

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

Produção de concentrado de zinco a partir de  
minério silicatado com redução no teor de  
carbonatos

Autor: Lemyr Martins  
Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Abril/2011.

Lemyr Martins

Produção de concentrado de zinco a partir de minério silicatado com redução no teor de carbonatos

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral.

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres.

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2011

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Irondes Vaz Martins e Vilma Cavalcanti;

Ao meu irmão Amir;

A minha esposa Chris;

Aos meus filhos Felipe e Gabriel, minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram na condução e execução deste estudo e, em especial:

Antônio Eduardo Clark Peres, pela orientação, compreensão, incentivo e paciência acima do esperado.

Fernando Resende Duarte pela confiança e apoio.

Andréia de Lourdes Nunes pelo incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Marcos Monteiro Graciano e Paulo Oliveira Motta Júnior em nome da Votorantim.

Metais pelo incentivo e oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional.

Frank Resende pelo auxílio, testes e confiança no trabalho proposto.

Carlos Mendes de Oliveira, José Max Cruz de Melo, Harnot Júnior pelo auxílio na condução dos trabalhos em laboratório e planta piloto. Grato pelas horas difíceis por estarem presentes e juntos construirmos o trabalho, sem vocês não seria possível.

Marcos Rodrigues, Éder Vinícius, Antônio João, Renato Francisco, Ildeu Dias e Wellington Martins pelo auxílio na condução e execução dos ensaios e análises.

Tiago Vitorino, Márcio Ananias e Valério Metsavaht pelas informações para elaboração do trabalho.

Aos amigos de Três Marias Eder Martins, Marcello Bernardes, Geovanete Antônio e ao amigo Mauro Roberto (China) tudo começou com vocês, muito grato mesmo.

Colegas da UGB Beneficiamento pelo companheirismo e constante estímulo, em especial a Miguel Arvelos, Celso dos Reis Pereira, Carlos Diniz, Marcos Pires e José Marcos.

A geóloga Mariana pelos estudos de caracterização por *ore sorter!* Valeu demais!!!

Escola Politécnica da USP pelo apoio na execução de trabalhos de caracterização.

Aos professores do CPGEM/UFMG pelos ensinamentos.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
3.1. Votorantim Metais Zinco .....	6
3.2. Estatísticas e histórico do zinco .....	8
3.3. Concentração de minério silicatado de zinco com ganga carbonática por flotação .....	11
3.4. Pré-concentração por <i>ore sorter</i> (CommoDaS, GmbH, 2005).....	12
3.5. Pré-concentração por meio denso .....	20
3.6. Redução do teor de carbonatos por flotação .....	28
3.6.1. Ácidos graxos .....	32
3.6.1.1. Ácidos graxos saturados.....	33
3.6.1.2. Ácidos graxos insaturados .....	34
3.6.2. Reação de saponificação .....	37
3.6.2.1. Índice de saponificação .....	39
3.6.3. Solubilidade.....	40
3.6.4. Tensoativos.....	42
3.6.4.1. Definição .....	42
3.6.4.2. Classificação dos tensoativos.....	43
3.6.4.3. Tensoativos catiônicos .....	44
3.6.4.4. Tensoativos aniônicos .....	44
3.6.4.5. Tensoativos não - iônicos.....	45
3.6.4.6. Tensoativos anfóteros .....	45
3.6.5. Sais alcalinos de ácidos graxos como coletores .....	46
3.6.5.1. Características da cadeia hidrocarbônica e eficiência do coletor.....	46
3.6.5.2. Comportamento do coletor em meio aquoso .....	47
3.6.6. Formação de micela.....	49
<b>CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA .....</b>	<b>55</b>
4.1. Materiais e amostras.....	55

4.1.1. Meio denso .....	55
4.1.2. <i>Ore sorter</i> .....	58
4.1.3. Flotação de carbonatos .....	63
<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>69</b>
5.1. Meio denso .....	69
5.1.1. Meio denso - escala laboratório.....	69
5.1.2. Meio denso - escala industrial .....	75
5.2. <i>Ore sorter</i> .....	78
5.2.1. Caracterização mineralógica .....	78
5.2.2. Comparação entre meio denso e <i>ore sorter</i> .....	84
5.2.3. Uso do <i>ore sorter</i> para separar óxidos de ferro de willemita .....	86
5.3. Flotação de carbonatos .....	99
5.3.1. Caracterização mineralógica do concentrado de willemita.....	100
5.3.1.1. Influência do índice de saponificação .....	103
5.3.2. Flotação carbonatos em escala de bancada .....	107
5.3.3. Flotação carbonatos em escala piloto .....	114
5.3.4. Flotação carbonatos em escala industrial .....	117
5.4. Flotação carbonatos em escala industrial - impacto na unidade de Três Marias	123
5.5. Viabilidade econômica - estudo de cenários .....	124
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>127</b>
<b>CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>129</b>
<b>CAPÍTULO 8 - RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....</b>	<b>130</b>
<b>CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>131</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.	Consumo global de zinco.....	9
Figura 3.2.	Vibrações de estiramento.....	15
Figura 3.3.	Vibrações de deformação angular.....	15
Figura 3.4.	Fluxograma de separação de meio denso.....	21
Figura 3.5.	Separador de meio denso tipo tambor.....	22
Figura 3.6.	Separador de meio denso tipo cone.....	23
Figura 3.7.	Separador de meio denso tipo ciclone.....	23
Figura 3.8.	Separador de meio denso tipo <i>Teska</i> .....	24
Figura 3.9.	Separador de meio denso tipo <i>Dynawhirlpool</i> .....	25
Figura 3.10.	Separador de meio denso tipo <i>Triflo</i> .....	25
Figura 3.11.	Curva de Tromp.....	26
Figura 3.12.	Representação esquemática - isomeria <i>cis</i> e <i>trans</i> .....	36
Figura 3.13.	Reação química entre um ácido graxo e uma base forte (NaOH).....	37
Figura 3.14.	Saponificação dos óleos em função do tempo.....	38
Figura 3.15.	Diagrama de domínio - ácido oleico.....	41
Figura 3.16.	Molécula tensoativa.....	43
Figura 3.17.	Representação esquemática dos tensoativos.....	43
Figura 3.18.	Molécula de tensoativo catiônico: cloreto de distearildiamônio.....	44
Figura 3.19.	Molécula de tensoativo aniônico: lauril sulfato de sódio.....	45
Figura 3.20.	Estrutura da molécula do cocoamidopropil betaína.....	46
Figura 3.21.	Diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH. Concentração total do oleato: $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L..	49
Figura 3.22.	Diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH. Concentração total do oleato: $3,5 \times 10^{-4}$ mol/L..	49
Figura 3.23.	Ilustração simplificada da molécula de sabão.....	50
Figura 3.24.	Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluidas e superficiais, em função da tensão.....	51

Figura 3.25.	Determinação da CMC do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.....	52
Figura 3.26.	Representação das micelas diretas e inversas.....	53
Figura 3.27.	Micela de sabão envolvida por moléculas de água.....	54
Figura 4.1.	Esquema geral de procedimento experimental.....	56
Figura 4.2.	Fluxograma do teste laboratorial em meio denso - LTM - USP.....	57
Figura 4.3.	Fluxograma do teste industrial - Emitang.....	57
Figura 4.4.	Figura esquemática de um <i>ore sorter</i> para tamanhos > 15 mm..	59
Figura 4.5.	Figura esquemática de um <i>ore sorter</i> para tamanhos < 15 mm..	63
Figura 5.1.	Flutuado em teste de meio-denso, à esquerda, contendo basicamente calcário dolomítico, e afundado, à direita, contendo willemita e hematita, tamanho máximo de 60 mm LTM-USP.....	71
Figura 5.2.	Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco na separação por meio-denso com minérios de diferentes teores....	77
Figura 5.3.	Recuperação de willemita em função da taxa de alimentação do <i>ore sorter</i> - tamanho de 5 mm a 20 mm.....	83
Figura 5.4.	Refugo de rejeito dolomítico à esquerda e willemita pura à direita.....	83
Figura 5.5.	Recuperação de willemita em função da taxa de alimentação do <i>ore sorter</i> - tamanho de 2 mm a 5 mm.....	84
Figura 5.6.	Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco com minério de alto teor de zinco, usando separações por meio-denso (DMS) e <i>ore sorter</i> (OS).....	85
Figura 5.7.	Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco com minério de médio teor de zinco, usando separações por meio-denso (DMS) e <i>ore sorter</i> (OS).....	86
Figura 5.8.	Fotomicrografia 1 - aspecto geral da amostra.....	88
Figura 5.9.	Fotomicrografia 2 - aspecto geral da amostra.....	90
Figura 5.10.	Fotomicrografia 3 - aspecto geral da amostra.....	92
Figura 5.11.	Fotomicrografia 4 - aspecto geral da amostra.....	94



Figura 5.12.	Fotomicrografia 5 - aspecto geral da amostra.....	95
Figura 5.13.	Espectros/difratograma por EDS .....	96
Figura 5.14.	Teor de carbonato no concentrado de willemita.....	100
Figura 5.15.	Teor de magnésio no concentrado de willemita.....	100
Figura 5.16.	Interação entre dosagem de silicato de sódio e ácido oleico para recuperação metalúrgica de zinco.....	106
Figura 5.17.	Interação entre dosagem de silicato de sódio e ácido oleico para teor de carbonato.....	106
Figura 5.18.	Interação entre dosagem de silicato de sódio e ácido oleico para teor de zinco.....	107
Figura 5.19.	Recuperação de magnésio e teor de magnésio no concentrado “afundado” com grau de saponificação do coletor superior a 189 mg KOH/mg de amostra.....	109
Figura 5.20.	Recuperação de magnésio e teor de magnésio no concentrado “afundado” com grau de saponificação do coletor inferior a 189 mg KOH/mg de amostra.....	109
Figura 5.21.	Recuperação de zinco e teor de zinco no concentrado “afundado” com grau de saponificação do coletor superior a 189 mg KOH/mg de amostra.....	110
Figura 5.22.	Teor de carbonato no concentrado “afundado”.....	111
Figura 5.23.	Níveis de espumação do concentrado sem flotação de carbonato.....	112
Figura 5.24.	Níveis de espumação do concentrado com flotação de carbonato.....	113
Figura 5.25.	Níveis de espumação do concentrado com flotação de carbonato por malha.....	114
Figura 5.26.	Resultado de teste piloto - “branco” sem flotação de carbonatos.....	115
Figura 5.27.	Resultado de teste piloto - utilizando ácido oleico como coletor.....	116
Figura 5.28.	Resultado de teste piloto - utilizando óleo de arroz como coletor.....	117

Figura 5.29.	Desenho esquemático de uma célula de contato.....	118
Figura 5.30.	Fluxograma macro da flotação de carbonatos.....	119
Figura 5.31.	Flotação de carbonatos - teor de MgO.....	120
Figura 5.32.	Flotação de carbonatos - teor de carbonatos.....	120
Figura 5.33.	Flotação de carbonatos - teor de zinco.....	121
Figura 5.34.	Flotação de carbonatos - recuperação de zinco.....	122
Figura 5.35.	Redução de perda de zinco na metalurgia de Três Marias.....	123
Figura 5.36.	Ganho quantitativo na unidade metalúrgica de Três Marias.....	124
Figura 5.37.	Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco com minérios de diferentes teores de zinco, usando separações por meio-denso (MD) e <i>ore sorter</i> (OS).....	125
Figura 5.38.	Viabilidade econômica de implantação do projeto flotação de carbonatos.....	126

## LISTA DE TABELAS

Tabela I.1.	Análise granulométrica britagem.....	3
Tabela III.1.	Produção mundial de zinco metálico por empresa.....	7
Tabela III.2.	Produção mundial de zinco metálico por mina.....	11
Tabela III.3.	Ácidos graxos saturados.....	34
Tabela III.4.	Ácidos graxos insaturados.....	35
Tabela III.5.	Composição aproximada de alguns óleos vegetais.....	40
Tabela III.6.	Estrutura e propriedade de alguns ácidos graxos.....	42
Tabela III.7.	CMC de alguns sabões.....	53
Tabela V.1.	Composição química da amostra.....	69
Tabela V.2.	Resultado de separação em meio denso com amostra de willemita com diferentes densidades.....	70
Tabela V.3.	Resultado de separação em meio denso com amostra de willemita de baixo teor e densidade de separação de 2,8.....	70
Tabela V.4.	Composição granuloquímica da amostra.....	71
Tabela V.5.	Distribuição de teores nos produtos da separação por intervalo granulométrico, no teste por densidade.....	72
Tabela V.6.	Distribuição de teores nos produtos da classificação e separações.	73
Tabela V.7.	Resultado de separação em meio denso com amostra de willemita.....	74
Tabela V.8.	Resultados de testes de separação em meio-denso na Emitang com três amostras de willemita.....	76
Tabela V.9.	Separação de willemita e dolomita por <i>ore sorter</i> .....	80
Tabela V.10.	Separação de willemita e dolomita por fração granulométrica.....	81
Tabela V.11.	Separação de willemita - produto da britagem secundária.....	81
Tabela V.12.	Separação de willemita - produto da britagem primária.....	82
Tabela V.13.	Composição mineralógica da amostra AM199.....	88
Tabela V.14.	Composição mineralógica da amostra AM201.....	89
Tabela V.15.	Composição mineralógica da amostra AM200.....	91
Tabela V.16.	Composição mineralógica da amostra AM202.....	93
Tabela V.17.	Composição mineralógica da amostra AM203.....	95

Tabela V.18.	Semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raio-x....	97
Tabela V.19.	Resultado de análise química da amostra de concentrado.....	101
Tabela V.20.	Distribuição de teores por fração granulométrica.....	101
Tabela V.21.	Distribuição dos teores nos produtos de separação mineral.....	103
Tabela V.22.	Estimativa da composição mineralógica do concentrado.....	103
Tabela V.23.	Índice de saponificação.....	104

## RESUMO

As reservas mundiais de zinco, em metal contido, são estimadas em 482 milhões de toneladas. Apenas cinco países, Austrália, Canadá, Cazaquistão, China e Estados Unidos, respondem por mais de 70% do total. No Brasil as reservas mais expressivas estão concentradas no Estado de Minas Gerais (89%), principalmente nos municípios de Vazante e Paracatu. São 4.900 mil toneladas, correspondendo a 1% do total mundial.

No depósito de zinco de Vazante o minério é silicatado, sendo a willemita o mineral-minério principal e a dolomita o principal mineral de ganga. O minério é retirado da mina subterrânea e enviado ao concentrador onde é submetido às etapas de britagem, moagem, flotação de zinco, flotação de carbonatos, espessamento e filtragem.

Buscando aumentos no teor, recuperação de zinco no concentrado produzido no concentrador de Vazante e redução de contaminantes, sendo carbonatos e magnésio os principais, os trabalhos compreenderam estudos de rotas alternativas de tratamento mineral, tais como estudos de pré-concentração por cor e por meio denso e experimentos de flotação de carbonatos em bancada, ensaios em escala piloto e teste industrial de flotação.

Os estudos de meio-denso apresentaram um comportamento mais uniforme, com menores perdas de zinco no caso do minério mais rico e teor de rejeito em média gerando perda inferior a 2 %, obtendo-se recuperação de zinco de 99,44% para teor de 15,54% de alimentação e teor de zinco no concentrado médio de 24%.

O equipamento de separação por cor (*ore sorter*) apresentou alguns resultados muito bons e outros relativamente ruins, não sendo estável para variações de taxas de alimentação.

Para os estudos de flotação de carbonatos foi verificado que a ação coletora de óleos graxos na flotação reversa é fortemente influenciada pelo grau de saponificação, que deve ser pelo menos igual a 189 mgKOH/g, sendo que nos testes industriais ocorreu redução no teor de carbonato de 11,00% para 10,06%, o que equivale a um ganho de 8,55%. Foi possível obter-se um concentrado mais puro com teor médio de MgO de 3,02% contra 3,69%, com rendimento metalúrgico de zinco de 89,82% contra 86,57% de zinco sem a flotação de carbonatos, um aumento de 3,75%.

## ABSTRACT

The zinc world reserves, are estimated in 482 millions metric tons of metal content. The reserves of five countries, Australia, Canada, Kazakhstan, China, and USA represent over 70% of the world total. The major Brazilian reserves (89%) are located in Minas Gerais state, Vazante and Paracatu, 4,900 metric tons, representing 1% of the world total. The ore from Vazante's deposit contains the zinc silicate willemite, and dolomite as the major gangue mineral. The ore is sent from the underground mine to the concentrator for the stages of crushing, grinding, zinc flotation, carbonates flotation, thickening, and filtration.

Alternative concentration routes were investigated in the search for increases in the zinc grade and recovery and reduction of the contaminants carbonates and magnesium in the concentrate. The selected routes were pre-concentration via ore sorting and heavy media separation and carbonates flotation including laboratory and pilot scales experiments followed by an industrial trial.

The behavior of the heavy media separation was more uniform, yielding lower zinc losses in the case of richer ore, tailings with zinc grade below 2%, and zinc recovery at 99.44% and average zinc content in the concentrate 24%, for feed grade 15.54%.

Results of ore sorting varied with the feed rate, some tests yielding poor results, good performance being observed in other tests.

The carbonates flotation studies indicated that the collecting action of the fatty acids soaps is strongly affected by the saponification degree, which should be at least equal to 189 mgKOH/g. In the industrial trial the carbonate content decreased from 11.00% to 10.06%, representing a gain of 8.55%. The average MgO grade in the concentrate decreased from 3.69% to 3.02%. The zinc metallurgical recovery of the circuit including carbonates flotation was 89.82%, representing an increase of 3.75% with respect to the value of 86.57% achieved in the original circuit, in the absence of carbonates flotation.

## 1. INTRODUÇÃO

As reservas mundiais de zinco, em metal contido, são estimadas em 482 milhões de toneladas. Apenas cinco países, Austrália, Canadá, Cazaquistão, China e Estados Unidos, respondem por mais de 70% do total. No Brasil as reservas mais expressivas estão concentradas no Estado de Minas Gerais (89%), principalmente nos municípios de Vazante e Paracatu. São 4.900 mil toneladas, correspondendo a 1% do total mundial.

A produção mundial de concentrado de zinco, em termos de metal contido, atingiu 13,18 milhões de toneladas em 2009. Os cinco maiores produtores (Austrália, Canadá, China, Estados Unidos e Peru) respondem por 70,0 % da produção mundial. A produção brasileira representa apenas 2,4% do total mundial.

O uso do zinco é bastante amplo, destacando-se a sua utilização no revestimento para a proteção contra a corrosão de estruturas de aço. A galvanização é a principal responsável pela demanda de zinco no Brasil, particularmente na produção de chapas zincadas a quente e chapas eletro galvanizadas, destinadas notadamente para os segmentos automobilísticos, construção civil e aos fabricantes de utensílios domésticos e comerciais, com destaque para os eletrodomésticos da linha branca.

Nos últimos anos, a produção nacional vem aumentando a sua participação relativa no consumo. Em 2009, a produção nacional representou 80% das 250 mil toneladas de concentrado de zinco metálico consumidas no mercado interno.

A Votorantim Metais - Zinco incorporou, em 1998, a Mineração Morro Agudo em Paracatu (MG), passando a ser a única produtora de minério de zinco no país. No ano 2009, a Votorantim Metais – Zinco produziu 30.000 t (em zinco contido) de concentrado sulfetado no município de Paracatu e 143.000 t de concentrado silicatado no município de Vazante. A capacidade instalada do concentrador de Vazante (maior mina de zinco em operação no País) é de 170.000 t/ano.

A unidade de Vazante possui a maior reserva brasileira de zinco (2 milhões de toneladas com teor geológico de 22% de Zn). O complexo mínero-metalúrgico é constituído atualmente por uma mina subterrânea, de onde é extraído o minério denominado willemítico, e pelo concentrador. A mina a céu aberto, de onde era extraído o minério calamínico, está exaurida. No concentrador são executadas as etapas de cominuição e concentração, produzindo o concentrado silicatado que alimenta a planta metalúrgica de Três Marias.

No depósito de Vazante o mineral minério predominante é a willemita, ocorrendo ainda a hemimorfita (também designada como calamina) em quantidade significativa. Os teores de zinco variam entre 12% e 39%. O minério willemítico é constituído basicamente de dolomita (aproximadamente 49% em massa) e willemita (cerca de 23% em massa), com quantidades menores de hematita, goethita, quartzo, calcita e argilominerais. Estima-se que cerca de 93% a 94% do zinco total está presente na forma de willemita, sendo o restante associado à estrutura cristalina da dolomita.

As instalações de beneficiamento de minérios da unidade de Vazante em Minas Gerais existem há mais de 20 anos e atualmente utilizam como operações unitárias principais britagem em 4 estágios, moagem de bolas e flotação de silicato de zinco do minério moído, finalizando com desaguamento (espessamento e filtração).

Nas gangas presentes nos minérios willemíticos e em seus produtos de processamento, o carbonato de magnésio e cálcio é um constituinte extremamente nocivo à metalurgia de zinco devido à geração de espuma originária do processo de lixiviação ácida, processo este único no mundo para tratamento de zinco silicatado.

Ensaio realizados nos últimos anos usando técnicas de classificação por cor e por densidade (meio denso) foram intensificados e visaram tratar minérios de baixo teor ou, mais recentemente, fazer uma pré-concentração para eliminar parte do rejeito ainda numa forma grosseira, com impactos positivos nas etapas subsequentes de rebritagem, moagem, flotação e desaguamento.



Ensaio de meio denso com amostra do setor Lumiadeira proveniente da Mina Subterrânea de Vazante conseguiram flutuar um rejeito dolomítico de baixo teor de zinco e obter um alto teor de zinco em fração do afundado. No presente estudo, propõe-se uma expansão do uso dessas técnicas para gerar concentrados com teores finais de zinco. Mais especificamente, propõe-se que parte do minério seja enriquecido usando exclusivamente técnicas de separação por meio denso ou por cor (*ore sorter*), deixando-se para usar a flotação em pequena porção do minério.

Os processos complementares propostos, separação por meio denso e por cor, denominado *ore sorter*, são processos de baixos custos operacionais e boa parte do minério não precisaria ser moído ou flotado. A pré-concentração por métodos físicos (meio denso ou *ore sorter*), anterior ao processo de concentração por flotação, busca eliminar parte do rejeito ainda numa forma grosseira, com impactos positivos nas etapas subsequentes de rebitagem, moagem, flotação e desaguamento.

A tabela I.1 mostra que através de uma pré-concentração utilizando o método de separação por “catação” é possível separar o mineral de interesse, portador de zinco, da principal ganga presente, que é dolomítica, cuja maior presença decorre da diluição na etapa de lavra da mina subterrânea de Vazante.

Tabela I.1. Análise granulométrica britagem (Arquivo Votorantim)

Análise Granulométrica do Produto da Britagem Primária de Willemita												
Malha(mm)	Willemita			Dolomita			Outros Minerais			Total		
	% Peso	% Zinco		% Peso	% Zinco		% Peso	% Zinco		% Peso	% Zinco	
		% Teor	% Distribuição		% Teor	% Distribuição		% Teor	% Distribuição		% Teor	% Distribuição
+50 - 150 mm	21,04	32,05	45,34	13,71	1,42	1,31	8,11	10,69	5,83	42,86	18,21	52,48
+15 - 150 mm	13,94	27,71	25,97	14,44	1,53	1,49	4,75	9,96	3,18	33,13	13,75	30,64
+6 - 150 mm	2,61	20,67	3,63	3,99	2,38	0,64	1,88	2,53	0,32	8,48	8,05	4,59
-6 mm	15,52	11,78	12,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,52	11,78	12,29
Total	53,11	24,43	87,23	32,15	1,59	3,43	14,74	9,42	9,33	100,00	14,87	100,00

A redução do teor de carbonatos (dolomita) no concentrado produzido em Vazante tem como benefício intrínseco eliminar ou minimizar a geração de espuma, reduzir o consumo de ácido e reduzir as perdas por transbordos na unidade de extração hidrometalúrgica de Três Marias, sendo possível essa diminuição de carbonatos

utilizando uma pré-concentração ou processo de concentração de carbonatos por flotação.

Para a unidade de Vazante, existe a possibilidade de geração de produto de valor agregado para venda destinada à indústria de micronutrientes, além de aumento no rendimento de zinco no processo de concentração de willemita.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo geral do trabalho é investigar a redução do teor de carbonatos em minério willemítico.

Os objetivos específicos são a utilização de pré-concentração por métodos físicos, meio denso e separação ótica, e o desenvolvimento de uma etapa de flotação de carbonatos, visando aumentar a recuperação de zinco no concentrado, sem perda de sua qualidade metalúrgica em termos de teor de zinco.

A etapa de separação ótica incluiu a avaliação do desempenho do equipamento ore sorter para separar óxidos de ferro de willemita e a identificação da fração granulométrica ótima de operação do aparelho, partindo do princípio que o equipamento também separa as partículas a partir da susceptibilidade magnética.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura englobou informações sobre a Votorantim Metais Zinco, dados estatísticos ligados ao zinco, pré-concentração por seleção ótica (*ore sorter*), pré-concentração por separação em meio denso e redução do teor de carbonatos no concentrado por flotação.

#### 3.1. Votorantim Metais Zinco

A Votorantim Metais Zinco opera no Brasil as minas e concentradores de Vazante e de Paracatu e os complexos hidrometalúrgicos de Três Marias e de Juiz de Fora. Sua primeira operação no exterior foi Cajamarquilla, no Peru, aumentando a capacidade de produção de zinco metálico da empresa de 285 mil toneladas para 534 mil toneladas anuais.

Com a capacidade de produção ampliada, a Votorantim Metais passou a ser uma empresa de escala global, subindo da décima para a quarta posição no mercado mundial de zinco, atrás da Nyrstar (1092 mil toneladas por ano), da *Korean Zinc* (935 mil toneladas/ano), da *Hindustan Zinc* (763 mil toneladas/ano) e da *Xstrata AG* (680 mil toneladas/ano). Em 2011 a Votorantim Metais Zinco irá produzir 760 mil toneladas, conforme planejamento estratégico da empresa, assumindo a terceira posição global.

A tabela III.1 mostra o percentual de produção de metal por empresa a nível mundial.

Tabela III.1. Produção mundial de zinco metálico por empresa

<b>Empresas - Negócio Zinco</b>	<b>kt Zn</b>	<b>(%)</b>
Nyrstar	1092	8,3
Korea Zinc Group	935	7,1
Hindustan Zinc	763	5,8
Xstrata AG	680	5,2
Votorantim	534	4,1
New Boliden	474	3,6
Huludao Zinc Co	385	2,9
Glencore	356	2,7
Teck	290	2,2
Noranda Income Fund	276	2,1
Minmetals	269	2,0
Zhongjin Lingnan Metals	265	2,0
Yuguang Gold and Lead Co	250	1,9
Industrias Penoles	238	1,8
Mitsui Mining & Smelting	203	1,5
Dongling Trade & Industry	197	1,5
Gansu Nonferrous Metals	182	1,4
Yunnan Chihong Metallurgy	174	1,3
Exxaro Resources	172	1,3
Hechi Nanfang	170	1,3
Guangxi Nonferrous	169	1,3
Hongda Group	166	1,3
Toho Zinc	124	0,9
Shanli Group	120	0,9
Dowa Mining	120	0,9
HudBay Minerals	113	0,9
Padaeng Industry	105	0,8
UGMK	105	0,8
Xiangyun Feilong	105	0,8
Zinc Corp of America	100	0,8

**Produção Global Mundial 13180**

Fontes: *Brook Hunt* (2009)

A nova refinaria, comprada por 210 milhões de dólares em 2004, representa um diferencial logístico para acesso ao continente asiático, fortalecendo a posição da Votorantim Metais no mercado mundial. A aquisição da unidade peruana deu acesso direto à matéria-prima para as refinarias de zinco da Votorantim. A empresa brasileira importa 43 por cento de seu consumo anual de concentrado de zinco do Peru. Após a compra da refinaria peruana a base de aquisição de concentrado de minério, tanto para o Brasil como para o Peru, vai se estabelecer naquele país.

O Peru é atualmente o principal mercado de Cajamarquilla, respondendo por 36% do consumo do zinco produzido. A América Latina vem em seguida, com 25%. O Japão, o restante da Ásia e a África consomem 29% do zinco produzido pela refinaria. A

expectativa de crescimento do consumo do metal na América Latina é de quatro por cento nos próximos cinco anos.

Dando continuidade à linha de crescimento do grupo na América, a Votorantim Metais (VM) adquiriu a *U.S. Zinc* nos Estados Unidos. A empresa é líder em reciclagem de resíduos industriais de galvanização, produção de zinco metálico e produtos de maior valor agregado, como óxido de zinco e pó de zinco. A operação consolida a posição da Votorantim Metais como uma das maiores produtoras de zinco e a quarta maior empresa de reciclagem de zinco do mundo, além de possibilitar o acesso a dois importantes pontos de distribuição internacional, Estados Unidos e China. A Votorantim passou, então, a ser a única empresa no mercado de zinco a ter operações na América do Sul, América do Norte e Ásia, integrando mineração, metalurgia e reciclagem de zinco.

Cerca de 60% do zinco fabricado pela VM é vendido para as siderúrgicas brasileiras para a galvanização do aço. O metal zinco é usado para revestir e proteger o aço contra a corrosão e oxidação. O aço revestido de zinco é aplicado na indústria automobilística, linha branca (produtos eletrodomésticos), torres de energia e de telefonia celular e na construção civil. As vendas de óxido de zinco, responsáveis por 10% da receita da empresa, são direcionadas aos segmentos de fabricação de pneus, vitrificação de cerâmicas, fármacos, cosméticos e saúde, corantes, fertilizantes, ração animal e indústria alimentícia.

### 3.2. Estatísticas e histórico do zinco

O consumo interno de zinco apresenta uma tendência de crescimento desde o ano de 2000, puxada principalmente pela indústria de galvanoplastia, que acompanha o crescimento da indústria automobilística (GONÇALVES, 2001). Nos últimos anos, a produção nacional vem aumentando a sua participação relativa no consumo.

A figura 3.1 apresenta o consumo de zinco metálico no mundo.

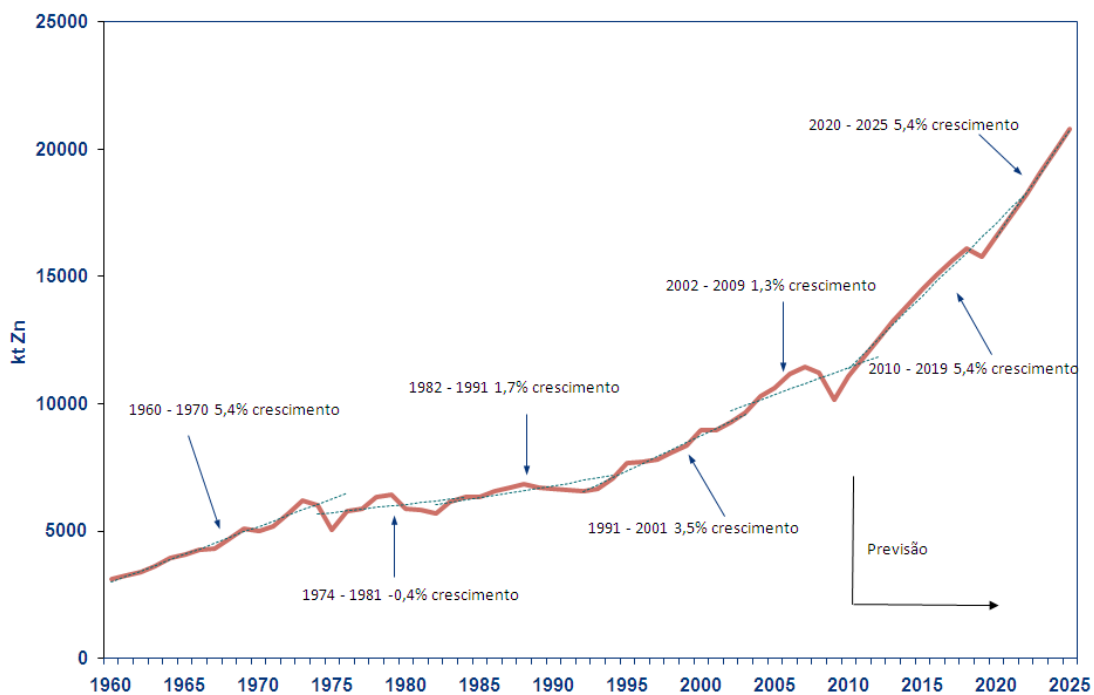


Figura 3.1. Consumo global de zinco - *Brook Hunt* (2009).

A humanidade utiliza o zinco há mais de 5.000 anos. Segundo JOLLY (1997), os babilônios foram os primeiros a fabricarem ligas de cobre, estanho e zinco.

A seguir está apresentada a história resumida do zinco no cenário internacional, descrita por JOLLY (1997) e BARONE (1973).

Ano	História
400 aC:	Aristóteles menciona uma liga de zinco “mossinoecian” obtida com material das margens do Mar Negro
110 aC:	Uma ânfora grega é encontrada em Caria apresentando um teor de Zn de 20,7%
1541:	Paracelsus foi considerado o primeiro europeu a publicar informações sobre o metal zinco e pode ter sido o primeiro a chamá-lo por esse nome
1721:	Henchel afirma que o zinco pode ser obtido a partir da calamina
1740:	Giovanni Champion foi responsável pela produção industrial do zinco em Bristol, Inglaterra, utilizando minérios da China e Índia.
1741:	A galvanização do ferro foi registrada na França
1743:	Maggraf publicou um método de fundir a calamina para produzir o zinco metálico
1786:	É concedida a patente britânica a John Atkinson para fabricação de tinta branca usando zinco como pigmento
1799:	Ruhberg elaborou o método no qual se baseiam os atuais processos de fusão do zinco
1800:	Volta inventa a pilha voltaica, a primeira bateria na qual a energia química é convertida em energia elétrica, utilizando eletrodos de zinco
1895:	Sylvester e Robson realizaram a laminação do zinco
1881:	Leon Letrange foi o primeiro a experimentar a recuperação eletrolítica de zinco a partir de minérios
1891:	Operação do primeiro concentrador gravítico em Oltre il Colle e duas plantas construídas Oneta e Gorno (Itália), com recuperação de 40% do zinco total
1892:	Início da utilização do gás natural na produção do zinco nos Estados Unidos
1925:	Início da aplicação de flotação seletiva de minérios de zinco em larga escala
1932:	Utilização de elevadas concentrações de pó de zinco em tintas
1945:	Foi desenvolvido o primeiro antibiótico a base de zinco, bacracin
1950:	Início de operação da planta de flotação de calamina nas minas de San Giovanni e Buggeru (Itália).



Após a segunda guerra mundial houve um aumento de consumo de zinco, levando ao desenvolvimento de novas técnicas para o aproveitamento desse metal a partir do minério oxidado. A tabela III.2 ilustra a produção de concentrado em forma de zinco metálico por mina de forma global. A Unidade de Vazante da Votorantim Metais corresponde por 1,2% da produção mundial, sendo a décima terceira mina do mundo em termos de produção de concentrado de zinco de uma produção total de 12.070 toneladas.

Tabela III.2. Produção mundial de zinco metálico por mina

<b>Produção por mina</b>	<b>kt Zn</b>	<b>(%)</b>
Rampura-Agucha	655	5,4
Red Dog	540	4,5
Century	505	4,2
Mount Isa Pb/Zn	348	2,9
Antamina	345	2,9
San Cristobal	300	2,5
Brunswick	218	1,8
Lanping	200	1,7
Tara	185	1,5
McArthur River	175	1,4
Lisheen	165	1,4
Skorpion	164	1,4
Vazante (CMM)	150	1,2
Zyryanovsk	140	1,2
Kidd	130	1,1
Uchal	124	1,0
Fankou	121	1,0
Huize Qilinchang	118	1,0
Iscaycruz	110	0,9
Perseverance	110	0,9
Paragsha (Cerro de Pasco)	106	0,9
Chungar	99	0,8
Ust Stolovska	90	0,7
Cerro Lindo	90	0,7
Garpenberg	88	0,7
Rosebery	85	0,7
Golden Grove (Scuddles)	82	0,7
La Ronde	80	0,7
Ridder (Leninogorsk)	80	0,7
Xitieshan	80	0,7
<b>Global Total</b>	<b>12070</b>	

Fontes: *Brook Hunt* (2009)

### 3.3. Concentração de minério silicatado de zinco com ganga carbonática por flotação

BIAVA e REZENDE (2009) relataram que a separação por meio denso foi o primeiro processo de concentração usado pela Votorantim Metais, unidade de Vazante, no tratamento de minérios de willemita, sendo que os finos não eram aproveitados e assim

a recuperação global era baixa. Posteriormente mudou-se o processo para aproveitar mais integralmente o minério, incluindo flotação.

O processo de separação por flotação de carbonatos é visto como uma alternativa para reduzir o teor de carbonato no concentrado de zinco com utilização de coletores da família de ácidos graxos (oleína, óleo de arroz, óleo de soja e reagentes sintéticos) e seus derivados.

Ao produzir concentrado final através de uma etapa de limpeza por meio de uma flotação de carbonatos, com o benefício intrínseco de eliminar ou minimizar a geração de espuma no processo de lixiviação de zinco na unidade de extração hidrometalúrgica de Três Marias, há provável redução de consumo de ácido em etapas de lixiviação e menor geração de perdas por transbordos durante o processo hidrometalúrgico.

Para a unidade de Vazante existe a possibilidade de geração de produto de valor agregado para venda direcionada à indústria de micronutrientes, além de aumento no rendimento de zinco no processo de concentração de willemita.

#### 3.4. Pré- concentração por *ore sorter* (CommoDaS, GmbH, 2005)

A primeira grande aplicação industrial de seleção ótica foi na *Grecian Magnesite Limited of Athens*, que tratava 3.000.000 t/ano de minério de magnesita (AGNELLO, 2003). Ao longo da história a seleção ótica de minérios tem sido prática comum. A introdução de minério em máquinas automáticas de classificação ao longo dos últimos 30 anos conseguiu reduzir custos, melhorar a classificação e qualidade do produto no tratamento de minerais industriais.

A seleção manual é o método mais antigo de concentração. Através de uma inspeção visual, os minerais de interesse são manualmente resgatados do restante ou apenas os minerais contaminantes são separados para purificar o minério original. Devido ao crescente custo da mão de obra, ela vem sendo utilizada somente em casos especiais. Atualmente a seleção de minérios segue o mesmo princípio, porém de forma

mecanizada e se utilizando de uma variedade de dispositivos automáticos de detecção, identificação e separação. As propriedades mais utilizadas são as óticas (refletância, transparência etc.), raios-X (fluorescência), condutividade elétrica, magnetismo e radioatividade. A seleção automatizada é adotada na recuperação de diamantes, pedras preciosas e minerais nobres.

O processo de concentração do minério silicatado de zinco através da tecnologia de separação ótica (*ore sorter*) foi concebido seguindo as etapas: detecção de cor de partículas, decisão sobre rejeição ou não de cada partícula e utilização de um jato de ar comprimido para rejeitar partículas indesejáveis. Em resumo, o separador ótico *ore sorter* tem como princípio de funcionamento a separação de materiais pelo reconhecimento das diversas cores e tonalidades do minério, através da filmagem com câmeras de alta resolução, onde um conjunto de luzes especiais garante uma filmagem precisa do fluxo do material. Uma classificação automática inclui um sensor e sistema informatizado de processamento, que reconhece que o material a ser classificado e quais serão refugados por um sistema mecânico de sopro para depois fisicamente classificá-lo em dois produtos.

Um pré-requisito para classificação eficiente é a preparação do minério para permitir um desempenho ótimo das funções de classificação. O material deve ser examinado para as frações de tamanho adequado para a máquina, e lavado para retirar “sujeiras”, que de outra forma podem mascarar a aparência das rochas e gerar falsos dados ópticos. Minérios e ou rochas molhados apresentam uma aparência mais consistente para o classificador ótico e a umidade aumenta a refletância do minério.

Refletância é uma propriedade física de um material que descreve como a luz é refletida. A aparência de vários materiais é determinada em grande extensão por suas propriedades da refletância. A maioria dos modelos da refletância pode ser classificada em duas categorias: difuso e especular. A refletância especular é a predominante nas superfícies espelhadas. Em todas as outras superfícies opacas, é a refletância difusa que predomina. Uma superfície com reflexão difusa tem como característica refletir a luz em todas as direções. Este tipo de reflexão ocorre geralmente em superfícies rugosas.

Para aquelas superfícies rugosas que possuem mesma intensidade de reflexão em todas as direções a reflexão difusa é então chamada de ideal. A refletância especular ocorre na grande maioria das superfícies que constituem a fronteira entre fases. A natureza da radiação refletida depende da natureza do feixe incidente, bem como das propriedades ópticas dos meios em questão. Assim, podem-se utilizar dados de refletância para se determinar as propriedades ópticas das substâncias de interesse do espectroscopista, se as características do processo de reflexão são bem entendidas. Tal comportamento é descrito pela lei da reflexão, que indica que o sentido da luz entrante (o raio incidente), e o sentido de luz que parte refletida (o raio refletido) são similares, assim o ângulo de incidência iguala o ângulo de reflexão; isto é indicado geralmente como  $\theta_i = \theta_r$  (NAYAR e OREN, 1995).

Os átomos que compõem as moléculas também apresentam comportamento vibracional. A depender da massa e das ligações químicas em torno de um átomo, têm-se efeitos vibracionais distintos na molécula. Devido a este caráter vibracional, as moléculas, quando submetidas à ação de radiações, estão sujeitas ao desenvolvimento de uma série de efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas, tais como absorção, refração, reflexão e espalhamento. Tais efeitos são específicos dos átomos presentes na molécula, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação de compostos (TORRANCE e PARDAL, 1967).

A espectrofotometria de infravermelho está fundamentada na absorção de radiação por moléculas orgânicas. Tal efeito ocorre quando os conteúdos energéticos da radiação infravermelha incidente e do campo elétrico gerado pelas ligações químicas são similares, sendo associados a comprimentos de onda específicos. Porém, há uma divergência quanto ao início do comprimento de onda do infravermelho na literatura, sendo que a maioria dos livros disponíveis sobre o assunto descreve o intervalo como sendo entre  $0,8\mu\text{m}$  e  $1000\mu\text{m}$ . Existem três regiões dentro do infravermelho, denominadas de NIR (Infravermelho Próximo) que vai de  $0,8\mu\text{m}$  a  $2,5\mu\text{m}$  ( $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), MIR (Infravermelho Médio) de  $2,5\mu\text{m}$  a  $50\mu\text{m}$  ( $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) e finalmente o FIR (Infravermelho Distante) de  $50\mu\text{m}$  a  $1000\mu\text{m}$  ( $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ) (MENDHAM et al., 2002). É costume caracterizar as bandas de absorção em unidades de números de ondas

(v) que são expressas em centímetros recíprocos ( $\text{cm}^{-1}$ ) podendo ser obtido através do inverso do comprimento de onda. A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas. Contudo, para absorver esta radiação, a molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional. Moléculas homo-nucleares como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou  $\text{Cl}_2$  não sofrem variações efetivas no momento de dipolo, consequentemente essas substâncias não absorvem na região do NIR. Os tipos de vibração são classificados em duas categorias descritas como estiramentos e deformações angulares (SKOOG et al., 2002). As vibrações de estiramento ou axiais podem ser assimétricas ou simétricas conforme Figura 3.2.

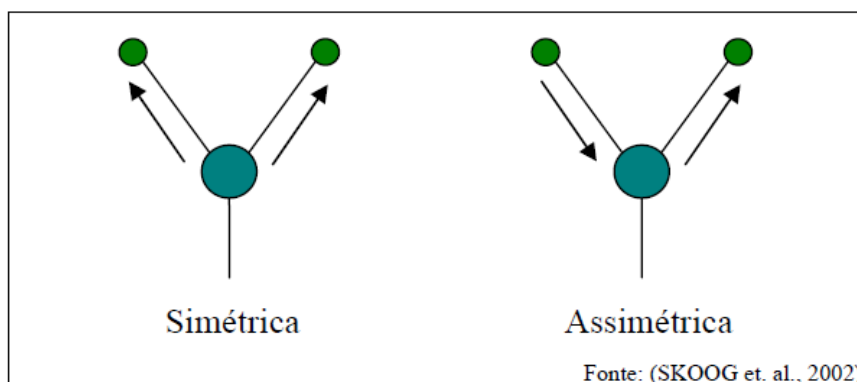


Figura 3.2. Vibrações de estiramento (SKOOG et al., 2002).

Já nas vibrações de deformação angular são quatro as possibilidades, descritas como tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torções (*twisting*) (SKOOG et al., 2002), demonstradas na Figura 3.3.

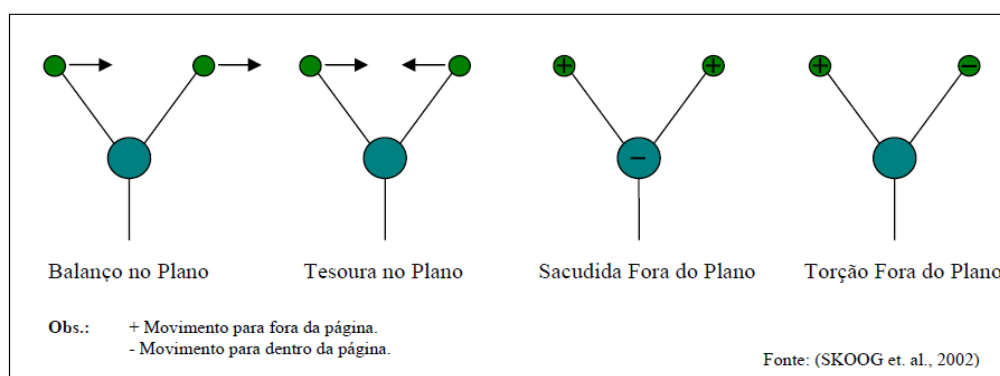


Figura 3.3. Vibrações de deformação angular (SKOOG et al., 2002).

Além dessas duas categorias, podem ocorrer interações ou acoplamentos entre elas se estas envolvem ligações de um mesmo átomo central. Estas interações aparecem em menor intensidade quando comparadas com os modos normais de vibração e são chamadas de “Sobretons” e “Bandas de Combinação”. Os “Sobretons” são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais ou fundamentais que ocorrem na região do infravermelho médio. Por exemplo, seja  $v$  o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os “sobretons” vão aparecer com valores aproximados de  $2v$ ,  $3v$ , e assim sucessivamente (LUZ, 2003).

Já as bandas de combinação são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, sejam  $v_a$  e  $v_b$  valores de frequência de modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação  $(v_a + v_b)$ ,  $(v_a - v_b)$ ,  $(v_a + 2v_b)$  (LUZ, 2003).

Lembrando que a frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional ao conteúdo energético, ressalta-se que, a despeito das bandas NIR ocorrerem em frequências aproximadamente duas ou três vezes superiores à frequência da absorção fundamental correspondente, sendo então mais energética, a probabilidade de ocorrência destas transições é menor que a das fundamentais. Como consequência, as bandas de absorção na região NIR têm menor intensidade. As aplicações da espectrofotometria NIR se utilizam mais comumente de dois princípios que são descritos como absorção e refletância. A absorção não é útil para identificar substâncias onde os limites de detecção são da ordem de 0,1%, mas em compensação tem excelentes resultados em análises quantitativas de compostos contendo hidrogênio ligado a carbono, nitrogênio e oxigênio (BORIN, 2003).

Quando a luz é absorvida por uma substância a energia radiante " $P_0$ " do feixe diminui, com correspondente aumento da energia da própria substância, sendo que o restante da luz que atravessa essa substância é definido por " $P$ " e a razão entre " $P$ " e " $P_0$ " é chamada de transmitância " $T$ ", a qual assume valores entre 0 e 1 (MENDHAM et al., 2002).

A absorvância de uma substância é definida por:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \quad (1)$$

E se nenhuma luz é absorvida então:

$$P = P_0 \quad (2)$$

A absorvância é uma propriedade diretamente proporcional à concentração da substância, que pode ser descrita pela lei de LAMBERT-BEER (equação 3):

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda BC \quad (3)$$

Onde:  $A_\lambda$  : absorvância em um determinado comprimento de onda

$\varepsilon_\lambda$  : absorvidade molar

b : caminho óptico.

c : concentração da amostra.

Contudo, esta lei é válida apenas para radiação monocromática onde a espécie absorvente não está participando de um equilíbrio que seja dependente da concentração (SKOOG et al., 2002). A absorvidade molar é característica de uma substância e indica a quantidade de luz que é absorvida num determinado comprimento de onda por um mol de substância (SKOOG et al., 2002). Já o princípio da refletância vem sendo aplicado na quantificação de sólidos pulverizados onde esta amostra sólida é finalmente moída e irradiada com uma ou mais bandas estreitas de radiação com comprimento de onda de 1µm a 2,5µm. Nesses sistemas, ocorre uma refletância difusa na qual a radiação penetra na camada superficial das partículas excitando-as e se espalhando em todas as direções. As maiores vantagens deste método são a rapidez e simplicidade na preparação da amostra, bem como a precisão dos resultados (SKOOG et al., 2002; HARRIS, 2005).

O minério a ser estudado no separador ótico ou *ore sorter* tem de chegar ao sistema de detecção em uma única camada, mas com as partículas separadas uma da outra, a fim de medir as propriedades óticas de cada uma individualmente. Isto é conseguido através de alimentação constante e controlado. O minério deve passar por um sistema de digitalização como uma única camada de rochas separadas. A luz refletida a partir de cada grão é detectada em dispositivos sensíveis à luz capaz de gerar os dados óticos para o sistema informatizado. O padrão de luz é dividido em uma série de elementos de imagem (*pixels*) e transmitido como sinais eletrônicos para um processador. A coleta de dados óticos por câmeras coloridas requer uma iluminação brilhante e consistente da área de digitalização (BULLER, 1997).

As lâmpadas fluorescentes são utilizadas para alcançar o necessário nível de iluminação. Estas lâmpadas são especialmente feitas para garantir a mesma luz em toda a extensão da área de digitalização. Elas são calibradas na classificação, e a saída pode ser variada para alcançar um desempenho ótimo de separação. As lâmpadas são instaladas como grupos de três, que são incluídos em tubos de policarbonato resistente para proteger contra a quebra. Duas lâmpadas ainda são usadas como pano de fundo para as referências do produto. Um filtro, geralmente azul, é colocado sobre as lâmpadas de referência para criar um fundo de cor diferente do mineral de interesse. O azul é usado porque ele é diferente da maioria das rochas permitindo a classificação com facilidade e a identificação de imagens de rochas. A cor do fundo do filtro pode ser alterada se necessário (BULLER, 1997).

Um processador eletrônico analisa os dados e toma uma decisão de permitir que a partícula continue sua trajetória, ou seja, desviada por jatos de ar. O processador é programado com dados coletados a partir de típicos minerais que ocorrem no corpo de minério a ser classificado. As configurações são escolhidas para a luz e sinais que identificam a reflexão de diferentes tipos e características de partículas de interesse. Durante a operação de classificação o processador compara as medidas de todas as partículas contra estes pontos definidos ou padrões pré-estabelecidos, e toma a decisão sobre a operação dos jatos de ar. O processador é programado após a coleta de imagens conhecidas de minerais e rochas. O usuário seleciona e armazena na memória os *pixels*



destas imagens que representam as cores características de cada tipo de rocha. Estes dados podem ser considerados como uma nuvem de pontos em uma matriz 3-D com as intensidades de vermelho, verde e azul como os eixos. Os dados coletados de cada rocha durante a operação de classificação são então comparados com as matrizes representativas como base para a classificação de cor de decisão. Se há *pixels* em uma rocha que se enquadra dentro de uma matriz de cores que foi selecionada para a ejeção, uma válvula de ar é ativada para ejetar a rocha. O software do programa pode ser usado para manipular os dados para aumentar ou diminuir a “nuvem” de dados, a fim de aumentar ou diminuir a sensibilidade ao classificador. O processador determina o tamanho da partícula mineral e sua posição relativa, a fim de ativar o sistema de ejeção no tempo e lugar certos (BULLER, 1997).

O sistema de separação é composto de uma variedade de válvulas de alta velocidade que promovem o fluxo de partículas. Um “software dedicado” analisa os dados captados pela câmara e envia sinais a uma bateria de bicos injetores de ar comprimido de alta pressão (8 a 12 bar) que são acionados individualmente ou em conjunto (dependendo do tamanho de rocha a ser rejeitada) criando um jato de ar que direciona o material a ser separado do fluxo para um *chute* que alimenta um transportador de correia de material estéril.

O software do separador ótico oferece a possibilidade de uma pré-seleção de vários tipos de programas de acordo com espectro do material a ser separado como, por exemplo, distintos minérios originados em diferentes frentes de lavra. A criação desses programas é feita em campo, testando-se os materiais existentes. Existe também a possibilidade de serem criados novos programas ao longo do tempo de operação da máquina. O software, além de calcular o número de bicos ejetores a serem ativados, também calcula o momento exato em que o jato deve ocorrer, para que o mesmo atinja a partícula de minério a ser rejeitada no instante preciso em que ela passar na região dos bicos ejetores.

Para um bom funcionamento da separação ótica, o material deve estar bem lavado, de maneira que seja possível para a câmara reconhecer as diversas cores e tonalidades do

minério.

Normalmente, a aplicação de separação de minerais por cor ou *ore sorter* é recomendada para as frações maiores que 3 mm, sendo as faixas granulométricas restritas a uma relação igual a 3 entre o tamanho superior e o inferior. Além disso, as frações mais finas são mais susceptíveis de grudarem no equipamento de transporte devido à necessidade de serem umedecidas para limpar a superfície dos grãos.

Ainda, tem-se como regra que a capacidade do equipamento é diretamente proporcional ao tamanho dos grãos, isto é, quando maiores forem os mesmos, maior será a capacidade da máquina, estando o tamanho máximo limitado atualmente a 250 mm.

### 3.5. Pré-concentração por meio denso

A separação por meio denso se baseia na diferença de densidade existente entre os minerais presentes, utilizando-se um meio fluido com densidade intermediária à dos minerais considerados.

“A separação em meio denso é um processo gravítico aplicado na concentração de minerais, onde o meio denso pode ser constituído de líquidos orgânicos, soluções de sais inorgânicos ou, ainda, de uma suspensão estável de densidade pré-determinada” (*Heavy-Media*, 1943; apud CAMPOS et al., 2004).

Sua aplicação mais comum é no processamento de carvão e na pré-concentração de minérios, apesar de ser também usada para obtenção de concentrados finais (WILLS, 1988).

Comparada com outros métodos de separação gravítica, a separação em meio denso (HMS – *heavy media separation*) é um método que passou a ser usado intensamente a partir de 1940. A HMS é muito utilizada na separação de carvão mineral e minérios de ferro, chumbo-zinco, cromo, manganês, estanho, tungstênio, fluorita, magnesita, silvita, diamante, granada etc. Pode ser empregada onde existir uma razoável diferença de densidade entre minerais, sendo que as separações industriais são feitas usando

densidades de meio entre 1,3 e 3,8. Os tamanhos máximos dos materiais separados são da ordem de 152,4-203,2 mm. Partículas de tamanho 1,59 mm (10 mesh) podem ser tratadas em banhos estáticos, embora, para se conseguir uma maior eficiência, normalmente usa-se alimentação acima de 12,7 mm. Para partículas menores que 12,7 mm normalmente usa-se ciclone de meio denso (CAMPOS et al, 2004).

É considerada uma técnica ideal para o reprocessamento de pilhas de minério marginal grosseiro. É usada principalmente no processamento de carvão e na pré-concentração de minérios.

A figura 3.4 apresenta um fluxograma típico de uma separação em meio denso, no caso usando um meio ferroso (ferro-silício ou magnetita). Em essência consiste em: preparação da alimentação através de peneiramento a úmido para remover finos indesejáveis, separação em meio denso e remoção e recuperação do meio denso dos produtos (CAMPOS et al., 2004).

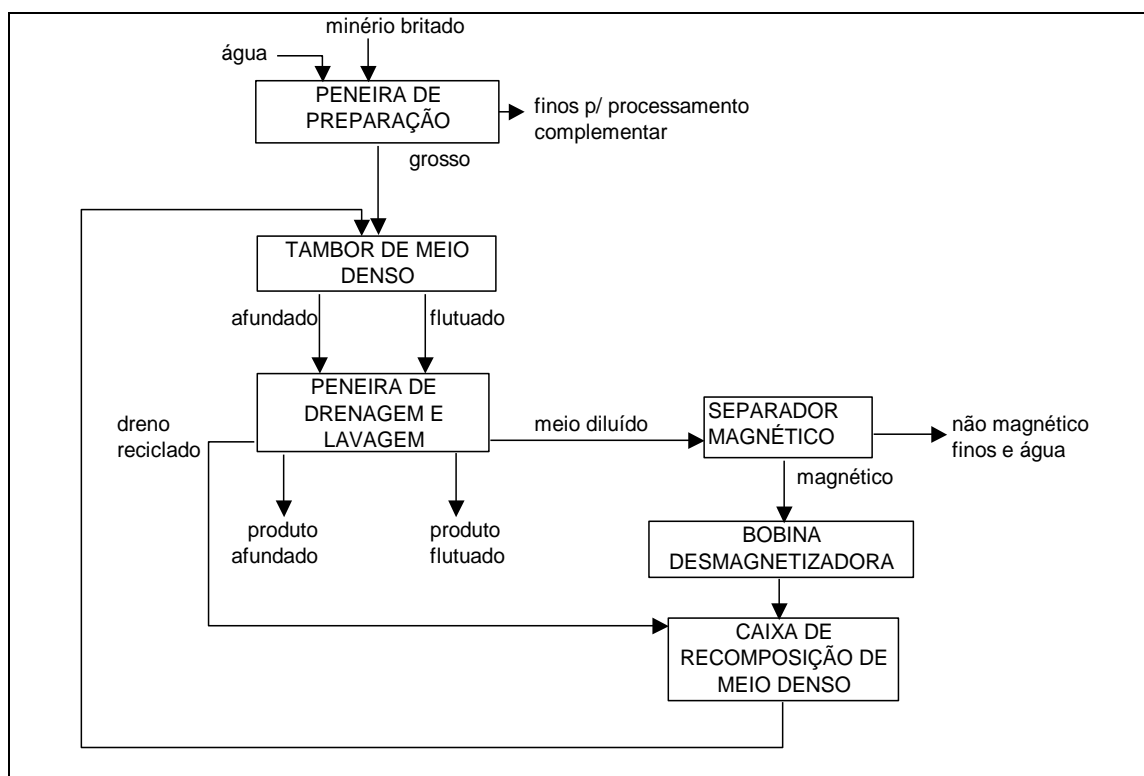


Figura 3.4. Fluxograma de separação de meio denso (CAMPOS et al., 2004).

Já se usaram muitos sólidos como meio denso: quartzo, barita, gesso, pirita, magnetita, galena, ferro-silício e chumbo. É necessário que a densidade do sólido seja bem superior à densidade de separação na HMS e que as partículas sejam finas. Os meios mais comuns são quartzo, magnetita e ferro-silício. A magnetita é mais usada na separação de carvão, sendo que em minérios é mais comum usar ferro-silício.

A etapa de preparação da alimentação normalmente consiste em classificação/lavagem em uma peneira vibratória horizontal com dois *decks*. A peneira deve remover os finos de maneira efetiva para que os mesmos não entrem no equipamento de separação em meio denso. Deve também retirar o excesso de umidade para que a água superficial não altere a densidade do meio.

Os equipamentos de separação são classificados como do tipo tanque ou do tipo tambor (existe uma grande variedade de tamanhos e formatos). Os tanques podem ser do tipo raso ou profundo. Os tanques mais profundos têm formas cônicas ou piramidais, com descarga pelo fundo. O minério é alimentado no centro, o flutuado é descarregado com a maior parte do meio denso na periferia do tanque, enquanto o afundado é removido do fundo cônico através de uma válvula intermitente ou por outros mecanismos, tais como transportador inclinado de arraste e elevador a ar (CAMPOS et al., 2004).

Um separador do tipo tambor é ilustrado esquematicamente na figura 3.5. Esses separadores podem ser usados no processamento de minérios metálicos e não metálicos, para tamanhos de alimentação entre 5 mm e 300 mm (CAMPOS et al., 2004).

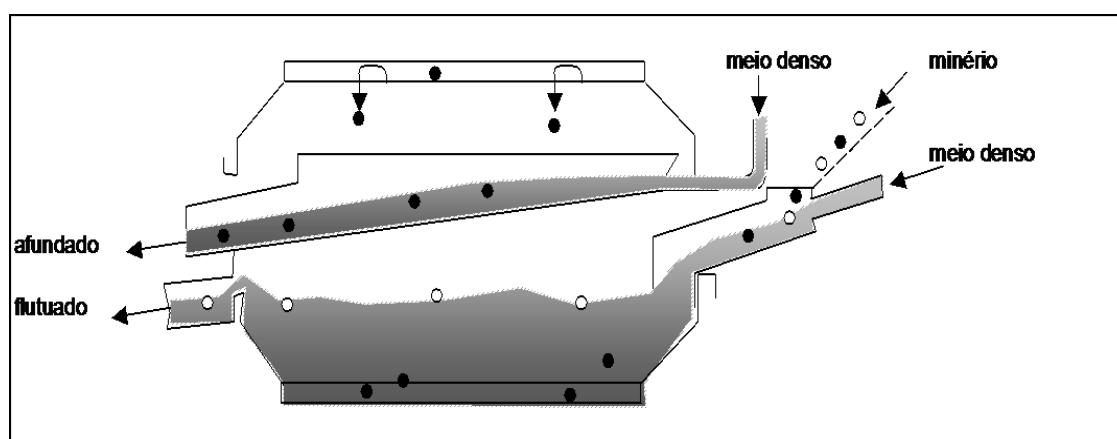


Figura 3.5. Separador de meio denso tipo tambor (WILLS, 1988).

A figura 3.6 ilustra separadores de cone Wemco com descarga de air lift, com bombas de ar externo e comprimido. A capacidade chega a 500 t/h e o tamanho máximo da alimentação é de 6 cm (CAMPOS et al., 2004).

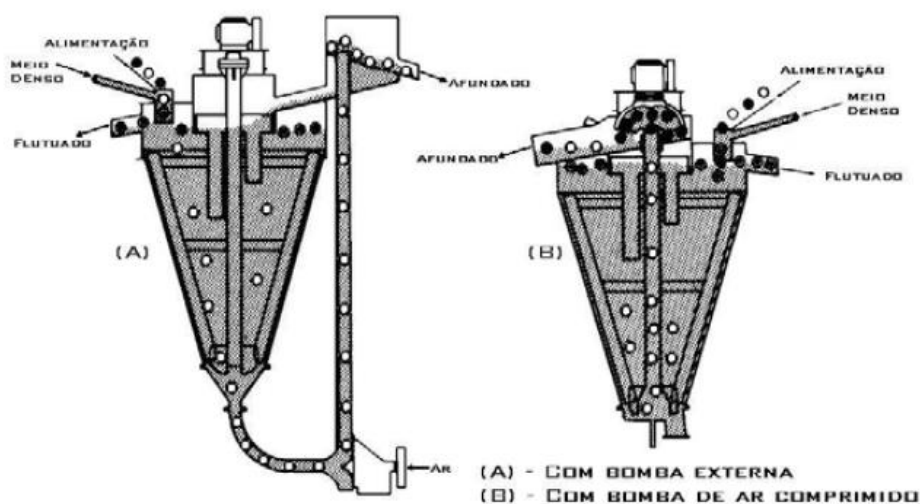


Figura 3.6. Separador de meio denso tipo cone (WILLS, 1988).

Para partículas mais finas (tamanho mínimo 0,5 mm) é indicado o uso de ciclones de meio denso, pelo fato da separação ser auxiliada pela ação da força centrífuga. Um ciclone de meio denso típico é ilustrado na figura 3.7.

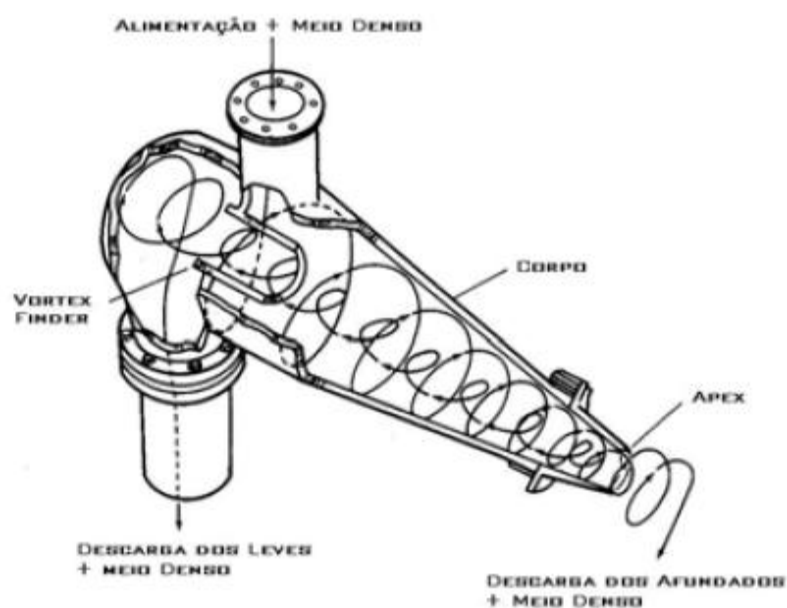


Figura 3.7. Separador de meio denso tipo ciclone (WILLS, 1988).

A figura 3.8 ilustra separadores tipo *Teska*, equipamento desenvolvido pela Humboldt-Wedag para beneficiamento de carvão grosso, que tem como características principais a taxa alimentação até 500 t/h, granulometria de alimentação entre 150 mm a 1.500 mm e suspensão de magnetita na faixa 98% inferior a 0,2 mm. São utilizados na pré-lavagem ou corte final (WILLS, 1988).

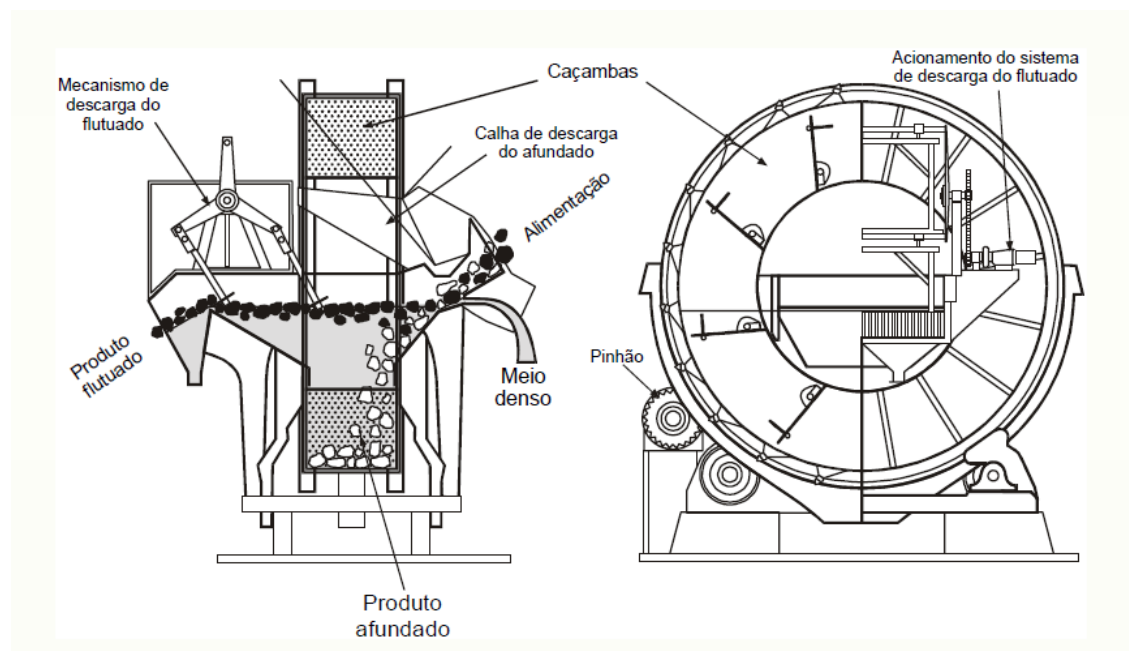


Figura 3.8. Separador de meio denso tipo *Teska* (WILLS, 1988).

A figura 3.9 ilustra separadores tipo *Dynawhirlpool Processor* (DWP), equipamento desenvolvido para beneficiamento de minérios, que tem como características principais a taxa alimentação entre 50 e 100 t/h. Operam com ângulo de 15 a 25 graus e pressão de alimentação: 70 – 100 KPa (WILLS, 1988).

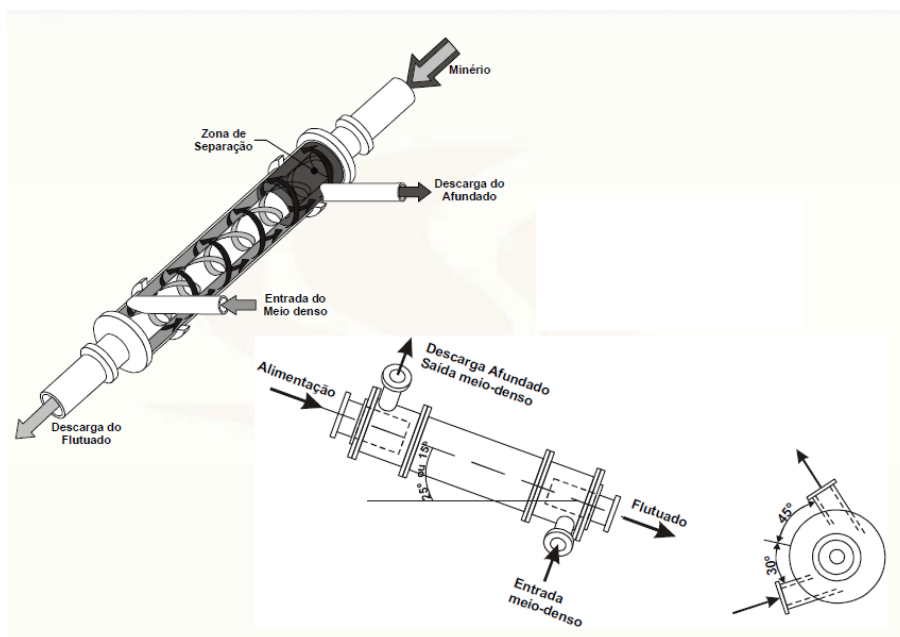


Figura 3.9. Separador de meio denso tipo *Dynawhirlpool* (WILLS, 1988).

A figura 3.10 ilustra separadores tipo *Triflo*, equipamento desenvolvido para beneficiamento de minérios, que tem como características principais a taxa alimentação entre 10 e 100 t/h e granulometria de tamanhos 150 a 500 mm (WILLS, 1988).

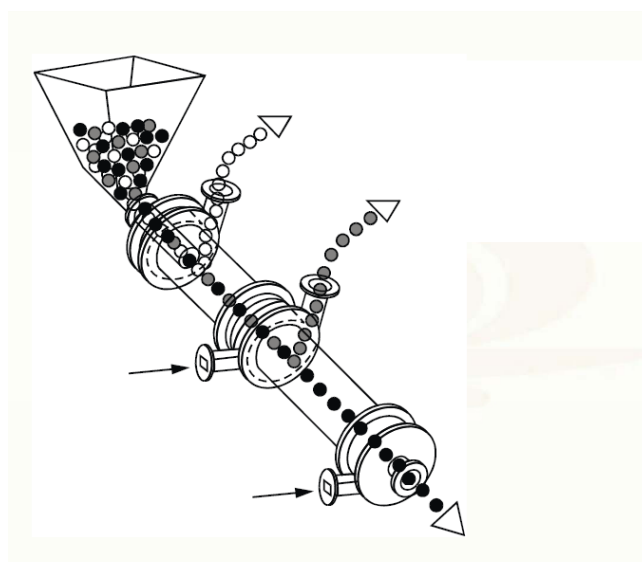


Figura 3.10. Separador de meio denso tipo *Triflo* (WILLS, 1988).

O desempenho das operações de separação em meio denso pode ser avaliado por curva de partição em função da densidade, designada como curva de Tromp, ilustrada na figura 3.11, desenvolvida para o beneficiamento de carvão (CAMPOS et al., 2004). A área hachurada corresponde ao afastamento da idealidade.

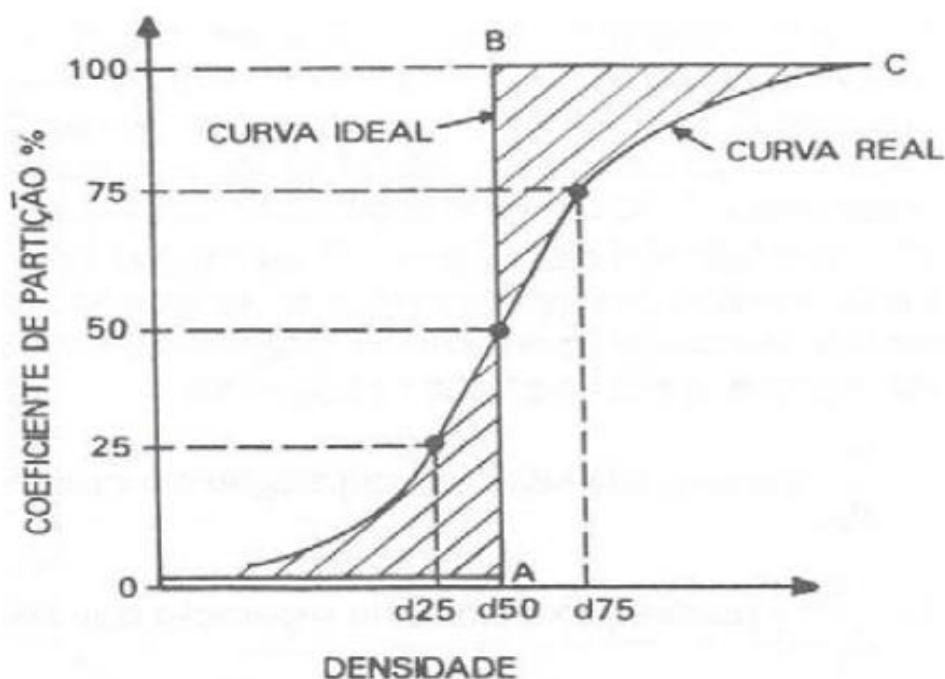


Figura 3.11. Curva de Tromp (CAMPOS et al., 2004).

A curva OABC da Figura 3.11 representa a curva ideal, onde todas as partículas de densidades menores que a densidade de corte iriam para o flutuado, enquanto as partículas de densidades maiores iriam para o afundado. Entretanto, na prática isto não acontece, pois partículas de densidades próximas à densidade de corte podem dirigir-se à fração flutuada ou à afundada. Para estes casos, tem-se a curva real, também mostrada na Figura 3.11, construída com base em probabilidades associadas às diferentes classes de partículas de se dirigirem ao afundado. A área hachurada entre a curva ideal e curva real corresponde à quantidade de material deslocado, também conhecido como "*misplaced material*". A densidade d50, referente ao coeficiente de partição de 50%, é chamada de densidade efetiva de separação ou simplesmente de densidade de partição (dp). O segmento, na curva real, correspondente aos coeficientes de partição de 25% e 75% é, na grande maioria dos casos, um segmento de reta; quando não o é, se aproxima bastante deste, podendo ser considerado, na prática, como tal. A inclinação desse



segmento em relação à vertical já dá uma idéia da eficiência de separação, ou seja, quanto mais próximo ele estiver da vertical, mais eficiente será a separação. Esta eficiência de separação pode ser medida pelo chamado "erro provável de separação" ou "*ecart probable*" ( $E_p$ ), que é definido pela metade da diferença entre as densidades correspondentes aos coeficientes de partição de 75% e 25%, ou seja:

$$E_p = \frac{d_{75} - d_{25}}{2}$$

Para uma separação ideal  $E_p = 0$ . Portanto, quanto menor  $E_p$ , mais a curva se aproxima da vertical, e mais eficiente será o processo de separação. Na prática,  $E_p$  usualmente situa-se na faixa de 0,01 - 0,08 (CAMPOS et al., 2004).

Outro índice que pode ser usado para medir a eficiência de separação de um equipamento é a chamada imperfeição ( $I$ ). ( $E_p$ ) é mais usado para caracterizar os equipamentos de separação em meio denso, enquanto que ( $I$ ) é mais usado para caracterização dos equipamentos de separação cujo meio é a água ou o ar (caso dos jigues, mesas, espirais, ciclones pneumáticos etc.) As relações entre  $I$  e  $E_p$  são as seguintes:

$$I = \frac{E_p}{d_p} \text{ (para equipamentos de separação em meio denso)}$$

$$I = \frac{E_p}{d_p - 1} \text{ (para equipamentos de separação cujo meio é a água)}$$

De acordo com alguns autores, os valores de ( $I$ ) variam de 0,07 para ciclones de meio denso a 0,175 para jigues (CAMPOS et al., 2004).

A capacidade dos equipamentos é muito variável, dependendo do tamanho e forma da partícula, densidade do minério e dos produtos, bem como da densidade de separação e da diferença de densidade entre flutuado e afundado e da quantidade de material com

densidade próxima da densidade do meio. Tanques cônicos de até 6 m de diâmetro conseguem atingir capacidades de até 500 t/h. Já tambores têm capacidades desde 6-11 t/h em pequenos tambores de 1,2 m de diâmetro até 117-270 t/h em tambores grandes de 3,6m de diâmetro, dependendo do número de levantadores usados, densidade dos sólidos e tamanhos máximos de alimentação (foram consideradas densidade de 2,7, e tamanhos de 8,9 cm e 25,4 cm, respectivamente).

O meio denso, no caso da aplicação em Vazante, consiste em uma polpa de ferro silício ultrafino, com densidade em torno de 2,8.

A pré-concentração, por eliminar rejeito grosso, folga ou amplia a capacidade das etapas subsequentes de rebitagem, moagem e concentração por flotação (etapas *rougher* e *scavenger*).

### 3.6. Redução do teor de carbonatos por flotação

A presença de carbonatos, em especial a dolomita, é um problema não apenas na flotação de minérios de zinco, tendo sido objeto de diversos estudos ligados ao processamento de minérios fosfáticos. Referências à redução de carbonatos em concentrados de willemita são inexistentes na literatura internacional, o que não é de se estranhar, já que depósitos de minerais oxidados de zinco são encontrados hoje, além do Brasil, apenas na Namíbia, Irã e Austrália, não sendo processados neste último país (MARTINS et al., 2007).

Tanto em termos de prática industrial quando de investigações laboratoriais envolvendo minérios fosfáticos, os relatos de depressão de carbonatos superam significativamente aqueles de flotação reversa de carbonatos. Na falta de informações específicas sobre minérios de zinco, a depressão e a flotação de carbonatos presentes em minérios fosfáticos servirão de base para esta investigação. Segundo PRASAD et al. (2000), 75% a 80% das reservas mundiais de fosfatos de baixo teor estão associadas com ganga carbonática.

HENCHIRI (1993) desenvolveu processo de flotação de carbonatos precedendo a flotação de fosfatos com mono e di-ésteres fosfóricos contendo óxido de propileno. Ácido sulfúrico, fluorsilicato de sódio e amido foram usados na depressão de fosfatos. O aquecimento da polpa a 40°C aumentou a seletividade do processo.

PRASAD et al. (2000) empregaram um esquema de flotação aniônica reversa em dois estágios, usando oleato de sódio como coletor de carbonatos e ácido ortofosfórico como depressor de apatita. O mesmo coletor foi usado por ABRAMOV et al. (1993), a flotação sendo efetuada em pH = 6,3 modulado com ácido fosfórico com ação de depressores.

LIMA (1993) estudou comparativamente a flotação aniônica direta com a flotação dupla, com segundo estágio reverso, do fosfato de Cajati. A flotação dupla apresentou como vantagem a produção de dois concentrados, um rico em fosfatos, destinado à indústria de fertilizantes, outro rico em carbonatos, direcionado para a fabricação de cimento.

Estudos realizados por ZHENG e SMITH (1997) revelaram que carboximetilcelulose, ácido cítrico e naftil-antil sulfonatos são efetivos na depressão de dolomita, sem deprimir significativamente a apatita. A ação depressora seletiva da carboximetilcelulose sobre a dolomita foi corroborada por OLIVEIRA (2007). A presença da dolomita é indesejável na fabricação de fertilizantes, pois um alto teor de MgO e CaO aumenta o consumo de ácido sulfúrico. Normalmente os teores de MgO no concentrado de zinco silicatado produzido no concentrador de Vazante estão acima de 3,6%, valor considerado alto para os padrões de operação na hidrometalurgia de Três Marias.

A separação entre fosfato (no caso francolita) e dolomita é possível empregando-se um coletor anfotérico na flotação de dolomita (SHAO et al., 1998). Os autores afirmaram que a perda de seletividade devida à interação entre um mineral e os íons presentes no sobrenadante do outro, causando alterações significativas nas propriedades interfaciais

(PARKS, 1975), não se manifesta quando se usa o citado coletor anfotérico. Infelizmente nenhum dado relativo ao coletor é apresentado no artigo.

Abordagem inovadora para a separação entre carbonatos e fosfatos foi adotada por ELMIDANY et al. (2005). A solubilidade de carbonatos em soluções levemente ácidas gera microbolhas de CO<sub>2</sub> na interface mineral fase aquosa, formando um agregado dolomita bolha de grande estabilidade que levita na cuba. Esta situação se assemelha àquela que ocorre na planta de Três Marias, onde as microbolhas geradas no autoclave, em contato com as partículas finas de willemita hidrofobizadas pelo coletor, formam espuma persistente e bem drenada que se acumula no topo do espessador.

SIS e CHANDER (2003) discorreram sobre diferentes tipos de coletores, depressores e outros reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos. Os coletores mais amplamente utilizados são os ácidos graxos, dentre os quais se destaca o ácido oleico (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH) saponificado (oleato de sódio). Além desses, outros coletores aniônicos são também utilizados tais como dodecilsulfato de sódio, sulfossuccinatos, sulfossuccinamatos (anfotérico), sulfonatos e fosfatos etoxilados. Em relação aos depressores, os autores acima citados fazem referência a ácido fosfórico, tripolifosfato de sódio, ácido difosfônico, ácido sulfúrico, carbonato/bicarbonato de sódio, ácido fluossilícico e amido como depressores da apatita. Como depressores dos carbonatos, são citados na literatura silicato de sódio, goma arábica, amido e ácido cítrico. O silicato de sódio também é utilizado na depressão de minerais silicatados (LOUSADA, 2005).

GUIMARÃES et al. (2005), em uma análise dos reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos, relataram que no Brasil as usinas de beneficiamento utilizavam, no início de suas operações, *tall oil* importado como coletor. Entretanto, em decorrência da necessidade de se buscar alternativas que substituíssem o *tall oil* importado, diversos coletores foram pesquisados. Os autores fazem referência ao óleo de arroz, ao óleo de soja hidrogenado e a uma mistura de óleo de arroz com sulfossuccinato ou sulfossuccinamato, todos utilizados como coletores. A antiga Fosfertil, hoje Valefert, (unidades de Tapira e Catalão) utiliza óleo de soja hidrogenado como coletor. A antiga

Bunge, hoje Valefert, utiliza sarcosinato como coletor na flotação de fosfato da mina de Cajati. Entre os anos de 1990 e 1995, a Fosfertil utilizou uma mistura de óleos vegetais rica em ácido oleico composta por óleo de soja e óleo extraído de sementes de uva (sojuva), mais tarde substituída pelo óleo de soja hidrogenado. O amido de milho tem sido amplamente utilizado como depressor de ganga na flotação de minérios fosfáticos no Brasil.

Define-se óleo vegetal como substância de origem vegetal, insolúvel em água e formada, essencialmente, por produtos da condensação entre glicerol (propanotriol) e ácidos graxos, chamados triglicerídeos ou triacilgliceróis, além de outros constituintes como fosfatídios, alcoóis, ácidos graxos livres etc., em pequenas quantidades (CAIRES, 1992; MORETTO e FETT, 1998).

Os óleos (líquidos) e as gorduras (sólidas), em temperatura ambiente, se diferenciam na presença de maior ou menor quantidade de insaturações (duplas ligações) nas cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos que os constituem, uma vez que estes representam 95 % do peso molecular dos seus triglicerídeos correspondentes. Os óleos apresentam maior número de ácidos graxos insaturados que as gorduras (MORETTO e FETT, 1998).

Os componentes dos óleos vegetais podem ser reunidos em duas categorias: os glicerídeos, essencialmente constituídos de ácidos graxos, e os não-glicerídeos. A seguir, são apresentados os ácidos graxos saturados e insaturados (OLIVEIRA, 2005).

Os óleos vegetais, na indústria mineral, são utilizados como matérias-primas para coletores de minerais não sulfetos, principalmente de oxi-minerais. Esses óleos são constituídos, essencialmente, por triglicerídeos (triacilgliceróis) ou ésteres de ácidos graxos. Os triglicerídeos são formados por uma molécula de glicerol esterificada a três ácidos graxos e são classificados como simples quando os ácidos graxos são iguais e como mistos quando formados por três ácidos graxos diferentes (OLIVEIRA, 2005).

Por sua vez, a hidrogenação é um procedimento que consiste na adição de hidrogênio às cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos insaturados, tipicamente em autoclaves a 200

°C e na presença de catalisador que pode ser níquel finamente dividido, por exemplo. Como os sítios de reação são as duplas ligações existentes na porção hidrocarbônica da molécula do ácido graxo, os átomos de hidrogênio são incorporados, ocorrendo saturação da cadeia, com eliminação das duplas ligações envolvidas (SOLOMONS, 1996).

### 3.6.1. Ácidos graxos

A aplicação industrial de grupos de coletores definidos como aniônicos é limitada em termos de beneficiamento mineral no mundo, principalmente devido à escassez de pesquisas em níveis acadêmicos. Recentemente, foi desenvolvido um grande número de combinações químicas para melhor utilização desses reagentes em processos de concentração por flotação de minérios fosfáticos. A maior parte do trabalho de pesquisa básica sobre coletores aniônicos foi dedicado a reagentes como oletato de sódio e ácidos oleicos, e em menor quantidade a succinatos (BULATOVIC, 2007). Os ácidos oleicos são os coletores mais usados na prática mineral industrial, não por serem mais efetivos que outros coletores, mas por terem sido objeto da maioria das investigações publicadas.

Carboxilatos são coletores amplamente utilizados na prática industrial, apesar de sua baixa seletividade para minérios contendo dolomita. A seletividade depende em grande parte do método de preparação de polpa, do pH de flotação e do uso de reagentes químicos depressores. Substâncias químicas típicas deste grupo são ácido oleico, oleato de sódio, ácidos graxos sintéticos e alguns tipos de óleos derivados de petróleo (BULATOVIC, 2007).

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ) ligado a uma longa cadeia alquílica, saturada ou insaturada. Nas células vivas dos animais e vegetais os ácidos graxos são produzidos a partir da combinação de acetilcoenzima A. A estrutura dessas moléculas contém números pares de átomos de carbono, mas existem também ácidos graxos ímpares, apesar de serem mais raros (SOLOMONS, 1996; LEHNINGER, 1976).

Os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados. Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão unidos por ligações simples, ao passo que nos insaturados apresentam-se também ligados entre si por ligações duplas e/ou raramente ligações triplas. Baseando-se no número de duplas ligações presentes na cadeia hidrocarbônica, os ácidos graxos são denominados mono (uma dupla), di(duas duplas), tri-insaturados (três duplas) (MORETTO e FETT, 1998). Como exemplos de ácido graxos saturados pode-se citar ácido esteárico, ácido palmítico, e o exemplo de ácido graxo insaturado universal é o ácido oleico.

Os ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais são, com raras exceções, monocarboxílicos e com número par de átomos de carbono, incluindo o carbono do grupo carboxila. Os ácidos graxos livres representam fração muito pequena da quantidade total dos óleos. A maior parte apresenta-se esterificada ao glicerol, ou seja, ligada ao glicerol através de ligações éster, constituindo a fração saponificável dos óleos (SOLOMONS, 1996; LEHNINGER, 1976).

Os ácidos graxos denominados incomuns caracterizam-se por possuírem número ímpar de átomos de carbono e cadeia ramificada e por sustentarem grupos funcionais tais como  $-OH$  e  $-CO-$  (MORETTO e FETT, 1989).

Na composição dos principais óleos vegetais, com algumas exceções, predominam: os ácidos graxos com 16 ou 18 átomos de carbono na cadeia e os ácidos graxos insaturados sobre os saturados. Entre os saturados, os mais comuns são o palmítico (16 carbonos) e o esteárico (18 carbonos); entre os insaturados destacam-se ácido oleico (18 carbonos e uma dupla ligação) e linoleico (18 carbonos e duas duplas ligações). Uma das exceções é o óleo de babaçu, que é composto, em sua maioria, por ácidos graxos saturados: cerca de 44 % de ácido láurico (12 carbonos) e 17 % de mirístico (14 carbonos) (CAIRES, 1992).

#### 3.6.1.1. Ácidos graxos saturados

Os ácidos graxos saturados não possuem ligações duplas em suas cadeias carbônicas e

cada ligação simples do “esqueleto” possui completa liberdade de rotação, proporcionando grande flexibilidade à molécula (LEHNINGER, 1976). São normalmente encontrados na forma sólida (gordura) e em produtos de origem animal como leite integral, manteiga, creme de leite, chantilly, queijos gordurosos (provolone, parmesão, mussarela), banha, bacon, sebo, toucinho, gordura das carnes, pele das aves e dos peixes. A exceção é feita para a gordura do coco, que é rica em ácidos graxos saturados, apesar de ser um alimento de origem vegetal.

A tabela III.3 mostra alguns ácidos graxos saturados.

Tabela III.3. Ácidos graxos saturados

Átomos de carbono	Nome sistemático	Nome comum	Fórmula molecular	Peso molecular	Ponto de fusão (°C)
4	Butanóico	Butírico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,10	-5,3
6	Hexanóico	Capróico	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,15	-3,2
8	Octanóico	Caprílico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144,21	16,5
10	Decanóico	Cáprico	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172,26	31,6
12	Dodecanóico	Láurico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200,31	44,8
14	Tetradecanóico	Mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228,36	54,4
16	Hexadecanóico	Palmitico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256,42	62,9
18	Octadecanóico	Esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284,47	70,1
20	Eicosanóico	Araquídico	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312,52	75,4
22	Docosanóico	Beênico	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340,57	80,0
24	Tetracosanóico	Lignocérico	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	368,62	84,2

Fontes: *Caires, (1992); Moretto e Fett, (1998)*

### 3.6.1.2. Ácidos graxos insaturados

São normalmente encontrados na forma líquida (óleo) e em produtos de origem vegetal, exceto para os óleos de peixe, que também são ricos em ácidos graxos insaturados, apesar de serem produtos de origem animal. Contêm uma ou mais ligações duplas na cadeia. Quando os hidrogênios se encontram no mesmo lado do plano, são chamados de *cis*, se estão em lados opostos, de *trans*. Os ácidos graxos *trans* estão presentes em



produtos industrializados, como na margarina e na gordura vegetal hidrogenada. Em excesso, os ácidos graxos *trans* são tão ou mais prejudiciais que os ácidos graxos saturados, no que diz respeito à elevação dos níveis de colesterol sanguíneos.

Quando o ácido graxo possui uma única dupla ligação, é conhecido como monoinsaturado, se contém duas ou mais ligações duplas, é denominado poliinsaturado. Os monoinsaturados estão presentes em maior quantidade no azeite de oliva e nos óleos de canola e de amendoim. Já os poliinsaturados são encontrados em óleos vegetais (girassol, milho, soja, algodão), óleos de peixe e em oleaginosas (castanha, amêndoa).

A dupla ligação nos ácidos graxos mono-insaturados geralmente ocorre entre os carbonos 9 e 10. Já nos que possuem duas ou mais duplas ligações, a primeira dupla também normalmente ocorre entre os carbonos 9 e 10 e as demais insaturações ficam localizadas entre esta e a extremidade não-carboxilada da cadeia hidrocarbônica (MORETTO e FETT, 1989).

A tabela III.4 mostra alguns ácidos graxos insaturados.

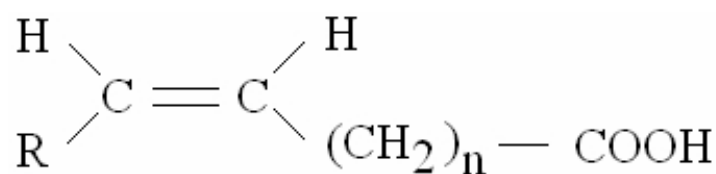
Tabela III.4. Ácidos graxos insaturados

Átomos de carbono	Nome sistemático	Nome comum	Fórmula molecular	Peso molecular	Ponto de fusão (°C)
10	9-Decenóico	Caproléico	$C_{10}H_{18}O_2$	170	-
12	9-Dodecenóico	Lauroléico	$C_{12}H_{22}O_2$	198	-
14	9-Tetradecenóico	Miristoléico	$C_{14}H_{26}O_2$	226	-
16	9-Hexadecenóico	Palmitoléico	$C_{16}H_{30}O_2$	254	32
18	9-Octadecenóico	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	282	14
18	Trans-9-Octadecenóico	Elaídico	$C_{18}H_{34}O_2$	282	46,5
18	9,12-Octadecadienóico	Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	280	-5
18	9,12,15-Octadecatrienóico	Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	278	-10
20	5,8,11,14-Eicosatetraenóico	Araquidônico	$C_{20}H_{32}O_2$	304	75

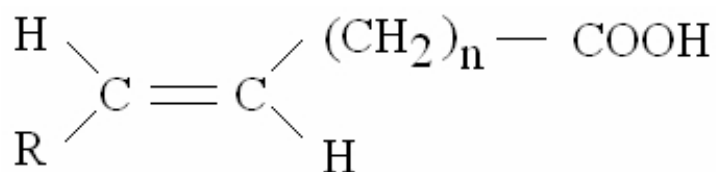
Fontes: *Solomons (1996); Caires, (1992)*

Ácidos graxos insaturados são geralmente líquidos à temperatura ambiente. A dupla ligação, quando ocorre em um ácido graxo natural, é sempre do tipo *cis*. Os óleos de origem vegetal são ricos em ácidos graxos insaturados. Quando existem mais de uma dupla ligação, estas são sempre separadas por pelo menos 3 carbonos, nunca são adjacentes nem conjugadas.

A presença das duplas ligações forma deflexões na cadeia hidrocarbônica do ácido graxo. Quando os segmentos formados pelas duplas ligações situam-se do mesmo lado da molécula, caracteriza-se a configuração *cis* e se estiverem de lados opostos, a configuração *trans* (figura 3.12). Na maioria dos ácidos graxos poliinsaturados, a configuração das ligações duplas é *cis* (SOLOMONS, 1996; STRYER, 1996).



Configuração *cis*



Configuração *trans*

Figura 3.12. Representação esquemática – isomeria *cis* e *trans* (SOLOMONS, 1996; STRYER, 1996).

### 3.6.2. Reação de saponificação

Saponificação é basicamente a interação (ou reação química) que ocorre entre um ácido graxo existente em óleos ou gorduras com uma base forte com aquecimento. O sabão é um sal de ácido carboxílico e, por possuir uma longa cadeia carbônica em sua estrutura molecular, ele é capaz de se solubilizar tanto em meios polares quanto em meios apolares. Além disso, o sabão é um tensoativo, ou seja, reduz a tensão superficial da água fazendo com que ela "molhe melhor" as superfícies. A reação básica de saponificação pode ser representada por (WOOLLATT, 1985):

Éster de ácido graxo + Base forte  $\rightarrow$  Álcool + Sal de ácido graxo (sabão)

A figura 3.13 mostra a reação que ocorre com a soda cáustica, sendo um processo muito usado industrialmente e em nível doméstico. Os radicais R1, R2 e R3 representam cadeias.

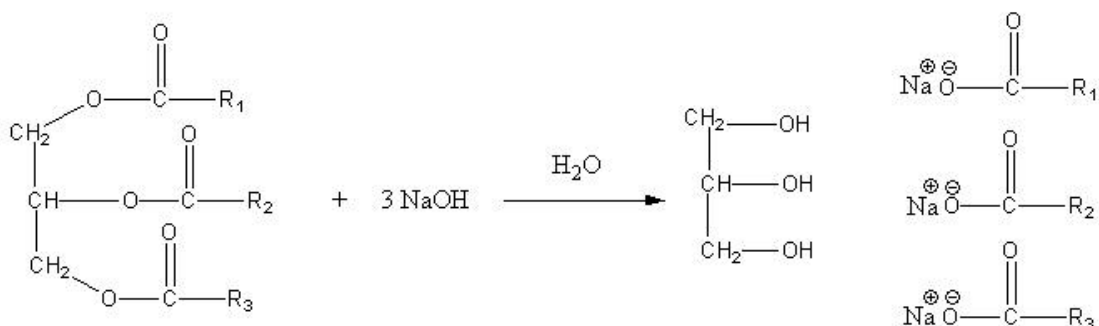


Figura 3.13. Reação química entre um ácido graxo e uma base forte (NaOH)

(OLIVEIRA, 2005).

Pode-se utilizar na saponificação dos óleos vegetais (para saponificar os ácidos graxos esterificados ao glicerol e neutralizar os ácidos graxos livres) hidróxido de sódio (normalmente o mais empregado), hidróxido de potássio, uma mistura dos hidróxidos de sódio e de potássio, ou ainda carbonatos de sódio e de potássio, amônia e bases orgânicas nitrogenadas, como as etanolaminas, por exemplo. Bases dos metais cálcio e magnésio formam sais de ácidos graxos consideravelmente insolúveis em água (WOOLLATT, 1985).

A saponificação ou hidrólise alcalina é a hidrólise dos óleos catalisada por base, geralmente sob aquecimento moderado (60 °C) e em meio aquoso. Os produtos dessa reação são moléculas de glicerol, além de ácidos graxos na forma de sabões (sais alcalinos). Essa mistura de sais de ácidos graxos constitui o coletor aniônico mais empregado na concentração, por flotação, de oxi-minerais. A composição das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos que formam os triglicerídeos interfere nas propriedades coletoras dos seus sabões. Sendo assim, o conhecimento da composição química dos óleos utilizados como matérias-primas para coletores é de grande importância (OLIVEIRA, 2005).

A figura 3.14 ilustra, de maneira bastante genérica, a formação de sabão em função do tempo de reação. No começo, a reação é lenta pela presença de pequena quantidade de sabão formado em solução. Com o aumento da concentração de sabão, a velocidade da reação cresce até que a maior parte do óleo seja consumida. A reação volta a ficar lenta no final, devido à baixa concentração de óleo. A velocidade de saponificação aumenta, com o aumento da temperatura (OLIVEIRA, 2005).

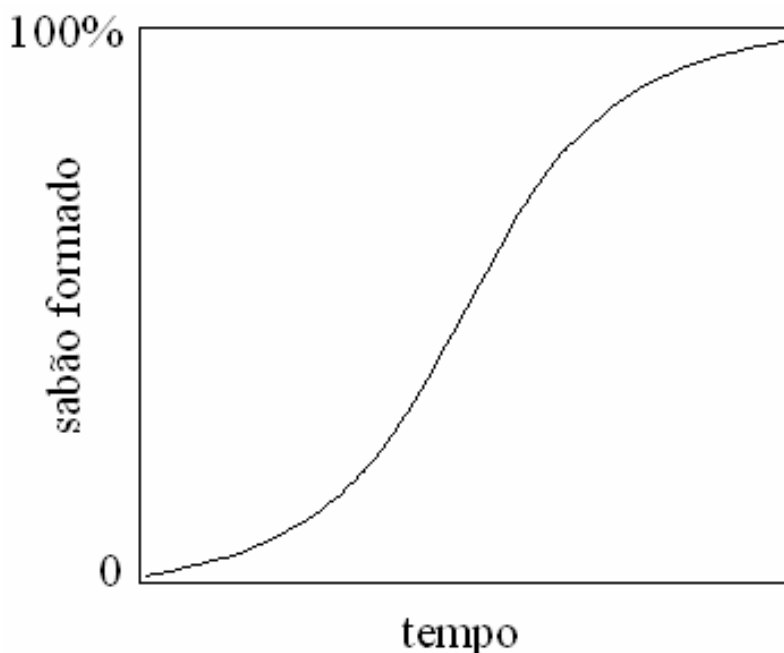


Figura 3.14. Saponificação dos óleos em função do tempo (WOOLLATT, 1985).

BHATKHANDE e SAMANT (1998) utilizaram, para saponificar alguns óleos em solução aquosa de KOH a 3 % massa/volume: agitação, ultrassom, agitação e ultrassom, temperatura de 100 °C. Também foram utilizados alguns catalisadores de transferência de fase. Entre eles, o brometo de cetil trimetil amônio proporcionou as maiores conversões dos óleos testados. As saponificações dos óleos sob as condições: temperatura de 100 °C e agitação por ultrassom apresentaram as maiores conversões, aproximando-se de 100 % (OLIVEIRA, 2005).

#### 3.6.2.1. Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes. É importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação. Grosseiramente, para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares (MORETTO e FETT, 1998). A tabela III.5 mostra a composição aproximada de alguns óleos vegetais, em relação ao conteúdo de ácidos graxos.

A quantidade de NaOH (o qual irá fornecer um sabão sólido) é determinada com o auxílio da expressão:  $\% \text{ NaOH} = I. S. / 14$ .

Conforme RIBEIRO e SERAVALLI (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deteriorização e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações.

Tabela III.5. Composição aproximada de alguns óleos vegetais

Óleos	Ácidos graxos (%)											
	Capróico C <sub>6</sub>	Caprílico C <sub>8</sub>	Cáprico C <sub>10</sub>	Láurico C <sub>12</sub>	Mirístico C <sub>14</sub>	Palmitico C <sub>16</sub>	Esteárico C <sub>18</sub>	Araquídico C <sub>20</sub>	Palmitoléico C <sub>16:1</sub>	Oleico C <sub>18:1</sub>	Linoléico C <sub>18:2</sub>	Linolênico C <sub>18:3</sub>
Soja	-	-	-	-	0,1-0,4	7-11	2,4-6	-	0,1-1	22-34	50-60	2-10
Oliva	-	-	-	-	<1	7-20	0-3	-	0,4-2,5	65-86	5-16	-
Milho	-	-	-	-	0,2-1,5	8-13	1-4	0,4-1,5	0,2-1,5	24-46	34-61	0,6
Côco	0,2-0,8	5-9	5-10	44-51	-	7-11	1-3	0,2-1,5	0-1,3	5-8	0-2,5	-
Babaçu	traços	4-7	2-8	44-46	15-20	6-9	3-6	-	-	12-18	1-2	-
Amendoim	-	-	-	-	-	6-10	3-6	2-4	-	40-71	13-38	-
Girassol	-	-	-	-	3,5	2,9	-	-	-	33,4	57,5	-
Linhaça	-	-	-	-	-	5-10	3-8	0,5-1	-	12-30	8-29	35-67
Algodão	-	-	-	-	0,5-3	17-23	1-3	0,1-1,5	0,8-2,5	18-44	34-55	-
Arroz	-	-	-	-	0,5	17	2,5	0,5	-	45,5	32	1

Fontes: *Caires, (1992)*

### 3.6.3. Solubilidade

Os ácidos graxos utilizados como coletores podem possuir entre 6 (ácido caproico) e 18 átomos de carbono (oleico, linoleico e linolênico). Os homólogos inferiores (com menos de 6 carbonos na cadeia) são muito solúveis em água e os superiores (com mais de 18 carbonos na cadeia) são pouco solúveis (LEJA, 1982; OLIVEIRA, 2005).

Os ácidos graxos insaturados são muito mais solúveis em água que os saturados. Essa propriedade está relacionada à presença das duplas ligações de caráter polar que atraem as moléculas de água. Entretanto, é um conceito aplicável aos isômeros cis. O comportamento dos isômeros trans correspondentes se aproxima ao dos ácidos graxos saturados. As solubilidades em água (25 °C) dos ácidos oleico ( $0,6 \times 10^{-6}$ ), linoleico ( $0,5 \times 10^{-6}$ ) e linolênico ( $0,2 \times 10^{-6}$ ) são praticamente idênticas (FUERSTENAU et al., 1985). Para iguais comprimentos de cadeia hidrocarbônica, os sais de ácidos graxos insaturados são mais solúveis em água que os sais de ácidos graxos saturados (BENNET e FRIENDEN, 1971; OLIVEIRA, 2005).

O comprimento e o grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica e o cátion metálico influenciam na solubilidade dos sabões. As solubilidades dos sabões de metais alcalinos

e de bases orgânicas nitrogenadas diminuem quando a cadeia hidrocarbônica aumenta (MARKLEY, 1961). Sais de ácidos graxos de outros metais, cálcio e magnésio, por exemplo, são consideravelmente insolúveis em água (WOOLLATT, 1985; OLIVEIRA, 2005).

A temperatura também influencia na solubilidade dos sabões. A solubilidade aumenta rapidamente quando a solução é aquecida acima do “ponto Krafft”, devido à presença de micelas que começam a se formar quando este é atingido (LEJA, 1982; OLIVEIRA, 2005).

Nos experimentos de flotação, a dissolução dos sais de ácidos graxos é usualmente seguida pelo ajuste do pH. Como mostra o diagrama de domínio para o ácido oleico (figura 3.15), toda a região pH-concentração para soluções aquosas de oleato de sódio pode ser dividida em duas zonas: a zona de emulsão, onde predomina a emulsão de ácido oleico e a zona de oleato, onde predominam os ânions oleato. O pH de precipitação e as micelas aparecem quando a CMC (concentração micelar crítica) do oleato de sódio,  $2,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , é excedida (LASKOWSKI e NYAMEKYE, 1994).

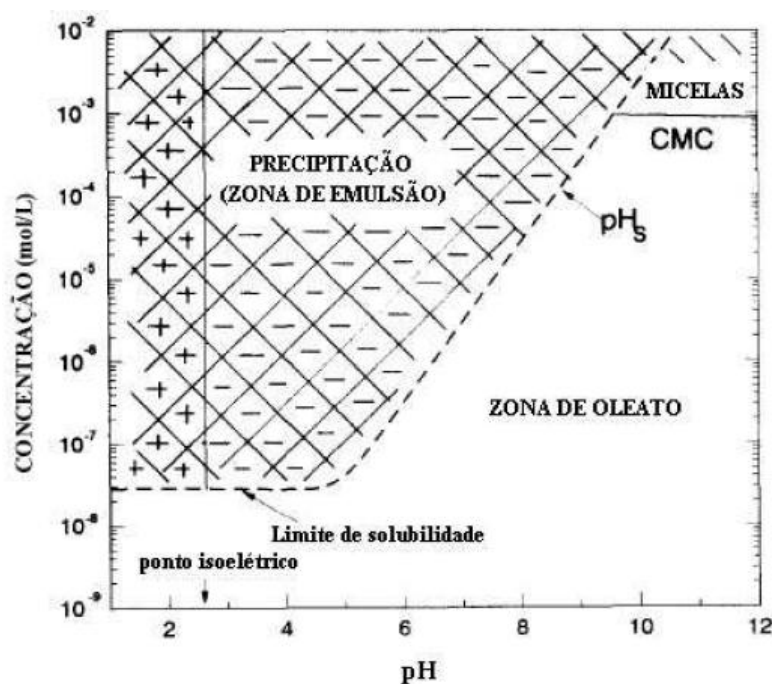


Figura 3.15. Diagrama de domínio - ácido oleico (LASKOWSKI e NYAMEKYE, 1994).

A estrutura e a solubilidade de alguns dos mais importantes ácidos graxos são mostradas na tabela III.6. Os ácidos graxos são produzidos a partir de origem animal ou de óleos vegetais, na presença de um álcali (BULATOVIC, 2007).

Tabela III.6. Estrutura e propriedade de alguns ácidos graxos

Ácido graxo	Fórmula geral	Peso molecular	Solubilidade da molécula(mol/l, 20 °C)
Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	198,25	$3.0 * 10^{-4}$
Laurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200,32	$1.2 * 10^{-5}$
Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228,38	$1.0 * 10^{-6}$
Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256,43	$6.0 * 10^{-7}$
Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284,48	$3.0 * 10^{-7}$
Eládico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	283,33	-
Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282,47	-
Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	280,45	-

Fontes: *Bulatovic*, (2007)

Ácidos graxos saponificados são coletores que contêm em sua composição principalmente misturas de ácidos oleico, linoléico, palmítico e esteárico. No setor industrial alguns ácidos graxos são conhecidos como *tall oils*. Atualmente os *tall oils* são convertidos por destilação em coletores de flotação satisfatórios em processos de concentração (BULATOVIC, 2007).

Ácidos graxos e *tall oils* são amplamente utilizados na flotação de fosfatos, silicatos e minerais de terras-raras, em que a separação gravimétrica não é possível devido ao tamanho das partículas dos minerais. Alguns coletores obtêm um desempenho excelente devido à composição da ganga presente no minério, livre de argilas e lamas. Ácidos graxos derivados de óleos vegetais normalmente são muito melhores coletores do que ácidos graxos de origem animal (BULATOVIC, 2007).

### 3.6.4. Tensoativos

#### 3.6.4.1. Definição

São moléculas cuja estrutura química possui grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cauda hidrofóbica ou apolar, geralmente com doze ou mais átomos de carbono, ligada a uma cabeça formada por grupos funcionais hidrofílicos ou



polares. É considerada anfifílica por apresentar na sua molécula duas regiões com afinidades diferentes. Os tensoativos possuem propriedades, tais como: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e redução da tensão superficial ou interfacial ao se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido (SILVA, 2008).

A estrutura da molécula do tensoativo pode ser representada pela Figura 3.16.

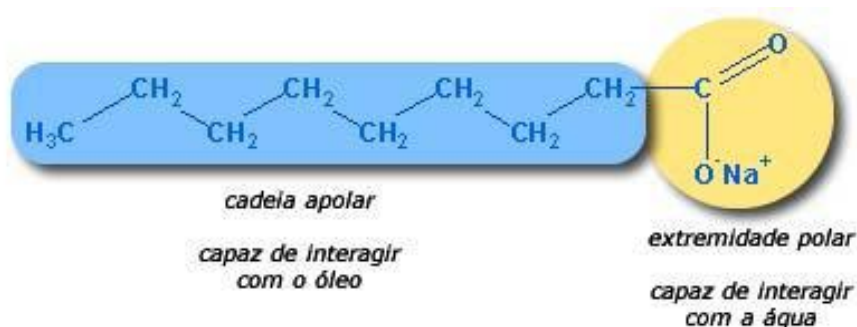


Figura 3.16. Molécula tensoativa (SILVA, 2008).

#### 3.6.4.2. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados da seguinte maneira, em função da carga apresentada por sua cabeça após disposição da molécula neutra em solução aquosa: iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não iônicos. Na Figura 3.17 tem-se a representação esquemática do tipo de tensoativo citado anteriormente (SILVA, 2008).

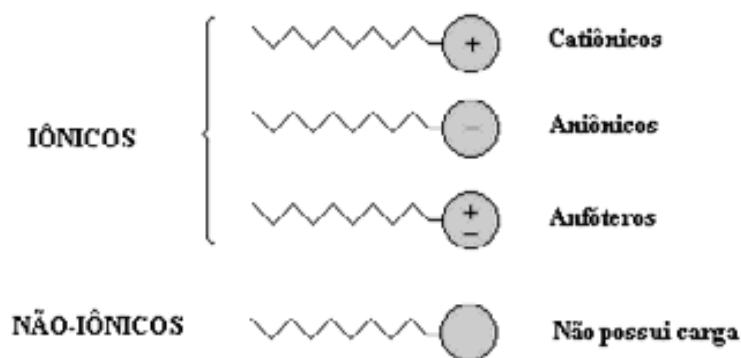


Figura 3.17. Representação esquemática dos tensoativos (SILVA, 2008).

### 3.6.4.3. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, em solução aquosa, dissociam-se em íons carregados positivamente na superfície ativa. Os tensoativos catiônicos mais importantes são formados por nitrogênio quaternário (SILVA, 2008)

Em geral, sua fórmula é  $R_nX^+Y^-$ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, linear ou ramificada. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (ATTWOOD et al., 1971).

Por apresentarem ação microbiológica, esses tensoativos são usados em tratamentos de água, na formulação de desinfetantes, cosméticos, amaciantes, dentre outras aplicações. Um exemplo de tensoativo catiônico é o cloreto de distearildimônio, ilustrado na figura 3.18 (SILVA, 2008).

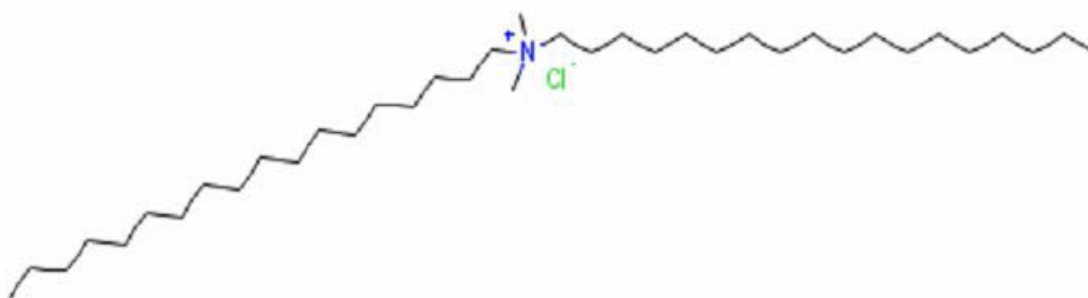


Figura 3.18. Molécula de tensoativo catiônico: cloreto de distearildimônio (SILVA, 2008).

### 3.6.4.4. Tensoativos aniônicos

São aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que em solução aquosa dissociam-se em íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais

importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados (DANTAS, 2001). Um exemplo de tensoativo aniônico é o lauril sulfato de sódio, ilustrado na figura 3.19 (SILVA, 2008).

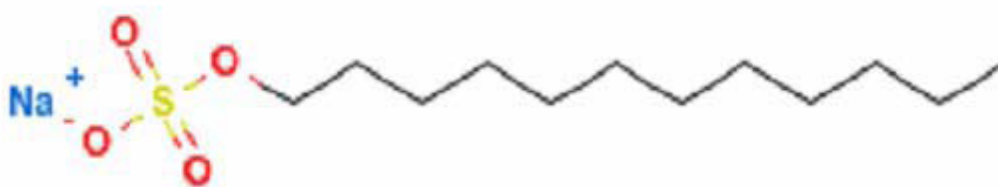


Figura 3.19. Molécula de tensoativo aniônico: lauril sulfato de sódio (SILVA, 2008).

#### 3.6.4.5. Tensoativos não-iônicos

São aqueles que não formam íons em solução aquosa, já que o seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como álcool, glicol, mercaptans, éter e éster. (VIANA, 1992).

Segundo FENDLER et al. (1972), os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno ou poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de alcoois graxos e óxidos de amidas graxas. Um exemplo de tensoativo não-iônico é o polioxietileno(23)dodecanol(brij35), cuja fórmula é:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ .

#### 3.6.4.6. Tensoativos anfóteros

São as moléculas orgânicas cujo grupo hidrofílico pode carregar-se positiva ou negativamente, ou não estar carregado, dependendo do pH do meio em que se encontram. Abaixo podem ser observadas suas especificações:

- para  $\text{pH} < 4$ , atuam como tensoativos catiônicos;
- para  $4 < \text{pH} < 9$ , atuam como tensoativos não-iônicos;
- para  $9 < \text{pH} < 10$ , atuam como tensoativos aniônicos.

Segundo KURZ (1962), os tensoativos anfóteros mais comuns são N-alkil e C-alkil betaína e sultaína, como também álcool amino fosfatidil e ácidos. Um exemplo é o do

cocoamidopropil betaína, cuja estrutura molecular é mostrada na figura 3.20.

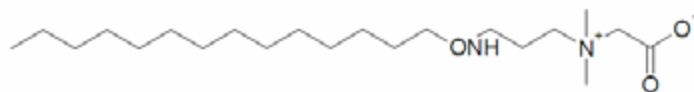


Figura 3.20. Estrutura da molécula do cocoamidopropil betaína (KURZ, 1962).

### 3.6.5. Sais alcalinos de ácidos graxos como coletores

Os sais alcalinos (sabões) dos ácidos graxos são os coletores aniônicos mais utilizados, na indústria mineral, para o processo de flotação de minerais não-sulfetos, principalmente dos oxi-minerais. Quando em solução aquosa, os sabões dos ácidos graxos, por serem bastante solúveis, dão origem a espécies denominadas carboxilatos ( $R-COO^-$ ) (OLIVEIRA, 1995).

Essas espécies possuem um alto poder de coleta, além de baixo custo e grande disponibilidade de suas matérias-primas. Por apresentarem baixa seletividade, geralmente requerem o uso de reagentes auxiliares, amido de milho, como depressor de minerais de ganga, ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), como reguladores do pH, por exemplo (WILLS, 1992).

#### 3.6.5.1. Características da cadeia hidrocarbônica e eficiência do coletor

Algumas características da cadeia hidrocarbônica dos carboxilatos influenciam na eficiência dos mesmos como agentes coletores. Entre elas destacam-se o número de átomos de carbono e o grau de insaturação. O aumento do número de átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica (porção hidrofóbica da molécula) provoca a elevação da hidrofobicidade do coletor em meio aquoso. Com isso, a atividade superficial dos carboxilatos de uma mesma série homóloga também aumenta (OLIVEIRA, 2005).

BRANDÃO (1988) estudou a adsorção de oleato de sódio, em solução aquosa, através da técnica de espectrometria de infravermelho de reflexão-absorção múltipla. Ele concluiu que o oxigênio do ar, quando dissolvido em meio aquoso, oxidava a dupla

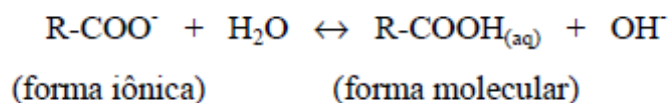
ligação da cadeia hidrocarbônica do oleato adsorvido na superfície do mineral, levando a uma polimerização parcial. As fortes ligações covalentes C-O-C formadas entre cadeias vizinhas, juntamente com as ligações de van der Waals já existentes, tornavam o filme adsorvido extremamente estável, aumentando sua hidrofobicidade. Isso explicaria a superioridade dos ácidos graxos insaturados como coletores, já que os ácidos graxos saturados não formam filmes adsorvidos parcialmente polimerizados (OLIVEIRA, 2005).

BRANDÃO et al. (1994) estudaram a microflotação de uma amostra de fluorapatita, em tudo de Hallimond modificado, com sabões dos ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico puros. A ordem decrescente da eficiência de coleta em pH acima de 7,0 foi: linoleico (2 duplas ligações), linolênico (3 duplas ligações) e oleico (1 dupla ligação). Os sabões dos ácidos palmíticos e esteáricos não apresentaram bons resultados, o que foi atribuído às suas solubilidades em água serem muito menores que as solubilidades dos seus homólogos insaturados, em temperatura ambiente (OLIVEIRA, 2005).

Outros estudos, utilizando apatitas de origens diferentes, mostraram variação na ordem de eficiência dos sabões do ácido oleico, do ácido linoleico e do ácido linolênico como coletores. Portanto, ficou sugerido que a eficiência destes, como coletores, depende da natureza, do grau de cristalinidade e da origem geológica da apatita (SUN et al., 1957; SUN, 1959; HSIEH, 1980).

#### 3.6.5.2. Comportamento do coletor em meio aquoso

Em solução aquosa, os sais de ácidos graxos se dissociam e seus íons podem interagir com a água, configurando a seguinte equação, referente ao ânion carboxilato (FUERSTENAU et al., 1985):



O pKa (Ka = constante de acidez) médio dos ácidos graxos é  $4,7 \pm 0,5$ , por serem ácidos fracos. O pH da solução determina a concentração do íon carboxilato e da espécie molecular. Quando o pH é ácido, predomina a forma molecular e, em pH básico, predomina a forma iônica (FUERSTENAU et al., 1985).

Quando uma solução de oleato de sódio é colocada em solução aquosa, a espécie molecular (RCOOH) e a iônica (RCOO<sup>-</sup>) podem interagir, formando os complexos: dímero ácido sabão ((RCOO)<sub>2</sub>H<sup>-</sup>), dímero sabão ((RCOO)<sub>2</sub><sup>-2</sup>), sal ácido-sabão ((RCOO)<sub>2</sub>HNa) e dímero ácido ((RCOOH)<sub>2</sub>). A partir das equações de equilíbrio das diversas espécies e da equação de balanço de massa do oleato, consegue-se determinar a concentração de cada espécie do coletor e sua distribuição na fase aquosa (ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN, 1985).

A construção dos diagramas de distribuição de espécies para o oleato, utilizando-se duas concentrações totais de oleato diferentes (figuras 3.21 e 3.22), mostrou que a concentração relativa de cada espécie depende tanto do pH da solução, quanto da própria concentração total de oleato (OLIVEIRA e ADAMIAN, 1987).

Embora ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN. (1985) tenham observado que o pH de flotabilidade máxima de hematita pelo oleato coincidiu com o pH de concentração máxima do dímero sabão-ácido, PUGH e STENIUS. (1985) mostraram concentração muito baixa do complexo sabão-ácido, quando comparada às concentrações das outras espécies presentes, na faixa de pH de máxima flotabilidade de apatita e de fluorita, e atribuíram tal fato à co-adsorção sinérgica da mistura complexa de espécies iônicas e moleculares (OLIVEIRA, 2005).

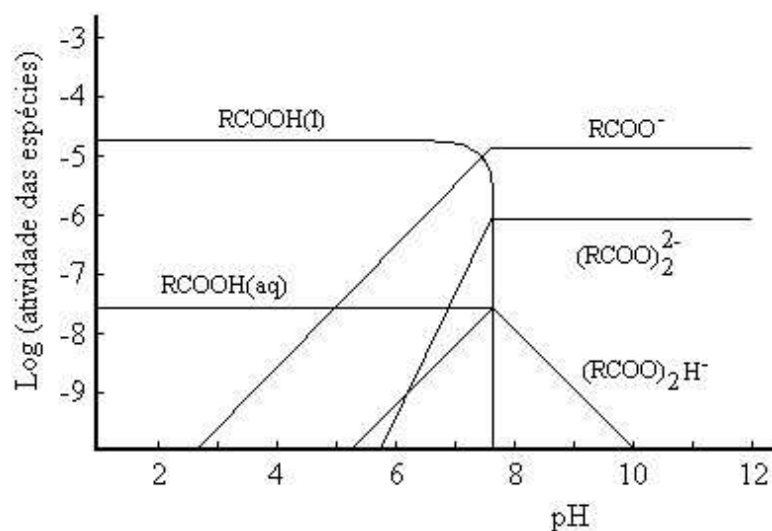


Figura 3.21. Diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH.  
Concentração total do oleato:  $1,5 \times 10^{-5}$  mol/L (OLIVEIRA e ADAMIAN, 1987).

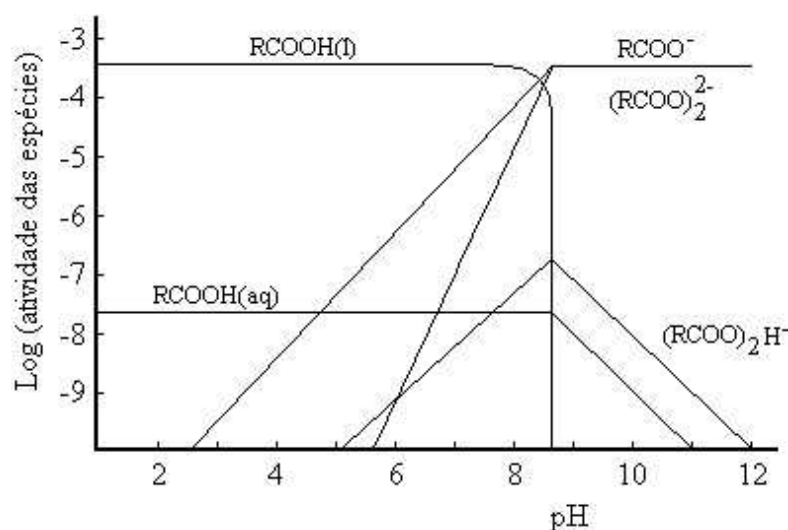


Figura 3.22. Diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH.  
Concentração total do oleato:  $3,5 \times 10^{-4}$  mol/L (OLIVEIRA e ADAMIAN, 1987).

### 3.6.6. Formação de micelas

Quando os sais alcalinos de ácidos graxos ou sabões são adicionados em água, diminuem progressivamente a tensão superficial da solução, devido ao aumento da concentração de carboxilatos, os quais se concentram mais na superfície (interface ar/água) do que no seio da solução. As carboxilas dessas espécies são extremidades polares (hidrofílicas) e ficam voltadas para a fase aquosa, enquanto que as cadeias

hidrocarbônicas apolares (hidrofóbicas) ficam voltadas para o ar. Essa concentração de carboxilatos aumenta até um certo valor, chamado de concentração micelar crítica (CMC). É quando a tensão superficial da solução atinge um valor mínimo que se mantém constante mesmo com a adição de mais sabão. Quanto maior o comprimento da cadeia hidrocarbônica do sabão, menor a CMC, que indica a concentração em que as micelas começam a se formar. A tabela III.7 apresenta valores de CMC para alguns sabões (WOOLLATT, 1985; SOLOMONS, 1996; OLIVEIRA, 2005).

As micelas, em meio aquoso, são aglomerados coloidais hidrofílicos de morfologias diversas, onde as extremidades polares dos íons carboxilato ficam na superfície da micela, expostas à fase aquosa (meio polar) e as cadeias hidrocarbônicas hidrofóbicas ficam acomodadas no interior da micela, permanecendo em um ambiente não polar. Os cátions sódio são individualmente solvatados (envolvidos por moléculas de água) e se apresentam dispersos na fase aquosa (figura 3.23). Micelas individuais se repelem porque possuem superfícies carregadas negativamente, ficando dispersas na fase aquosa (SOLOMONS, 1996; OLIVEIRA, 2005).

Quando estão presentes sais inorgânicos, cujos íons são contra-íons para os íons do sabão ou moléculas orgânicas neutras, como alcoois de cadeia longa, as forças repulsivas entre os grupos polares carregados são diminuídas. Conseqüentemente, a CMC também diminui (WEISS, 1985; OLIVEIRA, 2005).

Abaixo de certa temperatura, particular para cada surfatante, não se consegue observar micelas em solução. Elas começam a se formar quando é atingida esta temperatura, conhecida como “ponto Krafft”. Seu valor depende do comprimento da cadeia hidrocarbônica e da força iônica dos contra-íons presentes na solução (LEJA, 1982; OLIVEIRA, 2005).



Figura 3.23. Ilustração simplificada da molécula de sabão (BIZZO et al., 1999).



A concentração em que ocorre a CMC, numa dada temperatura, é uma característica de cada tensoativo. A Figura 3.24 apresenta a formação das micelas no gráfico de tensão superficial versus concentração do tensoativo, onde se encontra cada região (SILVA, 2008)

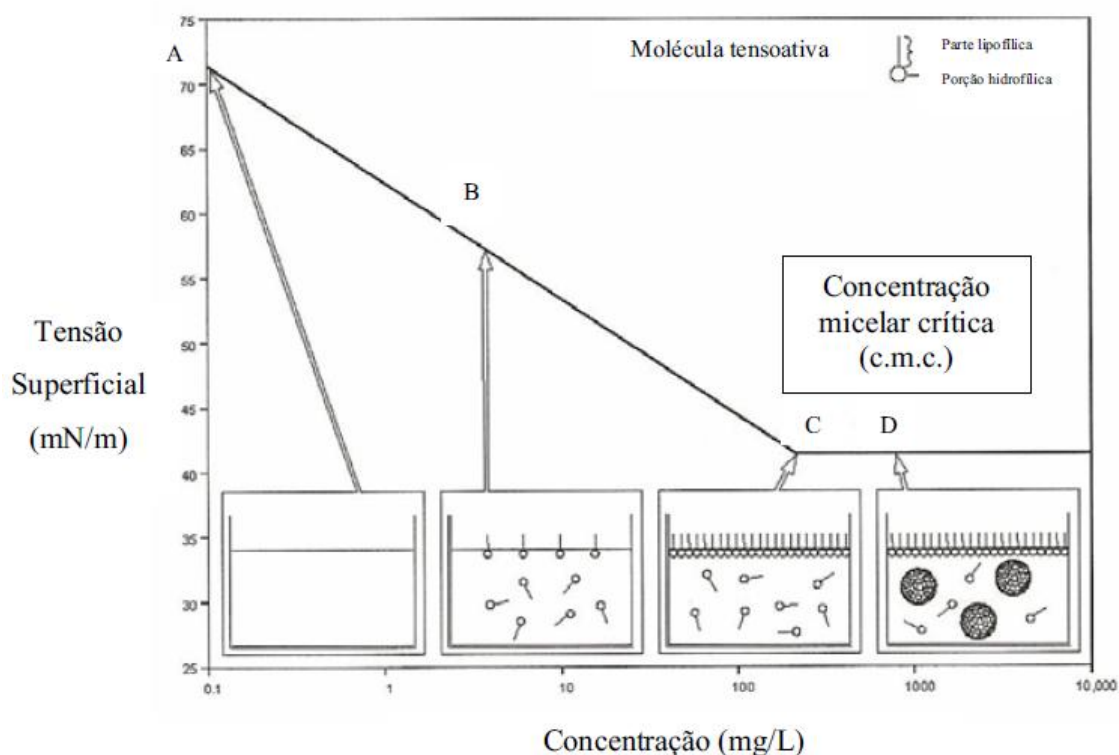


Figura 3.24. Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluidas e superficiais, em função da tensão (SANTOS et al., 2007).

No ponto A, não existe tensoativo no meio aquoso, à medida que é adicionado formam-se monômeros na interface (ponto B), a partir do ponto C a interface é saturada, formando um filme, e em D as micelas começam a surgir ao atingir a concentração micelar crítica (CMC), a partir da qual não ocorre mais mudança na tensão interfacial (SILVA, 2008).

A CMC é influenciada basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Ela é determinada, geralmente, através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, como: condutividade,

tensão interfacial, tensão superficial, pressão osmótica, conforme a figura 3.25 (SILVA, 2008).

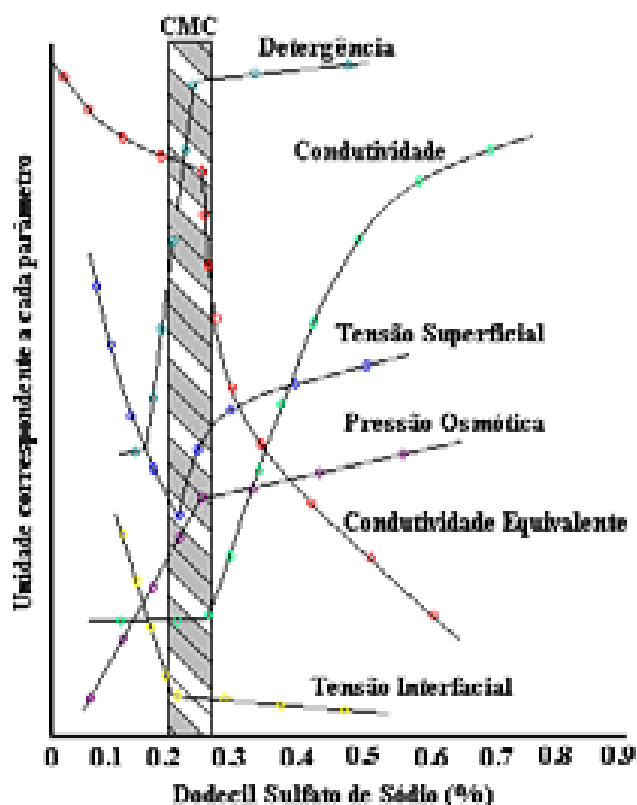


Figura 3.25. Determinação da CMC do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas (SILVA, 2008).

Caso se forme micelas na fase oleosa, as moléculas de tensoativo se agruparão de forma a manter, no seu interior, a parte polar da molécula, ficando a parte apolar voltada para o meio oleoso. A presença de micelas na fase oleosa cria, na realidade, locais onde poderão se alojar substâncias polares como, por exemplo, a água, que se refugiando no interior da micela, comporta-se como se fosse solúvel em óleo, esta é a chamada micela inversa (SILVA, 2008).

Da mesma maneira, se as micelas forem formadas na fase aquosa, as moléculas de tensoativos se agruparão de forma inversa, mantendo a parte apolar no interior da micela e a parte polar em contato com a água, conhecida como micela direta. A figura 3.26 ilustra essas micelas.

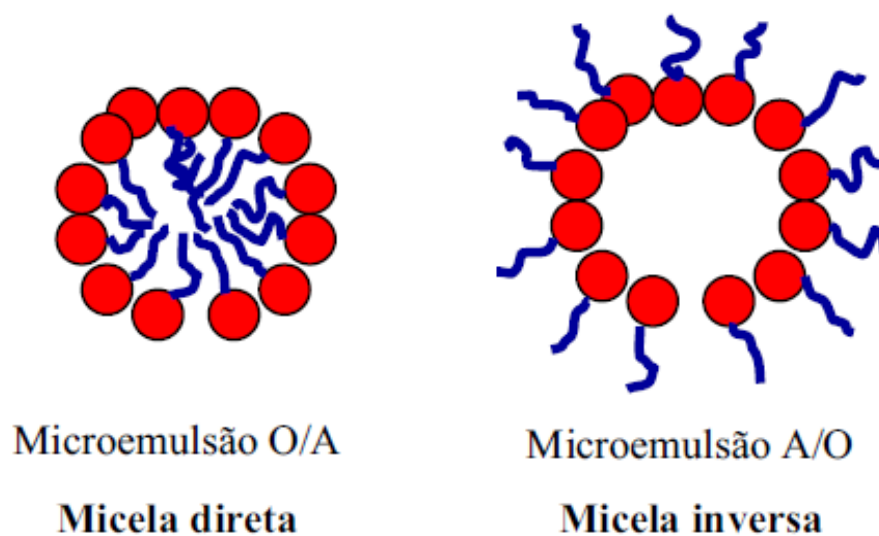


Figura 3.26. Representação das micelas diretas e inversas (SILVA, 2008).

A figura 3.27 mostra a micela de sabão envolvida por moléculas de água.

Tabela III.7. CMC de alguns sabões

Surfatante	CMC (moles/L)	Tempetatura (°C)
Estearato	$1,8 \times 10^{-3}$	50
	$7,5 \times 10^{-3}$	70
Oleato	$2,1 \times 10^{-3}$	25
	$3,0 \times 10^{-3}$	40
	$3,5 \times 10^{-3}$	50
	$3,2 \times 10^{-3}$	60
	$3,5 \times 10^{-2}$	75
	$1,1 \times 10^{-3}$	-
Linoleato	$5,3 \times 10^{-4}$	-
Linolenato	$7,2 \times 10^{-4}$	-

Fontes: *Caires*, (1992)

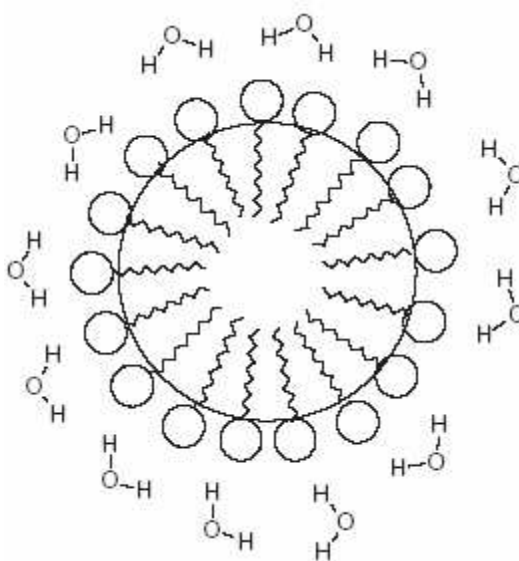


Figura 3.27. Micela de sabão envolvida por moléculas de água (BIZZO et al., 1999).

## 4. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados durante a realização da parte experimental deste trabalho.

### 4.1. Materiais e amostras

#### 4.1.1. Meio Denso

As amostras foram coletadas no produto do britador primário -150 mm após peneiramento para retirada da fração fina (- 10 mm a 12,5 mm) na etapa de Britagem da usina de concentração de Vazante durante os momentos de produção tidos como operação estável e sob condições padrão. As amostras foram designadas por:

- ✓ Minério A – ROM Willemita baixo teor de zinco
- ✓ Minério B – ROM Willemita médio teor de zinco
- ✓ Minério C – ROM Willemita alto teor de zinco

Os testes de separação por meio-denso foram realizados inicialmente no LTM-USP com um cone separador de meio-denso, realizados com uma amostra de minério willemítico com teor de 18,81 % Zn, valor que representa bem o teor médio desse setor da jazida.

Posteriormente foram executados ensaios com objetivo de levantar a partição do *Run of Mine* britado em função da densidade, com a finalidade de avaliar a viabilidade de rejeitar uma fração do minério, com baixo teor em zinco, do processamento atual da usina industrial de concentração de willemita.

A investigação foi realizada com uma amostra do ROM da Mina de Vazante – MG, minério silicatado de zinco-willemita, abaixo de 2 ¼ polegadas (57,15 mm).

A figura 4.1 apresenta o esquema geral do procedimento adotado na condução dos trabalhos. O detalhamento do mesmo é discutido conjuntamente com os resultados obtidos nas diversas operações realizadas com a amostra em questão.

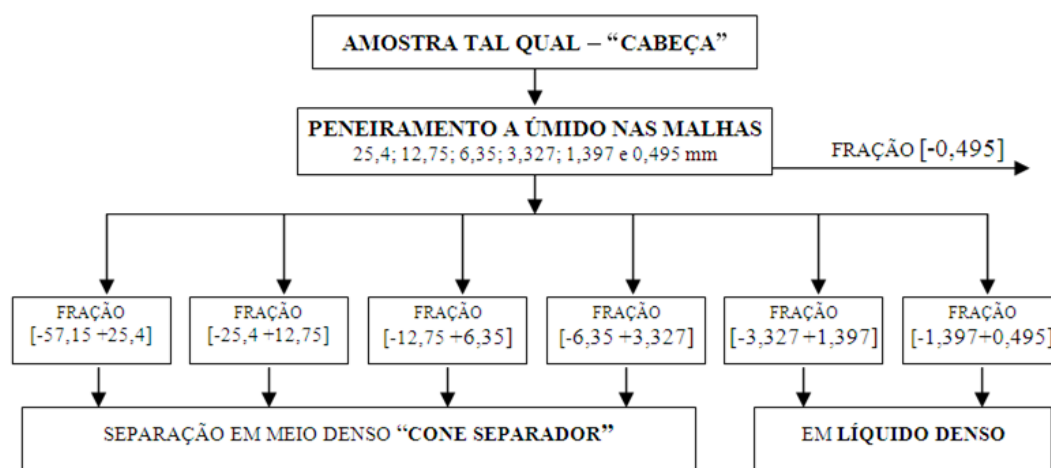


Figura 4.1. Esquema geral de procedimento experimental.

A amostra fornecida pela Votorantim Metais com cerca de 2.800 kg foi inicialmente classificada por peneiramento a úmido nas malhas 25,40 mm; 12,70 mm; 6,35 mm; 3,327 mm; 1,397 mm; e 0,495 mm.

Para a consecução dos ensaios acima, as seguintes atividades foram realizadas:

- testes complementares de meio denso em escalas de laboratório e industrial (separador de meio denso tipo tambor);
- visitas a instalações industriais de pré-concentração em operação;
- estudos de engenharia para definição de fluxogramas, balanços de massas e estimativa de investimentos;
- estudos preliminares de viabilidade, inclusive com revisão da alternativa de aumento de capacidade com a expansão da instalação atual.

Os testes realizados na LTM-USP, com a amostra dividida em dois tamanhos (-50 mm + 12,7 mm) e (-12,7 mm + 3,0 mm), e em duas densidades, estão ilustrados no fluxograma da figura 4.2.

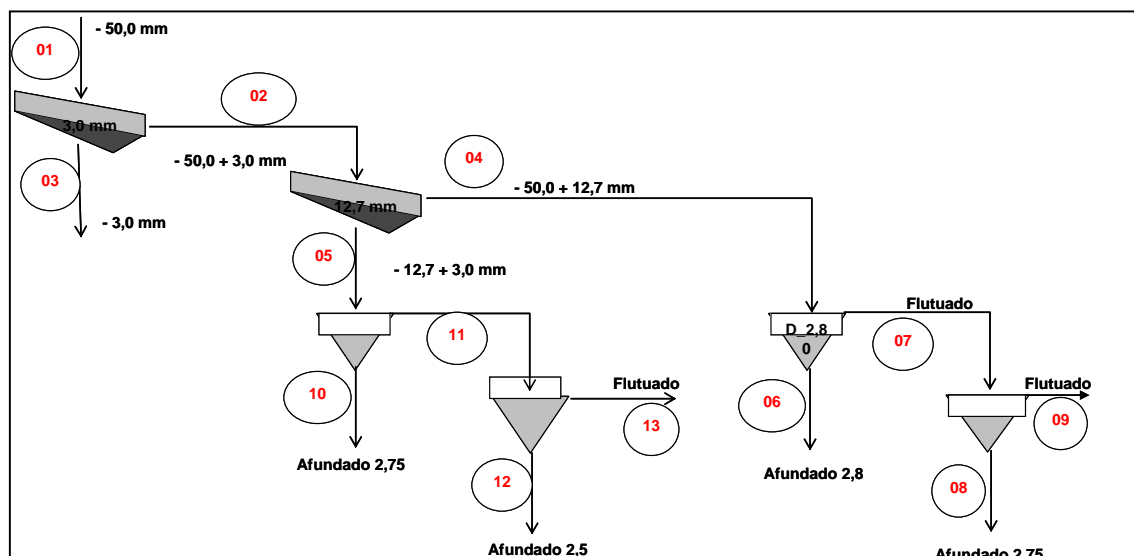


Figura 4.2. Fluxograma do teste laboratorial em meio denso - LTM-USP.

Em seguida foram realizados testes industriais na empresa EMITANG S.A localizada no estado do Rio de Janeiro, conforme fluxograma descrito na figura 4.3.

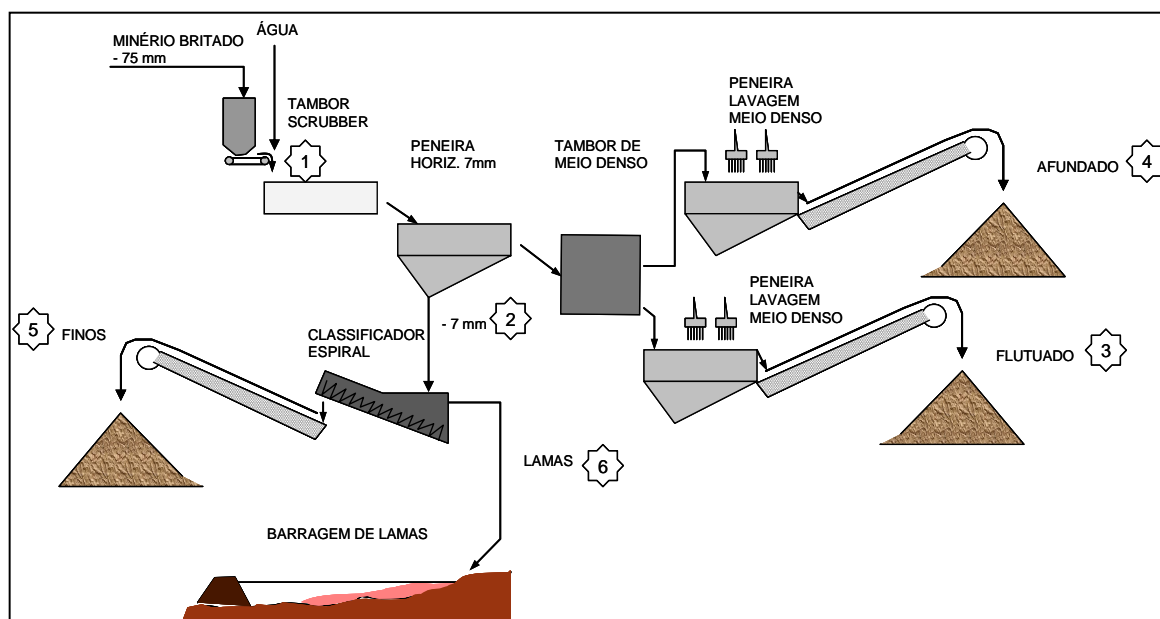


Figura 4.3. Fluxograma do teste industrial – Emitang.

Os testes industriais compreenderam as atividades de:

- quarteamento e preparação de alíquotas de 17 toneladas de cada amostra;

- passagem do material de densidade  $2,6 \text{ g/cm}^3$  em meio denso, amostrando-se os produtos após estabilizar, por cerca de 10 minutos, e coletar cerca de 500 kg a 800 kg em *big bag*;
- passagem do material de densidade  $2,7 \text{ g/cm}^3$  em meio denso, amostragem conforme item anterior;
- passagem do material de densidade  $2,8 \text{ g/cm}^3$  em meio denso, amostragem conforme item anterior;
- repasse de cada material afundado produzido nos itens anteriores em densidades de  $2,8 \text{ g/cm}^3 - 2,9 \text{ g/cm}^3$ ;
- repasse de cada material afundado produzido nos itens anteriores em densidade de  $3,03 \text{ g/cm}^3$ .

Foram amostrados os seguintes pontos:

- 01 – alimentação da peneira de 7,0 mm;
- 02 – transbordo do tambor *scrubber*;
- 03 – flutuado do meio denso;
- 04 – afundado do meio denso;
- 05 – *underflow* do classificador espiral (finos recuperados);
- 06 – *overflow* do classificador espiral (lamas).

#### 4.1.2. Ore sorter

A caracterização da amostra do minério willemítico da Votorantim Metais consistiu basicamente na determinação do tamanho ou granulometria do minério. As análises granulométricas compreenderam os produtos da britagem primária, secundária e alimentação da etapa de moagem da planta de concentração. Estes ensaios foram executados nos laboratórios da *CommoDaS* na Alemanha.

Catações manuais e caracterização mineralógica do produto do *ore sorter* foram executadas para calibração do equipamento.



O processamento da amostra estudada para caracterização do produto compreendeu as atividades desenvolvidas nos laboratórios “LCT – EPUSP” e Votorantim Metais:

- para determinação das fases mineralógicas foram realizadas análises conjugando técnicas de difratometria de raios-x (método do pó) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a sistemas de microanálises EDS/WDS;
- as análises semiquantitativas dos teores de ZnO, Fe total, CaO, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizadas através da espectrometria de fluorescência de raios-X.

Para realização das análises por MEV foram selecionados da forma mais representativa grãos tal qual, ou seja, não houve nenhum tipo de preparação.

Para as demais análises as amostras foram pulverizadas. Os testes com o equipamento *Ore Sorter* foram realizados nos laboratórios e planta piloto da empresa *CommoDaS*, localizada na Alemanha, conforme esquema ilustrado na figura 4.4.

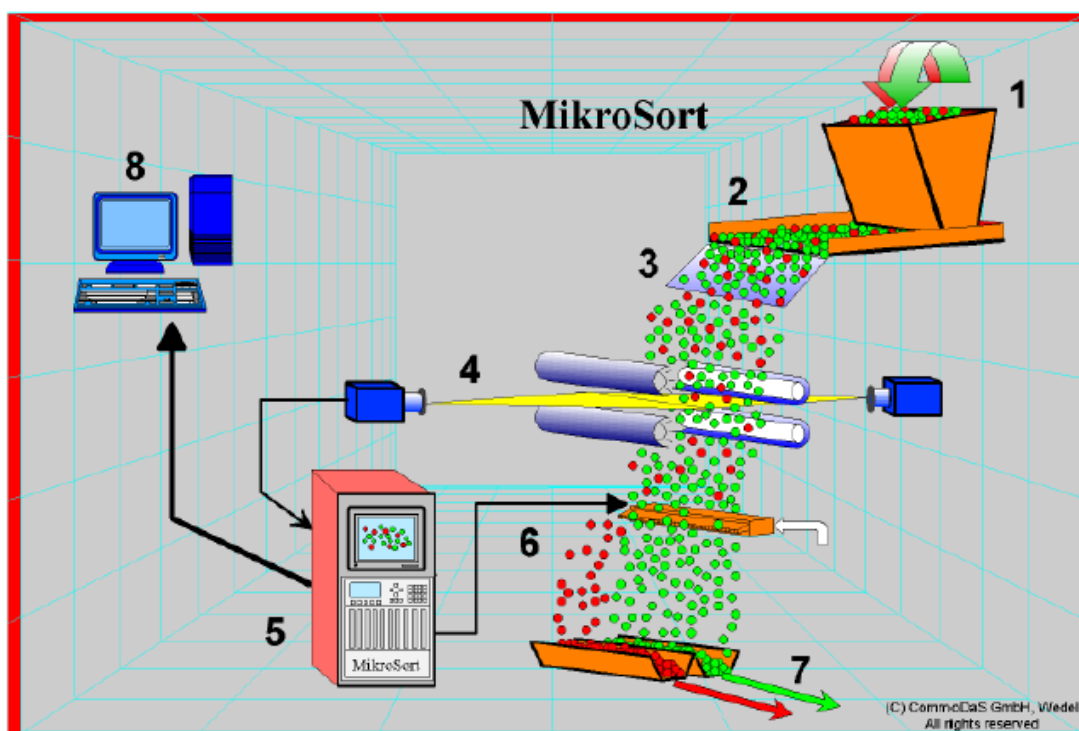


Figura 4.4. Figura esquemática de um *ore sorter* para tamanhos > 15 mm.

Um ponto a ser salientado em relação ao minério silicatado de zinco ou willemítico diz respeito à partição entre o produto e o rejeito ser muito próxima de 50 % / 50 %, o que implica na redução da capacidade das máquinas.

Em vista dessas observações *in locu* com a minério de willemita existente na unidade de Vazante em Minas Gerais, os técnicos da *CommoDaS*, fabricante do equipamento, recomendam que a aplicação mais conveniente seria com o produto da britagem primária, em virtude da capacidade requerida (cerca de 270 t/h na expansão para 170.000 t/ano de Zn) e da granulometria mais grosseira, o que exigiria menos máquinas. Com o produto da britagem secundária, a quantidade de máquinas praticamente inviabilizaria o projeto, em decorrência da quantidade de equipamentos a serem instalados industrialmente.

A seguir são apresentadas as quantidades de unidades, com 1200 mm de largura, para a aplicação com o produto da britagem secundária, para uma produção de 200 t/h, que foram estimadas pela *CommoDaS*.

Fração (mm)	Vazão Mássica (t/h)	Quantidade de Máquinas
19 – 40	93	2
9 – 19	48	3
3 – 09	36	3
< 3	23	não aplicável

Uma peneira de classificação primária receberia o material vindo de uma pilha intermediária do minério silicatado de zinco, que já passou pelo britador primário para ter sua granulometria reduzida para um tamanho máximo de 150 mm.

Esta peneira primária possui três *decks* sendo que o primeiro *deck* possui tela de 80 mm. O material acima de 80 mm e com máximo de 150 mm (material grosso) é transportado através de um *chute* para um silo intermediário, pulmão, de 55 toneladas. O segundo *deck* possui tela com malha de 36 mm, onde o material entre 36 mm e 80 mm (material

médio) é transportado por um *chute* para um silo intermediário, pulmão, também de 55 toneladas. O terceiro *deck* possui tela com 12 mm, onde o material entre 12 mm e 36 mm (material fino) é transportado através do transportador de correia para um silo intermediário, pulmão, de 270 toneladas. O material passante na tela de 12 mm é levado através de um transportador de correia diretamente para o transportador de correia existente na britagem terciária. Este material *bypassa* a rebitagem e segue diretamente para a moagem.

A figura 4.4 mostra um circuito esquemático de operação de equipamento *ore sorter*. O material é alimentado no silo (1), por outro alimentador vibratório. O alimentador de correias (2) eleva esta velocidade, a calha (3) acelera as partículas. A câmara na posição (4) detecta as partículas de interesse e quais serão refugadas, o sistema eletrônico (5) decide quais serão as partículas refugadas por sopro em (6). O produto é gerado nas calhas de descarga (7).

Para uma taxa de alimentação de 250 toneladas por hora, produção requerida da Britagem da Unidade de Vazante em Minas Gerais, o material passante representa de 40 a 60 toneladas por hora, sendo isto um ganho na produtividade para a rebitagem, onde o ponto de gargalo atual é justamente o peneiramento fino na etapa de peneiramento secundário.

Na proposição da *CommoDaS*, as três unidades poderiam ser fornecidas enclausuradas em um container convencional e um quarto para toda a parte eletrônica, software etc. Os limites de bateria seriam a alimentação do silo 1 e as duas calhas de descarga dos produtos verificados na posição 7 da figura 4.4, que estariam fora do fornecimento, porém o projeto das mesmas estaria incluído.

Na unidade de Vazante em Minas Gerais, o minério de zinco, antes de passar pelo britador primário, normalmente passa por uma composição a partir de pilhas de diferentes teores existente na saída da mina subterrânea. O objetivo deste procedimento é reduzir a variação de teor de zinco do material a ser processado. Isso viabiliza um

aumento na eficiência do processo de concentração. Do mesmo modo aumentaria a eficiência no processo de separação por *ore sorter* ótico.

Uma peneira de classificação primária recebe o material vindo de uma pilha intermediária do minério silicatado de zinco - que já passou pelo britador primário para ter sua granulometria reduzida para um tamanho máximo de 150 mm.

Para um taxa de alimentação de 250 toneladas por hora, o material passante representa de 40 a 60 toneladas hora, sendo isto um ganho na produtividade para a rebitagem, onde o ponto de gargalo atual é justamente o peneiramento fino na etapa de peneiramento secundário.

O transportador de correia recebe primeiro o material fino, em seguida o material médio e finalmente o material grosso, o que diminui o desgaste da correia, uma vez que o material fino forma uma camada que protege a correia de fortes impactos.

A água utilizada no sistema pressurizado de lavagem do minério é captada na estação central de água elevada, e chega até o prédio da separação ótica por gravidade.

A *CommoDaS* não recomenda a aplicação da tecnologia do *ore sorter* para o produto da britagem secundária da USICON-W, tendo em vista ser o material fino e a partição entre o produto e o rejeito ser muito parecida, o que acarretaria na utilização de máquinas de mais baixa capacidade e, portanto, uma maior quantidade de equipamentos, aumentando os custos de produção.

O transportador de correia recebe primeiro o material fino, em seguida o material médio e finalmente o material grosso, o que diminui o desgaste da correia, uma vez que o material fino forma uma camada que protege a correia de fortes impactos.

A água utilizada no sistema pressurizado de lavagem do minério é captada na estação central de água elevada, e chega até o prédio da separação ótica por gravidade.

Normalmente, as máquinas são apresentadas em duas montagens, em função da granulometria do material, diferindo apenas pelo fato de que para o material com *top size* até 15 mm instalar-se-á um alimentador de correia (item 2 da figura 4.5) entre o alimentador vibratório e o MikroSort.

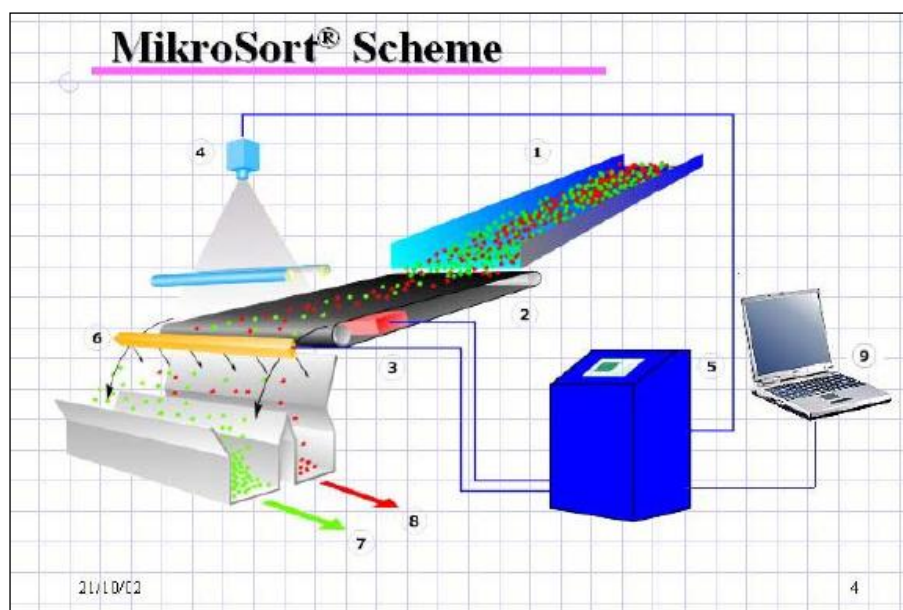


Figura 4.5. Figura esquemática de um *ore sorter* para tamanhos < 15 mm.

A figura 4.5 mostra um circuito com o material alimentado pela calha (1), sendo acelerado pela correia transportadora (2); (3) consiste em um sopro de ar, o fluxo (4) representa uma câmara para detecção de partículas, monitorada por um sistema eletrônico de detecção de partículas (5). O material é descarregado em duas calhas(6), onde é separado em produto conforme (7) e produto refugado (8). O sistema é controlado via software específico (9).

#### 4.1.3. Flotação de carbonatos

No presente trabalho foi estudada a flotação de carbonatos em minério *willemítico*, com dois tipos de amostras, alimentação do concentrador da unidade de Vazante e o concentrado produzido na usina.

A Votorantim Metais foi responsável pela coleta das amostras e realização de análises

físico-químicas quantitativas e qualitativas. As amostras utilizadas nos ensaios foram provenientes da mina de Vazante com material que alimenta o circuito de flotação (*overflow* do hidrociclone da moagem) e amostra denominada concentrado flotado cru, proveniente do concentrador.

Para realização dos testes foram utilizadas as dependências do laboratório de processos e Usina Piloto da Votorantim Metais, no município de Vazante.

Ensaio para determinação de composição química e mineralógica das amostras de minério willemítico, propriedades físicas, características da ganga e sua composição frente ao tamanho do material foram efetuados em conjunto pela Votorantim Metais em Vazante e pelos laboratórios “LCT – EPUSP” em São Paulo.

As análises químicas de Zn, CaO e MgO foram realizadas por fluorescência de raios-x, com confecção das amostras em formato de pastilhas tipo “pó prensado”, seguindo procedimento interno da Votorantim onde a amostra é prensada e colocada em uma câmara de vácuo, submetida à radiação por um feixe eletrônico de alta energia. As intensidades das linhas espectrais de raios-x dos elementos correspondentes são registradas. Análises de carbonatos foram efetuadas por deslocamento volumétrico.

Os testes de flotação em bancada com minério willemítico tiveram como objetivo a definição do coletor e depressor mais eficiente para carbonatos e estabelecer as condições otimizadas para não ocorrer perda de rendimento metálico de zinco durante a flotação.

Foi utilizada uma célula de flotação de bancada (*Outokumpu*) com as seguintes características:

- ✓ altura total = 60,0 cm/cuba 22,0 cm;
- ✓ altura da camada de espuma = 5,0 cm;
- ✓ pressão de ar = 8,0 kgf/cm<sup>2</sup>;
- ✓ vazão de água = 2,8 L/min;
- ✓ volume de polpa = 4,0 L;

✓ % de sólidos na alimentação de 34,0 % e concentrado de 25,0 %.

O condicionamento do depressor silicato de sódio (tipo neutro) foi de 4 minutos, o tempo de condicionamento dos ácidos graxos testados e do espumante foi de 1 a 2 minutos. A flotação foi de 4 minutos em uma única etapa, não sendo realizados testes cinéticos. Durante cada etapa de adição do depressor e coletor foi medido o pH.

As matérias-primas testadas como coletores de carbonatos e depressores de minerais de zinco são identificadas como:

COLETORES	FORNECEDORES	
MDB - 969	AKZO-NOBEL	
MDB - 970		
MDB - 971		
HIDROCOL	HIDROVEG	
AGCC-20	AG-ADITIVOS	
AGCC-10		
AGCC-50		
HOE F 2818	CLARIANT	
EPE-MIN - 047/08		
EPE-MIN - 081/08		
EPE-MIN - 110/08		
EPE-MIN - 044		
EPE-MIN - 046	GALVANI	
ACIDO GRAXO		
OLEO DE ARROZ	BRAIDO	
OLEO DE ARROZ	ALMAD	
OLEO DE ARROZ	ABOISSA	
OLEO DE ARROZ	IRGOVEL	
OLEINA (Acido Oleico )	CASQUIMICA	
PIETFLOAT - LA-01	PIETSCHEMICALS Ld.	
PIETFLOAT - LT-01		
PIETFLOAT - ID 131/A		
PIETFLOAT - LD 132/A		
R e D SORI ( Oleo de Arroz + Soja )		
R e D - RI ( Oleo de Arroz )		
R e D - OL ( Acido Oleico )		
R e D - LA01-SE ( Sebo )		
R e D - SOSE ( Soja e Sebo )		
R e D OLSE ( Oleo e Sebo )		
SSOR ( 25%oleina + 25%arroz + 50%SOSE )		
Depressores		FORNECEDORES
SILICATO DE SÓDIO	DIATOM	
SILICATO DE SÓDIO	PIETSCHEMICALS Ld.	
SILICATO DE SÓDIO	ÓRICA	
SILICATO DE SÓDIO	AG ADITIVOS	

A saponificação dos óleos foi baseada no procedimento operacional padrão utilizado pela planta piloto da Valefert, antiga Fosfertil de Tapira, (OLIVEIRA, 2005). Diferencia-se pela concentração de NaOH utilizada, aproximadamente 11,5 % m/v e pela forma de agitação e homogeneização, feita mecanicamente por um pequeno impelidor de pás. Os óleos foram aquecidos a 40 °C para total liquefação.

As saponificações dos óleos graxos foram feitas conforme procedimento:

- pesar em balança semi-analítica calibrada 10g de óleo coletor; se estiver com "pelotas" dissolver sob temperatura e depois pesar;
- pesar em balança semi-analítica calibrada 3g de soda cáustica 50%;
- pesar em balança semi-analítica calibrada 20g de água destilada para diluição do óleo;
- pesar em balança semi-analítica calibrada 167g de água destilada para diluição final.

Modo de preparo:

- em um béquer, diluir o óleo coletor em 20 g de água destilada; se não misturar fazer em aquecimento ( 60 graus);
- adicionar a soda cáustica 50%;
- mexer vigorosamente até se obter uma mistura homogênea;
- adicionar 167g de água destilada para diluição final;
- homogeneizar em agitador mecânico por dois minutos.

A extensão da reação foi verificada por via úmida, através da determinação do grau de saponificação (ou grau de conversão). A seguir, é apresentado o procedimento adotado na determinação do grau de saponificação dos óleos vegetais, baseado no que foi descrito por RITTNER (1995), tendo como referência o método determinação de álcali livre em sabões (OLIVEIRA, 2005):

- coletar uma alíquota de sabão (aproximadamente 5 g);
- pesar a amostra e anotar o valor;
- adicionar 200 mL de álcool etílico 95 % v/v, em início de fervura e neutralizado com



NaOH 5 % m/v até cor levemente rosada de indicador de fenolftaleína, pouco antes de sua utilização;

- agitar até dissolução completa do sabão;
- adicionar 0,5 mL de solução de indicador de fenolftaleína (1 % m/v, em álcool etílico a 95 % v/v) e deixar sob agitação com bastão magnético;
- titular com solução de HCl de normalidade conhecida (0,1 N).

#### Cálculo da concentração de NaOH livre (%)

$$\% \text{ NaOH} = \frac{V_{\text{HCL}} * N_{\text{HCL}} * 0,04 * 100}{M_{\text{amostra}}} = (\text{g NaOH}/100 \text{ g de amostra})$$

Onde:

$V_{\text{HCl}}$  = volume, em mL, da solução de HCl gasto na titulação;

$N_{\text{HCl}}$  = normalidade da solução de HCl;

$M_{\text{amostra}}$  = massa da amostra, em gramas.

0,04 = miliequivalente da soda.

#### Cálculo da massa de NaOH reagida

$$M_{\text{NaOH reagida}} = (V_{\text{NaOH}} * C_{\text{NaOH}}) - (M_{\text{sabão}} * \% \text{ NaOH})$$

Onde:

$V_{\text{NaOH}}$  = volume, em mL, da solução de NaOH adicionada na preparação do sabão;

$C_{\text{NaOH}}$  = concentração, em % m/v (g NaOH / 100 mL de solução), da solução de NaOH utilizada na preparação do sabão;

$M_{\text{sabão}}$  = massa do sabão formado, em gramas:  $(M_{\text{óleo}}) + (M_{\text{água}}) + (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}})$ ;

% NaOH = concentração de NaOH livre, em g NaOH / 100 g de amostra.

### Cálculo da massa de óleo reagida

$$M_{\text{Óleo reagida}} = \frac{M_{\text{NaOHreag}} \cdot \text{NaOHreag}}{E_{\text{Óleo}}}$$

Onde:

$M_{\text{NaOHreag}}$  = massa reagida de NaOH, em gramas;

$E_{\text{Óleo}}$  = estequiometria do óleo

### Cálculo do grau de saponificação (conversão) do óleo

$$S_{\text{Óleo}} = \frac{M_{\text{Óleoreag}}}{M_{\text{Óleo}}} * 100$$

Onde:

$M_{\text{Óleoreag}}$  = massa de óleo reagida, em gramas;

$M_{\text{Óleo}}$  = massa do reagente óleo adicionada na preparação do sabão, em gramas.

Tendo-se a massa de óleo vegetal a ser saponificado, calcula-se o volume de NaOH a aproximadamente 11,5 % m/v a ser adicionado para atingir o grau de saponificação desejado, através da estequiometria do óleo. Após a saponificação do óleo, determina-se o grau de saponificação e avalia-se a saponificabilidade de cada óleo. Deve-se tomar o cuidado de homogeneizar o óleo e armazená-lo em alíquotas, em vidro âmbar e, de preferência, dentro de um *freezer*, para que o mesmo conserve suas características físico-químicas (OLIVEIRA, 2005).

Industrialmente procura-se trabalhar com grau de saponificação entre 55 % e 75 %. De acordo com LEJA (1982), a fração ionizada desses sais de ácido graxos atua no sentido de estabilizar a espuma formada durante o processo de flotação e, portanto, a fração não saponificada desses óleos atua como anti-espumante (OLIVEIRA, 2005),

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Meio denso

#### 5.1.1. Meio denso – escala laboratório

A investigação realizada consistiu na realização de uma série de testes de separação densitária visando avaliar as condições, recuperação e características dos produtos finais possíveis de obtenção, através do processamento do *Run of Mine* da Mina de Vazante

Os testes realizados, empregando-se meio denso, para concentração de willemita nas densidades 3,09, 3,0, 2,9 e 2,8, com o objetivo final de produzir um rejeito acabado, no grau de cominuição investigado (produto britagem/rebritagem), forneceram, para o intervalo granulométrico [-57,15 mm – 0,495 mm], os resultados descritos na tabela V.2. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios e de Resíduos Industriais LTM, do Departamento de Engenharia Minas e Petróleo da USP.

Os estudos executados tiveram como objetivo intrínseco levantar a partição do *Run of Mine* britado em função da densidade e, eventualmente, avaliar a viabilidade de rejeitar uma fração do minério, com baixo teor em zinco, do processamento atual da usina industrial de concentração de willemita.

A composição química da amostra exposta na tabela V.1 é resultado da composição de resultados de análises de produtos obtidos nos testes de separação densitária.

Tabela V.1. Composição química da amostra

PRODUTO	TEORES (%)						
	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb
AMOSTRA CABEÇA	7,39	4,84	1,00	20,14	10,34	7,23	0,33

Tabela V.2. Resultado de separação em meio denso com amostra de willemita com diferentes densidades

Produto	Peso(%)	Teores Zn(%)	Zn Contido(%)
	Amostra britagem/rebritagem		Amostra britagem/rebritagem
Flutuado - 3,09	81,07	2,45	27,15
Afundado - 3,09	18,93	28,11	72,85
Flutuado - 3,00	78,16	1,72	18,42
Afundado - 3,00	21,84	27,27	81,58
Flutuado - 2,90	71,59	1,39	13,63
Afundado - 2,90	28,41	22,20	86,37
Flutuado - 2,80	58,72	1,15	9,24
Afundado - 2,80	41,28	16,05	90,76

Resultados de separação em meio denso com amostra de willemita de baixo teor e densidade de separação de 2,8, apresentados na tabela V.3, evidenciam que a massa recuperada foi de 44% e o teor de *Run of Mine* passou de 7,4 %Zn para 16,0 %Zn. A perda de zinco foi relativamente alta para esta amostra, 8,7%, porém se deve levar em conta seu baixo teor em zinco. Note-se que o teor de zinco no produto rejeitado, material dolomítico, foi de apenas 1,15 %, zinco que deve estar em boa parte na rede cristalina da dolomita. Estima-se que, sendo tratado minério de teor normal (cerca de 15 % Zn), ao ser gerado um rejeito dolomítico com teores inferiores a 2 %Zn, a recuperação de zinco será bem alta, e a rejeição de dolomita deverá cair para cerca de 20%.

Tabela V.3. Resultado de separação em meio denso com amostra de willemita de baixo teor e densidade de separação de 2,8

PRODUTO	PESO (%)	TEORES (%)							DISTRIBUIÇÃO (%)						
		Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb
AFUNDADO 2,8	39,36	16,05	10,19	0,82	14,65	6,87	8,33	0,46	85,46	82,93	32,09	28,63	26,15	45,33	55,69
FLUTUADO 2,8	55,99	1,15	0,78	1,03	24,39	12,93	5,80	0,20	8,70	9,04	57,34	67,81	70,00	44,89	33,95
FRAÇÃO [-0,495]	4,65	9,29	8,35	2,28	15,42	8,56	15,22	0,73	5,84	8,03	10,57	3,56	3,85	9,78	10,36
AFUND + FINOS	44,01	15,33							91,30						
AMOSTRA ROM	100,00	7,39	4,84	1,00	20,14	10,34	7,23	0,33	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Para uma amostra de teor de “cabeça” de 7.39% a recuperação metalúrgica de zinco foi de 91.30%.

As fotos da figura 5.1 mostram o afundado e o flutuado grosseiro do teste realizado nos laboratórios da Universidade de São Paulo. É bem visível a diferença entre os produtos.



Figura 5.1. Flutuado em teste de meio-denso, à esquerda, contendo basicamente calcário dolomítico, e afundado, à direita, contendo willemita e hematita, tamanho máximo de 60 mm (LTM-USP).

Estes resultados têm por base um circuito com remoção prévia da fração do minério [-0,495 mm] por peneiramento a úmido, que representa em peso 4,65 % do *Run of Mine* com teor de 9,29 % em Zn, como mostra a composição granuloquímica da amostra apresentada na tabela V.4.

Tabela V.4. Composição granuloquímica da amostra

FRAÇÃO (mm)	PESO (%)		TEORES (%)							DISTRIBUIÇÃO (%)						
	RET. SIMP.	RET. ACUM.	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb
[-57,15 +25,40]	47,81	47,81	7,14	4,04	0,88	21,37	11,22	6,48	0,27	46,1 5	39,95	42,03	50,74	51,88	42,86	40,13
[-25,40 +12,70]	19,68	67,49	6,63	3,48	0,96	20,79	10,47	6,95	0,32	17,6 5	14,16	18,84	20,32	19,93	18,92	19,42
[-12,70 +6,35]	12,64	80,13	7,67	5,50	0,91	18,08	8,20	6,66	0,31	13,1 1	14,37	11,49	11,35	10,02	11,64	12,04
[- 6,35 +3,327]	8,11	88,24	7,84	6,21	1,00	19,78	10,78	7,14	0,35	8,60	10,42	8,11	7,96	8,45	8,01	8,59
[-3,327 +1,397]	3,89	92,13	9,02	8,04	1,12	17,58	8,37	8,44	0,40	4,74	6,46	4,35	3,40	3,15	4,54	4,76
[-1,397 +0,495]	3,22	95,35	8,95	9,92	1,43	16,70	8,73	9,55	0,48	3,90	6,61	4,61	2,67	2,72	4,26	4,70
[-0,495]	4,65	100,00	9,29	8,35	2,28	15,42	8,56	15,22	0,73	5,84	8,03	10,57	3,56	3,85	9,78	10,36
CABEÇA CALCUL.	100,00	-	7,39	4,84	1,00	20,14	10,34	7,23	0,33	100, 0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

O resultado da distribuição de teores nos produtos da separação por densidade e fração granulométrica do ROM retido na malha 0,495 é mostrado na tabela V.5.

Tabela V.5. Distribuição de teores nos produtos da separação por intervalo granulométrico, no teste por densidade

PRODUTO	FRACÃO (mm)	PESO (%)	TEORES (%)							DISTRIBUIÇÃO (%)						
			Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb
AFUNDADO 3,09	[-57,15,+25,40]	10,95	28,68	15,45	0,65	6,63	2,63	11,43	0,44	43,02	36,27	7,57	3,57	2,76	18,29	15,65
	[-25,40,+12,70]	3,39	29,51	14,63	0,70	6,27	2,20	12,16	0,74	13,69	10,63	2,52	1,04	0,72	6,02	8,14
	[-12,70,+6,35]	1,90	26,71	26,06	0,64	2,96	0,16	10,41	0,53	6,96	10,63	1,29	0,28	0,03	2,89	3,27
	[- 6,35,+3,327]	0,38	30,29	11,03	0,76	6,84	2,90	13,28	0,65	1,58	0,90	0,31	0,13	0,11	0,74	0,80
	[-3,327 +1,397]	1,28	25,30	22,68	0,85	5,20	2,38	12,56	0,71	4,43	6,21	1,15	0,33	0,29	2,34	2,94
	[-1,397 +0,495]	1,03	22,64	25,48	1,19	3,99	1,72	13,74	0,74	3,18	5,60	1,30	0,20	0,17	2,06	2,46
	SUB-TOTAL	18,93	28,11	17,31	0,70	5,96	2,24	11,70	0,54	72,85	70,23	14,14	5,54	4,07	32,35	33,27
AFUNDADO 3,0	[-57,15,+25,40]	0,64	5,63	8,98	0,66	21,25	9,43	3,49	0,76	0,50	1,24	0,45	0,67	0,58	0,33	1,59
	[-25,40,+12,70]	0,73	23,28	8,11	0,79	12,24	5,55	9,68	1,02	2,32	1,26	0,61	0,44	0,39	1,03	2,41
	[-12,70,+6,35]	0,82	32,98	9,65	0,65	6,66	2,34	13,71	0,63	3,69	1,69	0,56	0,27	0,18	1,63	1,67
	[- 6,35,+3,327]	0,73	22,26	17,07	0,76	7,83	2,70	9,65	0,62	2,22	2,67	0,59	0,28	0,19	1,03	1,47
	[-3,327 +1,397]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	[-1,397 +0,495]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	SUB-TOTAL	2,92	21,84	10,97	0,71	11,57	4,80	9,43	0,75	8,72	6,86	2,21	1,66	1,34	4,02	7,13
AFUNDADO 2,9	[-57,15,+25,40]	3,41	2,82	2,73	0,76	25,05	12,21	3,50	0,38	1,32	1,99	2,75	4,19	3,99	1,74	4,20
	[-25,40,+12,70]	0,91	4,98	4,72	0,94	18,17	5,95	5,63	0,30	0,62	0,92	0,91	0,81	0,52	0,75	0,89
	[-12,70,+6,35]	0,57	13,30	5,70	0,82	16,36	6,70	7,21	0,36	1,03	0,69	0,49	0,46	0,36	0,60	0,66
	[- 6,35,+3,327]	0,58	19,02	9,88	0,89	13,38	6,89	9,55	0,51	1,50	1,22	0,55	0,38	0,38	0,80	0,95
	[-3,327 +1,397]	0,77	2,81	2,37	1,15	23,78	10,84	5,21	0,40	0,30	0,39	0,94	0,90	0,80	0,59	1,00
	[-1,397 +0,495]	0,34	0,70	1,13	1,94	21,99	12,44	12,54	0,15	0,03	0,08	0,69	0,36	0,40	0,62	0,16
	SUB-TOTAL	6,57	5,34	3,77	0,91	22,02	10,25	5,31	0,37	4,80	5,30	6,34	7,10	6,46	5,10	7,87
AFUNDADO 2,8	[-57,15,+25,40]	8,08	1,67	1,13	0,87	26,42	13,65	4,00	0,32	1,85	1,96	7,47	10,48	10,58	4,72	8,40
	[-25,40,+12,70]	0,84	3,07	2,79	0,78	25,10	12,40	4,28	0,41	0,35	0,50	0,69	1,03	1,00	0,52	1,11
	[-12,70,+6,35]	0,38	11,39	6,33	0,76	18,83	9,12	5,75	0,54	0,60	0,52	0,31	0,35	0,33	0,32	0,67
	[- 6,35,+3,327]	0,45	9,44	34,31	0,67	1,91	0,16	4,58	0,39	0,58	3,29	0,32	0,04	0,01	0,30	0,57
	[-3,327 +1,397]	1,92	1,14	0,89	1,16	23,90	11,54	5,71	0,21	0,30	0,37	2,37	2,25	2,13	1,60	1,31
	[-1,397 +0,495]	1,20	4,30	4,44	1,59	20,83	11,11	7,43	0,46	0,71	1,15	2,03	1,23	1,28	1,31	1,80
	SUB-TOTAL	12,87	2,45	2,65	0,97	24,48	12,47	4,67	0,33	4,38	7,78	13,20	15,40	15,31	8,78	13,85
AFUNDADO - 2,8	[-57,15,+25,40]	27,06	0,63	0,34	1,00	25,37	13,89	5,67	0,17	2,33	1,97	28,76	33,70	36,05	22,42	14,93
	[-25,40,+12,70]	14,78	0,87	0,66	1,04	24,46	12,78	5,86	0,19	1,76	2,09	16,33	17,74	18,11	12,65	9,11
	[-12,70,+6,35]	9,59	1,26	1,02	1,00	22,13	10,34	5,32	0,23	1,65	2,10	10,19	10,42	9,51	7,45	7,16
	[- 6,35,+3,327]	6,37	3,73	2,38	1,08	23,75	13,27	6,45	0,28	3,25	3,25	7,31	7,43	8,11	6,00	5,79
	[-3,327 +1,397]	0,11	0,91	2,59	3,42	7,64	5,19	31,02	0,15	0,01	0,06	0,40	0,04	0,05	0,50	0,05
	[-1,397 +0,495]	0,82	2,02	2,06	1,30	24,39	12,49	6,18	0,31	0,23	0,36	1,13	0,98	0,98	0,74	0,82
	SUB-TOTAL	58,72	1,15	0,78	1,03	24,39	12,93	5,80	0,20	9,24	9,83	64,11	70,31	72,81	49,76	37,87
[-57,15,+0,495 mm]	100,0	7,30	4,67	0,94	20,37	10,43	6,84	0,31	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

A análise da distribuição de teores obtidos (tabela V.5) indica, para a densidade 3,09, produto sub-total afundado com recuperações da ordem de 72% em Zn e 19% em massa, com teor em Zn de 28%. Este produto mostra como principais impurezas Fe (17,3%) e CaO (6,0%).

Os resultados indicam, para o *Run of Mine* no estado de cominuição investigado, ser crítica a separação da dolomita em função de sua liberação e/ou densidade, para o intervalo de densidade entre 3,0 e 2,9, visto o teor de CaO, no sub-total afundado na densidade 3,0, com valor de 11,57%, passando para 22,02% para a densidade 2,9, frente ao *Run of Mine* com 20,4%.

Um sumário dos resultados da investigação realizada com o *Run of Mine*, destacando a partição em massa e distribuição de teores dos produtos afundados acumulados, para as diferentes densidades de separação testadas, é mostrado na tabela V.6.

Tabela V.6. Distribuição de teores nos produtos da classificação e separações

PRODUTO	PESO (%)	TEORES (%)							DISTRIBUIÇÃO (%)						
		Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb
AFUNDADO 3,09	18,05	28,11	17,31	0,70	5,96	2,24	11,70	0,54	68,60	64,60	12,65	5,34	3,92	29,18	29,82
FLUTUADO 3,09	77,30	2,45	1,71	1,00	23,73	12,34	5,71	0,25	25,56	27,38	76,79	91,10	92,23	61,03	59,82
FRAÇÃO [-0,495]	4,65	9,29	8,35	2,28	15,42	8,56	15,22	0,73	5,84	8,03	10,57	3,56	3,85	9,78	10,36
AMOSTRA ROM	100,00	7,39	4,84	1,00	20,14	10,34	7,23	0,33	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
AFUNDADO 3,0	20,83	27,27	16,47	0,70	6,71	2,58	11,39	0,57	76,81	70,90	14,63	6,94	5,21	32,81	36,22
FLUTUADO 3,0	74,52	1,72	1,37	1,01	24,18	12,62	5,57	0,23	17,35	21,07	74,81	89,50	90,94	57,41	53,42
FRAÇÃO [-0,495]	4,65	9,29	8,35	2,28	15,42	8,56	15,22	0,73	5,84	8,03	10,57	3,56	3,85	9,78	10,36
AMOSTRA ROM	100,00	7,39	4,84	1,00	20,14	10,34	7,23	0,33	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
AFUNDADO 2,9	27,09	22,20	13,53	0,75	10,25	4,36	9,99	0,52	81,33	75,78	20,29	13,79	11,42	37,41	43,27
FLUTUADO 2,9	68,26	1,39	1,15	1,02	24,38	12,84	5,60	0,22	12,83	16,19	69,14	82,65	84,74	52,81	46,37
FRAÇÃO [-0,495]	4,65	9,29	8,35	2,28	15,42	8,56	15,22	0,73	5,84	8,03	10,57	3,56	3,85	9,78	10,36
AMOSTRA ROM	100,00	7,39	4,84	1,00	20,14	10,34	7,23	0,33	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
AFUNDADO 2,8	39,36	16,05	10,19	0,82	14,65	6,87	8,33	0,46	85,46	82,93	32,09	28,63	26,15	45,33	55,69
FLUTUADO 2,8	55,99	1,15	0,78	1,03	24,39	12,93	5,80	0,20	8,70	9,04	57,34	67,81	70,00	44,89	33,95
FRAÇÃO [-0,495]	4,65	9,29	8,35	2,28	15,42	8,56	15,22	0,73	5,84	8,03	10,57	3,56	3,85	9,78	10,36
AMOSTRA ROM	100,00	7,39	4,84	1,00	20,14	10,34	7,23	0,33	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A análise desta distribuição de componentes (tabela V.6) indica, nas densidades de separação 3,09 e 3,0, produtos flutuados com conteúdos expressivos de Zn (25,56% e 17,35%) para serem descartados como rejeitos.

Os resultados mostram que recuperação acima de 85% do Zn contido no ROM, na condição investigada, só foi obtida com densidade de suspensão da ordem de 2,8.

Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- na etapa da preparação da amostra para remoção do material passante na malha 0,495 mm, por peneiramento a úmido, é gerado um produto de finos, com 4,65% da massa alimentada e teor de 9,29 %Zn, a ser retomado pela atual planta de beneficiamento;
- a melhor condição, em termos de recuperação em Zn, foi obtida com suspensão de densidade 2,8, resultando um rejeito da ordem de 55% da massa alimentada contendo 8,7% do Zn contido no ROM.

Esses resultados demonstram a aplicabilidade da técnica de separação em meio denso ao minério de willemita, visando produzir um rejeito acabado do minério apenas britado.

Posteriormente testou-se uma amostra de minério willemítico com teor de 18,81 % Zn, valor que representa bem o teor médio desse setor da jazida. Os testes realizados, com a amostra dividida em dois tamanhos (-50 mm + 12,7 mm) e (-12,7 mm + 3,0 mm), e em duas densidades, estão ilustrados no fluxograma da figura 4.2 e os resultados estão resumidos na tabela V.7.

Tabela V.7. Resultado de separação em meio denso com amostra de willemita

Produto	Ponto	Massa (%)	Teor	Dist.Zn
			% Zn	%
AL < 50,0 mm	1	100,00	18,81	100,00
- 50,0 + 3,0 mm	2	85,63	19,39	88,30
- 3,0 mm	3	14,37	15,32	11,70
- 50,0 + 12,7 mm (*)	4	52,38	21,34	59,43
Afundado do - 50,0 + 12,7 mm	6	28,62	37,75	57,44
Flutuado do - 50,0 + 12,7 mm (*)	7	23,76	1,57	1,98
Afundado do - 50,0 + 12,7 mm	8	12,59	1,89	1,27
Flutuado do - 50,0 + 12,7 mm	9	11,17	1,21	0,72
- 12,7 + 3,0 mm (*)	5	33,26	16,33	28,87
Afundado do - 12,7 + 3,0 mm	10	21,50	24,26	27,73
Flutuado do - 12,7 + 3,0 mm (*)	11	11,76	1,82	1,14
Afundado do - 12,7 + 3,0 mm	12	5,92	2,25	0,71
Flutuado do - 12,7 + 3,0 mm	13	5,84	1,39	0,43



Observando-se a tabela V.7 nota-se que foram obtidos vários produtos com teores abaixo de 2 %Zn, correspondendo à soma dos flutuados (7) e (11) nas densidades mais altas,  $23,76 + 11,76 = 35,52$  % da massa, com teor médio de 1,65 %Zn e correspondendo a  $1,98 + 1,14 = 3,12$  % do zinco.

O afundado grosso atingiu um excelente teor de 37,75 %Zn. Como o teor de ferro é da ordem de 10%, o percentual em massa dos óxidos de ferro deve estar em torno de 14%, e assim é possível atingir um teor final de zinco, utilizando métodos alternativos de separação.

Considerando-se que 35,5 % da massa foram eliminados na forma de rejeito grosso e que 28,6 % da massa vai ser tratada por outro método específico, resulta que seriam tratados por flotação 14,37 % de massa correspondente aos finos, mais a fração *sink* – 12,7 mm + 3,0 mm, com 21,5 %, somando 35,87 % da massa.

Comparando-se com o processo atual, um novo processo que incorpora pré-concentração por meio denso iria britar fino e moer cerca de 2/3 da massa (concentrado rico + alimentação da flotação) e flotar somente cerca de 1/3 da massa de ROM. Os custos de beneficiamento, mais caros por flotação devido aos gastos com energia (moagem e células) e reagentes, cairiam sensivelmente com a introdução do novo processo. A planta existente teria sua capacidade ampliada significativamente.

#### 5.1.2. Meio denso – escala industrial

Os testes industriais de meio denso foram realizados na planta industrial da empresa EMITANG S.A localizada no estado do Rio de Janeiro, conforme fluxograma descrito na figura 4.3.

As amostras foram coletadas no produto do britador primário -150 mm após peneiramento para retirada da fração fina (- 10 mm a 12,5 mm) na etapa de Britagem da usina de concentração de Vazante durante os momentos de produção tidos como operação estável e condições padrão de operação. As amostras foram designadas por:

- ✓ minério A – ROM Willemita baixo teor de zinco;
- ✓ minério B – ROM Willemita médio teor de zinco;
- ✓ minério C – ROM Willemita alto teor de zinco.

A tabela V.8 apresenta os resultados de separação em meio-denso com as respectivas três amostras de diferentes teores, onde se repassaram os afundados sequencialmente em duas densidades mais altas.

Tabela V.8. Resultados de testes de separação em meio-denso na Emitang com três amostras de willemita

Produto	Massa (%)	Teores (%)				Distribuição (%)			
		Zn	Fe	CaO	MgO	Zn	Fe	CaO	MgO
AL MD < 75,0 mm An.	xx	7,89	3,56	18,63	12,11	xx	xx	xx	xx
AL MD < 75,0 mm	100,00	8,26	4,60	16,84	14,10	100,00	100,00	100,00	100,00
+ 75,0 mm - 7,0 mm	63,35	8,39	4,11	17,51	14,22	64,34	56,65	65,86	63,85
- 7,0 mm	36,65	8,04	5,44	15,68	13,91	35,66	43,35	34,14	36,15
Afundado dens. 2,80	27,70	18,01	7,89	13,42	9,78	60,37	47,51	22,08	19,21
Flutuado dens. 2,80	35,65	0,92	1,18	20,68	17,66	3,97	9,14	43,79	44,64
Afundado dens. 2,85 a 2,90	21,99	22,27	9,49	11,27	7,70	59,26	45,37	14,72	12,00
Flutuado dens. 2,85 a 2,90	5,71	1,62	1,72	21,69	17,82	1,12	2,13	7,35	7,21
Afundado dens. 3,03	19,20	24,74	10,34	10,12	6,84	57,48	43,16	11,54	9,31
Flutuado dens. 3,03	2,79	5,26	3,65	19,22	13,61	1,77	2,21	3,18	2,69
Produto	Massa (%)	Teores (%)				Distribuição (%)			
		Zn	Fe	CaO	MgO	Zn	Fe	CaO	MgO
AL MD < 75,0 mm An.	xx	11,43	5,83	15,84	11,36	xx	xx	xx	xx
AL MD < 75,0 mm	100,00	12,31	6,80	10,55	11,69	100,00	100,00	100,00	100,00
+ 75,0 mm - 7,0 mm	63,14	13,08	5,44	16,71	12,22	67,07	50,55	100,00	66,01
- 7,0 mm	36,86	11,00	9,12		10,78	32,93	49,45	0,00	33,99
Afundado dens. 2,80	38,44	20,48	7,86	11,56	9,28	63,96	44,45	42,11	30,53
Flutuado dens. 2,80	24,69	1,55	1,68	24,73	16,79	3,11	6,10	57,89	35,47
Afundado dens. 2,85 a 2,90	33,94	22,92	8,61	10,20	8,28	63,19	42,98	32,81	24,05
Flutuado dens. 2,85 a 2,90	4,50	2,10	2,22	21,82	16,84	0,77	1,47	9,31	6,48
Afundado dens. 3,03	26,05	28,29	10,08	7,04	6,13	59,86	38,63	17,38	13,66
Flutuado dens. 3,03	7,89	5,19	3,75	20,62	15,39	3,33	4,35	15,42	10,39
Produto	Massa (%)	Teores (%)				Distribuição (%)			
		Zn	Fe	CaO	MgO	Zn	Fe	CaO	MgO
AL MD < 75,0 mm An.	xx	24,43	9,39	9,91	7,05	xx	xx	xx	xx
AL MD < 75,0 mm	100,00	23,61	10,13	8,98	7,13	100,00	100,00	100,00	100,00
+ 75,0 mm - 7,0 mm	72,50	25,36	9,32	9,40	7,06	77,88	66,74	75,87	71,79
- 7,0 mm	27,50	18,99	12,25	7,88	7,31	22,12	33,26	24,13	28,21
Afundado dens. 2,80	63,55	28,65	10,27	7,73	5,89	77,11	64,42	54,68	52,52
Flutuado dens. 2,80	8,95	2,03	2,63	21,27	15,35	0,77	2,32	21,19	19,27
Afundado dens. 2,85 a 2,90	58,39	31,00	10,98	6,48	4,90	76,66	63,29	42,13	40,16
Flutuado dens. 2,85 a 2,90	5,17	2,07	2,21	21,82	17,04	0,45	1,13	12,56	12,36
Afundado dens. 3,03	54,75	32,75	11,48	5,65	4,25	75,95	62,06	34,44	32,65
Flutuado dens. 3,03	3,63	4,62	3,42	18,98	14,71	0,71	1,23	7,68	7,50

Os testes confirmaram a viabilidade técnica de se refugar rejeitos grossos com teores de zinco inferiores a cerca de 2 % de zinco. Quanto menor o teor de zinco maior o refugo em massa de baixo teor, o que pode ser observado para os três minérios no gráfico da figura 5.2.

Nota-se que os teores de MgO ficaram mais altos nos testes na Emitang nos afundados nas densidades mais altas (cerca de 3,0) do que no teste realizado em escala de laboratório no LTM-USP com uma densidade menor (cerca de 2,8). Isso pode ter ocorrido devido a uma diferença entre amostras, ou por uma maior eficiência na separação feita em laboratório, onde a alimentação era feita manualmente e se dava tempo para as partículas “decidirem” por flutuar ou afundar. No equipamento industrial ocorre aprisionamento de partículas flutuáveis pelas que afundam. Notou-se uma presença significativa de partículas com densidades de cerca de 2,8 no produto afundado em 3,0. Isso pode ser corrigido numa futura operação industrial pela separação em meio-denso de limpeza em densidade maior, de cerca de 3,2 ou mais. A limpeza por meio-denso pode e deve gerar um concentrado com baixo teor de magnésio suficiente para atender às especificações da metalurgia de Três Marias.

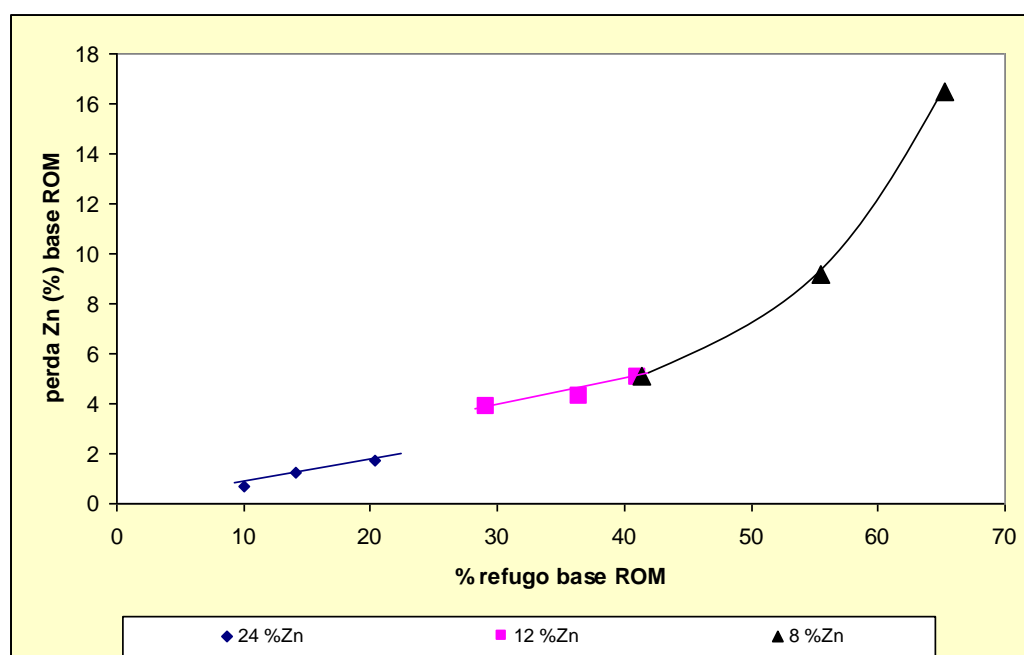


Figura 5.2. Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco na separação por meio-denso com minérios de diferentes teores.

Alguns pontos importantes foram observados durante o teste em escala industrial.

O sistema de alimentação nova do meio denso era realizado de forma manual, ou seja, tinha-se um operador específico para alimentar a planta, vindo ocasionar assim uma variação da taxa de alimentação durante os testes, que foi, em média, de 16 t/h.

Ocorreu durante os testes a segregação de partículas no silo, ou seja, a alimentação nova na correia transportadora que alimentava o lavador não era homogênea, sendo que hora tinha mais material grosso, hora material mais fino. Esse comportamento ocasionou uma variação granulométrica no peneiramento a úmido do *Run of Mine* na malha de 7,0 mm. Essa variação pôde ser detectada em todos os ensaios realizados com variações de 11,78%; 26,02% e 36,65% para minério A, 16,24%; 28,96% e 36,86% para minério B e 16,02%; 14,22% e 27,50% para minério C para a massa de - 7,0 mm do ROM.

Foi observado também que as medições de acompanhamento da densidade do meio denso não estavam sendo feitas corretamente, ou seja, quando se amostrava o meio na proveta e esse extrapolava o volume de 1 litro, o operador apenas retornava para o processo o excesso, sendo que já havia sido decantada boa parte do ferro silício, resultando numa densidade falsa, maior do que a real. Para esse caso o correto seria retirar o excesso por quarteamento ou amostrar no máximo até 1 litro. Sendo assim as densidades de 2,60 g/cm<sup>3</sup>; 2,70 g/cm<sup>3</sup>; 2,80 g/cm<sup>3</sup> e 2,85 g/cm<sup>3</sup> a 2,90 g/cm<sup>3</sup> são de referência, podendo estar corretas ou não. Os testes com densidade 3,03 g/cm<sup>3</sup> foram executados de forma correta, devido à intervenção da Votorantim Metais.

## 5.2. Ore sorter

### 5.2.1. Caracterização mineralógica

As campanhas de testes com material *Run of Mine* grosso na faixa de -150 mm + 80 mm seguiram a preparação e execução em cinco tipos diferentes de materiais. Estas separações foram feitas de forma visual considerando o conhecimento técnico dos geólogos da Votorantim Metais.

A separação da amostra em 05 tipos diferentes de material pela equipe técnica de geologia da Votorantim Metais foi feita conforme mostra a tabela I.1 em forma de catação com o intuito de equilibrar o equipamento *ore sorter*.

A seguinte definição de tipos de minerais foi executada antes da realização dos ensaios de separação em:

- dolomita cinza-DCZ;
- brecha dolomítica- BXD;
- metabasito-MB;
- brecha dolomítica (vermelho)-BXB pobre;
- brecha dolomítica (escuro)- BXB rica.
  - ✓ considerados concentrados no ajuste da separação: BXB pobre+BXB rica+BXD;
  - ✓ considerados rejeitos no ajuste da separação: DCZ+MB.

A tabela I.1 mostra resultados de catação manual de dolomita, mistos e willemita em amostra do britador primário. Conseguiu-se refugar manualmente (13,71% + 14,44% + 3,99%) representando aproximadamente 32% da massa na forma de um rejeito com cerca de 1,6% de Zn (média ponderada), contido em um minério originalmente contendo 14,87% de zinco. A catação é um pouco menos eficiente nas frações mais finas, já que o teor de zinco aumenta em quantidades razoáveis, indicando que deve ter ocorrido alguma perda de willemita. Nas frações mais grosseiras deve-se estar perdendo pouca willemita, com a maior parte do zinco devendo estar associado à dolomita como observado nas caracterizações.

A tabela V.9 mostra os resultados de separação em *ore sorter* ótico com a mesma amostra feita em forma de catação proveniente do britador primário e com teor normal de zinco.

Tabela V.9. Separação de willemita e dolomita por *ore sorter*

FRAÇÃO 30 -50 mm																	
	% Retido	Teores (%)								Distribuição (%)							
		Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	S	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	S
Pré-concentrado	80,59	16,66	2,92	0,86	24,70	15,13	11,15	0,35	0,22	99,27	93,81	66,48	74,75	75,66	80,00	88,43	96,82
Rejeito	19,41	0,51	0,80	1,80	34,63	20,20	11,57	0,19	0,03	0,73	6,19	33,52	25,25	24,34	20,00	11,57	3,18
Alimentação calculada	100,00	13,52	2,51	1,04	26,63	16,11	11,23	0,32	0,18	100	100	100	100	100	100	100	100
FRAÇÃO 15 -30 mm																	
Pré-concentrado	80,84	18,13	7,62	0,83	22,00	13,52	11,37	0,88	0,35	98,42	97,90	80,84	72,74	74,22	90,53	93,46	96,10
Rejeito	19,16	1,23	0,69	0,83	34,79	19,81	5,02	0,26	0,06	1,58	2,10	19,16	27,26	25,78	9,47	6,54	3,90
Alimentação calculada	100,00	14,89	6,29	0,83	24,45	14,73	10,15	0,76	0,29	100	100	100	100	100	100	100	100

A separação feita no *ore sorter* (Tabela V.9) foi mais seletiva que a separação manual (Tabela I.1). Rejeita-se material com menor teor de zinco (média de 0,9 % de zinco) com massa refugada menor, cerca de 19 % do alimentado ao separador. Considerando-se semelhante refugo de massas para as frações acima de 15 mm, isso corresponderia a cerca de 15 % do *Run of Mine*, ou pouco menos da metade do que foi separado manualmente. O *ore sorter* separa somente as dolomitas de coloração mais clara, não refugando dolomitas avermelhadas ou róseas presentes em quantidades elevadas na mina de Vazante. Levando-se em conta os resultados da catação e do teste com *ore sorter*, essa amostra testada aparentemente continha proporções semelhantes de dolomitas claras e escuras, não representando a mina como um todo.

Não existe levantamento, para os jazimentos de Vazante, da proporção de dolomitas claras entre o total de dolomitas, ou seja, não existe uma classificação definida por coloração para as brechas dolomíticas (BXD) que são lavradas conjuntamente com as brechas willemíticas (BXW) o que seria um empecilho para o *ore sorter*.

A tabela V.10 mostra resultados da separação entre willemita e dolomita, por *ore sorter*, das diferentes faixas granulométricas que alimentam a etapa de moagem na planta de concentração de Vazante.

Tabela V.10. Separação de willemita e dolomita por fração granulométrica

Testes	Produtos	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
		kg	%	Zn	MgO	CaO	Zn	MgO	CaO
1 5 - 18 mm	Willemita	5,823	78,98	19,45	11,67	16,65	91,61	73,07	72,74
	Dolomita	1,550	21,02	6,70	16,15	23,44	8,39	26,93	27,26
	Calculado	7,373	100,00	16,77	12,61	18,08	100,00	100,00	100,00
2 5 - 18 mm	Willemita	6,151	77,36	19,35	10,58	15,18	92,11	68,23	68,25
	Dolomita	1,800	22,64	5,67	16,83	24,14	7,89	31,77	31,75
	Calculado	7,951	100,00	16,25	11,99	17,21	100,00	100,00	100,00
3 3 - 5 mm	Willemita	2,446	75,45	16,85	11,17	15,60	85,69	69,53	69,34
	Dolomita	0,796	24,55	8,65	15,04	21,20	14,31	30,47	30,66
	Calculado	3,242	100,00	14,84	12,12	16,98	100,00	100,00	100,00

A tabela V.11 mostra resultados da separação entre willemita e dolomita, por *ore sorter*, para tamanhos do produto da britagem secundária.

Tabela V.11. Separação de willemita – produto da britagem secundária

Tamanho	Total			Concentrado			Rejeito		
	%	% Zinco		%	% Zinco		%	% Zinco	
		por peso	teor		distribuição	por peso		teor	distribuição
19 - 40 mm	40,11	16,36	52,48	21,42	26,30	38,96	18,69	4,96	6,41
8 - 19 mm	24,27	14,29	30,64	14,09	22,20	21,63	10,18	3,35	2,36
3 - 8 mm	18,14	13,15	4,59	12,71	17,40	15,30	5,43	3,20	1,20
-3 mm	17,48	11,70	12,29	17,48	11,70	14,14	0,00	0,00	0,00
Total	100,00	14,46	100,00	65,71	19,81	90,03	34,29	4,20	9,97

A tabela V.12 mostra resultados da separação entre willemita e dolomita, por *ore sorter*, para tamanhos do produto da britagem primária.

Tabela V.12. Separação de willemita – produto da britagem primária

Tamanho	Total			Concentrado			Rejeito		
	% por peso	% Zinco		% por peso	% Zinco		% por peso	% Zinco	
		teor	distribuição		teor	distribuição		teor	distribuição
50 -150 mm	42,86	18,21	52,48	42,86	18,21	50,23			
15 - 50 mm	33,13	14,21	30,64	26,74	17,40	29,94	6,39	0,87	0,36
6 -15 mm	8,48	14,11	4,59	6,89	17,00	7,53	1,60	1,68	0,17
-6 mm	15,52	11,78	12,29	15,52	11,78	11,76	0,00		0,00
Total	100,00	15,54	100,00	92,01	16,80	99,47	7,99	1,03	0,53

O primeiro teste de separação entre willemita e dolomita, realizado nos laboratórios da *CommoDaS*, teve caráter exploratório. Eventualmente estes resultados poderiam indicar uma baixa eficiência mecânica do equipamento ou supostamente uma necessidade de uma maior quantidade de equipamentos para taxas variáveis e ou maiores.

O Equipamento da *CommoDaS* possui capacidade instalada para 8 t/h para frações de tamanhos de 5 mm a 20 mm.

A figura 5.3 mostra a recuperação de willemita em função da taxa de alimentação do *ore sorter*. Percebe-se que a pureza do minério de interesse não é praticamente alterada, no entanto é bastante afetada quando se aproxima de sua capacidade nominal. Para variações de alimentação em escala industrial o fato deve ser considerado como empecilho.

Para o teste com menor taxa de alimentação a recuperação de willemita atingiu 98,26% com 98,76% de pureza. É um resultado excepcional considerando a qualidade do produto e resíduo gerados.



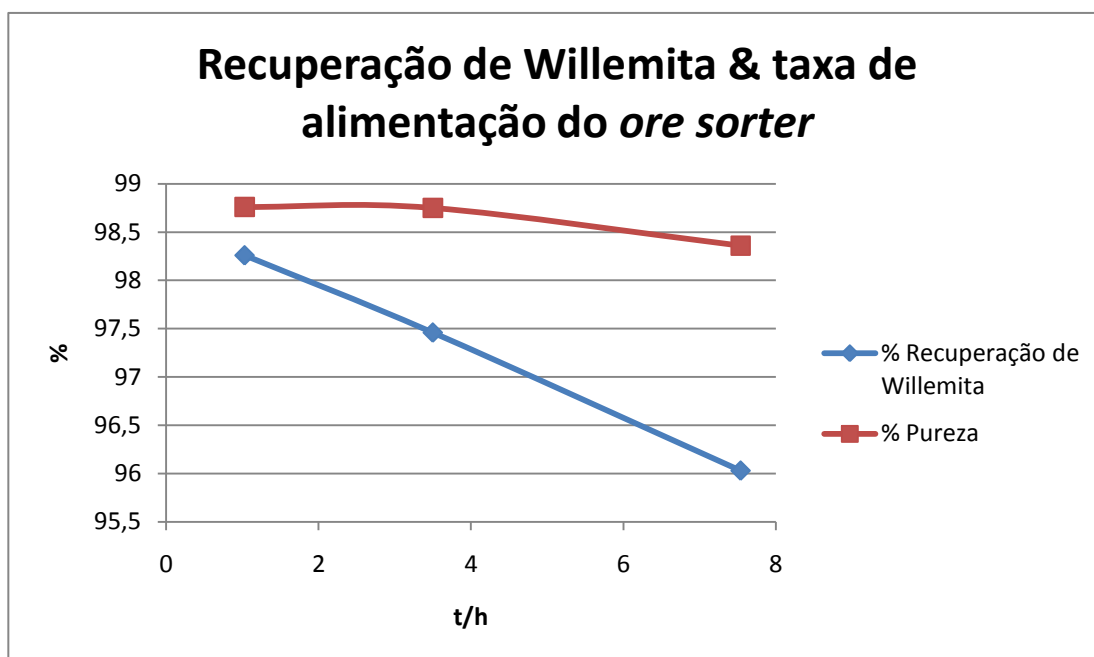


Figura 5.3. Recuperação de willemita em função da taxa de alimentação do *ore sorter*-tamanho de 5 mm a 20 mm.

A figura 5.4 mostra visualmente a eficiência de separação do *ore sorter*.



Figura 5.4. Refúgio de rejeito dolomítico à esquerda e willemita pura à direita.

Para ensaios para faixas de tamanho de 2 mm a 5 mm os resultados foram piores, o que indica que a performance do equipamento da *CommoDaS* para frações menores que 5

mm não é adequada. A figura 5.5 mostra a perda de rendimento e pureza do minério de willemita para frações menores, inclusive com taxas de alimentação menores.

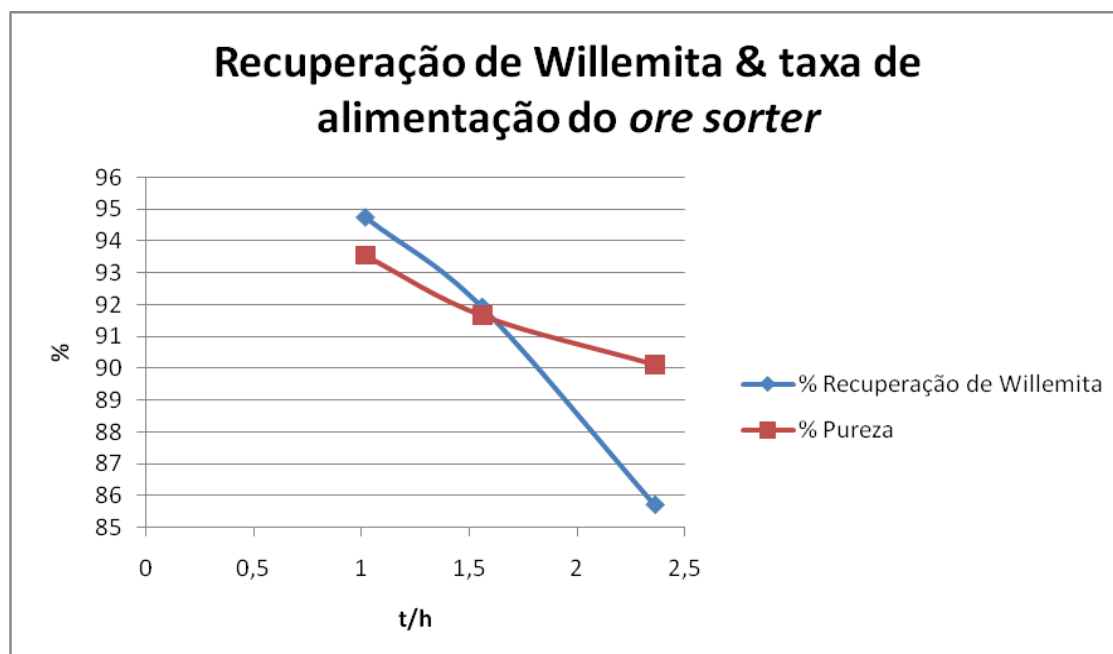


Figura 5.5. Recuperação de willemita em função da taxa de alimentação do *ore sorter* - tamanho de 2 mm a 5 mm.

### 5.2.2. Comparação entre meio denso e *ore sorter*

O meio-denso (em escala industrial) apresenta um comportamento mais uniforme, com menores perdas no caso do minério mais rico. Isso se explica pelo fato que o rejeito tem sempre teor de zinco inferior a 2 %, de modo que maior teor de alimentação corresponde a maior recuperação. O *ore sorter* apresenta alguns resultados muito bons e outros relativamente ruins, mesmo considerando-se que o teste foi feito com baixa taxa de alimentação para reduzir as imperfeições mecânicas de separação que ocorrem na operação normal industrial.

Outra vantagem do meio-denso sobre o *ore sorter* é que trata toda a faixa de tamanhos (de cerca de 10 mm a 150 mm) em um único equipamento, enquanto que a separação ótica requer classificação em faixas estreitas de tamanho e uso de várias unidades, tornando o circuito de separação bem mais complexo.

As figuras 5.6 e 5.7 comparam resultados de separação usando as duas técnicas de pré-concentração. Deve-se notar que os testes com *ore sorter* foram realizados com taxa de alimentação relativamente baixa para se verificar o potencial de separação, enquanto os resultados de meio-denso já são de escala industrial, incorporando alguma ineficiência natural que ocorre quando se alimenta material na taxa nominal do equipamento.

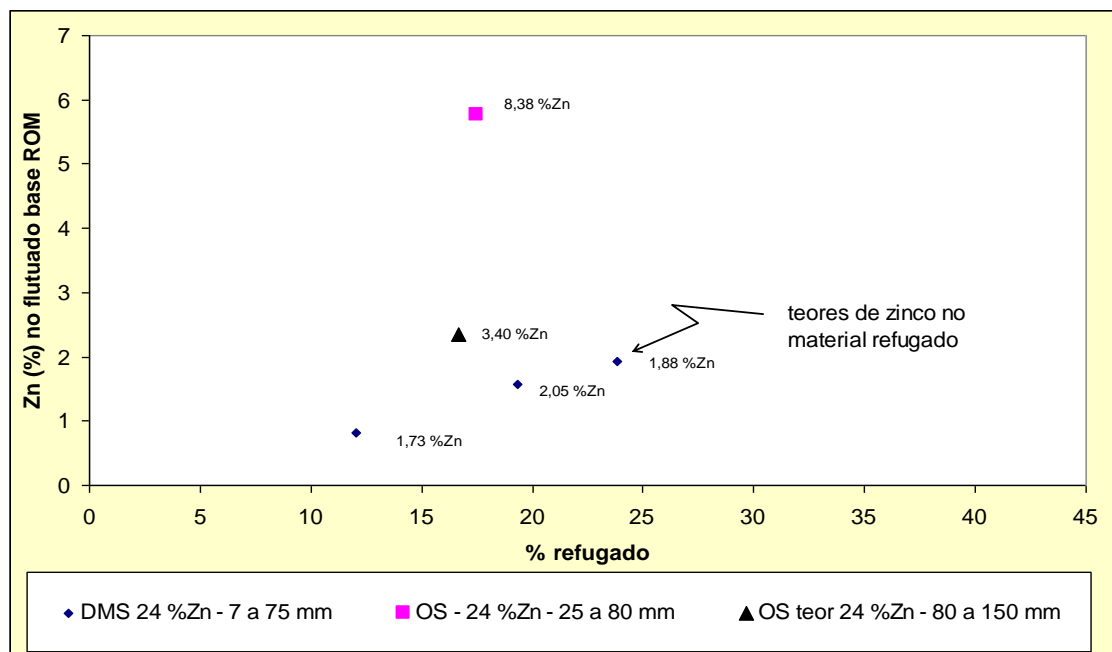


Figura 5.6. Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco com minério de alto teor de zinco, usando separações por meio-denso (DMS) e *ore sorter* (OS).

Com minério rico o resultado com *ore sorter* foi muito inferior, com altos teores de zinco nos flutuados e rejeição limitada a cerca de 17% da massa. A rejeição em um dos testes na Emitang chegou a 24% da massa, com flutuado apresentando somente 1,88 %Zn.

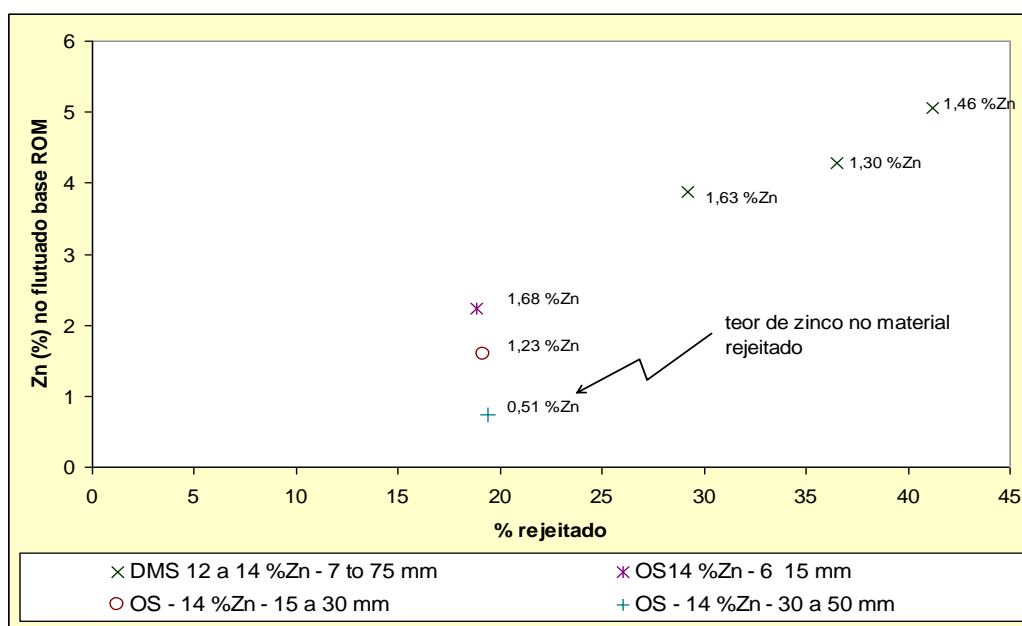


Figura 5.7. Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco com minério de médio teor de zinco, usando separações por meio-denso (DMS) e *ore sorter* (OS).

A rejeição em massa com *ore sorter* ficou limitada a cerca de 19% enquanto o meio-denso refugou até 43% da massa, com teor de 1,46 %Zn. Aparentemente o *ore sorter* só consegue identificar e eliminar a dolomita de cores mais claras, enquanto que o meio-denso elimina dolomita de todas as cores, inclusive cores similares às das partículas de willemita.

Citam-se a seguir vantagens de um e outro método. Enquanto um equipamento só de meio-denso pode tratar toda uma faixa de tamanhos (de cerca de 10 mm a 250 mm), para se ter uma boa eficiência de separação por *ore sorter* é necessário classificar a alimentação em faixas estreitas de tamanho (tamanho máximo / tamanho mínimo em torno de 3,0) e, portanto, requer várias unidades, tornando o circuito de separação bem mais complexo. Nos tamanhos menores os *ore sorters* também apresentam baixas produtividades.

### 5.2.3. Uso do *ore sorter* para separar óxidos de ferro de willemita

Durante os testes e caracterização mineralógica dos produtos gerados com o equipamento *Ore Sorter*, decidiu-se testar o equipamento para concentrar os óxidos de

ferro através da indução dos mesmos por um campo magnético. Preliminarmente a meta principal seria a separação dos grãos de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), na fração -20 mm +12 mm, por jato de ar comprimido

Foram realizados três testes e as amostras geradas de willemita/hematita foram AM199, AM200, AM201, AM202 e AM203. O detalhamento destas segue abaixo:

AM199- Concentrado de hematita: relativa ao primeiro teste realizado. Refere-se a possíveis grãos de hematita, na fração -20 mm + 12 mm, separados do *Run of Mine* (fotomicrografia 1);

AM201 - Concentrado de hematita: relativa ao segundo teste realizado. Refere-se a possíveis grãos de hematita, na fração -20 mm + 12 mm, separados do *Run of Mine* (fotomicrografia 2);

AM200 – Rejeito de hematita (concentrado de willemita): relativa ao primeiro teste realizado. Refere-se a possíveis grãos de willemita, dolomita e outros separados da hematita, na fração -20 mm + 12 mm (fotomicrografia 3);

AM202 – Rejeito de hematita (concentrado de willemita): relativa ao segundo teste realizado. Refere-se a possíveis grãos de willemita, dolomita e outros separados da hematita, na fração -20 mm + 12 mm (fotomicrografia 4);

AM203 – hematita: relativa ao terceiro teste realizado. Refere-se a possíveis grãos de Hematita na fração -20 mm + 12 mm (fotomicrografia 5).

Os estudos foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, localizado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

### **AM199 - Concentrado de hematita (teste 1)**

A amostra AM199 é constituída basicamente (tabela V.13) por willemita (que pode conter ferro em sua estrutura/ ver espectro 1 de EDS da figura 5.13), dolomita e hematita/martita (que contém zinco na estrutura/ ver espectro 2 de EDS da figura 5.13). Foram detectados também, em menores quantidades, clorita, magnetita/franklinita, quartzo, galena e talco.

Tabela V.13. Composição mineralógica da amostra AM199

Mineral	Composição Química	Obs
Willemita	$Zn_2(SiO_4)$	
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	
Hematita	$Fe_2O_3$	
Franklinita	$ZnFe_2O_4$	<1%
Magnetita/Martita	$Fe_3O_4$	<5%
Talco	$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$	<1%
Quartzo	$SiO_2$	<1%
Clinocloro/Baileicloro (Clorita)	$Mg_{2,5}Fe_{1,65}Al_{1,5}Si_{2,2}Al_{1,8}O_{10}(OH)_8$	<5%
Galena	$PbS$	<1%

Pelas imagens geradas por elétrons retro-espalhados ilustrados pela fotomicrografia 1 (figura 5.8) foi possível identificar que a willemita (mineral minério de Zn) está intrinsecamente associada a óxidos de ferro (magnetita/martita/hematita), ou seja, não há liberação na amostra AM199.

É provável a presença de dois tipos de óxidos (hematita e magnetita), como apontado na difratometria de raios-x. Além disso, a amostra foi induzida quando submetida a imã de 1000 Gauss. A franklinita também ocorre, porém em proporções menores.

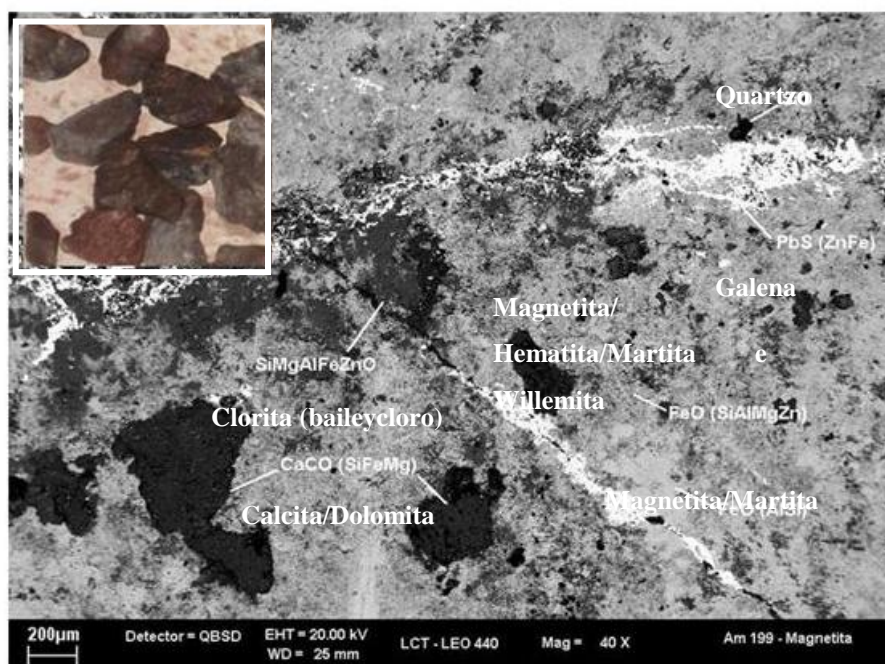


Figura 5.8. Fotomicrografia 1 - aspecto geral da amostra.

Na figura 5.8 observa-se destaque para associação entre óxidos de ferro (magnetita/hematita/martita) e willemita no lado direito da foto (imagem obtida no MEV, contraste de número atômico ou composição). No detalhe do canto esquerdo superior, detalham-se grãos do concentrado de hematita.

Portanto, esta amostra que anteriormente considerava-se constituída por apenas uma fase mineral (hematita), é na verdade formada por outras fases, sendo a principal willemita. Observa-se também que os constituintes mineralógicos principais ocorrem associados.

### **AM201 - Concentrado de Hematita (teste 2)**

A amostra AM201 é constituída basicamente (tabela V.14) por magnetita (que pode conter zinco em sua estrutura/ ver espectro 5 de EDS da figura 5.13), franklinita, willemita (que contém ferro em sua estrutura/ver espectro 3 de EDS da figura 5.13), dolomita (que contém ferro e zinco em sua estrutura/ ver espectro 4 de EDS da figura 5.13) e hematita/martita. Foram detectados também, em menores quantidades, quartzo, galena e talco.

A magnetita/franklinita aparece com maior frequência nesta amostra, porém a ocorrência ainda é restrita relativa às outras fases minerais.

Tabela V.14. Composição mineralógica da amostra AM201

<b>Mineral</b>	<b>Composição Química</b>	<b>Obs</b>
Franklinita	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<5%
Magnetita/Martita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<10%
Willemita	Zn <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	<1%
Talco	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	<1%
Galena	PbS	<1%

Através das imagens geradas por elétrons retro-espalhados na fotomicrografia 2 (figura 5.9) observa-se que a willemita (mineral minério de Zn) ocorre associada a óxidos de ferro (magnetita/martita/hematita/franklinita) e dolomita, ou seja, também não há liberação na amostra AM201.

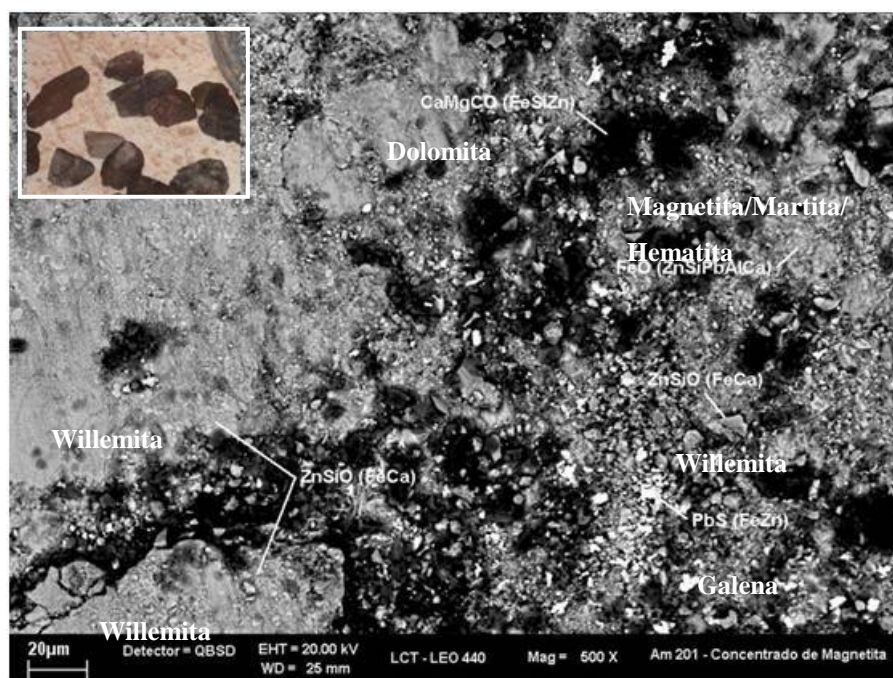


Figura 5.9. Foto micrografia 2 - aspecto geral da amostra.

Na figura 5.9 observa-se destaque para associação entre óxidos de ferro (magnetita/hematita/martita), dolomita, clorita e willemita. À esquerda observam-se grãos de willemita maiores (imagem obtida no MEV, contraste de número atômico ou composição). No detalhe do canto esquerdo superior são visualizados grãos do concentrado de hematita.

No entanto, esta amostra, que também anteriormente considerava-se constituída por apenas uma fase mineral (hematita), é na realidade formada por outras fases, sendo as principais willemita e dolomita. A diferença desta para a amostra AM199 (teste1) é a quantidade de magnetita/franklinita/martita, porém em relação às outras fases minerais presentes podem-se considerá-las como traço. Além disso, é importante salientar que, nesta fração, a assembleia mineral ocorre, em geral, completamente associada.



### AM200 - Rejeito de Hematita (teste 1)

A amostra AM200 é constituída (tabela V.15) por willemita (que pode conter ferro em sua estrutura/ espectro 6 de EDS da figura 5.13), dolomita (que contém ferro e zinco em sua estrutura/ver espectro 7 de EDS da figura 5.13), hematita (que também contém zinco em sua estrutura/ ver espectro 9 de EDS da figura 5.13) e clorita. Em menores quantidades foram observados quartzo, galena, apatita, magnetita/franklinita/martita e micas.

Tabela V.15. Composição mineralógica da amostra AM200

Mineral	Composição Química	Obs
Willemita	$Zn_2(SiO_4)$	
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	
Hematita	$Fe_2O_3$	
Clinocloro/Bayleicloro (Clorita)	$Mg_{2,5}Fe_{1,65}Al_{1,5}Si_{2,2}Al_{1,8}O_{10}(OH)_8$	<5%
Quartzo	$SiO_2$	<1%
Franklinita	$ZnFe_2O_4$	<0,5%
Magnetita/Martita	$Fe_3O_4$	<0,5%
Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$	<0,5%
Galena	$PbS$	<1%
Muscovita (Mica)	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	<1%

Nas imagens geradas por elétrons retro-espalhados na fotomicrografia 3 (figura 5.10) observa-se que a willemita (mineral-minério de zinco) ocorre associada a óxidos de ferro (hematita), clorita e dolomita.

Nesta amostra verifica-se que o óxido de ferro presente é representado, em geral, apenas por hematita, pois não ocorreu nenhuma indução quando em contato com imã de 1000 Gauss. Magnetita/franklinita são minerais raros.

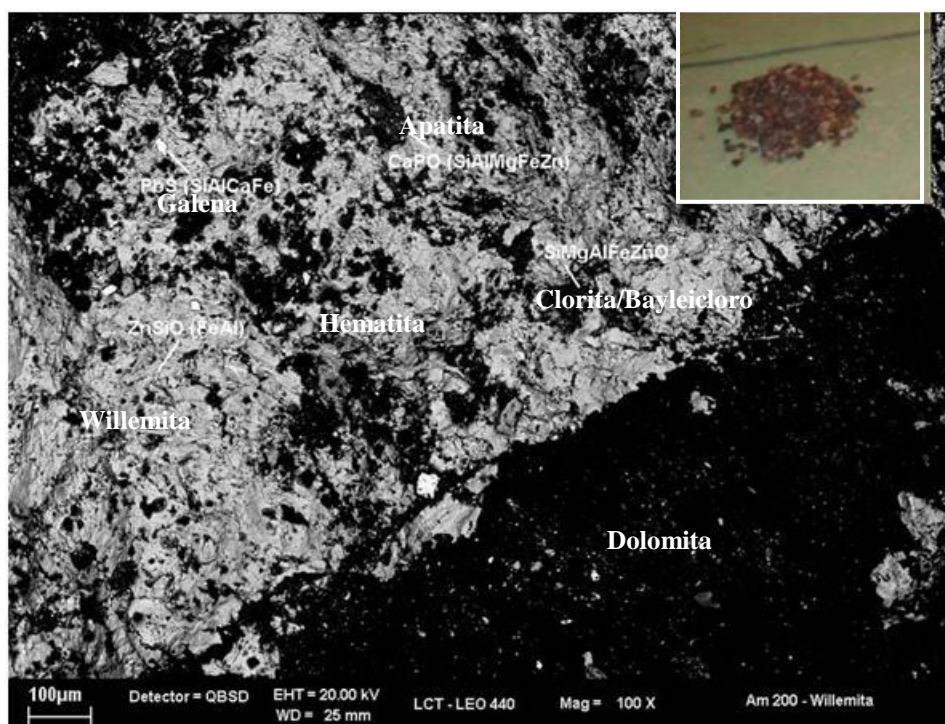


Figura 5.10. Foto micrografia 3 - aspecto geral da amostra.

Na figura 5.10 observa-se associação entre willemita, hematita, dolomita, clorita (imagem obtida no MEV, contraste de número atômico ou composição). No detalhe do canto esquerdo superior são visualizados grãos do rejeito de hematita.

Portanto, esta amostra, que anteriormente considerava-se como um rejeito de hematita, é na verdade formada por willemita, hematita e dolomita. Isto mostra que a hematita encontra-se associada com as demais fases minerais, não havendo liberação na fração - 20 mm + 12 mm.

### **AM202- Rejeito de Hematita (teste 2)**

A amostra AM202 é constituída (tabela V.16) por dolomita (que pode conter ferro e zinco em sua estrutura/ ver espectro 8 de EDS da figura 5.13), willemita e hematita (que também contém zinco em sua estrutura/ ver espectro 9 de EDS da figura 5.13). Em menores quantidades foram observados clorita, quartzo, galena e magnetita/franklinita.

Tabela V.16. Composição mineralógica da amostra AM202

Mineral	Composição Química	Obs
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	
Willemita	$\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$	
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
Clinocloro (Clorita)	$\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{1,65}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	<5%
Quartzo	$\text{SiO}_2$	<1%
Franklinita	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	<0,5%
Magnetita/Martita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	<0,5%
PbS	PbS	<1%

Pelas imagens geradas por elétrons retro-espalhados na fotomicrografia 4 (figura 5.11) observa-se que a willemita (mineral-minério de zinco) ocorre associada a óxidos de ferro (hematita), clorita, quartzo e dolomita (mais frequente que na amostra 200). Observa-se também que a hematita encontra-se disseminada em uma massa constituída basicamente por willemita.

Na amostra AM202, também se pode afirmar que o óxido de ferro presente é representado, em geral, apenas por hematita; pois não ocorreu nenhuma indução quando em contato com imã de 1000 Gauss. Magnetita/franklinita são ainda mais raras que na amostra 201.

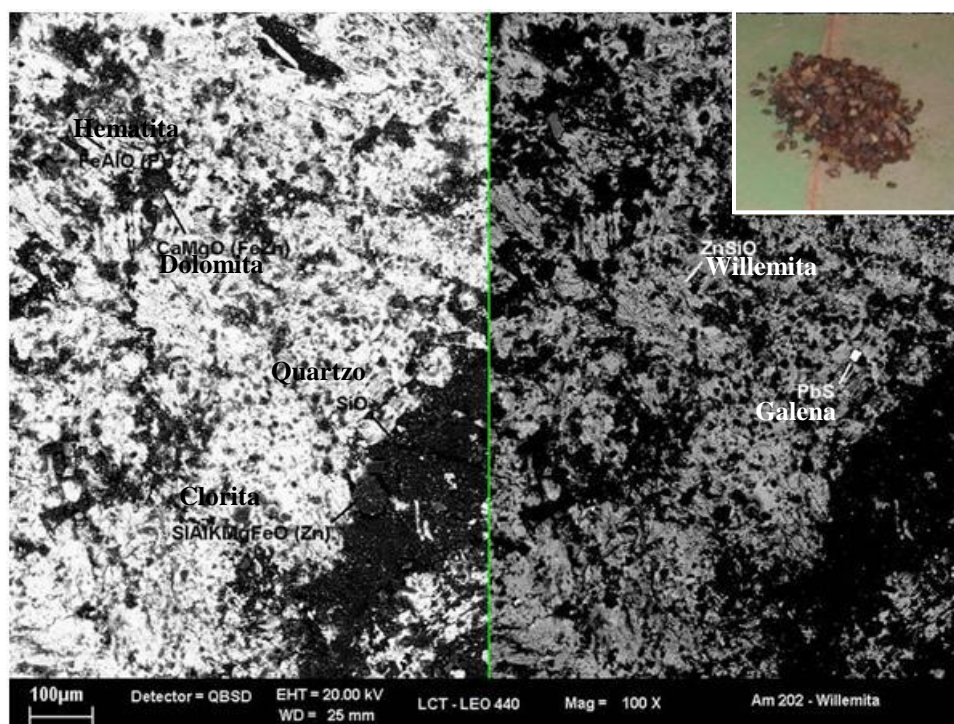


Figura 5.11. Fotomicrografia 4 - aspecto geral.

Na figura 5.11 observa-se associação entre willemita, dolomita e clorita. Ocorre hematita disseminada na willemita (imagem obtida no MEV, contraste de número atômico ou composição). Composição para elementos de número menor estão à esquerda (exceto ferro) e para elementos pesados à direita. No canto direito superior detalham-se grãos do rejeito de hematita.

Deste modo, a amostra que anteriormente também se considerava como um rejeito de hematita, é na verdade formada por willemita, hematita, dolomita e clorita. Isto mostra que a hematita encontra-se associada com as demais fases minerais, não havendo liberação na fração -20/+12 mm.

### AM203- Hematita (teste 3)

A amostra AM203 representa um concentrado de hematita retirado do ROM (*Run Of Mine*). É constituída (tabela V.17) por hematita (que pode conter ferro e zinco em sua estrutura/ ver espectro 10 de EDS da figura 5.13), willemita e dolomita. Em menores quantidades foram observados clorita, quartzo, galena e barita.

Tabela V.17. Composição mineralógica da amostra AM203

Mineral	Composição Química	Obs
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
Willemita	$\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$	
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	
Clinocloro (Clorita)	$\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{1,65}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	<5%
Quartzo	$\text{SiO}_2$	<1%
Galena	$\text{PbS}$	<1%
Barita	$\text{BaSO}_4$	<1%

Nas imagens geradas a partir de elétrons retro-espalhados na fotomicrografia 5 (figura 5.12) observa-se que a willemita ocorre disseminada em uma massa constituída por óxidos de ferro (hematita).

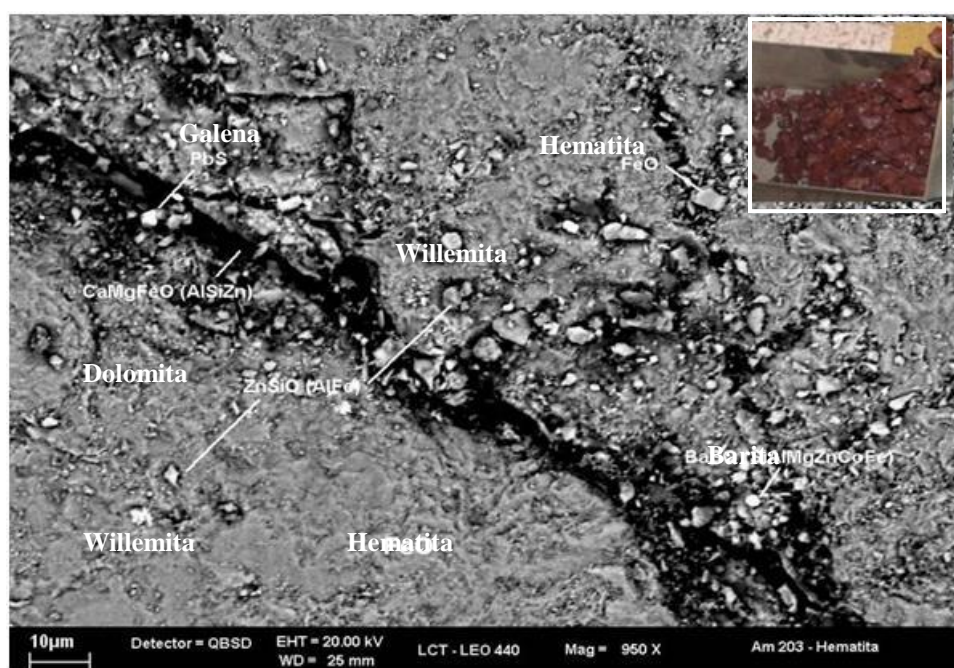


Figura 5.12. Fotomicrografia 5 - aspecto geral da amostra.

Na figura 5.12 observa-se associação entre hematita, carbonatos e willemita. Ocorre willemita disseminada na hematita (imagem obtida no MEV, contraste de número atômico ou composição). No detalhe do canto direito superior visualizam-se grãos de hematita. Pode-se concluir que esta amostra não está liberada na fração -20/+12 mm e apresenta, além de carbonatos e hematita, a willemita em sua associação mineralógica.

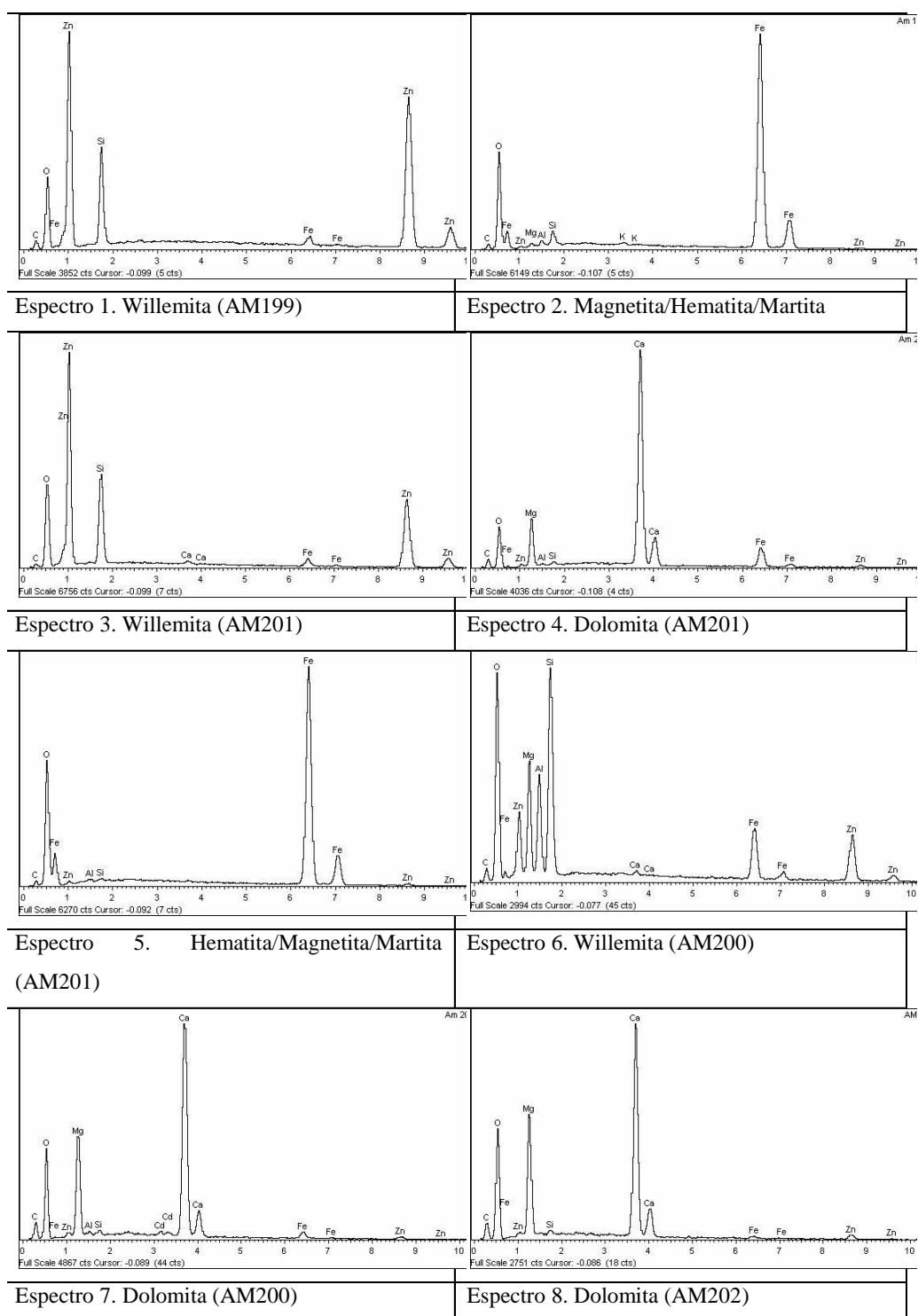


Figura 5.13. Espectros/difratrograma por EDS.

A tabela V.18 mostra as análises químicas realizadas por amostra.

Tabela V.18. Semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raio-x

Amostra	AM.199 Concentrado de Magnetita	AM. 200 Concentrado de Willemita	AM 201 Concentrado de Magnetita	AM 202 Concentrado de Willemita	AM 203 Hematita
MgO	3,97	16,7	4,79	17,7	2,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	1,53	0,67	1,64	0,64
SiO <sub>2</sub>	19,3	8,31	16,9	7,19	14,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,08	0,10	0,09	0,08
SO <sub>3</sub>	0,63	0,14	0,61	0,04	0,02
Cl	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02
K <sub>2</sub> O	0,02	0,13	0,02	0,13	nd
CaO	2,87	18,8	3,76	20,8	1,94
TiO <sub>2</sub>	nd	0,13	0,07	0,08	nd
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	0,02	0,02	nd	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,01	nd	0,01	0,04
MnO	0,03 <sup>r</sup>	0,05	0,04	0,05	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0	9,54	18,5	7,47	64,7
NiO	0,01	nd	nd	nd	nd
CuO	nd	0,02	0,02	nd	nd
ZnO	56,1	13,0	48,3	11,9	12,2
SrO	nd	0,01	nd	0,01	nd
ZrO <sub>2</sub>	<<	<<	nd	<<	nd
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	nd	nd	nd
MoO <sub>3</sub>	nd	nd	0,01	nd	nd
CdO	nd	0,04	0,02	0,04	nd
BaO	0,08	nd	nd	nd	nd
PbO	0,55	0,36	0,44	0,30	0,18
PF	4,83	31,1	5,70	32,5	3,35

Legenda:

<<= menor que 0,01                      nd= elemento não detectado                      PF= perda ao fogo

Nas amostras relativas ao concentrado de hematita os teores de ferro total e zinco apresentaram respectivamente valores iguais a 11,0 (AM199)/18,5 (AM201) e 56,1 (AM199)/48,3 (AM201). Pelos resultados da mineralogia os teores de ferro são representados por hematita/magnetita/franklinita/martita, enquanto o zinco por willemita.

Nas amostras relativas ao rejeito de hematita os teores de ferro total e zinco apresentaram respectivamente valores iguais a 9,54(AM200)/7,47(AM201) e 13,0(AM200)/11,9(AM201). Pelos resultados da mineralogia os teores de ferro são representados pela hematita, enquanto o zinco por willemita.

Nas amostras relativas à hematita os teores de ferro total e zinco apresentaram respectivamente valores iguais a 64,7 e 12,2 (AM203). Pelos resultados da mineralogia os teores de ferro são representados pela hematita, enquanto o zinco por willemita.

Desse modo, os dados da análise química reforçam que nas partículas as fases minerais, principalmente willemita e hematita, encontram-se associadas em todas as amostras, não ocorrendo liberação nas frações -20 mm + 12 mm.

Pode-se também enfatizar que a maioria do ferro presente está na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  (hematita) e não  $\text{Fe}^{2+}$  (magnetita); portanto mesmo que as partículas estivessem liberadas o equipamento não iria funcionar adequadamente.

A partir dos dados discutidos nos itens acima é possível ressaltar:

- i. em nenhuma das amostras foram observados grãos liberados, na fração granulométrica que o *Ore Sorter* opera (-20 mm + 12mm). Em geral, a associação mineralógica principal é willemita, dolomita e hematita;
- ii. houve perdas significativas de zinco nos concentrados de hematita, pois os grãos não estão liberados;
- iii. partindo do princípio que o equipamento separa as partículas a partir da susceptibilidade magnética e que para tal é necessária uma quantidade significativa de  $\text{Fe}^{2+}$  (magnetita e franklinita), pode-se afirmar que o *Ore Sorter* não iria trazer resultados significativos, pois a maioria do ferro presente está na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  (hematita);



iv. considerando que o equipamento conseguisse separar a hematita do ROM (com aumento do campo magnético, por exemplo), o zinco também seria perdido, pois os grãos de hematita não se encontram liberados na fração -20 mm + 12 mm.

Portanto, o *ore sorter* não é adequado para pré-concentrar o minério da Unidade Vazante, pois não há liberação na faixa granulométrica que o equipamento opera. Além disso, a quantidade de magnetita ( $\text{Fe}^{2+}$ ) mostrou ser pouco significativa.

### 5.3. Flotação de carbonatos

Até o ano de 2006 as operações no concentrador de Vazante apresentavam um *mix* de produção de concentrado final maior que 25% de minério do tipo calamina. Com a exaustão da calamina, a partir de 2007, o conteúdo de carbonatos, mais precisamente dolomita, no concentrado de zinco, aumentou. Ocorreu principalmente elevação no teor do elemento magnésio, que é mais abundante no minério willemítico que na calamina. Nos anos de 2007 e 2008, ocorreu a necessidade de operacionalizar a etapa de flotação com teores de Zn no concentrado bem elevados (44% a 45% Zn), promovendo perdas de recuperação de zinco. No ano de 2008 novos projetos e tecnologias foram implementadas na metalurgia de Três Marias, dentre estas o uso de autoclave.

Com a nova tecnologia a metalurgia ficou sensível à presença de dolomita no concentrado, provocando espumação excessiva no processo, gerando grandes perdas de rendimento metalúrgico. Para o bom desempenho do processo de Três Marias estudos mostram que o teor de carbonato deve ser inferior a 10,8% e magnésio menor que 3,2%. Porém, para se ter uma especificação considerável destes contaminantes para concentração de minério willemita se faz necessário um processo específico de concentração e/ou depressão da ganga carbonática.

As figuras 5.14 e 5.15 mostram dados industriais do concentrador de Vazante. Para teor de zinco no concentrado de willemita superior a 43,5% os teores de carbonato e magnésio no concentrado são maiores que 11% e 3,2%, respectivamente, além do processo fugir totalmente de controle estatístico.

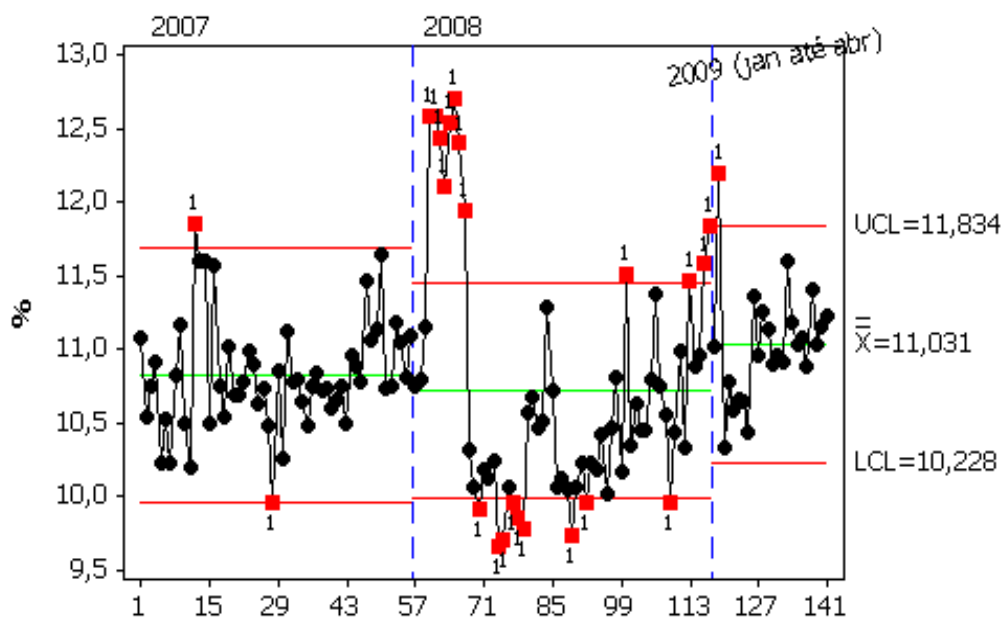


Figura 5.14. Teor de carbonato no concentrado de willemita.

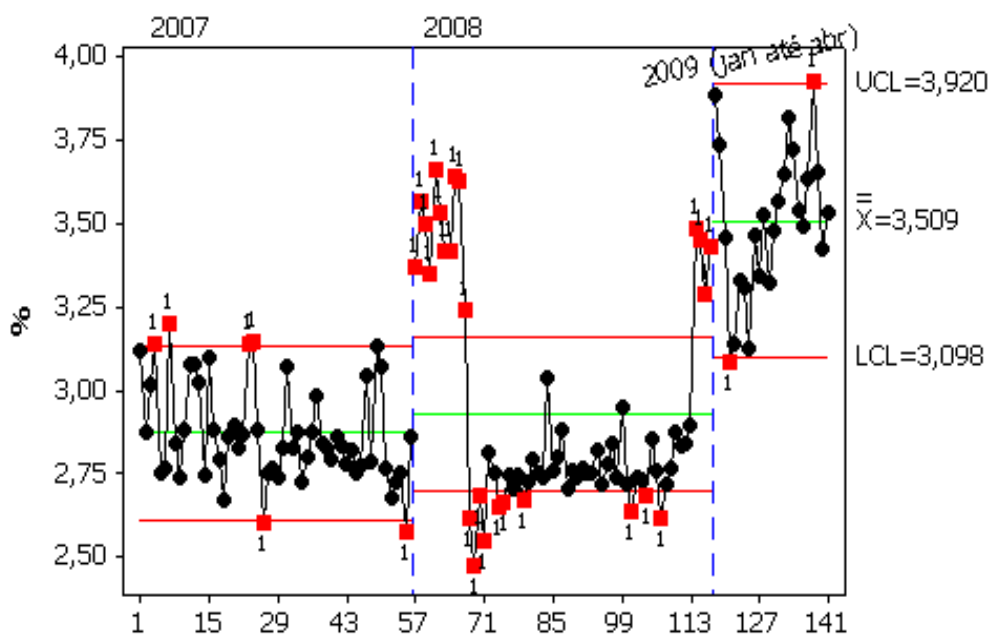


Figura 5.15. Teor de magnésio no concentrado de willemita.

### 5.3.1. Caracterização mineralógica do concentrado de willemita

Os resultados da composição química da amostra de concentrado de willemita são apresentados na tabela V.19.

Tabela V.19. Resultado de análise química da amostra de concentrado

Amostra	Teores dosados (%)							
	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	S
Concentrado final	43,1	6,26	0,67	4,62	3,86	24,3	2,09	0,50

A análise granulométrica, cujos resultados estão expostos na tabela V.20, indica que cerca de 49% da massa permanece retida em 0,020 mm.

Tabela V.20. Distribuição de teores por fração granulométrica

Fração mm	% em massa		Teores (%)								Distribuição (%)					
	retida	acum.	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Pb	S	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
+0,020	49,4	49,4	49,1	4,49	0,55	3,04	2,11	28,2	2,40	0,70	56,3	35,0	34,5	35,3	31,2	54,5
-0,020	50,6	100,0	37,3	8,15	1,02	5,46	4,56	23,0	1,81	0,47	43,7	65,0	65,5	64,7	68,8	45,5
Total calc.	100,0		43,1	6,34	0,79	4,26	3,35	25,6	2,10	0,58	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Total dos.			43,1	6,26	0,67	4,62	3,86	24,3	2,09	0,50						

Os teores de Zn (médio de 43,1%) estão compreendidos entre 37,3% e 49,1%, com tendência à diminuição na faixa de finos; abaixo de 0,020 mm estão contidos cerca de 44% do total de Zn da amostra.

Os maiores diluentes deste concentrado são CaO e MgO, que aumentam consideravelmente nos finos. Especificamente a distribuição de MgO na faixa abaixo de 0,020 mm é 68,8%, o que indica a necessidade de uma flotação específica para finos.

A estimativa da composição mineralógica por fração granulométrica, efetuada com base na conjugação dos resultados obtidos nas análises químicas, separações minerais e estudos mineralógicos, é apresentada na tabela V.21.

O produto flutuado total +0,020 mm corresponde a 0,7% em massa (0,4% em relação à amostra inicial). O teor de Zn associado a esse produto é de 4,8%, o que corresponde a 0,1% do total contido no ensaio. Este produto é constituído basicamente por SiO<sub>2</sub> (47,9%), CaO (28,3%) e MgO (10,8%).

No produto afundado total +0,020 mm, que corresponde a 99,3% em massa (49,1% em relação à amostra total), o teor de Zn é de 50,3% (99,9% do total contido no ensaio; 56,2% do total da amostra).

Os maiores diluentes deste produto são os teores de Fe (4,1%), os teores de CaO e de MgO (3,1% e 2,0%, respectivamente) e Pb (2,1%).

Os resultados dos ensaios de separações minerais por líquidos densos, para a amostra concentrado final, são apresentados na tabela V.22.

A amostra é constituída basicamente por willemita (cerca de 73% em massa), com quantidades menores de dolomita (~11% em massa), óxidos de ferro (6%; hematita, goethita), argilominerais (4% em massa), além de quartzo e galena (2% em massa, cada um) e esfalerita (1%).

Os teores de willemita variam entre 64% e 82%, diminuindo para os finos. As proporções de dolomita situam-se entre 5% e 17% em massa, aumentando para a fração mais fina, o mesmo ocorrendo com as de quartzo (que variam entre 0,3% e 4%), óxidos de ferro (entre 5 e 7%), argilominerais (3% e 5%).

O conteúdo de galena permanece constante e o de esfalerita diminui para os finos, enquanto que para os elementos MgO e CaO observa-se aumento para os finos.

Tabela V.21. Distribuição dos teores nos produtos de separação mineral

Fração	Produto	% Massa		Teores em %							
		Ensaio	Amostra	Zinco	Ferro	Alumínio	Calcio	Magnésio	Sílica	Chumbo	Enxofre
0,020 mm	Flutuado	0,7	0,4	4,8	7,1	2,1	28,3	10,8	47,9		
	Afundado	99,3	49,1	50,3	4,1	0,5	3,1	2,0	24,5	2,1	0,6
	Total Calculado	100,0	49,5	49,9	4,2	0,5	3,3	2,1	24,7		
	Total Dosado			50,0	4,2	0,5	3,3	2,1	24,7	2,1	0,6

Fração	Produto	% Massa		Distribuição no ensaio (%)							
		Ensaio	Amostra	Zinco	Ferro	Alumínio	Calcio	Magnésio	Sílica	Chumbo	Enxofre
0,020 mm	Flutuado	0,7	0,4	0,1	1,2	2,8	6,0	3,6	1,4	0,0	0,0
	Afundado	99,3	49,1	99,9	98,8	97,2	94,0	96,4	98,6	100,0	100,0
	Total Calculado	100,0	49,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	Total Dosado										

Fração	Produto	% Massa		Distribuição na amostra (%)							
		Ensaio	Amostra	Zinco	Ferro	Alumínio	Calcio	Magnésio	Sílica	Chumbo	Enxofre
0,020 mm	Flutuado	0,7	0,40	0,1	0,1	1,0	3,2	1,2	1,2		
	Afundado	99,3	49,10	56,2	34,0	33,5	33,0	30,0	53,3		
	Total Calculado	100	49,50	56,3	34,1	34,5	36,3	31,2	54,5		
	Total Dosado										

Tabela V.22. Estimativa da composição mineralógica do concentrado

Fração mm	% em massa	Minerais (%)								Distribuição (%)							
		willemita	quartzo	dolomita	ox ferro	argilom	galena	esfalerita	willemita	quartzo	dolomita	ox ferro	argilom	galena	esfalerita		
+0,020	49,4	82	0,3	5	5	3	2	2	56	6	24	40	39	53	58		
-0,020	50,6	64	4	17	7	5	2	1	44	94	76	60	61	47	42		
Total calc.	100,0	73	2	11	6	4	2	1	100	100	100	100	100	100	100		

### 5.3.1.1 Influência do índice de saponificação

A tabela V.23 contém os resultados das determinações de índice de saponificação dos óleos. Observa-se que o valor do índice de saponificação do ácido oleico, 198,56 mg de KOH por grama de óleo, está muito próximo do valor de literatura que é de 200,00 mg

de KOH por grama de óleo, mostrando que o reagente realmente é constituído, essencialmente, de ácidos graxos livres.

Não foram encontrados, na literatura, valores de referência de índice de saponificação para o Hidrocol parcialmente hidrogenado e para o Hidrocol sem hidrogenação, os quais apresentaram valores experimentais muito próximos, respectivamente 191,16 e 190,38 mg de KOH por grama de óleo, indicando que possuem, aproximadamente, a mesma quantidade de matéria saponificável.

A tabela V.23 ilustra os resultados das determinações de índice de saponificação dos óleos para cada tipo de óleo testado.

Tabela V.23. Índice de saponificação

Índice de Saponificação dos óleos		
Amostra	Índice de Saponificação (mg KOH/g de amostra)	
	Valor de Análise	Valor de Referência
Ácido oléico(Oleína)	198,56	200,00
Hidrocol Sem Hidrogenação	152,48	Não encontrado
Hidrocol parcialmente Hidrogenado	134,67	Não encontrado
Óleo de Arroz	200,00	200,00
EPE-MIN	148,55	Não encontrado
AGCC - 10/20/50	133,21	Não encontrado
MDB - 969/970/971	159,02	Não encontrado
PietFloat	190,55	198,14
Óleo de Arroz + Óleo de Soja(R e D SORI)	195,78	Não encontrado
Óleo de Arroz (R e D RI)	189,66	Não encontrado
ácido oléico(R e D OL)	196,78	200,00
Sebo (R e D LA01-SE)	155,42	Não encontrado
Óleo de Soja e Sebo(R e D SOSE)	160,23	Não encontrado
Óleo de Arroz + Sebo(R e D OLSEI)	145,85	Não encontrado
SSOR - 25% Oleína, 25% Óleo de Arroz + 50% SOSE	162,88	Não encontrado

GONG et al. (1992), em estudos sobre o minério de fosfato de Mt. Weld, na Austrália, composto principalmente por hematita, goethita, apatita e ilmenita, realizaram testes de flotação que mostraram que o silicato de sódio é um excelente depressor para óxidos de ferro e silicatos levando à obtenção de um concentrado com 38,6%  $P_2O_5$ , 2,67%  $Fe_2O_3$  e 90% de recuperação. Os testes foram realizados em dois estágios, com silicato de sódio na concentração de 1000g/t a 4000 g/t e sem silicato de sódio, e com a adição de ácido graxo como coletor, na dosagem de 100g/t a 350g/t. Os testes foram realizados em pH =

9,8. De posse dessa premissa iniciaram-se os testes de flotação para determinação da melhor dosagem de depressor para a willemita. Estes estudos foram comprovados no minério calamínico por PEREIRA (2004), que realizou diversos ensaios mostrando a ação de depressores para silicato de zinco, sendo o silicato de sódio muito efetivo.

Para início dos estudos de flotação de carbonatos tomou-se como premissa a utilização de uma amostra da alimentação da etapa de flotação de willemita, proveniente do *overflow* do hidrociclone da moagem. Esta amostra também serviu como parâmetro comparativo preliminar com os testes realizados para meio denso e *ore sorter*. A amostra apresenta os teores de 15,43%, e 11% para zinco e carbonato, respectivamente. Posterior comprovação dos ensaios com flotação de carbonatos foi feita utilizando o concentrado produzido no concentrador da unidade de Vazante.

O coletor definido para carbonatos foi baseado na patente “Separação de Carbonatos de Cálcio e Magnésio por flotação” de HELLMANN (1946) onde o mesmo utilizou ácido oleico saponificado com hidróxido de sódio a 50% na proporção de 30% de hidróxido de sódio em peso.

A figura 5.16 mostra que as dosagens de silicato de sódio e ácido graxo saponificado no nível superior praticado favorecem uma maior recuperação metálica em média. Pelos ensaios preliminares observa-se uma recuperação inferior a 90,50%, portando inferior à obtida nos testes com meio denso e *ore sorter*, que apresentaram rendimentos de 91,30% para 7,39% de teor de zinco e 99,44% para teor de 15,54%, respectivamente.

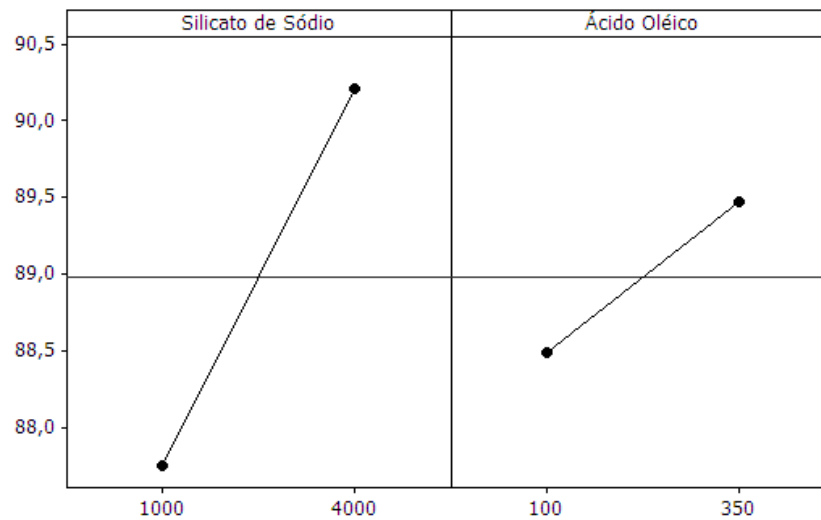


Figura 5.16. Interação entre dosagem de silicato de sódio e ácido oleico para recuperação metalúrgica de zinco.

A figura 5.17 apresenta estatisticamente, através de um gráfico de contorno, que as dosagens de silicato de sódio e ácido oleico quando aumentadas gradativamente favorecem um maior teor de carbonato. Para dosagens de silicato de sódio em 4000 g/t e ácido graxo a 350 g/t o teor de carbonato no concentrado flotado é superior a 13%.

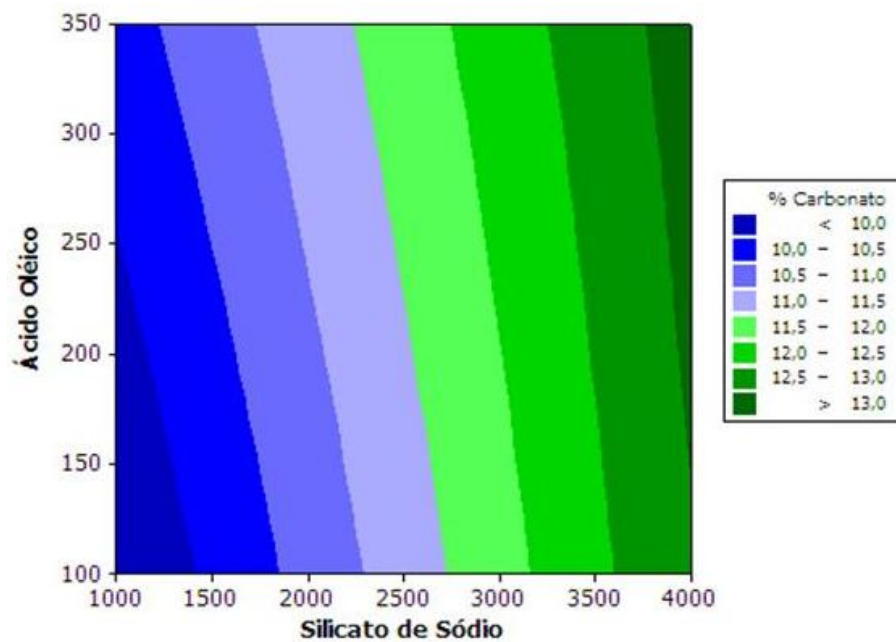


Figura 5.17. Interação entre dosagem de silicato de sódio e ácido oleico para teor de carbonato.



A figura 5.18 mostra estatisticamente, através de um gráfico de contorno, que as dosagens de silicato de sódio e ácido oleico quando aumentadas gradativamente favorecem um maior teor de zinco, mas com baixo enriquecimento.

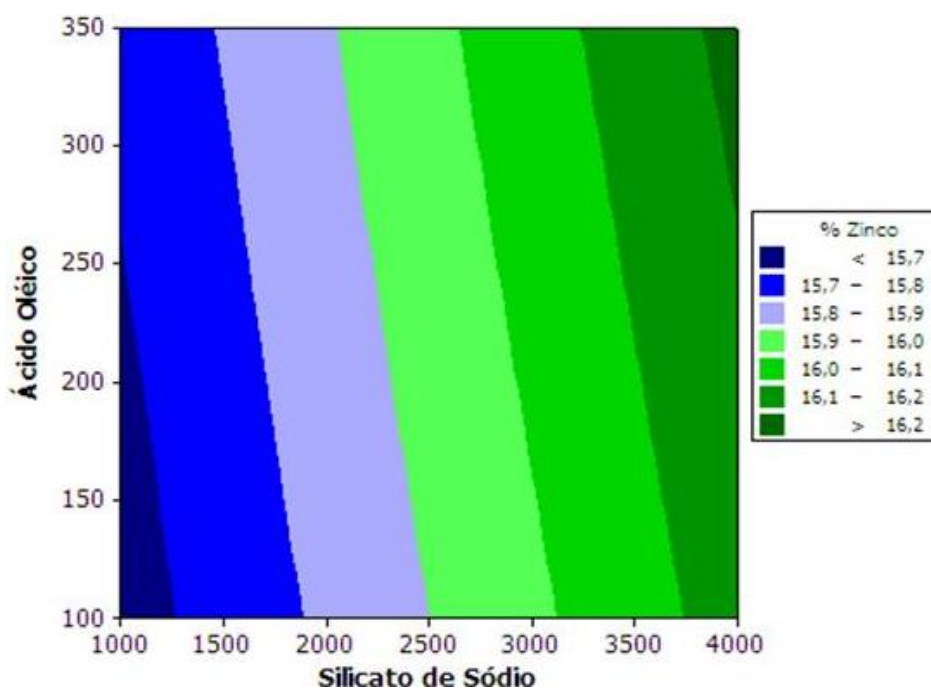


Figura 5.18. Interação entre dosagem de silicato de sódio e ácido oleico para teor de zinco.

Diante dos resultados das recuperações metalúrgicas obtidas para o elemento zinco e baixo enriquecimento do carbonato no concentrado flotado, optou-se então pela flotação de carbonato a partir do concentrado silicatado de zinco, produto do concentrado de Vazante. Para os testes no produto do concentrador de Vazante a dosagem de silicato de sódio como depressor foi mantida em 4000 g/t para cada, variando a dosagem dos coletores testados conforme resultados obtidos.

### 5.3.2. Flotação carbonatos em escala de bancada

As amostras que foram testadas em escala de bancada seguiram o procedimento descrito no item 4.1.3, bem como as matérias-primas utilizadas nos ensaios.

A amostra de concentrado utilizada nos testes de bancada apresentou teores de zinco, magnésio e carbonato de 41,5%, 3,51% e 11,03%, respectivamente, definida como amostra “cabeça”. As amostras foram coletadas na etapa de espessamento o qual recebe o concentrado silicatado de zinco oriundo do concentrador da unidade de Vazante.

Os óleos vegetais foram previamente saponificados com NaOH a aproximadamente 11,5 % m/v para serem utilizados como coletores. A saponificação foi realizada em temperatura entre 25°C e 45 °C e sob agitação constante. Adicionou-se solução de NaOH em dosagem necessária para atingir o grau de saponificação desejado. Os graus de saponificação adotados e analisados estão descritos na tabela V.21.

A solução de sabão preparada foi diluída até a concentração adotada, aproximadamente 50 g/L, mantendo-se o pH sempre igual ou superior a 10 para garantir total dissociação do sabão (OLIVEIRA, 2005). A solução de sabão, por critério, não pode ser estocada, devendo-se preparar nova solução diariamente. Os ensaios foram realizados em duplicata.

As figuras 5.19 e 5.20 apresentam os gráficos de recuperação de MgO e teor de MgO no concentrado em função do coletor utilizado, mantendo a dosagem de depressor de zinco em 4000 g/t em todos os testes.

Analisando-se os resultados obtidos e ilustrados na figura 5.19, para uma dosagem fixa de 300 g/t para cada coletor testado observou-se que com o aumento do grau de saponificação acima de 189 mg KOH/g nota-se que a recuperação de MgO aumentou enquanto que o teor de MgO no concentrado de zinco teve uma redução significativa, comparada com a amostra “cabeça”.

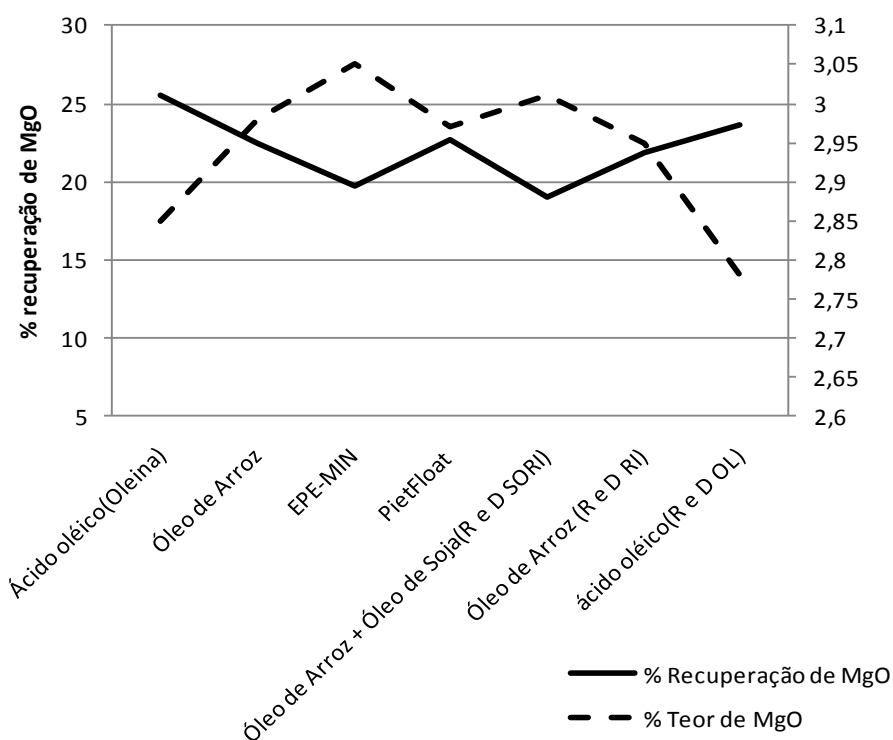


Figura 5.19. Recuperação de magnésio e teor de magnésio no concentrado “afundado” com grau de saponificação do coletor superior a 189 mg KOH/mg de amostra.

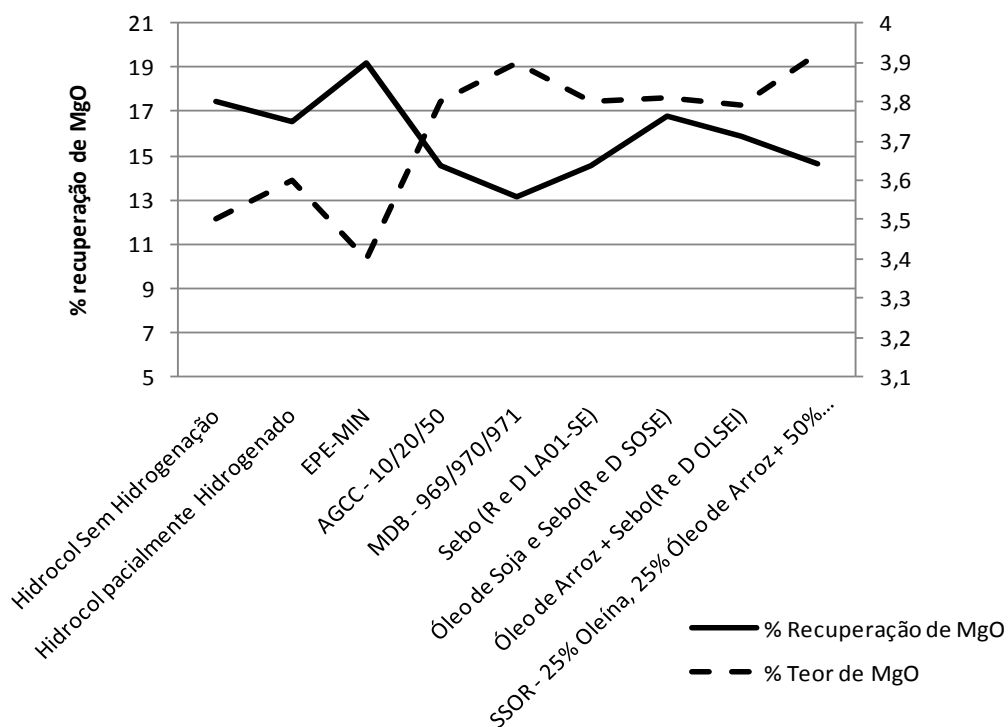


Figura 5.20. Recuperação de magnésio e teor de magnésio no concentrado “afundado” com grau de saponificação do coletor inferior a 189 mg KOH/mg de amostra.

Pela figura 5.19 obteve-se recuperação média de magnésio de 22,14% com teor de magnésio no produto concentrado de 2,94%, redução de 16,24%. Já na figura 5.20 observa-se uma recuperação média de 15,85% e teor de magnésio no concentrado de 3,72% indicando que os coletores com grau de saponificação inferior a 189 mg KOH/mg são ineficientes para flotação de dolomita.

A figura 5.21 apresenta o gráfico de recuperação de zinco e teor de zinco no concentrado. Os testes foram realizados com os reagentes considerados ótimos para a espécie MgO.

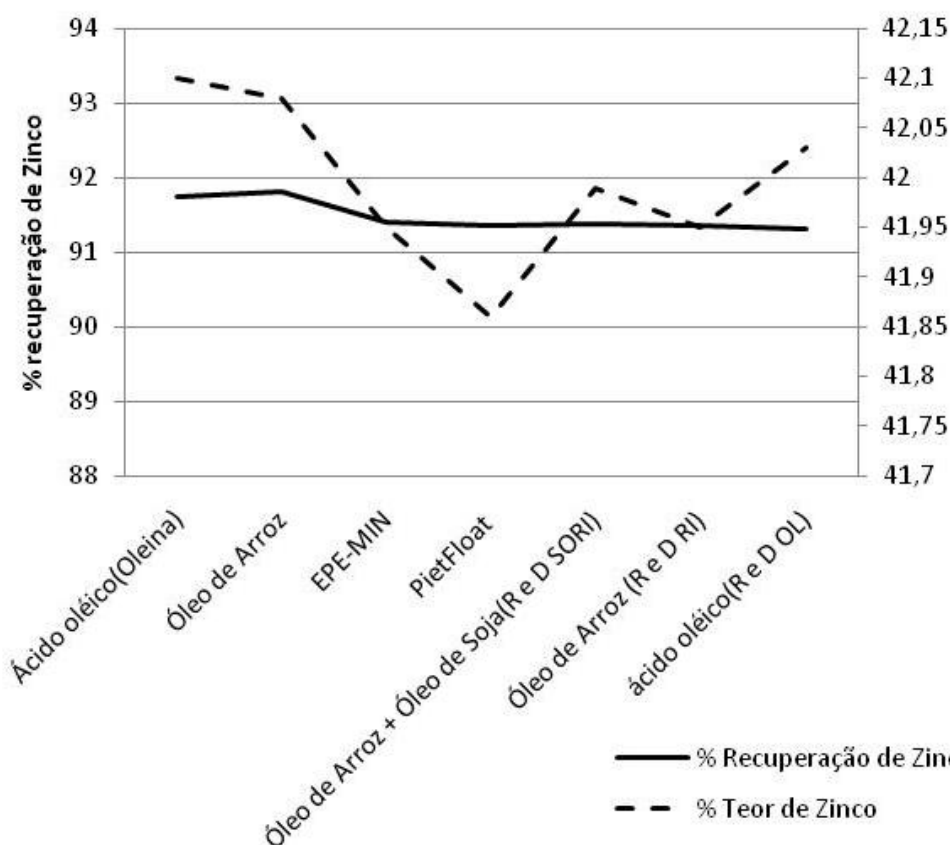


Figura 5.21. Recuperação de zinco e teor de zinco no concentrado “afundado” com grau de saponificação do coletor superior a 189 mg KOH/mg de amostra.

Pela figura 5.21 obteve-se uma recuperação média de zinco de 91,48% e teor de zinco de 41,99% com aumento de 1,2% no teor em média, comprovando os bons resultados

para o elemento MgO. A recuperação obtida nos testes com flotação de carbonato no concentrado foi considerada similar aos resultados obtidos com meio denso e *ore sorter*.

A figura 5.22 apresenta a análise para os coletores com alto e baixo grau de saponificação referenciando o teor de carbonato para o produto afundado na flotação de carbonatos, onde as barras de cor azul escuro são caracterizadas por “alto” grau de saponificação e as de cor verde como “baixo” grau de saponificação.

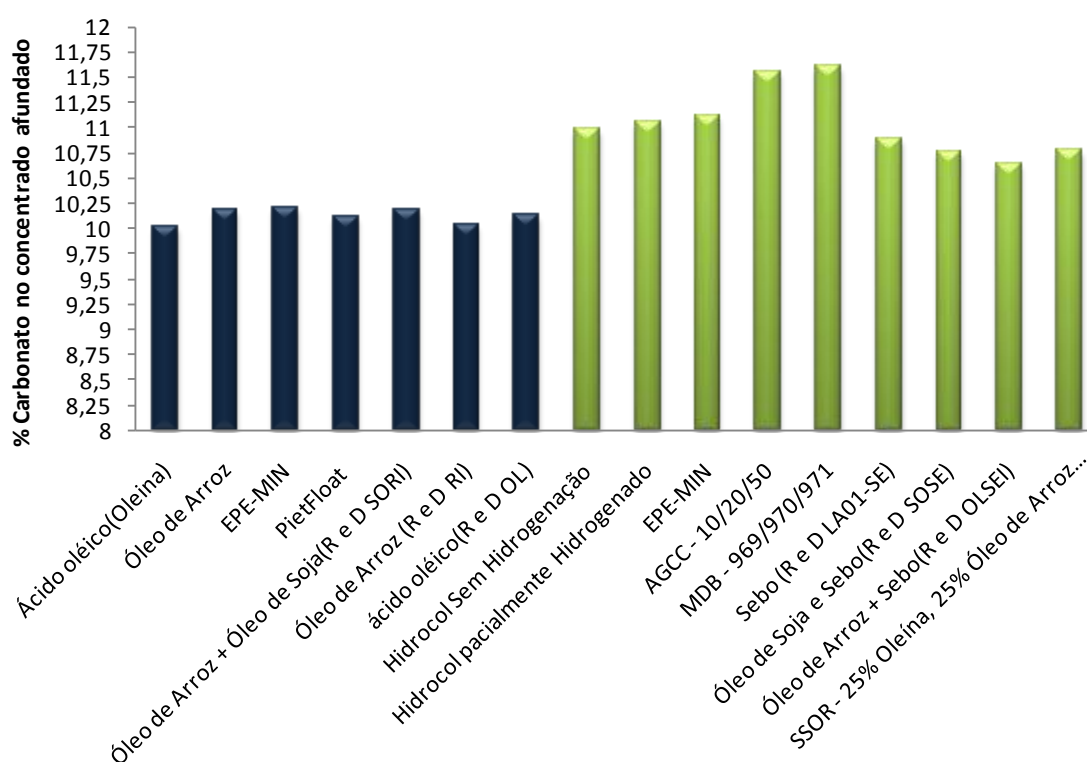


Figura 5.22. Teor de carbonato no concentrado “afundado”.

Pela figura 5.22 obteve-se um teor médio de carbonato no afundado de 10,13% para os coletores com grau de saponificação acima de 189 mg KOH/mg de amostra, ocorrendo uma redução de 8,16% em relação a amostra “cabeça”. Para os coletores com grau de saponificação inferior, o teor de carbonato se manteve em 11,03%, evidenciando, portanto, ausência de alteração da qualidade avaliada.

Diante dos resultados preliminares e promissores, foram enviados à hidrometalurgia de Três Marias amostras do concentrado de zinco produzido na flotação de carbonatos,

com o objetivo intrínseco de verificar níveis de espumação para cada concentrado gerado, o que serviu de parâmetro de comparação entre o concentrado produzido industrialmente no concentrador de Vazante (sem flotação de carbonatos) e os demais produzidos com flotação de carbonatos.

A figura 5.23 mostra o nível de espumação do concentrado de Vazante durante lixiviação ácida em escala de laboratório, sendo que os ensaios foram feitos em duplicata. A equipe de processos da Votorantim Metais definiu que níveis de espumação menores que 2,0 cm são considerados de excelência. Os parâmetros utilizados para a realização dos testes foi:

- 3.000 ml de solução secundária;
- 1.200 g de concentrado de willemita (base seca) 25% de sólido;
- temperatura entre 95 °C e 100°C;
- residência 05h00min.



Figura 5.23. Níveis de espumação do concentrado sem flotação de carbonato.

A figura 5.23 apresenta os resultados de lixiviação ácida com concentrado produzido no concentrador de Vazante sem flotação de carbonatos, mostrando níveis altíssimos de

geração de espuma, maiores que 5 cm, ilustrando de forma laboratorial o que ocorre industrialmente nos tanques de lixívia da metalurgia.

A figura 5.24 mostra os resultados de lixiviação ácida com os concentrados produzidos com a flotação de carbonatos utilizando os coletores de melhor rendimento evidenciados como alto grau de saponificação, conforme ilustrado nas figuras 5.22.

Pelos níveis de espumação menores que 0,6 cm os concentrados oriundos da flotação de carbonatos possuem eficiência de classe designada como excelência superando a necessidade da hidrometalurgia de Três Marias em termos de qualidade de produto.

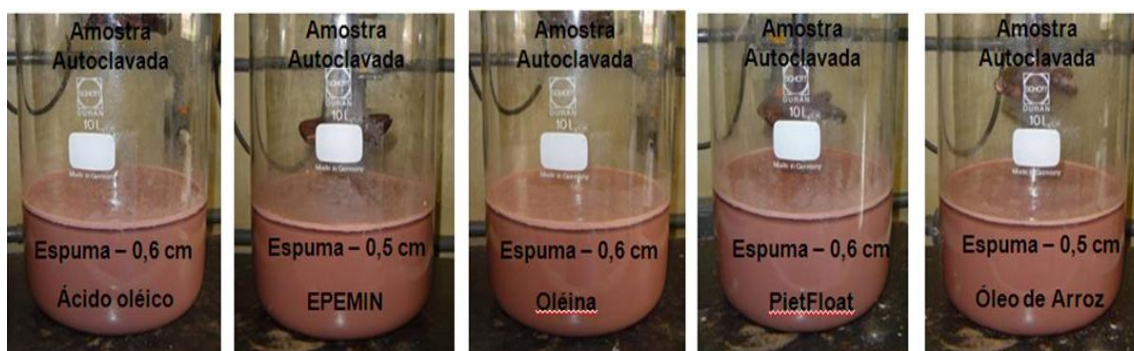


Figura 5.24. Níveis de espumação do concentrado com flotação de carbonato.

A tabela V.20 ilustra que o percentual de distribuição de MgO na fração menor que 0,020 mm, apresentam do recuperações de 68,80% , o que indica que o componente MgO está em sua maioria presente nas frações finas. Diante do exposto foi feita uma separação granulométrica por fração e realizada flotação de carbonatos por malha e enviada à unidade de Três Marias para testes de lixiviação. Os testes foram feitos considerando a melhor performance, conforme a figura 5.22, 300 g/t de ácido oleico e 4000 g/t de silicato de sódio como depressor.

A figura 5.25 apresenta os resultados de lixiviação ácida com concentrado produzido em escala de laboratório para diferentes tamanhos nas malhas 53  $\mu\text{m}$  (270 mesh Tyler), 45  $\mu\text{m}$  (25 mesh Tyler), 38  $\mu\text{m}$  (400 mesh Tyler) e % passante em 38  $\mu\text{m}$  (400 mesh Tyler). Observa-se que na fração fina ocorreu maior nível de espumação, o que confirma os valores de distribuição de dolomita na fração fina. Pode-se concluir que para as etapas em escala piloto e ou industrial serão necessários equipamentos de

flotação com característica para concentração de finos e ou maior seletividade para frações finas.

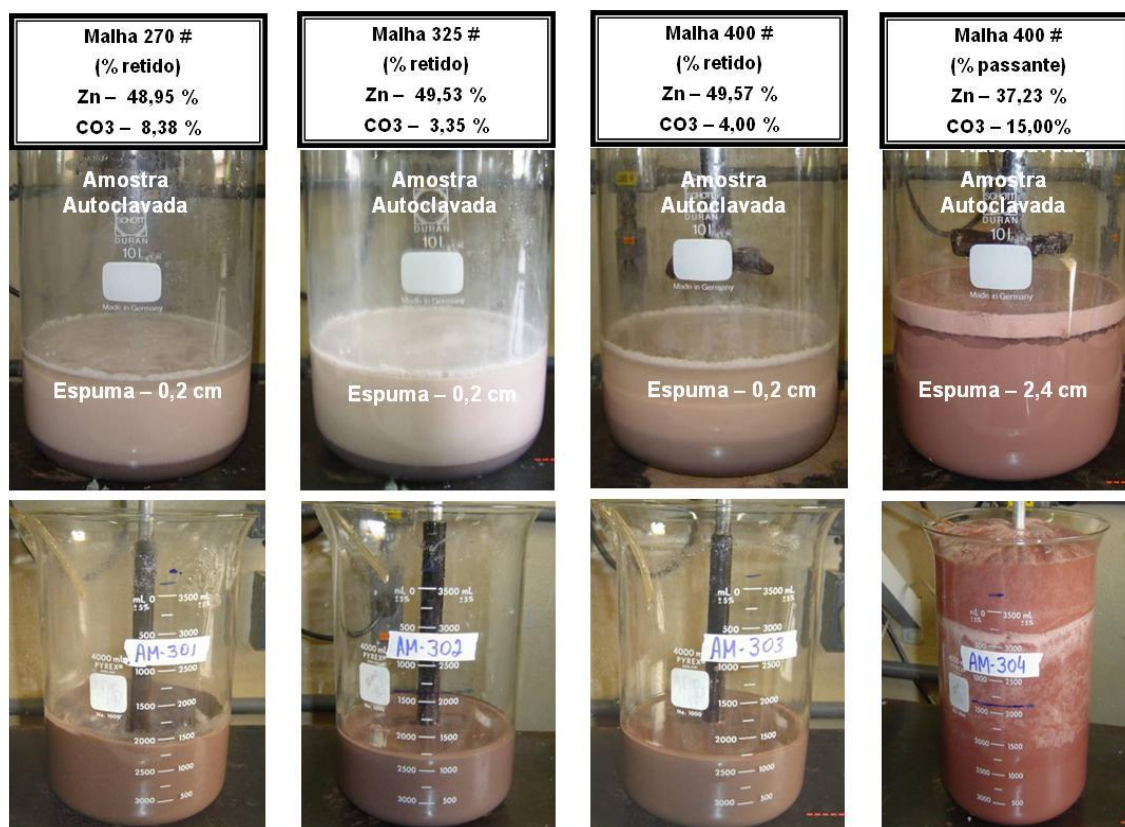


Figura 5.25. Níveis de espumação do concentrado com flotação de carbonato por malha.

### 5.3.3. Flotação carbonatos em escala piloto

Os testes em escala piloto tiveram como premissa preliminar considerar os reagentes com melhor desempenho para os elementos zinco, magnésio e rendimento de zinco, ilustrados nas figuras de 5.19, 5.21 e 5.22. Os reagentes com melhores desempenhos verificados em escala laboratorial foram ácido oleico (oleína) e óleo de arroz.

Com o objetivo intrínseco de comparar os testes e servir como parâmetro de eficiência, foi feito um teste em branco sem a flotação de carbonatos complementar ao circuito. A figura 5.26 mostra o resultado do teste piloto em branco.



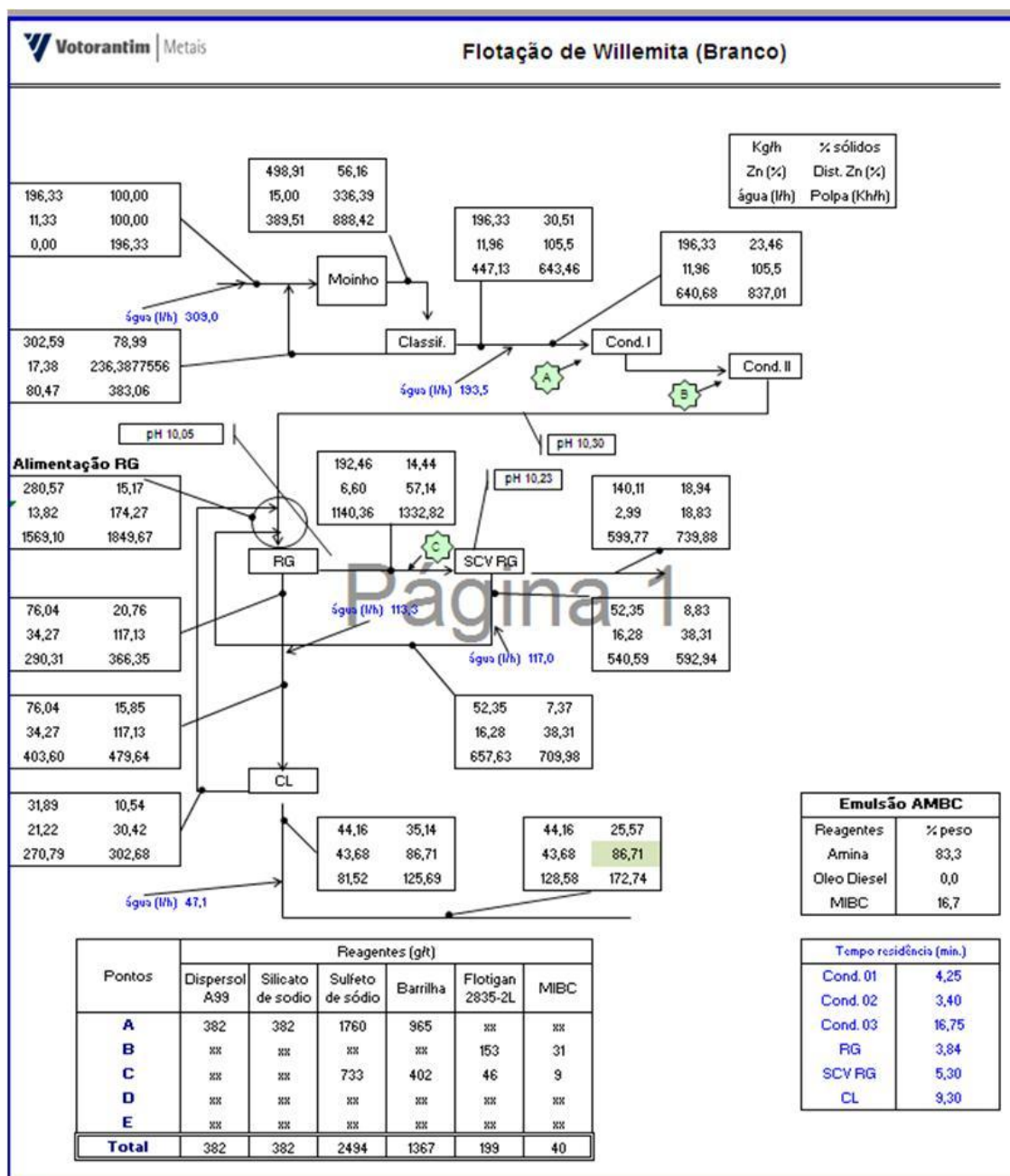


Figura 5.26. Resultado de teste piloto – “branco” sem flotação de carbonatos.

Pela figura 5.26 obteve-se uma recuperação de zinco de 86,71%, com teor de magnésio de 3,35% e carbonato de 11,0%, não atendendo os requisitos de qualidade da metalurgia de Três Marias.

A figura 5.27 ilustra um teste piloto utilizando ácido oleico (oleína) e silicato de sódio como depressor, adicionando a etapa de flotação de carbonatos posterior à flotação convencional.

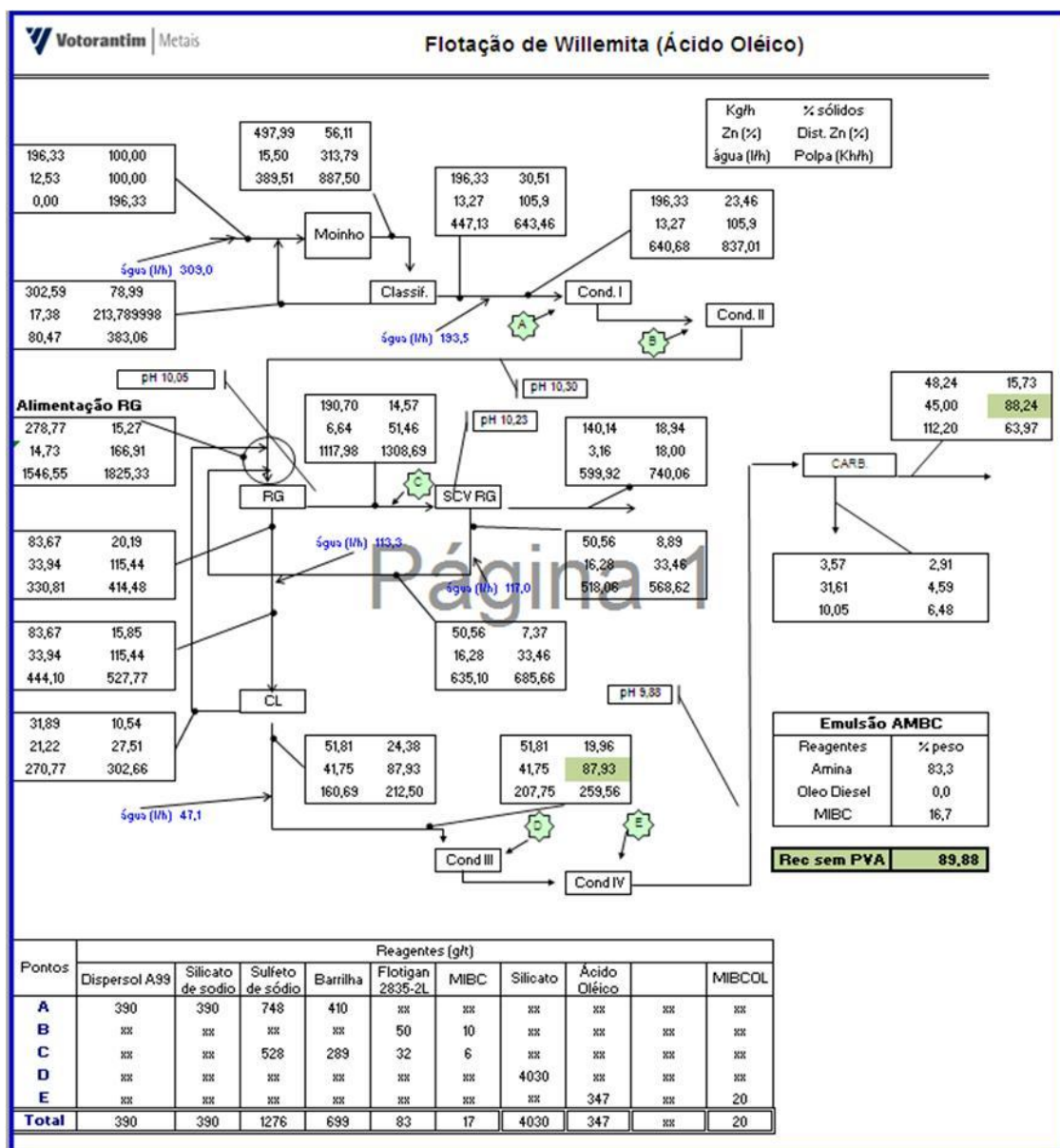


Figura 5.27. Resultado de teste piloto – utilizando ácido oléico como coletor.

Pela figura 5.27 obteve-se uma recuperação de zinco de 88,24%, sendo 1,76% a maior comparada ao teste branco, com teor de magnésio de 3,01% e carbonato de 10,3%, superando os requisitos de qualidade da metalurgia de Três Marias.

A figura 5.28 ilustra um teste piloto utilizando óleo de arroz e silicato de sódio como depressor, adicionando a etapa de flotação de carbonatos posterior à flotação convencional.

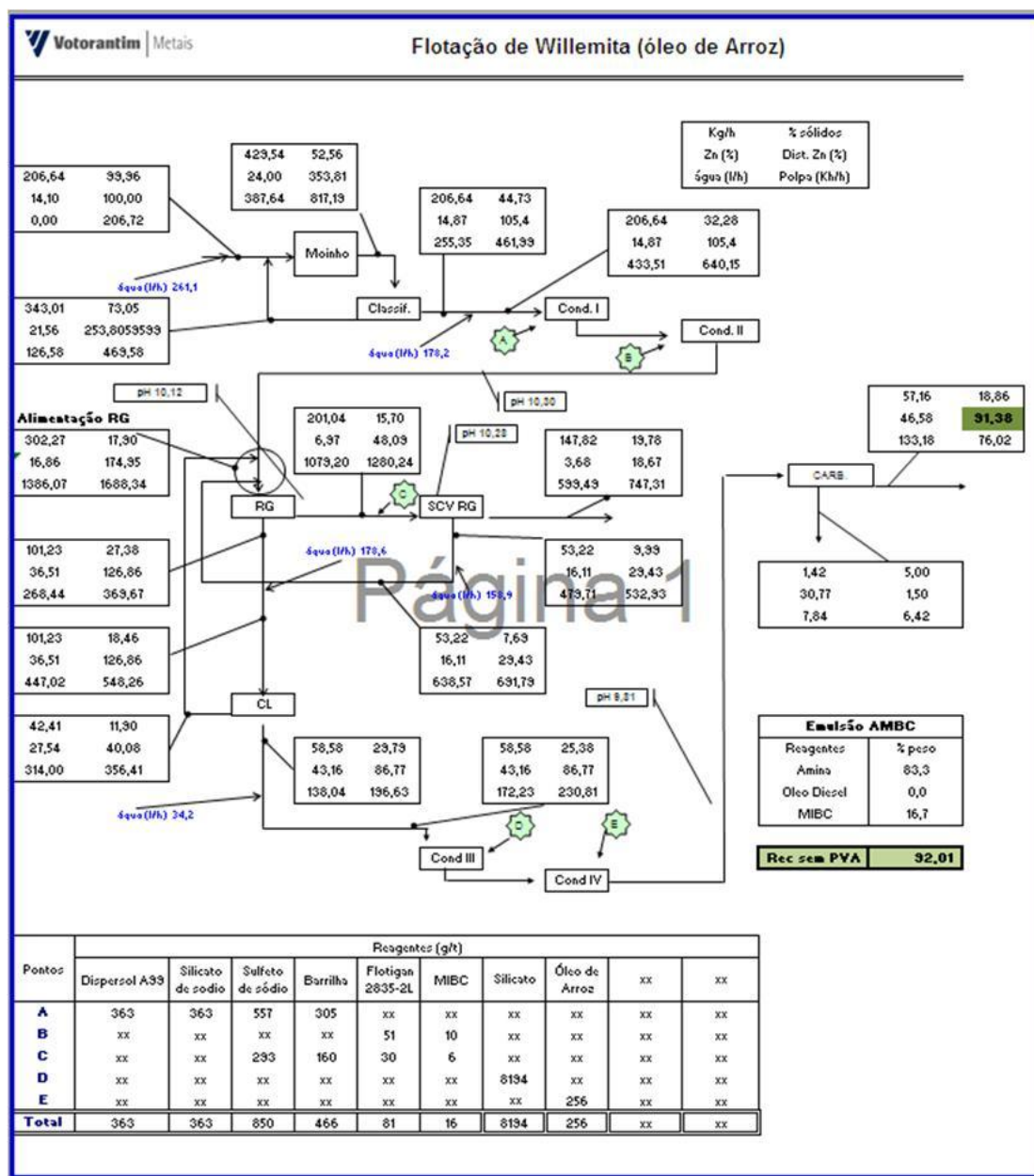


Figura 5.28. Resultado de teste piloto – utilizando óleo de arroz como coletor.

Pela figura 5.28 obteve-se uma recuperação de zinco de 91,36%, sendo 5,36% a maior comparada ao teste branco, com teor de magnésio de 2,85% e carbonato de 9,90%, superando os requisitos de qualidade da metalurgia de Três Marias.

#### 5.3.4. Flotação carbonatos em escala industrial

Foram realizados testes industriais utilizando a premissa comprovada anteriormente na caracterização que 68% do magnésio está presente nas frações finas. Do exposto fez-se

contato com a empresa *Ingeniería de Minerales S.A*, localizada no Chile, e por contrato foram alugadas células de flotação pneumáticas, reconhecidas mundialmente por concentrar caulim por flotação, que têm como característica alto desempenho na flotação de minerais finos. O princípio das células pneumáticas ou de contato não requer agitação mecânica. A polpa é bombeada até um *contactor* (Figura 5.29), o qual consiste em um disco produzido em material cerâmico tendo um orifício central de abertura fixa. O ar passa também pelo *contactor* sendo imediatamente fragmentado em bolhas. A passagem da polpa pelo orifício gera uma região de baixa pressão na parte posterior do disco. A turbulência nesta região é bem menor do que em células convencionais, favorecendo o alinhamento entre as trajetórias das bolhas e partículas, aumentando, em consequência, a probabilidade de colisão favorecendo a flotabilidade de finos.

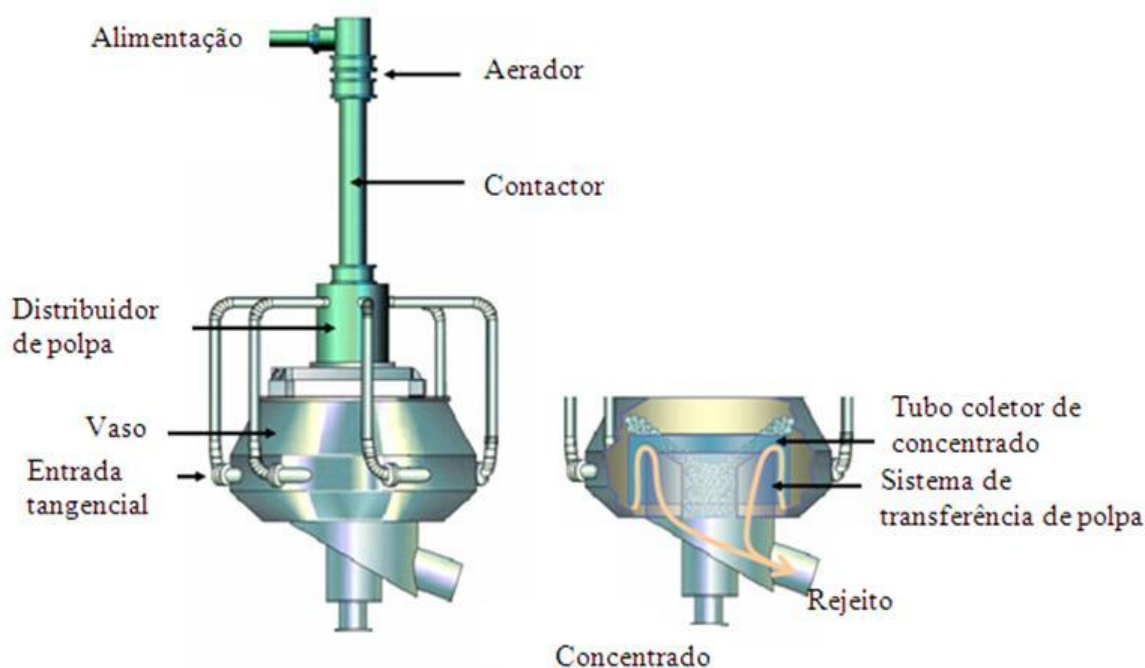


Figura 5.29. Desenho esquemático de uma célula de contato.

Para o teste industrial foram adquiridas três células de contato com capacidade de processamento de  $60 \text{ m}^3/\text{h}$  até  $100 \text{ m}^3/\text{h}$  de polpa, que pode operar em uma faixa de até  $120 \text{ m}^3$  de polpa de flotação/h convencional. Os principais componentes são:

- três células contato tipo G18;
- três bombas de acionamento principal centrífuga de velocidade variável;
- um medidor de vazão;

- três saídas de auto-sucção de ar em cada célula;
- válvula automática para controle de vazão mássica para o circuito de flotação;
- os motores elétricos com uma frequência variável;
- engenharia básica da tubulação e montagem estrutura.

O circuito que foi testado segue os mesmos parâmetros utilizados em planta piloto e pode ser verificado de forma macro na figura 5.30. O teste industrial contemplou a possibilidade de utilizar ácido oleico (oleína), óleo de arroz em separado ou em conjunto, conforme necessidade ou possibilidade das condições operacionais, ou até mesmo dosar os dois reagentes considerados de excelência de forma conjunta.

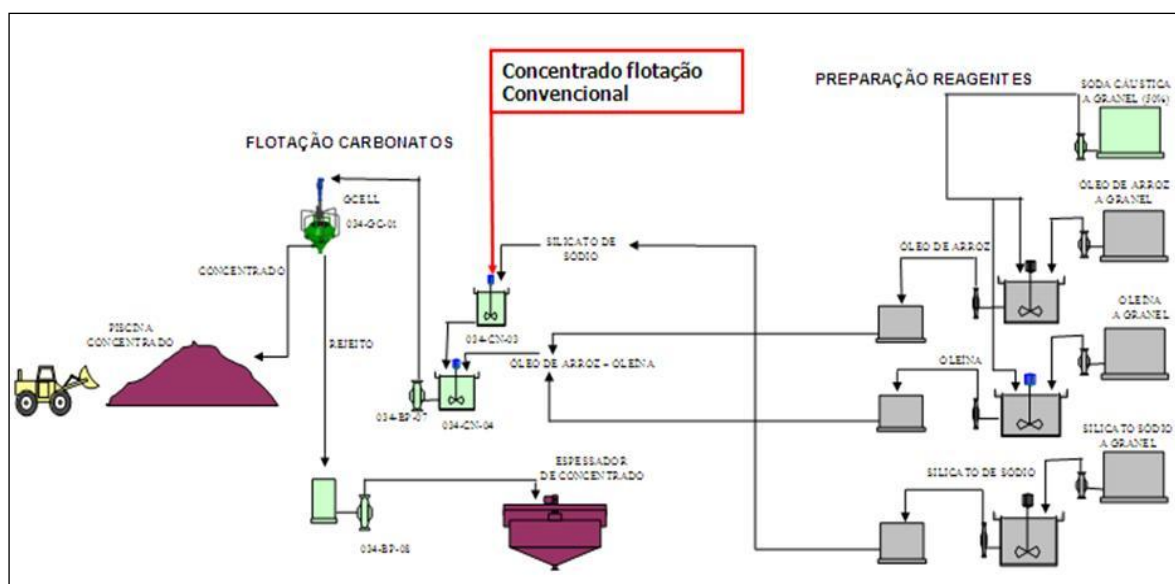


Figura 5.30. Fluxograma macro da flotação de carbonatos.

O concentrado produzido na flotação de carbonatos é um subproduto utilizado na agricultura como fonte de zinco.

A figura 5.31 apresenta os resultados de MgO após um mês de operação industrial com dosagem de ácido oleico de 300 g/t e de silicato de sódio a 4000 g/t. Foi possível obter um concentrado mais puro com teor médio de MgO de 3,02% contra 3,69% de MgO sem a flotação de carbonatos, uma redução de 18,00%. Nota-se que o limite superior de MgO para flotação de carbonato de 3,18%, maior valor encontrado durante o teste industrial, já atende a qualidade desejada pela metalurgia de Três Marias.

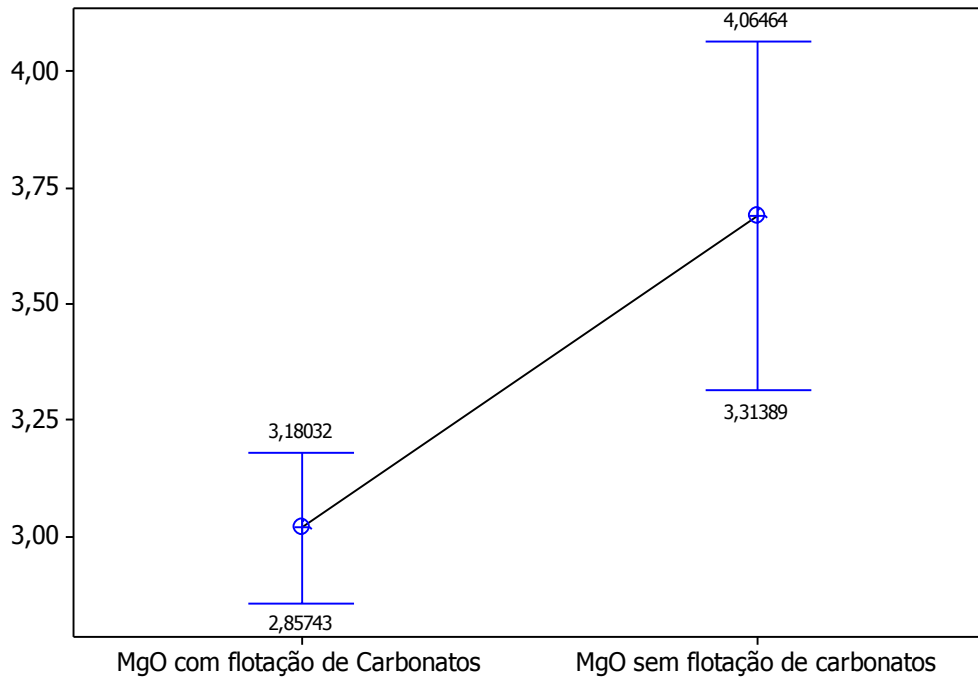


Figura 5.31. Flotação de carbonatos – teor de MgO.

A figura 5.32 apresenta os resultados de flotação de carbonato após um mês de operação industrial com dosagem de ácido oleico de 300 g/t e de silicato de sódio a 4000 g/t. Os reagentes utilizados para carbonatos apresentaram um ótimo desempenho em se tratando de redução do teor de carbonato com a flotação de carbonatos. Pela figura 5.33 evidencia-se uma redução de aproximadamente 11% para 10,06% de carbonatos, o que equivale um ganho de 8,55%.

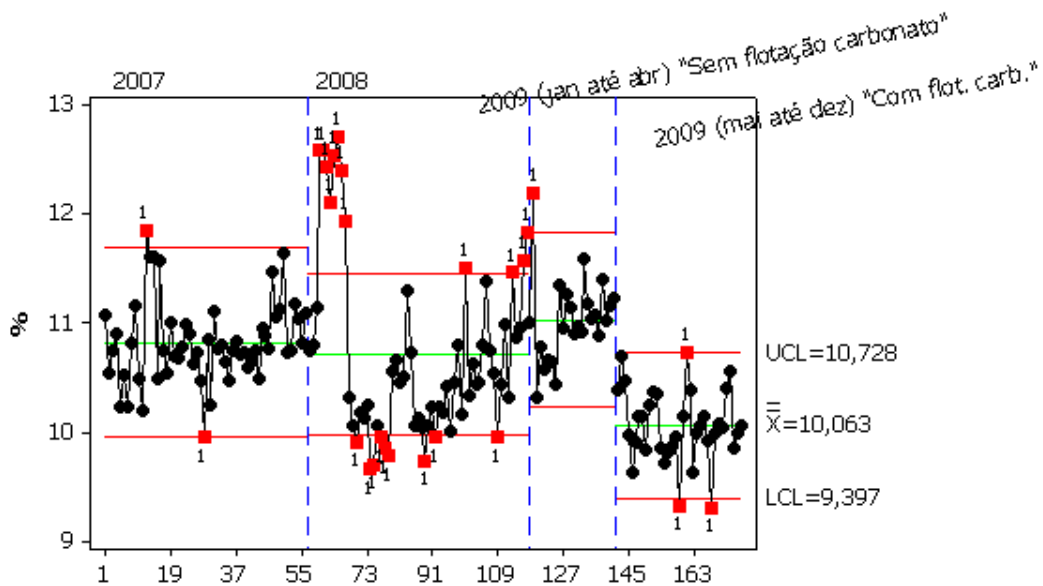


Figura 5.32. Flotação de carbonatos – teor de carbonatos.

A figura 5.33 apresenta os resultados de zinco após um mês de operação industrial com dosagem de ácido oleico de 300 g/t e de silicato de sódio a 4000 g/t. Foi possível obter um concentrado mais puro com teor médio de zinco de 42,00% contra 41,44% de zinco sem a flotação de carbonatos, um aumento de 1,35%.

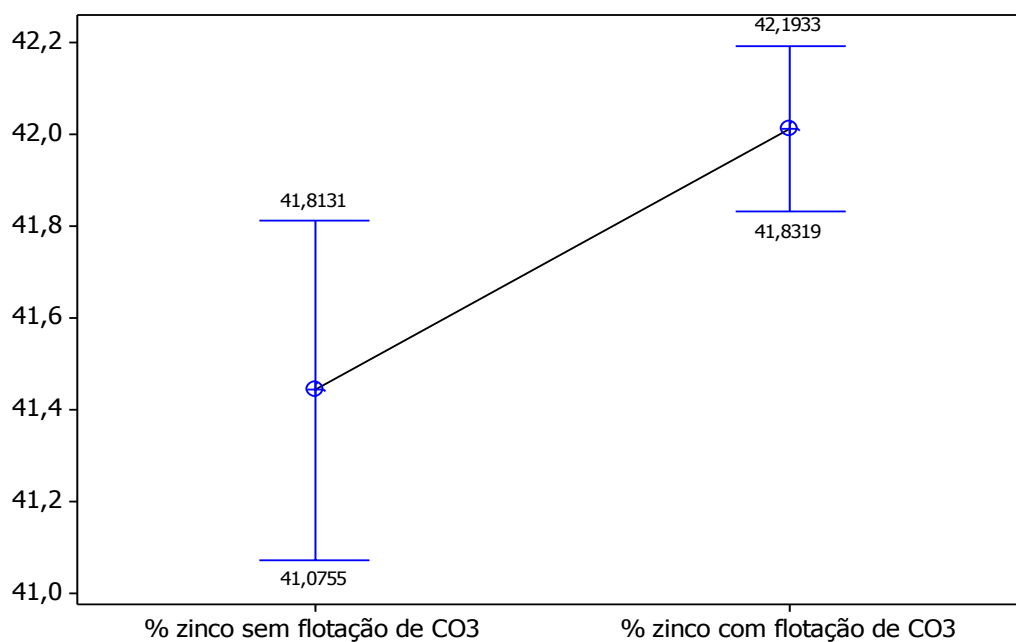


Figura 5.33. Flotação de carbonatos – teor de zinco.

A figura 5.34 ilustra os resultados de recuperação de zinco após um mês de operação industrial com dosagem de ácido oleico de 300 g/t e de silicato de sódio a 4000 g/t. Foi possível obter rendimento metalúrgico de zinco de 89,82% contra 86,57% de zinco sem a flotação de carbonatos, um aumento de 3,75% sem perda da qualidade do concentrado.

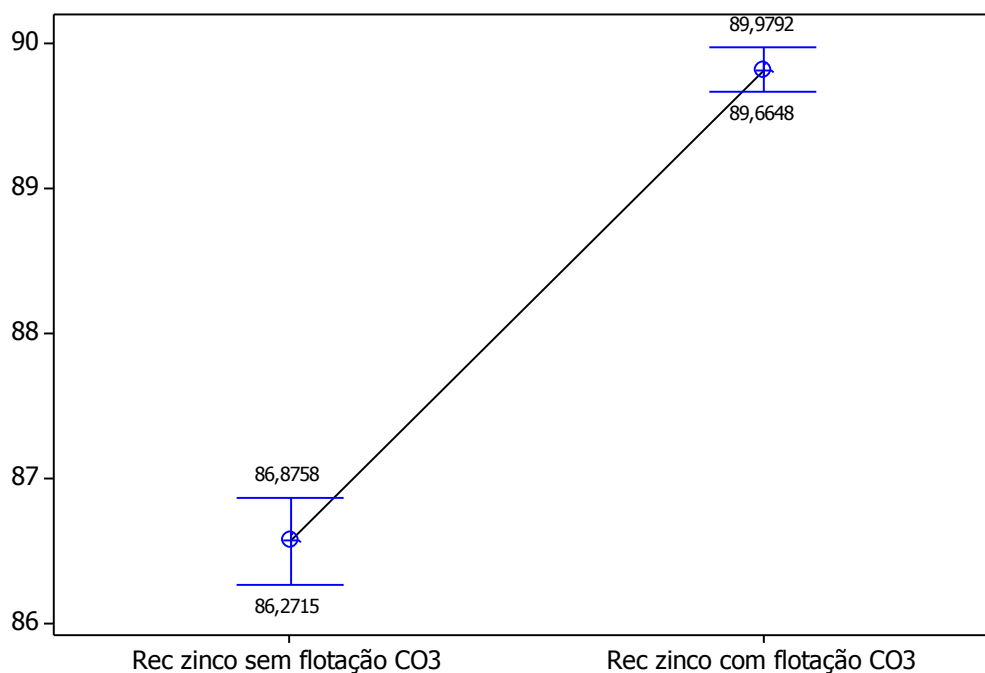


Figura 5.34. Flotação de carbonatos – recuperação de zinco.

Os resultados com os reagentes que apresentaram os melhores resultados em escala industrial nos testes exploratórios, óleo de arroz e ácido oleico, confirmaram aqueles obtidos nos testes de bancada e de planta piloto. Também foram utilizados nos testes misturas dos coletores, evidenciando a mesma performance que aquela obtida com os mesmos em separado, o que favorece uma maior maleabilidade em termos de fornecedor e competitividade nos custos da matéria-prima.

Com o intuito de determinar quais seriam as condições ótimas para a unidade de Três Marias, os testes industriais confirmaram reduções significativas de teores de carbonatos e magnésio. Surgiu então a possibilidade real de ganhos em teor de zinco e aumentos de recuperação metalúrgica, conforme ilustra a figura 5.34.

Preliminarmente cerca de 3% da massa produzida como concentrado de carbonato gerou em um mês 1000 t deste produto com teor de zinco médio de 30%, sendo comercializado para empresas de micronutriente em todo mercado nacional como alto teor de zinco, sendo amplamente utilizado a partir deste momento como fonte de zinco para agricultura, reduzindo os custos unitários da unidade de Vazante.



#### 5.4. Flotação carbonatos em escala industrial – impacto na unidade de Três Marias

A figura 5.35 ilustra o ganho que a unidade de Três Marias obteve com a flotação de carbonatos em termos de redução de perda de zinco em decorrência de transbordos de tanques e espessadores.

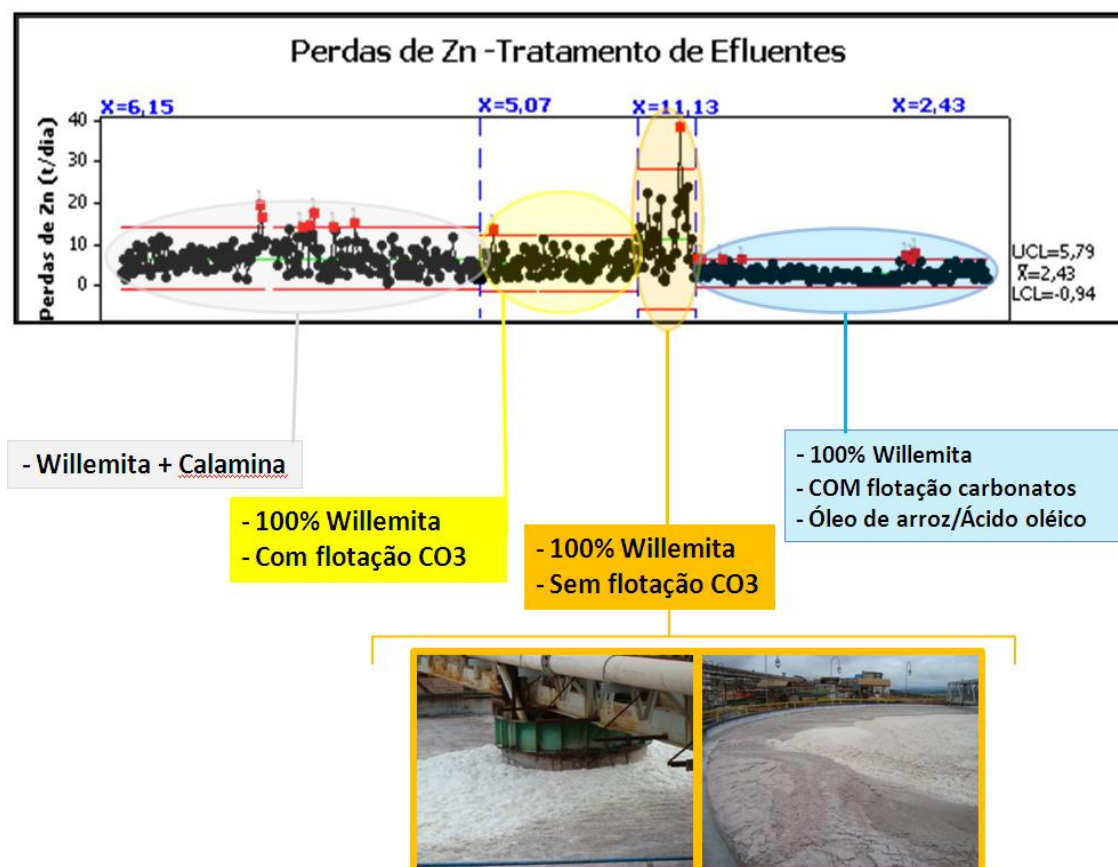


Figura 5.35. Redução de perda de zinco na metalurgia de Três Marias.

Em termos financeiros, a figura 5.36 evidencia ganho superior a R\$ 680.000 por ano em decorrência do sucesso obtido com a flotação de carbonatos na unidade de Vazante, com redução no consumo de ácido sulfúrico em 6,15%, conforme previsto no início dos trabalhos.

Consumo de óleo	0,045 t/óleo / t/silicato	Produção de Catodo	475 t/dia	Dolar	1,7	Reais
Custo de Óleo	R\$ 1.122,00 por tonelada	Mix Esperado	85 %			
Custo do Ácido	R\$ 138,00 por tonelada	Rend. Até Catodo	95,5 %			

		Consumo de Ácido		Consumo de Óleo		Total
<b>SEM</b> Flotação de CO3	Zn	41,49 %				
	MgO	3,68 %				
	CaO	4,43 %				
	Massa MgO	37,5 t/dia	91,8 t/dia	R\$ 12.663,76		R\$ 12.663,76
	Massa de CaO	45,1 t/dia	78,9 t/dia	R\$ 10.889,79		R\$ 10.889,79
	Massa de Silicato	1018,9 t/dia		45,9 t/dia	R\$ 51.446,70	R\$ 51.446,70
<b>Total</b>					<b>R\$ 75.000,25</b>	

<b>COM</b> Flotação de CO3	Zn	41,83 %				
	MgO	3,38 %				
	CaO	4,32 %				
	Massa MgO	34,2 t/dia	83,8 t/dia	R\$ 11.559,03		R\$ 11.559,03
	Massa de CaO	43,7 t/dia	76,4 t/dia	R\$ 10.544,06		R\$ 10.544,06
	Massa de Silicato	1010,7 t/dia		45,5 t/dia	R\$ 51.029,75	R\$ 51.029,75
<b>Total</b>					<b>R\$ 73.132,84</b>	

R\$ 75.000,25	por dia
- R\$ 73.132,84	por dia
R\$ 1.867,42	por dia
x 365	dias
<b>R\$ 681.606,78</b>	<b>por ano</b>

Figura 5.36. Ganho quantitativo na unidade metalúrgica de Três Marias.

### 5.5. Viabilidade econômica – estudo de cenários

A análise de viabilidade foi considerada por métodos de separação e processos similares. Portanto se fez uma comparação entre *ore sorter* e meio denso.

A figura 5.37 apresenta a perda de zinco considerando um teor próximo a 24%. Pela figura 5.37 observa-se que nas melhores condições de tamanho de minério para alimentar o processo de concentração por meio denso ou *ore sorter*, a perda de zinco no *ore sorter* é muito significativa, acima de 8,00% contra um limite superior para o meio denso de 3,40%, ou seja, haverá grande probabilidade verificada pelos testes piloto de perda de rendimento de zinco em escala industrial com aquisição do *ore sorter*. No entanto o custo com o projeto preliminar do *ore sorter* seria de R\$ 23 MM contra valor próximo a R\$ 35 MM para o meio denso.

O meio-denso (pelo teste em escala industrial) apresentou um comportamento mais uniforme, com menores perdas no caso do minério mais rico. Isso se explica pelo fato que o rejeito tem sempre teor de zinco inferior a 2 %, de modo que maior teor de alimentação corresponde à maior recuperação. O *ore sorter* apresenta alguns resultados muito bons e outros relativamente ruins, denotando instabilidade para o minério willemítico, isso considerando que o teste foi feito com baixa taxa de alimentação com o objetivo de reduzir as imperfeições mecânicas de separação que ocorrem em operações industriais normais.

A operacionalização do meio denso o favorece em relação ao *ore sorter*, pois se trata de operação relativamente simples de separação. Basta imergir a brita da etapa britagem secundária no equipamento, ou polpa, com densidade controlada, que o refugo automaticamente será dolomita, tendo em vista sua menor e constante densidade natural.

Outra vantagem do meio-denso sobre o *ore sorter* é que trata toda a faixa de tamanhos (de cerca de 10 mm a 150 mm) em um único equipamento, enquanto que a separação por *ore sorter* necessita de classificação em faixas estreitas de tamanho e uso de várias unidades, tornando o circuito de separação bem mais complexo. A figura 5.38 mostra comparações designadas como: DMS meio denso e OS por *ore sorter*.

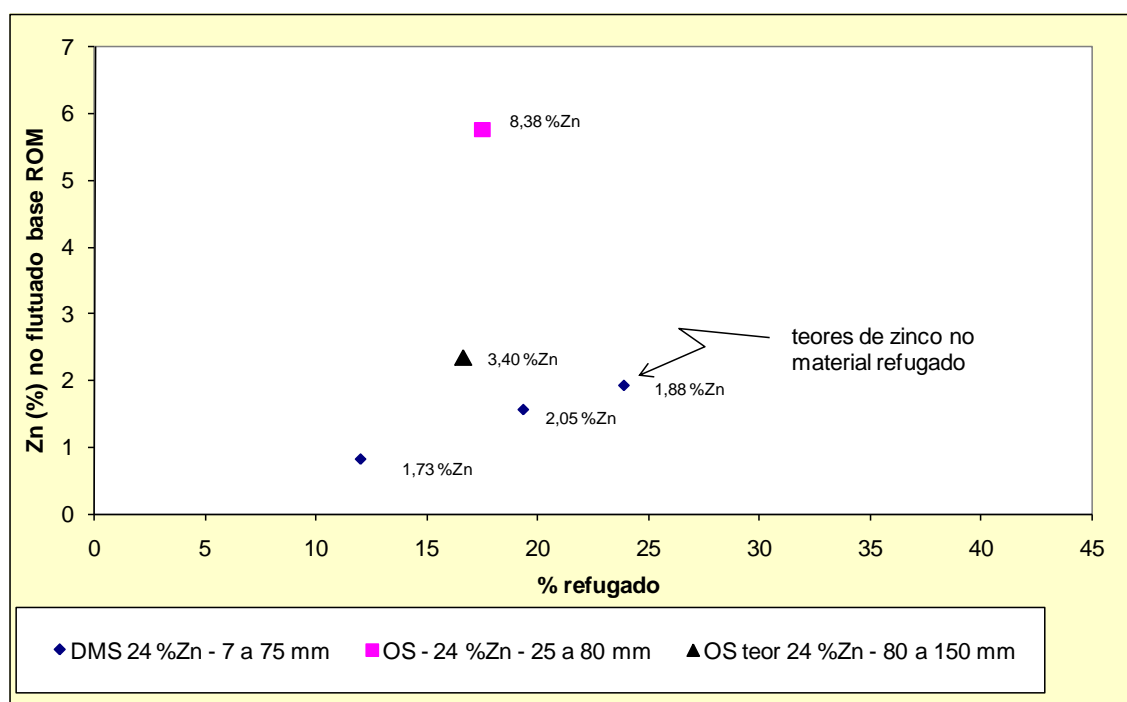


Figura 5.37. Refugo de rejeito de baixo teor de zinco e perdas de zinco com minérios de diferentes teores de zinco, usando separações por meio-denso (MD) e *ore sorter* (OS).

Após o término dos testes industriais utilizando a célula pneumática, haverá a necessidade de se implantar o projeto flotação de carbonatos em definitivo no concentrador da unidade de Vazante, sendo portando necessário:

- aquisição de uma célula de contato ou pneumática automatizada com vazão de até 230 m<sup>3</sup>/h de polpa;
- recebimento de soda cáustica a granel e sistema de distribuição da soda;
- adequação a nível industrial de preparação, saponificação e dosagem dos óleos graxos;
- criação de uma bacia de sedimentação para o subproduto gerado.

A figura 5.38 apresenta a viabilidade econômica do projeto flotação de carbonatos.

<b>RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO PROJETO</b>	
<b>WACC</b>	<b>9,70%</b>
<b>INVESTIMENTO (R\$)</b>	<b>8.172.000</b>
<b>VPL (R\$)</b>	<b>13.259.869</b>
<b>TIR-M</b>	<b>18,80%</b>
<b>PAYBACK DESCONTADO</b>	<b>2,40 anos</b>
<b>SPREAD</b>	<b>9,10%</b>

Figura 5.38. Viabilidade econômica de implantação do projeto flotação de carbonatos.

O investimento inicial de R\$ 8 MM e *spread* 9,1% e *payback* descontado de 2,40 anos, o que torna o projeto mais atrativo que o meio denso. O investimento preliminar de R\$ 8 MM é 77% menor que o meio denso e atendeu aos propósitos de redução de carbonato, magnésio e aumento de recuperação de zinco. Portanto a flotação de carbonatos é o investimento mais apropriado em termos de custo benefício para a Votorantim Metais.

## 6. CONCLUSÕES

Os testes com *ore sorter* foram realizados com baixa capacidade para se verificar o potencial de separação, e não com taxa de alimentação plena, igual à que se teria em escala industrial, enquanto os resultados de meio-denso já são de escala industrial, bem como aqueles dos testes de flotação de carbonatos.

Meio denso:

- o meio-denso apresenta um comportamento mais uniforme, com menores perdas de zinco no caso do minério mais rico e teor de rejeito em média gerando perda inferior a 2 %;
- processa toda a faixa de tamanhos (de cerca de 10 mm a 150 mm) em um único equipamento;
- quanto menor o teor de zinco maior o refugo em massa de baixo teor;
- teores de MgO ficaram mais altos nos testes na Emitang nos afundados nas densidades mais altas (cerca de 3,0) do que no teste realizado em escala de laboratório no LTM-USP com uma densidade menor (cerca de 2,8). Isso mostra que, em circuito industrial, a redução de MgO esperada deve ser baixa;
- recuperação de zinco de 99,44% para teor de 15,54% de alimentação e teor de zinco no concentrado médio de 24%.

*Ore Sorter*:

- apresenta alguns resultados muito bons e outros relativamente ruins, não sendo estável para variações de taxas de alimentação. Os testes foram feitos em condições ideais de alimentação, considerando o minério willemítico como matéria-prima.
- o *ore sorter* precisa “conhecer” o minério para poder detectar e refugar partículas com características específicas, ou seja, requer calibrações. Como existem vários tipos de minério de willemita na mina de Vazante, seria necessário acompanhar intensamente a operação, realizar muitas calibrações e testes e desenvolver estratégias de operação. Seria necessária uma equipe mais qualificada do que a que pode atender a uma planta de meio denso.

- para se ter uma boa eficiência de separação por *ore sorter* é necessário classificar a alimentação em faixas estreitas de tamanho (tamanho máximo / tamanho mínimo em torno de 3,0)
- *ore sorter* não é adequado para pré-concentrar hematita do minério da Unidade Vazante, pois não há liberação na faixa granulométrica em que o equipamento opera.

#### Flotação de Carbonatos:

- foi verificado que a ação coletora de óleos graxos na flotação reversa é fortemente influenciada pelo grau de saponificação, que deve ser pelo menos igual a 189 mgKOH/g. Para graus de saponificação menores não há seletividade e há perda de rendimento de zinco e carbonatos;
- ocorreu nos testes industriais redução no teor de carbonato de 11% para 10,06%, o que equivale a um ganho de 8,55%;
- foi possível obter um concentrado mais puro com teor médio de MgO de 3,02% contra 3,69% de MgO sem a flotação de carbonatos, uma redução de 18,00%;
- foi possível obter rendimento metalúrgico de zinco de 89,82% contra 86,57% de zinco sem a flotação de carbonatos, um aumento de 3,75%;
- a unidade de Três Marias teve uma redução de perdas de 11,13 t de zinco por dia para 2,43 t dia;
- a unidade de Três Marias obteve um ganho acima de R\$ 680.000 em decorrência da redução de perdas e de consumo de ácido sulfúrico.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar possibilidade de utilizar um tambor de meio-denso do tipo twin (gêmeo) com dois compartimentos, um com densidade menor (ao redor de 2,8 g/cm<sup>3</sup>) e outro com uma densidade maior, acima de 3,0 g/cm<sup>3</sup>, o que provavelmente poderia gerar, no mesmo equipamento, um rejeito final grosso, um concentrado de alto teor grosso diferentemente do que foi testado e avaliado nos ensaios de bancada e Emitang.
2. Avaliar estudo de aproveitamento do rejeito “grosso” de dolomita para ser usado como enchimento de realces da mina subterrânea.
3. Avaliar estudos com *ore sorter* com fornecedores alternativos. Aprofundar estudo com minério “rico” proveniente da mina de Vazante.
4. Estudar o efeito da utilização de misturas de coletores de carbonatos em conjunto com misturas de coletores.
5. Estudar flotação de carbonatos em diferentes níveis de pH e sua influência em reagentes coletores e depressores de zinco.
6. Estudar o efeito do índice de saponificação e sua influência na flotação de carbonatos em minério willemítico.
7. Estudar a influência da matéria orgânica presente nos coletores utilizados na flotação de carbonato na eletrólise da metalurgia de Três Marias.

## **8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

O método de concentração de carbonatos a partir do concentrado tem valor de investimento menor, sendo mais atrativo que os métodos de pré-concentração, superando os propósitos de redução de carbonato, magnésio e aumento de recuperação de zinco. A flotação de carbonatos é o investimento mais apropriado em termos de custo benefício para a Votorantim Metais.

Os resultados obtidos indicam a viabilidade técnica e ganho expressivo na metalurgia de Três Marias com a aplicação da flotação de carbonatos, mantendo-se os mesmos níveis de recuperação metalúrgica e teor de zinco no concentrado. Como impacto positivo disso pode-se destacar a criação de alternativas de fornecedores para o insumo a ser utilizado como coletor. A criação dessas alternativas pode ser um importante fator durante negociação de fornecimento do insumo.

Não foram identificados nos estudos pontos negativos que podem ser citados como relevantes.



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOV, A.A.; ATAK, S.; CELIK, M.S.; ÖNAL, G.; HENCHIRI, A. (1993). Mechanisms of reverse flotation of calcareous phosphate ores, *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice, Processing of Calcareous Phosphate Ores*, Chapter 29, SME, p. 281-288.

AGNELLO, V.N. (2003). Magnesite. In *South Africa's Mineral Industry*. Pretoria, South Africa: Department of Minerals and Energy, p. 142 – 145.

ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. (1985). Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation. *Colloids Surf.* 13:151-167.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P.H.; KAYNE, S.B. (1971). Membrane osmometry of solubilized systems. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*. V. 24, p. 77-84.

BARONE, R.H.D.T. (1973). Perfil Analítico do Zinco, DNPM, Boletim 26, Rio de Janeiro, 37 p.

BENNET, T.P.; FRIEDEN, E. (1971). *Modern Topics in Biochemistry: Structure and Function of Biological Molecules*, 5a Ed. Edgard Blücher, p. 30 – 80.

BHATKHANDI, B.S.; SAMANT, S.D. (1998). Ultrasound assisted PTC catalyzed saponification of vegetable oils using aqueous alkali. *Ultrasonics Sonochemistry* 5: 7-12.

BIAVA, A.R.; REZENDE, F. (2009). *Votorantim Metais – Zinco (2009). Dados Gerais. Setor de Desenvolvimento de Processos. Vazante (Relatório Interno)*.

BIZZO, H.R.; COSTA, V.G.; FILHO, A.M.B.B. (1999). Avaliação da qualidade de detergentes a partir do volume de espuma formado. *Química Nova na Escola* 9:43-45.

BORIN, A. (2003). Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil.

BRANDÃO, P.R.G. (1988). A oxidação do oleato durante a flotação de oxi-minerais e suas conseqüências. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA 13:324-336, São Paulo. Anais....

BRANDÃO, P.R.G.; CAIRES, L.G.; QUEIROZ, D.S.B. (1994). Vegetable lipid oil-based collectors in the flotation of apatite ores. *Minerals Engineering* 7(7):917-925, Printed in Great Britain.

BROOK HUNT. (2009). Zinc Appendix. Mining & metal industry consultants.

BULATOVIC, S.M. (2007). Handbook of flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, v.1. p.6 – 40

BULLER, D. (1997) Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim. İzmir Türkiye *A NEW FULL COLOUR ORE SORTER FOR ROCKS TOO SMALL TO HAND SORT.*

CAMPOS, A.R.; LUZ, A.B.; CARVALHO, E.A. (2004). Separação em Meio Denso, Tratamento de Minérios, Comunicação técnica, 4a ed., p. 271 - 301, Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

CAIRES, L.G. (1992). Óleos vegetais como matérias-primas para coletores. Dissertação de Mestrado, CPGEM UFMG, 251p.

COMMODaS, GMBH. (2005). MikroSort® in the Minerals Industry. Electronic Sorting Technology. Votorantim Metais – Zinco. Dados Gerais. Setor de Desenvolvimento de Processos. Vazante (Relatório Interno).

DANTAS, T.N.C. (2001) Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, v. 35, p. 2219-2224.

EL-MIDANY, A.; EL-SHALL, H.; STANA, R.; SVORONOS, S.; MOUDGIL, B. (2005). Selective separation of carbonate minerals by reactive flotation. In: *Innovations in Natural Resource Processing – Proceedings of the Jan D. Miller Symposium*, p. 113-123.

FENDLER, E.J.; DAY, C.L.; FENDLER, J.H. (1972). Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions. *Journal Physical Chemistry*. V 76, p. 1460-1466.

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. (1985). *Chemistry of Flotation*. New York, 177p.

GONG, W.Q.; PARENTICH, A.; LITTLE, L.H.; WARREN, L.J. (1992). Selective Flotation of Apatite from Iron Oxides. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, v.34, p.83-102.

GONÇALVES, A.C. (2001). Documentos internos - Sumário Mineral de 2001 Zinco - Departamento Nacional de Pesquisa Mineral – DNPM.

GUIMARÃES, R.C., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C. (2005). Reagents in igneous phosphate ores flotation, *Minerals Engineering*, v.18, p. 199-204.

HARRIS, D.C. (2005). *Análise Química Quantitativa 6 Ed. LTC*.

HEAVY-MEDIA (1943). Separation process fine ore concentration. *Ore Dressing Notes*, New York, n. 12, Aug. .

HENCHIRI, A. (1993). A contribution to carbonate-phosphate separation by flotation technique, *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice, Processing of Calcareous Phosphate Ores*, Chapter 22, SME, p. 225-230.

HELLMANN, J.E. (1946). Published at the patent office 25, Southampton Buildings London W.C.2.

HSIEH, S.S. (1980). Flotation studies on carboxylic acid components of tall oils. Minesota: SME-AIME. Fall Meeting Minneapolis. 10p.

JOLLY, J.H. (1997). *A history, statistics, and glossary*, Baltimore, Maryland, 312 p.

KURZ, J.L. (1962). Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *Journal Physical Chemistry*. v. 66, p. 2239-2246.

LASKOWSKI, J.S.; NYAMEKYE, G.A. (1994). Colloid chemistry of weak electrolyte collectors: the effect of conditioning on flotation with fatty acids. *International Journal of Mineral Processing*, v.40, p. 245-256.

LEHNINGER, A.L. (1976). *Bioquímica*. Tradução: Magalhães, J.R. São Paulo: Editora Edgard Blucher, v.1, p. 190-211.

LEJA, J. (1982). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press, New York, 758 p.

LIMA, J.R.B. (1993). Comparative study of the direct anionic flotation versus the reverse of the Jacupiranga phosphate, *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice, Chemistry of Flotation of Salt-Type Minerals*, Chapter 3, SME, p. 19-28.

LOUSADA, J.C.G. (2005). *Flotação Seletiva entre Calcita e Apatita Utilizando-se Ácido Fosfórico e Ácido Cítrico como depressores*. Dissertação de mestrado, UFRJ, p. 5.

LU, S.; FANG, Q.; NIU, J. (1997). Dispersion control in mineral processing. Proceedings of the XX IPMC-Aachen, v. 1, p. 129–139.

LUZ, E.R. (2003). Predição de Propriedades de Gasolinas Usando Espectroscopia FTIR e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, Rio de Janeiro, RJ.

MARKLEY, K.S. (1961). Fatty Acids. Part II. New York: Interscience Publishers.

MARTINS, L. (2007). Estudo da Flotação de Minério Silicatado de Zinco sem a Etapa de Deslamagem, Dissertação de Mestrado, CPGEM UFMG.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K.V. (2002). Análise Química Quantitativa. 6 Ed. Rio De Janeiro: LTC Editora.

MONTE, M.B.M.; PERES, A.E.C. (2002). Química de Superfície na Flotação, In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., MONTE, M.B.M., ALMEIDA, S.L.M., Tratamento de Minérios, 3a ed., Cap 9, Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

MORETTO, E.; FETT, R. (1989). Óleos e gorduras vegetais – processamento e análises. 2ª. Ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 179p.

MORETTO, E.; FETT, R. (1998). Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela.

NAYAR, S.K.; OREN, M. (1995). “Generalização do modelo e das implicações de Lambertian para a visão da máquina”. Jornal internacional na visão de computador, Vol.14, No., pp.227-251.

OLIVEIRA, J.A. (2005). Grau de Saponificação de óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico. Dissertação de Mestrado, PPGEM UFOP, p 1 – 4.

OLIVEIRA, M.S. (2007). Minério fosfático sílico-carbonatado: estudo fundamental, Tese de Doutorado, CPGEM UFMG, 208 p.

OLIVEIRA, G.R.C. (1995). Estudo de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido. 120 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE.

OLIVEIRA, J.F.; ADAMIAN, R. (1987). Adsorção de ácido oléico em cassiterita e fluorita. In: II ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, XII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA. Anais... Rio de Janeiro, p.296-311.

OSBORNE, D.G. (1988). Coal Preparation Technology, v.1.p. 250-267.

PARKS, G.A. (1975). Adsorption in the Marine Environment. In: RILEY, J.P. and SKIRROW, G. Chemical Oceanography, Academic Press, San Francisco, p. 241-308.

PEREIRA, C.A., 2004, Estudo da Dispersão e Concentração de Minério Calamínico, Tese de doutorado, CPGEM UFMG, 160 p.

PRASAD, M.; MAJUNDIR, A.K.; RAO, T.C. (2000). Reverse flotation of sedimentary calcareous/dolomitic rock phosphate ore – an overview, SME Transactions, vol. 308, p. 49-53.

PUGH, R.; STENIUS, P. (1985). Solution chemistry studies and flotation behavior of apatite calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. Int. J. Miner. Process., v.15, p.193-218

RIBEIRO, E.P.; SERAVELLI, E.A.G., (2004). Química de Alimentos, Ed. Edgard Blucher, Mauá, cap. 3.6.

RITTNER, H. (1995). Sabão: tecnologia e utilização. 1ª. Ed. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro.

SANTOS, F.K.G.; ALVES, J.V.A.; DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; DUTRA JÚNIOR, T.V.; BARROS NETO, E.L. (2007). Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4, Campinas. Artigo Técnico. Campinas: 2007. v.4, 9p.

SHAO, X., JIANG, C.L., PAREHK, B.K. (1998). Enhanced flotation separation of phosphate and dolomite using a new amphoteric collector, Minerals and Metallurgical Processing, vol. 15, nº 2, p. 11-14.

SILVA, P.K.L. (2008) Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. Natal, RN, 2008

SIS, H.; CHANDER, S. (2003) Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, Minerals Engineering, v.16, p. 577-585.

SIS, H.; CHANDER, S. (2003). Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants. Minerals Engineering 16:587-595

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. (2002). Princípios de Análise Instrumental. 5 Ed. Bookman.

SOLOMONS, T.W.G. (1996). Química orgânica. 6ª. Ed. Tradução: Macedo, H. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A., v.1 e 2.

STRYER, L. (1996). Bioquímica. 4ª. Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., p.571-573.

SUN, S.C.; SNOW, R.E.; PURCELL, V.I. (1957). Flotation characteristics of Florida leached zone phosphate ore with fatty acids. *Trans. AIME*, v.208, p.70-75.

SUN, S.C. (1959). Single mineral flotation with linolenic, linoleic, oleic and stearic acids. In: AIME ANNUAL MEETING.

TORRANCE, K.E.; PARDAL, E.M. (1967). Theory of OFF-specular reflection from roughened surfaces. *Journal of the Optical Society of America*. 57, 9, p. 1105-1112.

VIANA, F.A. (1992). Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica. 159 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ.

WEISS, N.L. (1985). *SME mineral processing handbook*. New York: SME.

WILLS, B.A. (1992). *Mineral processing technology*. 5th. ed. Great Britain: Pergamon Press; New York.

WILLS, B.A. (1988). Heavy medium separation. In: *Mineral Processing Technology*. New York: Pergamon Press, 4th ed., Cap. 11, p. 420-456.

WOOLLATT, E. (1985). *The manufacture of soaps, other detergents and glycerine*. England: Ellis Horwood Limited.

ZHENG, X.; SMITH, R.W. (1997). Dolomite depressants in the flotation of apatite and colophane from dolomite, *Minerals Engineering*, v.10, p. 537-545.