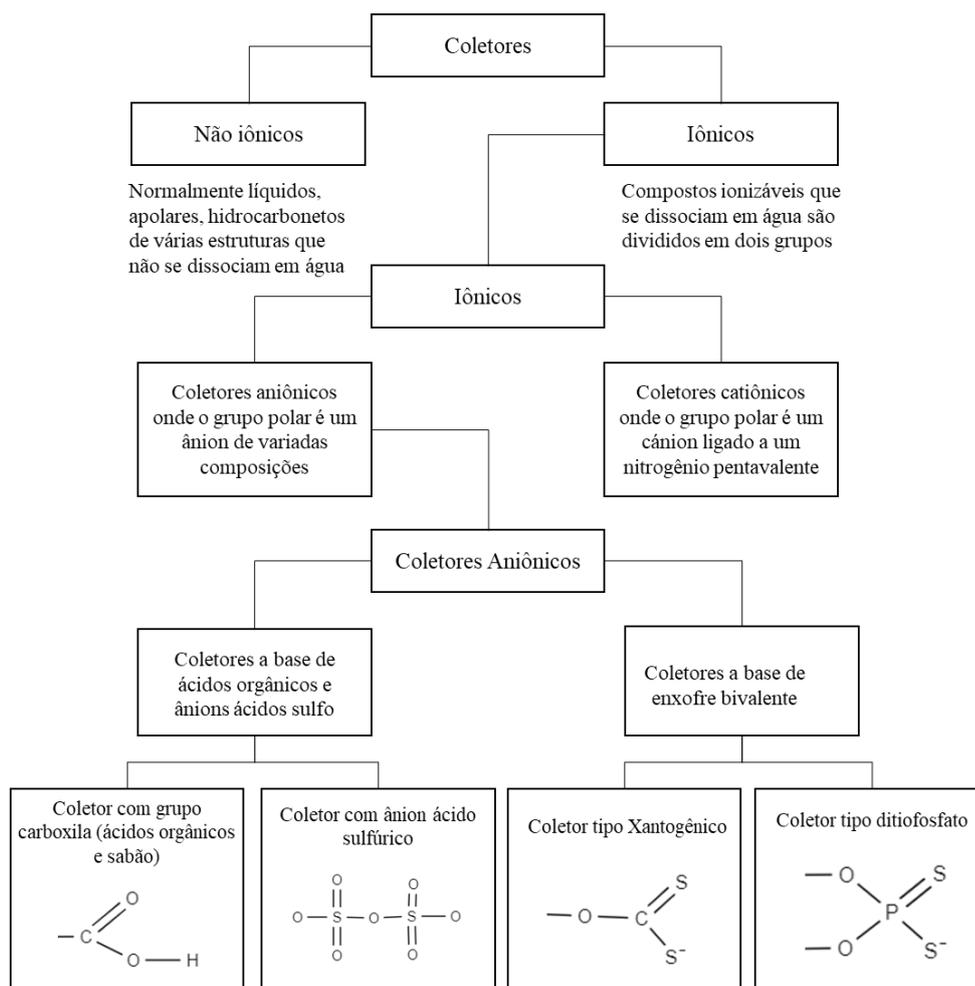


Figura 9: Classificação de coletores (Adaptado de BULATOVIC, 2007).

O grupo dos coletores aniônicos sulfidrilicos derivados de enxofre do ácido carbônico são os coletores mais usados na flotação de sulfetos. Os principais coletores desse grupo são os ditiocarbonatos ou xantatos, tióis (álcoois de enxofre) ou mercaptanos, tiouréias, ditiofosfatos e tiocarbamatos (CHAVES, 2010).

3.3.1.1 Xantatos

Os xantatos são os coletores da classe dos tiós compostos comumente usados na flotação de sulfetos. Apesar do desenvolvimento de inúmeros outros coletores, inclusive mais seletivos do que os xantatos, esses continuam sendo usados na grande maioria dos processos industriais, puros ou em blends com xantatos de cadeias diferentes ou mesmo com outros coletores. Os xantatos são produzidos nas formas de pó ou pellet e tem alta solubilidade em água (DAY, 2002). As dosagens típicas do xantato variam de 0,01 a 0,1kg / tonelada de alimentação seca da

flotação, com alguns casos de uso de até 0,5 kg / tonelada (MEYERS, 2002). É fundamental que a dosagem do xantato seja testada em laboratório para diversas taxas e em diversos valores de pH a fim de verificar a melhor dosagem para cada minério.

A estrutura do xantato pode ser subdividida nas partes apolar e polar, como mostra a Figura 10. A parte apolar é composta por uma cadeia hidrocarbônica que varia de tamanho, sendo as cadeias de 2 a 5 carbonos as mais comuns em uso industrial. A parte apolar pode ser linear ou ramificada, sendo a ramificada a mais comumente usada. A parte polar contém pelo menos um átomo de enxofre não ligado ao oxigênio (RAO, 2013). Os xantatos são comumente representados pelo símbolo X.

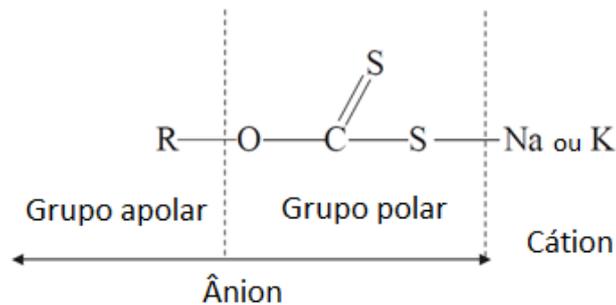
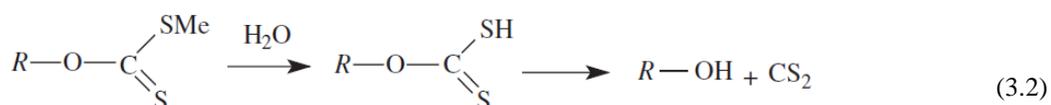
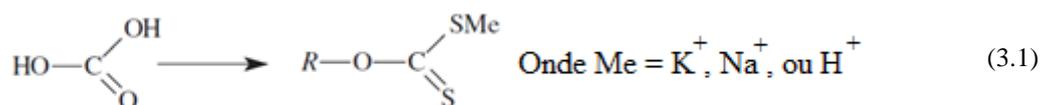
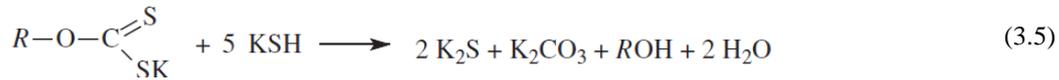
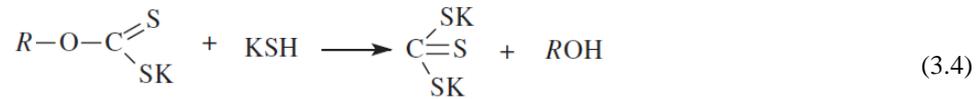
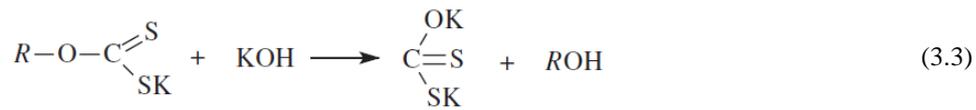


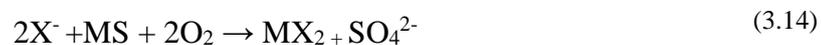
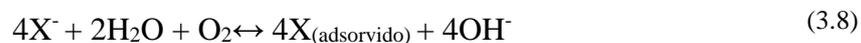
Figura 10: Estrutura do xantato (Adaptado de HU; WU; LIU; SUN, 2020).

Os xantatos são produzidos a partir da substituição de dois átomos de oxigênio pelo enxofre e pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo alquil na molécula do ácido carbônico, equação (3.1). Em solução, o xantato sofre hidrólise e passa para formas instáveis de ácido xântico, que por sua vez se decompõe álcool e dissulfeto de carbono, equação (3.2). Os xantatos são sensíveis ao pH, sendo que em pH baixo a decomposição do xantato aumenta e em pH alto o xantato se dissocia e forma diferentes compostos (equações (3.3), (3.4) e (3.5)) (BULATOVIC, 2007).





Uma forte característica dos sulfetos é a reatividade eletroquímica relacionada aos estados de oxidação do enxofre, portanto algumas reações eletroquímicas envolvendo os xantatos são importantes no processo de interação entre coletor e sulfeto. As equações (3.6) a (3.11) mostram a transferência de cargas entre o xantato (X) e o oxigênio presente na polpa, sendo que a equação (3.11) mostra a formação do dixantógeno ocasionada pela oxidação do xantato. As equações (3.12), (3.13) e (3.14) mostram reações de transferência de cargas entre o xantato (X) e os sulfetos (M) (Fuerstenau et al., 1984; RAO, 2013;).



A flotação dos sulfetos com xantato é extremamente associada ao pH da polpa uma vez que a adição de reagentes de características ácidas ou básicas afetam as superfícies dos sólidos, modificando o perfil do potencial da interface sólidos-liquido, a ionização ou solubilidade dos surfactantes, a concentração de íons inorgânicos e o potencial eletroquímico da solução (RAO, 2013).

3.3.1.2 Ditiofosfatos

Os ditiofosfatos (DTP) são o segundo grupo mais usado de coletores de sulfetos e podem ser empregados em combinação com outros coletores, como o xantato, sendo que o uso do ditiofosfato como coletor secundário pode levar a um menor consumo de reagentes e ainda melhorar o desempenho metalúrgico (PEARSE, 2005).

Os ditiofosfatos podem ser obtidos pela reação de um ou dois álcoois diferentes com hidróxido de sódio ou potássio e um sulfeto de fósforo e a sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 11 (LOTTER; BRADSHAW, 2010).

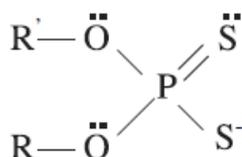


Figura 11: Fórmula química geral do ditiofosfato (LOTTER; BRADSHAW, 2010).

Os ditiofosfatos apresentam menor tendência a oxidar do que os xantatos e a formação do ditiofosfatógeno foi encontrado experimentalmente em pH abaixo de 6. Em pH alcalino, os ditiofosfatos apresentam maior estabilidade (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2007).

Comparado ao xantato, os ditiofosfatos são coletores mais seletivos (LOTTER; BRADSHAW, 2010). De acordo com Chen *et al.* (2013), a entalpia de adsorção entre o ditiofosfato e a galena é maior e mais favorável do que entre o ditiofosfato e a pirita, enquanto a diferença de entalpia entre a interação xantato e galena e entre xantato e pirita é menor, indicando maior seletividade do ditiofosfato frente aos dois minerais.

3.3.1.3 Ditiofosfinatos

Os ditiofosfinatos (DTPI) diferem-se dos ditiofosfatos na conexão entre o fósforo e o grupo hidrocarbônico, sendo que nos ditiofosfinatos a conexão é feita diretamente pelo fósforo, ver Figura 12, e nos ditiofosfatos a conexão é realizada pelo oxigênio (BULATOVIC, 2007).

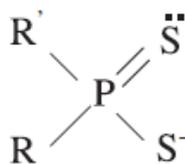


Figura 12: Fórmula química geral do ditiofosfinato (adaptado de Bulatovic 2007).

Em geral, os ditiofosfinatos apresentam menor consumo quando comparado ao xantato, e em algumas aplicações possuem alta eficiência de coleta mesmo sem a adição de modificadores de pH, ou seja, em pH natural. Por apresentarem adsorção em sulfetos mais específica do que os xantatos, tendem a apresentar concentrados menos contaminados. Os ditiofosfinatos são recomendados para minérios de cobre, chumbo e polimetálicos com presença de pirita (DAY, 2002).

Zhong *et al.* (2015) mostraram que, para minerais de galena e esfalerita, em pH alcalino, o coletor a base de ditiofosfinato apresenta melhor taxa de recuperação de galena quando comparado a coletores a base de ditiofosfatos e menor recuperação de esfalerita, mesmo com aumento de dosagem dos coletores.

3.3.2 Espumantes

Os espumantes são reagentes tensoativos utilizados na flotação para a formação e estabilização de bolhas para a coleta das partículas minerais hidrofóbicas. Eles são compostos heteropolares com uma parte polar liofílica e uma cadeia hidrocarbônica capaz de atuar na interface ar-água de modo que a sua parte polar fica orientada para a água e a parte apolar para o ar (BULATOVIC, 2007).

Alguns coletores possuem propriedades espumantes, porém na flotação de sulfetos os coletores usados não possuem essa dupla função e por isso a adição de espumante é necessária. O metil isobutil carbinol (MIBC) é o álcool espumante mais usado na flotação de sulfetos. Ele apresenta formação de espuma que facilita a drenagem e não possui atividade sobre as superfícies minerais. A Figura 13 apresenta a estrutura molecular do MIBC. O desempenho dos espumantes do tipo álcool é influenciada pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica, sendo que as moléculas com 5 a 8 carbonos apresentam melhores resultados (CHAVES, 2010).

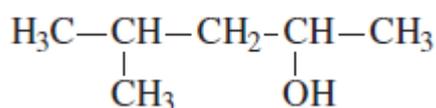


Figura 13: Fórmula estrutural do MIBC (BULATOVIC, 2007).

Os éteres poliglicólicos, juntamente com o MIBC, correspondem a aproximadamente 90% dos espumantes empregados na flotação de minerais metálicos. A cadeia carbônica e o peso molecular dos espumantes éteres poliglicólicos influenciam na estabilidade das bolhas e no seu desempenho, conseqüentemente, diferentes estruturas de espumantes devem ser testadas em cada estudo, a fim de identificar o melhor resultado possível (KHOSHDAST; SAM, 2011). As fórmulas estruturais de dois éteres poliglicólicos são mostrados na Figura 14.

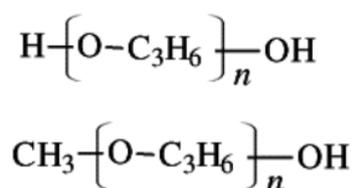


Figura 14: Fórmula estrutural de dois tipos de éteres poliglicólicos (KHOSHDAST; SAM, 2011).

3.3.3 Modificadores

Apenas o uso de coletores pode não ser suficiente para que a flotação atinja resultados metalúrgicos satisfatórios, sendo necessária a adição de modificadores para aumentar a adsorção dos coletores nas partículas minerais ou impedir que a ganga seja ativada ou coletada juntamente com o mineral-minério.

Na flotação da esfalerita, os ativadores mais utilizados são o sulfato ou nitrato de cobre, uma vez que os íons Cu^{2+} liberados em solução interagem na superfície da esfalerita, ativando-a de modo a aumentar a eficiência da coleta. Outros íons metálicos também podem ativar a esfalerita, como os íons Ag^+ , Pb^{2+} (BULATOVIC, 2007; CHAVES, 2010).

Os depressores são compostos orgânicos ou inorgânicos que tem a função contrária à dos ativadores, ou seja, promovem a dessorção do coletor ou ativador da superfície mineral a fim de evitar a sua coleta. Os principais depressores usados na flotação de sulfetos são o cianeto de sódio, sulfato de zinco, sulfureto de sódio e o quebracho (BULATOVIC, 2007). Muitos

depressores usados atualmente para deprimir a pirita são tóxicos e trazem preocupações ambientais acerca da sua utilização, como o cianeto de sódio. Tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de novos reagentes menos tóxicos para o meio ambiente, estão sendo estudados novos e promissores depressores de pirita a base de biopolímeros modificados, como o amido tricarboxilato de sódio, dextrina, entre outros (WEI *et al.*, 2021). A quitosana, um polímero orgânico com grupos amina e hidroxila na sua estrutura, mostrou preferência de quimissorção pela pirita em detrimento da galena, provocando redução na taxa de recuperação da pirita (HUANG; CAO; LIU, 2013). O quebracho é um tanino extraído da madeira de árvores típicas da América do Sul que, segundo Rutledge e Anderson (2015), é um bom depressor de pirita não oxidada principalmente em faixas de pH médio.

Os dispersantes são compostos poliméricos inorgânicos ou orgânicos usados para evitar o fenômeno de “slime coating” nas partículas minerais. Os dispersantes não atuam na superfície das partículas maiores, mas atuam de modo a manter as lamelas dispersas na solução, impedindo que elas sejam atraídas eletrostaticamente às demais partículas. Os dispersantes podem desempenhar funções de depressores, a depender dos minerais e condições da flotação (BULATOVIC, 2007).

Os modificadores de pH atuam regulando a composição iônica da polpa de modo a alterar as interações entre os reagentes e as partículas minerais, a fim de favorecer a ação dos coletores. A flotação de sulfetos é fortemente dependente do pH. Em determinadas faixas de pH, o modificador pode atuar como um depressor, inibindo a flotação de determinados minerais e favorecendo a coleta de outros. A pirita, por exemplo é deprimida em pH altamente alcalino, mas pode ser flotada em faixas de pH ácidos a levemente alcalinos (BULATOVIC, 2007; WEI *et al.*, 2021).

3.4 Flotação de chumbo

3.4.1 Flotabilidade natural

Partículas de galena podem ser flotadas na ausência de coletores e esse fenômeno está diretamente relacionado ao Eh e ao pH solução, uma vez que a alteração desses parâmetros modifica as condições de formação de compostos na superfície da galena que podem ser mais ou menos hidrofóbicos (CHENG; IWASAKI, 1992). Sabe-se que a hidrofobicidade natural

surge de um processo anódico de oxidação de minerais juntamente com a redução catódica do oxigênio (GU *et al.*, 2002). A Figura 15 mostra as espécies formadas na superfície da galena com a variação do Eh-pH.

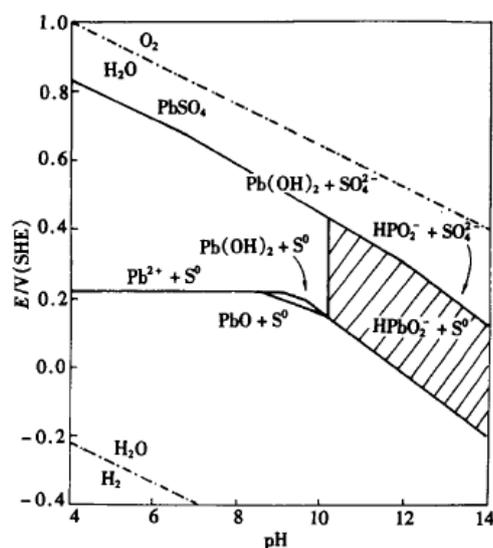


Figura 15: Diagrama Eh-pH para PbS-H₂O a 25°C (GU *et al.*, 2002).

Em solução ácida, a flotação natural da galena pode ser explicada pela formação de enxofre elementar na sua superfície, favorecendo a hidrofobicidade da partícula, sendo que em pH de 5,5 a galena apresenta melhor flotabilidade natural. Em soluções neutras a básicas, a formação de hidróxidos de chumbo faz com que a superfície se torne mais hidrofílica. Em pH fortemente alcalino a hidrofobicidade natural da galena é decorrente da oxidação do mineral juntamente com a redução do oxigênio atmosférico com formação de espécie rica em enxofre (GÖKTEPE, 2002; GU *et al.*, 2002; VUČINIĆ; LAZIĆ; ROSIĆ, 2006). Sun *et al.* (1994) indicam que o balanço entre a hidrofobicidade e a hidrofilicidade dos sulfetos pode ser indicada pela relação entre a concentração de espécies de enxofre elementar e a concentração de espécies do ânion hidróxido, uma vez que a hidrofobicidade natural da galena é atribuída à formação de enxofre elementar.

O nível de oxidação da superfície do mineral influencia diretamente no nível de hidrofobicidade ou hidrofilicidade natural da partícula, sendo que à medida em que a oxidação da galena avança a sua superfície fica coberta de espécies hidrofílicas e a flotação sessa (HAYES; RALSTON, 1988).

3.4.2 Oxidação do chumbo

A oxidação da superfície da galena tem papel determinante na flotação do chumbo. Apesar de a presença de oxigênio na polpa e a oxidação da superfície da galena aumentarem a adsorção de xantato e favorecerem a flotação, o excesso de oxidação tem efeito contrário. Quando a superfície da galena está fortemente oxidada espécies hidrofílicas recobrem a sua superfície e impedem a flotação (HAYES; RALSTON, 1988).

A superfície da galena é recoberta pelos produtos de sua oxidação a depender dos valores de pH da solução. Em pH fortemente ácido ocorre a formação de enxofre elementar e em pH levemente ácido há predominância de PbSO_4 . Em ambientes neutros a levemente básicos há predominância das espécies $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ e em pH fortemente básico a superfície da galena oxidada é dissolvida com formação de HPbO^{-2} (GARRELS; CHRIST, 1965).

A Figura 16 mostra o diagrama do sistema $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$ desenvolvido por ELIZONDO-ALVAREZ *et al.*, 2019 e apresenta a diferença na distribuição de espécies entre o mineral com baixa oxidação e o mineral com cerca de 1% de oxidação. A diferença na concentração do íon chumbo (II) mostra que a interação chumbo-coletor com o minério oxidado é mais favorável uma vez que esse íon é importante na formação da interação com o xantato ou ditiofosfinato. Percebe-se que a presença do íon chumbo (II) é maior em pH ácido a levemente alcalino, o que coincide com a faixa de maior recuperação de chumbo (ver Figura 17).

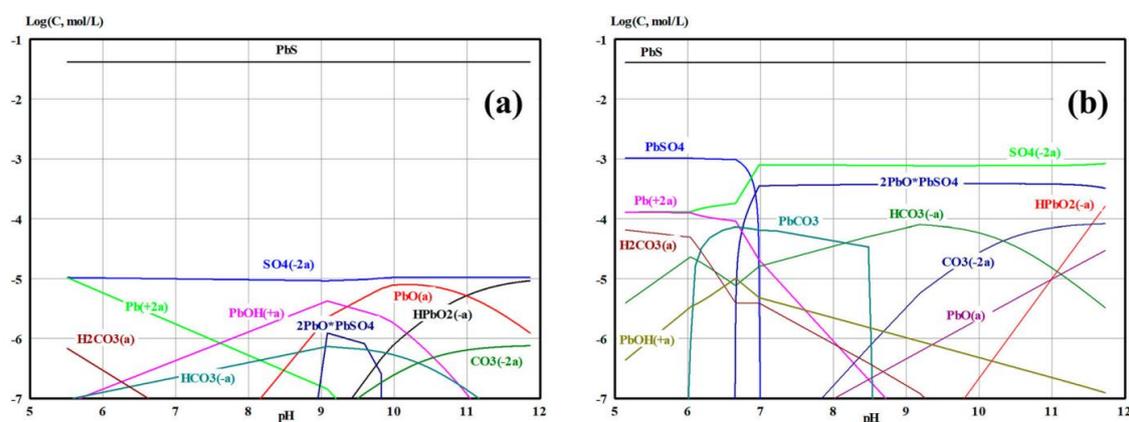
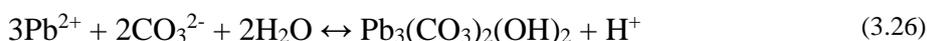
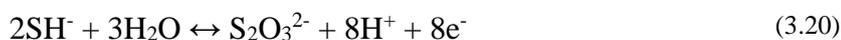
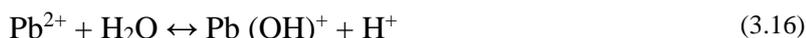


Figura 16: Diagrama de distribuição de espécies do sistema $\text{PbS-H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$ (10 g PbS/L) a 25°C aberto para a atmosfera (79,02% N_2 , 20,94% O_2 , 0,035% CO_2): (a) Oxidação incipiente do mineral, (b) Cerca de 1% do mineral foi oxidado pelo oxigênio atmosférico (ELIZONDO-ALVAREZ *et al.*, 2019).

Ensaio realizados por O’Dea e colaboradores (2001) sobre a interação do etil xantato com a galena em condições de pH neutro a levemente básicos evidenciaram que, em baixas concentrações de xantato e alto Eh, em superfícies de galena não oxidadas, o xantato não é efetivamente adsorvido. Em altas concentrações de xantato usando galena não oxidada, PbX é precipitado na solução indiscriminadamente e não conferem hidrofobicidade seletiva à galena. A adição de xantato em solução com partículas de galena altamente oxidadas não é favorável independentemente da quantidade adicionada à solução devido à estabilidade inferida à superfície pela oxidação, impedindo a adsorção do xantato.

O processo de oxidação da galena ocorre em várias etapas e tem características extremamente complexas uma vez que possui diversas variáveis, tais como variações do pH e Eh, diferentes graus de oxidação possíveis, vários caminhos de reação factíveis, instabilidade de espécies formadas e tantos outros fatores (CHERNYSHOVA, 2003).

Fornasiero *et al.* (1994) propõem um modelo de oxidação da galena para uma faixa de pH de médio a alto. A sequência de reações propostas pelo autor é mostrada pelas equações de (3.15) a (3.26). A Equação (3.26) mostra a formação de carbonatos de chumbo e hidrocerussita devido a presença de íons carbonatos.



O EDTA (do inglês Ethylenediamine tetraacetic acid ou ácido etilenodiamino tetra-acético) é um forte agente complexante que prontamente solubiliza os hidróxidos, carbonatos e sulfatos, produtos típicos da oxidação de galena. Ele pode ser usado para determinação do grau de oxidação da galena em solução e favorecer a flotação em minerais muito oxidados (GREET; SMART, 2002).

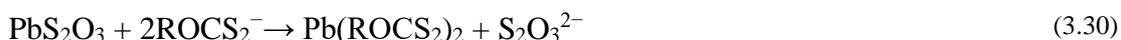
3.4.3 Adsorção de coletor

A flotação do chumbo é realizada com o uso do coletor xantato na maioria das plantas industriais. As moléculas de xantato ficam orientadas na superfície do mineral-minério, de modo que a cadeia de hidrocarbonetos forma uma barreira entre a solução e a superfície. Desse modo, a superfície da galena adquire maior hidrofobicidade e pode ser separada dos componentes de ganga hidrofílicos no processo de flotação. A espécie responsável pela hidrofobicidade é o xantato de chumbo (O'DEA; PRINCE; SMART; GERSON, 2001).

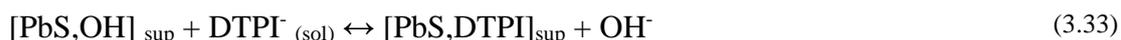
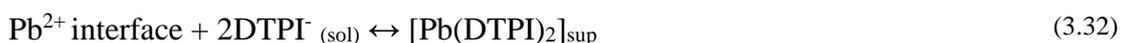
A interação da galena com o xantato ocorre em duas etapas em pH neutro a alcalino. A primeira reação é de quimiossorção rápida de formação de $Pb(X)_2$ a partir da reação do xantato com Pb^{2+} solúvel perto da superfície da galena, Equação (3.27). A segunda reação é a precipitação deste complexo formado pela primeira reação na superfície da galena, Equação (3.28) (MCFADZEAN; O'CONNOR, 2014).



Estudos sobre a interação entre xantatos e a galena sugerem que o oxigênio é necessário para que a interação entre xantato e sulfeto de chumbo seja significativa (BUCKLEY; WOODS, 1994). Usando a Densidade dos Estados (DOS), foi demonstrado que o comportamento de adsorção do xantato na superfície da galena oxidada pode ser explicado a partir das mudanças nos estados das superfícies dos minerais antes e depois da oxidação pelo O_2 , visto que a atividade dos elétrons de chumbo após a oxidação, aumentam e, conseqüentemente, a interação de xantato com a galena oxidada também (CHEN; LI; LAN; GUO, 2014). As equações (3.29) e (3.30) mostram as etapas de oxidação da galena em solução necessárias para a interação com o xantato. As moléculas de oxigênio envolvidas na reação não são apenas de oxigênio dissolvido, mas também do oxigênio das moléculas de água (CHEN; CHEN; LONG; LI, 2017).



Pecina-Treviño *et al.* (2003) mostraram que o coletor ditiofosfinato (DTPI) interage por quimiossorção com a galena e com as espécies presentes na sua superfície conforme as equações (3.31) a (3.34) sendo que o composto Pb(II)-DTPI é uma das espécies formadas responsáveis pelo hidrofobicidade. As equações (3.15) e (3.16) demonstram o fenômeno de adsorção do coletor sobre a espécie coletor-metal formada, o que explicaria a queda do potencial zeta com mudança na inclinação da curva em altas concentrações de DTPI.



Como pode ser observado na Figura 17, a recuperação da galena com uso do DTPI diminui à medida em que o pH aumenta a partir de valores levemente ácidos (fato observado também com uso do xantato como coletor). O aumento do pH é acompanhado do aumento de íons hidróxido que competem com o coletor por sites na superfície da galena e formam mais hidróxidos de chumbo, que são compostos hidrofílicos (PECINA-TREVIÑO *et al.*, 2003; ELIZONDO-ALVAREZ *et al.*, 2019). A distribuição das espécies de chumbo em função da variação do pH da solução é mostrada na Figura 18.

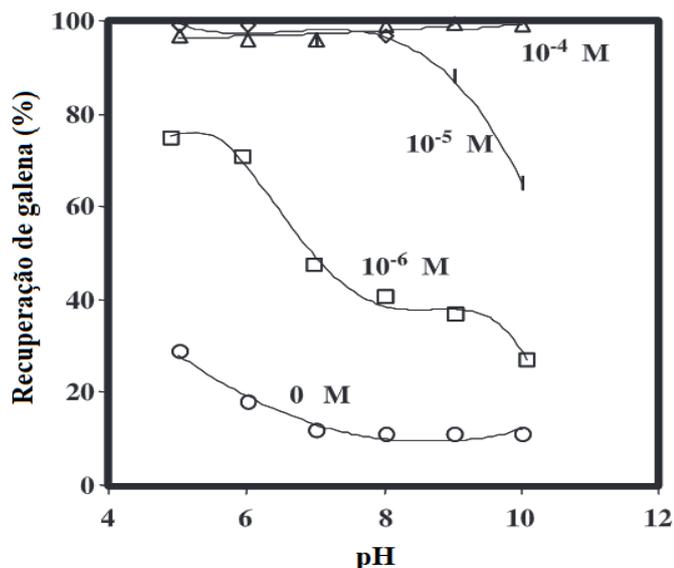


Figura 17: Recuperação da galena em função da concentração de ditiofosfato de sódio (adaptado de PECINA-TREVIÑO *et al.*, 2003)

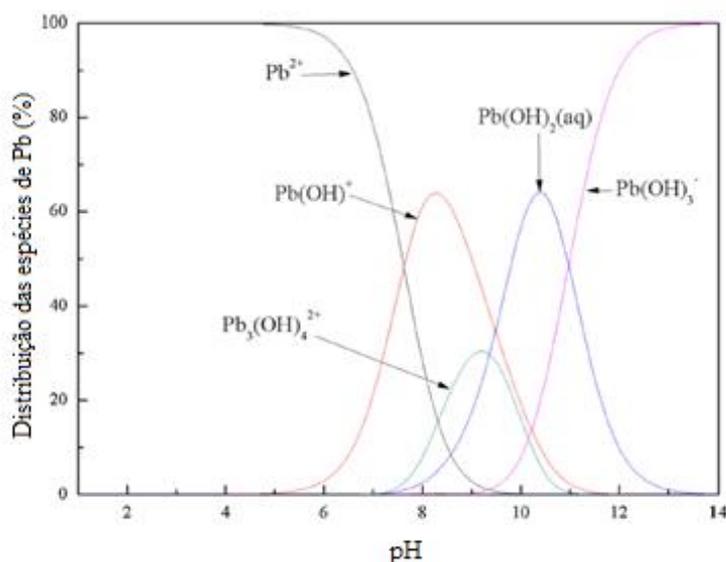


Figura 18: Distribuição de espécies de chumbo em variações de pH com concentração de chumbo em 10⁻⁴ M (Adaptado de LIU *et al.*, 2020).

3.4.4 Contaminação de ferro

A presença da pirita na flotação de chumbo exige que condições sejam criadas para que esta não se torne um contaminante no concentrado e prejudique a qualidade do produto. A pirita apresenta flotabilidade natural em faixas de pH ácido e queda na taxa com o aumento do pH devido a formação de espécies como hidróxido de ferro (FUERSTENAU, 2007). O xantato é o principal coletor usado para sulfetos e a formação de dixantogênio, ver equações (3.6) a (3.14),

na superfície da pirita é o principal mecanismo de hidrofobização em todas as faixas de pH. A adsorção de xantato, porém, tem forte queda a partir do pH 10 (HAUNG; MILLER, 1978). Wang e Forsberg (1991) mostraram que a formação de compostos de xantato-Fe(III) está diretamente relacionada à flotação da pirita e à formação de camadas de dixantogênio na sua superfície. Na Figura 19 é possível ver que o etil xantato-Fe (III) é estável em uma grande área e que a medida em que o pH aumenta o xantato é substituído por grupos hidróxidos.

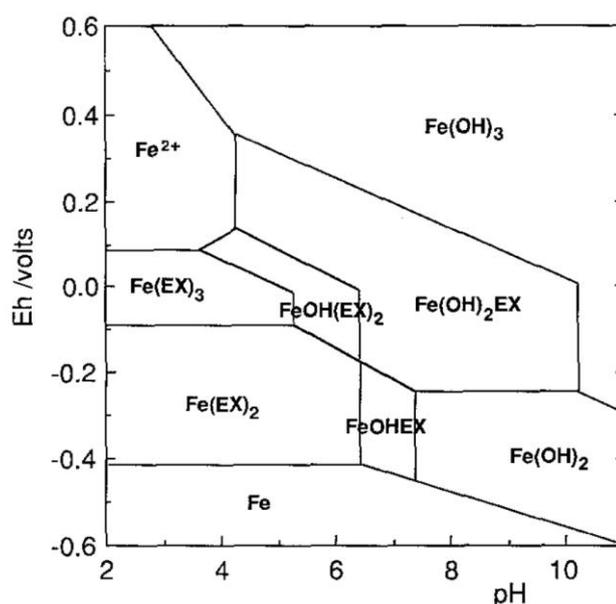


Figura 19: Diagrama de estabilidade Eh-pH de espécies de ferro para o sistema Fe-EX-H₂O EM concentração total de 10⁻⁷ mol dm⁻³ de ferro e 10⁻³ mol dm⁻³ de etil xantato (FORNASIERO; HALSTON, 1991).

Chen e colaboradores (2013) estudaram a maior seletividade do coletor ditiofosfato sobre a galena em comparação ao xantato e em contraposição à pirita. A variação de entalpia mais favorável foi determinada para a interação entre a pirita e o xantato. O estudo de Densidade de Estados (DOS) confirmou o estudo de variação de entalpia e mostrou que as interações entre o ditiofosfato (DTP) e a galena e pirita ocorrem pela interação entre o enxofre do coletor e os átomos de chumbo (Pb₂) e de ferro e (Fe₂). A distância entre átomos xantato-ferro e DTP-chumbo é menor do que entre DTP-ferro e xantato-chumbo. Esses resultados mostram que para minérios complexos o uso do xantato não é a abordagem mais eficiente devido à sua baixa especificidade para a coleta da galena em relação à pirita.

A partir das medições das variações de potencial zeta em função do pH para a galena e para a pirita, na presença e ausência de DTPI, os autores PECINA-TREVIÑO *et al.*, 2003, sugerem que a queda no potencial zeta mostra que o íon DTPI adsorve quimicamente na superfície da

galena e da pirita. A maior afinidade entre a galena e o DTPI quando comparado à afinidade entre a pirita e o DTPI é evidenciada pela queda mais acentuada no potencial zeta da galena em comparação à pirita com a variação da concentração do coletor. Zhong *et al.* (2015) observaram que a capacidade de adsorção de coletor DTPI diminui substancialmente com o aumento do pH para a pirita, aumentando então a possibilidade de coleta mais seletiva de galena usando o DTPI em faixas de pH neutras a alcalinas.

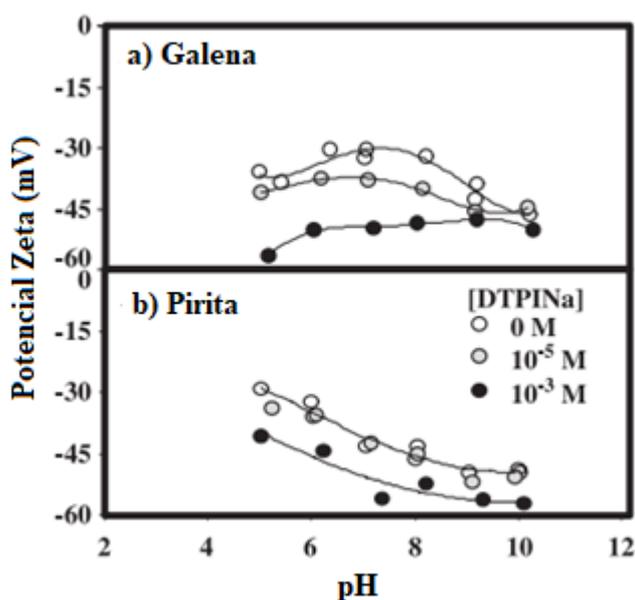


Figura 20: Potencial Zeta da galena e pirita na presença e ausência de ditiofosfinato (Adaptado de PECINA-TREVIÑO *et al.*, 2003)

O comportamento na flotação de um mineral de sulfeto misto pode ser substancialmente diferente do previsto por estudos de minerais não mistos. Nos minerais mistos há a formação de células galvânicas decorrentes do contato entre minerais com diferentes potenciais de redução (CHENG; IWASAKI, 1992).

Os comportamentos da galena e da pirita durante a flotação serão diferentes caso os minerais sejam flotados individualmente, ou em solução contendo partículas dos dois minerais livres, ou em flotação com partículas mistas devido a interação galvânica entre eles. Na partícula mista, a galena atua como o ânodo e a pirita como cátodo. (QIN *et al.*, 2015). A interação galvânica entre a galena e pirita dificulta a flotação seletiva da galena uma vez que ela intensifica a dissolução e a oxidação da galena e resulta em adsorção de íons chumbo na superfície da pirita. A Figura 21 mostra o modelo de interação galvânica entre esses minerais (WANG; QIN; JIAO; WU, 2020).

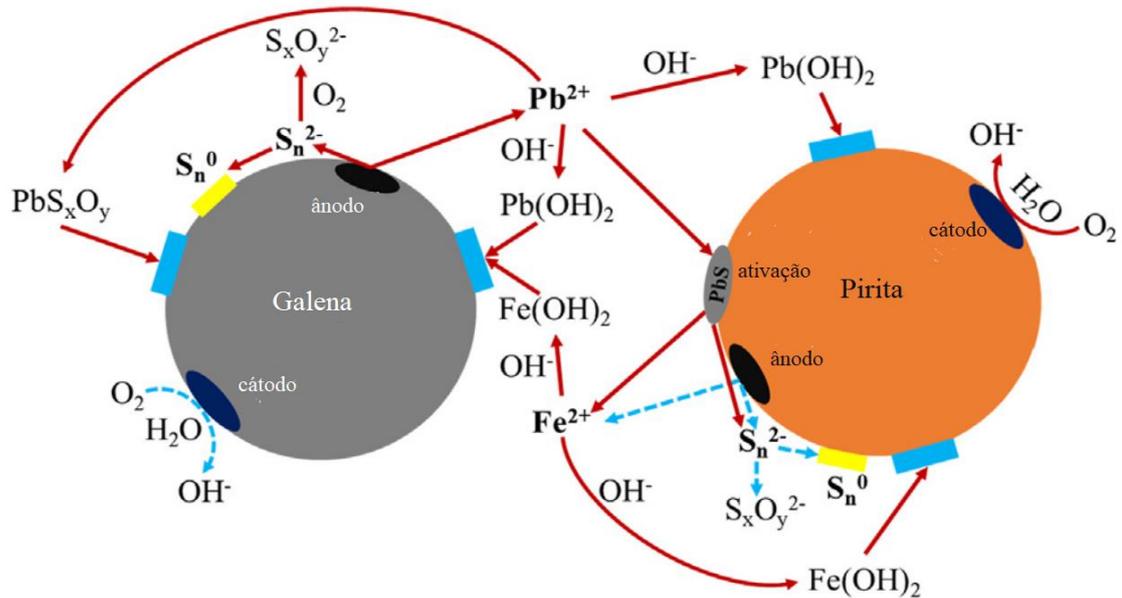


Figura 21: Interação galvânica entre galena e pirita na presença de xantato, sendo que linhas cheias indicam reações aceleradas e as linhas tracejadas reações desaceleradas (Adaptado de WANG; QIN; JIAO; WU, 2020).

AIKAWA et al. (2020) demonstrou que a galena tratada sem pirita apresentou dois tipos de espécies de Pb na superfície, o Pb^{2+} -S proveniente da galena e o chumbo proveniente de produtos oxidados, sendo eles Pb^{2+} -OH do $Pb(OH)_2$ e/ou Pb^{2+} - SO_4 de $PbSO_4$. A galena com pirita apresentou aumento significativo da presença de espécies provenientes dos produtos oxidados, como $Pb(OH)_2$ (em maior quantidade) e $PbSO_4$ (em menor quantidade), indicando que houve incremento na liberação de íons chumbo (II) e na formação de hidróxido de chumbo precipitado na superfície dos minerais (ver Figura 21). A pirita não apresenta aumento na oxidação, porém apresenta aumento de recuperação na flotação devido a migração de íons chumbo para a sua superfície, causando ativação de sites e aumento na interação com coletor (WANG; QIN; JIAO; WU, 2020).

A goma guar, um polissacarídeo ramificado no qual o galactomanano (composto de um eixo estrutural de manose com grupos laterais de galactose) é a unidade básica tem ação como reagente depressor orgânico e não tóxico, ver Figura 22.

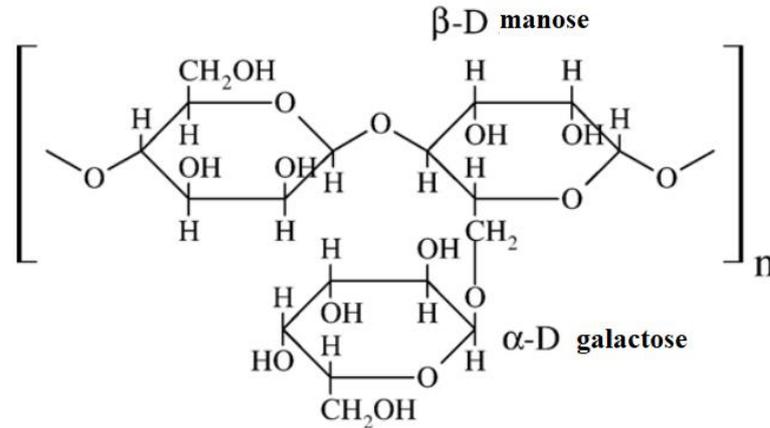


Figura 22: Unidade estrutural da galactomanano, estrutura básica da goma guar (adaptado de LASKOWSKI, 2007).

A goma guar ainda apresentou bons resultados para a depressão de pirita na faixa de pH alcalino (RATH *et al.*, 2000; BICAK *et al.*, 2007). A goma guar vem sendo testada como depressor de gangas de outros minerais como calcopirita e apresentado bons resultados (MHLANGA *et al.*, 2012). PAWLIK e LASKOWISKI (2006) mostraram o potencial do uso da goma guar como depressor de lama de dolomito no estudo da adsorção de goma guar em dolomita na flotação de KCl a fim de obter maior pureza no concentrado de cloreto de potássio.

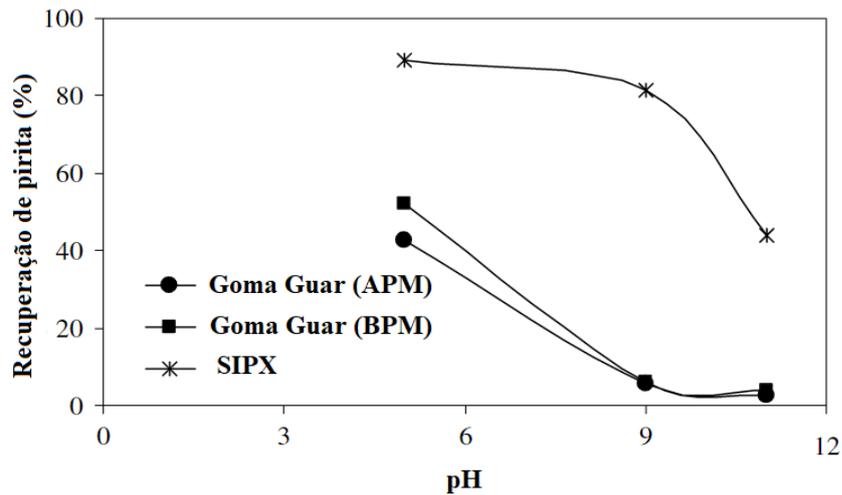


Figura 23: Efeito da flotação de pirita na presença de Goma Guar de alto peso molecular (APM) e baixo peso molecular (BPM) na dosagem de 10ppm e na presença de 10^{-4} MOL de xantato (SIPX) (Adaptado de BICAK *et al.* 2007).

3.4.5 Contaminação de zinco

A galena é frequentemente encontrada associada à esfalerita e, apesar da ativação da esfalerita ser realizada com a adição de produtos químicos adicionais, alguns íons de metais pesados como o chumbo podem ativá-la (BASILIO; KARTIO; YOON, 1996; LASKOWSKI; LIU; ZHAN, 1997). A ativação do zinco pelo chumbo prejudica a flotação sequencial chumbo-zinco pela contaminação de zinco no concentrado de chumbo e pode ser agravado caso o minério seja cominuído demasiadamente, com alta geração de finos, e com tempo de moagem e condicionamento longos na pré-flotação (BASILIO; KARTIO; YOON, 1996).

A recirculação da água utilizada no processo de flotação de sulfetos faz com que ocorra a recirculação de íons, espécies e reagentes que serão reintroduzidos no circuito e poderão influenciar a performance da flotação. A presença de íons chumbo na água recirculada e proveniente do processo de filtragem de concentrado pode ser a causa da ativação indesejada do zinco na etapa de flotação sequencial do chumbo e ocasionar perdas (AZEVEDO *et al.*, 2018).

A Figura 24 mostra que a flotação sequencial chumbo-zinco pode ser realizada com o ajuste gradual de pH, sendo que a flotação do chumbo é mais eficiente na faixa de pH entre 7 e 7,5, com melhor taxa de recuperação. Na sequência, para a flotação de zinco, o pH deve ser elevado para valores maiores que 10. Porém, apenas o ajuste de pH pode não ser suficiente para impedir a contaminação de zinco na flotação de chumbo (MICHAUD, 2015).

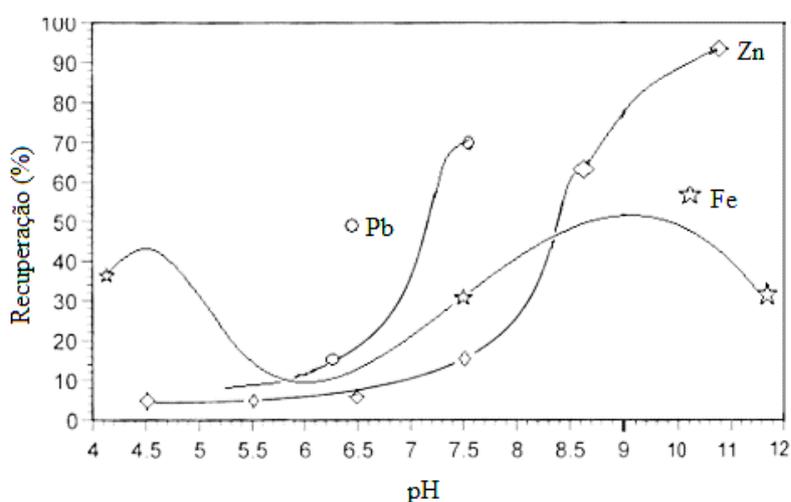


Figura 24: Curvas de recuperação de chumbo, zinco e ferro em função do pH (Adaptado de Michaud, 2015).

De acordo com Rashchi e colaboradores (2002), na presença de xantato, a esfalerita pode ser ativada em pH moderadamente ácido pela substituição dos íons Zn pelo Pb na superfície da esfalerita. Em pH neutro, o SZnOH interage com o hidróxido de chumbo e forma a espécie ZnS-O-Pb^+ , que irá interagir com o xantato, formando novamente o Pb-X . Cada vez mais acima do pH 9, a espécie $\text{Pb(OH)}_{2(s)}$ predomina na superfície da esfalerita e a torna hidrofílica. A Figura 25 ilustra os mecanismos descritos para cada faixa de pH, sendo que a área hachurada representa a partícula de esfalerita interagindo com as espécies indicadas.

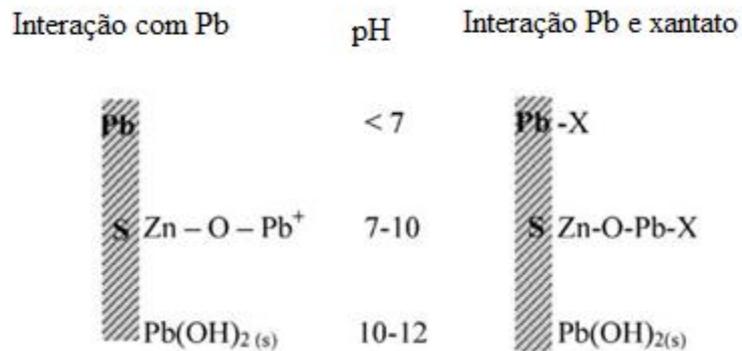


Figura 25: Interação entre esfalerita (representada pela área hachurada), xantato (X) e espécies de chumbo (Adaptado de RASHCHI; SUI; FINCH, 2002).

Segundo Liu e colaboradores (2020), a energia de substituição de Pb^{2+} por Zn^{2+} na superfície da esfalerita é desfavorável, principalmente devido a grande diferença nos raios iônicos, e que esse processo ocorre, mas em porcentagem muito pequena. Em pH alcalino, a adsorção de íons chumbo na esfalerita é mais rápida devido às interações eletrostáticas entre as espécies de chumbo (Figura 18) e a superfície eletronegativa da esfalerita. O principal mecanismo de ativação portanto seria a combinação da troca de íons entre chumbo e zinco e a atuação dos óxidos de chumbo na superfície da esfalerita como sítios de ativação, favorecendo a coleta pelo xantato.

Sarvaramini e colaboradores (2016) conduziram estudos com o coletor diisobutil ditiofosfinato, que mostram que a ativação de zinco na flotação de chumbo, com consequente flotação devido a ação dos coletores, não é restrita ao uso de xantato e pode ocorrer devido a adsorção de íons chumbo e espécies oxidadas de chumbo na superfície da esfalerita formando ligações covalentes com átomos de enxofre. Essas espécies de chumbo adsorvidas na superfície da esfalerita também formam interações com o ditiofosfinato e consequentemente resultam na

flotação de zinco. A interação com o coletor é acompanhada da remoção das ligações covalentes entre as moléculas de água e o chumbo adsorvido. Aikawa et al. (2020) mostraram que a ativação de zinco na flotação de chumbo contendo pirita diminui a flotabilidade da esfalerita na presença de xantato devido à forte interação galvânica galena-pirita que faz com que ocorra a dissolução de espécies de chumbo na superfície da esfalerita e que ocorra precipitação de hidróxidos hidrofílicos.

A ativação da esfalerita pelos íons Pb^{2+} pode provocar perda na recuperação global do zinco, uma vez que parte do material sequer chegou à alimentação do circuito de flotação de zinco. Essa contaminação pode ser evitada pelo ajuste de pH (Figura 24) e pelo uso de depressores de zinco. Depressores comuns de zinco são o cianeto, o sulfato de zinco e o DMDC (dimetil ditiocarbamato de sódio). A Figura 26 mostra a variação na recuperação de galena e esfalerita na presença e ausência de sulfato de zinco. A reação da esfalerita ativada pelo chumbo e deprimida pelo sulfato de zinco é mostrada na equação (3.37) e corresponde à reação reversa de ativação da esfalerita pelos íons chumbo (EL-SHALL; ELGILLANI; ABDEL-KHALEK, 2000).



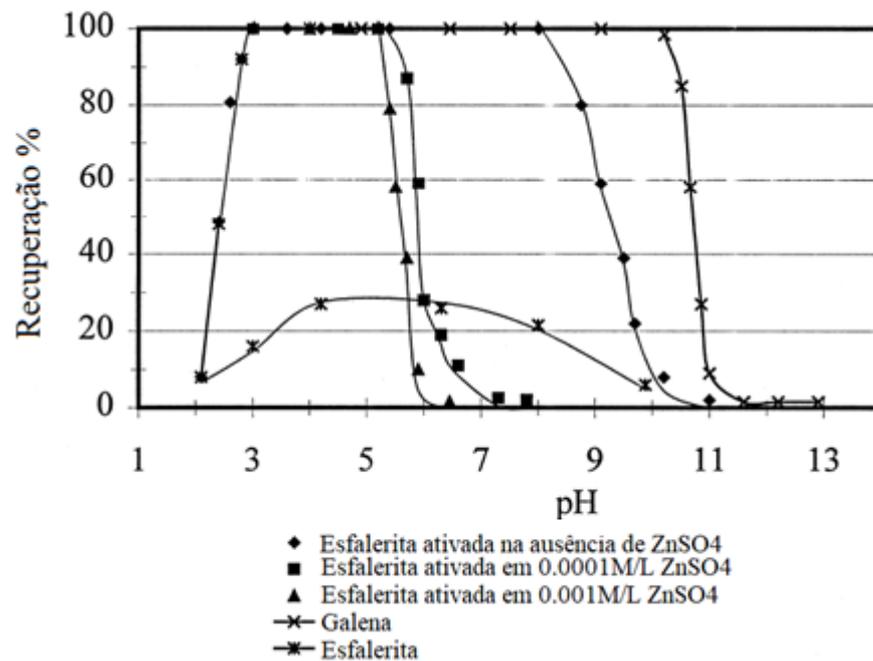


Figura 26: Efeito do pH e da adição de depressor ZnSO₄ (Adaptado de EL-SHALL; ELGILLANI; ABDEL-KHALEK, 2000).

Cui *et al.* (2020) publicaram um estudo que mostra que o depressor inorgânico sulfato de zinco (ZnSO₄) e o depressor orgânico dimetil ditiocarbamato de sódio (DMDC) atuam na superfície da esfalerita, competindo com íons chumbo pelos sítios de adsorção e consequentemente diminuem a ativação do zinco. A combinação de depressores pode ser realizada para obtenção de resultados otimizados na depressão da esfalerita, como o uso de sulfato de zinco e DMDC combinados, que mostrou deixar a superfície da esfalerita mais hidrofílica do que com o uso dos depressores separadamente, a partir do mecanismo de competição pela adsorção na superfície da esfalerita com o coletor (CUI *et al.*, 2020).

Tan e colaboradores (2020) realizaram estudos que mostram que o uso de goma guar atuou como depressor de zinco na flotação da galena na presença de esfalerita usando o coletor ditiocarbamato fazendo a adição da goma guar após a adição do coletor.

3.5 Flotação de zinco

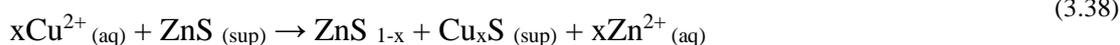
3.5.1 Ativação

A flotação do zinco em minérios de chumbo-zinco é realizada sequencialmente à flotação de chumbo. Diferentemente da flotação da galena na qual há flotação com o uso de tio coletores de cadeia curta, a esfalerita não responde bem a esse tipo de coletor, sendo que, conforme o tamanho da cadeia carbônica do xantato aumenta, a recuperação da esfalerita aumenta. (FUERSTENAU; CLIFFORD; KUHN, 1974; GÖKTEPE, 2002). Desse modo, uma estratégia bastante usada na flotação sequencial galena-esfalerita é o uso de tio coletores de cadeia curta na flotação do chumbo e o uso de ativadores na flotação da esfalerita para que a flotação de zinco seja iniciada (LIU *et al.*, 2020; VUČINIĆ; LAZIĆ; ROSIĆ, 2006).

Como mostrado no item 3.4.5 o chumbo pode ser um ativador para o zinco, porém Sui *et al.* (1999) mostraram que o cobre é um ativador muito mais forte que o chumbo, especialmente em pH neutro e que seria necessário ter cerca de seis vezes mais chumbo na superfície da esfalerita quando comparado ao cobre para se ter o mesmo impacto na ativação. Os autores mostraram ainda que o pH de ativação efetiva usando CuSO_4 é quase neutro se não houver chumbo na solução, porém se houver a faixa de pH mais efetiva é próxima ao pH 9 a 10.

A ativação da esfalerita pelo cobre em pH alcalino e com até duas monocamadas acontece com uma troca 1:1 de Cu^{2+} com Zn^{2+} , no primeiro par de camadas atômicas da superfície da esfalerita, ocasionando na formação de sulfeto de cobre (II). Esta etapa é relativamente rápida e exige agitação durante o tempo de condicionamento para maximizar a ativação (GERSON; LANGE; PRINCE; SMART, 1999). O Cu(II) na superfície da esfalerita é reduzido a Cu(I) com a oxidação da superfície do sulfeto e então ocorre a interação entre coletor e a superfície formada (CHANDRA; GERSON, 2009). O processo de ativação pode ser expresso pelas seguintes etapas (FORNASIERO; HALSTON, 2006 *apud* BUCKLEY *et al.*, 1989; EJTEMAEI; NGUYEN, 2017):

Etapa 1:



Etapa 2:



Em condições levemente ácidas as espécies hidrofóbicas, como polissulfetos (S_n^{2-}) e enxofre elementar (S_n^0) parecem predominar (ver Figura 27). O pH 6,5 corresponde ao máximo na curva

de potencial zeta para esfalerita ativada e, acima desse pH íons metálicos hidrolizados e espécies como CuOH^+ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ são formadas. Entre pH 8 e 10 o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é a espécie predominante na solução (ver Figura 28) e a superfície da esfalerita é dominada por espécies de óxido/hidróxido, como zinco e hidróxido de cobre e espécies sulfito/sulfato (ver Figura 27). Os produtos instáveis da ativação se acumulam na superfície da esfalerita durante o primeiro estágio de ativação rápida e são convertidos na forma "flotação ativa" no segundo estágio (POPOV e VUČINIĆ, 1990, LASKOWSKI; LIU; ZHAN, 1997).

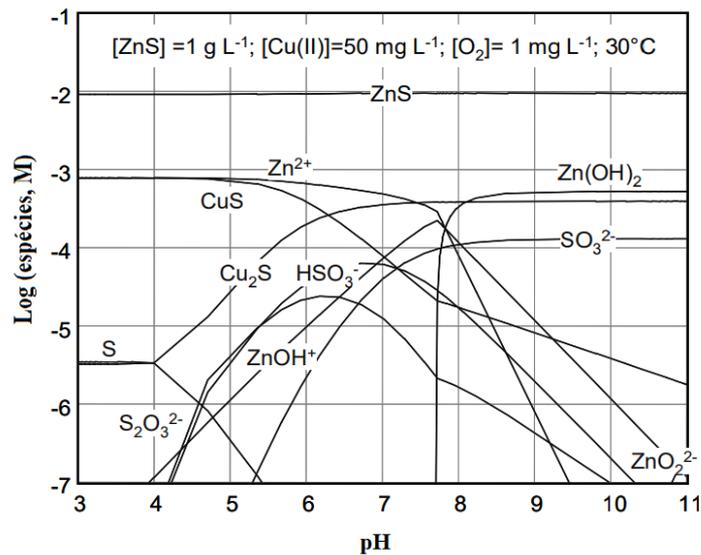


Figura 27: Diagrama de distribuição de espécies para a ativação de ZnS com Cu(II) a 30°C, quando se considera uma solução relativamente livre de oxigênio dissolvido e dos produtos metaestáveis da oxidação do sulfeto (DAVILA-PULIDO; URIBE-SALAS; NAVA-ALONSO, 2012).

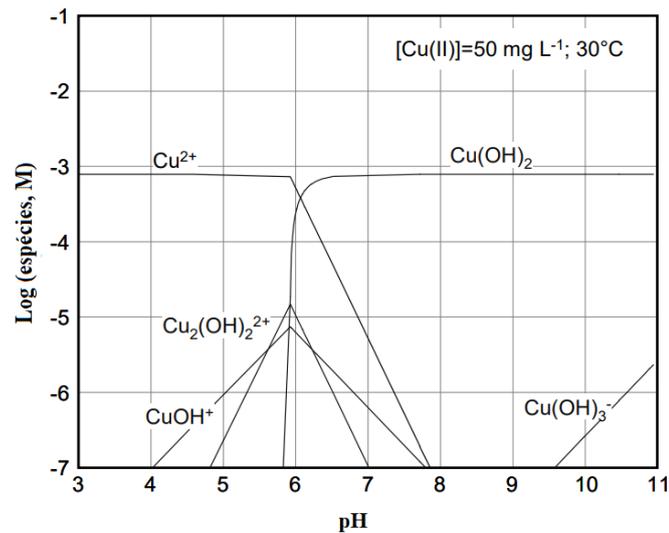


Figura 28: Diagrama de distribuição de espécies do sistema Cu(II)-H₂O em 25°C para uma concentração de Cu(II) de 50 mg/L (DAVILA-PULIDO; URIBE-SALAS;NAVA-ALONSO, 2012).

3.5.2 Adsorção de coletor

Usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density functional theory) Liu *et al.* (2014) mostraram a diferença nas forças de interação entre o xantato e a esfalerita sem ativação comparado ao xantato e o cobre adsorvido na superfície da esfalerita ativada. A interação entre ZnS e etil xantato é fraca devido ao fato de os picos orbitais do zinco (Zn3d) e do xantato (S3p) estarem localizados em diferentes níveis de energia, indicando que a interação é pouco intensa. No entanto, após a ativação da esfalerita pelo cobre, o pico orbital do xantato e do cobre da superfície da esfalerita (Cu3d) são sobrepostos, indicando que a adsorção de xantato na superfície da esfalerita ativada pelo cobre é bastante forte.

A adsorção de moléculas de água na superfície da esfalerita tem importante efeito na reatividade da superfície do mineral, uma vez que a energia de adsorção da molécula EX (etilxantato) na superfície da esfalerita é reduzida drasticamente e a distância S–Zn aumentada para mais do que a soma dos raios atômicos Zn e S. Tais dados sugerem que a molécula EX é repelida da superfície da esfalerita na presença da água, o que está de acordo com as observações práticas da flotação da esfalerita em etil xantato sem ativador. Porém, a adição de EX na superfície da esfalerita ativada em solução aquosa é favorável e a presença de água nesse caso tem baixa influência nas interações (LONG; CHEN; CHEN, 2016).

Os tipos de interação entre a esfalerita ativada pelo cobre e o xantato podem ser descritos pela interação entre o xantato e o cobre substituído na esfalerita (X-Cu), a interação entre o xantato e o cobre adsorvido no enxofre da esfalerita (X-S) e a interação entre o xantato e a molécula de hidróxido de cobre adsorvida na superfície da esfalerita (Cu(OH)₂-S). (LIU *et al.*, 2014).

Como observado na Figura 28, entre pH 8 e 10 o Cu(OH)₂ é a espécie predominante na solução e irá interagir com o xantato após o processo de adsorção de íons cobre na superfície da esfalerita conforme as equações (3.40),(3.41) e (3.42)(POPOV; VUČINIĆ, 1990).



A Figura 29 ilustra esquematicamente algumas interações possíveis que podem ocorrer simultaneamente entre a esfalerita e os íons cobre na presença de xantato.

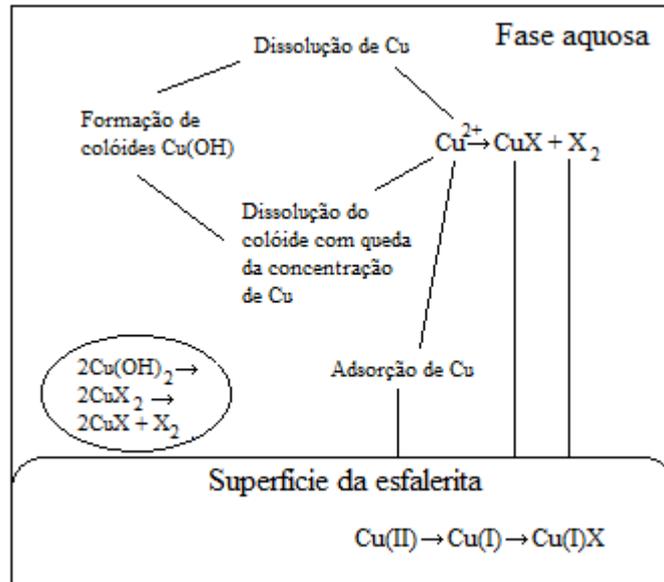


Figura 29: Representação esquemática da ativação da esfalerita pelo cobre em diferentes condições (Adaptado de CHANDRA; GERSON, 2009).

O estudo dos tempos e condições de condicionamento dos reagentes é fundamental uma vez que o xantato também pode reagir com Cu²⁺ durante o condicionamento causando precipitação de Cu-xantato e consequente adsorção não específica e aumento no consumo de coletor. Por essa razão, a adição sequencial de ativador e coletor é preferencial à adição simultânea. Em

caso de condicionamento em pH e concentração de cobre altos, o Cu(OH)_2 coloidal pode precipitar na superfície dos minerais e causar perda de seletividade. Em baixas concentrações de cobre e em baixo pH, o xantato na superfície dos minerais ou na solução também pode dimerizar para formar dixantogênio hidrofóbico e pode causar flotação indesejada de minerais de ganga (CHANDRA; GERSON, 2009).

3.5.3 Contaminação de ferro

Diferentemente da esfalerita, a pirita apresenta flotabilidade natural e responde bem a flotação de xantatos de cadeia curta sem ativação devido a presença de íons Fe^{2+} na superfície, que propicia a formação de ferro-xantato. A pirita responde ainda à ativação por íons de Pb^{2+} , como visto na item 3.4.4, e ainda pelos íons Fe^{2+} e Cu^{2+} , e por isso a contaminação de ferro no concentrado de zinco não é incomum (CHANDRA; GERSON, 2009).

A relação entre a adsorção de íons Cu^{2+} na superfície da pirita e o pH é mostrado na Figura 30. De acordo com Ejtemaei e Nguyen (2017) os íons Cu(II) podem ativar a pirita pela formação de camada de CuFeS_2 decorrente da redução do cobre de Cu(II) para Cu(I) , pela oxidação do ferro de Fe(II) para Fe(I) e pela oxirredução do enxofre. Segundo CHANDRA *et al.* (2012) a adsorção de xantato na pirita ativada pode ocorrer de quatro maneiras, em ordem de dominância: interação de xantato da solução com Cu adsorvido em sites específicos na pirita pela interação eletroquímica que leva a formação de Cu(I)-S ; pelo excesso de cobre ou xantato na solução levando a precipitação direta de Cu(I)-xantato sobre superfícies minerais de forma não seletiva; pela formação de dixantogênio; em uma extensão muito menor, pela interação do Fe de superfície com xantatos em solução para formar espécies de xantato férrico.

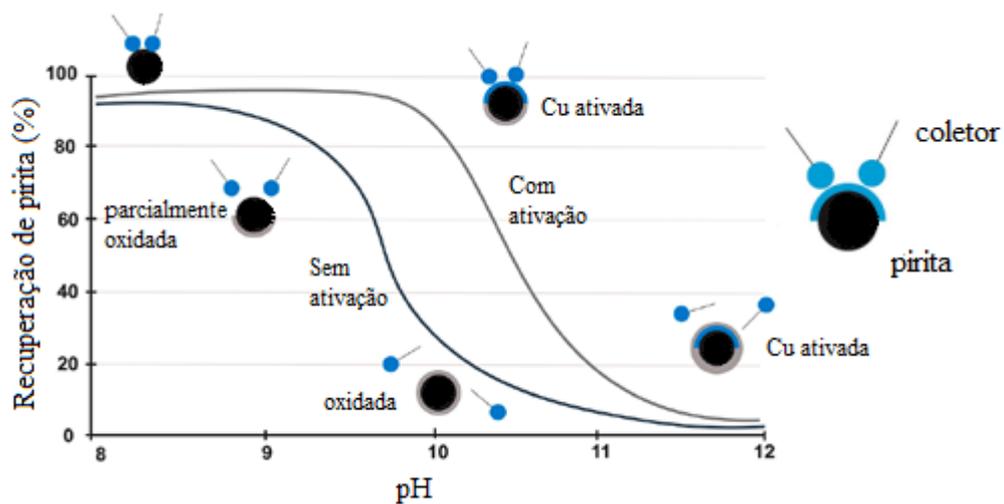


Figura 30: Ativação da pirita por íons cobre em função do pH da solução (Adaptado de ZANIN; LAMBERT; DU PLESSIS, 2019).

A pirita (Fe_2S) é um sulfeto que comumente está associado a esfalerita e, dependendo do grau de liberação das partículas e do grau de moagem, pode se apresentar com partículas livres ou associada à partícula da esfalerita (CHANDRA; GERSON, 2009). A presença de ferro na estrutura da esfalerita tem efeito prejudicial na flotação de zinco, devido à redução no número de interações possíveis entre o zinco e o cobre e, conseqüentemente, a redução na ativação da esfalerita e redução na recuperação. As partículas mais grossas são mais afetadas que os finos pela presença de ferro na esfalerita (BOULTON; FORNASIERO; RALSTON, 2005).

A associação de dois sulfetos gera uma interação galvânica entre eles que afeta a resposta da flotação e, no caso da esfalerita e pirita, elas atuam como ânodo e cátodo, respectivamente. A oxidação na superfície da esfalerita reduz a adsorção de cobre e, como efeito, reduz a ativação e flotação da esfalerita. Quanto maior a presença da pirita, maior a concentração de íons Fe^{2+} e conseqüentemente maior o efeito deletério na flotação da esfalerita, como mostra a Figura 31 (YANG *et al.*, 2018).

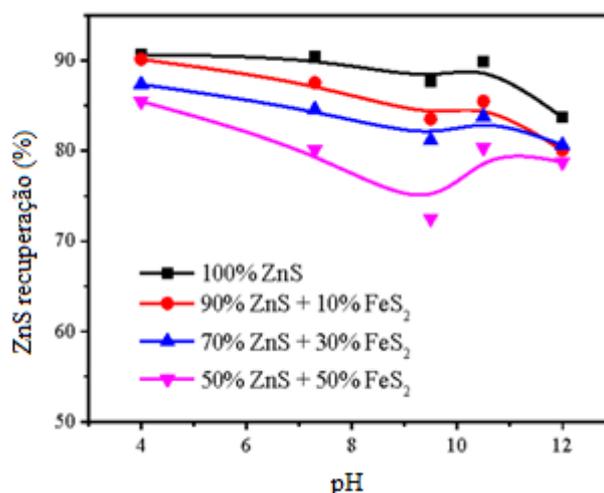


Figura 31: Influência da pirita na recuperação de esfalerita em diferentes pH na presença de 10^{-4} mol/L de CuSO_4 , 10 mg/L de butil xantato (Adaptado de YANG *et al.*, 2018).

Na flotação da esfalerita, a pirita pode ser deprimida com o aumento do pH (como mostra a Figura 24 e a Figura 30). Em faixas de pH alcalino e quando há oxidação natural, a superfície da pirita torna-se mais hidrofílica do que em faixas de pH ácido ou neutro devido à formação e adsorção de complexos de hidróxido de Fe na superfície (HE; FORNASIERO; SKINNER, 2005; YANG *et al.*, 2018).

A seletividade da flotação pode ser melhorada pelo uso de um depressor de pirita apropriado, como espécies de sulfoxi (S^{2-} a SO_3^{2-}) e cianeto. Os reagentes sulfoxi comuns são o sulfito de sódio, o dióxido de enxofre e o metabissulfito de sódio, que atuam de modo a aumentar a formação de hidróxidos na superfície de pirita, restringindo a adsorção do coletor. O cianeto é um reagente tóxico que exige intenso controle ambiental e que tende a ser substituído por reagentes menos nocivos. O DETA (Figura 32) é uma poliamina que atua na depressão da pirita pela complexação de íons ferro com o DETA e pela dessorção dos íons cobre da superfície da pirita na presença de xantato pela formação de um produto solúvel, o $\text{Cu}(\text{DETA})^{2+}$. (AGORHOM; SKINNER; ZANIN, 2014; CHANDRA; GERSON, 2009).

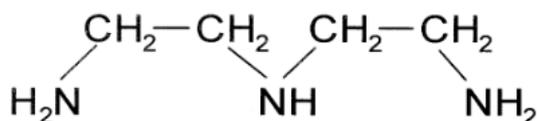


Figura 32: Fórmula química estrutural do DETA (Adaptado de KELEBEK, 1999).

A Figura 33 mostra redução significativa da recuperação de pirita na presença de xantato e de DETA em diferentes dosagens ao longo do tempo de flotação.

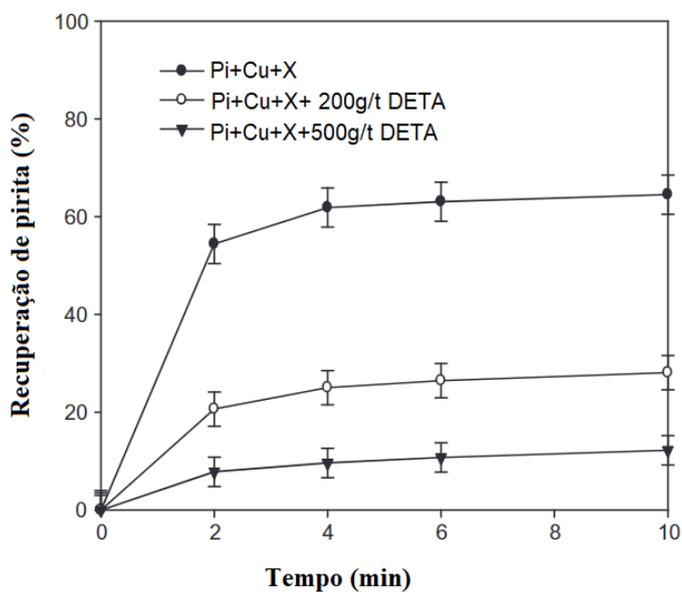


Figura 33: Efeito do DETA na depressão da pirita na presença do sulfato de cobre em dosagem de 200g/t e com 100g/t de PAX (Adaptado de AGORHOM; SKINNER; ZANIN, 2014).

Novos depressores menos tóxicos têm mostrado desempenho relevante, como o ácido húmico de sódio, obtido pela bio-degradação e decomposição de matéria orgânica que apresentou efeito de depressão de pirita superior ao obtido pela ação do pH altamente alcalino (WEI *et al.*, 2021).

3.6 Rejeito final

O rejeito final da flotação de zinco corresponde ao rejeito da final da flotação sequencial chumbo-zinco. As características do rejeito final do processo de flotação variam de acordo com os minerais de ganga que estão associados aos minerais de interesse. Segundo Edraki *et al.* (2014), rejeitos da mineração consistem em partículas finas e água contendo metais dissolvidos e reagentes utilizados durante o processo de extração dos minerais de interesse.

Piantadosi *et al.* (2000) e Piantadosi e Smart (2002) mostraram que na flotação individual de galena e pirita usando o xantato ou ditiofosfinato, as amostras de rejeito, em comparação às amostras de concentrado, apresentam menor concentração de coletor e maior concentração de produtos provenientes da oxidação como $PbOH$ e SO_3^- na superfície da galena e da pirita. Íons

Ca^{2+} e Mg^{2+} que tem ação depressora foram encontrados com concentração no rejeito duas vezes mais do que no concentrado.

Portanto, a seleção do método de disposição dos rejeitos depende de fatores como: características dos rejeitos gerados, presença de contaminantes, topografia local, geologia local, legislação ambiental, entre outros. No Brasil, a construção de barragens é o método mais utilizado para a disposição de rejeitos. A distribuição das barragens por estado é mostrada na Figura 34. Para o uso de barragens o rejeito, geralmente em polpa, é transportado por dutos pressurizados para disposição em céu aberto em estruturas de contenção localizadas em vales ou bacias. Após a construção da contenção e o início da operação de disposição de rejeitos, as estruturas de continuidade das barragens são constituídas pelos próprios rejeitos da usina e são denominadas alteamentos. Os principais problemas associados a esse método de disposição de rejeitos estão relacionados à supressão vegetal, à possibilidade de contaminação de recursos hídricos e aos riscos de rompimento e danos às comunidades vizinhas (BNDES, 2018).

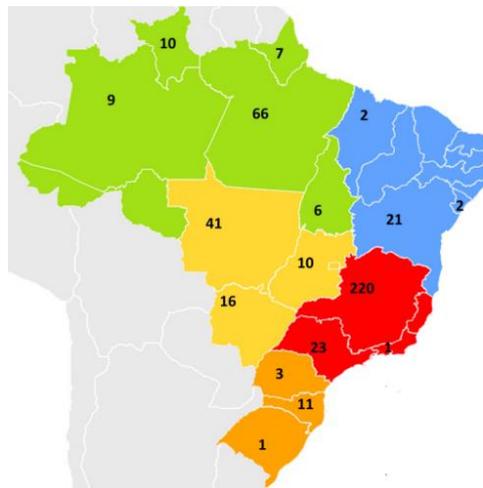


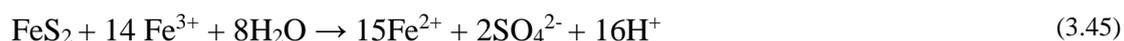
Figura 34: Mapa de distribuição estadual das barragens de rejeitos incluídas na Política Nacional de Segurança de Barragens (BNDES, 2018).

O CNRH (Conselho Nacional de Recursos Hídricos) estabeleceu a lei de Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), que criou mecanismos que visam a prevenção de danos causados pelas barragens. A lei exige do empreendedor documentos atualizados e equipe técnica qualificada a fim de que a instalação e operação das barragens sejam seguras e que possam causar o menor dano possível durante a operação, uma vez que o rompimento gera consequências econômicas, sociais e ambientais de grandes proporções (FRANÇA, 2016).

3.6.1 Drenagem ácida

Um dos maiores problemas de contaminação ambiental decorrente da disposição de rejeitos é a drenagem ácida. Em rejeitos contendo sulfetos, principalmente pirita, pode ocorrer a formação de compostos de características ácidas devido à oxidação. Os principais mecanismos desse processo são a oxidação química, eletroquímica, a oxidação por bactérias e pela combinação dos mecanismos. Os ácidos formados podem levar à dissolução de metais pesados presentes no rejeito e percolar no solo causando danos ambientais. Os principais fatores que controlam a formação da drenagem ácida são o pH da água, a frequência e vazão da água sobre os rejeitos, a presença de oxigênio, o acesso das bactérias, a granulometria dos rejeitos, a quantidade de pirita disponível e a permeabilidade do solo (RITCEY, 2005).

Os sulfetos com presença de ferro geram maior acidificação, porém sulfetos sem ferro na estrutura cristalina são também prejudiciais pois se tornam fontes de metais deletérios ao meio ambiente, como chumbo e cádmio (PARBHAKAR-FOX; LOTTERMOSER, 2015). As reações (3.43) a (3.47) mostram as reações gerais de oxidação da pirita e as equações (3.48) e (3.49) mostram a oxidação da esfalerita e galena respectivamente.



O uso de corretivos alcalinos pode ser usado para controlar a drenagem ácida e gerar neutralidade pelo blend adequado de material formador de ácido e material neutralizante. Por ser um material de baixo custo e seguro, o calcário é bastante usado para a correção do solo, porém tem baixa solubilidade e tendência em formar um revestimento de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, apresentando eficiência de neutralização de 30% em média. O uso de bactericidas, como os surfactantes aniônicos, concomitantemente a outros métodos de controle de acidez podem levar a reduções consideráveis de acidificação. O uso de métodos de impermeabilização de solo com

concreto ou mantas plásticas são também bastante efetivos para evitar o fluxo de material das pilhas e barragens para o solo (ZIEMKIEWICZ, 2000).

3.6.2 Reaproveitamento de rejeitos

Durante muitos anos, nos projetos de engenharia da mineração foi comum a realização de trade-offs para a escolha do método de disposição dos rejeitos a ser implementado nos novos empreendimentos. Esses estudos eram baseados apenas em valores monetários nos quais a opção com menor custo total era eleita como a melhor opção e implementada. Os fatores ambientais eram considerados como um “mau-necessário” e resumiam-se às exigências legais. Eram poucas as empresas que usavam tecnologias para a disposição de rejeitos adensados em pastas ou em filtros em detrimento às barragens de rejeitos, limitando então o uso dessas tecnologias para os concentrados finais, pois esses são os materiais que geram receitas para a empresa.

O desafio na disposição de rejeitos consiste em ir além das medidas econômicas tradicionais e usar novos parâmetros de definição de sucesso para escolha dos métodos de disposição final, como expectativas dos stakeholders, riscos e benefícios sócio-ambientais, e o desenvolvimento de novas oportunidades e de novas receitas para os resíduos gerados.

O reprocessamento de rejeitos tem se mostrado uma boa alternativa visto que o surgimento de novas tecnologias tem permitido a concentração de minérios de baixo teor, antes considerados rejeitos. Somando-se aos ganhos associados à venda dos minerais, antes dispostos como rejeitos, existe ainda a possibilidade de redução dos volumes de barragens em operação (FERRANTE, 2014).

É de fundamental importância de inserir dentro das etapas de estudos de pré viabilidade e nos estudos de engenharia o que é chamado de “engenharia verde” ou “química verde”, que é o estudo para a redução de geração de subprodutos que possam vir a causar impactos ambientais. As maiores estratégias para prevenção de resíduos são (MCLELLAN *et al.*, 2009, apud FIKSEL, 1996):

- Boas práticas que garantam o uso eficiente dos recursos;
- Substituições ou reduções de materiais que possam vir a gerar substâncias nocivas;
- Uso de processos ou tecnologias que possam proporcionar recirculação de água;

- Reaproveitamento de rejeitos ou subprodutos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais adotados a fim de atender aos objetivos propostos neste trabalho. As metodologias experimentais incluem a preparação e caracterização da amostra, flotação em bancada e ensaios de flotação em escala mini piloto para o novo minério, NM. Para o minério da mina em operação MC, foram usados dados provenientes da operação da Usina de processamento existente, coletados durante o ano de 2019.

4.1 Amostras

As amostras do novo corpo mineral, NM, utilizadas no presente estudo são provenientes de furos de sonda realizados na área do novo depósito.

As amostras dos ensaios de flotação foram recebidas em 3 big bags, contendo um total de 1198 amostras (1887 kg) e procedeu-se à formação de um compósito. O controle granulométrico foi realizado em $1700\mu\text{m}$, obtendo-se 24,3% da fração retida, os quais foram processados por britagem controlada em circuito fechado até que toda a amostra fosse obtida a 100% abaixo de $1700\mu\text{m}$. A amostra total foi homogeneizada e quarteada em amostras representativas de 10 kg. As amostras quarteadas foram distribuídas no divisor rotativo para obtenção de subamostras de 1kg para os testes de flotação em laboratório conforme o fluxograma de preparação da Figura 35.

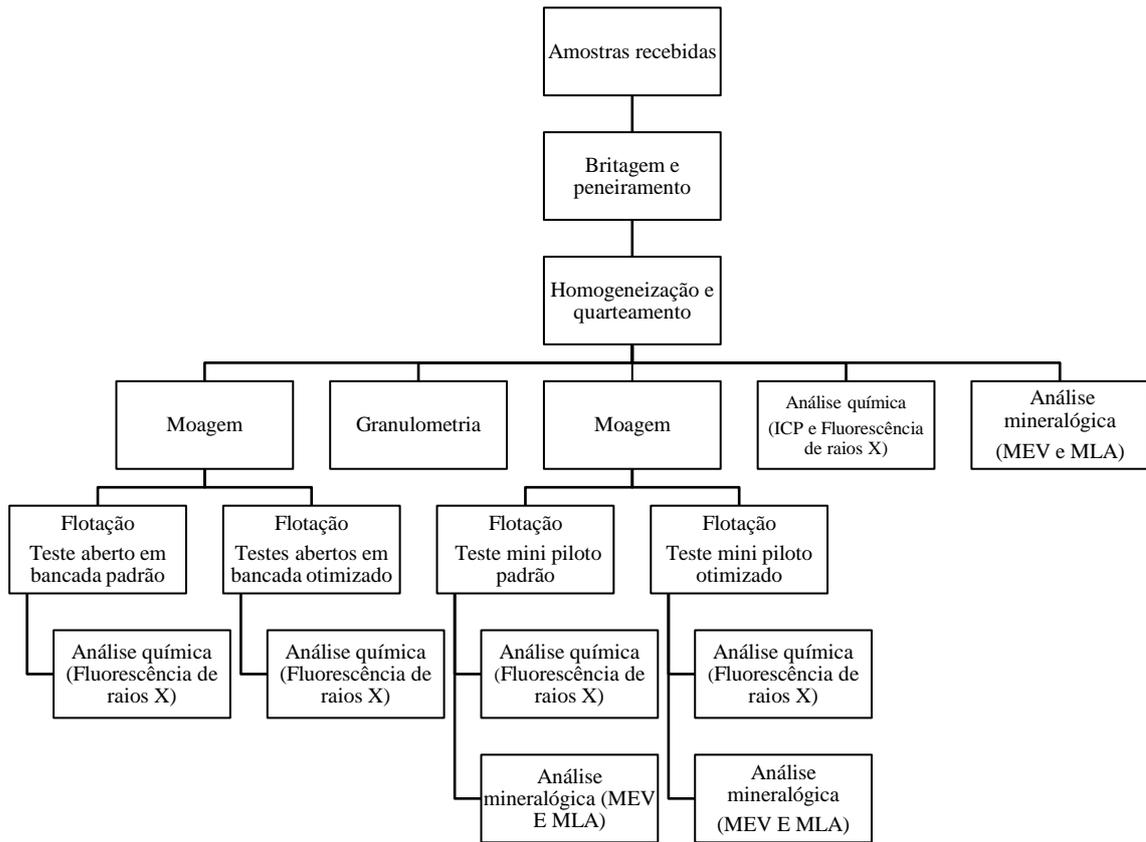


Figura 35: Fluxograma de preparação das amostras para ensaios de flotação.

Para comparação das características dos minérios foram utilizados dados dos planos de amostragem realizados nos dias 18 e 19 de março de 2019, aqui denominadas amostras MC 1 e MC 2, na usina de beneficiamento (Figura 36). As amostras foram enviadas para análises química e mineralógica nos mesmos métodos usados no novo minério NM.

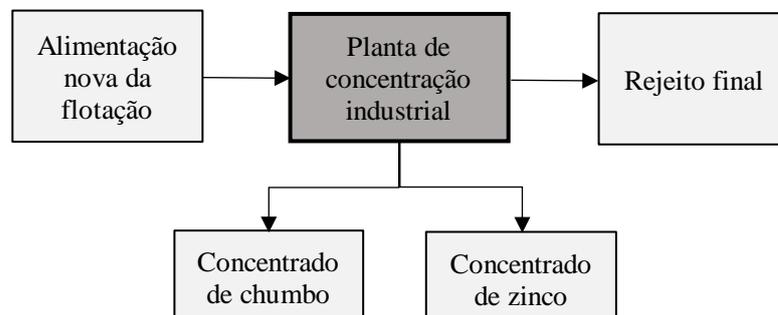


Figura 36: Fluxos amostrados na Usina existente - MC.

4.2 Caracterização tecnológica

4.2.1 Análise granulométrica

A adequação granulométrica do novo minério, NM, para os ensaios de flotação consistiu em sua redução para o P_{80} de $75\mu\text{m}$, o mesmo utilizado na escala industrial da Usina existente, MC. Após a homogeneização das amostras recebidas foi realizada análise granulométrica em 4 alíquotas do compósito para verificar o controle granulométrico da homogeneização. Para a análise da granulometria das amostras recebidas, foi utilizada a série Tyler: 1,7mm, 1,2mm, $841\mu\text{m}$, $425\mu\text{m}$, $300\mu\text{m}$, $210\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$, $106\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$, $53\mu\text{m}$, $37\mu\text{m}$.

Para a determinação dos tempos de moagem para a alimentação da flotação, as séries de peneiras (Tyler) utilizadas foram: $150\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$ e $37\mu\text{m}$.

4.2.2 Análise química

As amostras de minério sulfetado de chumbo e zinco (amostra global e os produtos dos testes de flotação) foram caracterizadas quimicamente através de análises de fluorescência de raios X para obtenção dos teores de Zn, Pb, Fe, CaO e MgO. Foram realizados, também, em algumas amostras, testes adicionais via ICP (Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) para determinação de outros elementos em menor quantidade presente nas amostras. Os concentrados foram analisados quimicamente para os metais Zn, Pb, Fe e os rejeitos foram analisados para obtenção dos teores de Zn, Pb, Fe, CaO e MgO. Os teores de cádmio foram calculados a partir do resultado da análise composicional por microsonda de varredura da esfalerita.

4.2.3 Análise mineralógica

A caracterização mineralógica foi dividida em duas etapas:

- Caracterização mineralógica de compósito global das amostras do depósito de NM provenientes de amostragem anterior aos testes de flotação;
- Caracterização mineralógica dos concentrados e rejeitos obtidos dos testes em escala mini piloto.

A primeira caracterização mineralógica se subdivide em duas etapas. Inicialmente, foi realizada uma análise mineralógica por faixas granulométricas de amostras de NM. Na sequência foram

realizados ensaios abertos de flotação padrão, usando as condições de processos da Usina existente, para obtenção de concentrados e rejeito. Os produtos da flotação foram enviados para a realização de microanálise por EPMA – Electron Probe Micro Analysis com a microsonda Eletrônica Jeol JXA – 8900 RL, para determinação da composição do minério. Essas análises serão usadas neste trabalho como complementação do estudo.

A segunda caracterização mineralógica foi realizada a fim de complementar a análise de desempenho e da qualidade dos concentrados e rejeitos gerados no processo de flotação contínuo dos testes em escala mini piloto.

A preparação das amostras para a análise mineralógica consistiu em homogeneização, quarteamento e retirada de alíquota para embutimento. Para cada alíquota, foi adicionada resina em molde de 30mm de diâmetro e posteriormente, a seção foi polida em politriz automatizada e recobertas com carbono para observação ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). As seções foram encaminhadas para o Centro de Microscopia da UFMG, para análise em microscópio eletrônico FEI, Quanta 600 FEG, acoplado ao software-analisador automatizado (MLA – *Mineral Liberation Analyser*).

4.2.4 Reagentes

A Tabela 5 mostra os reagentes usados nos testes, bem como a sua função na flotação e a preparação da solução adicionada nos testes. Todas as preparações de reagentes, bem como todos os testes foram realizadas utilizando-se água potável. A diferença entre as diluições da preparação em bancada e mini piloto foram realizadas devido às restrições impostas pelas bombas de alimentação dos reagentes na mini piloto.

Tabela 5: Reagentes e preparação.

Identificação	Fornecedor	Função	Preparação bancada	Preparação mini piloto
Xantato de sódio isopropílico (SIPX)	Interfusão	Coletor de sulfetos	1,0%	1,0%
Amil xantato de potássio (PAX)	Interfusão	Coletor de sulfetos	1,0%	1,0%
Diisobutilditiofosfinato de sódio (A 3418)	Cytec	Coletor de sulfetos	Sem diluição	0,1%
Diisobutilditiofosfato de sódio (A 3477)	Cytec	Coletor de sulfetos	Sem diluição	0,1%
Álcool especial (Hexanol/octanol) (INT 102)	Interfusão	Espumante	Sem diluição	Sem diluição

Para definição do melhor coletor de zinco foi realizado o teste de cinética seguindo o fluxograma mostrado na Figura 38.

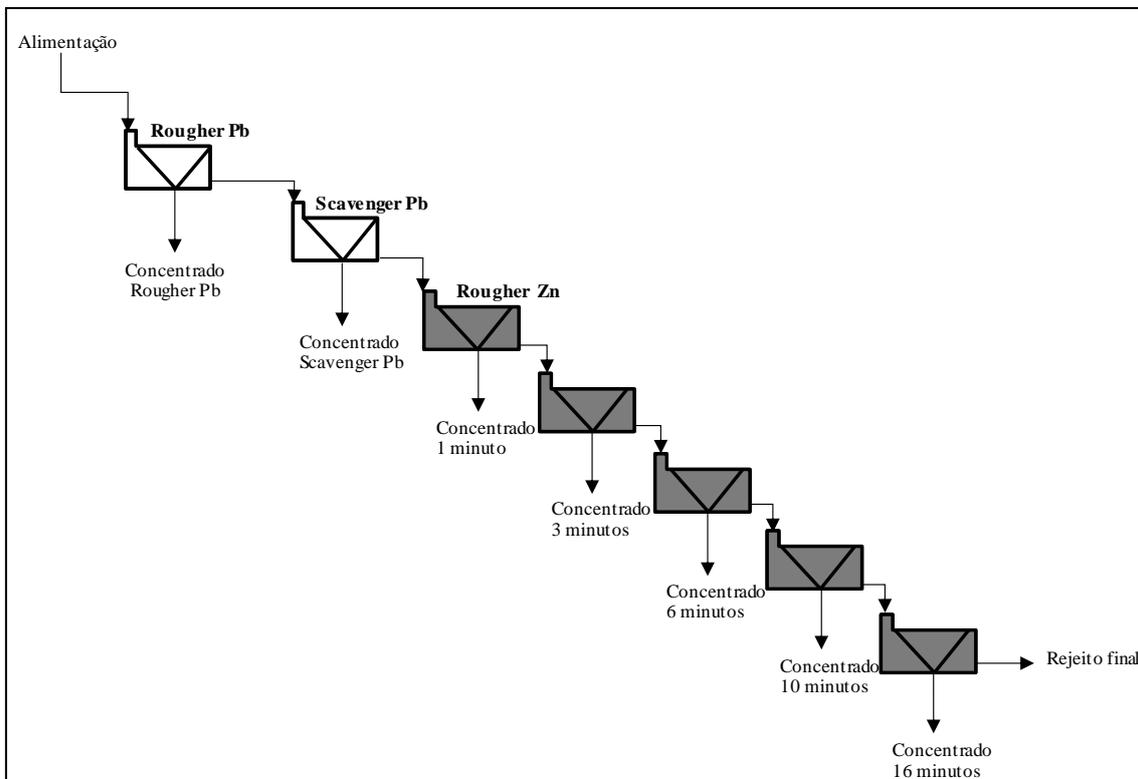


Figura 38: Fluxograma da cinética de flotação dos coletores de zinco.

4.3.1 Condições dos testes de flotação em escala bancada

O primeiro teste de flotação (P0) foi realizado nas condições padrão da Usina existente e, a partir do seu resultado, foram sendo executados os demais testes variando-se coletores, espumantes e adicionando-se depressores. Dessa forma, conforme eram gerados os resultados das análises químicas, tomava-se a decisão para os próximos testes.

As condições dos testes por etapa da flotação são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições dos testes de flotação em escala bancada (continua).

Teste	Etapa	pH	Dosagens (g/t)											
			Coletor				Espumante		Modificador					
			A-3418	PAX	SIPX	A-3477	INT 102	AF70	CuSO ₄	Quebra-cho	DETA	Goma Guar	Cal	ZnSO ₄
P0	Moinho	-	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher Pb</i>	9,5	-	20,0	-	-	10,0	-	-	-	-	-	293,5	-
	<i>Scavenger Pb</i>	9,5	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	122,0	-
	<i>Cleaner Pb</i>	10,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,5	-
	<i>Recleaner Pb</i>	10,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher I Zn</i>	9,5	-	100,0	-	-	10,0	-	200,0	-	-	-	127,0	-
	<i>Rougher II Zn</i>	8,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96,0	-
	<i>Cleaner Zn</i>	11,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	376,5	-
	<i>Recleaner Zn</i>	11,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75,0	-
P1	<i>Rougher Pb</i>	8,3	10,0	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,4	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Cleaner Pb</i>	8,5	5,0	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Recleaner Pb</i>	8,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher I Zn</i>	9,5	-	-	40,0	-	20,0	-	200,0	-	-	-	338,5	-
	<i>Rougher II Zn</i>	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	118,5	-
	<i>Cleaner Zn</i>	11,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	497,0	-
	<i>Recleaner Zn</i>	11,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	175,0	-
P2	<i>Rougher Pb</i>	8,1	10,0	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,2	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Cleaner Pb</i>	8,5	5,0	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Recleaner Pb</i>	8,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher I Zn</i>	9,5	-	-	20,0	-	20,0	-	200,0	-	-	-	365,0	-
	<i>Rougher II Zn</i>	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72,0	-
	<i>Cleaner Zn</i>	11,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32,0	-
	<i>Recleaner Zn</i>	11,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0	-
P3	<i>Rougher Pb</i>	8,1	10,0	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,2	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher I Zn</i>	9,5	-	-	20,0	-	20,0	-	200,0	300,0	-	-	368,5	-
	<i>Rougher II Zn</i>	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72,0	-

Tabela 8: Condições dos testes de flotação em escala bancada (conclusão).

Teste	Etapa	pH	Dosagens (g/t)											
-------	-------	----	----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

			Coletor				Espumante		Modificador					
			A-3418	PAX	SIPX	A-3477	INT 102	AF70	CuSO ₄	Quebra-cho	DETA	Goma Guar	Cal	ZnSO ₄
P4	<i>Rougher Pb</i>	8,1	10,0	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,2	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher I Zn</i>	9,5	-	-	20,0	-	20,0	-	200,0	-	120,0	-	423,8	-
	<i>Rougher II Zn</i>	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72,0	-
P5	<i>Rougher Pb</i>	8,1	10,0	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,2	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher I Zn</i>	9,5	-	-	-	35,0	20,0	-	200,0	-	-	-	328,0	-
	<i>Rougher II Zn</i>	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72,0	-
P6	<i>Rougher Pb</i>	8,1	10,0	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,2	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Cleaner Pb</i>	10,5	5,0	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-
	<i>Recleaner Pb</i>	8,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Rougher Zn</i>	9,5	-	-	-	35,0	-	20,0	200,0	-	35,0	-	413,0	-
	<i>Rougher II Zn</i>	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120,3	-
	<i>Cleaner Zn</i>	10,5	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	106,0	-
	<i>Recleaner Zn</i>	10,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P7	<i>Rougher Pb</i>	8,3	10,0	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,2	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Cleaner Pb</i>	8,5	5,0	-	-	-	-	2,5	-	-	20,0	-	-	-
	<i>Recleaner Pb</i>	8,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	<i>Rougher Pb</i>	8,2	15,0	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	200,0
	<i>Scavenger Pb</i>	8,3	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Cleaner Pb</i>	8	5,0	-	-	-	-	10,0	-	-	40,0	150,0	-	150,0
	<i>Recleaner Pb</i>	8	-	-	-	-	-	5,0	-	-	20,0	50,0	-	50,0
P9	<i>Rougher Pb</i>	8,2	15,0	-	-	-	-	10,0	-	-	-	200,0	-	200,0
	<i>Scavenger Pb</i>	8,4	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Cleaner Pb</i>	7,6	5,0	-	-	-	-	10,0	-	-	40,0	150,0	-	150,0
	<i>Recleaner Pb</i>	8,2	-	-	-	-	-	5,0	-	-	20,0	50,0	-	50,0
	<i>Rougher I Zn</i>	9,5	-	-	-	35,0	-	30,0	200,0	-	35,0	-	360,0	-
	<i>Rougher II Zn</i>	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64,0	-

Para a escolha do coletor foram realizados testes de cinética de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Condições dos testes de cinética.

Teste	Etapa	pH	Dosagens (g/t)					
			A-3418	SIPX	A-3477	AF70	CuSO ₄	Cal
			Coletor			Espumante	Modificador	
C1	<i>Rougher Pb</i>	8,4	10,0	-	-	10,0	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,5	5,0	-	-	-	-	-
	<i>Rougher Zn</i>	9,7	-	30,0	-	20,0	200,0	384,5
C2	<i>Rougher Pb</i>	8,2	10,0	-	-	10,0	-	-
	<i>Scavenger Pb</i>	8,2	5,0	-	-	-	-	-
	<i>Rougher Zn</i>	9,7	-	-	30,0	20,0	200,0	365,0

4.3.2 Avaliação dos processos de flotação

Segundo VALADÃO e ARAUJO (2007) para análise de operações de concentração mineral podem ser usadas algumas relações entre a alimentação e os produtos gerados sendo eles a recuperação mássica (R) a recuperação metalúrgica (Rm) e a razão de enriquecimento (Re). Para avaliação da seletividade nos ensaios de flotação o Índice de Seletividade (IS) de Gaudin (GAUDIN, 1957) foi usada como ferramenta comparativa de diferentes ensaios. Nos testes de flotação realizados o IS foi usado na avaliação da seletividade dos concentrados de chumbo e zinco com relação ao ferro presente nas amostras.

$$R = \frac{C}{A} \quad (4.1)$$

$$Rm = \frac{Cc}{Aa} \quad (4.2)$$

$$Re = \frac{c}{a} \quad (4.3)$$

$$IS = \sqrt{\frac{Rm \text{ metal de interesse no concentrado} \times Rm \text{ ganga no rejeito}}{Rm \text{ ganga no concentrado} \times Rm \text{ metal interesse no rejeito}}} \quad (4.4)$$

Onde:

R = recuperação mássica;

Rm = recuperação metalúrgica;

Re = razão de enriquecimento;

IS = índice de seletividade;

C = massa de concentrado;

c = teor de concentrado;

A = massa da alimentação;

a = teor da alimentação.

4.3.3 Procedimentos experimentais dos testes em escala bancada

4.3.3.1 Moagem dos testes de flotação em bancada

Para determinação do tempo de moagem, foram realizadas 4 moagens em tempos diferentes e os produtos obtidos foram analisados granulometricamente para preparar a curva de cinética de moagem.

Os testes de moagem foram realizados em um moinho de bolas de laboratório padrão de 6,5" x 9" com uma porcentagem de sólidos de 66,6%. Para determinação do tempo ideal de moagem, foram realizadas moagens no tempo de 15, 20, 25 e 30 minutos.

As condições operacionais foram as seguintes:

- 1 Kg de amostra;
- 0,5 litros de água;
- Tempo de moagem: 15, 20, 25 e 30 minutos;
- 10,90 Kg de bolas (68% de 1" Ø e 32% de 1,5" Ø).

4.3.3.2 Testes de flotação em bancada

A seguir são apresentados os procedimentos realizados para os testes de flotação etapa a etapa.

Flotação *Rougher* de Chumbo

- a) Realização da moagem por 25 minutos com polpa a 66,6% de sólidos;
- b) Transferência imediata da polpa para a cuba da célula de flotação sob agitação com velocidade de rotação constante de 850 rpm;
- c) Ajuste da porcentagem de sólidos para 35%;
- d) Ajuste do pH da polpa para 9,5 no teste P0;
- e) Adição de depressor, segundo a Tabela 6, com agitação da polpa por 3 minutos com novo ajuste de pH quando necessário, apenas no teste P0;

- f) Adição de coletor e condicionamento sob agitação por 2 minutos, com exceção dos testes 9 e 10 que tiveram tempo de 1 minuto;
- g) Adição de espumante e condicionamento sob agitação por 1 minuto;
- h) Novo ajuste de pH para o parâmetro desejado caso tenha modificado com adição dos demais reagentes (apenas no teste P0);
- i) Abertura do ar comprimido da célula a 10L/min para dar início à flotação;
- j) Flotação por 5 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas;
- k) Fechamento do ar comprimido, retirada da bandeja de flotado;
- l) Filtragem e secagem do flotado;
- m) Pesagem, homogeneização, quarteramento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

Flotação *Scavenger* de Chumbo

- a) Na mesma cuba de flotação *Rougher* de chumbo com rotação constante de 850 rpm é realizado ajuste do pH da polpa para 9,5 no teste P0;
- b) Adição de coletor, conforme Tabela 6, e condicionamento sob agitação por 1 minuto;
- c) Abertura do ar comprimido da célula a 10L/min para dar início à flotação;
- d) Flotação por 5 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas;
- e) Filtragem e secagem do flotado;
- f) Pesagem, homogeneização, quarteramento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

Flotação *Cleaner* de Chumbo

- a) Adição da massa do concentrado *rougher* de chumbo na cuba de 2500 mL de volume. Adição de água até completar o nível da cuba.
- b) Agitação da polpa com rotação de 650 rpm;
- c) Adição de depressor, conforme Tabela 6;
- d) Adição de coletor, conforme Tabela 6;
- e) Adição de espumante, conforme Tabela 6;
- f) Condicionamento sob agitação por 3 minutos conforme Tabela 6, com exceção dos testes P8 e P9 nos quais o tempo foi aumentado para 6 minutos;

- g) Abertura do ar comprimido da célula a 5L/min para dar início à flotação;
- h) Flotação por 2,5 minutos até o teste P6 e do teste P7 adiante 3,5 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas;
- i) Filtragem e secagem do flotado;
- j) Pesagem, homogeneização, quartejamento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

Flotação *Recleaner* de Chumbo

- a) Adição da massa do concentrado *cleaner* de chumbo na cuba de 1000 mL de volume. Adição de água até completar o nível da cuba.
- b) Agitação da polpa com rotação de 650 rpm;
- c) Adição de depressor, conforme Tabela 6;
- d) Adição de coletor, conforme Tabela 6;
- e) Adição de espumante, conforme Tabela 6;
- f) Condicionamento sob agitação por 1 minuto conforme Tabela 6, com exceção dos testes 10 e 11 nos quais o tempo foi aumentado para 3 minutos;
- g) Abertura do ar comprimido da célula a 5L/min para dar início à flotação;
- h) Flotação por 1,5 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas, com exceção dos testes P8 e P9 nos quais o tempo foi aumentado para 2 minutos;
- i) Filtragem e secagem do flotado;
- j) Pesagem, homogeneização, quartejamento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

Flotação *Rougher I* de Zinco

- a) Na mesma cuba de flotação *Scavenger* de chumbo, com rotação constante de 850 rpm é adicionado cal para ajuste do pH;
- b) Adição de ativador, 200g/t, e condicionamento sob agitação por 5 minutos;
- c) Adição de coletor, conforme Tabela 6, e condicionamento sob agitação por 2 minutos;
- d) Adição de espumante, conforme Tabela 6;
- e) Novo ajuste de pH para o parâmetro desejado caso tenha modificado com adição dos demais reagentes;
- f) Abertura do ar comprimido da célula a 10L/min para dar início à flotação;
- g) Flotação por 6 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas;

- h) Fechamento do ar comprimido, retirada da bandeja de flotado;
- i) Filtragem e secagem do flotado;
- j) Pesagem, homogeneização, quarteamento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

Flotação *Rougher* II de Zinco

- a) Na mesma cuba de flotação *Rougher* 1 de zinco, com rotação constante de 850 rpm é realizado ajuste de pH com cal;
- b) Adição de coletor, conforme Tabela 6, e condicionamento sob agitação por 2 minutos;
- c) Novo ajuste de pH para o parâmetro desejado caso tenha modificado com adição do coletor;
- d) Abertura do ar comprimido da célula a 10L/min para dar início à flotação;
- e) Flotação por 6 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas;
- f) Fechamento do ar comprimido, retirada da bandeja de flotado;
- g) Filtragem e secagem do flotado e do afundado;
- h) Pesagem, homogeneização, quarteamento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

Flotação *Cleaner* de Zinco

- a) Adição da massa do concentrado *Rougher* I de zinco na cuba de 2500 mL de volume. Adição de água até completar o nível da cuba.
- b) Agitação da polpa com rotação de 650 rpm;
- c) Abertura do ar comprimido da célula a 5L/min para dar início à flotação;
- d) Flotação por 5 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas;
- e) Filtragem e secagem do flotado;
- f) Pesagem, homogeneização, quarteamento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

Flotação *Recleaner* de Zinco

- a) Na mesma cuba de flotação *Cleaner* de zinco. Adição de água até completar o nível da cuba.

- b) Agitação da polpa com rotação de 650 rpm;
- c) Abertura do ar comprimido da célula a 5L/min para dar início à flotação;
- d) Flotação por 4,5 minutos com retirada do flotado manualmente com espátulas;
- e) Filtragem e secagem do flotado;
- f) Pesagem, homogeneização, quarteamento, identificação e retirada de alíquota para a análise química.

4.4 Ensaios de flotação em escala mini piloto

4.4.1 Condições dos testes de flotação em escala mini piloto

Como observado por Andrade, Santos e Gonçalves (2001) em circuitos que possuem altas cargas circulantes, que é o caso do circuito de chumbo que precisa de alto grau de enriquecimento e por isso é bastante dependente das cargas circulantes o número de ciclos de um teste em LCT (locked cycle test) deve ser muito grande para atingimento do equilíbrio. O LCT é ainda um teste muito dependente do operador e com nenhuma flexibilidade de alteração de parâmetros ao longo da sua execução. Tendo em vista esses fatores foi definido que seriam realizados ensaios em escala mini piloto afim de garantir a representatividade do minério de Bonsucesso em escala e em processo contínuo.

Os ensaios de flotação em mini piloto foram realizados em dois módulos (CFM 1 e CFM 2) de mini piloto da fabricante Eriez, modelo CFM-12-PLC, no laboratório do Centro de Operações da empresa Certimin, localizada em Lima, no Peru.

A planta mini piloto possui dois tanques de agitação, o tanque de retenção e o tanque de alimentação, com capacidade útil de 60 litros cada. O primeiro tanque agitador (tanque de retenção) foi usado para armazenar e condicionar a polpa a 35% de sólidos a pH natural. Do segundo tanque (tanque alimentador), a polpa é alimentada continuamente aos condicionadores 01 e 02 (02 tanques condicionadores) do circuito de Pb. A planta apresenta medidores digitais de fluxo de ar, medidores de pH e Eh, palhetas e impelidores com velocidade controlada. Os concentrados ou rejeitos são bombeados por bombas peristálticas e as mangueiras de recalque podem ser posicionadas de acordo o circuito desejado que operam com vazão aproximada de 3ml/min.

A moagem do minério foi realizada em moinho de barras de 12 "x 18", em lotes de 10 quilos de mineral seco, a 66,67% de sólidos sem adição de reagentes e com velocidade de 61 rpm; para obter um grau de moagem de $P_{80} = 75$ μm . O colar de barra usado na moagem é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Colar de barras para o moinho da planta mini piloto.

Diâmetro		Comprimento		Quantidade	Peso
polegadas	mm	polegadas	mm	Unid.	Kg
1 1/4	31,7	17	4,32	6	14,4
1	25,4	17	4,32	11	16,1
3/4	19,0	17	4,32	8	5,4
5/8	16,0	17	4,32	11	4,8
1/2	12,7	17	4,32	17	4,3
3/8	9,65	17	4,32	33	5,0
TOTAL				86	50,1

As condições de funcionamento de cada uma das células, dos módulos de flotação CFM 1 e CFM 2 (capacidade de 12 células cada), foram mantidas em rotação de aproximadamente 1100 rpm e fluxo de ar de 2,5 ml/min, com exceção das etapas de limpeza de zinco que operaram em 1,5 ml/min.

Os resultados mais promissores dos testes em bancada foram levados para a escala mini piloto, com alguns ajustes, totalizando quatro testes. O fator de escala 1,5 foi utilizado devido orientação e experiência prévia da equipe de operação da mini piloto. A configuração da mini piloto otimizada é mostrada na Figura 39.

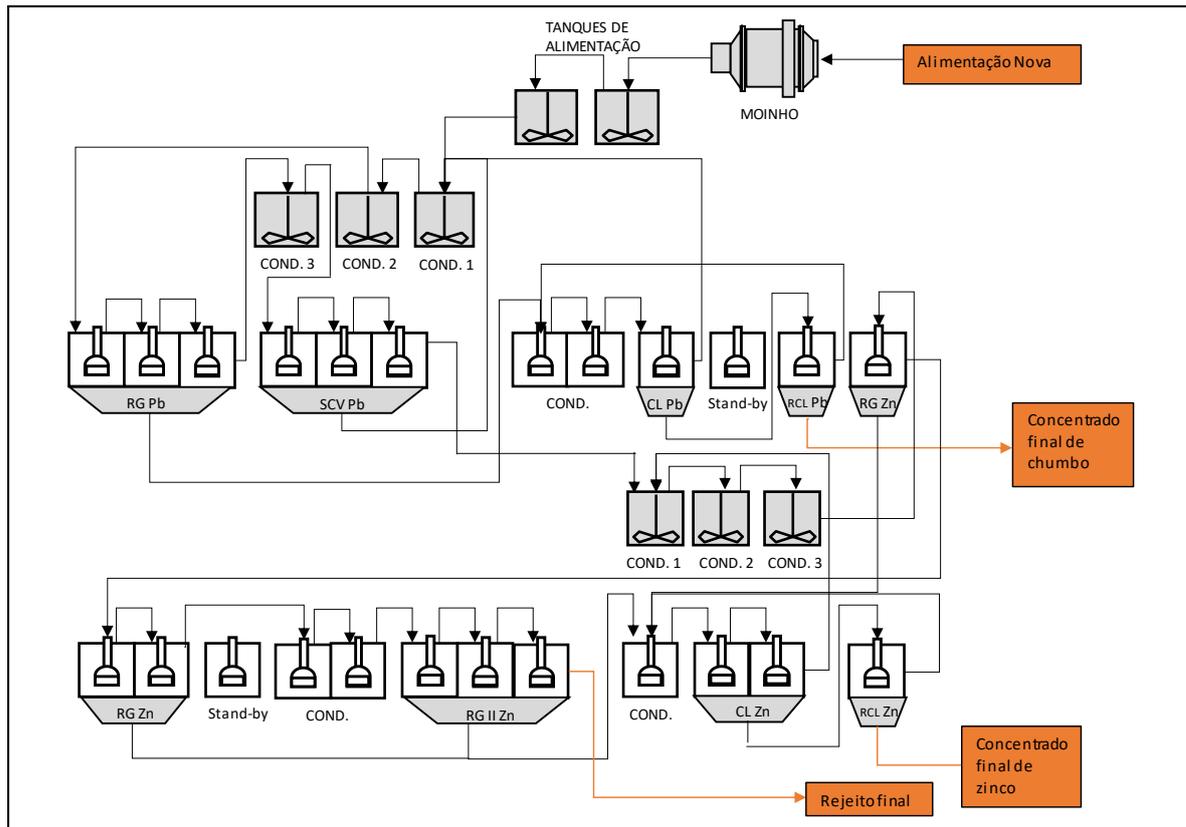


Figura 39: Mini piloto de flotação otimizada.

Foi realizado, ainda, teste no padrão da usina existente para comparação com os resultados que seriam obtidos na usina sem modificações no processo atual. A configuração da mini piloto padrão é mostrada na Figura 40.

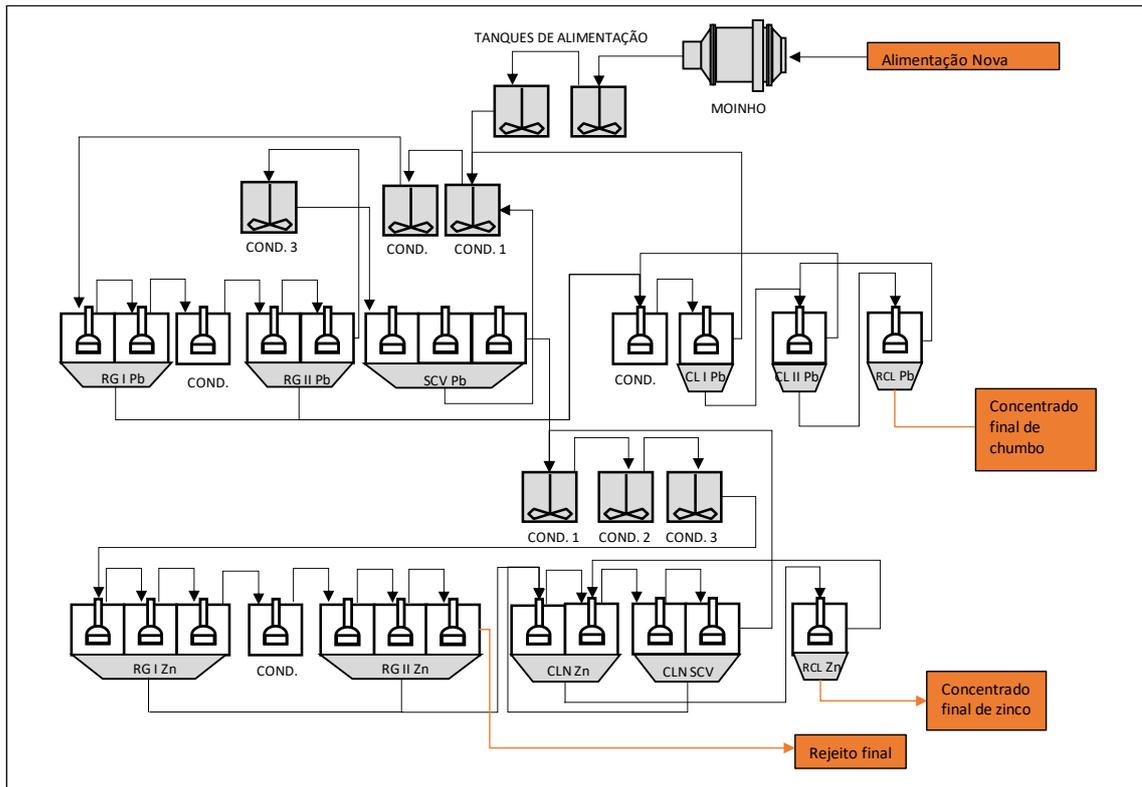


Figura 40: Teste de flotação mini piloto Padrão MC.

As configurações de número de células por etapa de flotação para as condições de mini piloto otimizada e padrão são mostradas na Tabela 9. Nos testes mini piloto foi usado na flotação de chumbo a rotação de 1150rpm e fluxo de ar de 2,48ml/min de ar e na flotação de zinco foi usada a rotação de 1050rpm e fluxo de ar de 3,0 ml/min na etapa rougher e de 1,50 ml/min nas etapas de limpeza.

Tabela 9: Número de células por etapa de flotação na mini piloto.

CFM	Células	Etapa na mini piloto otimizada	Etapa na mini piloto padrão
1	1	<i>Rougher Pb</i>	<i>Rougher Pb</i>
	2	<i>Rougher Pb</i>	<i>Rougher Pb</i>
	3	<i>Rougher Pb</i>	Condicionador <i>Rougher Pb - I</i>
	4	<i>Scavenger Pb</i>	<i>Rougher Pb - II</i>
	5	<i>Scavenger Pb</i>	<i>Rougher Pb - II</i>
	6	<i>Scavenger Pb</i>	<i>Scavenger Pb</i>
	7	Condicionador <i>Cleaner Pb - I</i>	<i>Scavenger Pb</i>
	8	Condicionador <i>Cleaner Pb - II</i>	<i>Scavenger Pb</i>
	9	<i>Cleaner Pb - I</i>	Condicionador <i>Cleaner Pb - I</i>
	10	Stand By	<i>Cleaner Pb - I</i>
	11	<i>Cleaner Pb - II</i>	<i>Cleaner Pb - II</i>
	12	<i>Rougher Zn - I</i>	<i>Cleaner III - Pb</i>
2	1	<i>Rougher Zn - I</i>	<i>Rougher Zn - I</i>
	2	<i>Rougher Zn - I</i>	<i>Rougher Zn - I</i>
	3	Stand By	<i>Rougher Zn - I</i>
	4	Condicionador <i>Rougher Zn - I</i>	Condicionador <i>Rougher Zn - I</i>
	5	Condicionador <i>Rougher Zn - II</i>	<i>Rougher Zn - II</i>
	6	<i>Rougher Zn - II</i>	<i>Rougher Zn - II</i>
	7	<i>Rougher Zn - II</i>	<i>Rougher Zn - II</i>
	8	<i>Rougher Zn - II</i>	<i>Cleaner Zn - I</i>
	9	Condicionador <i>Cleaner I - Zn</i>	<i>Cleaner Zn - I</i>
	10	<i>Cleaner Zn - I</i>	<i>Scavenger-Cleaner Zn</i>
	11	<i>Cleaner Zn - I</i>	<i>Scavenger-Cleaner Zn</i>
	12	<i>Cleaner Zn - II</i>	<i>Cleaner Zn - II</i>

Os reagentes e as concentrações usadas por etapa da flotação na mini piloto são mostradas na Tabela 10 e na

Tabela 11 para as condições otimizadas e padrão, respectivamente.

Tabela 10: Condições dos testes otimizados em escala mini piloto.

Etapa	Reagente	pH	Dosagem (g/t)			
			T1	T2	T3	T4
<i>Rougher Pb</i>	ZnSO ₄	Natural	200,0	200,0	400,0	400,0

Etapa	Reagente	pH	Dosagem (g/t)			
			T1	T2	T3	T4
	A-3418	Natural	15,0	15,0	15,0	15,0
	AF-70	Natural	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>Scavenger Pb</i>	A-3418	Natural	5,0	5,0	5,0	5,0
<i>Cleaner Pb - I</i>	Goma Guar	Natural	-	100,0	100,0	100,0
	ZnSO ₄	Natural	100,0	100,0	100,0	100,0
	DETA	Natural	20,0	20,0	20,0	20,0
	A-3418	Natural	5,0	5,0	5,0	5,0
<i>Cleaner Pb - II</i>	AF-70	Natural	5,0	5,0	5,0	5,0
	Goma Guar	Natural	-	50,0	50,0	50,0
<i>Rougher Zn - I</i>	CuSO ₄	9,5	250,0	200,0	200,0	200,0
	A-3477	9,5	20,0	20,0	20,0	20,0
	AF-70	9,5	20,0	20,0	20,0	20,0
<i>Rougher Zn - II</i>	DETA	11,0	35,0	35,0	35,0	35,0
	A-3477	11,0	15,0	15,0	20,0	15,0
	AF-70	11,0	10,0	10,0	20,0	10,0
<i>Cleaner Zn - I</i>	AF-70	11,0	5,0	5,0	5,0	5,0
<i>Cleaner Zn - II</i>	-	11,0	-	-	-	-

Tabela 11: Condição do teste padrão (T0) em escala mini piloto.

Etapa	Reagente	pH	Dosagem (g/t)
Moagem	PAX	9,5	15,0
<i>Rougher Pb - I</i>	PAX	9,5	10,0
	INT102	9,5	10,0
<i>Rougher Pb - II</i>	PAX	9,5	10
<i>Scavenger Pb</i>	PAX	9,5	15,0
<i>Cleaner Pb - I</i>	-	10,5	-
<i>Cleaner Pb - II</i>	-	10,5	-
<i>Cleaner Pb - III</i>	-	10,5	-
<i>Rougher Zn - I</i>	CuSO ₄	9,5	200,0
	PAX	9,5	50,0
	INT102	-	5,0
<i>Rougher Zn - II</i>	PAX	9,5	50,0
<i>Cleaner Zn - I</i>	-	11,5	-
<i>Cleaner Zn - II</i>	-	11,5	-

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram apresentados nos itens 5.1, 5.2 e 5.3, divididos nos tópicos de caracterização tecnológica, ensaios de flotação batch e ensaios em mini piloto.

5.1 Caracterização tecnológica

5.1.1 Análise granulométrica e tempos de moagem para a amostra de Bonsucesso

Após a homogeneização das amostras do novo minério NM e geração da amostra global foram realizados quatro pontos de coleta e as amostras foram peneiradas para ensaios de granulometria como mostra a Figura 41. A pequena diferença entre as análises granulométricas indica uma boa homogeneização e quarteamento de amostras

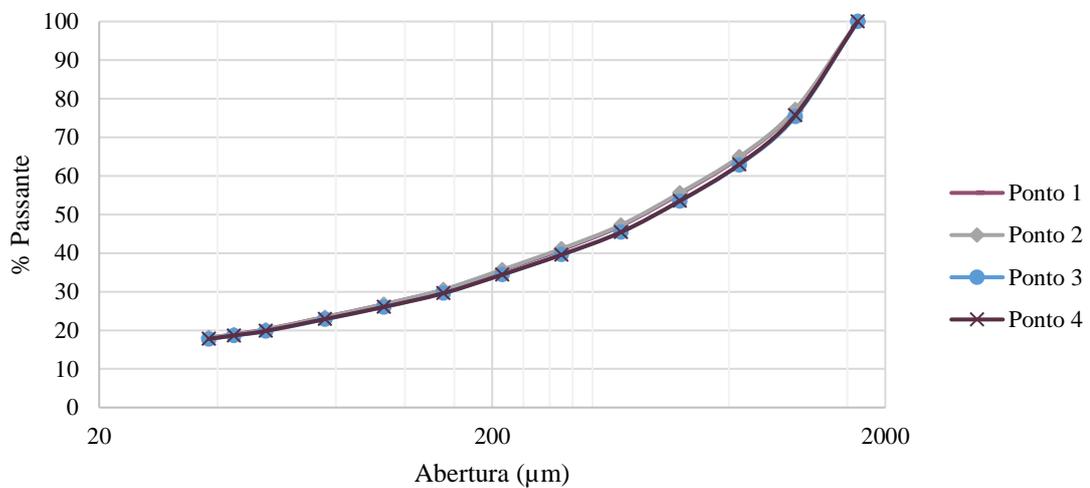


Figura 41: Gráfico de controle de granulometria da amostra cabeça em 4 pontos de coleta.

Foram realizados testes de tempos de moagem para realização do ajuste granulométrico para obtenção do P80 de 75µm. A Figura 42 mostra os resultados dos tempos de moagem nos tempos de 15 a 30 minutos, com intervalos de 5 minutos. O tempo de moagem determinado para o ajuste granulométrico foi de 25 minutos.

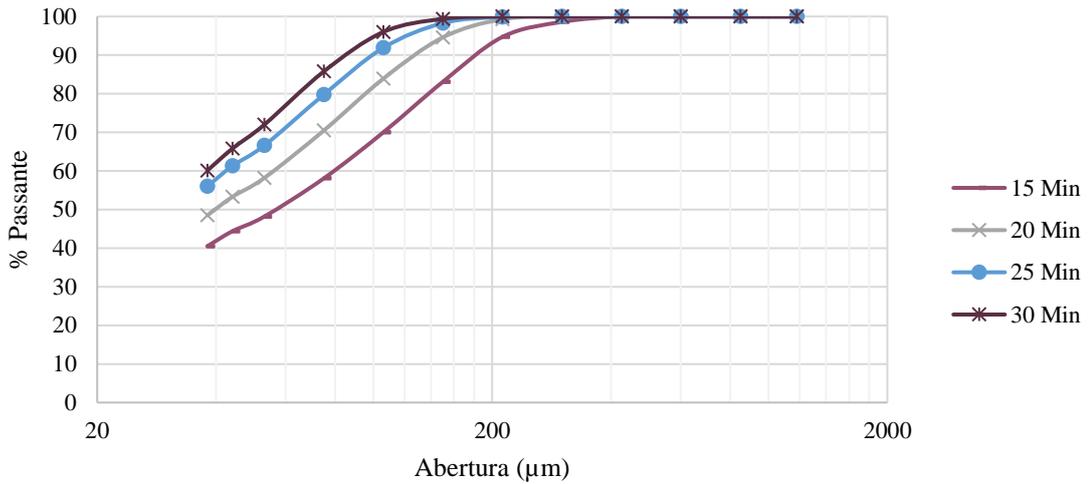


Figura 42: Granulometria e tempos de moagem do minério NM.

A Figura 43 mostra a granulometria escolhida para o novo minério de NM obtida com 25min de moagem e a granulometria obtida na Usina. Observa-se que há um afinamento da amostra da usina nas frações mais finas. Diversos autores observaram que em todo processo de classificação há o fenômeno do by-pass e ele está diretamente relacionado à fração de água alimentada que é direcionada para o underflow (FRACHON E CILLIERS, 1999). O circuito no laboratório é classificado por peneiras, ou seja, em um gabarito com maior probabilidade de classificação e em operação controlada no laboratório.

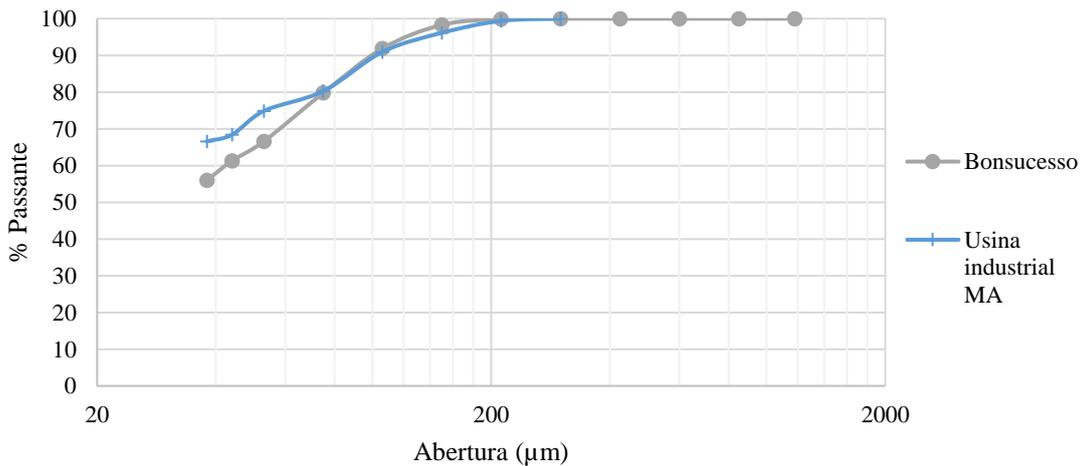


Figura 43: Granulometria de NM no tempo escolhido (25min) para flotação e granulometria de MC obtida em amostragem industrial.

5.1.2 Análise química das alimentações das flotações

A análise química do novo minério em estudo, NM, foi realizada pelo método de fluorescência de raios X da amostra composta é mostrada na Tabela 12. Nessa tabela são mostrados os teores dos elementos de interesse, como o chumbo, com 0,45% de teor e o zinco, com 2,88%, bem como o teor do ferro, importante elemento deletério na flotação seletiva Pb-Zn, que apresentou 4,06%. A análise por ICP foi realizada para detecção dos demais elementos presentes na composição em menor quantidade e podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 12: Resultado análise química de cabeça por fluorescência de raios-x para NM.

Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)	CaO (%)	MgO (%)
0,45	2,88	4,06	23,63	16,94

Tabela 13: Resultado análise química de cabeça por ICP do minério NM.

Ag (ppm)	Al (%)	As (ppm)	Ba (ppm)	Be (ppm)	Bi (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)
<0,2	0,57	15	210	<0,5	<5	109	4
Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Ga (ppm)	K (%)	La (ppm)	Mn (ppm)	Mo (ppm)
54	16,2	3,98	<10	0,28	9,3	681	<1
Na (%)	Nb (ppm)	Ni (ppm)	P (%)	S (%)	Sb (ppm)	Sc (ppm)	Sn (ppm)
0,15	<1	<1	0,04	5,34	<5	0,8	<10

A análise do minério de MC foi realizada pelo método de fluorescência de raios X usando a amostra composta de cada dia da amostragem, ver Tabela 14.

Tabela 14: Resultado da análise química por fluorescência de raios-x da alimentação da flotação do minério de MC.

Amostra	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)
MC 1	0,67	2,08	4,95
MC 2	0,56	2,37	4,69

5.1.3 Análise Mineralógica

Para complementação do trabalho serão considerados os resultados de mineralogia por faixas granulométricas de NM e os resultados de mineralogia do programa de amostragem e análise na Usina MC aqui denominados MC 1 e MC 2.

A mineralogia modal, Figura 44, mostra que os minérios apresentam a mesma assembleia mineralógica, porém em diferentes proporções. Ambos os minérios são compostos por uma massa significativa de dolomita (mineral de ganga) que se subdivide em três tipos: dolomita pura, dolomita com alta concentração de Mn-Fe e dolomita com baixa concentração de Mn-Fe. No minério NM a dolomita pura tem a maior proporção de massa, acima de 60%, enquanto o minério de MC é composto por uma massa significativa de dolomita, sendo a dolomita com alta concentração de Mn-Fe o principal mineral presente no minério, com mais de 44% de composição das amostras analisadas. Como outros minerais de ganga, há participação do Quartzo (SiO_2) e de Micas.

Em relação à massa sulfetada, os principais minerais são esfalerita (ZnS), galena (PbS) e pirita (FeS_2). No minério NM a esfalerita apresenta-se com aproximadamente 8% de participação da mineralogia em todas as faixas analisadas e a presença de galena é maior nas frações mais finas. Na fração mais grossa, na granulometria acima de 75 μm , a proporção de galena cai para 0,16%. A pirita está presente principalmente na fração entre 20 μm e 45 μm , com 19,02%, e a menor quantidade de pirita está na fração mais fina, abaixo de 20 μm , com 10,28%. A participação de pirita na mineralogia de MC nas amostras analisadas foi de 5,21e de 7,5%, sendo, portanto, menor que a de NM e por isso sua influência na flotação de NM merece atenção devido ao seu efeito deletério na condição de contaminante.

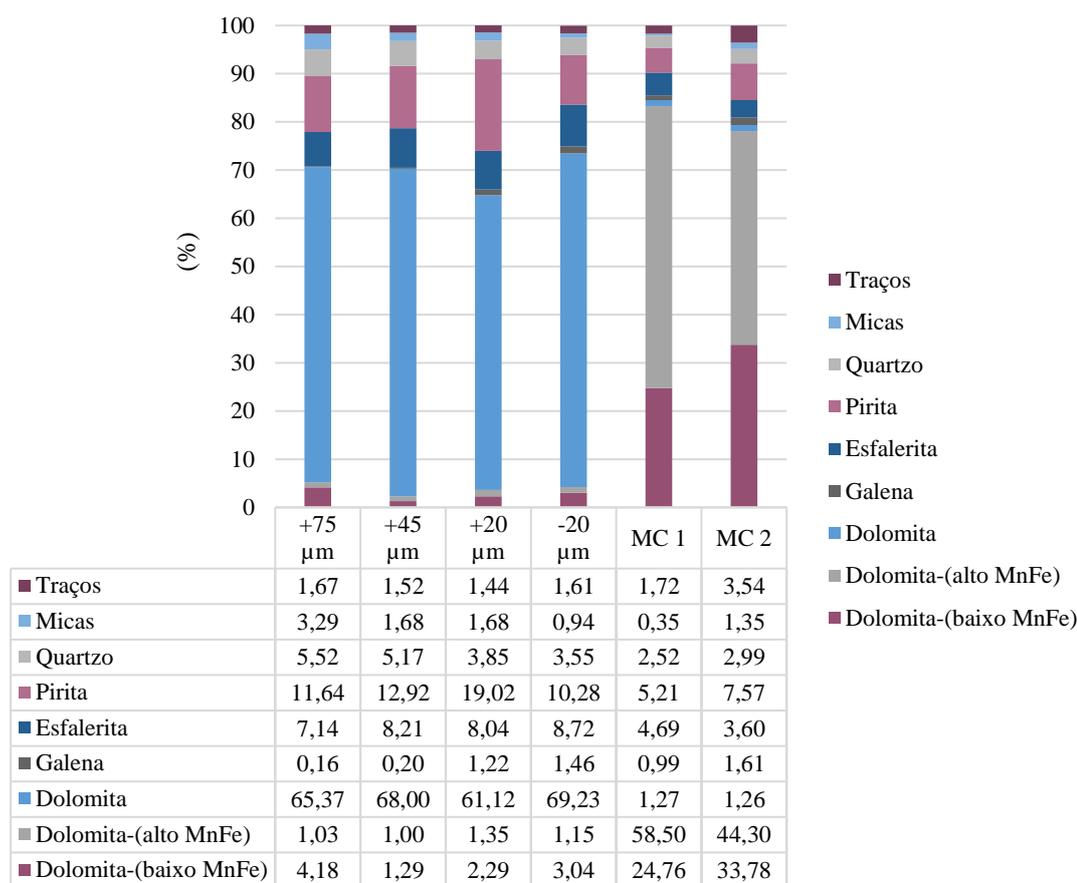


Figura 44: Mineralogia modal por fração granulométrica de amostra NM e mineralogia modal total de MC.

As fontes dos principais elementos de interesse dos minérios estudados são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15: Fontes dos elementos minerais

Fontes minerais	Chumbo	Ferro	Zinco	Calcio	Magnésio
NM	Galena	Pirita; Esfalerita; Micas; Dolomita	Esfalerita	Dolomita; Dolomita alto MnFe; Dolomita baixo MnFe	Dolomita; Dolomita baixo MnFe; Dolomita alto MnFe
MC	Galena Cerussita	Pirita, Dolomita; Esfalerita	Esfalerita	Dolomita; Dolomita alto MnFe; Dolomita baixo MnFe	Dolomita; Dolomita baixo MnFe; Dolomita alto MnFe

Na amostra de MC a pirita e a dolomita são as principais fonte de ferro, diferentemente do minério NM onde a principal fonte de ferro é a pirita (ver Figura 45).

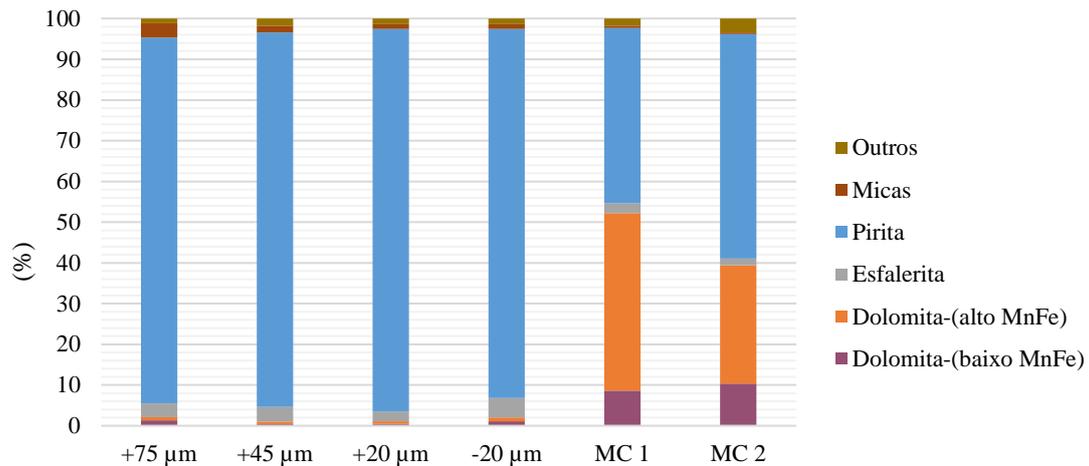


Figura 45: Fonte mineralógica de ferro por fração granulométrica para amostra de NM e fonte total de ferro de MC.

Para análise do grau de liberação dos minerais foi utilizada a seguinte classificação para as superfícies das partículas:

- Inclusa ou encapsulada: partícula com liberação menor do que 30%, ou seja, o restante da sua superfície está associado a outros minerais;
- Intermediária de baixa liberação: partícula com liberação entre 30% e 60%;
- Intermediária de alta liberação: partícula com liberação entre 60% e 90%;
- Liberada: liberação maior que 90%, a maior parte da sua superfície não está associada a outros minerais.

A Figura 46, Figura 47 e a Figura 48 mostram a liberação dos minerais galena, esfalerita e pirita, nessa ordem, por faixas granulométricas para o minério NM e total para MC.

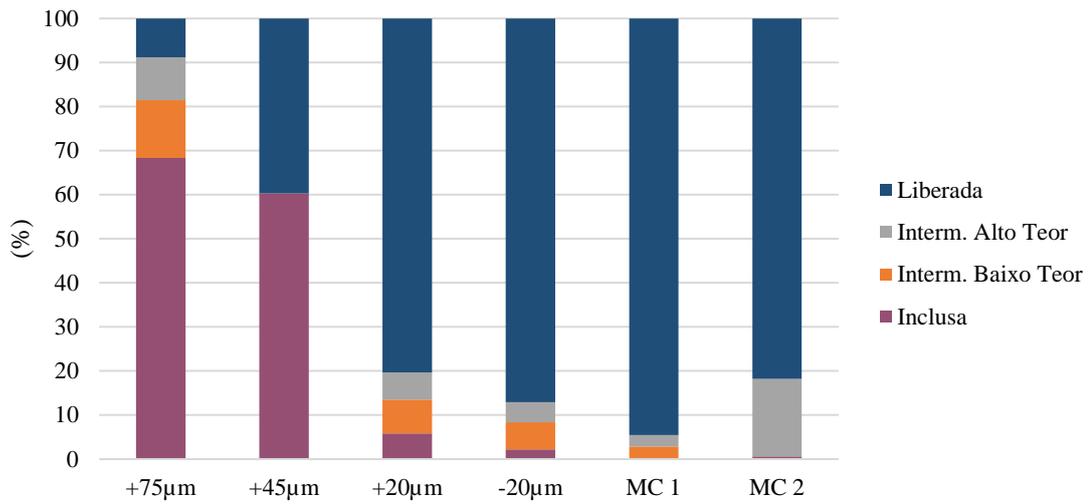


Figura 46: Liberação da galena por faixas granulométricas para o minério NM e total para MC.

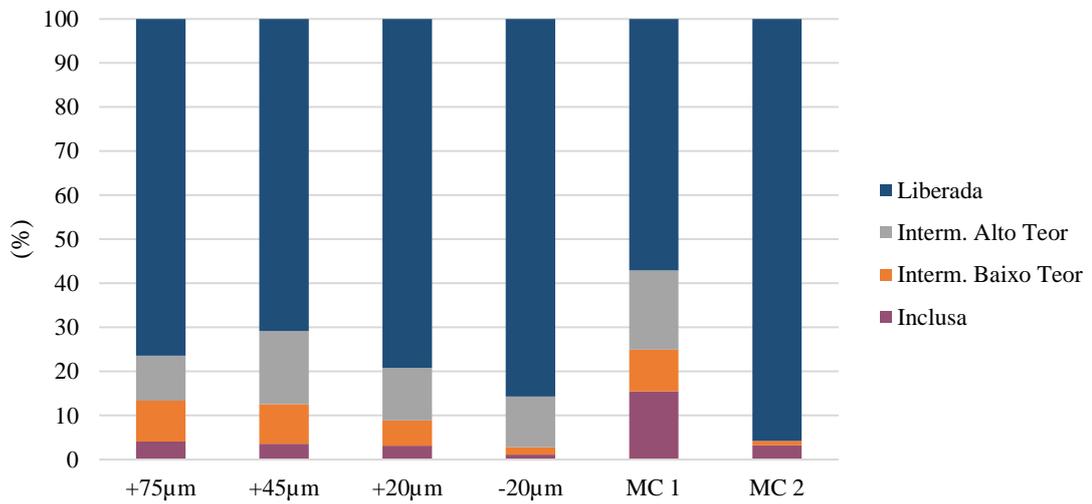


Figura 47: Liberação da esfalerita por faixas granulométricas para o minério NM e total para MC.

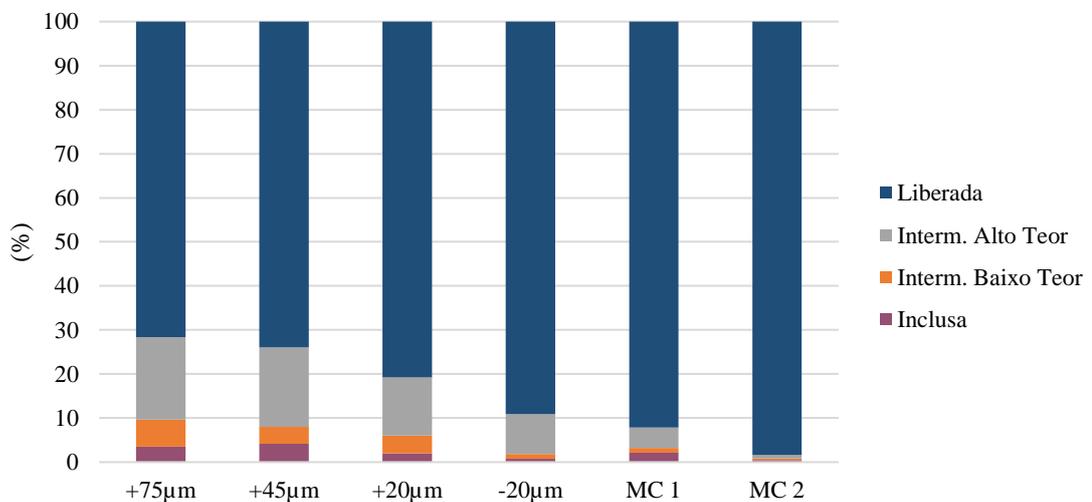


Figura 48: Liberação da pirita por faixas granulométricas para o minério NM e total para MC.

No novo minério em estudo, NM, a galena liberada está principalmente nas faixas mais finas, chegando a mais de 80% de liberação a partir da faixa $-45\mu\text{m} +20\mu\text{m}$ (Figura 46). No minério da Usina em operação, MC, percebe-se que a liberação atingiu 94,5% de galena com alta liberação e esse fato pode ser interpretado de duas maneiras: a galena de MC é mais liberada ou a galena sofreu sobre모agem no circuito de moagem e classificação devido ao seu maior peso específico o que pode ter levado a uma granulometria mais fina e por isso mais liberada. Com a maior liberação de galena no minério da usina MC a probabilidade de adsorção do coletor nas partículas do mineral e a probabilidade de coleta no concentrado de chumbo é maior do que para o minério de NM, porém considerando que a galena estaria mais fina então maior é a dosagem de reagentes necessária. A flotação com o p80 de moagem inferior a $75\mu\text{m}$ para NM poderia ser realizado para avaliação da melhora da coleta de galena na flotação de Bonsucesso, porém deve ser considerado na avaliação as perdas relativas ao aumento de finos uma vez que a flotação de finos e ultrafinos ainda é um desafio para a indústria.

A esfalerita de NM apresenta liberação alta, acima de 70%, para todas as faixas granulométricas (Figura 47) e a pirita também se apresenta bastante liberada, com porcentagens de liberação acima de 71% para todas as faixas estudadas. A esfalerita de MC apresentou alta variação na liberação das amostras estudadas. Chama atenção a alta liberação da pirita também observada no minério de MC, chegando a até 98,36% (Figura 48). Uma vez que o peso específico da pirita é menor do que o do chumbo o efeito de sobre모agem na pirita pode ser menos representativo do que para o chumbo.

A partir dos resultados de associação mineral foi possível observar que no minério NM, na fração acima de $75\mu\text{m}$, a galena, quando não liberada, encontra-se associada basicamente com grãos de pirita, esfalerita e dolomita, como mostra a Figura 49. Essa predominância de associação segue nas demais granulometrias, porém em uma decrescente de associação e crescente em liberação, sendo que na fração abaixo de $20\mu\text{m}$ a associação da galena na pirita é inferior a 1%. A maior presença de pirita está na fração entre 45 e $75\mu\text{m}$, com 40,81%. A galena do minério de MC está associada principalmente à minerais de baixa presença global e à pirita e dolomita, porém em baixas quantidades.

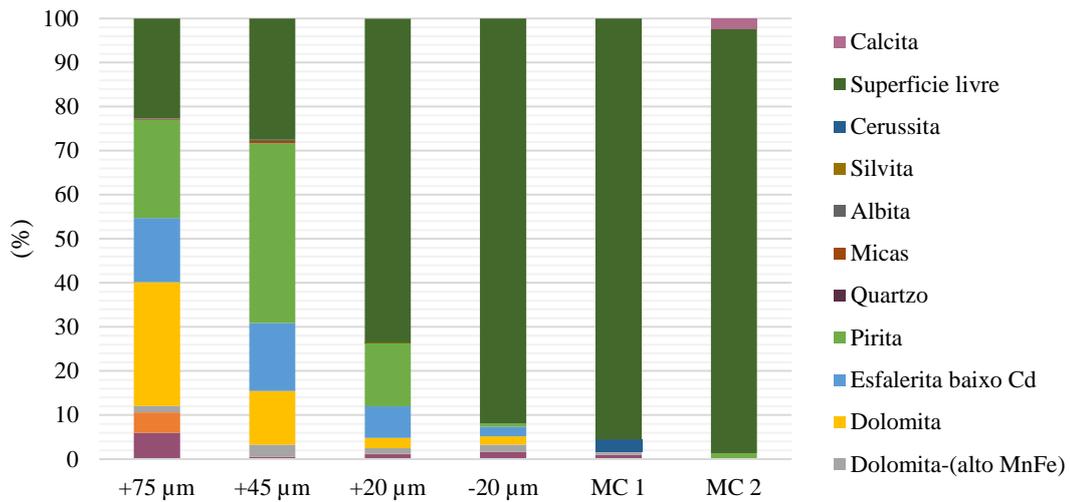


Figura 49: Associação mineral da galena por faixas granulométricas.

Esfalerita de NM quando não liberada, encontra-se associada basicamente com grãos de dolomita em maior proporção e em menor à pirita e galena, como mostra a Figura 50. A menor presença de pirita associada à esfalerita está na fração abaixo de 20 µm, com apenas 0,24% e a maior está na fração entre 45 e 75 µm, com 1,74%. A associação da esfalerita de MC acontece principalmente pela dolomita.

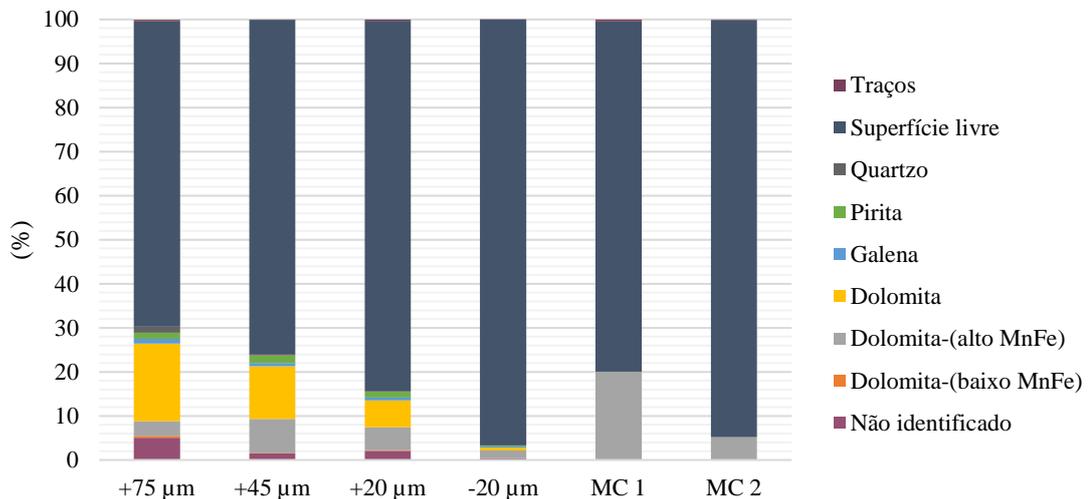


Figura 50: Associação mineral da esfalerita por faixas granulométricas.

A pirita de NM quando não liberada, encontra-se associada basicamente com grãos de dolomitas, mica, galena e esfalerita, sendo que na fração abaixo de 20 µm a galena está com mais de 96% da sua superfície livre de associações. A pirita de MC quando não liberada está associada principalmente à dolomita (Figura 51).

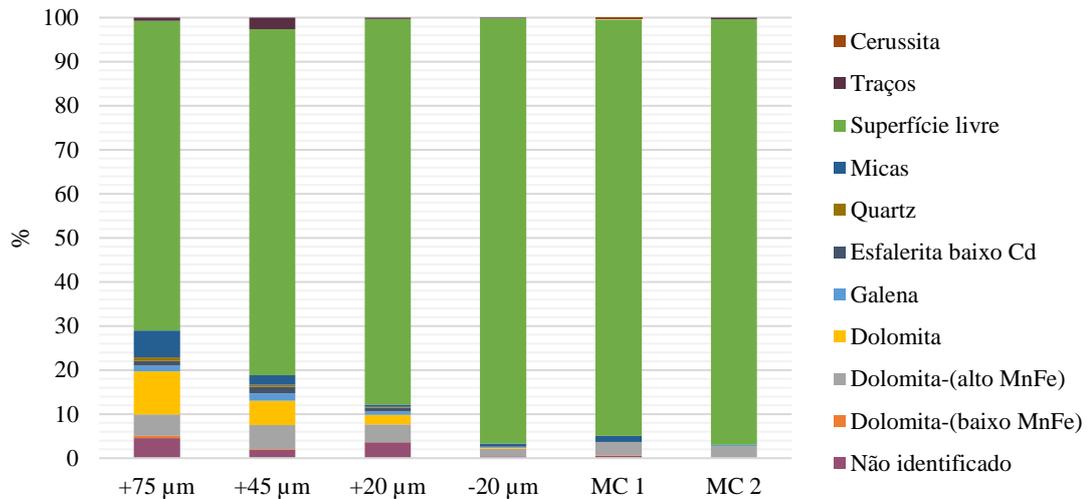


Figura 51: Associação mineral da pirita por faixas granulométricas.

A partir das análises via microsonda eletrônica de varredura (MEV) foi possível confirmar a composição dos principais minerais estudados. A galena do minério NM possui em média 13,07% do elemento enxofre, 86,89% do elemento chumbo e 0,03% de ferro, ver Figura 52.

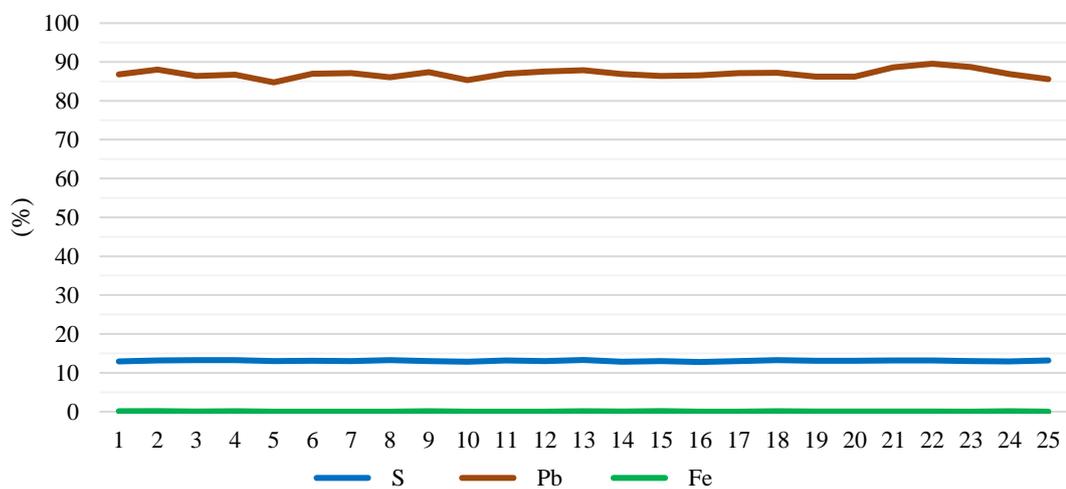


Figura 52: Análise composicional da galena do novo depósito mineral NM.

Os grãos de esfalerita do minério NM têm 66,62% de zinco, 33,07% de enxofre, 0,52% de do elemento ferro, e 0,29% de cádmio em sua estrutura cristalina, ver Figura 53. Caso fosse obtido um concentrado de zinco composto exclusivamente por esfalerita, com 100% em peso, os teores obtidos de zinco e ferro seriam de 66,6% de zinco e 0,52% de ferro. O mesmo acontece com o minério de MC, porém nesse caso, o concentrado composto exclusivamente por esfalerita teria

um teor de ferro de 1,20%, ou seja, com 2,30 vezes mais ferro (ver Figura 54). A estrutura da esfalerita de MC é composta por 65,14% de zinco, 33,24% de enxofre, 1,20% de do elemento ferro, e 0,42% de cádmio. Como o cádmio é um limitante no rejeito, segundo as normas do ministério da Agricultura, a menor presença desse elemento na estrutura da esfalerita de NM é benéfica para a produção do pó de calcário agrícola.

Como o estudo mineralógico detectou e quantificou concentrações de ferro nos grãos do mineral esfalerita, para que os teores de ferro nos concentrados de zinco sejam os menores possíveis é necessário que a recuperação de pirita seja a menor possível no concentrado da flotação, pois o concentrado já terá a contribuição de ferro proveniente do próprio zinco do concentrado. Conforme evidenciado por Chandra e Gerson (2009), a presença de ferro na estrutura da esfalerita reduz o número de interações possíveis entre o zinco e o cobre e, conseqüentemente, reduz a ativação da esfalerita no processo de flotação e aumenta as perdas para o rejeito.

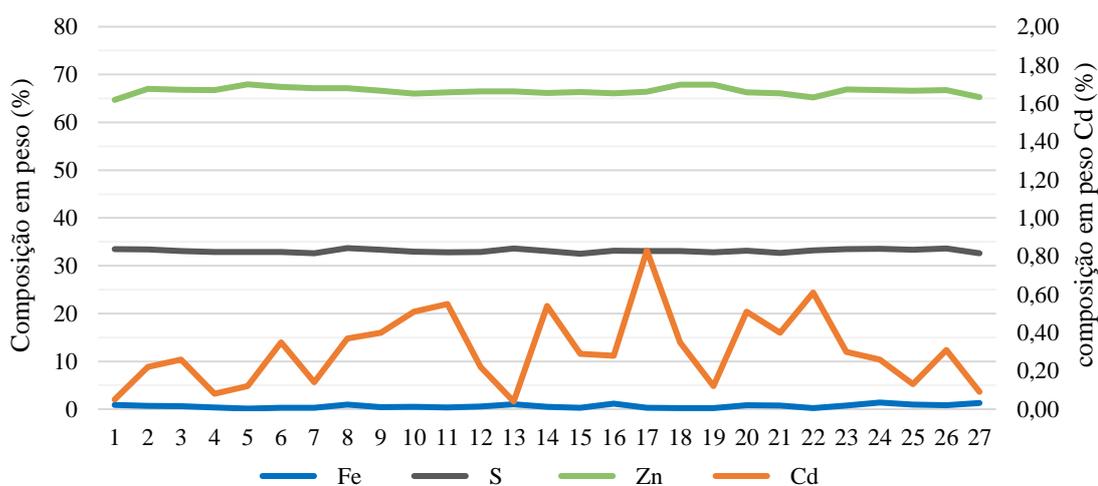


Figura 53: Análise composicional da esfalerita do novo minério estudado NM.

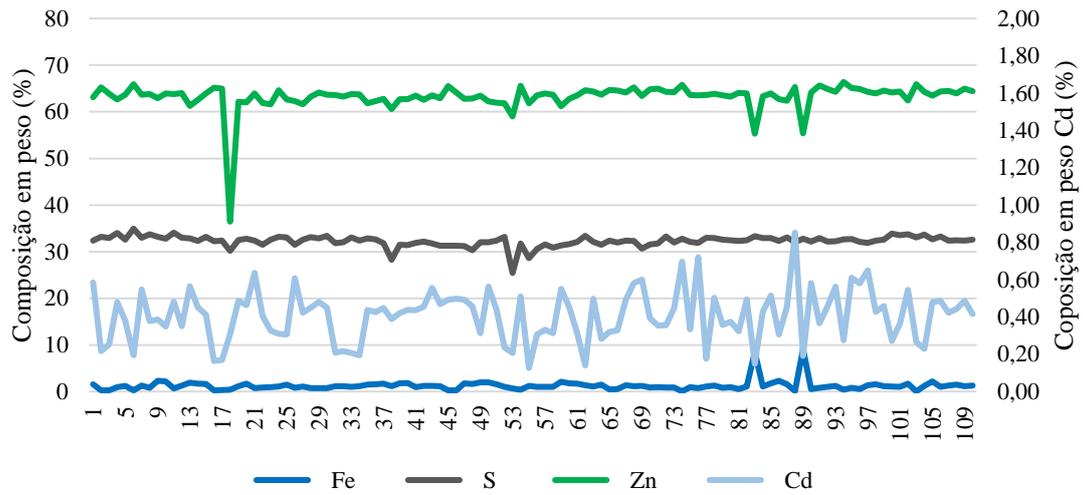


Figura 54: Análise composicional da esfalerita da Usina MC.

A pirita de NM possui, em média, 52,91% de enxofre, 46,54% de ferro e apenas 0,02% de zinco, ver Figura 55, e o carbonato possui em média 30,82% de CaO, 21,04% de MgO e 0,72% de FeO. Os ensaios para o minério de MC para a pirita e dolomita não foram realizados.

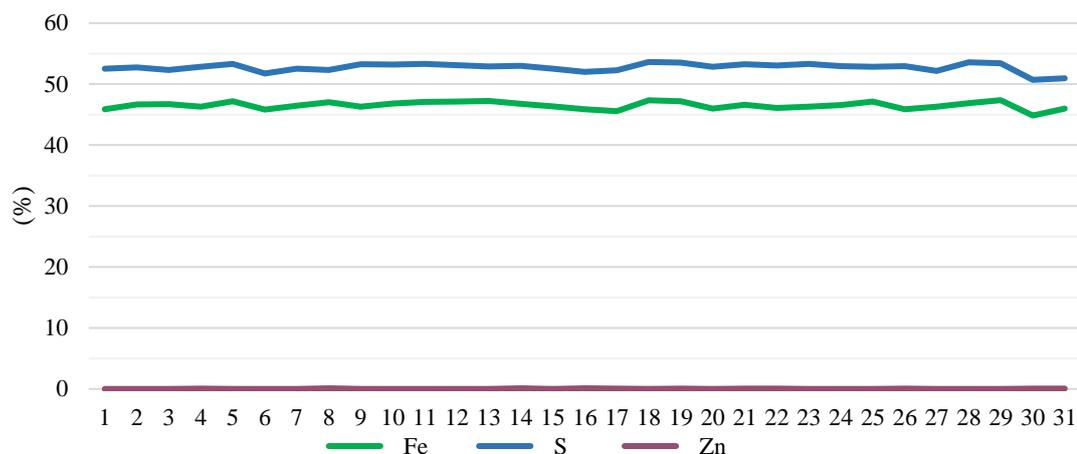


Figura 55: Análise composicional da pirita do novo minério estudado NM.

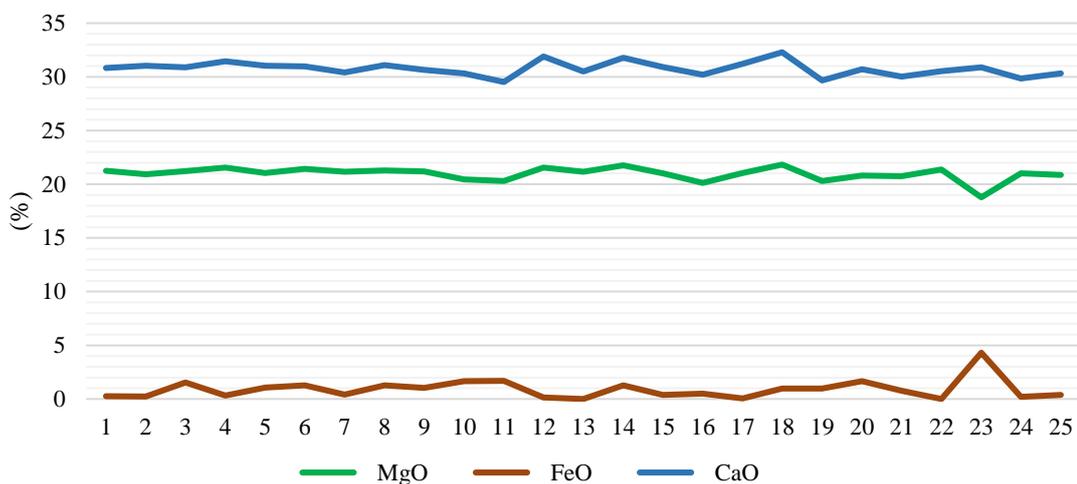


Figura 56: Análise composicional do carbonato do novo minério estudado NM.

5.2 Ensaios de flotação aberto

Os testes em escala bancada foram realizados a fim de avaliar a qualidade dos produtos obtidos utilizando-se o esquema padrão de reagentes de MC e ainda selecionar reagentes que proporcionem uma melhor performance na flotação de modo a maximizar o teor e recuperação de concentrados. Os resultados dos testes são apresentados por etapa de flotação para proporcionar uma análise mais robusta e detalhada do processo.

5.2.1 Flotação de chumbo aberto

5.2.1.1 Etapa *rougher* de flotação de chumbo

Em todos os testes de flotação em bancada foi realizada a etapa *rougher* de flotação e os resultados são mostrados na Tabela 16. O principal desafio em obter dados da flotação de chumbo em testes abertos está na necessidade de alto fator de enriquecimento para atingir a qualidade esperada de teor de chumbo no concentrado final de 55,0%. Por essa razão os testes abertos são apenas orientativos para as condições que serão levadas para testes em circuito fechado.

Tabela 16: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo em bancada na etapa *rougher*.

<i>Rougher Pb</i>															
Teste	Concentrado (%)							Rejeito (%)						Fatores	
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Re	IS
P0	7,00	83,52	4,11	5,29	1,66	35,12	58,37	14,33	83,33	0,07	2,54	1,64	36,18	11,92	1,90
P1	1,28	70,08	2,41	23,38	5,34	6,58	2,00	29,16	95,12	0,13	2,73	4,07	95,52	54,78	10,71
P2	1,64	75,77	3,49	20,34	6,07	10,14	3,95	29,16	95,12	0,13	2,73	4,07	95,52	46,14	7,93
P3	1,91	77,42	3,67	18,49	5,51	8,97	4,01	21,73	92,72	0,10	2,71	4,02	92,40	40,59	9,06
P4	1,55	76,02	3,22	22,44	5,99	11,04	4,08	23,25	93,83	0,11	2,74	3,95	92,99	49,12	8,63
P5	1,18	71,33	2,44	27,01	6,08	8,61	2,41	28,00	95,28	0,13	2,84	4,06	95,31	60,34	10,03
P6	2,28	79,44	4,92	15,21	6,14	9,46	5,20	19,64	90,84	0,09	2,64	3,85	90,58	34,85	8,40
P7	2,13	78,71	4,49	16,53	6,06	10,00	5,08	20,40	91,53	0,09	2,69	3,89	90,97	37,01	8,32
P8	2,38	77,98	4,66	15,03	5,75	16,87	10,00	21,00	90,91	0,10	2,74	3,53	85,82	32,79	5,65
P9	2,85	77,37	4,05	11,71	4,13	8,59	5,97	21,38	90,64	0,09	2,71	3,75	88,82	27,14	7,34

No teste P0, executado no padrão de reagentes de MC, foi obtida recuperação de chumbo de 83,5%, teor de chumbo de 5,29% e recuperação em massa de 7,00%. Por ser um coletor de sulfetos menos seletivo esse teste com uso de PAX teve a melhor recuperação de massas e recuperação metalúrgica de chumbo, mas também apresentou alto teor de ferro, 35,12%, e consequentemente o pior índice de seletividade. Esse foi considerado o pior resultado entre os testes apresentados.

Os testes P1 a P5 na etapa *rougher* de chumbo foram realizados nas mesmas condições, utilizando-se como coletor um ditiofosfinato (A3418). Em média a recuperação de chumbo foi de 74,13%, com teor de 22,33% e média de recuperação mássica de 1,51%. Comparando-se o

teste P0 com a média dos testes P1 a P5 percebe-se que houve uma redução de 74,18% no teor de ferro e de 94,43% na sua recuperação metalúrgica, porém houve aumento de 248,22% no teor de zinco com uma redução de 24,67% na recuperação. Segundo estudos de Zhong et al. (2015) utilizando amostras de galena e esfalerita puras o ditiofosfinato apresentou excelente recuperação de galena em todas as faixas de pH, porém a recuperação de esfalerita foi melhor em pH ácido e apresentou menor recuperação em pH acima de 10. Uma vez que nos testes realizados optou-se por não ajustar o pH, deixando-o natural, na faixa de 8, esse pode ter sido o motivo da ativação da esfalerita.

Nos testes P6 e P7, realizados em condições similares aos testes P1 a P5, foi trocado o espumante INT 102 pelo AF 70 e observou-se um incremento de 43,91% na recuperação mássica, aumento de 6,36% na recuperação de chumbo, aumento de 51,86% na recuperação de zinco e queda de 10,85% no índice de seletividade.

No teste P8, comparativamente aos testes P6 e P7, houve ajuste de dosagem dos reagentes com o aumento de 5g/t no coletor e adição de sulfato de zinco para redução da ativação do zinco no concentrado. Como resultado a recuperação mássica subiu 7,93%, a recuperação de zinco caiu 1,05% e o seu teor reduziu 5,71%. No teste P9, comparativamente ao teste P8 houve adição de goma guar e com isso a recuperação mássica subiu 19,85%, a recuperação e o teor de zinco caíram 13,11% e 28,24%, respectivamente, porém a queda no teor de chumbo foi muito significativa, 22,04%. O estudo de Tan e colaboradores (2020) sobre a boa diferenciação entre chumbo e zinco com o uso de goma guar indica que a melhoria da eficiência da goma guar ocorre com a sua adição após o coletor, o que não ocorreu nesse teste específico.

Comparativamente, o teste P5 apresentou bom resultado em razão de enriquecimento e o teste P9 apresentou bom resultado com relação ao índice de seletividade e em baixa recuperação e teor de zinco.

5.2.1.2 Etapa *scavenger* de flotação de chumbo

Os resultados na etapa *scavenger* de chumbo são mostrados na Tabela 17. Nessa etapa espera-se que a presença de chumbo no rejeito seja a menor possível e a de zinco a maior possível, pois deseja-se reduzir a perda de zinco no circuito de chumbo.

Tabela 17: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo em bancada na etapa *scavenger*.

<i>Scavenger Pb</i>															
Teste	Concentrado (%)							Rejeito (%)						Fatores	
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Re	IS
P0	1,37	3,70	1,15	1,20	2,38	24,04	7,84	12,78	94,73	0,06	2,93	1,55	33,80	0,42	1,12
P1	0,50	6,34	1,11	5,38	6,25	8,79	1,05	23,57	96,48	0,10	2,78	4,15	96,94	1,90	4,98
P2	0,58	5,53	1,45	4,23	7,18	14,12	1,93	18,70	95,06	0,08	2,78	4,06	94,13	1,48	3,80
P3	0,50	3,53	1,26	2,93	6,59	14,89	1,91	19,05	95,07	0,09	2,79	4,12	94,08	1,02	3,02
P4	0,50	4,06	1,22	3,72	7,01	16,32	1,95	19,92	95,56	0,09	2,81	4,01	93,97	1,29	3,14
P5	0,48	6,12	1,15	5,67	7,04	14,12	1,62	28,00	95,28	0,13	2,84	4,06	95,31	1,92	3,59
P6	0,69	3,18	1,69	2,03	7,00	15,10	2,49	18,70	95,06	0,08	2,78	4,06	92,31	0,71	2,51
P7	0,61	4,11	1,53	3,02	7,24	13,91	2,02	17,18	93,98	0,08	2,78	4,00	92,90	1,05	3,32
P8	1,01	3,04	1,71	1,39	4,98	20,09	5,04	18,98	93,64	0,09	2,85	3,53	84,96	0,47	1,64
P9	0,82	3,82	1,28	2,03	4,56	12,49	2,48	17,18	93,98	0,08	2,78	4,00	92,90	0,70	2,89

O concentrado *scavenger* do teste P0 apresentou recuperação em massa de 1,37%, maior valor obtido entre os testes realizados. A recuperação de zinco no rejeito do teste P0 foi de 94,73% com teor de 2,93% e a perda de chumbo foi a menor dentre os testes, com 12,78% de recuperação e 0,06% de teor no rejeito da etapa. Na média, os testes P1 a P5 o apresentaram recuperação mássica de 0,51% e um aumento na recuperação de chumbo de 38,08% e aumento no teor de 266,23% se comparado a teste P0. Na média os testes P6 e P7 apresentaram resultados similares à média dos testes P1 a P6, não sendo percebida mudança significativa decorrente da troca do espumante. Os testes P8 e P9 apresentaram baixos teores de chumbo no rejeito, sendo que o teste P9 apresentou maior teor e recuperação metalúrgica de chumbo no concentrado quando comparado ao teste P8, com aumento de 25,66% no teor e de 46,10% na recuperação. Portanto o teste com a menor perda de chumbo para o rejeito foi o teste P9.

5.2.1.3 Etapa cleaner de flotação de chumbo

Os resultados da etapa *cleaner* de chumbo são mostrados na Tabela 18. Os testes P3, P4 e P5 foram realizados apenas nas etapas rougher e scavenger pois foram realizados para gerar a alimentação da flotação de zinco para testes de reagentes para a flotação da esfalerita, por isso não apresentam resultados nas etapas *cleaner* e *recleaner* de chumbo.

Tabela 18: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo em bancada na etapa *cleaner*.

<i>Cleaner Pb</i>															
Teste	Concentrado (%)							Rejeito (%)						Fatores	
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Re	IS
P0	2,71	52,76	1,26	8,64	1,32	36,31	23,40	30,75	2,85	3,18	1,88	34,37	35,00	19,46	1,60
P1	0,55	44,22	1,10	34,37	5,67	7,85	1,03	25,86	1,31	15,11	5,08	5,62	0,98	80,54	1,27
P2	0,87	52,25	2,16	26,35	7,07	13,37	2,77	23,52	1,33	13,50	4,93	6,46	1,18	59,78	0,97
P3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P6	1,21	55,91	3,09	20,16	7,26	13,05	3,80	23,54	1,83	9,61	4,86	5,41	1,39	46,18	0,93
P7	1,09	53,71	3,39	21,98	8,92	11,46	2,98	25,01	1,10	10,78	3,05	8,47	2,09	49,22	1,23
P8	0,40	38,08	1,25	43,56	9,20	9,56	0,95	39,90	3,40	9,25	5,05	18,35	9,04	95,07	3,01
P9	0,42	41,00	1,30	42,09	8,78	7,98	0,82	36,40	2,78	6,46	3,32	8,70	5,15	97,53	2,66

Na etapa *cleaner* do teste P0, padrão MC, não houve adição de reagentes além da cal para ajuste de pH em 10,5. Nesse teste a recuperação de chumbo foi de 52,76% com teor de chumbo de 8,64% e teor de ferro de 36,31%. Nos testes P1 e P2 foi realizada a adição de espumante na etapa *cleaner*, além da adição de 5,0g/t de coletor. No teste P6, onde houve a troca do espumante INT102 para AF70 e, com relação à média dos testes P1 e P2, houve um incremento de 70,13% na recuperação mássica, aumento de 15,91% na recuperação de chumbo, uma queda de 33,60% no teor de chumbo, com aumento de 22,93% no teor de ferro. A fim de controlar o teor de ferro no concentrado houve adição do DETA no teste P7 em relação ao P6 e consequentemente o teor desse metal passou de 13,05% para 11,46% com decréscimo de 21,56% na recuperação metalúrgica do ferro e com uma variação positiva no índice de seletividade de 31,64%. Nos testes P8 e P9, realizados nas mesmas condições na etapa *cleaner*, houve adição de goma guar e sulfato de zinco sendo que a goma guar foi adicionada após o coletor de sulfetos. Comparativamente aos testes P6 e P7, nos testes P8 e P9 foi identificada diminuição significativa na recuperação de zinco e grande aumento no teor de chumbo, indicando aumento na especificidade na flotação de chumbo. O teste que apresentou melhor razão de enriquecimento foi o teste P9 e o melhor índice de seletividade foi o teste P8, por isso esses testes são classificados como bons resultados.

5.2.1.4 Etapa recleaner de flotação de chumbo

Os resultados na etapa *recleaner* de chumbo são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19: Resumo dos resultados dos testes de flotação de chumbo na etapa *recleaner*.

<i>Recleaner Pb</i>															
Teste	Concentrado (%)						Rejeito (%)						Fatores		
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Re	IS
P0	0,47	10,24	0,15	9,71	0,92	35,91	3,99	42,53	1,11	8,41	1,40	36,39	19,38	21,88	1,08
P1	0,23	21,70	0,48	39,96	5,88	8,91	0,49	22,52	0,62	30,29	5,53	7,09	0,54	93,64	1,02
P2	0,42	27,35	1,05	28,40	7,06	16,53	1,66	24,90	1,11	24,41	7,07	10,39	1,11	64,43	0,86
P3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P6	0,67	35,89	1,62	23,53	6,93	16,23	2,60	20,02	1,47	16,04	7,67	9,16	1,20	53,91	0,91
P7	0,43	26,70	1,85	27,57	12,26	10,49	1,08	27,01	1,54	18,31	6,73	12,09	1,90	61,74	1,32
P8	0,19	22,92	0,56	56,69	8,85	4,60	0,21	15,16	0,70	32,27	9,50	13,82	0,74	123,71	2,30
P9	0,21	25,80	0,67	53,01	9,34	4,89	0,25	15,17	0,59	31,17	8,23	11,07	0,57	122,84	1,96

Na etapa *recleaner* o teste P0 apresentou baixo teor de chumbo, apenas 9,71% e teor de ferro 35,91%. Os testes que apresentaram maior teor de chumbo e atenderam às especificações de concentrado (ver Tabela 2) foram os testes P8 e P9 com teores de 56,69% e 53,01%, respectivamente. Esses testes apresentaram ainda a maior razão de enriquecimento. A etapa *recleaner* com relação à etapa *cleaner* apresentou um incremento nas recuperações de chumbo dos testes P8 e P9 de 1873,45% e de 1609,35%, respectivamente. Provavelmente o alto fator de enriquecimento necessário para atingimento do teor especificado de concentrado final (ver Tabela 2) causado pelo baixo teor de alimentação e a ausência de cargas circulantes causaram os baixos valores de recuperação encontrados nos testes abertos.

5.2.1.5 Análise global da flotação de chumbo em bancada

Avaliando-se o resultado global da flotação de chumbo foi possível analisar a influência da dosagem do coletor A3418 e do espumante usado nos testes e compará-los com o teste P0 padrão MC de reagentes, como pode ser visto na Figura 57. Na figura (a) está representado a

recuperação metalúrgica de chumbo em função dos reagentes adicionados e em (b) o teor de chumbo no concentrado recleaner em função dos mesmos reagentes. O teste P0 apresenta o menor teor e a menor recuperação, que foram obtidas usando-se apenas PAX e INT102. Zhong *et al.* (2015) observaram pela análise da variação do potencial zeta que há maior afinidade entre a galena e o DTPI quando comparado à afinidade entre a pirita e o DTPI, fato observado na comparação dos testes realizados (P0 e P1). A recuperação de chumbo apresentou melhor resultado com 12,5g/t de AF70 e 20g/t de A-3418 (teste P6), enquanto o maior teor foi obtido com A3418 e INT102 (teste P1).

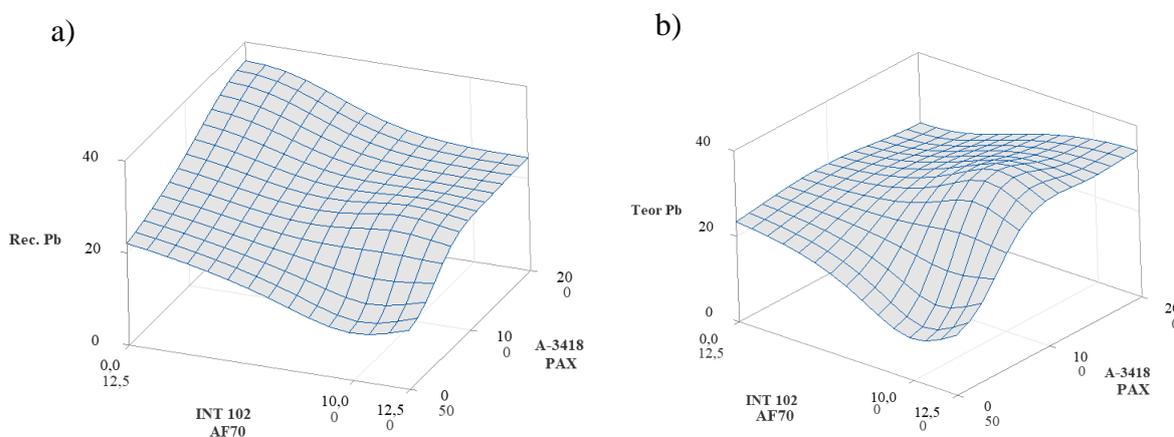


Figura 57: Efeito do coletor de chumbo e do espumante na recuperação final de chumbo (a) e no teor final de chumbo (b) obtidos em escala bancada.

O efeito dos modificadores na qualidade do concentrado de chumbo pode ser observado na Figura 58. No gráfico de recuperação de chumbo em função das dosagens dos modificadores (a) observa-se que com a adição de goma guar e de sulfato de zinco houve uma pequena queda na recuperação de chumbo, porém no teor (b) houve incremento e percebe-se que o melhor resultado foi obtido com a adição de 200g/t de goma guar e 400g/t de sulfato de zinco. O uso do DETA, 60g/t, provocou um aumento ainda maior no teor de chumbo possivelmente devido a complexação dos íons de ferro nas partículas de pirita e, combinado ao uso da goma guar, houve redução da coleta do ferro. Como foi observado nos testes realizados, o uso de condições de processo mais específicas que proporcionem menor coleta de ferro levam a um aumento na qualidade do concentrado de chumbo.

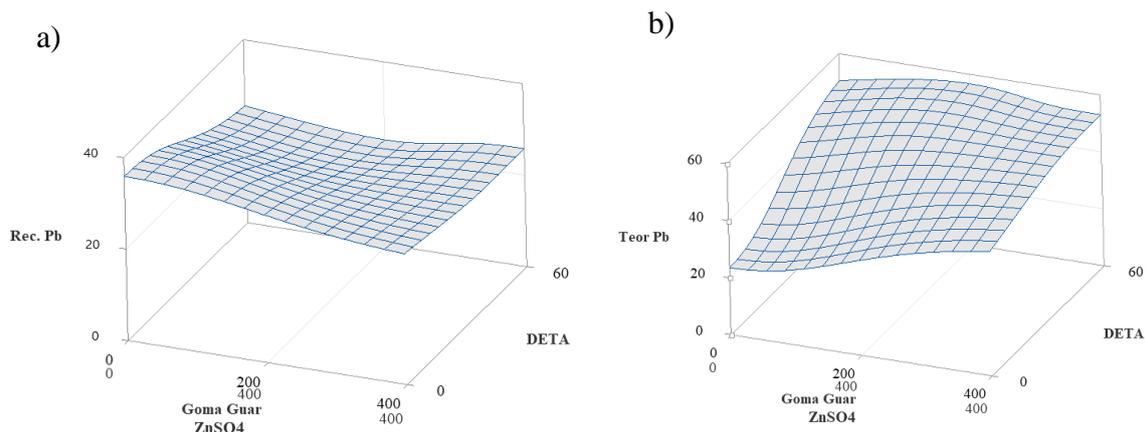


Figura 58: Efeito dos modificadores na recuperação final de chumbo (a) e no teor final de chumbo (b) obtidos em escala bancada usando-se o ditiofosfinato 25g/t como coletor e AF70 como espumante.

A Figura 59 mostra os resultados globais obtidos no concentrado *re cleaner* dos testes de bancada da flotação de chumbo. O tamanho das bolhas representa a recuperação mássica no concentrado, sendo que quanto maior a bolha maior a recuperação mássica. O quadrante (c) representa o quadrante com os testes de pior desempenho em qualidade de concentrado, pois apresentam a menor recuperação e o menor teor de chumbo. Os testes localizados no quadrante (b) apresentam o melhor desempenho pois indicam os testes com maior recuperação e teor de chumbo. No quadrante (a) a recuperação é alta e o teor baixo e no quadrante (d) a recuperação é baixa e o teor alto. Os testes P8 e P9 são considerados bons resultados para serem levados para os testes em escala mini piloto uma vez que apresentaram teores de chumbo mais próximos ao teor de especificação de concentrado (55,0%).

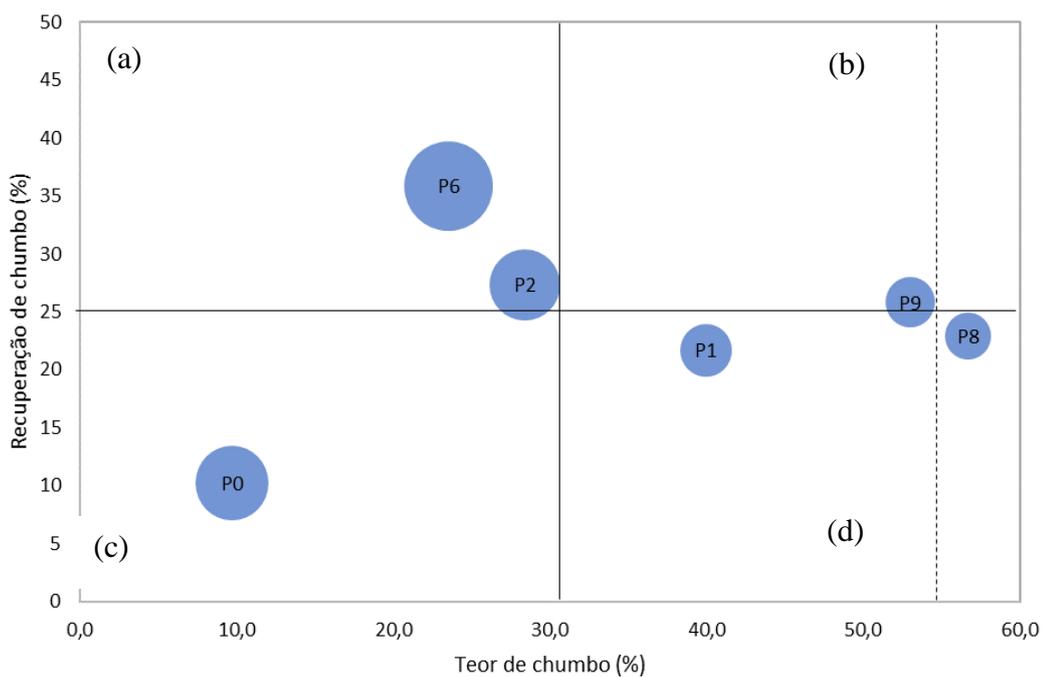


Figura 59: Recuperação de chumbo vs teor de chumbo no concentrado final *releaner* de chumbo onde o tamanho das bolhas representa a recuperação mássica e a linha pontilhada indica o limite mínimo de qualidade esperado de teor de chumbo.

A Figura 60 mostra o gráfico de quadrantes para os resultados de teores de chumbo e zinco no concentrado *releaner* de chumbo e o tamanho das bolhas representa o índice de seletividade do chumbo com relação ao ferro no concentrado. Nessa situação o quadrante de melhor resultado é o quadrante (d) que apresenta os maiores teores de chumbo e os menores teores de zinco e o pior é o quadrante (a) pois apresenta resultados com baixo teor de chumbo e alta contaminação de zinco no concentrado de chumbo.

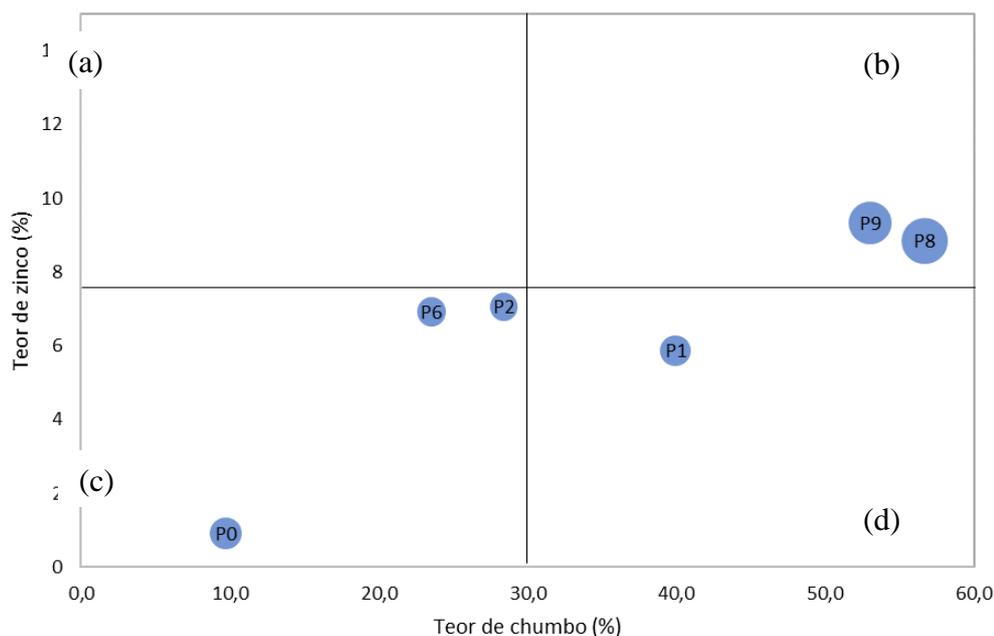


Figura 60: Teor de zinco vs teor de chumbo no concentrado final *recleaner* de chumbo onde o tamanho das bolhas indica o índice de seletividade e os quadrantes estão determinados pelos limites esperados de qualidade dos teores.

Os testes P0, P1, P2 e P6 obtiveram teores de zinco compatíveis com a especificação de concentrado. Os testes P8 e P9 obtiveram os melhores índices de seletividade e maiores teores de concentrado de chumbo, porém apresentaram teor de zinco acima da especificação, com desvios de 16% e 23% respectivamente. Ajustes nas dosagens serão realizadas nos testes mini piloto para enquadramento do teor de zinco considerando-se esses testes como base.

Foi observado, na análise mineralógica do minério NM na Figura 50 que quando a galena não está liberada a maior taxa de associação desse mineral nas frações acima de 20 μm é com a pirita, e, segundo a Figura 48, mais de 70% da pirita em todas as faixas granulométricas está liberada. Segundo a Figura 44 mais de 10% de todas as faixas granulométricas do minério NM são compostas de pirita. Considerando-se esses dados, espera-se que a galena seja influenciada pela interação galvânica chumbo-ferro e que essa interação intensifique a oxidação da galena e faça com que a pirita seja recoberta por íons chumbo, aumentando então probabilidade de coleta do ferro para o concentrado de chumbo, como foi observado principalmente no teste P0 com o uso de xantato como coletor.

5.2.2 Flotação de zinco aberto

5.2.2.1 Etapa *rougher* de flotação de zinco

Em todos os testes de flotação em bancada, foi realizada a etapa *rougher* de flotação, com exceção dos testes P7 e P8 que foram realizados apenas na etapa de flotação de chumbo para avaliação de reagentes na flotação da galena. Os resultados compilados são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada na etapa *rougher*.

<i>Rougher Zn</i>															
Teste	Concentrado (%)							Rejeito (%)						Fatores	
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	<i>Re</i>	<i>IS</i>
P0	8,69	7,36	92,19	0,38	30,04	6,44	13,29	5,42	5,42	0,03	0,09	1,04	20,51	10,6	5,1
P1	14,38	15,91	94,17	0,47	18,54	21,39	73,18	7,66	2,31	0,04	0,08	1,19	23,76	6,6	3,6
P2	13,38	11,23	92,40	0,37	19,72	22,25	70,54	7,47	7,47	0,04	0,09	1,18	23,58	6,9	2,0
P3	14,10	10,99	92,50	0,36	18,80	21,37	70,53	8,06	2,56	0,04	0,09	1,21	23,55	6,6	3,5
P4	6,97	6,77	88,99	0,44	36,76	4,24	7,06	13,14	6,57	0,07	0,21	4,00	86,91	12,8	12,9
P5	12,53	12,01	92,86	0,43	21,85	20,81	61,86	10,54	3,55	0,06	0,12	1,68	34,10	7,4	3,8
P6	7,87	5,12	88,56	0,28	31,97	6,74	12,77	12,26	4,83	0,06	0,15	3,70	79,54	11,2	10,7
P7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P9	10,46	8,86	90,93	0,37	25,28	16,72	42,62	9,95	3,75	0,05	0,13	2,34	48,93	8,7	5,3

No teste P0 foi usado o padrão de reagentes de MC com o PAX como coletor de sulfetos e foi obtido recuperação metalúrgica de zinco de 92,19% com teor de 30,04% e teor de ferro de 6,44%. Os testes P1 e P2 foram realizados usando-se o SIPX visando avaliar o impacto do uso de um xantato de cadeia menor do que o PAX. No teste P1 foi usado 40g/t e no teste P2 foi a dosagem foi reduzida para 20g/t. Observou-se que o teste P2 apresentou, em comparação ao teste P1, um aumento de 6,53% na razão de enriquecimento e uma queda de 44,09% no índice de seletividade, o que sugere que o coletor foi capaz de coletar mais sulfetos para o concentrado, porém com menor especificidade entre eles. O teste P3 consistiu na repetição do teste P2, porém com a introdução do Quebracho como depressor de pirita e no teste P5 substitui-se o Quebracho pelo DETA. Os resultados comparativos do teste com e sem a presença de depressores de ferro são mostrados na Figura 61.

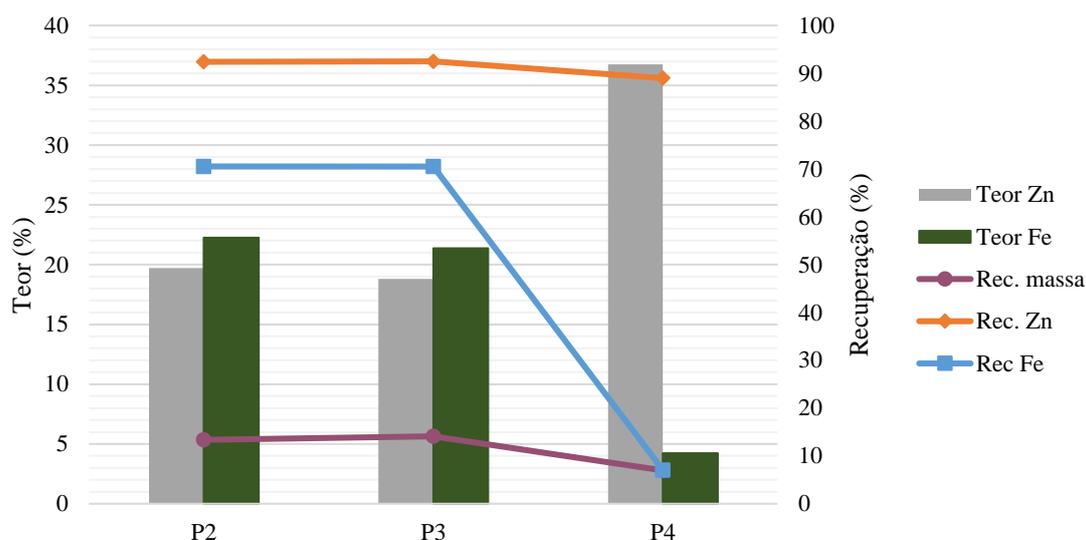


Figura 61: Concentrados obtidos nos testes abertos P2, P3 e P4 para comparação do teste sem depressor de ferro (P2), com Quebracho (P3) e com o DETA (P4) como depressores de ferro.

Percebe-se que a introdução do Quebracho (teste P3) trouxe um aumento de 5,35% na recuperação mássica, queda no teor de ferro de 3,96%, porém queda de 4,66% no teor de zinco. O resultado do teste P4 com o DETA apresentou, comparativamente ao teste P2 um aumento de 86,43% no teor de zinco com queda de 80,96% no teor de ferro e de 89,99% na recuperação desse metal. O maior índice de seletividade e a maior razão de enriquecimento foi obtida no teste P4.

O teste P5 foi semelhante ao teste P1, porém com o uso do coletor ditiofosfinato (A3477) e, comparativamente, apresentou a maior razão de enriquecimento e o maior índice de seletividade. A fim de comparar os coletores a base de xantato e ditiofosfato usados nos testes de flotação de zinco foram realizados ensaios cinéticos (ver item 5.2.2.2).

A Figura 62 mostra a comparação dos testes P5, sem uso do DETA, teste P6 com 50g/t de DETA e o teste P9 com 35g/t. Nesses testes foi utilizado o diisobutilditiofosfato de sódio (A 3477) como coletor do zinco, o espumante foi alterado de INT102 do P6 para o AF70 nos demais. O teste P6 apresentou uma queda de 79,35% na recuperação do ferro e de 67,63% no seu teor, levando aumento significativo no índice de seletividade e na razão de enriquecimento comparado ao teste P5. No teste P9 foi obtida a melhor recuperação mássica dentre os testes, mas é possível perceber que houve maior ativação e coleta das partículas de ferro quando comparado ao P6, apresentando um resultado intermediário entre os três testes comparativos, o

que mostra que a dosagem do depressor influenciou no número de partículas que foram deprimidas pelo DETA e que o aumento na dosagem melhorou a seletividade.

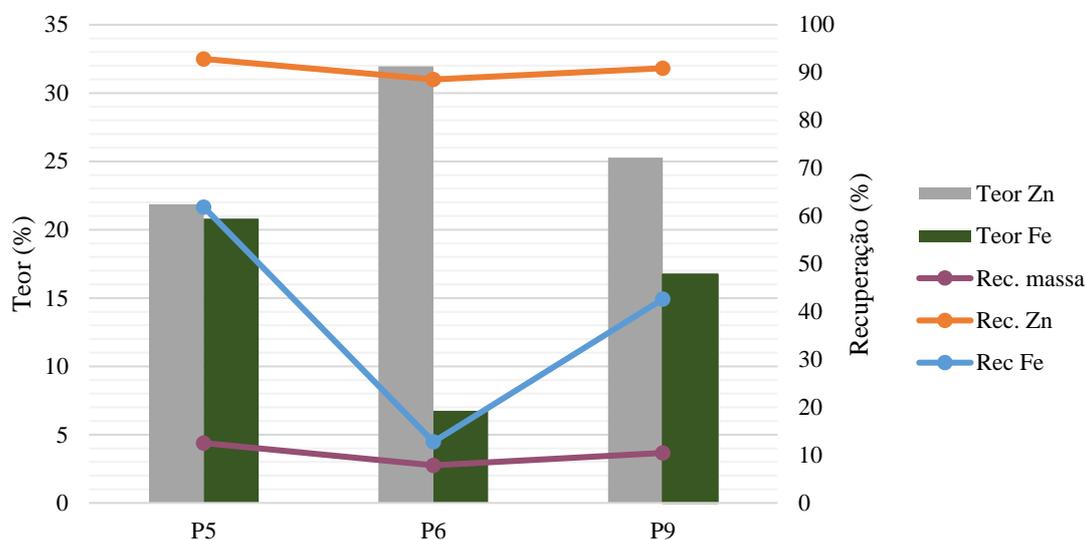


Figura 62: Concentrados obtidos nos testes abertos P5 (sem depressor de ferro), P6 e P9 (com adição de 50g/t e 35g/t de DETA, respectivamente) para avaliação da presença do depressor.

Nesses testes apresentados os melhores resultados foram obtidos nos testes P1, P4 e P6. O teste P1 apresentou boa recuperação de zinco na etapa e os testes P4 e P6 se destacam pela boa seletividade com relação ao ferro e por isso obtiveram altos valores de índice de seletividade.

A importância do controle do ferro no concentrado de zinco pode ser observada na Figura 63 que mostra a correlação entre o teor de zinco e ferro no concentrado rougher de zinco cujo coeficiente de determinação (R^2) ficou em 0,93, indicando alta correlação. Assim ficou evidenciado que quanto maior o teor de ferro menor o teor de zinco, confirmando o efeito deletério do ferro na flotação da esfalerita que ocorre, segundo Ejtemaei e Nguyen (2017), devido a ativação das partículas de ferro pelos íons Cu(II) , formando camadas CuFeS_2 que irão interagir com o coletor. O efeito deletério do ferro no concentrado de zinco pode ocorrer ainda pela formação de interações galvânicas que vão aumentar a oxidação da esfalerita e limitar os seus sítios de ativação e consequentemente reduzir a flotação de zinco (YANG *et al.*, 2018).

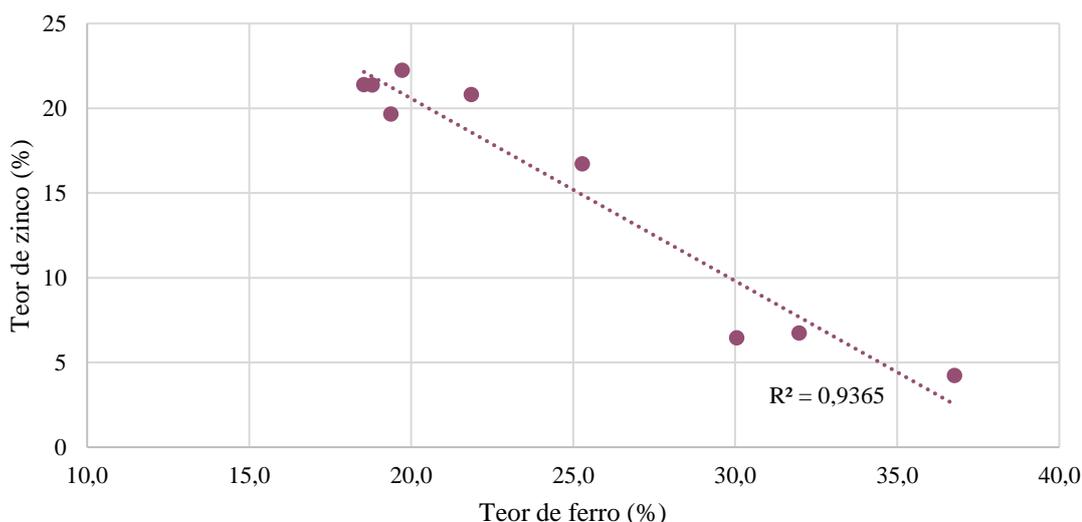


Figura 63: Correlação entre teor de zinco e teor de ferro no concentrado *rougher* de zinco.

5.2.2.2 Testes de cinética de zinco para avaliação do coletor

Os testes de cinética têm o objetivo de identificar o coletor com a melhor recuperação de zinco e o melhor tempo de flotação na etapa *rougher*. Como a seletividade entre a pirita e a esfalerita são diferentes e os tempos de flotação desses minerais diferem entre si os testes de cinética possibilitam encontrar em qual tempo a velocidade de flotação do zinco é ideal e a de ferro é aceitável.

A Figura 64 mostra o resultado das recuperações acumuladas de zinco do teste cinético C1 usando o xantato SIPX. No tempo de 6 minutos a recuperação de zinco é de 87,21% e está muito próxima ao valor de recuperação máximo de 92,00% determinado pelo modelo cinético de flotação de primeira ordem com valor da constante k de $0,64\text{min}^{-1}$. Por sua vez, nesse tempo, a recuperação de ferro ainda não chegou à taxa máxima (69,74%) e está em 54,45%, conforme Figura 65. A constante k de cinética da flotação de ferro foi de $0,28\text{min}^{-1}$. Aumentando-se o tempo para 10 minutos a recuperação de zinco aumenta em apenas 4,52% e a de ferro aumenta 24,13% enquanto diminuindo-se o tempo para 3 minutos a recuperação de zinco cai 13,13% quando comparado ao P6. Considerando-se a obtenção de maior recuperação de zinco possível foi determinado que o melhor tempo seria em 6 minutos de flotação.

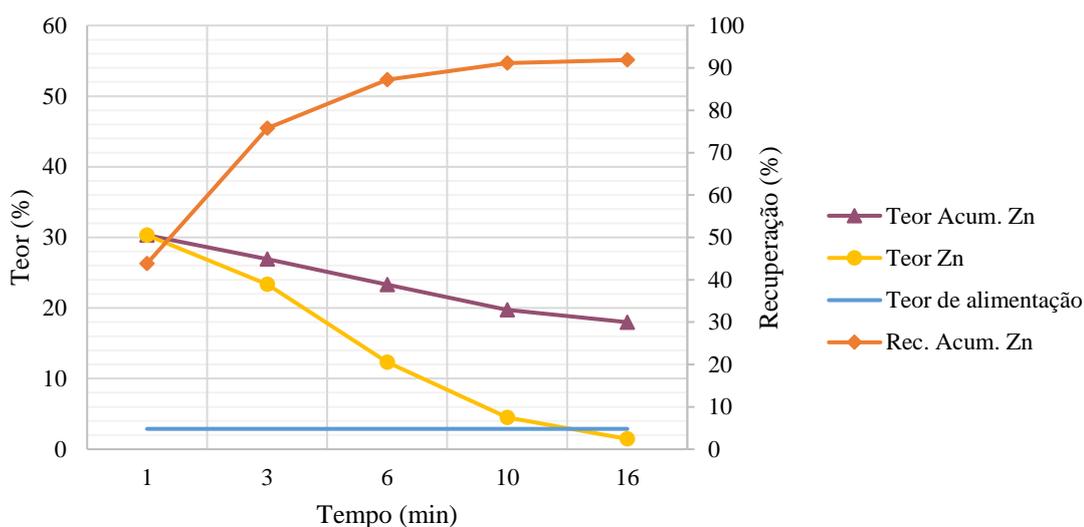


Figura 64: Teste de cinética C1 de flotação *rougher* de zinco para avaliação do zinco nos concentrados.

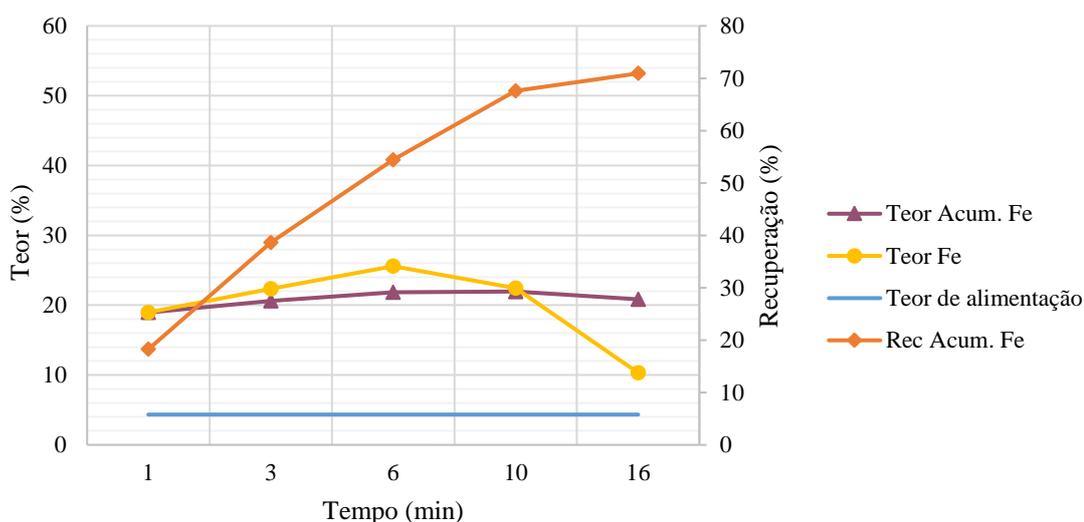


Figura 65: Teste de cinética C1 de flotação *rougher* de zinco para avaliação do ferro nos concentrados.

A Figura 66 mostra o resultado do teste C2 usando o reagente A3477. No tempo de 6 minutos a recuperação de zinco é de 86,51% e está muito próxima ao máximo valor de recuperação de 89,90% determinado pelo modelo cinético de flotação de primeira ordem com valor da constante k de $0,59\text{min}^{-1}$. A recuperação de ferro ainda não chegou ao máximo valor assintótico e está em 32,48%. A constante k de cinética da flotação de ferro foi de $0,06\text{min}^{-1}$. Aumentando-se o tempo para 10 minutos a recuperação de zinco aumenta em apenas 3,89% e a de ferro aumenta 23,84% enquanto diminuindo-se o tempo para 3 minutos a recuperação de zinco cai 16,36%. Desse modo foi estabelecido que o melhor tempo foi em 6 minutos de flotação.

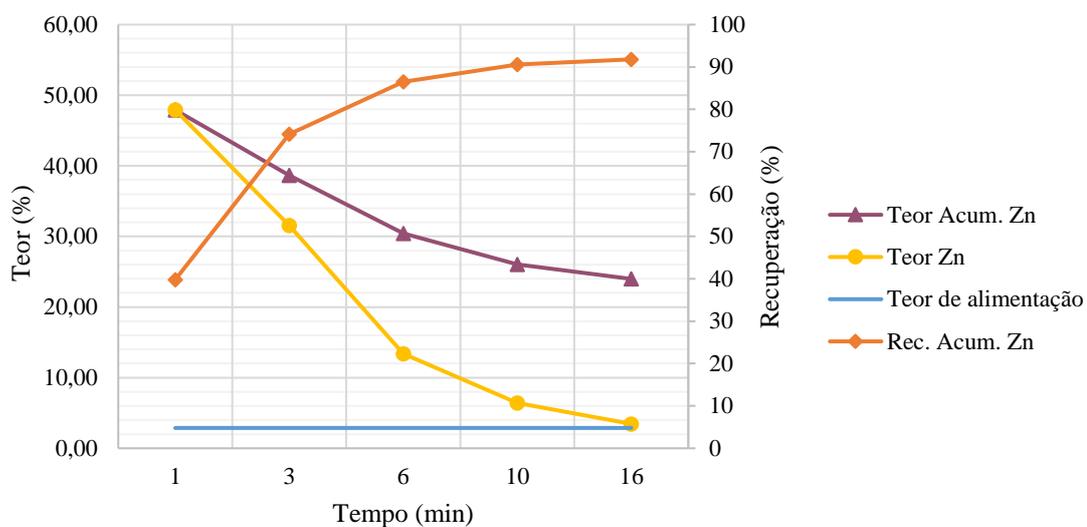


Figura 66: Teste de cinética C2 de flotação *rougher* de zinco para avaliação do zinco nos concentrados.

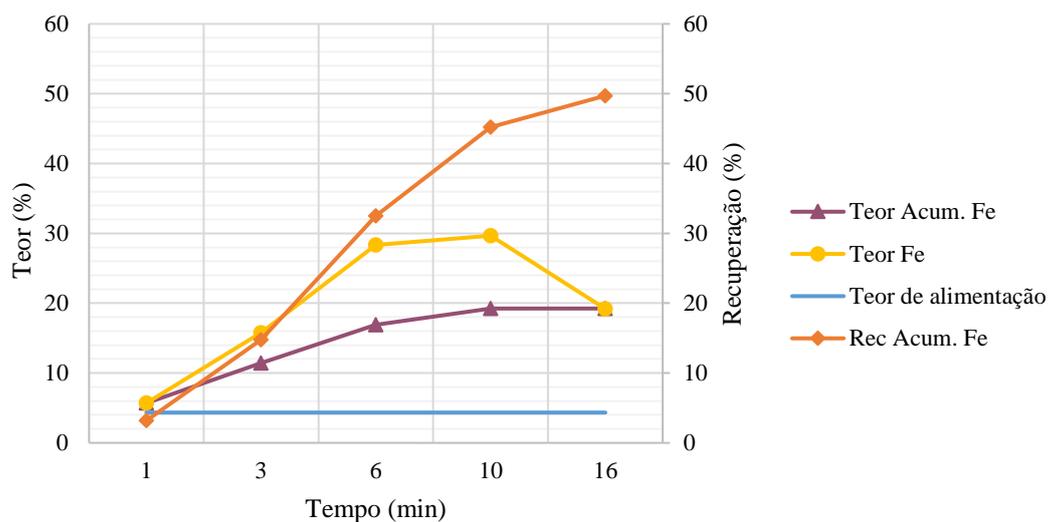


Figura 67: Teste de cinética C2 de flotação *rougher* de zinco para avaliação do ferro nos concentrados.

O compilado das recuperações de zinco e de ferro nos testes de cinética dos testes C1 e C2 é mostrado na Figura 68.

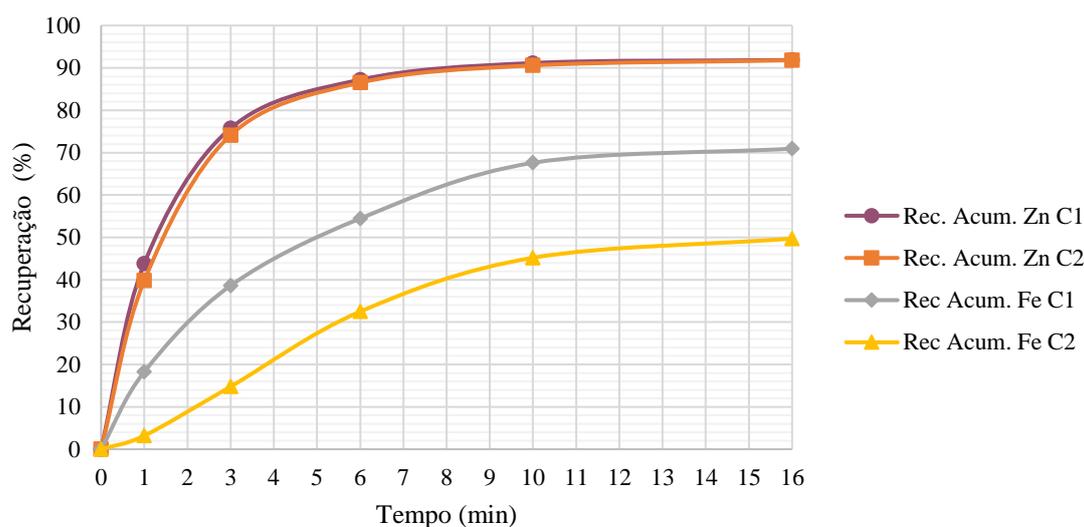


Figura 68: Teste de cinética C1 e C2 de flotação *rougher* de zinco para a recuperação acumulada de zinco e ferro.

Considerando que o tempo de flotação nos testes de 6 minutos, percebe-se que a menor recuperação de ferro foi obtida no teste C2, apresentando-se 59,65% menor do que no teste C1. O maior teor de zinco no tempo de 6 minutos também foi obtido no teste C2. Tendo em vista os resultados obtidos o reagente coletor escolhido para a flotação de zinco foi o Diisobutilditiofosfato de sódio (A 3477).

5.2.2.3 Etapa *cleaner* de flotação de zinco

Os resultados na etapa *cleaner* de zinco são mostrados na Tabela 21. Os testes P0, P1, P2, e P6 foram realizados nas etapas *cleaner* e *re-cleaner* e os demais testes por se tratar de testes investigativos foram realizados apenas na etapa *rougher*.

Tabela 21: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada na etapa *cleaner* (*continua*).

Cleaner Zn															
Teste	Concentrado (%)						Rejeito (%)						Fatores		
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Re	IS
P0	2,43	3,48	80,67	0,24	51,92	2,93	3,63	3,88	11,51	0,38	7,21	9,01	9,66	18,3	1,3
P1	6,32	5,26	79,41	0,36	35,59	19,22	28,88	10,65	14,75	0,56	5,18	23,10	44,30	12,6	2,5

Tabela 21: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada na etapa *cleaner* (conclusão).

<i>Cleaner Zn</i>															
Teste	Concentrado (%)							Rejeito (%)						Fatores	
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Re	IS
P2	4,61	2,85	74,64	0,27	46,25	11,62	12,69	8,38	17,77	0,42	5,78	27,83	57,85	16,2	3,8
P3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P6	4,95	3,01	86,40	0,27	49,58	5,34	6,37	2,10	2,16	0,31	2,10	9,11	6,41	17,4	1,9
P7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

O teste P0 no padrão MC apresentou a menor recuperação mássica entre os testes, 2,43%, com 80,7% de recuperação de zinco com teor de 51,92% e 2,93% de teor de ferro. O teste com o maior índice de seletividade foi o teste P2, usando o ditiofosfato como grupo coletor de zinco. Os testes P1 e P2 com uso de xantato obtiveram boas recuperações de zinco com alto teor de ferro. O teste P6 apresentou a maior recuperação de zinco, 86,40%.

5.2.2.4 Etapa *re-cleaner* de flotação de zinco

Os resultados na etapa *re-cleaner* de zinco são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada etapa *re-cleaner* (continua).

<i>Re-cleaner Zn</i>															
Teste	Concentrado (%)							Rejeito (%)						Fatores	
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Re	IS
P0	3,25	2,34	68,37	0,32	59,57	2,29	1,77	1,14	12,30	0,55	37,83	8,54	1,87	21,0	2,4
P1	3,55	2,67	70,40	0,32	56,20	5,26	4,44	2,59	9,01	0,40	9,21	37,08	24,44	19,9	6,6
P2	3,18	1,74	68,04	0,24	61,13	1,55	1,17	1,12	6,60	0,34	13,17	34,01	11,53	21,4	10,1

Tabela 22: Resumo dos resultados dos testes de flotação de zinco em bancada etapa *releaner*(conclusão).

<i>Releaner Zn</i>															
Teste	Concentrado (%)							Rejeito (%)						Fatores	
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn		Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn		Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn		Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn
P3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P6	3,73	1,92	76,33	0,23	58,12	1,97	1,77	1,09	10,07	0,39	23,45	15,63	4,59	20,4	4,4
P7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

O concentrado *releaner* do teste P0 apresentou recuperação final de 68,37% de zinco com teor de 59,57% e teor de ferro de 2,29%. O teste que apresentou a melhor razão de enriquecimento e índice de seletividade foi o teste P2. O teste com maior recuperação metalúrgica, 76,33%, foi o teste P6, realizado com o ditiofosfinato como coletor. Todos os testes apresentaram teor de concentrado de zinco acima da especificação, bem como teor de chumbo dentro da especificação e apenas o teste P1 teve teor de ferro acima do desejado (Tabela 3).

5.2.2.5 Análise global da flotação de zinco em bancada

A Figura 69 apresenta os resultados globais no concentrado *releaner* dos concentrados cleaner dos testes de bancada da flotação de zinco. O tamanho das bolhas representa a recuperação mássica no concentrado. Todos os testes estão localizados no quadrante (b) e apresentaram desempenho similar, sendo que o P1 apresentou maior recuperação e o teste P2 melhor teor de zinco.

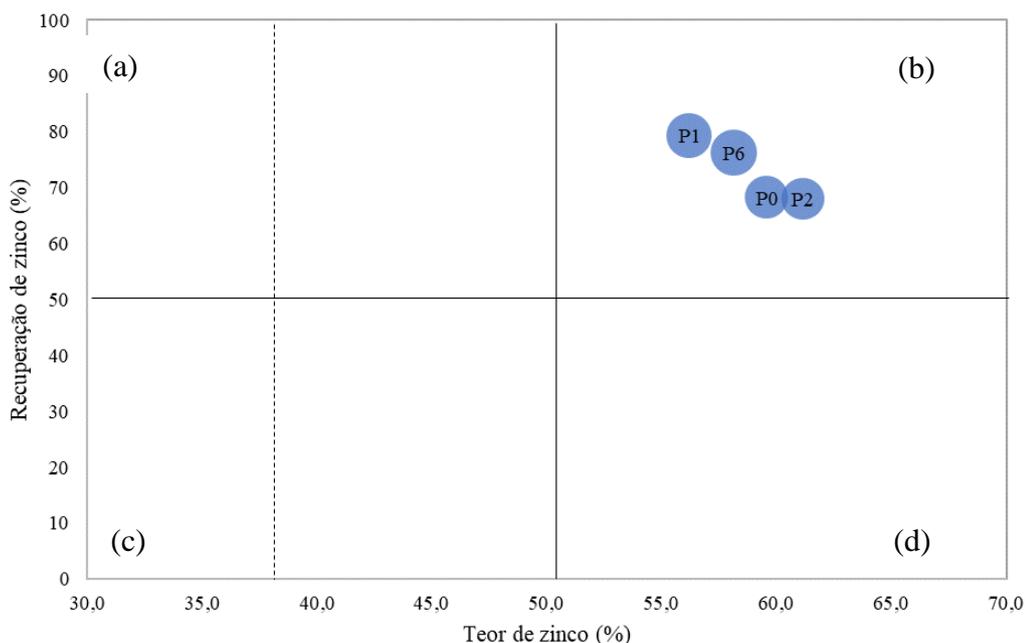


Figura 69: Recuperação de zinco vs teor de zinco no concentrado final *re cleaner* de zinco onde o tamanho das bolhas representa a recuperação mássica e a linha pontilhada indica a qualidade mínima esperada de 37,5% de teor.

A Figura 70 mostra o gráfico de quadrantes para os resultados de teores de zinco e ferro no concentrado *re cleaner* de zinco e o tamanho das bolhas representa o teor de chumbo no concentrado. O teste P1 realizado com SIPX apresentou a maior contaminação de ferro e o teste P2 realizado nas mesmas condições, porém com a metade de coletor apresentou melhor resultado. Os menores teores de chumbo foram obtidos nos testes P2 e P6.

Apesar de o teste P2 apresentar bons resultados quanto à qualidade do concentrado de zinco definiu-se levar o teste P6 para o ensaio em escala mini piloto a fim de realizar a comparação entre um teste com uso do xantato, sendo este o teste padrão MC, e um teste com o uso de um coletor mais específico quanto a coleta de zinco, que no caso foi o diisobutilditiofosfato de sódio (P6) que apresentou excelentes resultados.

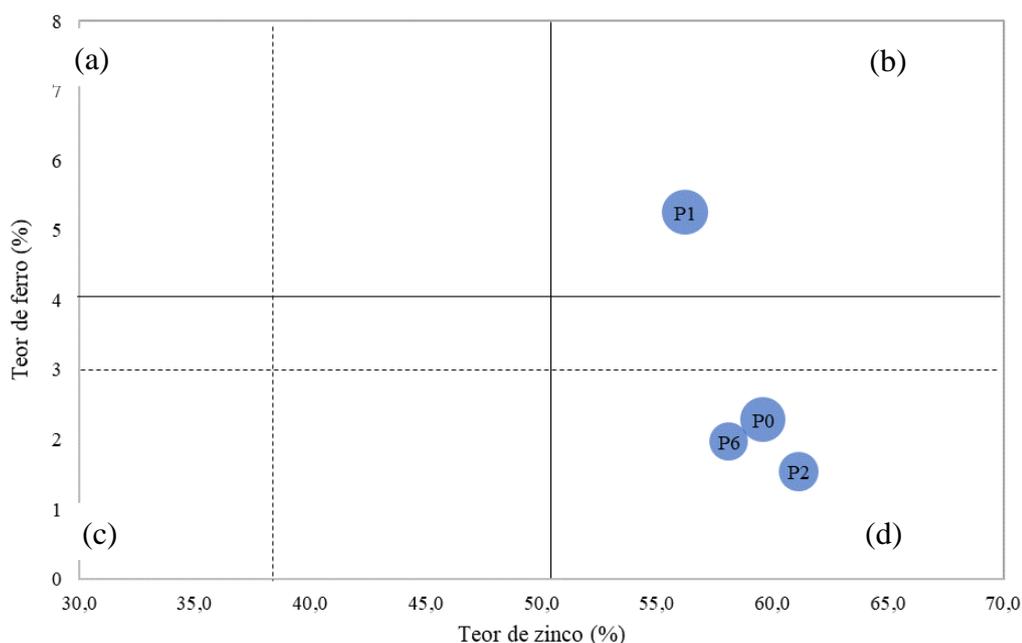


Figura 70: Teor de zinco vs teor de ferro no concentrado final *re cleaner* de zinco onde o tamanho das bolhas indica o teor de chumbo e as linhas pontilhadas os limites aceitáveis de teor.

5.2.3 Rejeito final dos testes abertos

Os resultados obtidos para o rejeito final são mostrados na Tabela 23. Os resultados de análise para óxidos de cálcio e magnésio não foram realizados para os testes de bancada, ficando a análise restrita aos metais ferro, chumbo e zinco. Como no teste P9 não foi realizada etapa de flotação de zinco os resultados do rejeito final não foram obtidos.

Em todos os testes realizados os níveis de cádmio e de chumbo permaneceram dentro dos limites determinados na Tabela 4.

Tabela 23: Resumo dos resultados do rejeito final (continua).

Teste	Rejeito final (%)									
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Teor Cd	$\Delta\%$ Cd e limite exigido	$\Delta\%$ Pb e limite exigido
P0	82,93	5,42	5,42	0,03	0,09	1,04	20,51	0,0003	-86,95	-71,00
P1	83,84	7,66	2,31	0,04	0,08	1,19	23,76	0,0002	-88,30	-61,00
P2	84,40	7,47	7,47	0,04	0,09	1,18	23,58	0,0003	-86,50	-61,00
P3	83,45	8,06	2,56	0,04	0,09	1,21	23,55	0,0003	-86,80	-56,00

Tabela 23: Resumo dos resultados do rejeito final (conclusão).

Teste	Rejeito final (%)									
	Rec. massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Rec. Fe	Teor Cd	$\Delta\%$ Cd e limite exigido	$\Delta\%$ Pb e limite exigido
P4	90,98	13,14	6,57	0,07	0,21	4,00	86,91	0,0006	-68,80	-34,00
P5	85,80	10,54	3,55	0,06	0,12	1,68	34,10	0,0004	-81,70	-45,00
P6	89,16	12,26	4,83	0,06	0,15	3,70	79,54	0,0005	-76,90	-40,00
P7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P9	85,88	9,95	3,75	0,05	0,13	2,34	48,93	0,0004	-80,95	-50,00

5.3 Ensaio de flotação mini piloto NM e comparação com resultado industrial de MC

Foram levados para os testes em escala mini piloto o esquema padrão de reagentes usados no teste P9 de flotação de chumbo e o padrão de reagentes usados no teste P6 de flotação de zinco, além do teste P0 padrão. Alguns ajustes foram realizados ao longo dos ensaios mini piloto de acordo com as observações e amostragens realizadas durante os testes, sendo que os resultados apresentados foram obtidos após estabilização do circuito, com aproximadamente 6 horas de operação após a última modificação realizada no circuito. Para comparação entre os minérios serão apresentados resultados de análise química do minério de MC obtidos em escala industrial.

5.3.1 Flotação de chumbo mini piloto

Os resultados da flotação de chumbo na escala mini piloto (testes T0, T1, T2, T3 e T4) e o resultado obtido na média diária na Usina de MC nos dias 18 e 19 de março de 2019 (MC) são mostrados na Tabela 24.

Tabela 24: Resultado da flotação de chumbo em escala mini piloto.

Teste	Concentrado de chumbo								
	(%)							RE	IS
	Rec. Massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Rec. Fe	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe		
T0	1,19	59,53	1,23	1,51	16,50	2,30	3,12	42,31	8,32
T1	0,57	69,82	1,37	0,80	42,08	6,85	5,77	123,76	17,20
T2	0,40	56,78	1,52	0,24	49,16	11,77	2,49	140,46	23,06
T3	0,49	65,51	1,20	0,40	51,22	7,59	3,40	134,78	21,94
T4	0,52	67,75	1,61	0,46	51,35	8,57	3,54	131,67	21,56
MC 1	1,00	77,98	1,96	1,91	52,49	4,09	9,51	78,30	13,58
MC 2	0,86	82,58	1,59	1,65	53,85	4,38	9,00	96,16	16,87

O resultado do teste T0 realizado com o minério NM nas mesmas condições da Usina de beneficiamento de MC não atingiu as especificações exigidas, ficando com teor de chumbo 70% abaixo do limite de 55,00%. A Figura 71 mostra o comparativo da recuperação de chumbo e dos teores de ferro, chumbo e zinco nos concentrados da mini piloto e das médias diárias de MC. Comparando-se o resultado do teste T0 com os resultados obtidos na Usina com o minério de MC percebe-se que a qualidade do concentrado de chumbo com minério de MC foi superior visto que foi obtido maior recuperação e teor. Uma vez que as amostras utilizadas para os ensaios com o minério de NM são provenientes de furo de sonda e não são frescas pode ter acontecido um aumento na oxidação do chumbo e a consequente formação de espécies oxidadas em excesso na superfície da galena ou o mineral do novo depósito, NM, pode apresentar oxidação natural mais acentuada ocasionando no aumento do número de espécies oxidadas na sua superfície prejudicando a flotação.

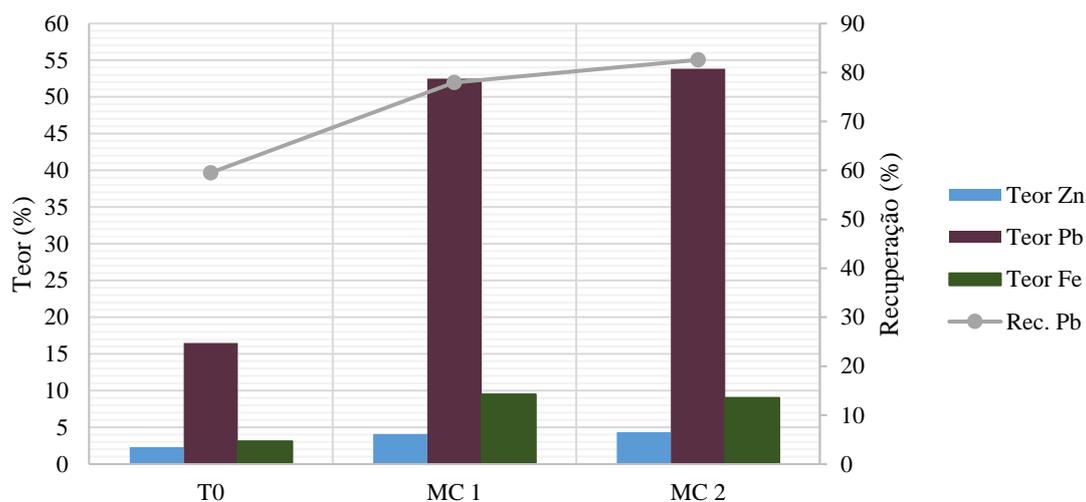


Figura 71: Comparativo de teores e recuperação de chumbo entre os testes mini piloto de NM e média do resultado diário de flotação da Usina de MC para as amostras MC 1 e MC 2.

Comparando-se os testes em escala mini piloto T0 e os demais testes com novos reagentes é possível perceber que as condições de processo utilizadas nos testes T1 a T4 colaboraram para que houvesse uma maior qualidade no concentrado de chumbo. No gráfico de bolhas Figura 72 é possível perceber que os melhores testes foram os T3 e T4, por apresentarem maior teor e recuperação de chumbo e por isso estão localizados mais à direita e ao alto no gráfico de quadrantes.

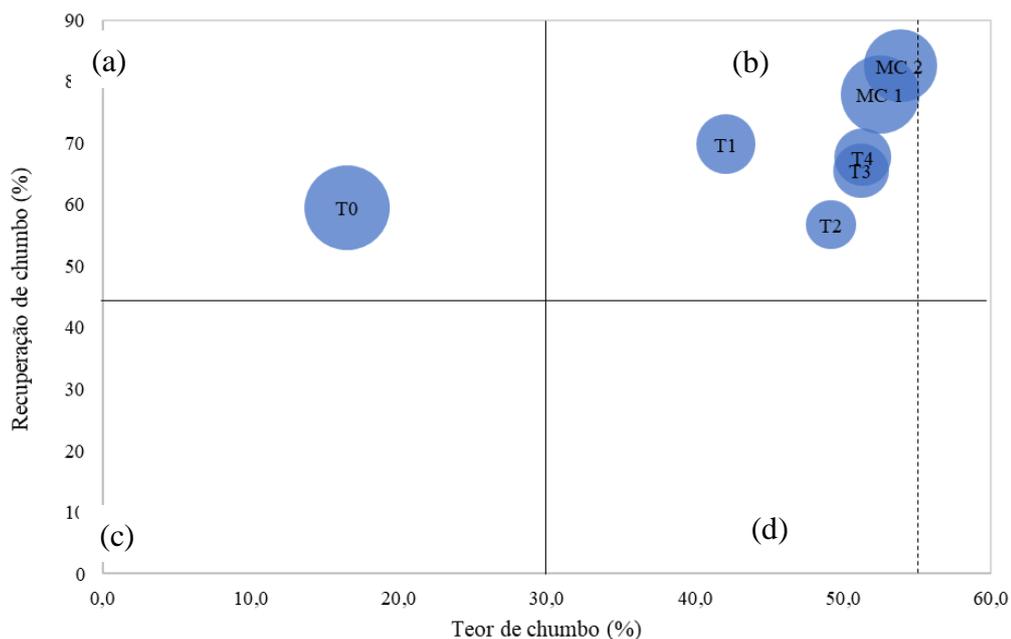


Figura 72: Teor de chumbo vs recuperação de chumbo no concentrado final de chumbo mini piloto e da planta industrial MC onde o tamanho das bolhas indica a recuperação mássica e a linha pontilhada a qualidade mínima desejada de teor de chumbo.

Comparando-se os ensaios com minério NM nos quais foram empregadas condições otimizadas de processos (T1 a T4), é possível perceber pela Figura 73 que a adição de goma guar melhorou o teor de chumbo, porém levou a uma pequena queda na recuperação. A melhor qualidade de concentrado foi obtida com as dosagens de 150 g/t de goma guar com 500 g/t de sulfato de zinco, usadas nos testes T3 e T4.

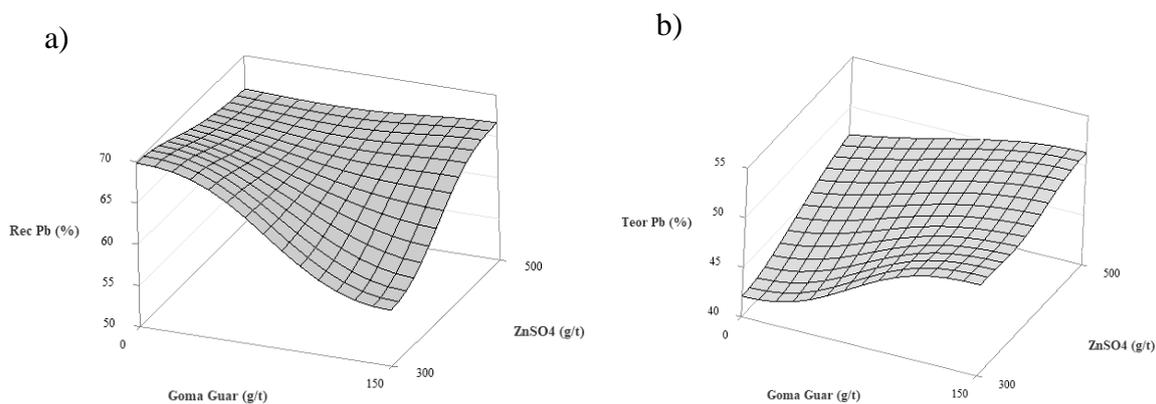


Figura 73: Efeito dos modificadores na recuperação final de chumbo (a) e no teor final de chumbo (b) obtidos em escala mini piloto usando-se A-3418 a 25,0 g/t, AF70 a 15g/t e 20,0g/t de DETA.

A comparação gráfica dos concentrados de chumbo em mini piloto pode ser observada na Figura 74. Os testes T2 e T4 apresentaram teores de zinco no concentrado de chumbo superiores ao desejado (7,6%). Conforme observado por Sarvaramini e colaboradores (2016), a ativação de zinco na flotação de chumbo, com consequente flotação devido a ação dos coletores, não é restrita ao uso de xantato e pode ocorrer devido a adsorção de íons e espécies oxidadas de chumbo na superfície da esfalerita, sendo que essas espécies adsorvidas também formam interações com o ditiofosfinato e consequentemente resultam na flotação de zinco. Segundo El-Shall *et al.* (2000), essa contaminação pode ser evitada pelo uso de depressores de zinco. O ajuste da dosagem desse depressor pode ser realizado em testes futuros para controle na perda de zinco na flotação do chumbo.

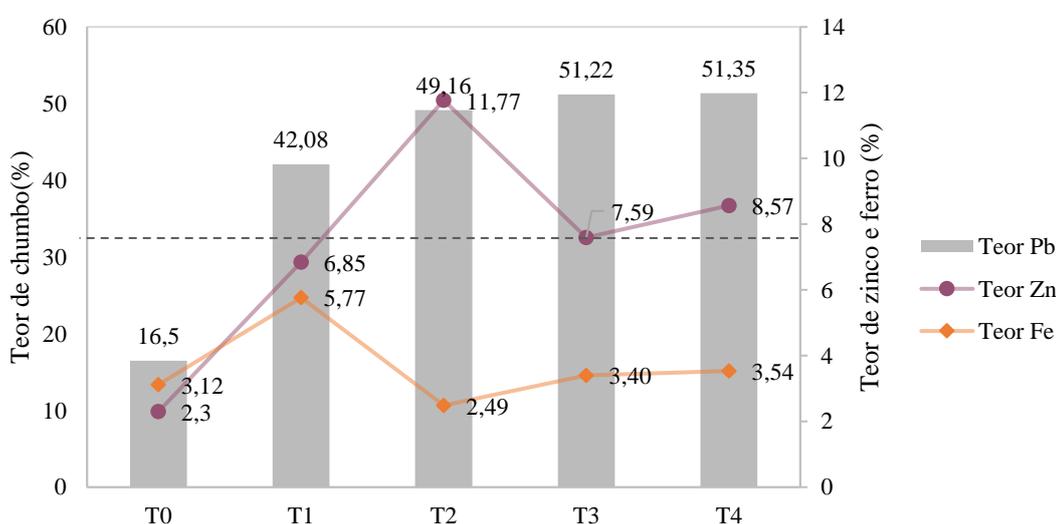


Figura 74: Comparação do teor de chumbo, zinco e ferro nos testes realizados em escala mini piloto para o minério de NM. O limite de especificação de zinco (7,6%) é representado pela linha pontilhada.

Segundo Andrade, Santos e Gonçalves (2001), os testes abertos em escala de bancada permitem a obtenção de dados essenciais, como dosagens, granulometrias, rotas de processos, porém não disponibilizam dados de recuperação e teor confiáveis devido às limitações próprias da escala e devido à ausência de cargas circulantes.

A comparação dos resultados dos processos de flotação aberto e em mini piloto mostram que o efeito da carga circulante exerce forte influência no grau de enriquecimento do concentrado final de chumbo, como mostra a Figura 75. No teste aberto padrão de MC (P0) obteve-se um concentrado final com teor de chumbo de 9,71% e recuperação de 10,24% e no circuito fechado

mini piloto (T0), realizado nas mesmas condições, obteve-se um aumento de 69,92% no teor e de 481,34% na recuperação de chumbo.

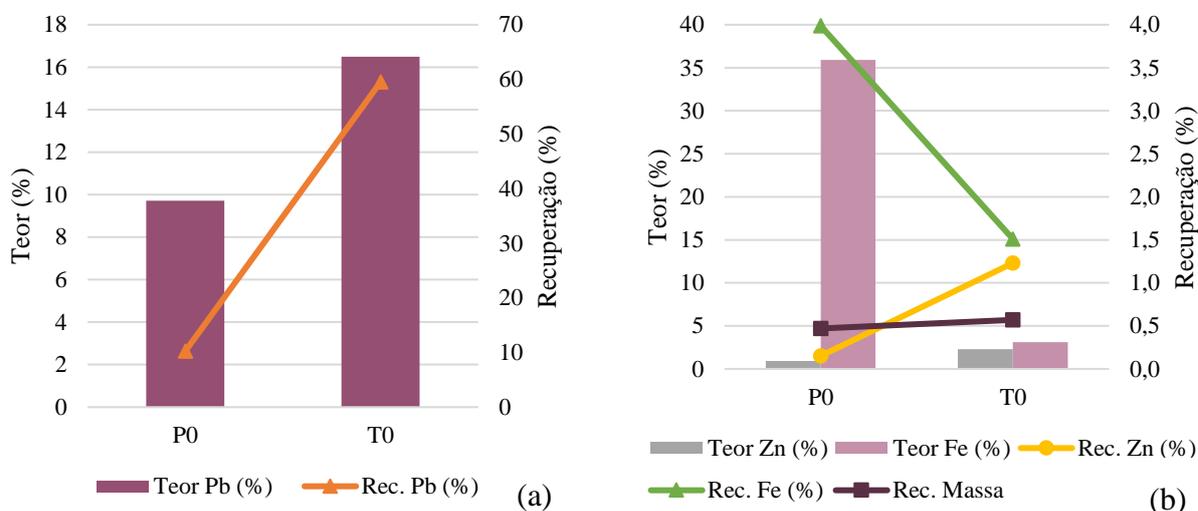


Figura 75: Teor e recuperação do chumbo (a) e teor e recuperação de ferro e zinco (b) nos concentrados finais da flotação de chumbo realizados em teste aberto (P0) e em mini piloto (T0).

Tendo em vista o baixo teor de chumbo na alimentação da flotação, 0,44%, as cargas circulantes representam alto teor, contribuindo no enriquecimento das etapas de limpeza. No teste P0, os teores de ferro dos rejeitos *cleaner* e *re-cleaner* e concentrado *Scavenger* foram altos, contudo, com a operação contínua (mini piloto) a ativação do ferro foi reduzida ao longo do tempo, ou seja, a coleta do ferro na flotação de chumbo decresceu com o efeito das cargas circulantes. Assim, com o uso das cargas circulantes e a estabilização do sistema houve uma redução na contaminação de ferro. Apesar disso o resultado da flotação T0 não apresentou resultados dentro da especificação determinada (Tabela 2), apresentando teor de chumbo 70% abaixo do desejado.

O impacto das cargas circulantes no aumento da recuperação pode ser observado ainda na comparação entre os testes P8 e o teste T4, que apesar de não terem sido realizados com as mesmas dosagens de reagentes, foram realizados usando os mesmos reagentes e mesmo pH (ver Tabela 6 e Tabela 10). No teste mini piloto a recuperação teve uma alta de 2,5 vezes a recuperação do teste aberto. Foi observado ainda aumento na recuperação mássica e nas recuperações de chumbo e zinco causados pela estabilização e equilíbrio do circuito.

5.3.1.1 Mineralogia dos concentrados de chumbo obtidos na mini piloto

A análise mineralógica dos concentrados de chumbo foi realizada para os testes T0 e T4 a fim de comparar os resultados obtidos utilizando-se o padrão de reagentes de MC e o esquema de reagentes otimizado. Para comparação entre os minérios, serão apresentados os resultados de mineralogia do minério obtidos em escala industrial na Usina de MC.

A Figura 76 mostra o resultado na análise mineralógica modal dos concentrados de chumbo dos testes T0 e T4 e do concentrado final obtido na Usina de MC. O teste T0 apresentou menor presença de galena na mineralogia modal do concentrado de chumbo, quando comparado ao resultado da mineralogia do concentrado industrial de MC. Esse resultado era previsto uma vez que a liberação da galena de MC é superior à de NM, como mostra a Figura 46. No entanto há proporção significativa de galena no concentrado do teste T4, onde foi utilizado o diisobutilditiofosfinato de sódio como coletor de chumbo o que indica a melhor efetividade na coleta desse reagente quando comparado ao teste com PAX e sem depressores. Esse teste apresentou ainda a menor presença de pirita na mineralogia modal e a maior presença de esfalerita entre os testes analisados.

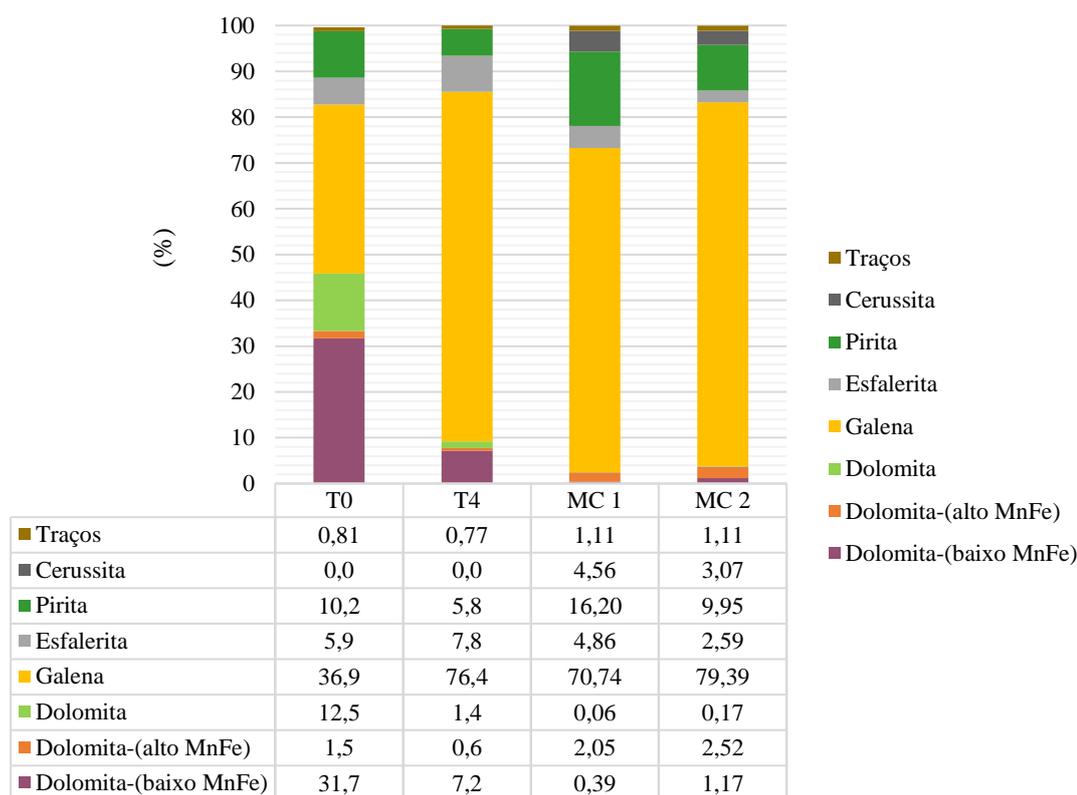


Figura 76: Mineralogia modal dos concentrados de chumbo dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

A proporção de partículas de galena presentes nos concentrados de chumbo e classificadas como liberadas foi de 78,9% no teste T0, de 82,1% no teste T4, de 82,9% na amostragem MC 1 e de 88,9% na amostragem MC 2, como mostra a Figura 77. A presença de mais partículas de galena liberadas no concentrado T4 quando comparado ao teste T0 e a menor presença de esfalerita e pirita liberadas no concentrado de chumbo do teste T0, observada na Figura 78 e na Figura 79, indicam que as condições de processos do teste T4 foram mais específicas para a coleta da galena. A quantidade de galena liberada no concentrado do teste T4 foi similar à do minério de MC 1 e, sabendo-se que a quantidade de partículas de galena liberadas no minério de MC é maior do que do minério de NM, as condições de processo no teste T4 foram mais favoráveis para o maior aproveitamento da galena como recurso mineral.

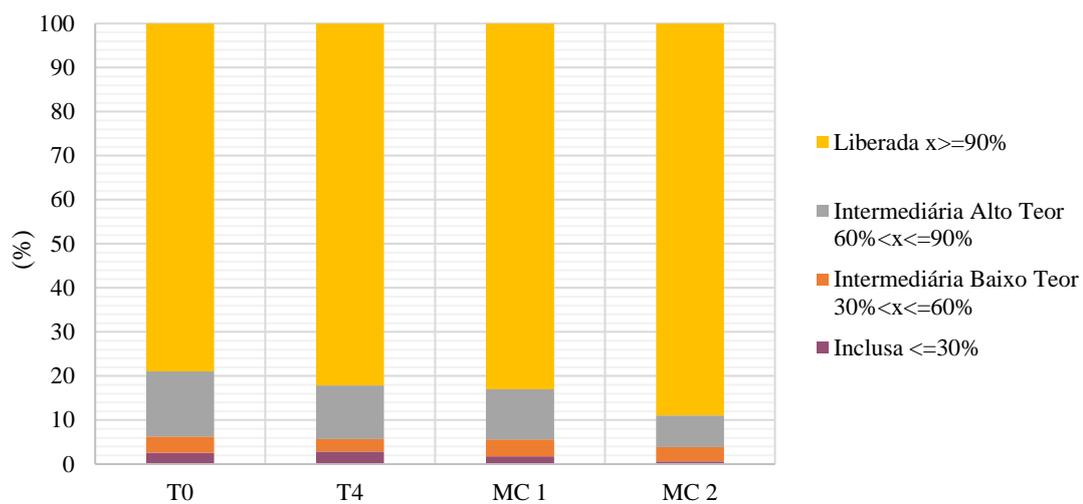


Figura 77: Liberação da galena no concentrado de chumbo dos testes T0, T4 e Usina de MC.

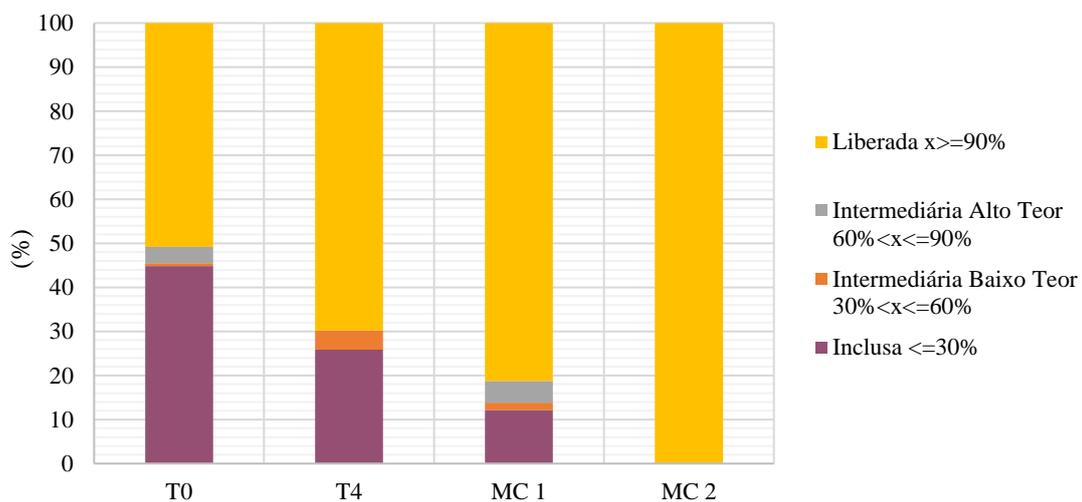


Figura 78: Liberação da esfalerita no concentrado de chumbo dos testes T0, T4 e Usina de MC.

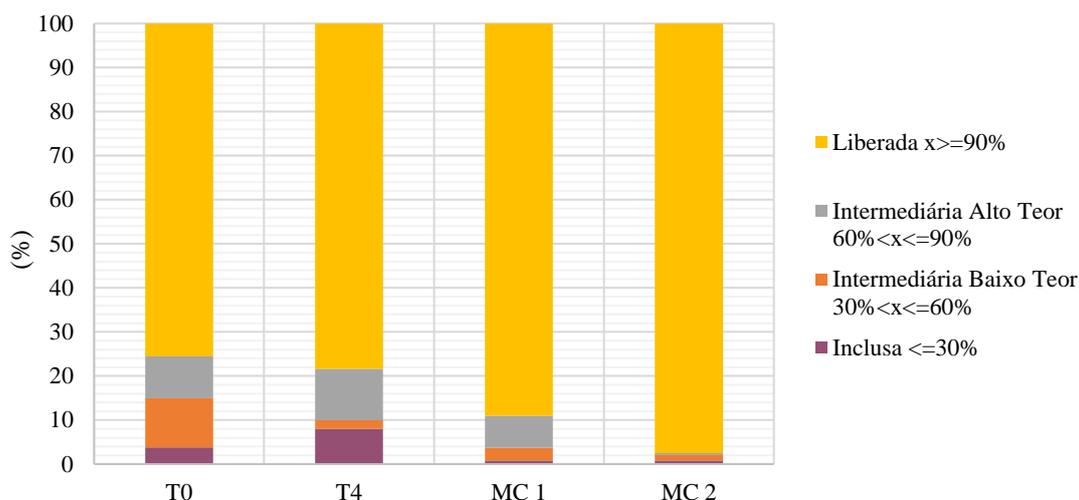


Figura 79: Liberação da pirita no concentrado de chumbo dos testes T0, T4 e Usina de MC.

A partir da análise mineralógica da associação dos minerais de interesse foi identificado que no teste T0 há 5,10% da galena está associada às dolomitas, 2,03% à esfalerita e apenas 0,68% à pirita, enquanto no teste T4 há 3,57% de galena está associada às dolomitas e 2,60% à esfalerita e 1,67% à pirita (ver Figura 80). A associação da galena do minério de MC está menos relacionada a um mineral e mais distribuído entre dolomita, esfalerita, pirita e cerussita. A maior presença de esfalerita associada à galena no teste T4 pode ter contribuído para que o teor de zinco fosse superior nesse teste.

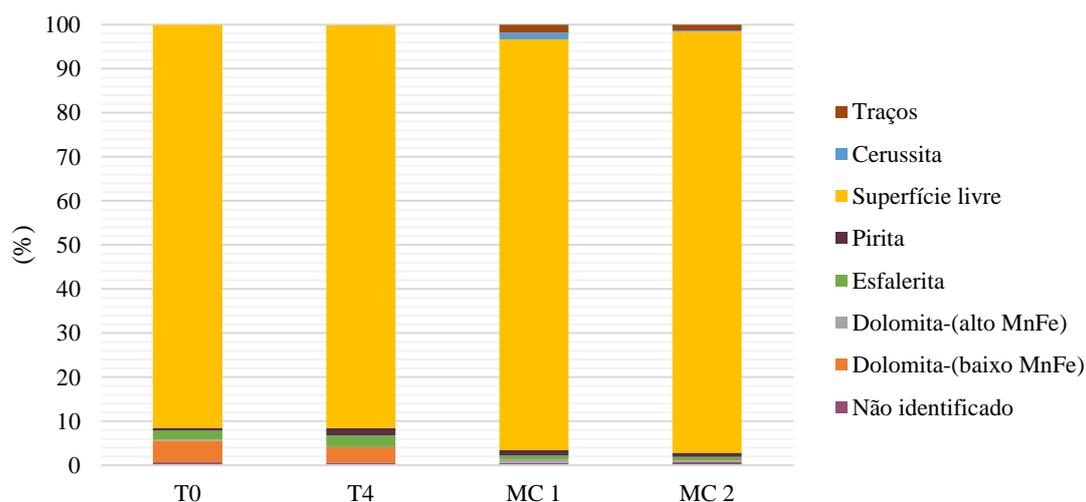


Figura 80: Associação da galena presente no concentrado de chumbo dos testes T0 e T2 e no concentrado da Usina de MC.

As principais fontes de ferro presentes nos concentrados de chumbo são mostrados na Figura 81. A pirita se apresenta como a maior fonte de ferro em todos os testes. No teste T0 a segunda principal fonte foi a dolomita e esfalerita e no teste T4 foram a esfalerita e dolomita. No teste T4 a ativação da esfalerita foi maior do que no teste T0, contribuindo para o seu aumento como fonte de ferro.

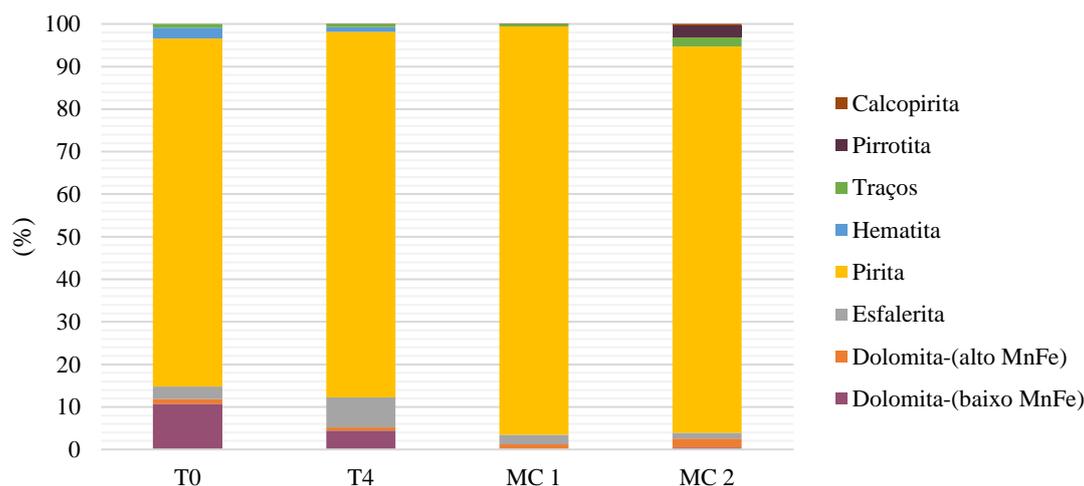


Figura 81: Fonte mineral do ferro presente nos concentrados de chumbo dos testes mini piloto T0 e T2.

5.3.2 Flotação de zinco mini piloto

Os resultados da flotação de zinco na escala mini piloto e os resultados obtido nas médias diária na Usina de MC dos dias 19 e 20 de março de 2019 (MC) são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25: Resultado da flotação de zinco em escala mini piloto.

Teste	Concentrado de zinco								RE	IS
	(%)									
	Rec. Massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Rec. Fe	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe			
T0	4,05	17,01	91,59	9,38	1,39	50,73	5,71	17,61	2,63	
T1	5,47	8,93	94,27	2,66	0,56	49,38	2,01	17,34	3,91	
T2	5,96	20,16	94,06	4,39	1,18	49,18	3,05	17,08	4,36	
T3	5,82	15,37	94,54	4,11	1,00	50,02	2,92	16,30	4,32	
T4	5,02	13,99	93,88	3,41	1,10	51,94	2,74	18,82	4,65	
MC 1	3,98	11,68	88,67	1,89	1,97	46,38	2,35	22,31	7,58	
MC 2	4,75	9,61	89,94	3,10	1,13	44,89	3,06	18,94	6,15	

O resultado do concentrado de zinco do teste T0, realizado nas mesmas condições da Usina de beneficiamento de MC, apresentou teor de zinco 35,28% maior do que a especificação exigida e ainda teor 27,94% maior do que o teor do concentrado na Usina em MC 1 (Figura 82). O teste T0 apresentou o maior teor de ferro no concentrado provavelmente ocasionado pela maior presença de pirita na alimentação da flotação quando comparado ao minério de MC. A maior liberação das partículas de esfalerita na alimentação da flotação observada no minério de Bonsucesso pode ter levado a um aumento no número de sítios de ativação e conseqüentemente à maior adsorção do coletor e maior contaminação de ferro no concentrado.

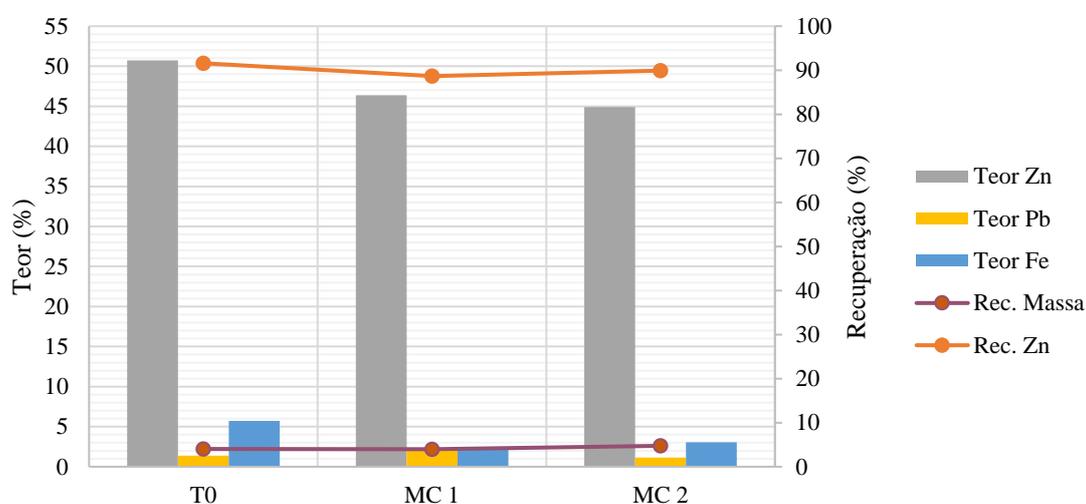


Figura 82: Comparativo de teores e recuperação de zinco entre os testes mini piloto de NM e média do resultado diário de flotação da Usina de MC para as amostras MC 1 e MC 2.

Na avaliação comparativa dos resultados em escala mini piloto (Figura 83) todos os resultados da mini piloto tiveram alta qualidade de concentrado, sendo que o teste T4 apresentou o maior teor de zinco e o teste T0 a menor recuperação metalúrgica e menor recuperação mássica.

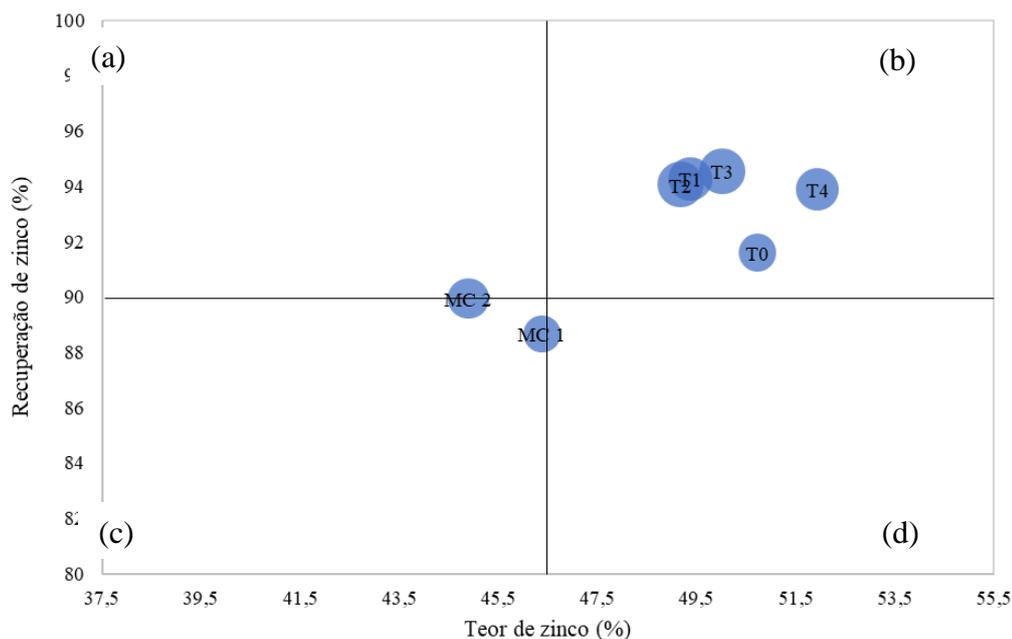


Figura 83: Teor de zinco vs recuperação de zinco no concentrado final de zinco mini piloto e da planta industrial MC onde o tamanho das bolhas indica a recuperação mássica.

A comparação gráfica dos concentrados de zinco pode ser observada na Figura 84. Todos os testes apresentaram teores de chumbo abaixo da especificação (2,2%) e apenas o teste T0 não ficou dentro da especificação de teor de ferro no concentrado de chumbo (3,0%), sendo esse o teste com o menor índice de seletividade (2,63). Esse fato corrobora as observações anteriores sobre o uso de depressores de ferro na melhoria da diferenciação de sulfetos para coleta. Como descrito por Agorhom *et al.* (2014) o DETA atua com mecanismos de remoção de ativadores da superfície da pirita e com isso reduz a probabilidade de coleta do ferro e a contaminação do concentrado. O uso do ditiofosfato e a sua menor coleta de ferro observada nos ensaios cinéticos contribuíram juntamente com o depressor de ferro na redução da contaminação.

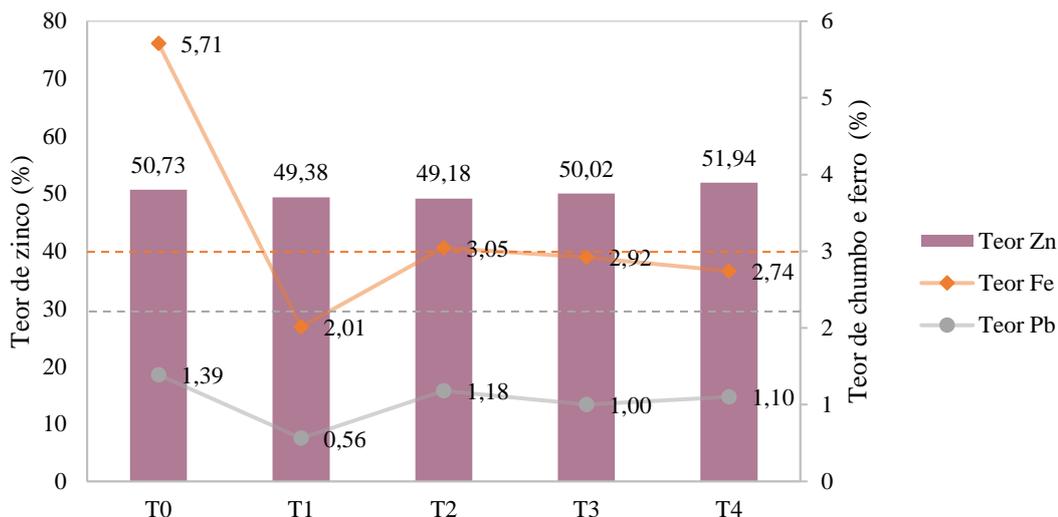


Figura 84: Comparação do teor de zinco, chumbo e ferro nos testes realizados em escala mini piloto para o minério de NM. Os limites de especificação de ferro (3,0%) e chumbo (2,2%) são representados pelas linhas pontilhadas.

Assim como foi observado na flotação de chumbo, a comparação dos resultados dos processos de flotação aberto e em mini piloto mostram que o efeito das cargas circulantes influencia no aumento do teor e principalmente na recuperação do concentrado final. No teste aberto padrão de MC (P0) obteve-se um concentrado final de teor de zinco de 59,57% e recuperação de 68,37% enquanto no circuito fechado (T0), realizado nas mesmas condições, observou-se uma queda de 14,83% no teor e um aumento de 33,95% na recuperação de zinco como mostra a Figura 85. Observa-se que houve um aumento no teor de ferro no concentrado de zinco do teste mini piloto, possivelmente causado pela maior disponibilidade de ferro na alimentação do circuito de flotação de zinco, ou seja, no rejeito da flotação de chumbo, uma vez que houve menor ativação de ferro na flotação de chumbo.

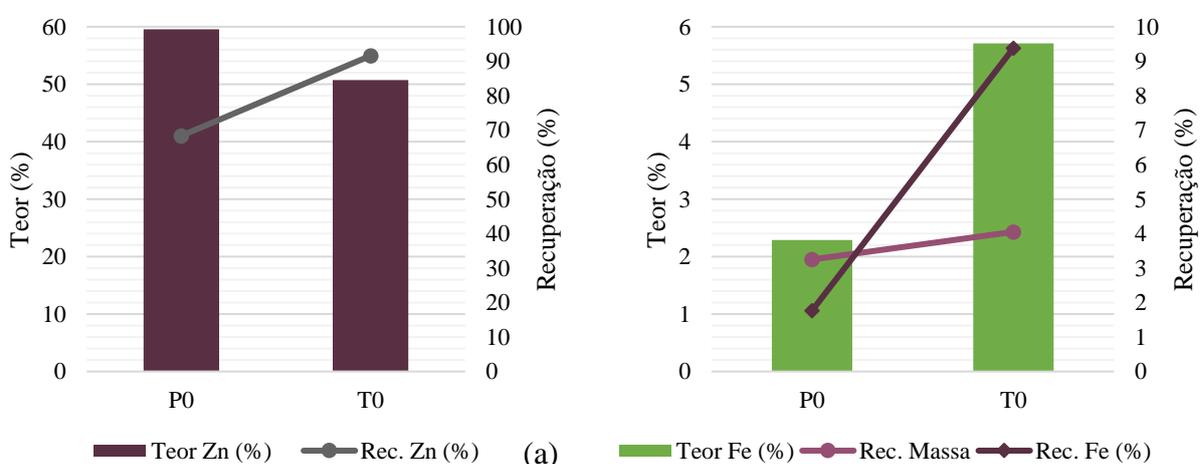


Figura 85: Teor e recuperação do zinco (a) e ferro no (b) concentrado final da flotação de zinco realizados em teste aberto (P0) e em mini piloto (T0).

O teste T4 foi realizado usando aproximadamente as mesmas condições do teste aberto em bancada P6, onde foram usados o ditiofosfato como coletor e o DETA como depressor de ferro com dosagens de 50g/t no teste bancada e 35g/t na mini piloto. Observa-se que houve uma tendência de aumento no teor e recuperação de ferro com a passagem da escala de bancada para a mini piloto, com teor passando de 1,97% para 2,74% e recuperação de 1,77% para 3,41%. Possivelmente esse aumento foi ocasionado pela redução na adição de depressor de ferro e devido a própria estabilização do circuito de flotação com as cargas circulantes entrando em equilíbrio com o sistema. Foi observado aumento de recuperação no zinco, que passou de 76,33% no teste P6 para 93,88% no teste T4 e queda no teor de 58,12% para 51,94%.

5.3.2.1 Mineralogia dos concentrados de zinco obtidos na mini piloto

A Figura 86 mostra os resultados das análises mineralógicas modais dos concentrados de zinco dos testes T0, T4, MC 1 e MC 2. No teste T0 o concentrado de zinco apresentou 77,44% de esfalerita, 12,09% de pirita e 8,31% de dolomitas. No teste T4 foi obtido 84,23% de esfalerita, 7,23% de dolomitas e 4,20 de galena. A mineralogia modal de MC indica uma participação de esfalerita semelhante ao observado no teste T0 de NM, porém ressalta-se a grande diferença na participação de pirita dos concentrados. O teste T0 de Bonsucesso apresentou participação do mineral de ferro muito superior ao observado em MC, corroborando as os resultados obtidos na análise química da flotação dos concentrados de zinco (Tabela 25) onde foi obtido maior teor de ferro no concentrado.

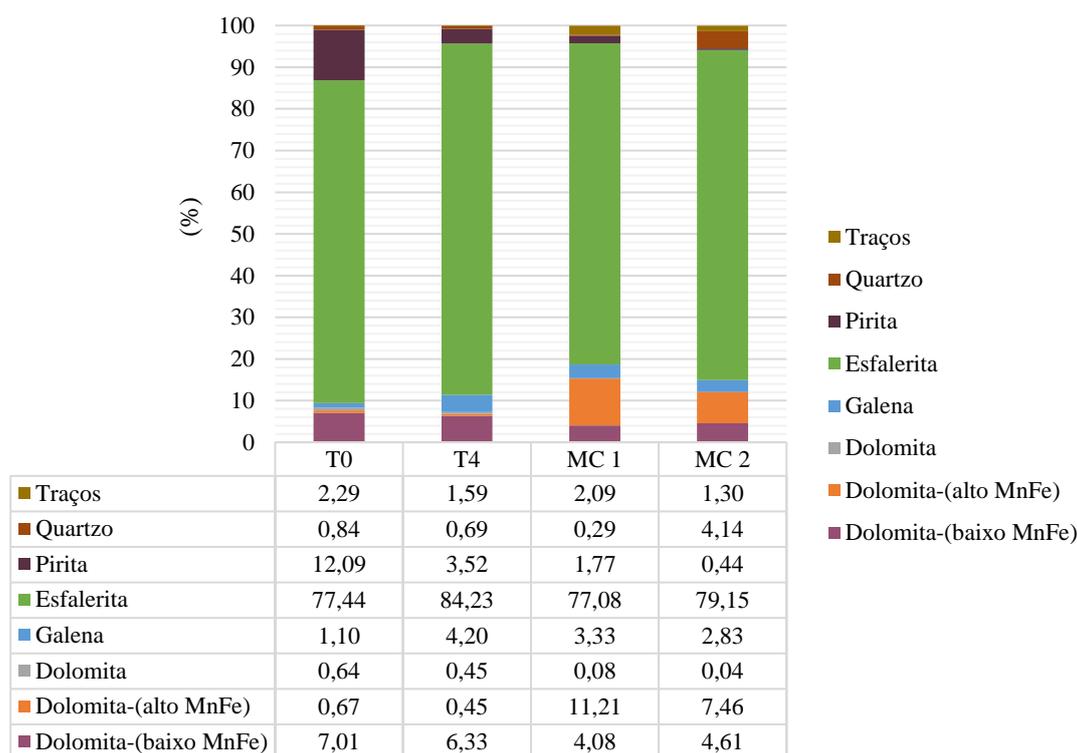


Figura 86: Mineralogia modal dos concentrados de zinco dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

O espectro de liberação das partículas de esfalerita e pirita é mostrado na Figura 87 e na Figura 88. A esfalerita no concentrado de zinco de ambos os testes T0 e T4 apresenta alta liberação, sendo a proporção de partículas de esfalerita liberadas no teste T0 de 78,38% e no teste T4 de 88,25%. A maior presença de partículas de esfalerita liberadas no concentrado do teste T4 e a menor presença de partículas inclusas ou intermediárias indica que o esquema de reagentes usado no teste T4 foi mais seletivo e aumentou a probabilidade de adsorção das partículas liberadas ocasionando aumento no teor de zinco no concentrado. Comparando-se as liberações de alimentação da esfalerita dos minérios (Figura 47), era esperado que a porcentagem de partículas liberadas de NM no concentrado de zinco fosse maior do que para a amostra MC 1, o que não ocorreu no teste T0. Essa observação sugere que a presença de deletérios, como a pirita, por exemplo, ocasionou o pior desempenho. Ainda que a presença de pirita na alimentação do minério NM seja superior à de MC, percebe-se maior quantidade de pirita liberada no concentrado de zinco de MC, Figura 88. Esse fato sugere que o processo de flotação em MC foi pouco seletivo e que várias partículas de ferro liberadas que deveriam ter ido para o rejeito foram coletadas.

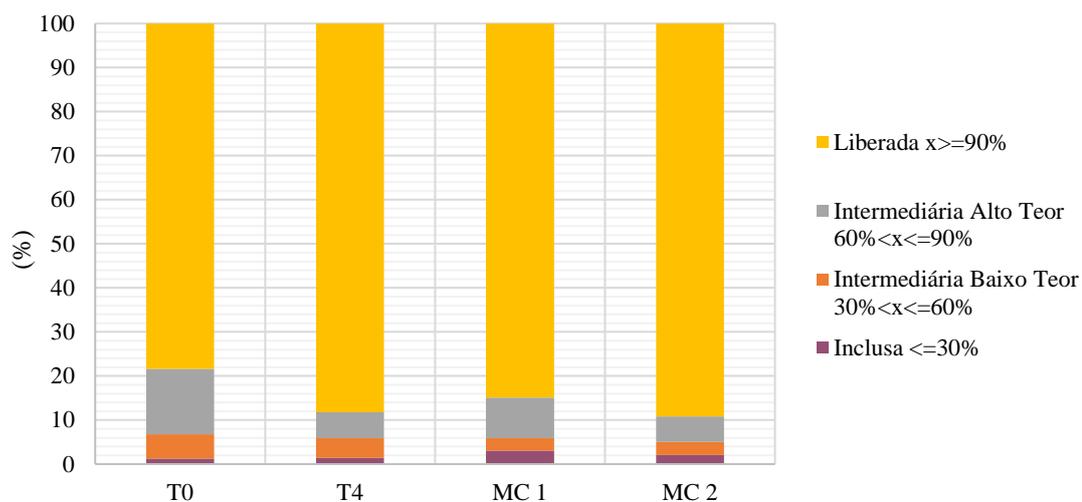


Figura 87: Liberação da esfalerita no concentrado de zinco dos testes mini piloto e na Usina de MC.

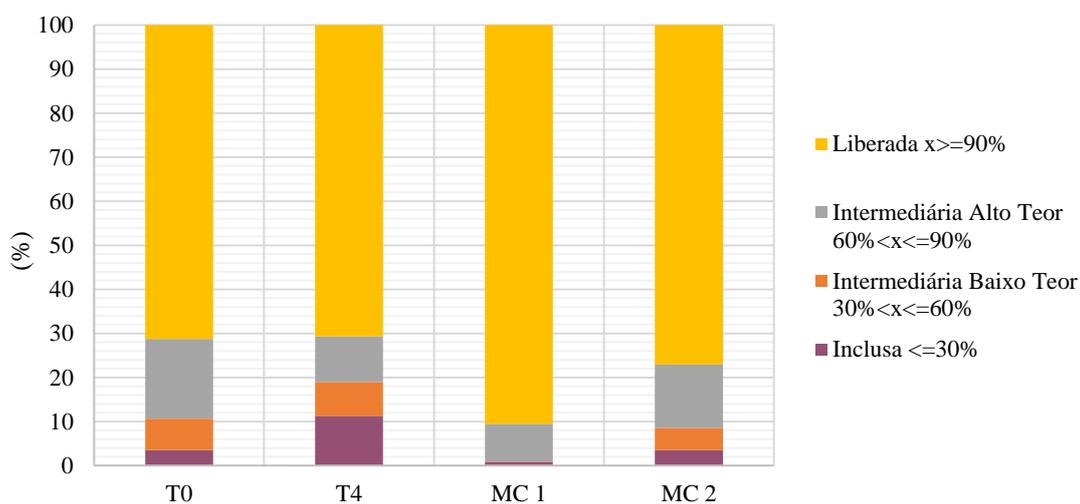


Figura 88: Liberação da pirita presente no concentrado de zinco dos testes mini piloto e na Usina de MC.

A Figura 89 mostra a associação das partículas de esfalerita não liberadas encontradas nos concentrados de zinco dos testes realizados. No teste T0 10,92% da esfalerita está associada às dolomitas, enquanto no teste T4 apenas 2,84% da esfalerita está associada a esse mineral. O minério de MC apresentou maior associação à dolomita alto Mn-Fe, o que contribuiu para o aumento no teor de ferro no concentrado.

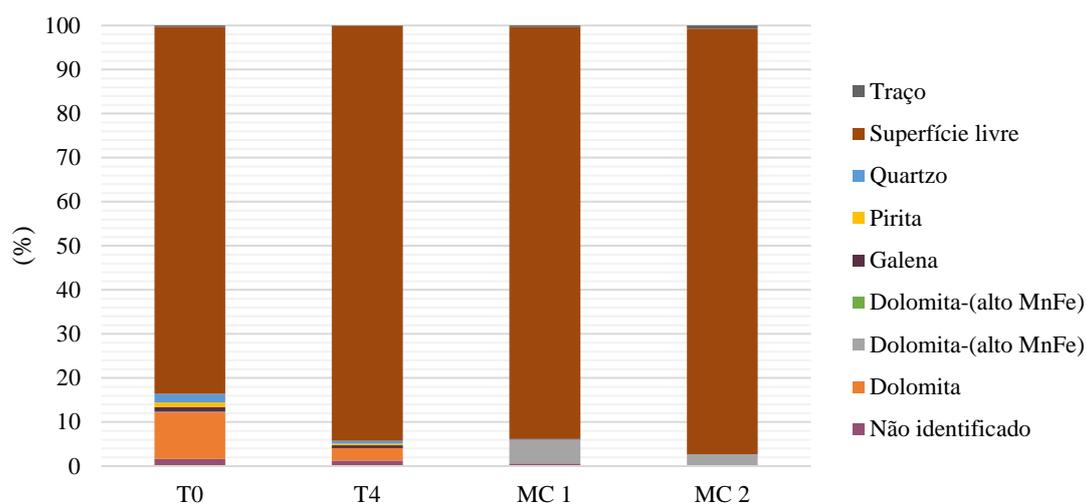


Figura 89: Associação da esfalerita presente no concentrado de zinco dos testes T0 e T4 e na Usina de MC.

A principal fonte de ferro do concentrado de zinco do teste T0 é a pirita, com 70,13% de representatividade e em seguida a esfalerita, com 27,70%. No teste T4 a principal fonte de ferro é a esfalerita com 57,37% seguido pela pirita, com 38,90%. O uso de depressor de ferro no teste T4 contribuiu para a redução da pirita como fonte de ferro, passando a esfalerita a ser a principal fonte desse metal. Para o concentrado de MC a fonte de ferro mais importante é a esfalerita, com 55,38% na amostra MC 1 e 77,76% na amostra MC 2, seguido pela pirita, dolomita alto Mn-Fe e pirrotita. Os resultados são mostrados na Figura 90.

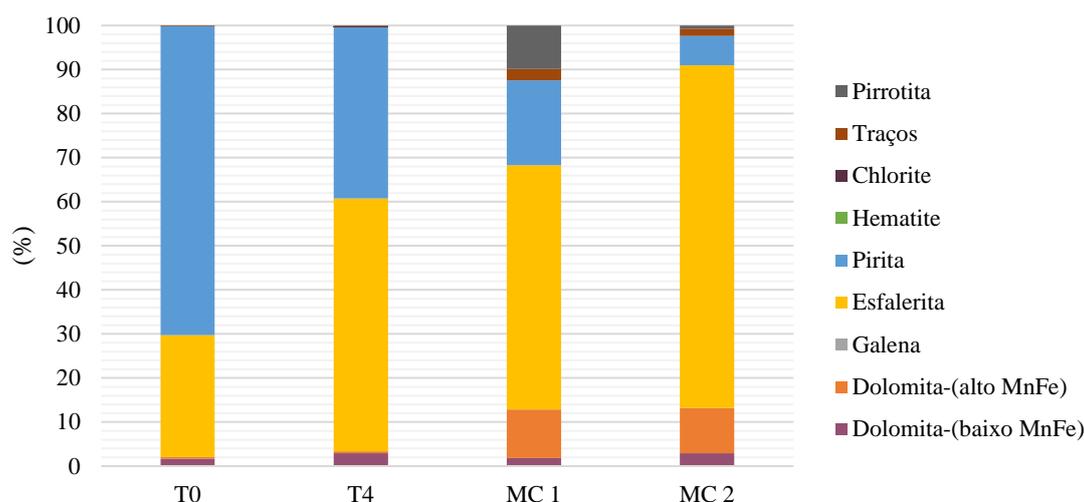


Figura 90: Fontes minerais do ferro presente nos concentrados de zinco dos testes mini piloto T0 e T4 e na Usina de MC.

5.3.3 Rejeito final

Os dados de rejeito final obtidos nos testes em escala mini piloto são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26: Rejeito final obtidos dos testes em escala mini piloto.

Teste	Rejeito final (%)									
	Rec. Massa	Rec. Pb	Rec. Zn	Rec. Fe	Teor Pb	Teor Zn	Teor Fe	Teor CaO	Teor MgO	Teor Cd
T0	94,76	23,45	7,18	89,11	0,08	0,17	2,32	-	-	0,0010
T1	93,95	21,24	4,36	96,55	0,08	0,13	4,27	22,71	16,62	0,0008
T2	93,64	23,06	4,42	95,36	0,09	0,15	4,21	23,54	16,90	0,0009
T3	93,69	19,12	4,26	95,49	0,08	0,14	4,21	23,30	16,90	0,0009
T4	94,46	18,26	4,87	96,16	0,08	0,14	4,11	24,78	17,86	0,0009
MC 1	95,02	10,34	9,37	96,2	0,10	0,21	9,51	-	-	0,0013
MC 2	94,39	7,81	8,47	95,25	0,01	0,22	2,51	-	-	0,0014

Uma vez que o cádmio está localizado na estrutura cristalina da esfalerita (Figura 53) o controle da perda de zinco para o rejeito é necessário não apenas para diminuir as perdas desse metal, mas também para controlar o teor de cádmio no rejeito que será vendido como calcário agrícola.

A deliberação normativa do MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento) que rege a especificação do rejeito como PCA é restritiva quanto aos contaminantes cádmio e chumbo e em todos os testes realizados os teores de cádmio e de chumbo no rejeito permaneceram abaixo das metas especificadas de 20,00 mg/kg e 1000,00mg/kg, respectivamente. Todos os testes com o novo minério em estudo, NM, tiveram os teores de

cádmio menores que a metade da especificação e os teores de chumbo com pelo menos 15% de folga do limite da instrução normativa.

A amostra do teste T0 não foi testada para os teores de CaO e MgO. O teste que apresentou melhor especificação de rejeito de acordo com às condições de óxidos de cálcio e magnésio foi o teste T4 que apresentou soma dos óxidos maior que 42,0%, teor de MgO 11,63% maior que a especificação e teor de CaO 4,68% menor do que o desejado, conforme especificação da Tabela 4. Espera-se que com ajustes finos nas condições de processo seja possível aumentar os teores dos óxidos no rejeito, como por exemplo ajuste na granulometria para aumento da liberação da esfalerita e galena e consequente aumento de liberação de dolomita para o rejeito.

5.3.3.1 Mineralogia dos rejeitos finais

A mineralogia modal dos rejeitos dos testes T0 e T4 e dos rejeitos industriais da Usina de Mc é apresentada na Figura 91. Os rejeitos finais analisados apresentam assembleias mineralógicas semelhantes, sendo que nos testes T0 e T4 a dolomita (baixo Mn-Fe) foi o mineral com maior participação, seguida da dolomita pura, pirita e dolomita (alto Mn-Fe). No minério de MC há maior participação da dolomita (alto Mn-Fe) seguida da dolomita (baixo Mn-Fe). Em ambas as amostras analisadas a perda de galena e esfalerita para o rejeito foi baixa, sendo que a presença de galena no rejeito T0 foi duas vezes maior do que no teste T4 e a presença de esfalerita no teste T0 foi quase seis vezes maior do que no teste T4.

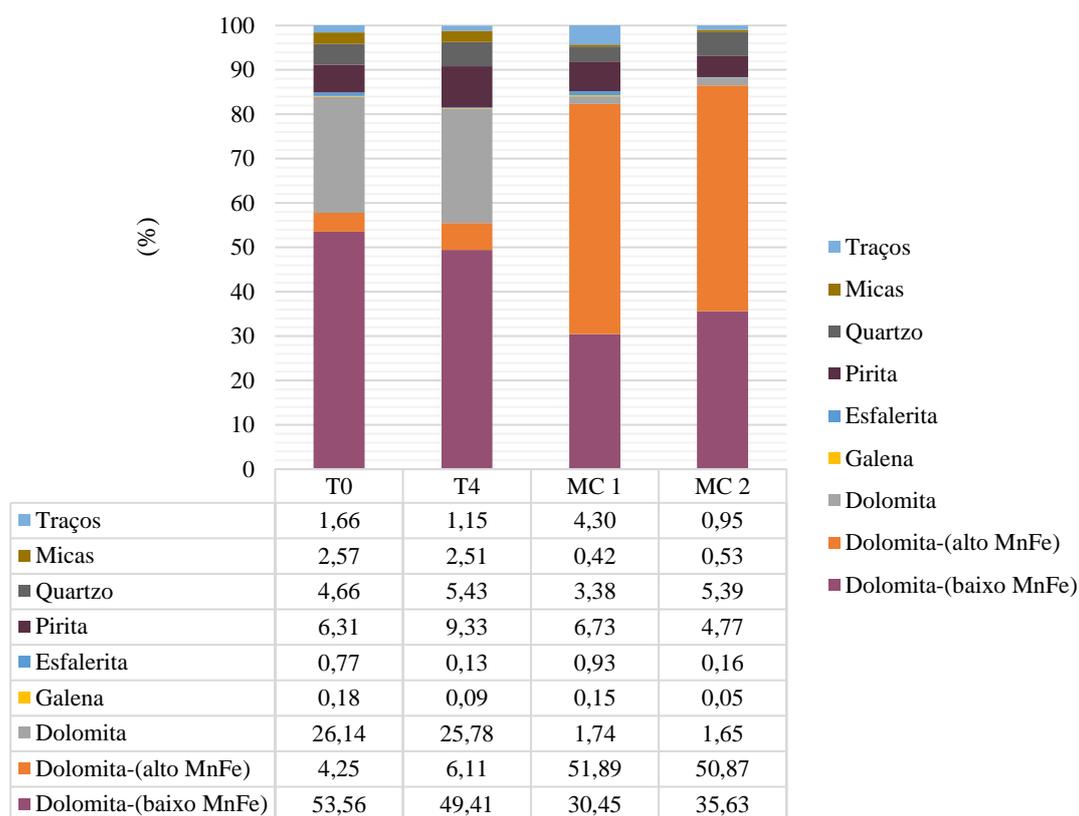


Figura 91: Mineralogia modal dos rejeitos dos testes T0 e T4.

O espectro de liberação da galena nos testes T0 e T4 e no minério de MC é mostrado na Figura 92. Destaca-se a maior presença de galena incluída e a menor presença de galena liberada no rejeito final do teste T4 quando comparado ao teste T0. As partículas incluídas têm até 30% da sua superfície associada a outros minerais, o que prejudica o processo de adsorção pelos reagentes coletores e implica em uma menor probabilidade de coleta do mineral. As partículas liberadas têm mais de 91% da superfície livre, sem associações, favorecendo a adsorção do coletor e a consequente a coleta no concentrado. Desse modo, a eficiência da coleta da galena no teste T4 foi superior à do teste T0 uma vez que há menos galena liberada presente no rejeito, ou seja, mais galena liberada foi coletada no concentrado e mais partículas de galena incluídas, com menor probabilidade de coleta no concentrado, foram para o rejeito. A liberação da galena de MC 2 foi de 100% indicando que a flotação não foi eficiente devido às perdas de partículas que deveriam ter sido coletadas. Como a liberação da galena no concentrado de chumbo foi expressiva, ver Figura 77, os resultados sugerem que houve falta de coletor ou de tempo de flotação para a coleta de todo o chumbo liberado presente na matriz da alimentação. É necessário realizar análise granulométrica do rejeito da flotação para verificação se a perda está associada às partículas muito finas que podem ter sido sobre moídas.

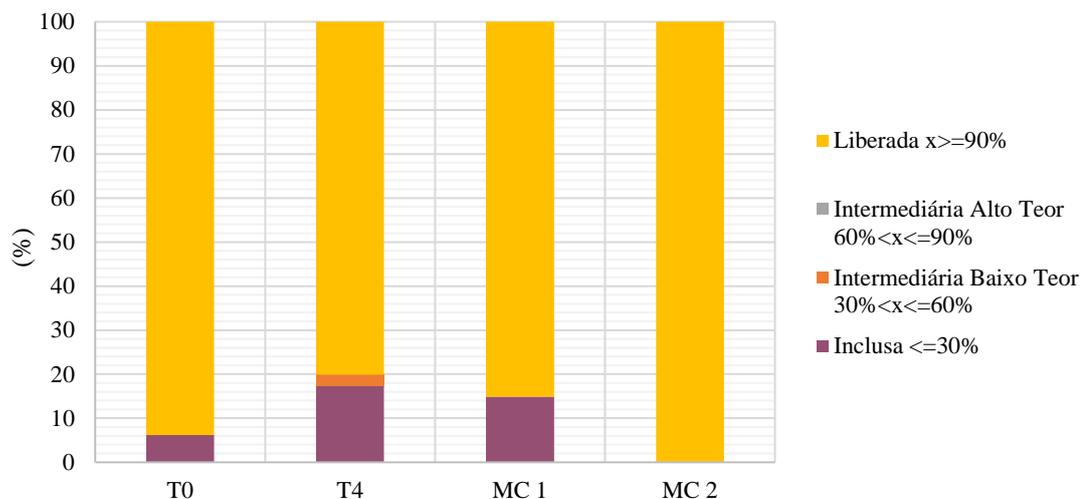


Figura 92: Liberação da galena no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

A liberação da esfalerita presente no rejeito final é mostrada na Figura 93. A presença de partículas de esfalerita liberadas no rejeito de MC chama atenção para a possibilidade de melhoria da flotação de zinco uma vez que estão sendo perdidas partículas que deveriam ter sido direcionadas ao concentrado. Devem ser analisadas as condições que podem ter sido responsáveis por essa perda, como falta de tempo de condicionamento de ativador, sub dosagem de reagentes, entre outros. A proporção de partículas de esfalerita liberadas no rejeito do teste T4 é maior do que no teste T0 e o número de partículas de esfalerita inclusas no rejeito do teste T0 é maior do que no teste T4. Essa diferença na proporção das partículas sugere que ainda há margem de melhoria de processos para a coleta da esfalerita uma vez que foram perdidas partículas liberadas para o rejeito.

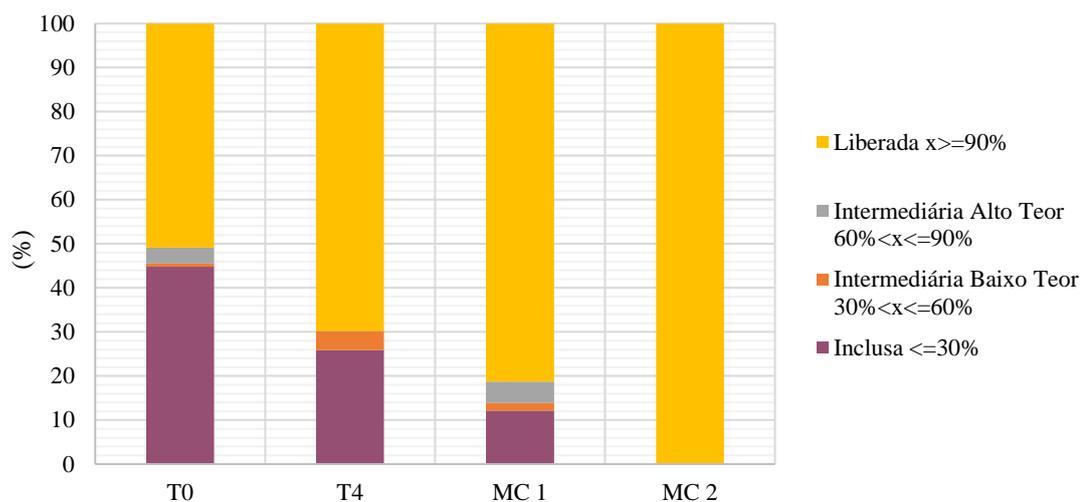


Figura 93: Liberação da esfalerita no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

A Figura 94 mostra a liberação da pirita no rejeito final. Apesar de pequena diferença, a maior presença de pirita liberada no rejeito final do teste T4, quando comparado ao teste T0 indica que a seletividade dos reagentes usados no teste T4 foi maior. O aumento de seletividade implica que uma maior quantidade de partículas de pirita não foi coletada nos concentrados de chumbo e zinco e foi direcionada para o rejeito final. A maior seletividade do teste T4 é comprovada também pelos índices de seletividade mostrados na Tabela 24, que mostram que o índice de seletividade da flotação chumbo para os testes T0 e T4 foram de 8,32 e de 21,56, respectivamente. Na flotação de zinco, Tabela 25, o índice de seletividade do teste T4 foi 1,77 vezes superior ao índice do teste T0. As liberações da pirita para o minério de MC nos concentrados e no rejeito mostram que esse mineral se encontra bastante liberado na matriz de MC na granulometria de trabalho atual.

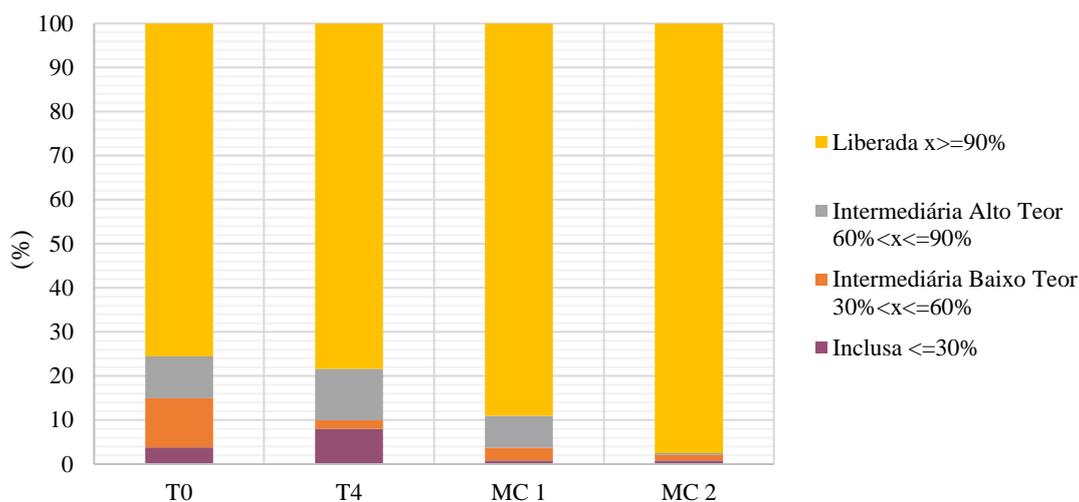


Figura 94: Liberação da pirita no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

As partículas de galena não liberadas no rejeito do teste T0 estão associadas à dolomita, esfalerita e pirita e no teste T4 estão associadas predominantemente à pirita e dolomita. Para o minério de MC na amostra MC 1 a maior associação foi à calcita.

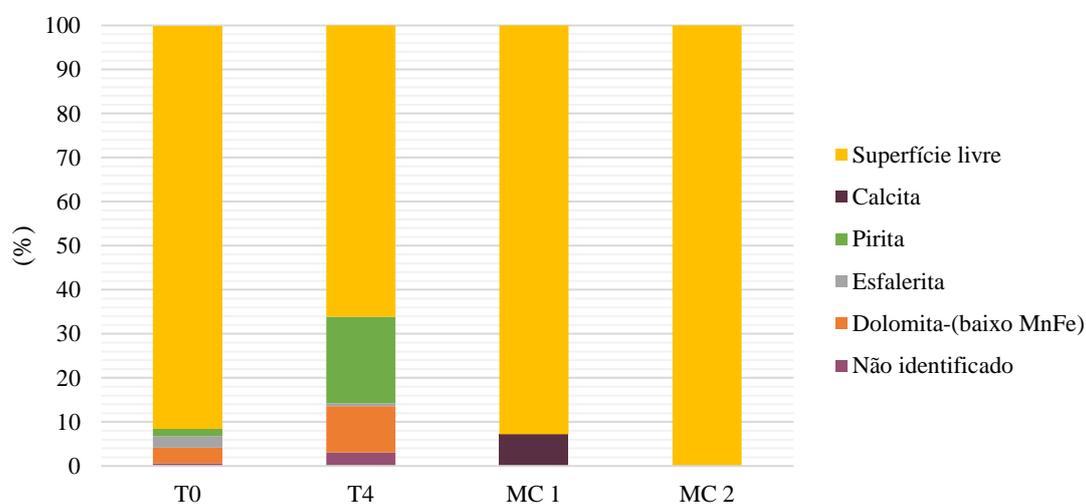


Figura 95: Associação da galena presente no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

As partículas de esfalerita não liberadas apresenta-se em uma proporção inferior quando comparadas às partículas de galena (ver Figura 92 e Figura 93), ou seja, as partículas de esfalerita além de encontrarem-se em menor quantidade (ver Figura 91) estão menos liberadas e mais associadas à outros minerais, principalmente às dolomitas no teste T0 e às dolomitas e quartzo no teste T4 (Figura 96). O minério de MC apresenta maior associação à dolomita baixo Fe-Mn.

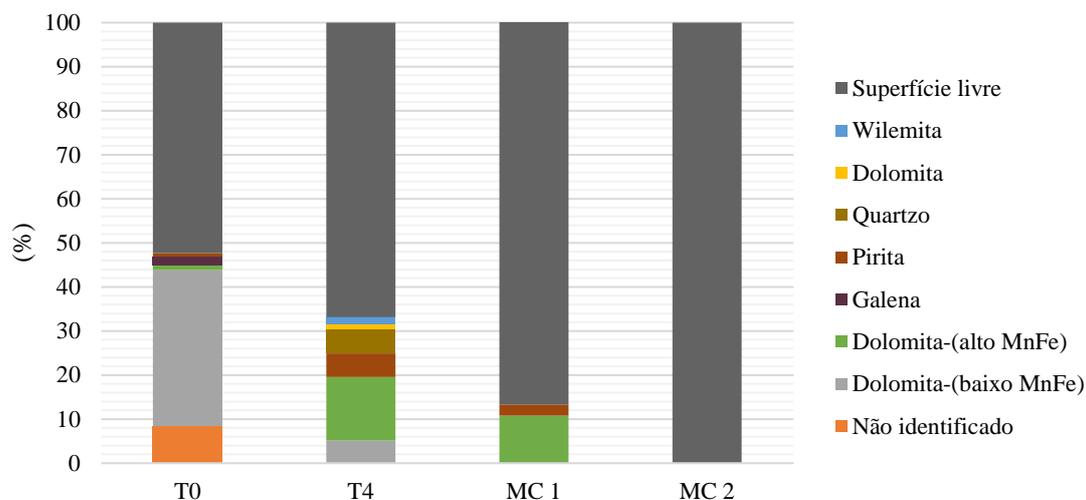


Figura 96: Associação da esfalerita presente no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

A Figura 97 mostra a associação das partículas de pirita não liberadas nos rejeitos finais. A associação da pirita não liberada no rejeito dos testes T0 e T4 acontece principalmente com às dolomitas, bem como o minério de MC.

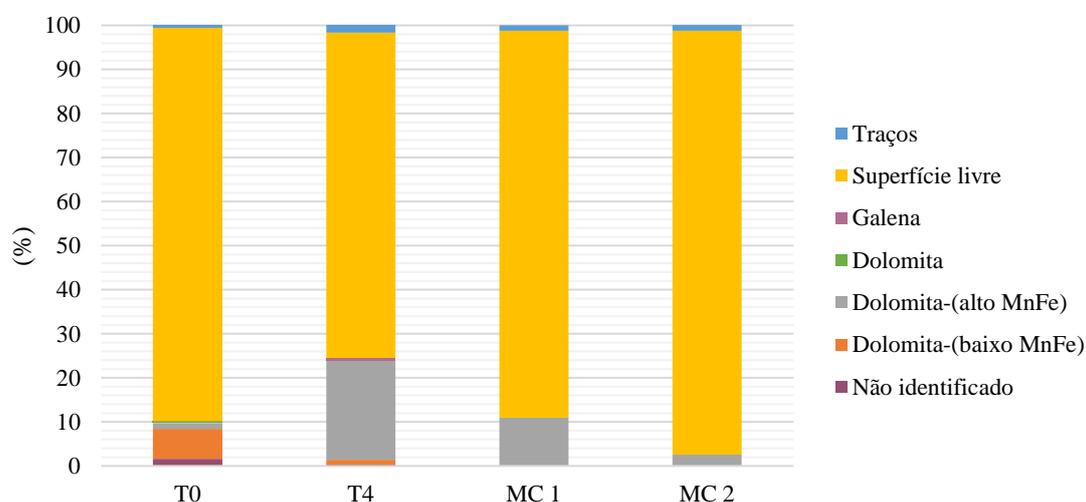


Figura 97: Associação da pirita presente no rejeito da flotação dos testes T0 e T4 e da Usina de MC.

Uma vez que o rejeito da flotação tem uma especificação de qualidade a ser atendida e essa qualidade está diretamente relacionada à presença das dolomitas que são a fonte dos óxidos de cálcio e magnésio (ver Figura 98) espera-se que esse mineral seja direcionado para os rejeitos e não seja coletado nos concentrados de chumbo ou zinco.

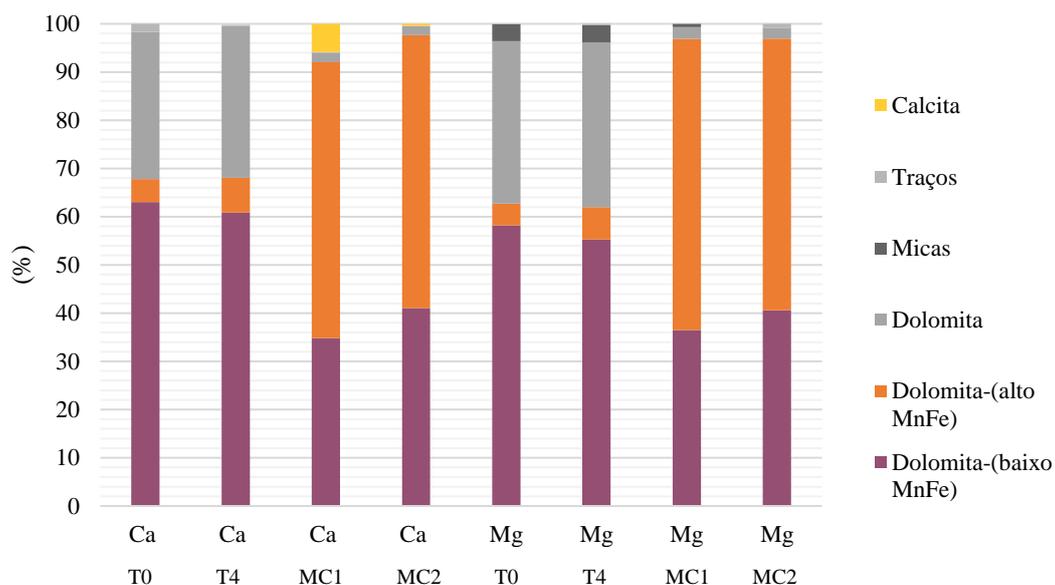


Figura 98: Fontes minerais do cálcio e magnésio presentes nos rejeitos T0 e T4 dos testes mini piloto de flotação.

Em todas as análises de associações mineralógicas realizadas a principal associação dos sulfetos no rejeito final foi com a dolomita (Figura 95, Figura 96 e Figura 97). Como a flotação é uma operação diretamente relacionada à superfície mineral, um maior recobrimento das partículas de sulfetos pela dolomita diminui a adsorção do coletor sobre a sua área. Conseqüentemente a probabilidade de coleta da partícula pelas bolhas diminui e então a partícula encapsulada tem mais chances de ir para o rejeito da flotação. Caso essa partícula venha a ser coletada ocorrerá no concentrado um aumento da contaminação de ganga e conseqüentemente redução na qualidade do concentrado gerado.

6 CONCLUSÃO

A caracterização mineralógica das amostras do novo depósito mineral, NM, e da mina em operação, MC, que trata o minério em Usina existente, confirmou que os minérios analisados possuem a mesma assembleia mineralógica, porém com proporções minerais distintas entre si. Ambos os minérios são compostos por uma massa significativa de dolomita (mineral de ganga) a qual se subdivide em três tipos: dolomita pura, dolomita com alta concentração de Mn-Fe e dolomita com baixa concentração de Mn-Fe. Em MC há predominância das dolomitas com alta e baixa concentração de Mn-Fe, enquanto em Bonsucesso há predominância de dolomita pura. Como outro mineral de ganga de baixa proporção temos a participação do Quartzo (SiO_2). Em relação a massa sulfetada, os principais sulfetos presentes nos minérios estudados são esfalerita (ZnS), galena (PbS) e pirita (FeS_2), respectivamente fontes de zinco, de chumbo e do ferro, sendo este um elemento deletério ao processo de flotação dos demais sulfetos. A proporção relativa da massa de pirita no minério NM é maior do que no minério de MC, apresentando mais de 10% de pirita em todas as faixas granulométricas estudadas, enquanto MC apresentou apenas 5,21% e 7,57% de pirita nas amostras analisadas.

Os resultados de caracterização mineralógica mostraram que há diferenças nos espectros de liberação dos sulfetos, ambos em p80 de 75 μm , sendo que a esfalerita de NM classificada como liberada, ou seja, com mais de 90% da superfície livre, representa mais de 70% em todas as faixas granulométricas analisadas e a liberação do minério de MC variou de 57,07% e 95,76% nas duas análises realizadas. A proporção de partículas de pirita e galena classificadas como liberadas no minério MC é maior do que no minério do novo depósito, NM.

Nos resultados de análise de imagem por microsonda verificou-se a menor presença de ferro na estrutura da esfalerita de NM, com apenas 0,52%, enquanto na amostra de MC a presença de ferro na esfalerita foi de 1,20%. Também se observa menor contaminação de cádmio na estrutura da esfalerita de NM.

O ensaio de flotação de chumbo com melhor resultado em bancada foi obtido utilizando-se os reagentes diisobutilditiofosfinato de sódio como coletor de chumbo, o metil isobutil carbinol como espumante, a dietilenotriamina como depressor de ferro, o sulfato de zinco como depressor de zinco e a Goma Guar como depressor de zinco e de carbonatos. Para escolha do coletor de zinco em escala bancada foram realizados testes de cinética de flotação com o xantato

de sódio isopropílico e diisobutilditiofosfato de sódio onde foi verificado que o xantato recupera no mesmo tempo de flotação mais ferro, sendo, portanto, menos seletivo. No melhor resultado de flotação de zinco em escala bancada foram usados os reagentes diisobutilditiofosfato de sódio como coletor de zinco, o metil isobutil carbinol como espumante, a dietilenotriamina como depressor de ferro, o sulfato de cobre como ativador de zinco. Os resultados obtidos nos testes abertos serviram de base para os testes de flotação contínua em escala mini piloto.

Nos testes realizados em escala mini piloto no padrão de reagentes de MC (PAX como coletor de sulfetos, mistura de álcoois como espumante e sulfato de cobre como ativador de zinco) na flotação de chumbo a especificação de concentrado não foi atingida devido ao baixo teor de chumbo obtido (16,50%). Na flotação de zinco a especificação de zinco foi obtida em teor de zinco, apresentando inclusive valores mais altos do que MC obtém industrialmente, porém a contaminação de ferro apresentou valores acima do limite permitido.

Utilizando-se o esquema de flotação otimizado a especificação mínima desejada para o concentrado de chumbo não foi atingida, porém houve um incremento substancial no teor de chumbo obtido, que aumentou para 51,35%. A qualidade do concentrado de zinco foi aumentada e o teor de ferro foi controlado, sendo obtido teor de zinco de 51,94% e recuperação de zinco de 93,88%, valores muito superiores aos obtidos pelos concentrados de zinco de MC.

Os rejeitos analisados dos ensaios mini piloto indicam que o teor de cádmio e de chumbo nos rejeitos de Bonsucesso encontram-se em todos os testes abaixo do limite máximo especificado pela instrução normativa do MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento). A soma dos óxidos de cálcio e magnésio ficou acima da meta de 42,00% e os teores de óxido de magnésio encontram-se acima dos limites mínimos em todos os testes. O teor de óxido de cálcio ficou abaixo do da especificação em todos os testes, sendo que no teste otimizado ficou 4,68% abaixo da meta.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se a realização de estudos complementares de variabilidade para identificar as variáveis que se correlacionam com os teores de óxidos de cálcio e magnésio a fim de realizar ajustes no processo que favoreçam o aumento de qualidade do rejeito para seu uso na agricultura.

Recomenda-se ainda a realização de testes para verificação dos níveis de oxidação na galena do novo minério aqui estudado a fim de verificar se naturalmente esse minério de chumbo apresenta oxidação acentuada que possa prejudicar o desempenho na flotação, requerendo o uso de reagentes sulfetizantes.

Aconselha-se a realização de ensaios para análise dos íons presentes na água industrial recirculada que possam prejudicar a flotação. Esse estudo deve fornecer dados que sejam usados em um estudo de tratamento químico de água que possa reduzir a presença de íons deletérios à flotação.

REFERÊNCIAS

AGORHOM, E. A.; SKINNER, W.; ZANIN, M. Diethylenetriamine depression of Cu-activated pyrite hydrophobised by xanthate. **Minerals Engineering**, v. 57, p. 36-42, 2014.

AIKAWA, K.; ITO, M.; SEGAWA, T.; JEON, S.; PARK, TABELIN, C. B.; HIROYOSHI, N. Depression of lead-activated sphalerite by pyrite via galvanic interactions: Implications to the selective flotation of complex sulfide ores. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 106308, 2020.

ANDRADE, V. L. L.; SANTOS, N. A.; GONÇALVES, K. L. C. Como obter dados contínuos de flotação com amostras de furos de sonda: uma mini Planta piloto de flotação. *In*: ENTMME, 18., 2001, Rio de Janeiro. Disponível em https://www.artigos.entmme.org/download/2001/flota%C3%A7%C3%A3o/1123%20-%20ANDRADE,V%C3%A2nia%20L%C3%BAcia%20de%20Lima_SANTOS,Nilce%20Alves_GON%C3%87ALVES,Keila%20Lane%20Carvalho%20-%20COMO%20OBTER%20DADOS%20CONT%3%8DNUOS%20DE%20FLOTA%C3%87%C3%83O%20COM%20AMOSTRAS%20DE%20FUROS%20DE%20SONDA%20UMA%20MINI%20PLANTA%20PILOTO%20DE%20FLOTA%C3%87%C3%83O.pdf. Acesso em 07/03/2022.

AZEVEDO A.; H.A. OLIVEIRA; J. RUBIO. Treatment and water reuse of lead-zinc sulphide ore mill wastewaters by high rate dissolved air flotation. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 114-121, 2018.

BASILIO, C. I.; KARTIO, I. J.; YOON, R. H. Lead activation of sphalerite during galena flotation. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 8, p. 869-879, 1996.

BORGES, A. A.; LUZ, J. A. M. d.; FERREIRA, E. E. Caracterização da parcela magnética de minério fosfático de carbonatito. **Rem: Revista Escola de Minas**, 61, p. 29-34, 2008.

BOULTON, A.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Effect of iron content in sphalerite on flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 11, p. 1120-1122, 2005.

BUCKLEY, A. N.; WOODS, R.; WOUTERLOOD, H. J. An XPS investigation of the surface of natural sphalerites under flotation-related conditions. **International Journal of Mineral processing**, v. 26, p. 29-49, 1989.

BUCKLEY, A. N.; WOODS, R. Xanthate chemisorption on lead sulfide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 89, n. 1, p. 71-76, 1994.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice**. 1 ed. Elsevier Science: Elsevier Science & Technology Books, 2007. 458 p.

CHANDER, S.; NAGARAJ, D. R. FLOTATION | Flotation Reagents. *In*: WILSON, I. D. (Ed.). **Encyclopedia of Separation Science**. Oxford: Academic Press, 2007. p. 1-14.

CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1, p. 97-110, 2009.

CHANDRA, A. P.; PUSKAR, L.; SIMPSON, D.J.; GERSON, A. R. Copper and xanthate adsorption onto pyrite surfaces: Implications for mineral separation through flotation. **International Journal of Mineral processing**, v. 114-117, p. 16-26, 2012.

CHAU, T. T.; BRUCKARD, W. J.; KOH, P. T. L.; NGUYEN, A. V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 150, n. 2, p. 106-115, 2009.

CHAVES, A. P. L. F., Laurindo de Salles; Braga, Paulo Fernando Almeida. Flotação. In: ADÃO B. DA LUZ, J. A. S., Silvia Cristina A. França (Ed.). **Tratamento de Minérios 5ª Edição**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. v. 5ª Edição, cap. 11, p. 465–513.

CHEN, J.-H.; LI, Y.-Q.; LAN, L.-H.; GUO, J. Interactions of xanthate with pyrite and galena surfaces in the presence and absence of oxygen. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 268-273, 2014.

CHEN, J.; CHEN, Y.; LONG, X.; LI, Y. DFT study of coadsorption of water and oxygen on galena (PbS) surface: An insight into the oxidation mechanism of galena. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 714-719, 2017.

CHEN, G.; TAO, D. Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite. **International Journal of Mineral processing**, v. 74, p. 343-357, 2004.

CHEN, J.; LAN, L.; CHEN, Y. Computational simulation of adsorption and thermodynamic study of xanthate, dithiophosphate and dithiocarbamate on galena and pyrite surfaces. **Minerals Engineering**, v. 46-47, p. 136-143, 2013.

CHENG, X.; IWASAKI, I. Pulp Potential and Its Implications to Sulfide Flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 11, n. 4, p. 187-210, 1992.

CHERNYSHOVA, I. V. An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 558, p. 83-98, 2003.

CUI, Y.; JIAO, F.; QIN, W.; DONG, L. WANG, X. Synergistic depression mechanism of zinc sulfate and sodium dimethyl dithiocarbamate on sphalerite in Pb–Zn flotation system. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 30, n. 9, p. 2547-2555, 2020.

DARDENNE, M. A. The Brasilia fold belt. In: **Tectonic evolution of South America**, 2000. p. 231-263.

DÁVILA-PULIDO, G. I.; URIBE-SALAS; NALA-ALONSO, F. Revisiting the Chemistry and Kinetics of Sphalerite Activation with Cu(II): A Contact Angle Study. **The Open Mineral Processing Journal**, v. 5, p. 1-5, 2012.

DAY, A. **Manual de Productos Químicos para Minería – Edición Revisada**. Cytec Industries Inc., 2002.

DIAS, P.; MARINHO, M.; SOTERO, M.; VILELA, F. MARQUES, E.; MATOS, C. **Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil: Distrito Zinífero de Vazante, MG –**

Estado De Minas Gerais. Coleção Informes de Recursos Minerais. Série Províncias Minerais do Brasil, nº05. Disponível em www.cprm.gov.br/publique/Recursos-Minerais Acesso em: 20 de fevereiro de 2021.

DUARTE, H. A. Ferro – um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. **Quim. Nova**, v. 42, n. 10, p. 146-1156, 2019.

EDRAKI, M.; BAUMGARTL, T.; MANLAPIG, E.; BRADSHAW, D.; FRANKS, D.; MORAN, C. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, p. 411-420, 2014.

EJTEMAEI, M.; NGUYEN, A. V Characterisation of sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate. **Minerals Engeneering**, v. 100, p. 223-232, 2017.

EL-SHALL, H. E.; ELGILLANI, D. A.; ABDEL-KHALEK, N. A. Role of zinc sulfate in depression of lead-activated sphalerite. **The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science**, v. 58, n. 1, p. 67-75, 2000.

ELIZONDO-ALVAREZ, M. A.; DÁVILA-PULIDO, G. I.; BELLO-TEODORO, S. ; URIBE-SALAS, A. Role of pH on the adsorption of xanthate and dithiophosphinate onto galena. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n. 1, p. 107-115, 2019.

FRACHON, M., CILLIERS, J.J. A general model for hydrocyclone partition curves, **Chemical Engineering Journal**, v. 73, p. 53–59, 1999.

FERRANTE, F. **Estudo de viabilidade para recuperação de minério de ferro em rejeitos contidos em barragens.** 2014. 85 f. (Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/4519>. Acesso em: 06 de fevereiro de 2021.

FERREIRA, M. R. **Prêmio mineiro de boas práticas em gestão de resíduos sólidos industriais.** Relatório Votorantim Metais. 2015.

FIKSEL, J. **Design for Environment: Creating Eco-Efficient Products and Processes.** New York: McGraw-Hill, 1996.

FINKELSTEIN, N. P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 52, n. 2, p. 81-120, 1997.

FORNASIERO, D.; LI, F.; RALSTON, J. Oxidation of Galena: II. Electrokinetic Study. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, p. 231-237, 2006.

FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Iron Hydroxide Complexes and Their Influence on the Interaction between Ethyl Xanthate and Pyrite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 151, n. 1, p. 225-235, 1991.

FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 164, n. 2, p. 345-354, 1994.

FRANÇA, G. A. C. F. **Estudo de aproveitamento de rejeito de mineração**. 2016. (Dissertação de Mestrado) - Tecnologia Mineral, Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-AN9QQC>. Acesso em: 15 de junho de 2020.

FUERSTENAU, M. C.; CLIFFORD, K. L.; KUHN, M. C. The role of zinc-xanthate precipitation in sphalerite flotation. **International Journal of Mineral Processing**, n. 4, p. 307-318, 1974/12/01/ 1974.

FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G. J.; YOON, R. H. **Froth Flotation: A Century of Innovation**. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2007. 891p.

GARRELS, R. M.; CHRIST, C. L. **Solutions, Minerals, and Equilibria**. Harper's geoscience series. Universidade de Michigan, 1965. 450p.

GAUDIN, A. M. **Principals of mineral dressing**. New Delhi. McGraw Hill. 1957.

GENCE, N.; OZBAY, N. pH dependence of electrokinetic behavior of dolomite and magnesite in aqueous electrolyte solutions. **Applied Surface Science**, v. 262, n. 1, p. 8057-8051, 2006.

GERSON, A. R.; LANGE, A. G.; PRINCE, K. E.; SMART, R. S. C. The mechanism of copper activation of sphalerite. **Applied Surface Science**, v. 137, n. 1, p. 207-223, 1999.

GÖKTEPE, F. Effect of pH on pulp potential and sulphide mineral flotation. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 26, p. 309-318, 2002.

GREET, C.; SMART, R. S. C. Diagnostic leaching of galena and its oxidation products with EDTA. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 7, p. 515-522, 2002.

GU, G.; HU, Y.; QIU, G.; WANG, H.; WANG, D. Potential control flotation of galena in strong alkaline media. **Journal of Central South University of Technology**, v. 9, n. 1, p. 16-20, 2002.

HAUNG, H. H.; MILLER, J D. Kinetics and thermochemistry of amyl xanthate adsorption by pyrite and marcasite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 5, n. 1, p. 241-266, 19878.

HAYES, R. A.; RALSTON, J. The collectorless flotation and separation of sulphide minerals by Eh control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 23, n. 1, p. 55-84, 1988.

HE, S.; FORNASIERO, D.; SKINNER, W. Correlation between copper-activated pyrite flotation and surface species: Effect of pulp oxidation potential. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 12, p. 1208-1213, 2005.

HU, Y.; WU, M.; LIU, R.; SUN, W. A review on the electrochemistry of galena flotation. **Minerals Engineering**, v. 150, p. 106272, 2020.

HUANG, P.; CAO, M.; LIU, Q. Selective depression of pyrite with chitosan in Pb-Fe sulfide flotation. **Minerals Engineering**, v. 46-47, p. 45-51, 2013.

IKUMAPAYI, F.; MAKITALO, M.; JOHANSSON, B.; RAO, K.H. S Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 77-88, 2012.

KELEBEK, S.; TUKEL, C. The effect of sodium metabisulfite and triethylenetetramine system on pentlandite–pyrrhotite separation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 57, p. 135-152, 1999.

KHOSHDAST, H.; SAM, A. Flotation frothers: review of their classifications, properties and preparation. **The Open Mineral Processing Journal**, v. 4, n. 1, p. 25-44, 2011.

LASKOWSKI, J. S.; LIU, Q.; ZHAN, Y. Sphalerite activation: Flotation and electrokinetic studies. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 8, p. 787-802, 1997.

LASKOWSKI, J. S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C.T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. **International Journal of Mineral Processing**, v. 84, p. 59-68, 2007.

LIU, J.; EJTEMAEI, M.; NGUYEN, A. V.; WEN, S.; ZENG, Y. Surface chemistry of Pb-activated sphalerite. **Minerals Engineering**, v. 145, p. 106058, 2020.

LIU, J.; WEN, S.; DENG, J.; CHEN, X.; FENG, Q. DFT study of ethyl xanthate interaction with sphalerite (110) surface in the absence and presence of copper. **Applied Surface Science**, 311, p. 258-263, 2014.

LONG, X.; CHEN, J.; CHEN, Y. Adsorption of ethyl xanthate on ZnS(110) surface in the presence of water molecules: A DFT study. **Applied Surface Science**, 370, p. 11-18, 2016/05/01/ 2016.

LOPES, M. d. M. **Recuperação de Prata, Chumbo e Zinco de um Resíduo Hidrometalúrgico de Zinco**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2017.

LOTTER, N. O.; BRADSHAW, D. J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 11, p. 945-951, 2010.

MCFADZEAN, B.; O'CONNOR, C. T. A thermochemical study of thiol collector surface reactions on galena. **Minerals Engineering**, v. 65, p. 54-60, 2014.

MCLELLAN, B. C.; CORDER, G. D.; GIURCO, D.; GREEN, S. Incorporating sustainable development in the design of mineral processing operations – Review and analysis of current approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 16, p. 1414-1425, 2009.

MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. San Diego : Academic Press, 2002,v.7, 3ª edição, 906p.

MHLANGA, S. S.; O'CONNOR, C.T.; MCFADZEAN B. A study of the relative adsorption of guar onto pure minerals. **Minerals Engineering**, v. 36-38, n. 16, p. 172-178, 2012.

MICHAUD, D. **pH Ranges for Sequential Cu Pb Zn Flotation | Separation**. 911Metallurgist, 2015. Disponível em: <https://www.911metallurgist.com/blog/sequential-cu-pb-zn-flotation>. Acesso em: 03 de janeiro de 21.

MME - Ministério de Minas e Energia. Relatório Técnico 26: Perfil do Minério de Chumbo, 2009. Disponível em http://antigo.mme.gov.br/-documents/36108/448620/P17_RT26_Perfil_do_Minxrio_de_Chumbo.pdf/3a06b0a4-da03-5637-aefd-85b2383b3d01?version=1.0. Acesso em 20 de maio de 2021.

MME - Ministério de Minas e Energia. Relatório Técnico 25: Perfil do Minério de zinco, 2010. Disponível em http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448620/-P16_RT25_Perfil_do_Minxrio_de_Zinco.pdf/09125ed0-6b57-b93e-7688-2b33978795-d?version=1.0. Acesso em 20 de maio de 2021.

MOHR, S.; GIURCO, D.; RETAMAL, M.; MASON, L. Global Projection of Lead-Zinc Supply from Known Resources. **Resources**, v. 7, p. 17, 2018.

MONTEIRO, L. V. S. **Modelamento metalogenético dos depósitos de zinco de Vazante, Fagundes e Ambrósia, associados ao Grupo Vazante, Minas Gerais**. 2002. 362p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2002.

MU, Y.; PENG, Y.; LAUTEN, R. A. The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems — A Literature review. **Minerals engineering**, v. 96, p. 143-156, 2016.

MUDD, G. M.; JOWITT, S. M.; WERNER, T. T. The world's lead-zinc mineral resources: Scarcity, data, issues and opportunities. **Ore Geology Reviews**, v. 80, p. 1160-1190, 2017.

NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C.; LEME, T. G. Esfalerita. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”. Disponível em: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/2002/Museu-HE-ESFALERITA-.pdf>. Acesso em 10 de janeiro de 2021.

NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C.; LEME, T. G. Galena. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”. Disponível em: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/2002/Museu-HE-GALENA.pdf>. Acesso em 10 de janeiro de 2021.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; NETO, A. A. Parte II: Caracterização tecnológica de minérios. In: ADÃO B. DA LUZ, J. A. S., Silvia Cristina A. França (Ed.). **Tratamento de Minérios 5ª Edição**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. v. 5ª Edição, cap. 3, p. 85-137.

NEVES, L. P. **Características Descritivas e genéticas do depósito de Zn-Pb Morro Agudo, Grupo Vazante**. 2011. 89p. Dissertação (Mestrado em Geologia Econômica e Prospecção) - Universidade de Brasília. Brasília, 2011.

O'DEA, A. R.; PRINCE, K. E.; SMART, R. S. C.; GERSON, A. R. Secondary ion mass spectrometry investigation of the interaction of xanthate with galena. **International Journal of Mineral Processing**, v. 61, n. 2, p. 121-143, 2001.

PARBHAKAR-FOX, A.; LOTTERMOSER, B. G. A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. **Minerals Engineering**, v. 82, p. 107-124, 2015.

PAWLIK, M.; LASKOWSKI, J. S. Stabilization of Mineral Suspensions by Guar Gum in Potash Ore Flotation Systems. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 84, n. 5, p. 532-538, 2006.

PEARSE, M. J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2, p. 139-149, 2005.

PECINA-TREVIÑO, E. T.; URIBE-SALAS, A.; NAVA-ALONSO, F.; PÉREZ-GARIBAY, R. On the sodium-diisobutyl dithiophosphate (Aerophine 3418A) interaction with activated and unactivated galena and pyrite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 13, n. 13, p. 201-217, 2003.

PIANTADOSI, C.; JASIENIAKW, M.; SKINNER, W. M.; SMART R. St. C. Statistical comparison of surface species in flotation concentrates and tails from TOF-SIMS evidence. **Minerals Engineering**, v. 124, p. 1377-1394, 2000.

PIANTADOSI, C.; SMART R. St. C. Statistical comparison of hydrophobic and hydrophilic species on galena and pyrite particles in flotation concentrates and tails from TOF-SIMS evidence. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, p. 43-54, 2002.

PISTORIUS, P. C. **Optimization of the selective flotation of galena and sphalerite at Rosh Pinah Mine**. 2004. 181 p. (PhD em Ciência dos Materiais e Engenharia Metalúrgica) - Universidade de Pretoria. Pretoria, 2004.

POPLI, K.; AFACAN, A.; LIU, Q.; PRASAD, V. Development of online soft sensors and dynamic fundamental model-based process monitoring for complex sulfide ore flotation. **Minerals Engineering**, v. 124, p. 10-27, 2018.

POPOV, S. R.; VUČINIĆ, D. R. The ethylxanthate adsorption on copper-activated sphalerite under flotation-related conditions in alkaline media. **International Journal of Mineral Processing**, v. 30, n. 3, p. 229-244, 1990.

PORPHÍRIO, N. H.; BARBOSA, M. I. M.; BERTOLINO, L. C. Parte I: Caracterização tecnológica de minérios. *In*: ADÃO B. DA LUZ, J. A. S., Silvia Cristina A. França (Ed.). **Tratamento de Minérios 5ª Edição**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. v. 5ª Edição, cap. 3, p. 85-137.

QIN, W.; WANG, X.; MA, L.; JIAO, F.; LIU, R; GAO, L. Effects of galvanic interaction between galena and pyrite on their flotation in the presence of butyl xanthate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 9, p. 3111-3118, 2015.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: Fundamentals**. Nova Iorque: Springer US, 2013, 2ª edição, 396 p.

RAO, S. R.; FINCH, J.A. A review of water re-use in flotation. **Minerals Engineering**, v. 2, n. 1, p. 65-85, 1989.

RASHCHI, F.; SUI, C.; FINCH, J. A. Sphalerite activation and surface Pb ion concentration. **International Journal of Mineral Processing**, v. 67, n. 1, p. 43-58, 2002.

RATH, R. K.; SUBRAMARIAN, S. Studies on adsorption of guar gum onto biotite mica. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 12, p. 1405-1420, 1997.

RATH, R. K.; SUBRAMARIAN, S. Surface Chemical Studies on Pyrite in the Presence of Polysaccharide-Based Flotation Depressants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 10, n. 12, p. 82-91, 2000.

RITCEY, G. M. Tailings management in gold plants. **Hydrometallurgy**, v. 78, n. 1, p. 3-20, 2005.

RUTLEDGE, J.; ANDERSON, C. G. Tannins in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. **Metals**, v. 5, p. 1520-1542, 2015.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S.L.M. Calcário e dolomito. *In*: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

SARVARAMINI, A.; LARACHI, F.; HART, B. Collector attachment to lead-activated sphalerite – Experiments and DFT study on pH and solvent effects. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 459-472, 2016.

SOTERO, M. P. **Sedimentologia e estratigrafia isotópica de carbono e oxigênio do Grupo Vazante na região de Morro Agudo, Paracatu/MG**. 2019. Dissertação (Mestrado em Departamento de geologia) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2019.

SPOOREN, J. *et al.* Near-zero-waste processing of low-grade, complex primary ores and secondary raw materials in Europe: technology development trends. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 160, 2020.

SUI, CC.; LEE, D.; CASUGE, A.; FINCH, J.A. Comparison of the activation of sphalerite by copper and lead. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 16, p. 53–61, 1999.

SUN, S.; WANG, D.; LI, B. Hydrophobicity-hydrophilicity balance relationships for collectorless flotation of sulphide minerals. **Journal of Central South University of Technology**, v. 1, n. 1, p. 68-73, 1994.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Sustentabilidade socioambiental da mineração**. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/15361>. Acesso em: 17 de janeiro de 2021.

TAN, X.; ZHU, Y.; SUN, C.; ZHANG, X.; SU, J. Adding cationic guar gum after collector: A novel investigation in flotation separation of galena from sphalerite. **Minerals Engineering**, v. 157, 2020.

TRAHAR, W. J.; SENIOR, G. D.; HEYES, G. W.; CREED, M. D. The activation of sphalerite by lead — a flotation perspective. **International Journal of Mineral Processing**, v. 49, n. 3, p. 121-148, 1997.

VALADÃO, G.E.S; ARAUJO, A.C. (orgs). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

VUČINIĆ; LAZIĆ, P. M.; ROSIĆ, A. A. Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, n. 1, p. 96-104, 2006.

WANG, X. H.; FORSSBERG, E. K. S. Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. **International Journal of Mineral Processing**, v. 33, p. 275-290, 1991.

WANG, X.; QIN, W.; JIAO, F.; WU, J. The influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system. **Minerals Engineering**, v. 156, 2020.

WEI, Q.; DONG, L.; JIAO, F.; QIN, W.; PAN, Z.; CUI, Y. The synergistic depression of lime and sodium humate on the flotation separation of sphalerite from pyrite. **Minerals Engineering**, v. 163, 2021.

WRIGHT, K.; WATSON, G.; PARKER, S.; VAUGHAN, D. Simulation of the structure and stability of sphalerite (ZnS) surfaces. **American Mineralogist**, v. 83, p. 141-146, 1998.

XING, Y. *et al.* Recent experimental advances for understanding bubble-particle attachment in flotation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 246, p. 105-132, 2017.

YANG, B. *et al.* Influence of the Interaction between Sphalerite and Pyrite on the Copper Activation of Sphalerite. **Minerals**, v. 8, n. 1, p. 16, 2018.

ZANIN, M.; LAMBERT, H.; DU PLESSIS, C. A. Lime use and functionality in sulphide mineral flotation: A review. **Minerals Engineering**, v. 143, 2019.

ZHONG, H. *et al.* The collecting performance and interaction mechanism of sodium diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 2, p. 151-161, 2015.

ZIEMKIEWICZ, J.; SKOUSEN, J.; SEXTONE, A. Acid Mine Drainage Control and Treatment. In: **Reclamation of Drastically Disturbed Lands**. American Society of Agronomy, Inc. Crop Science Society of America, Inc. Soil Science Society of America, Inc., 2000. v. 41 p. 131-168.