



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEM



PAULA BERNARDES BARRETO

**CARACTERIZAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO MINÉRIO DE COBRE DA
MINERAÇÃO CARAÍBA**

OURO PRETO

2020

PAULA BERNARDES BARRETO

**CARACTERIZAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO MINÉRIO DE COBRE DA
MINERAÇÃO CARAÍBA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Mineral.

Área de concentração: **Tratamento de Minérios**

Orientador: **Prof. Dr. Carlos Alberto Pereira**

Ouro Preto

2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

B273c Barreto, Paula Bernardes .
Caracterização e concentração do minério de cobre da Mineração
Caraíba. [manuscrito] / Paula Bernardes Barreto. - 2020.
113 f.: il.: color., gráf., tab., mapa.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Pereira.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mineral.
Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

1. Flotação. 2. Beneficiamento de minério. 3. Minérios de cobre. 4.
Microflotação. I. Pereira, Carlos Alberto. II. Universidade Federal de Ouro
Preto. III. Título.

CDU 622.765

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

**FOLHA DE APROVAÇÃO****PAULA BERNARDES BARRETO****CARACTERIZAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO MINÉRIO DE COBRE DA MINERAÇÃO CARAÍBA**

Membros da banca

Carlos Alberto Pereira- Doutor - UFOP
Vladimir Kronemberger Alves - Doutor - UFOP
Rodrigo Oscar de Albuquerque - Doutor - CDTN

Versão final
Aprovado em 13 de agosto de 2020

De acordo

Professor (a) Orientador (a)



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Alberto Pereira, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/08/2020, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0076270** e o código CRC **CCEE4AF4**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.005893/2020-29

SEI nº 0076270

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000
Telefone: 3135591590 - www.ufop.br

AGRADECIMENTOS

Amar é o trabalho mais árduo e que gera os frutos mais belos. Como sempre, um paradoxo da paixão. Dar a vida para viver. O cansaço, quando se é mãe, esposa, é real. No entanto, bendito seja Deus por podermos padecer enquanto amamos. Que grande consolo é reencontrar no Senhor o que as vezes perdemos em meio as ilusões da vida. A sabedoria está em carregar a nossa cruz, perdermos nossa vida para encontrá-la. Todavia, em meio ao caos, Deus nos confia muito mais que merecemos.

Primeiramente, agradeço a Deus por iluminar meu caminho e transmitir força para a conclusão desta pesquisa.

Ao Carlos Alberto Pereira, meu orientador e amigo, por tantos ensinamentos, confiança, oportunidades e sempre me lembrar as coisas boas que o outro costuma esquecer.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral pelo aprendizado ao longo de todos esses anos e infraestrutura para realização deste trabalho.

À professora Andréia Bicalho Henriques pela contribuição e sugestões na banca de qualificação e por viabilizar a realização de importantes análises no Laboratório de difração de raios X e no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Ao engenheiro Rodrigo Oscar de Albuquerque, membro da banca de qualificação e defesa, pelos valiosos comentários e sugestões.

Ao professor Vladimir Kronemberger Alves, membro da banca de defesa, pelas importantes considerações.

À professora Otávia Martins Silva Rodrigues pelo apoio e ensinamentos.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Minas: Mariana C. Andrade Silva, Antônio Pedro de Freitas, Luiz Cláudio do Sacramento, Flávio Luiz Martins, Ludimilla Alves, Renata, Sr. Joaquim, Anderson, Lúcia, D. Isabel, Joana pela colaboração e amizade.

Aos alunos de iniciação científica Fernanda Hoffmann e Guilherme H. Gualandi Rodrigues, meus filhos da graduação, por serem meu braço direito e viabilizar a conclusão desta pesquisa. Obrigada por tanta disponibilidade, dedicação e responsabilidade. Sucesso sempre a vocês, queridos.

Aos alunos da disciplina de Processamento III por contribuir para meu aprendizado durante o estágio de docência.

Aos amigos da pós-graduação: Tatiane Marins, Geriane Rocha, Pedro Neuppmann, Maísa Oliveira, Mariana Andrade, Carlos E. da Mata, Felipe Milhomem, Thiago Duarte, Isabela Stopa, Aline Chiacchio, Adriana, Paôlla Oliveira, Marcus Alexandre, Rodrigo Oliveira, Débora Magalhães, Geraldo Duarte, Tiany Cota, Tamiris Fonseca, Raphaela Rocha, Gizele Campos, Felipe de Paulo e Anderson Batalha. Obrigada pelas conversas, momentos de descontração! Tudo foi mais leve com a participação de todos vocês.

À Mariana Lobato e ao Átila pela disponibilidade e apoio.

À Mineração Caraíba, especialmente a Alline Simões Ferreira da Cunha e Camila B. Lira da Cunha Andrade, pelas amostras, informações e análises químicas.

E não menos importante, à minha família! Ao Fabiano por todo amor, incentivo e paciência. Obrigada Deus por ter escolhido ele para caminhar ao meu lado e cuidar tão bem da nossa família. Ao meu filho Lucca por me fazer ser forte e doar amor. De fato, os filhos nos salvam de nós mesmos. Nos tiram o chão e o fôlego. Nos trazem amor e santificação. Os meus pais pelos ensinamentos, apoio, amor e serem sempre pouso e não gaiola. À minha irmã por toda amizade e carinho. À Nádia e ao Silvio, minha segunda família, pelo acolhimento e cuidado com o Lucca.

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

“Quem encontrou um amigo, encontrou um tesouro”
Ecl 6-14.

RESUMO

O conjunto de mineralizações economicamente viáveis sulfetadas de cobre da Mineração Caraíba encontra-se sob forma de lentes alongadas associadas aos corpos máficos. As ocorrências de cobre podem apresentar características geológicas variadas. A existência de sulfetos subordinados a uma matriz silicática contendo talco implica em uma complexidade maior na rota de processamento sendo necessário utilizar reagentes específicos a fim de concentrar apenas os minerais úteis por flotação, que é a principal via de concentração de sulfetos de cobre. A flotação de minerais sulfetados está restritamente correlacionada às ações dos chamados coletores sulfidrílicos, nos quais o enxofre possui papel fundamental nos mecanismos de adsorção do coletor, e outra característica está ligada às intensas oxidações que os minerais sulfetados podem sofrer e, portanto, corroborar com o baixo desempenho do processo. Primeiramente, buscou-se caracterizar a amostra do minério de cobre. Em seguida, ensaios de microflotação com a calcopirita foram processados para determinar alguns parâmetros dos testes de flotação como tempo de condicionamento e valores de pHs, além de verificar a seletividade dos coletores. Por último, após os ensaios preliminares de moagem, foram realizados ensaios de flotação em bancada utilizando diferentes tipos, dosagens e combinações de coletores, na presença de depressor e modulação de pH, com o objetivo de obter melhorias no processo de concentração dos sulfetos de cobre existentes no minério de cobre da Província Cuprífera do Vale do Rio Curaçá, Bahia. Os coletores utilizados para hidrofobização dos minerais foram um xantato e um ditiofosfinato. Na etapa de caracterização, além da calcopirita e bornita foram identificados como constituintes da ganga principalmente minerais silicáticos, como anortita, quartzo, enstatita e, além disso, confirmou a presença de talco na amostra. O teor de cobre total no minério foi de 1,78 %. Os resultados dos ensaios de flotação em bancada corroboraram os obtidos na microflotação. Em pH 10, os resultados confirmaram a importância do amil xantato de potássio na flotação do sulfeto de cobre, garantindo recuperação e teor de cobre no concentrado de 55,59 % e 22,88 %, respectivamente, para a dosagem de 25 g/t e adição de CMC. Assim como, a mistura dos coletores diisobutilditiofosfinato de sódio e xantato (1:2), com presença de CMC, alcançou um teor de cobre igual a 22,38 % e recuperação aproximada de 53,59 %. Já em pH 9, o coletor ditiofosfinato, 30 g/t, apresentou melhores resultados, obtendo o teor de cobre igual a 20,60 % e recuperação de 67,70 %, na presença de CMC. Em relação a dosagem dos coletores na flotação, os resultados utilizando a maior dosagem dos reagentes não mostraram uma variação significativa na recuperação e teor de cobre. Quanto a presença da CMC, foi possível relacionar o desempenho da flotação com o uso do depressor, uma vez que foi observado maiores teores de cobre com o emprego deste reagente. Para a concentração de CMC, verificou-se que a dosagem de 400 g/t garantiu melhor teor de cobre no concentrado, entretanto, a dosagem de 700 g/t, apesar de aumentar a recuperação, afetou adversamente o teor de útil no flotado. Os ensaios realizados com o produto do moinho de barras reproduziram maiores teores de cobre no concentrado da flotação. Já os ensaios realizados com o coletor adicionado a polpa do moinho obtiveram maiores recuperações de cobre. Ao comparar os coletores testados, o amil xantato de potássio apresentou melhor índice de seletividade. Todos os ensaios representam etapa única de flotação de desbaste. A análise dos resultados dos ensaios de flotação permitiu verificar que os teores de cobre no concentrado *rougher* foram maiores que o teor médio obtido pela Caraíba na etapa de desbaste, aproximadamente 12 %.

Palavras-chave: Calcopirita. Minério sulfetado de cobre. Ditiofosfinatos. Xantatos. Microflotação. Flotação.

ABSTRACT

The set of copper mineralized bodies of the Caraíba Mine are in the form of boudins associated with mafic bodies. Occurrences of copper may exhibit varied geological features. The presence of sulfides, in a silicatic matrix containing talc, becomes a more complex way-processing route, and it is necessary to use specific reagents in order to concentrate by flotation only the copper minerals. The flotation of sulfides is closely related to the use of so-called sulphydryl collectors, in which the sulfur has a fundamental role in the mechanisms of adsorption of the collector, and other feature concerns the intense oxidation that may suffer the sulfide minerals and therefore work with the poor performance of the process. Firstly, attempted to characterize a sample of copper sulfide ore. Subsequently, the microflotation tests with chalcopyrite were processed to determine some parameters of the bench flotation tests such as conditioning time and pHs, besides checking the selectivity of the collectors. Lastly, after grinding tests, bench flotation tests were carried out using different values of pH, type and collector concentration, mixed thiol collectors and a presence of depressants reagents in order to find improvements in the process of concentration of copper sulfide ore from the Copriferos Province of the Curaçá River Valley, Bahia. The collectors used for surface's hydrofobization were a xanthate and a dithiophosphate. In the characterization of the ore, was identified the chalcopyrite and bornite, silicates gangue minerals such as anortite, quartz, enstatite and confirmed the presence of talc in the sample. The results of the bench flotation tests agreed with those obtained in the microflotation. In pH 10, the results confirmed the importance of potassium amyl xanthate in the process, providing recovery of Cu and 55.59 % with a copper content equal to 22.88 %, when added CMC. Thus it was also determined that the copper content equal to 22.38 % and recovery of Cu (53.59 %) were achieved when used the mixture of dithiophosphate and xanthate (1:2), with CMC. Already at pH 9, the dithiophosphate collector, 30 g/t, showed better results, obtaining the copper content equal to 20.60 % and 67.70 % recovery, in the presence of CMC. Regarding the dosage of the collectors in the flotation, the results using the highest dosage of reagents do not show a significant variation in recovery and copper content. As for the presence of CMC, it was possible to relate the better performance of flotation with the use of the depressant, since higher of copper content were observed with the use of this reagent. For the concentration of CMC, it was found that the dosage of 400 g/t insured a better copper content in the concentrate, however, the dosage of 700 g/t, despite increasing the recovery, adversely affected the recovery of Cu in flotation. The tests carried out with the product of the bar mill showed higher of copper content in the concentrate. Already, the tests carried out with the collector added to pulp of the ball mill, greater recoveries of copper. When comparing the tested collectors, potassium amyl xanthate showed a better selectivity index. All essays represented the single step of roughing. The analysis of the results of the flotation tests allowed to verify that the copper contents in the rougher concentrate were higher than the average content obtained by Caraíba in the first rougher step (12 %).

Keywords: Chalcopyrite. Copper sulfide ore. Dithiophosphate. Xanthate. Microflotation. Flotation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens da amostra de calcopirita utilizada nos ensaios de microflotação do trabalho em questão.	23
Figura 2 - Diagrama de espécies do xantato em função do pH	29
Figura 3 - Fórmula química geral do ditiofosfato de sódio.....	29
Figura 4 - Fórmula química geral do ditiofosfinato.....	30
Figura 5 - Efeito do tamanho de partícula da moagem na (a) recuperação de cobre e (b) % de Cu no rejeito.....	36
Figura 6 - Recuperação da flotação em função do tamanho de partículas.....	37
Figura 7 - Curva teor de cobre no concentrado em relação a recuperação de cobre na flotação sob a presença de talco (esquerda) e muscovita (direita).....	38
Figura 8 - Efeitos da concentração de coletor, dietil ditiofosfato de sódio, e pH na flotabilidade da pirita, galena e calcopirita. A curva é a delimitação da condição flotada e não-flotada para determinado mineral.	39
Figura 9 - Curvas de flotabilidade da calcopirita em relação ao potencial, em flotação sem o uso de coletor	40
Figura 10 - Flotação da calcopirita em função do potencial de polpa na presença e ausência do coletor etil xantato de sódio.....	40
Figura 11 - Diagrama eletroquímico de fase para a calcopirita com enxofre elementar como fase metaestável.	43
Figura 12 - Interação galvânica entre os minerais pirita e esfalerita.....	44
Figura 13 - a) Efeito do pH da moagem com bolas de aço, em atmosfera de nitrogênio, na flotabilidade da calcopirita, em pH 11. b) Efeito do pH da moagem com bolas de aço, em atmosfera aberta, na flotabilidade da calcopirita, em pH 11.....	45
Figura 14 - Mapa geológico simplificado do segmento norte do Orógeno Itabuna Salvador Curaçá, mostrando a faixa que corresponde ao Vale do Rio Curaçá.....	47
Figura 15 - Mina Caraíba. (A) Bornita e calcopirita em fraturas no piroxenito. (B) Bornita e calcopirita em fratura a rocha cálcico silicática. (C) Minério brechado com fragmento de piroxenito envolto por calcopirita no furo de sondagem FC4199 (75,60m)	48
Figura 16 - Mina Caraíba. (A) Fotomicrografia do minério disseminado. Sulfetos de cobre e magnetita nos intertícios da trama silicática. LR 100x. (B) Fotomicrografia do minério de cobre em fraturas no piroxenito. LR 100x.....	48
Figura 17 - Mina Caraíba. (A) Fotomicrografia do minério de cobre. Magnetita e calcopirita em fratura no piroxenito. LR 100x. (B) Fotomicrografia do minério que mostra detalhe do intercrescimento magnetita calcopirita. LR 100x.....	48
Figura 18 - Fluxograma do processo de beneficiamento do minério de cobre da mina Caraíba.....	50
Figura 19 - Fluxograma do circuito de flotação do minério de cobre da mina Caraíba.....	53
Figura 20 - Fluxograma das etapas de preparação da amostra para a caracterização	55
Figura 21 - Moinho de Bond.....	58
Figura 22 - Tubo de Hallimond utilizado nos ensaios de microflotação.....	62
Figura 23 - Fluxograma da preparação do material para os testes de flotação em bancada	66
Figura 24 - Distribuição granulométrica da amostra de minério de cobre.....	74
Figura 25 - Difratoograma de raios X da amostra de calcopirita.....	78

Figura 26 - Difratoograma de raios X da fração magnética da amostra de minério de cobre.....	78
Figura 27 - Difratoograma de raios X da fração não-magnética da amostra de minério de cobre.....	79
Figura 28 - Difratoograma de raios X da fração global da amostra de minério de cobre.....	80
Figura 29 - Imagens da fração global da amostra do minério de cobre (a) Imagem de uma partícula mista da ganga do minério. (b) Imagem de uma partícula mista de minerais de cobre e magnetita.....	81
Figura 30 - Imagens da fração global da amostra do minério de cobre (a) Imagem de uma partícula mista de calcopirita associada ao talco e a silicato de Fe e Mg. (b) Imagem de uma partícula mista de calcopirita nos intertícios da trama silicática.....	81
Figura 31 - Imagens da fração global da amostra do minério de cobre. (a) Imagem sem contraste. (b) Imagem com contraste.....	82
Figura 32 - Imagens da fração intermediária da amostra do minério de cobre (a) Imagem de partículas calcopirita, magnetita e ganga silicática. (b) Imagem de partículas calcopirita, magnetita e cromita associada a ganga silicática.....	82
Figura 33 - Imagens da fração fina da amostra do minério de cobre. (a) Imagem de partículas minerais da amostra de minério de cobre; (b) Aumento da região indicada em (a).....	83
Figura 34 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função da correção das concentrações de Hostafлот 7622 (30mg/L), em pH 9 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s.....	84
Figura 35 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função das concentrações de Aerophine 3418A, em pH 10 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s.....	84
Figura 36 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função da correção das concentrações de Hostafлот 7622 (30mg/L), em pH 9 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s.....	85
Figura 37 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função do tempo de condicionamento dos coletores PAX e Aerophine 3418A, em pH 10.....	86
Figura 38 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função do pH, para os coletores PAX e Aerophine 3418A. Tempo de condicionamento do coletor de 120 s.....	86
Figura 39 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função da proporção da mistura dos coletores, em pH 10 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s.....	87
Figura 40 - a) Ilustração esquemática da adsorção de coletores na calcopirita com superfície heterogênea. b) Ilustração esquemática da adsorção física do dixantógeno no complexo CuDTPI.....	88
Figura 41 - Distribuições granulométricas da amostra de minério de cobre após os ensaios de moagem, em moinho de bolas.....	90
Figura 42 - Distribuições granulométricas da amostra de minério de cobre após os ensaios de moagem, em moinho de barras.....	91
Figura 43 - Distribuição granulométrica completa da amostra de minério de cobre após a moagem.....	92
Figura 44 - Imagens dos ensaios de flotação e fração flotada.....	94
Figura 45 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios utilizando Aerophine 3418A.....	95
Figura 46 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios variando a concentração de CMC.....	96

Figura 47 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios utilizando PAX.....	97
Figura 48 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios utilizando a mistura Aerophine : PAX a 30 g/t.....	98
Figura 49 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios adicionando o coletor na moagem.....	99
Figura 50 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios em pH 9.....	100
Figura 51 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios em pH 10.....	101
Figura 52 - Teor e recuperação de cobre no concentrado da flotação alimentada com o produto do moinho de barras.....	101
Figura 53 - a) Cinética de flotação do minério de cobre utilizando a mistura PAX 30 g/t, em pH 10; b) linearização da curva para obtenção da constante de cinética.....	102
Figura 54 - a) Cinética de flotação do minério de cobre utilizando o Aerophine 40 g/t, em pH 10; b) linearização da curva para obtenção da constante de cinética.....	103
Figura 55 - a) Cinética de flotação do minério de cobre utilizando a mistura PAX 15 g/t + Aerophine 15 g/t, em pH 10; b) linearização da curva para obtenção da constante de cinética..	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais empresas produtoras de cobre	21
Tabela 2 - Principais minerais comerciais de cobre	22
Tabela 3 - Faixa de dosagem de coletores	26
Tabela 4 - Consumo e origem dos reagentes utilizados na Mineração Caraíba.....	51
Tabela 5 - Distribuição das esferas da carga moedora.....	58
Tabela 6 - Reagentes utilizados nos testes de microflotação e flotação em bancada.....	61
Tabela 7 - Etapas dos testes de microflotação	64
Tabela 8 - Parâmetros fixos dos ensaios no moinho de bolas.....	67
Tabela 9 - Composição das bolas do ensaio de moagem.....	67
Tabela 10 - Parâmetros fixos dos ensaios no moinho de barras.....	68
Tabela 11 - Resumo dos ensaios de moagem com parâmetros de operação variáveis.....	68
Tabela 12 - Dosagens dos reagentes utilizados nos ensaios de flotação.....	69
Tabela 13 - Variáveis dos testes de flotação.....	70
Tabela 14 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios de flotação.....	71
Tabela 15 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios de flotação utilizando depressor	72
Tabela 16 - Valores de dosagem do depressor e do coletor nos ensaios de flotação em pH 9.....	72
Tabela 17 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios de flotação utilizando o coletor no momento da moagem	73
Tabela 18 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios realizados com o produto do moinho de barras	73
Tabela 19 - Resultados da massa específica real da amostra de minério.....	75
Tabela 20 - Resultados da massa específica aparente da amostra de minério.....	75
Tabela 21 - Resultados do Índice de trabalho da amostra de minério de cobre.....	76
Tabela 22 - Resultados da análise granulométrica da amostra de minério de cobre	77
Tabela 23 - Distribuição do cobre da amostra de minério	77
Tabela 24 - Teores dos elementos metálicos presentes na amostra de minério de cobre	77
Tabela 25 - Fases cristalinas identificadas por difração de raios X na fração magnética do minério de cobre	79
Tabela 26 - Fases cristalinas identificadas por difração de raios X na fração não-magnética do minério de cobre	79
Tabela 27 - Fases cristalinas identificadas por difração de raios X na fração global do minério de cobre	80
Tabela 28 - Resultados obtidos nos ensaios de moagem em moinho de bolas.....	90
Tabela 29 - Resultados obtidos nos ensaios de moagem em moinho de barras.....	92
Tabela 30 - Resultados dos maiores índices de seletividade nos ensaios.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Amostra global
CMC	Carboximetilcelulose
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
DRX	Difração de raios X
DTP	Ditiofosfato
DTPI	Ditiofosfinato
EDS	Espectrômetro por dispersão de energia (<i>energy dispersive spectrometer</i>)
FF	Fração fina
FI	Fração intermediária
FISPQ	Ficha de informação de segurança do produto químico
FM	Fração magnética
FNM	Fração não-magnética
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com plasma aclopado indutivamente
INT-102	Álcool especial (Hexanol/octanol)
ME	Microssonda eletrônica
PAX	Amil xantato de potássio
PDF2-ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
PSI	<i>Particle size analyzer</i>
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
VCR	<i>Vertical Crater Retreated</i>
WI	Índice de trabalho (<i>work index</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Cobre.....	20
3.2	Reservas e produção de minério de cobre no Brasil.....	21
3.3	Minerais de cobre.....	22
3.4	Aspectos gerais da flotação.....	23
3.4.1	Flotação de minérios sulfetados de cobre.....	24
3.4.2	Reagentes na flotação de sulfetos de cobre.....	25
3.4.2.1	Coletores sulfidrílicos.....	25
3.4.2.2	Espumantes.....	31
3.4.2.3	Modificadores.....	32
3.4.3	Eletroquímica da interação entre tio-coletores e a superfície mineral.....	33
3.5	Fatores que influenciam a flotação de minérios sulfetados.....	35
3.5.1	Influência da granulometria.....	35
3.5.2	Influência da mineralogia.....	37
3.5.3	pH de polpa.....	38
3.5.4	Potencial eletroquímico em flotação de sulfetos.....	39
3.5.5	Reações eletroquímicas em sulfetos.....	41
3.5.6	Influência da oxidação de sulfetos.....	42
3.5.7	Interações Galvânicas.....	43
3.6	Mineração Carajás.....	46
3.6.1	Geologia e principais características do minério.....	46
3.6.2	Processo produtivo.....	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1	Preparação das amostras minerais.....	54
4.2	Caracterização do minério.....	55
4.2.1	Análise granulométrica.....	55
4.2.2	Determinação da massa específica real e relativa.....	56
4.2.3	Determinação da umidade.....	56
4.2.4	Determinação do Índice de Trabalho - <i>Work Index</i> (WI).....	56
4.2.5	Análise química da amostra global e por faixa de tamanhos.....	59
4.2.6	Análise mineralógica por difração de raios X.....	59
4.2.7	Análise de imagem por microsonda eletrônica.....	60
4.3	Reagentes utilizados.....	61
4.4	Ensaio de microflotação.....	62
4.4.1	Preparação da amostra para microflotação.....	63
4.4.2	Parâmetros investigados na microflotação.....	63
4.4.3	Metodologia da microflotação.....	63
4.5	Ensaio de flotação.....	65
4.5.1	Preparação do minério para flotação.....	65
4.5.2	Ensaio de moagem.....	66

4.5.3	Etapas do processo de flotação em bancada.....	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1	Caracterização do minério	74
5.1.1	Análise granulométrica	74
5.1.2	Determinação da massa específica real e relativa	75
5.1.3	Determinação da umidade.....	76
5.1.4	Determinação do Índice de Trabalho - <i>Work Index (WI)</i>	76
5.1.5	Análise química da amostra global e por faixa de tamanhos	76
5.1.6	Análise mineralógica por difração de raios X.....	78
5.1.7	Análise de imagem por microsonda eletrônica	80
5.2	Ensaio de microflotação.....	83
5.3	Ensaio de flotação em bancada	89
5.3.1	Ensaio de moagem	89
5.3.2	Etapas do processo de flotação em bancada.....	93
6	CONCLUSÕES.....	106
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

O cobre foi o primeiro metal a substituir a pedra que era utilizada como ferramenta de trabalho, na confecção de armas e objetos decorativos. Sendo assim, é considerado um metal com grande aplicabilidade no dia a dia, desde as antigas civilizações e representa um papel fundamental na evolução da humanidade. Acredita-se que o cobre foi encontrado na superfície da terra por volta de 13.000 a.C., na forma nativa, em áreas próximas aos rios Tigre e Eufrates, ao Norte do Golfo Pérsico. Esse metal tem importância em todas as etapas da revolução tecnológica devido às suas características de condutividade, resistência e versatilidade.

A Mineração Caraíba está localizada no Vale do Curaçá, região semiárida do estado da Bahia. A empresa representou 7,1 % da produção nacional de cobre em 2015 (dados referente a 2015 - Anuário Mineral Brasileiro 2016). Já em 2016, devido a paralização temporária das atividades, foi a quinta empresa produtora de cobre, no Brasil, com participação de 1,17 % (Anuário Mineral Brasileiro 2017 – Ano base 2016). Entretanto, o Informe Mineral 2/2018, reporta que em decorrência do início da operação do Projeto Vermelhos da Mineração Caraíba, com produção prevista de minério de cobre de 386.000 t/ano, haverá um incremento significativo na produção de cobre dessa empresa.

A Província Cuprífera do Vale do Rio Curaçá, na Bahia, possui uma sequência litoestratigráfica com rochas de alto grau metamórfico. As mineralizações de cobre estão associadas aos corpos máficos (classificados como noríticos-piroxeníticos e anfibólicos) em forma de lentes alongadas. Os corpos máfico ultramáficos intrudidos de diferentes dimensões, especialmente os do Vale do Rio Curaçá, compreende as mineralizações de sulfetos de cobre, sob forma de bornita e calcopirita, economicamente viáveis (SAMPAIO *et al.*, 2002; TEIXEIRA *et al.*, 2010).

São características importantes deste depósito, segundo Teixeira *et al.* (2010) o predomínio da paragênese calcopirita e bornita, os maiores teores de cobre em fraturas com preenchimento de sulfetos maciços, a associação invariável da magnetita aos sulfetos metálicos e os dois tipos de mineralizações (minério disseminado e minério epigenético).

O minério de cobre pode ser encontrado em duas condições: oxidado e de baixo teor, localizado nas camadas mais superficiais da crosta terrestre; e o sulfetado e de elevado teor, que ocorre em camadas com maior profundidade (ANDRADE *et al.*, 2001).

Rao (2004) classificou os sulfetos de cobre em três tipos: somente cobre, de cobre e ferro e complexos. A calcopirita (CuFeS_2) e a bornita (Cu_5FeS_4) são sulfetos metálicos de cobre e ferro, por isso, apresentam uma elevada propensão à oxidação de sua superfície quando exposta em ambientes oxidantes como o ar atmosférico e o meio aquoso.

He *et al.* (2006) afirmaram que a recuperação de minerais sulfetados, na flotação, aumenta com a adsorção de xantato na superfície mineral e diminui devido a alterações decorrentes da oxidação superficial podendo levar a perda de efetividade do coletor. Além disso, Monte *et al.* (2002) afirmaram que a oxidação da superfície eleva o consumo de reagentes e, consequentemente, onera o custo do beneficiamento do minério.

A degradação dos reagentes é outro fator importante a ser analisado na flotação de sulfetos. Segundo Baltar (2010), os xantatos são compostos pouco estáveis e que apresentam tendência a decomposição química na presença de impurezas, diluição, temperatura da polpa e pH da solução. Rao (2004) concluiu que a degradação pode levar à formação de produtos com baixa ou nenhuma efetividade coletora gerando prejuízos com o gasto de reagentes.

Considerando as condições expostas anteriormente, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar o minério de cobre proveniente da Mineração Caraíba e realizar ensaios de flotação, explorando diferentes condições, com o intuito de verificar o desempenho da flotação do minério em questão.

2 OBJETIVOS

O trabalho em questão teve como objetivo geral caracterizar o minério de cobre da Mineração Caraíba proveniente da mina subterrânea de Pilar e realizar ensaios de flotação em bancada, explorando diferentes condições de pH e concentração de reagentes, a fim de obter melhor seletividade e desempenho no processo de beneficiamento do minério em questão.

Para tanto os objetivos específicos foram:

- a) homogeneizar, quartear e caracterizar a amostra de minério de cobre em estudo;
- b) verificar a flotabilidade da calcopirita por microflotação utilizando diferentes coletores, valores de pH, tempo de condicionamento e mistura de coletores;
- c) identificar os melhores parâmetros de moagem do minério de cobre sob diferentes condições experimentais;
- d) verificar o desempenho dos ensaios de flotação nas diferentes condições experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COBRE

O cobre (Cu) é um metal nobre e elemento de transição exibindo grande importância industrial. Tem como características a ductilidade e maleabilidade, resistência a corrosão e, além disso, apresenta alta condutividade térmica e elétrica, diferenciando-o de outros metais (DANA e HURLBUT, 1981).

Desde as primeiras civilizações o cobre desempenha um papel predominante, sendo empregado em todas as fases das revoluções tecnológicas pelas quais o ser humano registrou. Em 1831, quando Michael Faraday transformou a energia mecânica em energia elétrica, o cobre alcançou uma dimensão de metal imprescindível para o desenvolvimento industrial mundial e sua demanda cresceu consideravelmente (RODRIGUES *et al.*, 2009).

Devido a capacidade de se unir a outros elementos e dar origem a ligas com características diferentes, o cobre tem aplicações em diversos setores industriais, com destaque para a construção civil, telecomunicações, eletroeletrônica, transporte, engenharia industrial, transmissão e distribuição de energia. Segundo a Procobre (2018), existem mais de 400 combinações de ligas com o metal, cada uma delas, com propriedades intrínsecas. Apesar do cobre ter várias aplicações, 60,0 % da produção mundial são consumidos pelos setores da construção civil e da eletro-eletrônica-comunicação (MME/2010).

Segundo o International Copper Study Group (ICSG, 2018), o mercado de cobre está em crescimento, pois, a longo prazo este metal poderá ser utilizado na aquicultura, propulsão elétrica, energia renovável, dissipação de energia sísmica, componentes de cobre ultra-condutores e, além disso, é um potente antimicrobiano.

A indústria de transformação do cobre tem início a partir do minério, cuja extração pode ser em lavra a céu aberto ou em galerias subterrâneas. O teor metálico varia normalmente entre 0,7 % e 2,5 %, e a rota de processo do minério abrange as seguintes operações unitárias para a obtenção do concentrado: britagem, moagem, flotação e secagem. A partir dessa etapa, dependendo do teor de cobre, pode ser aplicado a pirometalurgia ou a hidrometalurgia e para concentrações muito baixas utiliza-se o processo biohidrometalúrgico (ANDRADE *et al.*, 2001).

Como descrito na introdução, Andrade *et al.* (2001) afirmaram que o minério de cobre pode ser encontrado em duas classificações geológicas: oxidado e sulfetado. Rao (2004) classificou os sulfetos de cobre, de acordo com sua composição química, em três tipos: exclusivamente cobre (calcosita - Cu_2S e covelita - CuS), de cobre e ferro (calcopirita - CuFeS_2 e bornita – Cu_5FeS_4) e complexos (enargita – Cu_5AsS_4 , estanita – $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ e tetraedrita – Cu_3SbS_3).

3.2 RESERVAS E PRODUÇÃO DE MINÉRIO DE COBRE NO BRASIL

Segundo os dados do Sumário Mineral de 2016 (RIBEIRO, 2018) as reservas mundiais de cobre foram estimadas, em 2015, em cerca de 720 milhões de toneladas em metal contido, estando disseminadas em muitas localidades do mundo. O Brasil apresentou, no ano de 2015, uma reserva lavrável de cobre da ordem de 11,83 milhões de toneladas de Cu contido, com destaques para os estados do Pará, com 84,0 % desse total, além de Goiás e Bahia (nesta reserva lavrável não está computada a descoberta da nova zona de mineralização paralela ao corpo de minério na mina subterrânea Pilar da Mineração Caraíba). Quanto ao metal, em 2015 a produção mundial de cobre refinado (primário e secundário) atingiu 22,87 milhões de t. Os principais países produtores foram: China (33,2 %), o Chile (12,0 %), o Japão (6,0 %) e os EUA (5,0 %). A produção brasileira de cobre refinado primário e secundário registrou, naquele ano, uma quantidade de 265.469 t, correspondendo a 1,4 % do total mundial de Cu refinado.

O Brasil não é um dos grandes produtores mundiais de cobre. Em 2017 ocupou a décima quarta posição entre os maiores produtores (ICSG, 2018). A Tabela 1 apresenta as principais empresas produtoras de cobre no Brasil (DNPM, 2018).

No segundo semestre de 2017, a quantidade de cobre produzida teve um aumento de 5,85 %, em relação ao ano anterior (DNPM, 2018). Em relação à distribuição das importações por produto, constatou-se uma redução, entre o segundo semestre de 2018 e o segundo de 2017 (9,4 % ante 12,1 %). Já quanto ao valor das importações houve um aumento de 28,2 % (ANM, 2019).

Tabela 1 - Principais empresas produtoras de cobre em 2015

Cobre	UF	Participação (%)
Salobo Metais S. A	PA	52,32
Vale S. A.	PA	22,30
Mineração Maracá Industria e Comércio S. A.	GO	21,12
AVB Mineração Ltda.	PA	2,96
Mineração Caraíba S. A.	BA	1,17

Fonte: Adaptado do Anuário Mineral Brasileiro - 2017 (DNPM, 2018)

3.3 MINERAIS DE COBRE

Os minerais de cobre recebem a classificação de mineral primário e mineral secundário. Os primários também chamados de sulfetados são encontrados em maiores profundidades. Os secundários são de origem mais superficial, podendo ser citados como minerais secundários: os oxidados, os carbonatados e os silicatados. A Tabela 2 apresenta os principais minerais comerciais de cobre por tipo, fórmula química, nome comum do mineral e o teor máximo de Cu (valor teórico em função da contribuição estequiométrica do cobre).

Tabela 2 - Principais minerais comerciais de cobre

Origem	Tipo	Mineral	Fórmula química	Teor de Cu (%) máximo
Sulfetos primários	Sulfetos	Calcopirita	CuFeS_2	34,6
	Hipogênicos	Bornita	Cu_5FeS_4	63,3
Minerais secundários	Sulfetos Supergênicos	Calcocita	Cu_2S	79,9
		Covelita	CuS	66,5
		Enargita	Cu_3AsS_4	48,4
	Cobre nativo	Metal	Cu°	100,0
	Carbonatos	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,5
		Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3
	Hidroxi-silicato	Crisocola	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,2
	Hidroxi-cloreto	Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	59,5
	Óxidos	Cuprita	Cu_2O	88,8
		Tenorita	CuO	79,9
Sulfatos	Antlerita	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	53,7	
	Brochantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56,2	

Fonte: Adaptado de Davenport *et al.*, 2002

Segundo Davenport *et al.* (2002) os minerais portadores de cobre são encontrados em pequenas concentrações nos minérios de cobre. É raro encontrar minérios com teores acima de 1 % ou 2 % de cobre. O minério de cobre explorado em mina a céu aberto apresenta teor próximo de 0,5 % de cobre. Enquanto o proveniente da lavra subterrânea apresenta aproximadamente 1 %.

A calcopirita é o sulfeto de cobre e ferro mais abundante na natureza e por sua vez o mais refratário ao ataque químico ou bacteriano (WATLING, 2006). Esse mineral, como pode ser observado na Figura 1, apresenta brilho metálico, cor amarelo latão e traço preto esverdeado. Se distingue da pirita pela dureza e do ouro por ser quebradiça. É conhecida como *ouro de tolo*,

assim como, a pirita. Em depósitos de baixas temperaturas, ocorre como pequenos cristais, geralmente, associado a galena, esfalerita e dolomita; apresenta-se associada à pirrotita e pentlandita em depósitos de alta temperatura; entretanto, é o principal mineral primário de cobre nos depósitos de “cobre pórfiro” (KLEIN E DUTROW, 2012). Quanto as características físicas a calcopirita apresenta: densidade $4,2 \text{ g/cm}^3$; susceptibilidade magnética (κ) entre 0,2-0,4 ($\text{SI} \times 10^{-3}$); condutividade elétrica entre 1,11-6,67 mS/m (miliSiemens/metro); e resistividade entre 0,01-0,07 ohm.cm (MORGAN, 2002; PEARCE *et al.*, 2006).

A fórmula química da calcopirita é CuFeS_2 (Cu = 34,5 %, Fe = 30,5 % e S = 35 %), no entanto, pesquisadores sugerem que a representação $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ é mais adequada devido o cobre, neste mineral estar, principalmente, no estado cuproso e o ferro no estado férrico (HABASHI, 1978).

Segundo Bulatovic (2007) a calcopirita e a bornita são minerais minério de cobre facilmente flotáveis. A proporção destes minerais refletem o teor máximo de Cu que pode ser recuperado.

Figura 1 - Imagens da amostra de calcopirita utilizada nos ensaios de microflotação do trabalho em questão



Fonte: Própria autora

3.4 ASPECTOS GERAIS DA FLOTAÇÃO

A flotação é utilizada principalmente nas indústrias mineral e química. O princípio da técnica pode ser aplicado quando há um sistema contendo dois líquidos imiscíveis, como água e óleo (flotação em óleo) ou quando há duas fases fluidas, como água e ar (flotação em espuma) (RAO, 2004).

Flotação em espuma é frequentemente aplicada à separação dos diferentes componentes de um minério, com objetivo de atingir concentrados com alto teor do mineral de interesse, bem como rejeitos com teores muito baixos deste mineral. Esta separação torna-se possível a partir da

modificação (ou acentuação) das propriedades superficiais das partículas, tornando-as hidrofílicas ou hidrofóbicas. A utilização de tais características é vantajosa quando comparada a outras técnicas de separação de minérios, uma vez que propriedades superficiais são passíveis de modificações através da utilização de reagentes. A partir da diferenciação entre os componentes do minério é possível realizar a separação destes fazendo passar um fluxo de bolhas através do leito de partículas, o que faz com que as partículas que possuem caráter hidrofóbico sejam carregadas com este.

Flotação é amplamente utilizada na indústria mineral, por exemplo, na concentração de minérios dos quais são extraídos metais de grande importância econômica, tais como minérios sulfetados e oxidados; e também na concentração de minérios não metálicos, como fosfatos, sais semi solúveis, bauxita, entre outros (RAO, 2004).

A granulometria do minério obtida na etapa de moagem é muito importante afetando a liberação e conseqüentemente o desempenho do processo de flotação. Dependendo do tipo de minério, formação geológica, minerais associados, existe um tamanho ótimo e adequado para a flotação (DAVENPORT *et al.*, 2002). Além disso, outros fatores afetam essa operação de concentração como: presença de finos, escolha de reagentes, pH do meio, condições de alimentação da polpa e, na flotação de sulfetados, potencial de oxi/redução (Eh) do meio tem grande importância.

A teoria do controle de flotação por potencial eletroquímico (Eh), com ou sem coletor, que têm sido gradualmente estabelecida e aceita devido a avanços nas pesquisas. O aumento do conhecimento das propriedades elétricas de superfícies, dos mecanismos de transferência de cargas através de interfaces e dos mecanismos de interação entre espécies minerais e a solução contribuíram para as pesquisas na área da eletroquímica de sulfetos (RAO e CHERNYSHOVA, 2011).

3.4.1 Flotação de minérios sulfetados de cobre

Na primeira etapa de concentração de minérios sulfetados ocorre a separação dos minerais sulfetados, coletivamente (flotação “bulk”), dos demais minerais de ganga. Após essa separação, parte-se para a concentração seletiva dos minerais de interesse, com a qual se separa os sulfetos (flotação seletiva) (RAO, 2004).

Segundo o mesmo autor, o tratamento é determinado de acordo com a composição mineralógica do minério. Sulfetos de cobre e sulfetos de Cu-Fe, particularmente em depósitos porfíricos,

são facilmente e eficientemente flotados com pequenas adições de xantatos, caso a proporção de sulfetos de ferro (pirita e pirrotita) associada não seja muito elevada.

Em minérios com alta proporção de sulfetos de ferro, a orientação geral é prolongar o condicionamento com ar e modular o pH entre 10 a 12. A oxidação pelo ar provoca a depressão de sulfetos de Fe e, geralmente, é reforçada pela adição de cianeto de sódio ou cálcio. Entretanto, grande quantidade de cianeto tende a deprimir, também, minerais de cobre (RAO, 2004).

A flotação dos sulfetos de cobre é, geralmente, realizada em sistema alcalino. A cal é o modulador de pH mais utilizados nos circuitos. Em casos de minérios com ouro nativo associado, deve-se controlar a adição de cal devido sua atuação na depressão do ouro (PRYOR, 1965).

Os minerais sulfetados apresentavam, segundo Fuerstenau *et al.* (1990), a flotabilidade natural quando o processo era realizado na ausência de oxigênio. Já Yoon (1981) relacionou a flotabilidade natural dos minerais sulfetados ao ambiente redutor no qual eram processados. Segundo suas conclusões, sulfetos como calcopirita, podem ser flotados sem o uso de coletores tíois, utilizando apenas moagem a úmido com esferas de aço e sulfeto de sódio (Na₂S).

3.4.2 Reagentes na flotação de sulfetos de cobre

Os principais reagentes utilizados na flotação de minério sulfetado de cobre serão apresentados brevemente neste item.

Reagentes de flotação são compostos orgânicos e inorgânicos empregados com o objetivo de controlar as características das interfaces envolvidas no processo. Qualquer espécie orgânica ou inorgânica, que apresente tendência a concentrar-se em uma das cinco interfaces possíveis é um “agente ativo na superfície”. Os reagentes são tradicionalmente classificados em coletores, espumantes e modificadores, de acordo com o seu emprego no sistema de flotação (CHAVES, 2013).

3.4.2.1 Coletores sulfidrílicos

Coletores são reagentes que atuam na interface sólido/líquido, alterando a superfície mineral, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico. Os coletores utilizados na flotação de sulfetos são denominados tiocompostos (coletores sulfidrílicos), apresentam uma cadeia curta

(contendo entre 2 a 5 átomos de carbono), são aniônicos e muito preciosos em termos de seletividade durante a flotação de sulfetos. Os grupos polares dos tiocompostos são caracterizados por um átomo de enxofre não ligado a oxigênio e a cadeia orgânica responsável pela hidrofobização (APLAN E CHANDER, 1988).

Entre as propriedades dos tiocompostos estão: baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar, portanto, atua somente como coletor além de não apresentarem tendência à formação de micelas; possuem alta atividade em relação a ácidos, agentes oxidantes e íons metálicos; redução da solubilidade com o aumento da cadeia carbônica (RAO, 2004).

Os coletores sulfidrílicos possuem seletividade por sulfetos e não se adsorvem em superfícies de óxidos e silicatos. Como esses coletores são ácidos fracos, a ionização depende do pH.

A Tabela 3 resume as faixas de concentrações usuais de coletores utilizados na flotação.

Tabela 3 - Faixa de dosagem de coletores

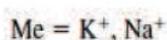
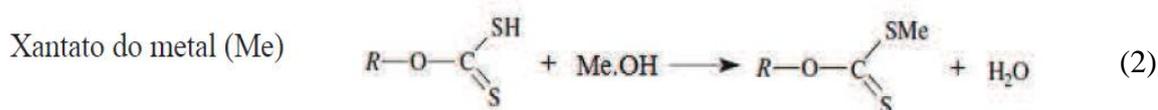
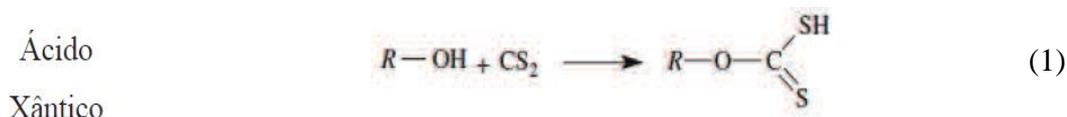
Coletor	Tipo de flotação	Faixa de dosagem (kg/t)
Xantatos	flotação de sulfetos	0,006 – 0,71
Xantatos	flotação de não-sulfetos	0,14 – 2,36
Ditiofosfatos	flotação de sulfetos ou metais nativos	0,006 – 0,20
Tionocarbamatos	flotação de sulfetos	0,01 – 0,12
Mercaptobenzotiazol	flotação de sulfeto oxidado	0,03 – 0,30
Tiocarbanilida	flotação de sulfetos	0,03 – 0,09
Xantógenos	flotação de sulfetos	0,01 – 0,15
Ácidos graxos	flotação de não-sulfetos	0,12 – 0,89
Aminas	flotações diversas	0,06 – 1,77
Sulfonatos	flotações diversas	0,12 – 0,89

Fonte: Adaptado de Davis *et al.*, 1976; Arbiter *et al.*, 1985; Jarrett and Kirby, 1978; apud Smith and Groudev, 2003

A. Xantatos:

Entre os tiocoletores o mais utilizado na flotação de sulfetos é o xantato (sal derivado do ácido ditiocarbônico com hidróxido de sódio ou de potássio) (PEARSE, 2005). Em contato com a água presente na polpa mineral, esse sal dissocia-se, gerando dois produtos: o ânion xantato e o cátion metálico, que varia de acordo com a composição original do sal. Para o processo de flotação o interesse é pelo íon xantato, que pode passar por diversas reações químicas em solução, formando produtos que apresentam capacidade de se adsorver na superfície dos sulfetos, tornando-a hidrofóbica (RAO, 2004).

Baltar (2010) descreve que os xantatos são produzidos a partir da reação de um ácido xântico com um hidróxido alcalino (Equação 2). O ácido xântico, por sua vez, é produzido a partir da reação entre um álcool com um bissulfeto de carbono (Equação 1).



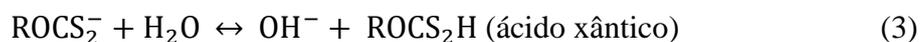
Ainda sobre as características importantes dos xantatos, Baltar (2010) destaca: (i) adsorção de natureza química, o que implica na necessidade de um tempo de condicionamento que considere a cinética da formação do composto superficial; (ii) são coletores seletivos; (iii) devem ser adicionados em meio levemente alcalino, pois em meio ácido o xantato é hidrolisado convertendo à forma ácido xântico; (iv) são fortemente redutores, e portanto oxidam com facilidade na presença de agente oxidante (a oxidação é maior quando aumenta-se o comprimento da cadeia orgânica); (v) devido a facilidade de hidratação e oxidação, os xantatos sofrem degradação com naturalidade, sendo assim, devem ser estocados em local fresco, seco e escuro.

Os xantatos são compostos susceptíveis à decomposição química quando expostos ao oxigênio atmosférico e/ou água (RAO, 2004). Em solução aquosa, a estabilidade do xantato é influenciada pelos seguintes fatores: (i) presença de impurezas - aumenta a velocidade de degradação do xantato; (ii) concentração da solução - a estabilidade do xantato é reduzida com a diluição (o intervalo entre a preparação da solução e o uso deve ser o menor possível); (iii) tamanho da cadeia carbônica - a estabilidade do xantato aumenta de acordo com o tamanho da cadeia carbônica; (iv) temperatura da polpa - a velocidade de degradação aumenta com a temperatura; e (v) pH da solução - a velocidade de decomposição aumenta com a diminuição do pH (BALTAR, 2010).

RAO (2004), afirma que na presença água e oxigênio atmosférico, o xantato pode se decompor em diferentes produtos preferenciais, sendo que todos eles apresentam certa relevância durante

a flotação. As possíveis reações de decomposição, assim como seus produtos, são apresentadas abaixo:

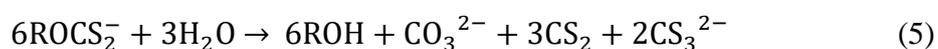
i. Hidrólise do íon xantato:



ii. Decomposição do ácido xântico:

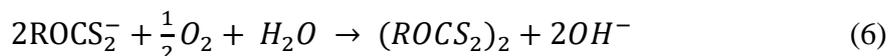


iii. Decomposição hidrolítica



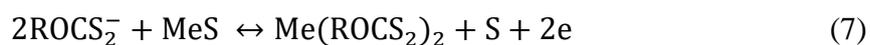
(O tritiocarbonato pode ser decomposto mais tarde em CS_2 e S^{2-})

iv. Oxidação a dixantógeno (ditiolato)

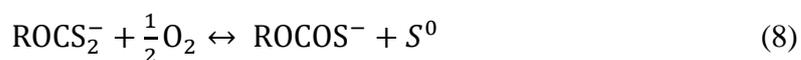


Ocorrem a formação de produtos de oxidação similares derivados de outros tiocoletores, como os ditiocarbamatos ou ditiofosfatos.

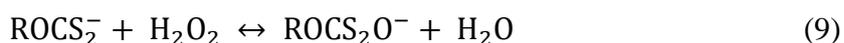
v. Oxidação a xantato de metal (Me)



vi. Oxidação para monotiocarbonato



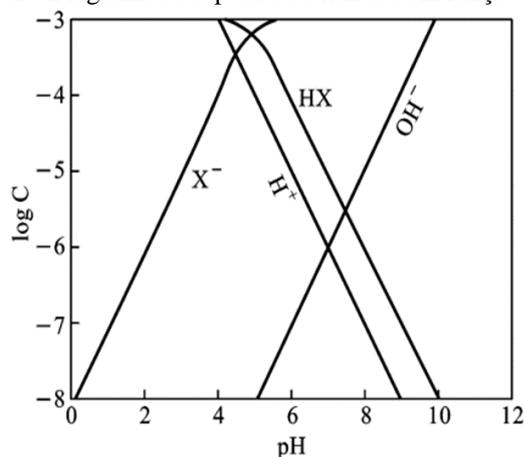
vii. Oxidação para perxantato



Observa-se que as reações produzindo CS_2 são apresentadas com indicativo de irreversibilidade por esta espécie ser um gás. Chaves (2013) afirma que em meio ácido, o ânion xantato reage

formando o ácido xântico que, por sua vez, se decompõe rapidamente em CS_2 e álcool. O tempo de meia-vida da decomposição cai da ordem de 2.000 minutos em pH 6 para 10 min em pH 4, e 1 min em pH 3. A Figura 2 apresenta o diagrama de espécies do xantato em função do pH.

Figura 2 - Diagrama de espécies do xantato em função do pH



Fonte: Adaptado de Somasundaran e Wang, 2006.

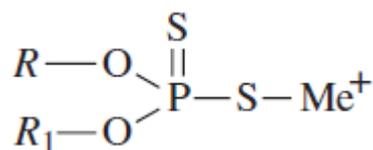
De todas as espécies pertencentes à família dos xantatos, e que são encontradas nos sistemas de flotação de sulfetos, destacam-se como espécies coletoras o dixantógeno e o xantato do metal. Segundo Gaudin (1957), o produto de interação com a calcopirita e o etilxantato de potássio ($6,25 \times 10^{-4}$, pH = 7) é o dixantógeno e o potencial de repouso (Eh) correlacionado a essa interação é igual a 0,14V.

O xantato utilizado neste trabalho foi o amil xantato de potássio (PAX).

B. Ditiósfatos:

Ditiósfatos (DTP) são usados extensivamente como coletores de minerais sulfetados (Bulatovic, 2007). A fórmula química geral do ditiósfato está representada na Figura 3.

Figura 3 - Fórmula química geral do ditiósfato

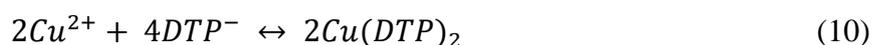


Fonte: Adaptado de Bulatovic, 2007.

Esse reagente não possui propriedades de formação de espuma; o mecanismo de ação é mais rápido quando comparado a outros tio-coletores (requer curto tempo de condicionamento); é mais seletivo na flotação de sulfetos de cobre, portanto é largamente utilizado para flotar

minerais desse metal; utilizado para melhorar a recuperação de metais preciosos. Além disso, pode ser usado com um coletor auxiliar, como os xantatos. Segundo a fabricante, Cheminova, estudos tem demonstrado que a mistura de ditiofosfato de alquil e um xantato é frequentemente melhor que qualquer um destes coletores isolados e podem ser utilizados em uma larga faixa de pH (4 - 12). Entretanto, os estudos de Nagaraj *et al.* (1989) mostraram que este coletor é mais efetivo em pH 9.

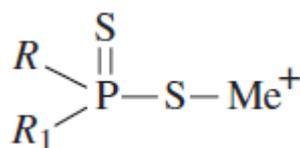
Segundo Aplan e Chander (1988), o potencial de oxidação do ditiofosfato é mais alto e, portanto, ele é termodinamicamente menos susceptível a oxidação que os xantatos e monotiocarbonatos. Afirmam, também, que esse coletor apresentam algumas características como: formam sais insolúveis com metais pesados; são ácidos fortes; são instáveis na presença de umidade; e íons cúpricos podem catalizar a oxidação a ditiofosfatógeno (Equação 10), em seguida, o dímero do metal formado pode se decompor em composto cuproso e na forma de dímero, Equação 11.



C. *Ditiofosfinatos:*

Os reagentes a base de ditiofosfinatos (DTPI) são utilizados na flotação de sulfetos minerais. O que difere esse tipo de coletor dos ditiofosfatos é o grupo do hidrocarboneto ligado diretamente ao átomo de fósforo como mostrado na fórmula química geral representada na Figura 4 (BULATOVIC, 2007).

Figura 4 - Fórmula química geral do ditiofosfinato



Fonte: Adaptado de Bulatovic, 2007

Segundo Fuerstenau *et al.* (2007), os ditiofosfinatos são coletores seletivos dos minerais de prata, chumbo, cobre, ouro e minério sulfetado com complexos polimetálicos. Hope *et al.* (2003) afirmaram que a flotação de sulfetos minerais utilizando o diisobutilditiofosfinato pode ocorrer devido a formação de um composto metálico na superfície mineral. Já para os coletores

como xantatos e ditiocarbamatos a hidrofobicidade adquirida pelo mineral ocorre devido a quimissorção (reação química específica que ocorre com o reagente na superfície do mineral) desses coletores na superfície das partículas.

Estudos de Güler *et al.* (2006) mostraram que a melhor performance na flotação da calcopirita usando o DTPI como coletor, em relação ao DTP, pode ser atribuída a adsorção das espécies coletoras na superfície da calcopirita predominantemente nas formas $\text{Cu}^+\text{-DTPI}$ e $(\text{DTPI})_2$ e em menor ocorrência sob as formas $\text{Cu}(\text{DTPI})_2$ e DPTI^0 . Observaram que em pH neutro o composto CuDTPI foi o composto formado na superfície da calcopirita e em condições alcalinas, com potencial moderadamente oxidante, a espécie coletora $\text{Cu}(\text{DTPI})_2$ foi encontrada (Equações 12 e 13).



Güler e Hiçyilmaz (2004) mostraram por valores obtidos por medidas de ângulos de contato que o efeito de hidrofobicidade da calcopirita causado pela adsorção de DTPI que o do DTP.

No presente trabalho foi utilizado o coletor diisobutilditiofosfinato de sódio, *Aerophine 3418A*. Segundo o *Mining Chemicals Handbook* (CYTEC, 2010) a faixa de pH indicada para a utilização deste reagente é de 9,5 a 11 e dosagem de 5 a 30 g/t.

3.4.2.2 Espumantes

Segundo Chaves (2013), os surfactantes utilizados com função espumante são compostos não iônicos, geralmente pertencentes à classe dos álcoois ou dos éteres. Álcoois de cadeia linear tem um efeito negativo devido à formação de filmes solidificados na interface líquido/gás.

Baltar (2010) afirma que é necessário o emprego de espumantes na flotação de sulfetos, uma vez que os tiocoletores não apresentam interferência na interface líquido/ar, ou seja, possuem características exclusivamente coletoras, não oferecendo ação espumante. A adição de espumantes no processo de flotação tem por objetivo a redução da tensão superficial que atua na interface líquido/gás, a prevenção do surgimento de coalescência e a interação com o coletor, através da cadeia hidrocarbônica desses reagentes. A redução da tensão superficial do sistema

proporciona um melhor resultado na flotação, pois as bolhas formadas têm um maior tempo de residência e, conseqüentemente, possibilita maior eficiência no transporte de partículas hidrofóbicas na zona da polpa.

Chaves (2013) destaca que o álcool com cadeia ramificada mais utilizado como espumante na indústria mineral é o MIBC (metilisobutilcarbinol). Mas na flotação de sulfetos é comum o emprego de álcoois aromáticos como cresóis e xilenóis. Segundo Klimpel e Hansen (1988), o MIBC produz uma espuma frágil e com textura fina. Baltar (2010) diz que esse espumante possui composição definida; não tem atividade sobre a superfície mineral; possui elevada solubilidade em água (17 g/L); produção de espuma que facilita a drenagem de água e partículas hidrofílicas retidas na película entre as bolhas; favorece o colapso das bolhas da espuma na descarga; é inflamável e volátil. Por outro lado, Rao (2004) afirma que os álcoois tipo o MIBC possuem alta eficiência na flotação de minerais, mesmo em pequenas dosagens.

3.4.2.3 Modificadores

Baltar (2010) afirma que os reagentes modificadores são empregados com a intenção de aprimorar a seletividade e/ou recuperação do processo, podendo exercer funções distintas como:

- a) favorecer ou inibir a adsorção do coletor. A ativação é realizada adicionando-se reagentes com a função de aumentar a eficiência e/ou seletividade da ação dos coletores. Já a inibição (depressão) é feita por adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado (CHAVES, 2013);
- b) ajustar o pH e o Eh da polpa. A modulação do pH é realizada por adição de ácidos e de bases. É de extrema importância prática e visa uma melhor eficiência do processo (CHAVES, 2013). Segundo Baltar (2010), o pH tem influência na estabilidade da suspensão e nas condições para a adsorção do coletor. Chaves (2013) afirma que a modulação do Eh (potencial eletroquímico do sistema), é essencial na flotação de sulfetos, envolvendo a adição de redutores e oxidantes, a utilização de nitrogênio como fase gasosa ou a utilização de corpos moedores e revestimento inoxidáveis na moagem;
- c) promover a dispersão de partículas. O controle do estado de agregação do sistema é realizado por adição de dispersantes e agregantes (floculantes e coagulantes). Além

da dispersão do sistema, os dispersantes podem atuar como depressores de ganga. Os efeitos de dispersão e de agregação estão relacionados com a modulação do pH. A polpa dispersa é benéfica à flotação. Pode-se, também, realizar a floculação seletiva do(s) mineral(is) que se dirige(m) ao afundado favorecendo a recuperação do útil (CHAVES, 2013).

Segundo Laskowski *et al.* (2007) depressores são agentes modificadores na etapa de flotação. Tais reagentes agem inibindo a ação (adsorção) do coletor sobre determinado(s) mineral(is) ou tornando a superfície deste(s) mineral(is) hidrofílica.

Polímeros como a carboximetilcelulose (CMC) são usadas na flotação de sulfetos com o objetivo de deprimir o talco, mineral naturalmente hidrofóbico (WANG *et al.*, 2005). No presente trabalho, utilizou-se a CMC a fim de deprimir o talco e aumentar o teor de cobre no concentrado.

3.4.3 Eletroquímica da interação entre tio-coletores e a superfície mineral

Segundo Aplan e Chander (1988), os mecanismos de adsorção do xantato podem ocorrer de três formas:

- A. *Interações químicas*: ocorre a formação de um composto químico na superfície mineral, a partir do cátion metálico da superfície (M^{z+}) e do ânion coletor (X^-). O sal é formado a partir de uma troca iônica de acordo com a equação (14) e a solubilidade do produto depende do tamanho da cadeia carbônica do xantato.

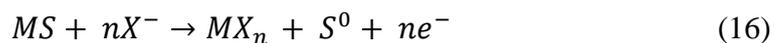


- B. *Interações eletroquímicas*: baseiam-se na simples formação de compostos insolúveis do metal pertencente ao sulfeto com o coletor. São responsáveis pela adsorção do xantato devido ao comportamento semicondutor, em meio aquoso, da superfície dos sulfetos. Segundo Woods (1988), o processo de hidrofobização passa pela reação do sítios anódicos que transfere elétrons do coletor para a superfície mineral. A espécie ativa responsável por hidrofobizar a superfície é o dixantógeno (produto de oxidação do xantato). A oxidação do coletor ocorre de acordo com as seguintes etapas:

- a) Adsorção química do xantato (X^-) na superfície do sulfeto (M):



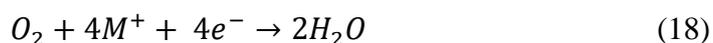
- b) Formação do xantato metálico:



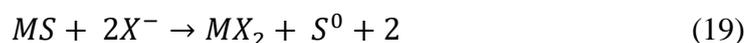
c) Oxidação do xantato à dixantógeno (X_2):



Essa reação anódica precisa ser balanceada por uma reação de redução do oxigênio nos sítios catódicos da superfície (18). Através dessa reação os elétrons cedidos pelo coletor retornam à fase líquida:



Sendo a reação geral demonstrada pela equação 19:

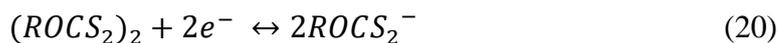


C. *Interações físicas*: entre os tiocoletores e a superfície do sulfeto, geralmente, ocorrem interações de van der Waals e eletrostáticas. A primeira acontece na adsorção de moléculas neutras do ácido xântico e na co-adsorção do dixantógeno formado na fase aquosa. Já a eletrostática ocorre, somente, em pH abaixo do ponto de carga zero (pcz) das superfícies. Como na maioria dos minerais o pcz em pH baixo, a adsorção por atração eletrostática é inviabilizada já que, em meio ácido, ocorre hidrólise do xantato que retorna a forma neutra do ácido xântico.

Para a ocorrência da adsorção de xantatos em sulfetos é necessário que exista no início do processo a formação de um sal de xantato e do íon metálico presente na superfície mineral. O sulfetos de chumbo e cobre são facilmente flotáveis com tiocoletores, entretanto, outros podem exigir ativação (BULATOVIC, 2007).

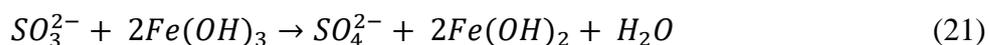
O potencial de repouso, Eh, é uma propriedade do sistema, e todos os pares redox existentes na solução interferem e ajudam a determinar o seu valor. O Eh do sistema pode ser variado através da aplicação do potencial externo ou pela adição de agentes oxidantes ou redutores.

Termodinamicamente, o dixantógeno se torna estável quando o potencial de repouso do sistema é maior em relação ao potencial reversível de oxidação a dixantógeno, que consiste no potencial de equilíbrio da reação 20:



Em situações nas quais o meio apresenta-se mais redutor, o ânion xantato passa a ser a espécie mais estável, reagindo com os cátions que estavam presentes na rede cristalina do mineral e que foram solubilizados dando origem ao xantato do metal.

Grano *et al.* (1997) afirmaram que a hidrofilicidade causada por espécies de hidróxido afetam a flotação da calcopirita. O condicionamento do sulfeto de cobre, em pH 6, leva à remoção de hidróxido de ferro da superfície mineral, aumentando, assim, a exposição de calcopirita com deficiência de ferro, e como resultado, a flotação pode ser realizada com reduzida dosagem de coletor. No entanto, se a concentração de sulfito é maior do que a requerida para remover o hidróxido de ferro, o sulfito irá recobrir a superfície mineral, diminuindo assim a quantidade recuperada na flotação sem coletor. A remoção de hidróxido de ferro por sulfito, está relacionada com a redução eletroquímica do oxi-hidróxido férrico para o estado ferroso, mais solúvel, segundo a reação 21:



3.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS SULFETADOS

Segundo São José (2015), vários fatores podem influenciar a flotação de minerais sulfetados entre eles: os sistemas de reagentes utilizados (principalmente coletores), a cinética de flotação, o potencial eletroquímico da polpa, a escolha dos gases utilizados na aeração da polpa, modulação do pH de flotação, pré-tratamentos de ativação e sulfetização, e os sistemas de moagem (formação de pares galvânicos entre minerais e corpos moedores ferrosos). Além destes citados a granulometria e a mineralogia podem interferir na recuperação do mineral de interesse.

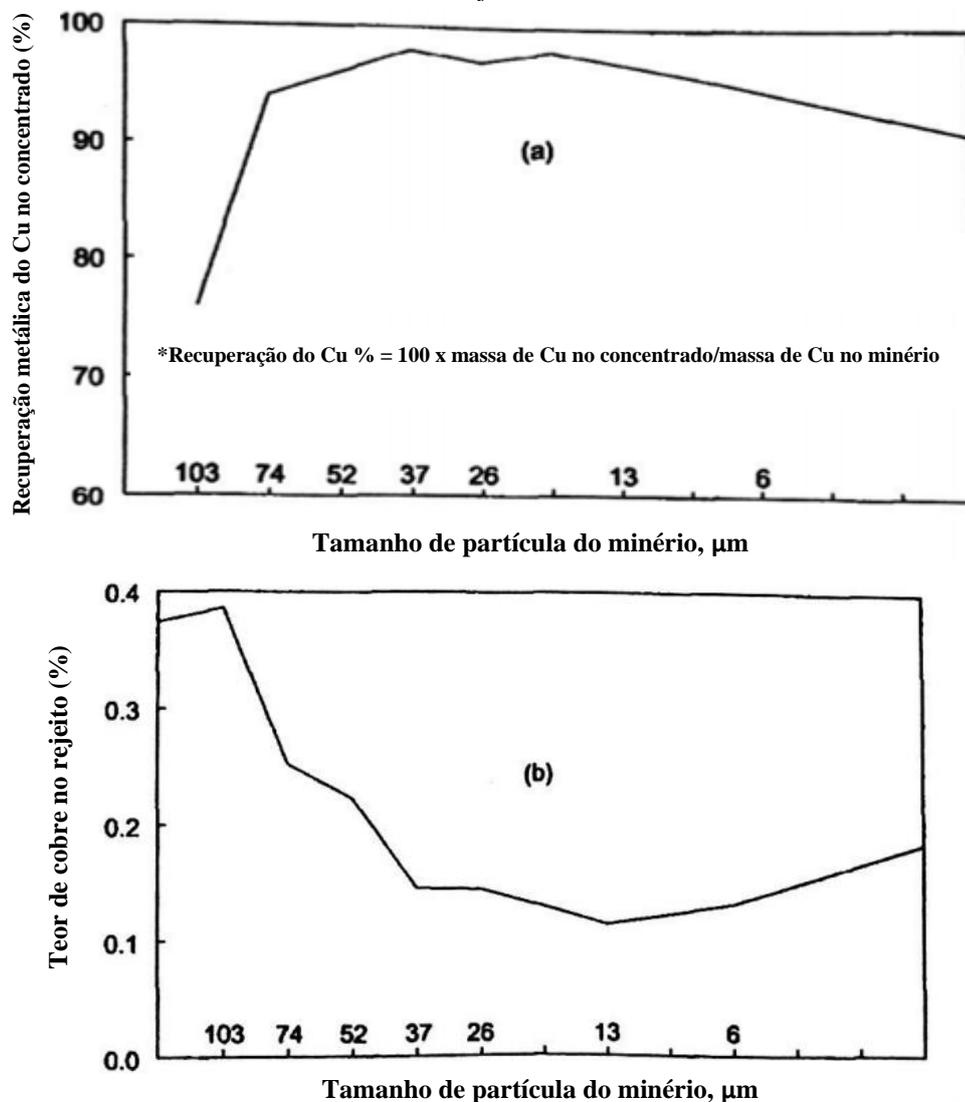
3.5.1 Influência da granulometria

Segundo Davenport *et al.* (2002) para que haja separação dos minerais de cobre no processo de concentração é necessário que o minério seja cominuído o suficiente para liberar os grãos dos minerais úteis de Cu dos grãos de outros minerais. O tempo de residência da etapa de moagem está diretamente relacionado com o grau de liberação do minério. Para determinar o tempo ideal de moagem é necessário realizar ensaios preliminares de moagem/flotação.

A recuperação máxima do Cobre (Cu) no concentrado é correlacionada ao tamanho ótimo de partícula derivada da moagem. A Figura 5a mostra o efeito do tamanho de partícula na recuperação metálica do Cu no concentrado e a Figura 5b exibe o teor de cobre no rejeito em função da granulometria da amostra de minério (Davenport *et al.*, 2002).

Segundo o mesmo autor, é necessário cominuir o minério para efetuar a liberação das partículas úteis e adequar a granulometria do material ao tamanho ótimo para os ensaios de flotação. Pois, as partículas grosseiras ($> 100 \mu\text{m}$) são dificilmente flotadas; e partículas menores que $10 \mu\text{m}$ podem causar o *slime coating* e afetam adversamente o processo de concentração.

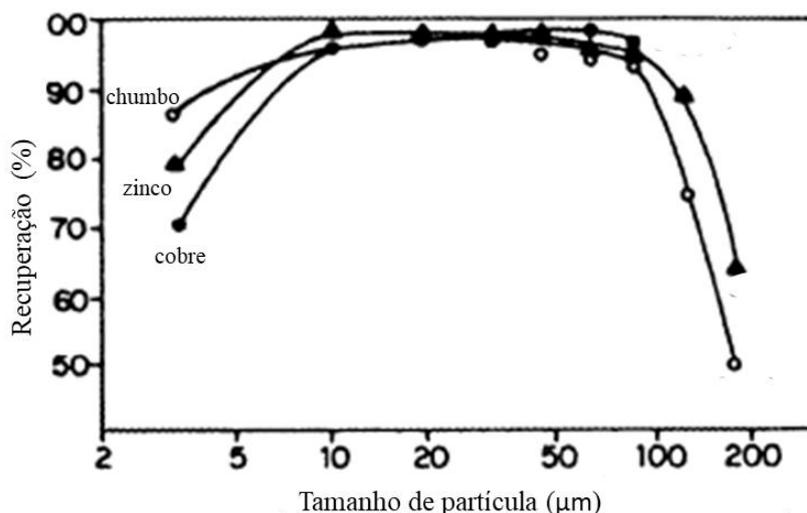
Figura 5 - Efeito do tamanho de partícula da moagem na (a) recuperação metálica de cobre e (b) teor de Cu no rejeito



Fonte: Adaptado de Davenport *et al.*, 2002

Resultados obtidos por Gaudin *et al.* (1931) apud Rao (2004), Figura 6, mostram que a flotabilidade de partículas finas (5 a 10 μm) é muito baixa. Segundo Rao (2004) a dificuldade de flotação de partículas finas ocorre devido a baixa energia de impacto entre a partícula e a bolha. Portanto, a formação do agregado partícula-bolha na etapa de colisão é prejudicada e conseqüentemente o mineral útil não é flotado.

Figura 6 - Recuperação da flotação em função do tamanho de partículas



Fonte: adaptado de Gaudin *et al.*, 1931; apud Rao, 2004

Rao (2004) afirma que a redução da recuperação de partículas finas por flotação está relacionada com a área específica elevada das partículas e, por isso, requer maiores dosagens de reagentes, um maior intervalo de tempo de flotação ou diferente tipo de colisão partícula-bolha.

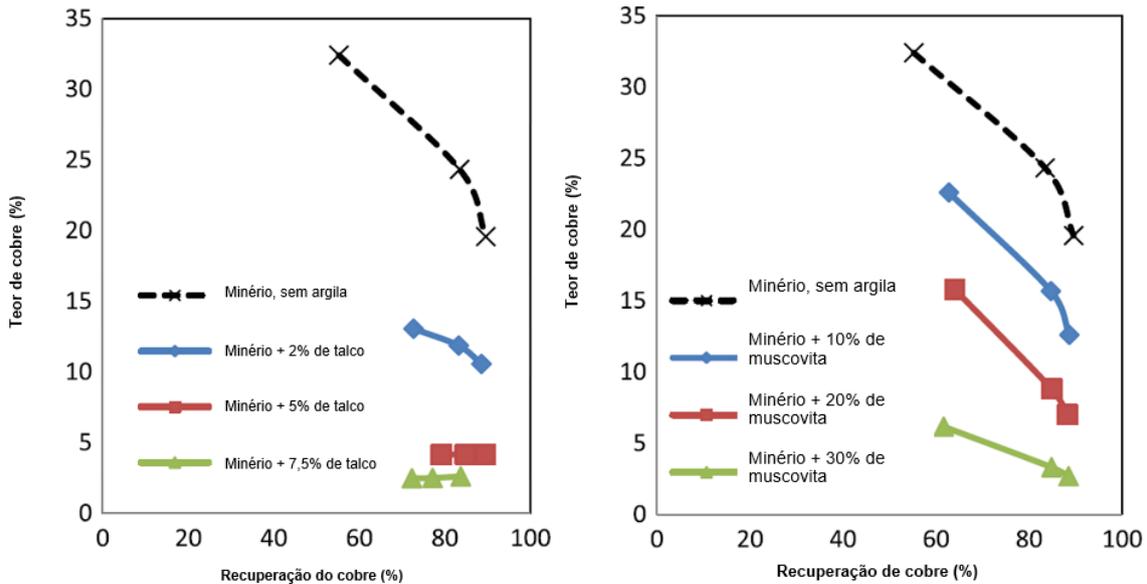
3.5.2 Inluência da mineralogia

A mineralogia do minério e composição da ganga é um fator decisivo na seleção do esquema de reagentes e parâmetros de operação na planta de beneficiamento. Um dos principais interferentes na flotação é a concentração de argila no minério. A presença deste material causa uma baixa recuperação devido a formação de *slime coatings* na superfície mineral ou nas bolhas. Além disso, aumenta o consumo de reagentes e pode criar problemas na formação de espuma. Flotação com densidade de polpa reduzida, uso de espumantes especiais e emprego de modificadores foram estudados a fim de reduzir esses efeitos (BULATOVIC, 2007).

Farrokhpay *et al.* (2018) confirmaram através de seus estudos que a presença de argilo-minerais (muscovita e talco), como demonstrado na Figura 7, afetam a flotação de minérios como

afirmado por Bulatovic (2007). Os resultados obtidos mostraram que deve-se estabilizar a formação de espuma para mitigar o efeito de arraste das partículas indesejadas para o concentrado. Além disso, os autores reafirmaram que o processamento contendo alto teor de muscovita afeta a flotação e faz-se necessário controlar a reologia da polpa.

Figura 7 - Curva teor de cobre no concentrado em relação a recuperação de cobre na flotação sob a presença de talco (esquerda) e muscovita (direita)



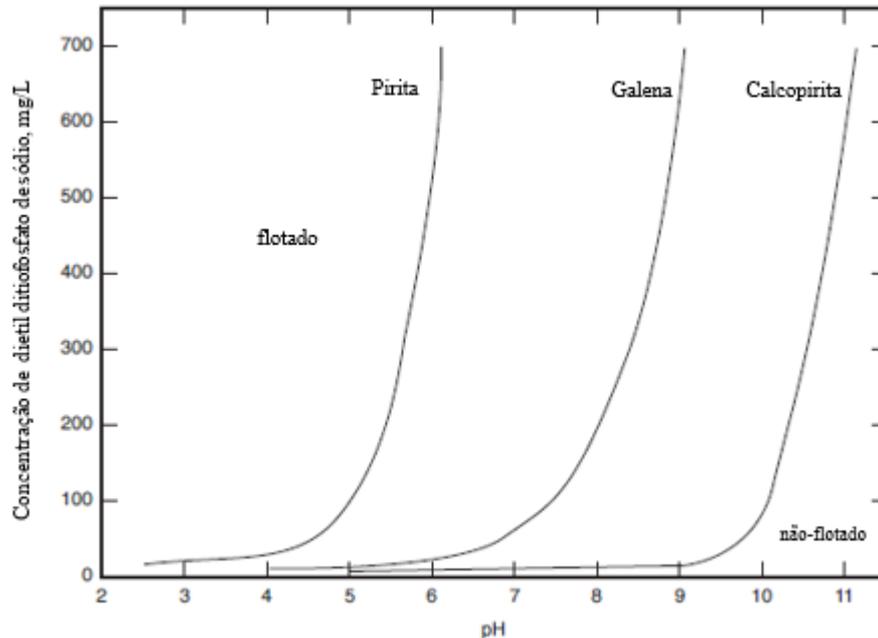
Fonte: Adaptado de Farrokhpay *et al.*, 2018

3.5.3 pH de polpa

Hu *et al.* (2009) afirmaram que os modificadores de pH são agentes importantes no controle eletroquímico do sistema de separação de sulfetos minerais por flotação. Esse efeito pode ser verificado na Figura 8.

Observa-se no gráfico, Figura 8, que até pH 5 ocorre a flotação dos minerais pirita, galena e calcopirita; entre o intervalo de pH 5 e 7,5, a galena e a calcopirita pode ser flotada mas ocorre a depressão da pirita; entre os pH 7,5 e 10,5 apenas a calcopirita pode ser flotada. Fuerstenau *et al.* (2007) explicaram que o dixantógeno (espécie que é responsável pela flotação da calcopirita) não é estável em pH acima de 11 e, portanto, poderá ocorrer a depressão da calcopirita em pH maior que 11.

Figura 8 - Efeitos da concentração de coletor, dietilditiofosfato de sódio, e pH na flotabilidade da pirita, galena e calcopirita. A curva é a delimitação da condição flotada e não-flotada para determinado mineral



Fonte: Adaptado de Wark and Cox, 1934 apud Fuerstenau *et al.*, 2007

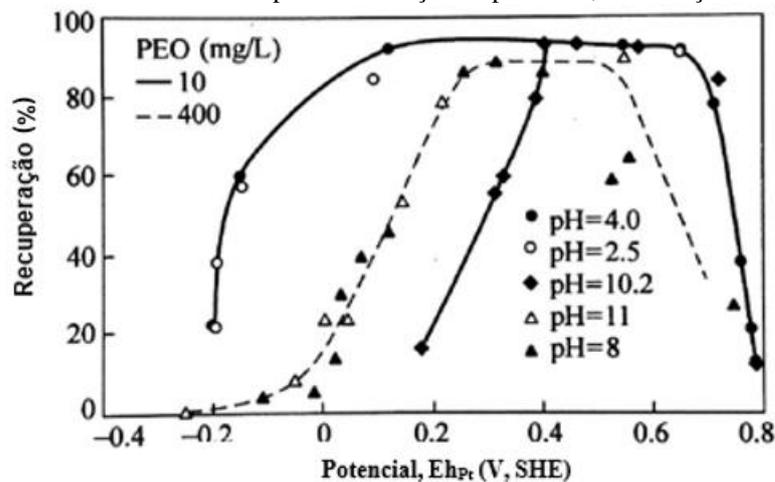
3.5.4 Potencial eletroquímico em flotação de sulfetos

Segundo Woods (1988) é essencial realizar medidas de Eh em sistemas de flotação. O autor afirma que a partir do conhecimento da faixa ótima do Eh é possível prever o grau de hidrofobicidade do mineral em questão, pois este potencial afeta invariavelmente a flotabilidade do mineral. Determinados minerais tendem a flotar melhor em determinado valor de Eh do meio e, isso, pode variar de acordo com as associações de minerais. Entre as vantagens de se medir o Eh está a aplicação na interpretação de problemas gerados tanto pelas reações específicas quanto pelas características gerais de oxidação e de redução do meio. Como a flotação é um sistema complexo, as medidas dos valores de Eh por meio de eletrodos permitem que sejam relacionados os valores de acordo com os diagramas Eh x pH explorando as reações redox que ocorrem no meio, além de observar a estabilidade de cada espécie presente.

Hu *et al.* (2009) reuniram alguns autores e afirmaram que a flotação de sulfetos com tiocoletores seria possível somente sobre certos potenciais redox. Sendo assim, a separação poderia ser realizada pelo controle de tal potencial eletroquímico, determinado por testes de flotação, estudos eletroquímicos, equilíbrio eletroquímico e análises superficiais. A flotabilidade da calcopirita sem uso de coletores tem sido estudada e alguns resultados podem ser vistos na Figura 9. Observa-se que há uma clara distinção entre a flotação e não-flotação, que parecem ser dependentes do pH e Eh. Além disso, verifica-se a interferência dos limites superiores e

inferiores do potencial de polpa, em função do pH, na flotação sem coletor de calcopirita com diferentes concentrações de dispersante poliméricos (polióxietileno - PEO).

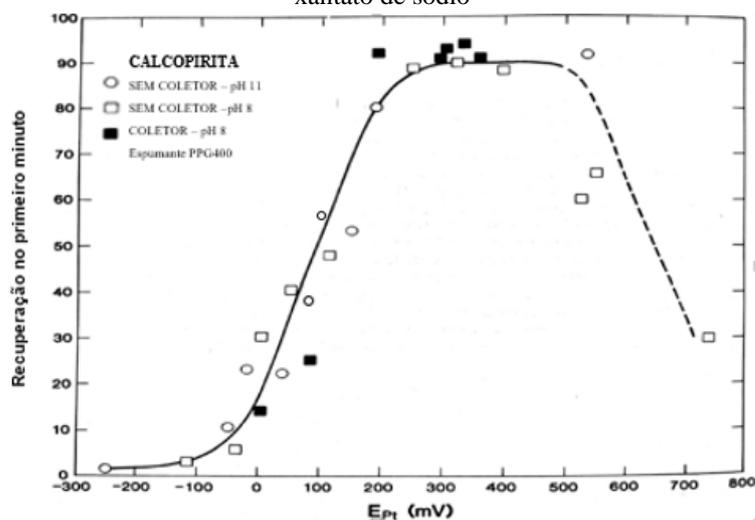
Figura 9 - Curvas de flotabilidade da calcopirita em relação ao potencial, em flotação sem o uso de coletor



Fonte: Adaptado de Guy e Trahar, 1985; Wang, 1992; apud Hu *et al.*, 2009

A flotação de calcopirita, em função do potencial, na presença de etil xantato não difere significativamente da flotação sem o coletor (Figura 10). O potencial em que a flotação torna-se mais eficiente coincide com o valor de reversibilidade do par xantato/dixantógeno, portanto, sugere que a espécie responsável pela hidrofobicidade da calcopirita é o dixantógeno. Woods (1988) afirma que a flotação da calcopirita é mais eficiente em condições que o dixantógeno é detectado. Entretanto, o xantato pode reagir com a calcopirita, em Eh abaixo de 0,2 V, formando o xantato do cobre na superfície mineral.

Figura 10 - Flotação da calcopirita em função do potencial de polpa na presença e ausência do coletor etil xantato de sódio



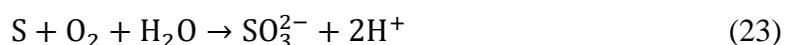
Fonte: Adaptado de Thahar, 1984 apud Woods, 1988

3.5.5 Reações eletroquímicas em sulfetos

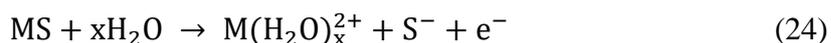
As reações de oxirredução são caracterizadas por apresentar duas situações típicas, redução e oxidação. As reações de redução consistem em determinada espécie receber elétrons, oriundos de outra, sendo essa espécie a doadora de elétrons, caracterizando assim a sua oxidação. Essa interação química tem bastante relevância no estudo da flotação de sulfetos, uma vez que, de forma geral, as espécies sulfetadas são bastante susceptíveis à oxidação, o que altera consideravelmente suas propriedades superficiais (RAO, 2004).

O estado de oxidação de um elemento pode ser definido como a capacidade dessa espécie receber elétrons de outro elemento que seja mais eletropositivo, ou ainda doar elétrons para um elemento que apresente uma eletronegatividade mais elevada. Nos sulfetos, o enxofre se apresenta em seu menor estado de oxidação, ou redução máxima, -2, e pode ser oxidado para diferentes espécies que apresentem o enxofre em maior estado de oxidação. A formação dessas diferentes espécies pode ocorrer em etapas, sendo que em um primeiro estágio, ocorre a oxidação do sulfeto para enxofre elementar, o qual possui estado de oxidação igual a zero. Oxidações subsequentes a esta podem levar à formação de várias espécies sulfetadas, que podem apresentar estados de oxidação +2, +4 ou +6. As reações de oxidação envolvendo sulfetos, geralmente, incluem o oxigênio, que é o preceptor de elétrons doados pelo enxofre, gerando íons hidroxila (RAO, 2004).

As equações 22 e 23 representam as reações de oxidação dos sulfetos.

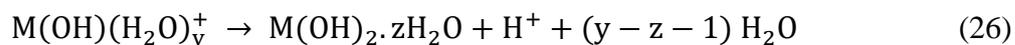
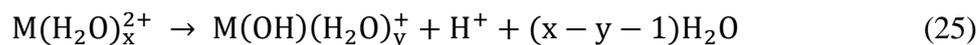


Em água, sulfetos apresentam uma tendência ainda maior à oxidação. Essa oxidação pode ser representada pela equação:

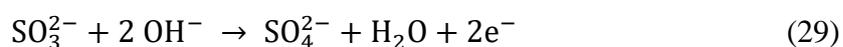
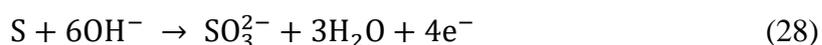


De forma que o metal (M) é um íon bivalente, enquanto a espécie S^- é um produto intermediário da oxidação.

É importante salientar que os íons metálicos formados, a partir da oxidação de sulfetos, podem passar por processo de hidrólise, ou ainda nova oxidação, segundo as reações sugeridas por Aplan e Chander (1988):



Já o íon S^- passa por diversas reações de oxidação, até a formação de íons sulfato, segundo as reações:



3.5.6 Influência da oxidação de sulfetos

Os dois principais efeitos negativos da oxidação sobre a flotação de sulfetos são a dificuldade do surfactante utilizado adsorver na superfície mineral oxidada e a incapacidade de hidrofobizar essa superfície. Isto pode ser um indício de que a grande quantidade de íons metálicos, gerados a partir da oxidação de sulfetos, são capazes de precipitar o xantato em solução, diminuindo assim a concentração efetiva do coletor utilizado (RAO, 2004).

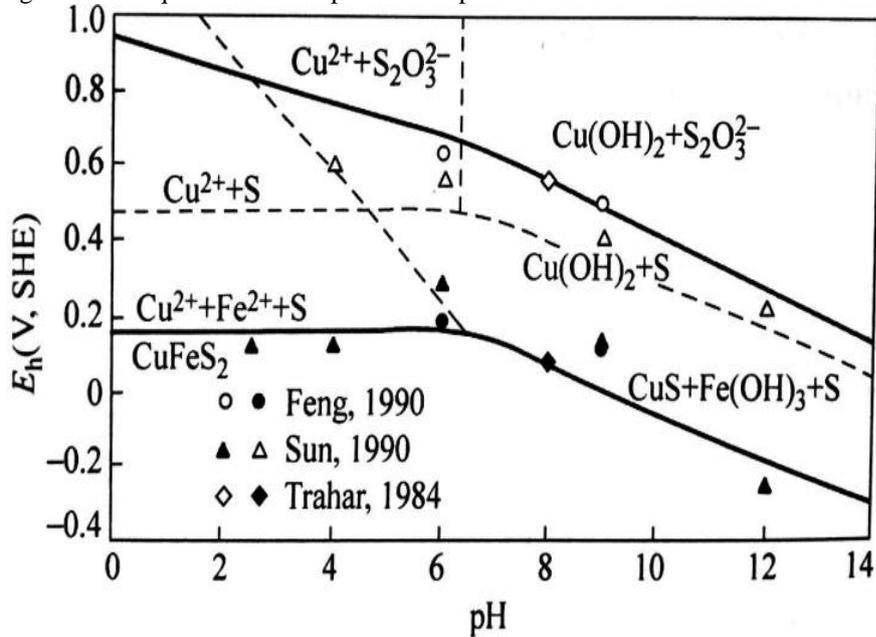
No momento em que uma nova superfície é criada em um mineral sulfetado, e começa a passar por processos de oxidação, uma série de produtos são formados. Esses produtos vão desde enxofre elementar, até SO_2 volátil e óxidos metálicos residuais, passando por espécies como hidróxidos, tiosulfatos, politionatos e sulfatos metálicos (RAO, 2004).

As definições sobre qual produto será formado, assim como a velocidade da reação, está fortemente relacionada às condições a que o sistema está submetido. Entre os fatores que governam essas reações de oxidação estão: a disponibilidade de oxigênio existente, temperatura do meio, presença de catalisadores e tempo de exposição a essas condições (RAO, 2004).

Hu *et al.* (2009) afirmaram que o limite superior e o inferior de potencial, na flotação sem coletor da calcopirita, com vários valores de pH assim como potenciais, são definidos respectivamente pelas reações que produzem o tiosulfato e o enxofre elementar. A área no diagrama Eh-pH (Figura 11) onde a calcopirita possui flotabilidade sem coletor coincide com a região onde existe enxofre elementar metaestável, indicando essa espécie como entidade hidrofóbica. Acima do limite superior do potencial, são formadas espécies hidrofílicas, como o tiosulfato e os hidróxidos metálicos, e a flotação é interrompida. A Figura 11 também demonstra

que a calcopirita apresenta a melhor capacidade de auto-flotar, abaixo do limite inferior de potencial em uma ampla janela de pH.

Figura 11 - Diagrama eletroquímico de fase para a calcopirita com enxofre elementar como fase metaestável



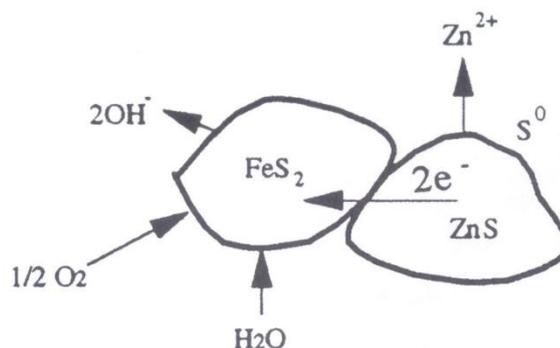
Fonte: Adaptado de Hu *et al*, 2009

3.5.7 Interações Galvânicas

A interação galvânica é uma interação eletroquímica existente entre dois minerais sulfetados e um terceiro mineral qualquer ou até mesmo minérios complexos e corpos moedores ferrosos (aço). Esse tipo de interação se origina a partir de uma transferência de elétrons de um mineral menos catódico para outro mais catódico. O potencial de repouso da pirita é o mais elevado entre os principais sulfetos, sendo assim, ela acaba agindo como um receptor de elétrons, oxidando os demais sulfetos presentes na polpa (RAO, 2004).

A Figura 12 traz o esboço de uma possível interação desse tipo, envolvendo os minerais pirita (FeS_2 – sulfeto de ferro) e esfalerita (ZnS – sulfeto de zinco).

Figura 12 - Interação galvânica entre os minerais pirita e esfalerita



Fonte: Adaptado de RAO, 2004

Para evitar a ocorrência de interações galvânicas, pode-se tomar como medida o aumento do pH do meio, já que o aumento da concentração de íons OH^- é capaz de reverter a reação (RAO, 2004).

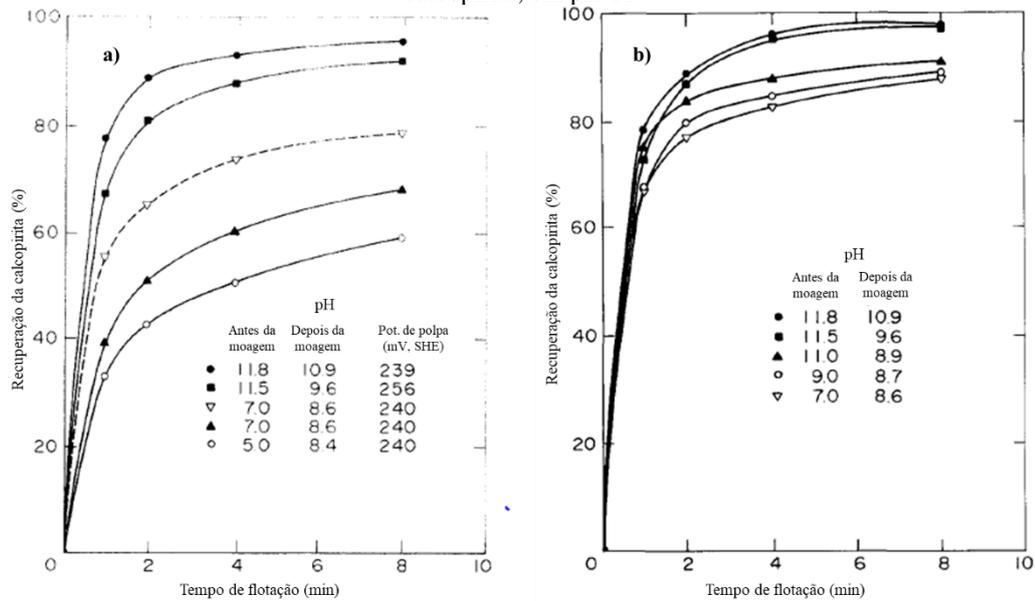
Para Martin *et al.* (1991), o efeito eletroquímico causado pelo corpo moedor na flotação de sulfetos é um fenômeno bem explicado. Geralmente a moagem em aço inoxidável ou em moinho autógeno reduz as interações galvânicas melhorando o desempenho na flotação da galena, calcopirita, esfalerita, pentlandita e pirrotita não ativadas. Entretanto, a presença de pirita pode contrariar esses resultados.

Ahn e Gebhardt (1991) estudaram a recuperação da calcopirita na flotação após diferentes condições de pH na moagem, sob atmosfera de nitrogênio (Figura 13a). Observaram que a flotabilidade da calcopirita aumentou significativamente nos ensaios utilizando o pH alcalino. Esse resultado foi possível devido a passivação do aço do corpo moedor em valores de pH elevados. A interação galvânica, entre a calcopirita e as bolas de aço da moagem, foi reduzida com o aumento do pH e consequentemente obteve-se uma maior flotabilidade do mineral. Em baixos valores de pH, a interação galvânica produziu uma dissolução do ferro na moagem. Esse metal atuou, então, com anodo enquanto a superfície da calcopirita foi reduzida atuando como catodo e, por consequência, a flotabilidade desse mineral foi reduzida. Entretanto, os autores observaram que o produto da moagem em pH alcalino sob atrição (*scrubbing*) por 10 minutos antes da flotação apresentou melhor recuperação da calcopirita quando comparado ao teste sem condicionamento com ar antes da flotação.

Quando a amostra de calcopirita foi cominuída em atmosfera aberta, o efeito do pH na moagem foi menos significativo na recuperação do mineral (Figura 13b). Apesar da flotabilidade ter sido

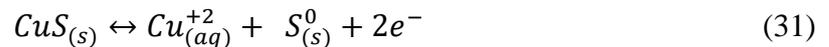
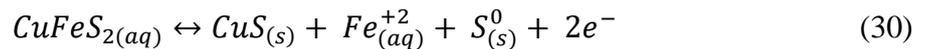
melhor nos valores de pH mais elevado não observou-se uma discrepância alta entre os resultados. Isso ocorre porque a solução de pH não afeta significativamente as curvas de polarização eletroquímica do mineral na presença de oxigênio.

Figura 13 - a) Efeito do pH da moagem com bolas de aço, em atmosfera de nitrogênio, na flotabilidade da calcopirita, em pH 11; b) Efeito do pH da moagem com bolas de aço, em atmosfera aberta, na flotabilidade da calcopirita, em pH 11

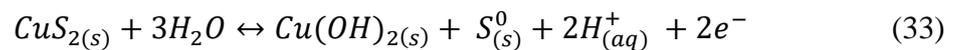
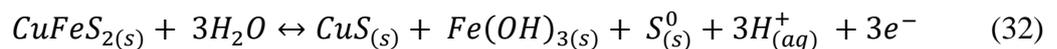


Fonte: adaptado de Ahn e Gebhardt, 1991.

Gardner and Woods (1979) sugerem que as seguintes reações de oxidação da calcopirita, Equações 30 e 31, ocorrem em condições ácidas.



Em pH neutro e alcalino, a reação de oxidação da calcopirita esperada ocorrem de acordo com as reações das Equações 32 e 33:



3.6 MINERAÇÃO CARAÍBA

O depósito da Mineração Caraíba S/A foi descoberto em 1874, mas só em 1944, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) identificou o potencial produtivo. Em 1969, Francisco Baby Pignatari iniciou os estudos de viabilidade e em 1974 o empreendimento passou a ser controlado pela Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). Já em 1979, com o nome de Caraíbas Metais S/A, iniciou-se as atividades de operação da mina a Céu Aberto. Em 1988 a antiga Caraíba Metais (atualmente Paranapanema) iniciou o processo de privatização e em 1994 entrou no Programa de Privatização Nacional, passando a ser chamada de Mineração Caraíba S/A. Em 2006, iniciaram-se as operações da planta de lixiviação que pretendia extrair o cobre a partir do minério oxidado, armazenado desde o início das operações. Em 2016, a Mineração Caraíba foi adquirida pela Ero Copper Corporation. A empresa tem hoje em operação três minas de cobre no norte baiano (uma a céu aberto – Mina Surubim e duas minas subterrâneas – Mina de Pilar e Mina de Vermelhos).

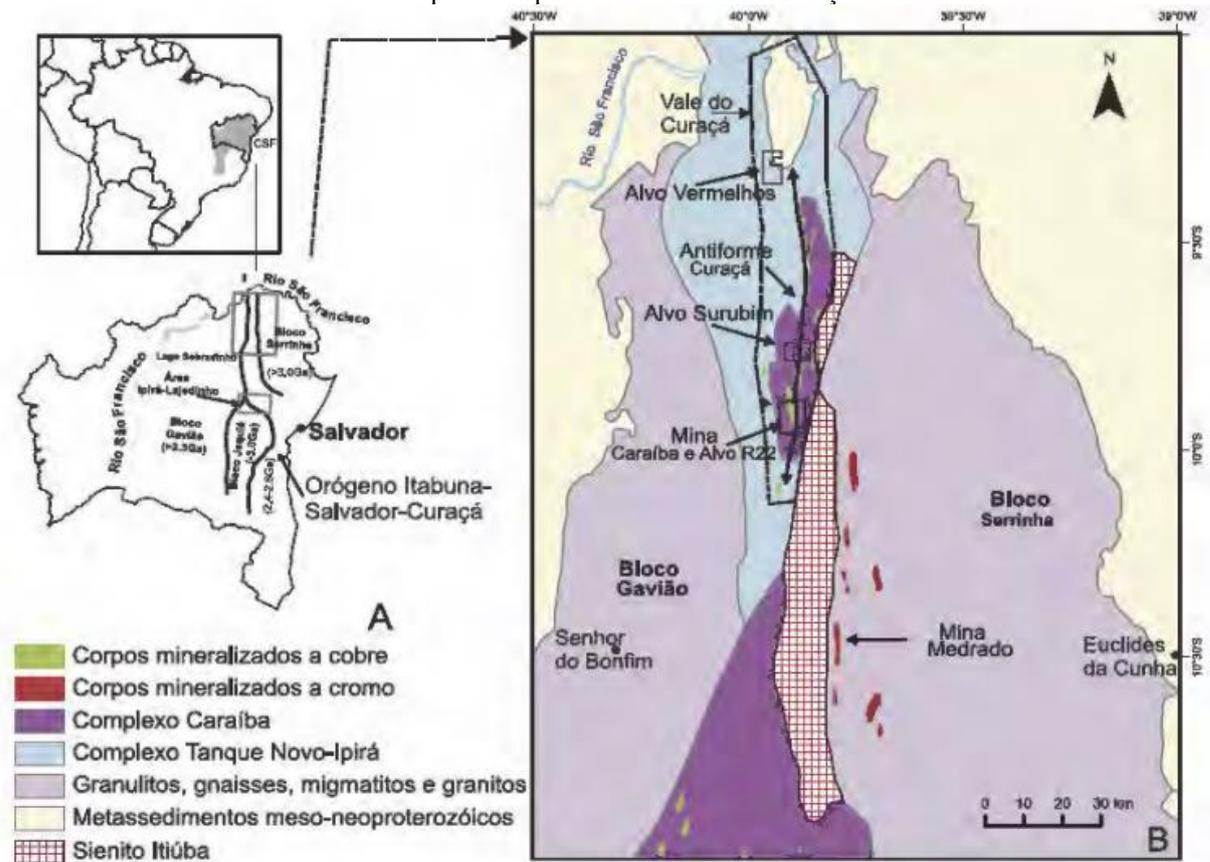
No início de 2017, a Mineração Caraíba intensificou os esforços para implantação da unidade de Vermelhos, e em agosto de 2018, iniciou o transporte de minério. Em outubro de 2018 iniciou a operação. Conjuntamente com o projeto de operação de Vermelhos, a Ero Copper, investiu em pesquisa geológica e anunciou em junho de 2018 que foi descoberto uma nova zona paralela de mineralização de cobre dentro da mina subterrânea Pilar. A reserva lavrável de minério de cobre do Projeto Vermelhos, da Mineração Caraíba, é de aproximadamente de 5 Mt, o investimento total previsto é de R\$ 126,6 milhões e a produção prevista de minério de cobre de 386 kt/ano. O projeto expandiu o quadro de funcionários da mineradora gerando novas oportunidades de emprego para a população de Jaguarari-BA (ANM, 2019).

3.6.1 Geologia e principais características do minério

O conjunto de mineralizações economicamente viáveis sulfetadas de cobre, principalmente sob a forma de calcopirita e bornita, da Mineração Caraíba fica situado a nordeste do estado da Bahia, e constitui a Província Cuprífera do Vale do Rio Curaçá (TEIXEIRA *et al.*, 2010). O corpo mineralizado de cobre compreende uma sequência litoestatigráfica com rochas de alto grau metamórfico. Os sulfetos de cobre encontram-se sob forma de lentes alongadas associadas aos corpos máficos, classificados como noríticos-piroxeníticos e anfibólicos (SAMPAIO *et al.*, 2002). Teixeira *et al.* (2010) relatam que o número de corpos máfico-ultramáficos com dimensões variadas é maior que trezentos.

A área do Vale do Rio Curaçá, Figura 14, consiste em uma faixa estreita com direção Norte-Sul localizado na porção noroeste do Orógeno Itabuna Salvador Curaçá (OISC). O Complexo Caraíba é a unidade litoestratigráfica com maior representatividade do Cinturão Salvador Curaçá (CSC). Compõe esta unidade: ortognaisse granulítico, classificado petrograficamente como hiperstênio gnaisse tonalito, hiperstênio gnaisse diorito, hiperstênio gnaisse trondhjemitó, gnaisses monzodirítica e quartzodiorítica (TEIXEIRA, 1997).

Figura 14 - Mapa geológico simplificado do segmento norte do Orógeno Itabuna Salvador Curaçá, mostrando a faixa que corresponde ao Vale do Rio Curaçá

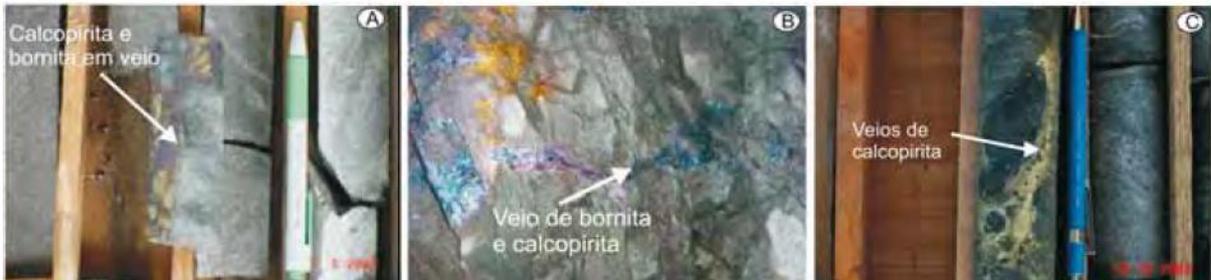


Fonte: Adaptado de Teixeira *et al.*, 2010

Teixeira *et al.* (2010) relatam que os sulfetos de cobre, com predomínio da paragénese calcopirita e bornita (relação 70 % para 30 %) constituem as mineralizações associadas a hiperstenitos e noritos e a glimmeritos (rocha rica em mica). Verificaram-se dois tipos de mineralizações: (i) minério em rede que ocorre disseminado e ocupa os interfícios da trama silicática das rochas hospedeiras (Figura 15a); (ii) minério epigenético que preencheram planos estruturais nas rochas máfico ultramáficas (Figuras 15b, 16b, 17a) e podem aparecer secundariamente em rochas encaixantes como as calcíco silicáticas. Os intercrescimentos entre a calcopirita e magnetita podem ser observados nos estudos petrográficos, ilustrados pelas

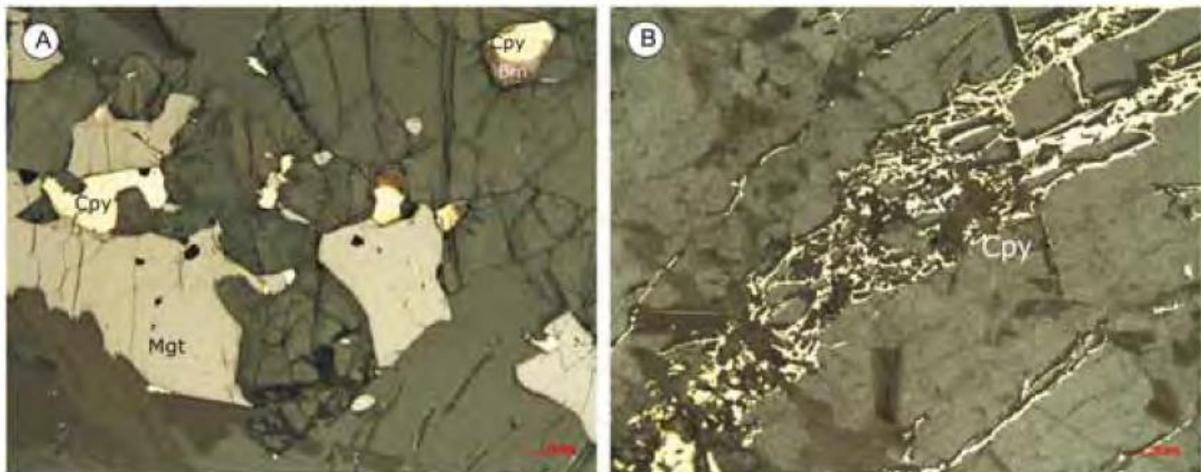
feições texturais do minério, nas Figuras 16 e 17. Os autores afirmaram que os sulfetos de cobre, deste complexo, são acompanhados sistematicamente de magnetita.

Figura 15 - Mina Caraíba (A) Bornita e calcopirita em fraturas no piroxenito (B) Bornita e calcopirita em fratura a rocha cálcico silicática (C) Minério brechado com fragmento de piroxenito envolto por calcopirita no furo de sondagem FC4199 (75,60m)



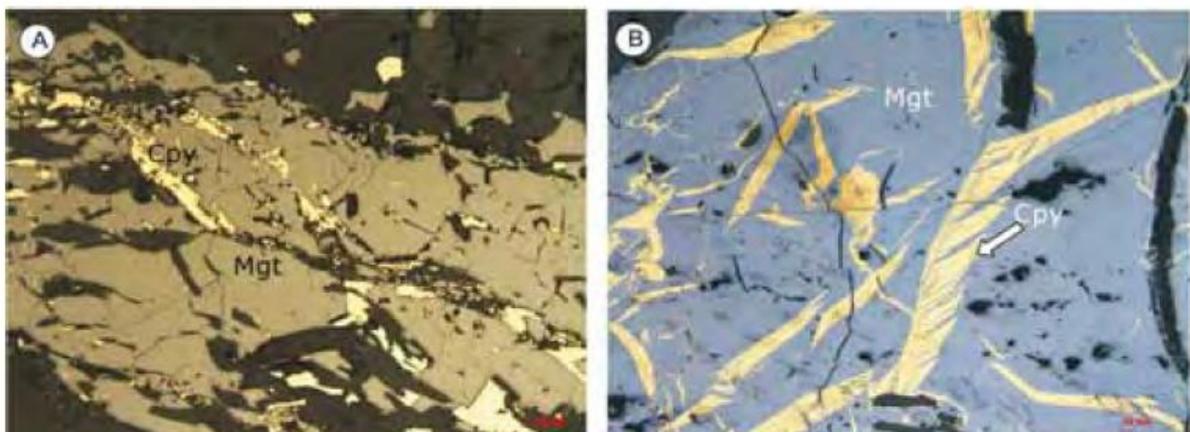
Fonte: Adaptado de Teixeira *et al.*, 2010.

Figura 16 - Mina Caraíba (A) Fotomicrografia do minério disseminado. Sulfetos de cobre e magnetita nos interfícios da trama silicática. LR 100x. (B) Fotomicrografia do minério de cobre em fraturas no piroxenito. LR 100x



Nota: Cpy: calcopirita; Mgt: magnetita; Brn: Bornita. Fonte: Adaptado de Teixeira *et al.*, 2010

Figura 17 - Mina Caraíba. (A) Fotomicrografia do minério de cobre. Magnetita e calcopirita em fratura no piroxenito. LR 100x. (B) Fotomicrografia do minério que mostra detalhe do intercrescimento magnetita calcopirita. LR 100x



Nota: Cpy: calcopirita; Mgt: magnetita. Fonte: Adaptado de Teixeira *et al.*, 2010

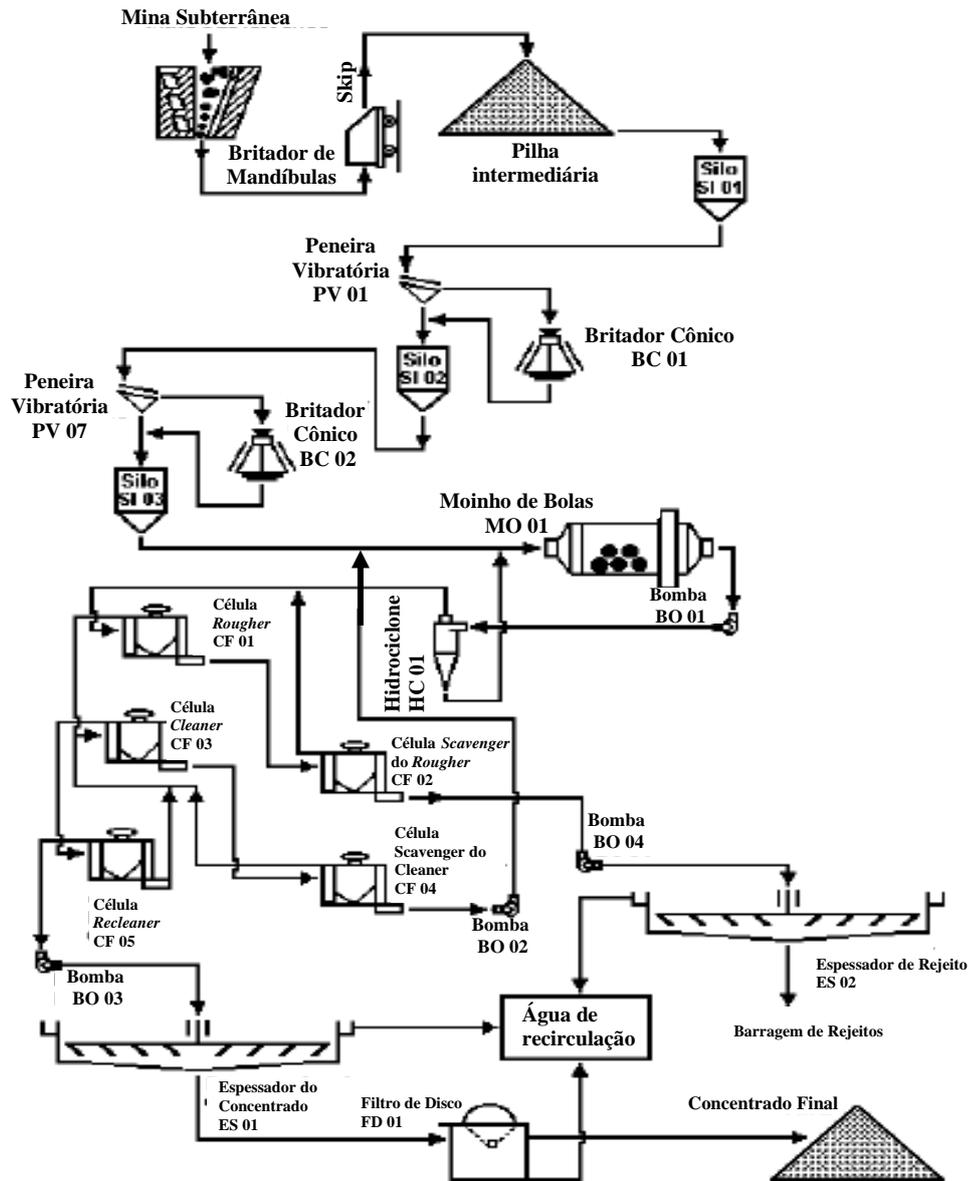
3.6.2 Processo produtivo

Ao longo de sua história a empresa teve alguns métodos de extração. Entre 1978 a 1996, a lavra era realizada a céu aberto, com bancadas de 15 m de altura e a profundidade era de até 300 m. O minério era lavrado por meio de detonações e caminhões transportavam o material fragmentado até a britagem primária. A lavra subterrânea (método realce aberto – *sublevel stopping*) foi iniciada, paralelamente à lavra a céu aberto, em outubro de 1996 a partir 350 m de profundidade. Em setembro de 1998, alterou-se o método de lavra para o *VCR (Vertical Crater Retreated)* o qual permite lavar o minério com maior segurança, recuperação e com custo menor. Além disso o produto lavrado é mais homogêneo facilitando o beneficiamento mineral (SAMPAIO *et al.*, 2002). Segundo Filho (2003) a introdução da tecnologia de *paste fill* associada ao método de lavra de *VCR* mostrou-se, indubitavelmente, como um excelente instrumento de otimização da recuperação de lavra (redução no risco de diluição e uma maior flexibilidade na sequência de lavra).

O minério produzido pela mina subterrânea, após a britagem realizada no subsolo é transportado por correias transportadoras e *shaft* até a pilha pulmão que antecede a etapa de rebritagem, juntando-se ao minério proveniente das minas a céu aberto. O minério rebritado é empilhado no pátio de homogeneização ou segue diretamente para os silos que alimentam a etapa de moagem/classificação. O minério classificado com granulometria 68 a 70 % abaixo de 105 μm , alimenta o circuito de flotação. O concentrado produzido com teor médio de 35 % de cobre, alimenta a etapa de espessamento e recuperação de água e em seguida realiza-se a filtragem e armazenamento no galpão de embarque com umidade inferior a 10 %.

O conjunto de operações do setor de concentração, descritas no fluxograma da Figura 18, tem como objetivo elevar o teor de cobre do minério bruto, que é de aproximadamente de 1,0 % até um teor médio de 35 %, no qual o metal estará pronto para ser comercializado. As etapas constituintes do processo de concentração são: britagem primária; peneiramento primário; britagem secundária; peneiramento secundário; britagem terciária; homogeneização em pilhas; circuito de moagem/classificação (moinhos de bolas); flotação; peneiras de alta frequência; remoagem; espessamento e filtragem; espessamento de rejeito, *paste fill* e deposição nas cavas exauridas, pilhas de estéril ou barragem.

Figura 18 - Fluxograma da processo de beneficiamento do minério de cobre da mina Caraíba



Fonte: Adaptado de Sampaio *et al.*, 2002

O minério cominuído e devidamente classificado nos hidrociclones a uma determinada faixa granulométrica, 68 a 70 % menor que $105 \mu\text{m}$, é transferido para a bacia do *overflow* da hidrociclonagem onde são adicionados os reagentes necessários para a etapa de flotação, conforme os dados apresentados na Tabela 4. O tempo de condicionamento é o período decorrido entre a mistura dos reagentes à polpa e o momento em que esta entra na célula de flotação e deve ser suficiente para que as partículas, contendo sulfeto de cobre, sejam recobertas por uma película de coletor.

Entretanto, estão em fase de estudos, na mineração Caraíba, o emprego de outros coletores, espumante e agentes modificadores na etapa de flotação.

Tabela 4 - Consumo e origem dos reagentes utilizados na Mineração Caraíba

Função	Reagente	Fornecedor	Consumo médio (g/t)
Coletor	Danaflot-245 – Ditiófosfato de sódio	Cheminova	30,0
Espumante	MIBC- Metil isobutil carbinol	Rhodia	20,0
Regulador de pH	Cal virgem	Cal Damasceno	380
Depressor*	Amidex-182 - Dextrina	Ingredion	38,0
Floculante	SNF-533 – Poliacrilamida aniônica	SNF-Floeger	6,0

*O depressor Amidex é utilizado somente quando há dificuldade de obter concentrado com 31 % de Cu e é dosado na alimentação da etapa *cleaner*.

Fonte: Arquivo interno da Mineração Caraíba, 2015

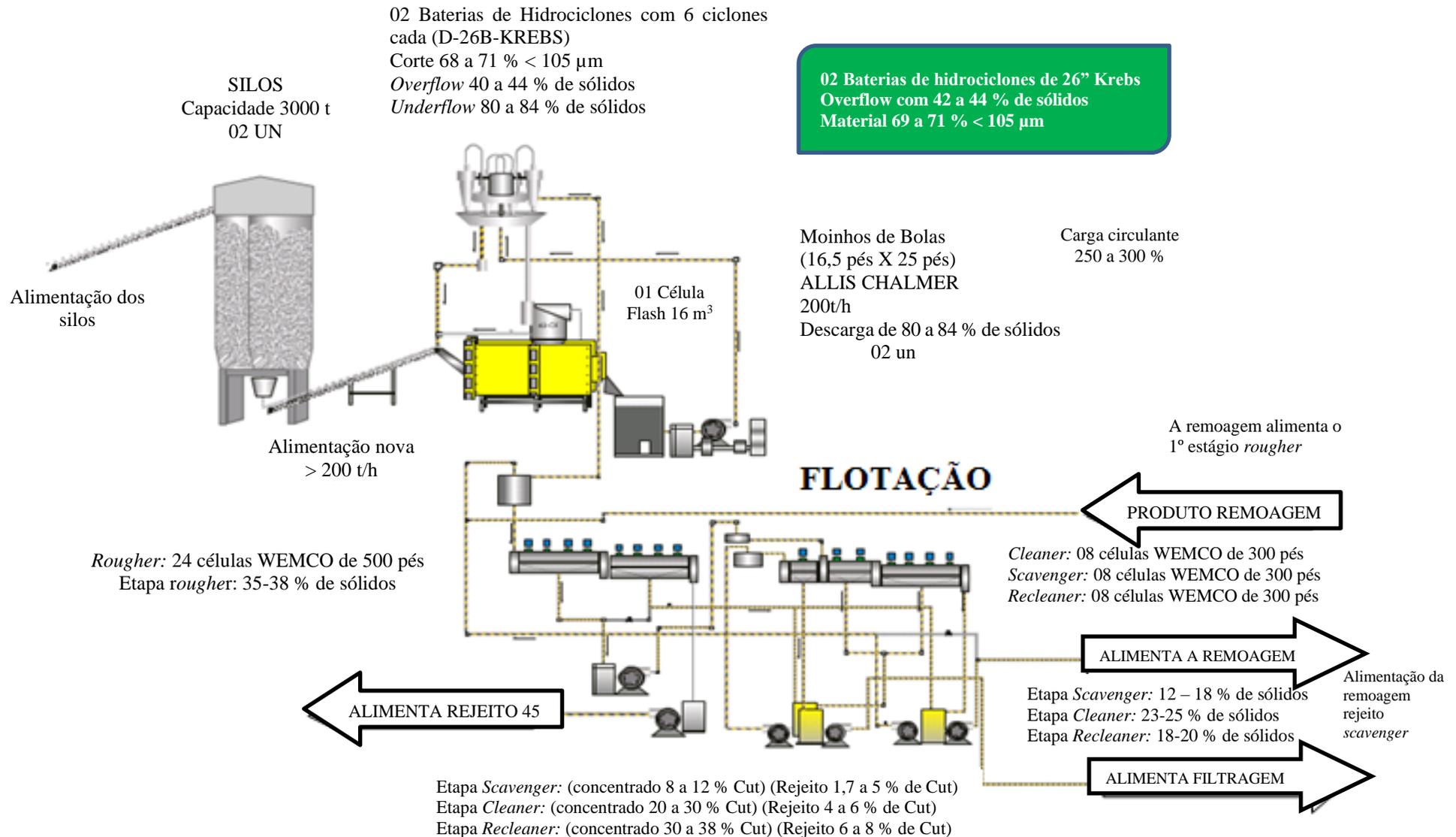
Após a bacia do *overflow* dos hidrociclones, mistura-se o reagente que desce por gravidade para uma caixa de distribuição para o circuito de flotação passando antes pela caixa do PSI (*Particle size analyzer* - analisador de partículas), onde o PSI coleta a amostra para análise instantânea e constante granulométrica e da percentagem de sólidos.

O circuito de flotação, com pH controlado em 10,0 e 40 % de sólidos, é constituído por 84 células *Wemco*, e é composto das seguintes etapas: *rougher*, *scavenger do rougher*, *cleaner*, *recleaner* e *scavenger do cleaner*. A etapa *rougher*, que visa a maior recuperação do mineral útil, é constituída por 4 bancos com 8 células cada, com 500 pés/célula e a etapa *scavenger* é constituída por 2 bancos com 8 células cada, com 500 pés/célula. As etapas *cleaner*, *scavenger da cleaner* e *recleaner*, são constituídos por 4 bancos com 9 células cada, com 300 pés/célula. O fluxograma da Figura 19 ilustra o processo de flotação.

O concentrado final com 30 % de sólidos, vindo da flotação é descarregado em um espessador de 80 pés de diâmetro, onde adiciona-se um agente floculante que faz com que as partículas sedimentem e paletas raspadoras as direcionem para o centro do espessador. Em seguida, o concentrado com 70 % de sólidos é transferido para um tanque que antecede a operação do filtro prensa para obtenção de um produto final com 8 % de umidade em média. Este concentrado é transferido para o galpão por uma pá carregadeira e em seguida homogeneizado em pilhas, com o auxílio de uma retroescavadeira hidráulica. Por fim, é realizado o embarque em caminhões rodoviários.

O concentrado *rougher* da flotação apresenta aproximadamente 12 % de Cu alimenta a etapa de limpeza, enquanto o rejeito da *rougher* com teor médio de 0,3 % Cu alimenta a etapa *scavenger*. Já o teor de cobre no concentrado da etapa *re-cleaner*, concentrado final, fica entre 33 a 35 % Cu. A recuperação de cobre no final do processo de concentração por flotação varia entre 85 a 88 %.

Figura 19 - Fluxograma do circuito de flotação do minério de cobre da mina Caraíba



4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as metodologias dos experimentos que foram adotadas a fim de atender os objetivos propostos neste trabalho. Os procedimentos experimentais incluem a preparação e caracterização da amostra, ensaios de moagem, microflotação e flotação em bancada. As amostras de minério de cobre são provenientes da mina subterrânea da Mineração Caraíba S/A.

4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A CARACTERIZAÇÃO MINERAL

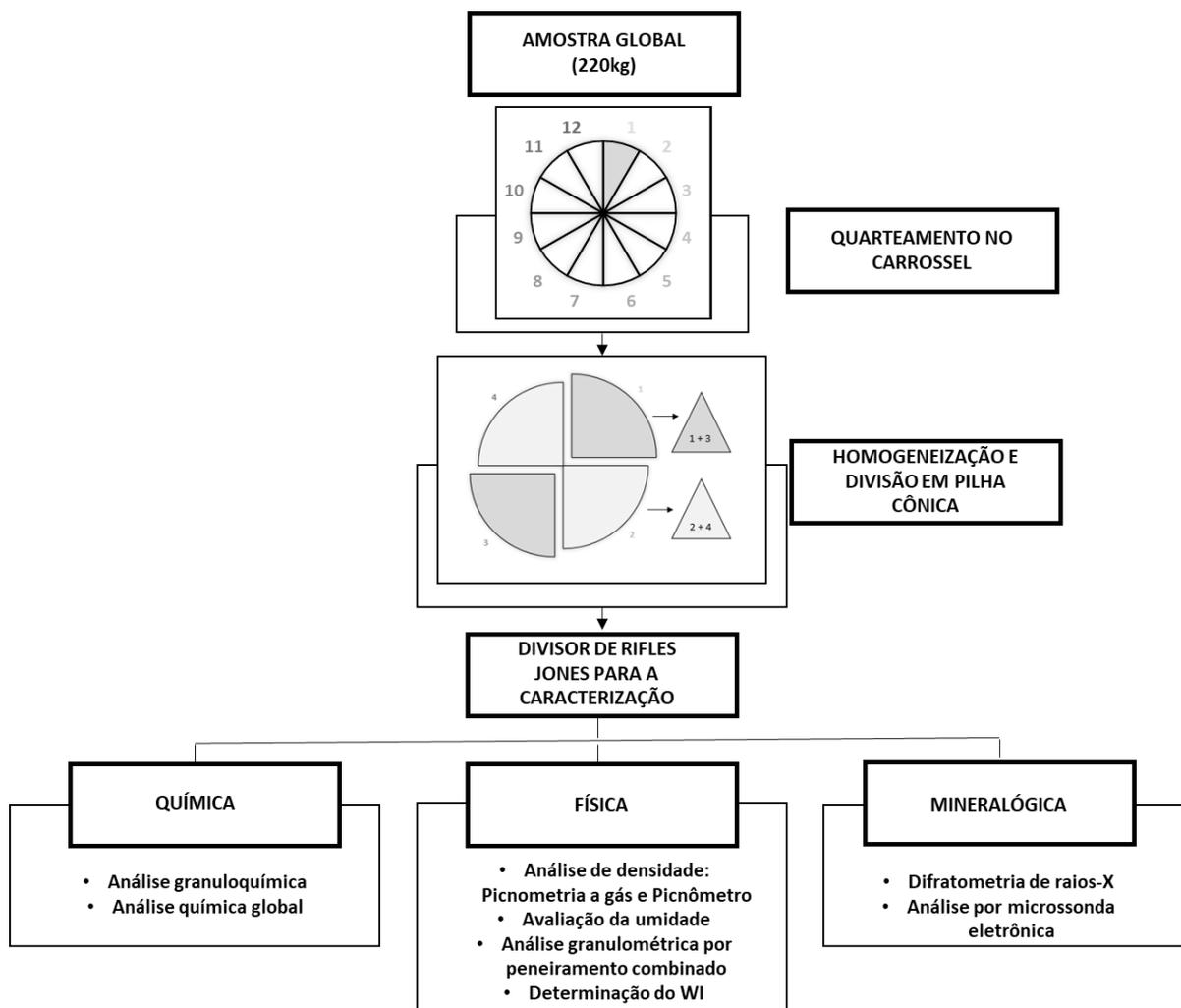
A preparação da amostra foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minérios/UFOP e incluiu as etapas de homogeneização e quarteamento obedecendo as técnicas de amostragem.

A amostra global inicial, com aproximadamente 221 kg, enviada pela Mineração Caraíba foi proveniente do produto da britagem secundária/terciária da mina subterrânea. Para assegurar a homogeneidade do minério britado empregou-se o método de pilha cônica retomando o material 4 vezes. Em seguida, a amostra foi quarteada via divisor carrossel. Com o quarteamento foram obtidas 12 alíquotas com massa média de 18,41 kg e desvio padrão de 0,341 kg. A velocidade de rotação do equipamento foi de aproximadamente 21 rpm e a velocidade linear da esteira alimentadora foi correspondente a 8,7 cm/s. Ambas velocidades foram constantes conduzindo, assim, uma distribuição homogênea do material nos reservatórios.

A alíquota número 1 (com 18,18 kg) foi novamente homogeneizada em pilha cônica e dividida em quatro setores iguais formando duas novas pilhas (uma pilha foi formada pelas partes ímpares com 9,17 kg e a outra pelas partes pares com 8,95 kg). Cada pilha foi submetida a sucessivos quarteamentos em divisor de rifles Jones para a obtenção da quantidade necessária para a etapa de caracterização do minério.

A Figura 20 apresenta o fluxograma que demonstra as etapas de preparação da amostra para a etapa de caracterização do minério de cobre.

Figura 20 – Fluxograma das etapas de preparação da amostra para a caracterização



Fonte: Própria autora

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO

Neste trabalho a caracterização do minério de cobre englobou os estudos de caracterização física, química e mineralógica.

4.2.1 Análise Granulométrica

As análises granulométricas das amostras foram executadas no Laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFOP. Devido a quantidade de partículas finas e falta de conhecimento prévio do material realizou-se um peneiramento combinado. No peneiramento a úmido, realizado em peneirador suspenso, foram utilizadas as peneiras de aberturas 208 μm , 149 μm , 104 μm , 74 μm , 53 μm e 37 μm . O material retido em 208 μm foi secado e peneirado a seco durante 20 minutos. Este procedimento foi composto de duas etapas devido ao limite de peneiras no peneirador vibratório: na primeira foram utilizadas as peneiras com aberturas de

19000 µm, 12700 µm, 8000 µm, 5660 µm, 4770 µm, 3360 µm, 2380 µm e 2000 µm; na segunda foram empregadas as aberturas de 2000 µm, 1410 µm, 841 µm, 589 µm, 500 µm, 295 µm. O peneiramento foi realizado em duplicata. As frações analisadas foram provenientes do quarteamento da amostra global tal qual recebida.

4.2.2 Determinação da massa específica real e relativa

Neste trabalho a massa específica real do minério de cobre foi determinada por picnometria a gás hélio. Utilizou-se o equipamento Ultrapyc 1200e Version 4.00 da Quantachrome Corporation, locado no Laboratório de Propriedades Interfaciais – DEMIN/UFOP. Essa determinação corresponde a média de 3 valores obtidos com desvio de 0,005 %. O procedimento foi realizado em duplicata a temperatura ambiente média de 26 °C e pressão do gás 17.0 psi. A amostra enviada para análise foi previamente cominuída em britador de rolos (com abertura de saída de 5 mm) e, em seguida, pulverizada.

A densidade relativa da amostra foi determinada pelo método do picnômetro de vidro (SAMPAIO E SILVA, 2007). Os picnômetros utilizados foram de 25 mL.

4.2.3 Determinação da umidade

Para determinar a umidade pesou-se 1kg do minério. Posteriormente o material foi submetido a secagem em estufa a 100°C, por 14h. Após o resfriamento da amostra, em temperatura ambiente, a massa decorrente foi pesada em balança apropriada. Foram utilizados equipamentos e materias disponíveis no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP. Segundo Chaves (2002), a úmidade sempre deve ser expressa em base seca. A úmidade foi calculada pela Equação 34.

$$Umidade (\%) = 100 \times \left(\frac{peso_{úmido} - peso_{seco}}{peso_{seco}} \right) \quad (34)$$

4.2.4 Determinação do Índice de Trabalho - *Work Index (WI)*

A resistência de um material no processo de moagem corresponde ao índice de trabalho (*WI*). Herbst *et al.* (2003) afirmam que o valor encontrado é característico do minério e, além disso, esse parâmetro pode ser utilizado para o dimensionamento de moinhos de bola de plantas industriais, pois, permite calcular a energia específica (kWh/t) necessária para moer o minério a uma determinada granulometria.

O WI pode ser calculado através da seguinte equação (35):

$$WI = \frac{44,5}{Am^{0,23} \times Mob^{0,82} \times \left(\frac{10}{\sqrt{P}} + \frac{10}{\sqrt{F}}\right)} \times 1,1 \quad (35)$$

onde:

Am - abertura da malha de classificação (malha teste) do ensaio (μm);

WI – índice de trabalho para moagem (kWh/t);

P - abertura da peneira, em micrômetros (μm), através da qual passam 80 % da massa do produto;

F - abertura da peneira, em micrômetros (μm), através da qual passam 80 % da massa da alimentação;

Mob - média dos três últimos valores do índice de moabilidade no estado de equilíbrio;

1,1 - fator de conversão de tonelada curta para tonelada métrica.

Segundo a lei de Bond, a energia necessária para fragmentar uma massa unitária de um minério homogêneo é inversamente proporcional à raiz quadrada do diâmetro das partículas (Barrat e Sherman, 2002). A equação (32) abaixo é a expressão matemática dessa lei:

$$W = 10WI\left(\frac{1}{\sqrt{P}} - \frac{1}{\sqrt{F}}\right) \quad (36)$$

Onde:

W - é a energia específica, em kWh, necessária para moer uma tonelada curta do minério.

Os ensaios para determinar o WI da amostra de minério de cobre foram realizados, em duplicata, no moinho de Bond (Figura 21) do Laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFOP. Seguiu-se o procedimento descrito por Barbato e Sampaio (2007), determinação experimental do índice de trabalho (WI) para minérios em moinhos de bolas. Tal metodologia está de acordo com a norma ABNT-NBR 11376.

Figura 21 - Moinho de Bond



Fonte: Própria autora

O moinho de Bond utilizado possui diâmetro e comprimento equivalente a 12 polegadas e a sua velocidade de rotação corresponde a 70 rpm. A carga moedora possui massa específica igual a $7,83 \text{ g/cm}^3$ e consiste de 285 esferas de aço de diferentes diâmetros, totalizando 20,13 kg. A distribuição das esferas da carga moedora está descrita abaixo, Tabela 5.

Tabela 5 - Distribuição das esferas da carga moedora

Número de esferas	Diâmetro (mm)
43	36,5
67	30,2
10	25,4
71	19,1
94	15,9

Fonte: ABNT-NBR 11376, 1990

A massa utilizada para este ensaio foi de aproximadamente 10,70 kg. A preparação da amostra para o teste constituiu: na britagem do material por duas vezes consecutivas utilizando o britador de rolos, abertura de 5 mm; e, em seguida, na classificação em peneira de $3360 \mu\text{m}$ (6#). A fração retida constituiu na carga circulante do britador até que as partículas estivessem abaixo dessa granulometria desejada.

O material foi, então, homogeneizado pelo método da pilha alongada e retomado quatro vezes com o objetivo de garantir a adequada homogeneização do material ensaiado. Em seguida, retirou-se aproximadamente 270 g para análise granulométrica. O restante do material disposto foi preservado na pilha para a alimentação do moinho de Bond a fim de realizar os ensaios para

determinar o WI da amostra. A moagem foi conduzida a seco, em circuito fechado, com a carga circulante de 250 % quando a operação atinge o seu estado de equilíbrio.

4.2.5 Análise química da amostra global e por faixa de tamanhos

As análises químicas, de todo estudo, foram realizadas no laboratório químico da Mineração Caraíba, conforme procedimentos internos. As análises foram reportadas em termos da quantidade de cobre total (CuT). Utilizou-se o método de espectroscopia de absorção atômica para analisar amostras do minério.

A amostra global foi fracionada por técnicas adequadas de quarteamento e, em seguida, pulverizada para ser enviada. Para a análise por faixa de tamanhos foi utilizado as alíquotas geradas em um dos peneiramentos da análise granulométrica realizada anteriormente. Agrupou-se, então, as massas das frações acima de 149 μm , compreendida entre 149 e 37 μm , e abaixo que 37 μm . Em seguida, essas frações foram pulverizadas e encaminhadas para análises químicas.

Adicionalmente, os teores de metais como Cu, Fe, Al, Mg, K, Ca, Mn, Cr foram determinados por Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), marca *Varian*/modelo 725-ES, do Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia/UFOP.

4.2.6 Análise mineralógica por difração de raios X

A difratometria de raios X (DRX), método do pó total, foi utilizada para determinar a assembléia mineralógica da amostra de minério de cobre. As análises foram realizadas no Difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean, equipado com tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$) e cristal monocromador de grafita, do Laboratório de difração de raios X da Universidade Federal de Minas Gerais.

Além disso, a amostra de calcopirita utilizada nos ensaios de microflotação e uma fração da amostra global (AG), foram avaliadas através de análises de difração de raios X pelo método do pó total. Utilizou-se o equipamento X'Pert3 Powder com tubo de cobre, do Laboratório de microscopia ótica e difração de raios X - DEMIN/UFOP, para realizar as análises.

Utilizou-se os padrões do banco de dados *Internacional Centre for Diffraction Data* (PDF2-ICDD), como amostras referências, para comparar os valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos e definir as fases minerais presentes na amostra utilizada neste trabalho.

4.2.6.1 Preparação do minério para difração de raios X

Uma amostra global do minério foi previamente cominuída em britador de rolos e fracionada a fim de melhorar o padrão de identificação dos minerais evitando a sobreposição dos picos de radiação difratada das diferentes espécies no momento das análises.

Por separação magnética decompôs-se em fração magnética (FM) e não magnética (FNM). Em seguida, os produtos foram pulverizados e encaminhados para análise.

Na separação magnética foi utilizado o separador magnético de alto gradiente Carpc Wet High-Intensity Magnetic Separator Model 3X4L, do Laboratório de Tratamento de Minérios - DEMIN/UFOP. Foram utilizadas dois tamanhos de bolas: 9 bolas com 2,67 cm de diâmetro e 16 bolas com 1,96 cm de diâmetro. O ensaio foi realizado como descrito a seguir:

- a) posicionou-se as bolas com maior diâmetro na parte inferior da caixa;
- b) em seguida, as esferas de menor diâmetro foram colocadas logo acima;
- c) a altura das bolas dentro da caixa, com 4,98 cm de largura x 6,03 cm de comprimento, foi igual a 10,75 cm;
- d) a diluição, com água, foi igual a proporção 4:1 (450 ml de água para 112,62 g de sólido).
- e) iniciou-se o processo utilizando uma corrente elétrica de 1 A (ampere) com intensidade de campo magnético correspondente a aproximadamente 0,2 T.
- f) submeteu-se, então, a fração não-magnética (FNM) resultante a um novo processo de separação. Entretanto, utilizou-se uma maior corrente elétrica, igual 4 A, aumentando assim a intensidade do campo magnético para aproximadamente 0,75 T.
- g) agrupou-se, então, as frações magnéticas (FM) das duas etapas;
- h) as parcelas resultantes foram pulverizadas e encaminhadas para a análise de difratometria de raios X.

4.2.7 Análise de imagem por microsonda eletrônica

Uma amostra global do minério foi previamente fracionada e preparada para a análise de imagens via microsonda eletrônica (ME), equipada com EDS (análise por energia dispersiva

de raios X). O equipamento utilizado foi a Microsonda eletrônica Jeol/modelo JXA – 8900RL WD/ED Combined Microanalyzer do Centro de Microscopia da UFMG.

As seguintes frações foram analisadas:

- a) amostra global do minério (AG) – material separado por quarteamento;
- b) fração intermediária (FI) – material separado por quarteamento e classificado por via úmida na faixa granulométrica compreendida entre 105 e 44 μm ;
- c) fração fina (FF) – material separado por quarteamento e classificado por via úmida com granulometria abaixo de 44 μm .

As frações foram enviadas para o preparo das seções polidas. Devido a baixa condutividade elétrica de alguns metais, fez-se a cobertura das seções com uma película condutora de carbono (C).

4.3 REAGENTES UTILIZADOS

A seguir, a Tabela 6 apresenta os reagentes utilizados nos ensaios de microflotação e flotação de bancada. Foram utilizados os mesmos reagentes que estão em fase de estudo na mineração Caraíba.

Tabela 6 – Reagentes utilizados nos testes de microflotação e flotação em bancada

Função	Reagente	Identificação	Fornecedor
Coletor	Amil Xantato de Potássio (PAX)	INT1207	Interfusão
	Coletor a base de Ditioniofosfato de sódio (DTP) (30 – 50 %)	Hostataflot 7622	Clariant
	Diisobutilditioniofosfinato de sódio (50-60 %)	Aerophine 3418A	Rhodia-Solvay
Depressor	Carboximetilcelulose	CMC	Denver
Espumante	Álcool especial (Hexanol/octanol)	INT-102	Interfusão
Reguladores de pH	NaOH	Hidróxido de sódio	Vetec
	HCl	Ácido clorídrico (37 %)	Synth

Os moduladores de pH NaOH e HCl utilizados foram disponibilizados pelo Laboratório de Flotação do Departamento de Engenharia de Minas/UFOP. O coletor Hostaflo 7622 foi oferecido pela Clariant. Os demais reagentes foram cedidos pela empresa Caraíba.

As soluções dos coletores e do espumante foram preparadas, em balões volumétricos de 250 mL e 100 mL respectivamente, com concentração igual a 0,1 % p/v. Para evitar a degradação dos

coletores e espumante em soluções diluídas, uma nova preparação destes reagentes era feita no dia da realização dos ensaios.

O depressor, CMC, foi preparado em solução de concentração igual a 0,7 % em balão volumétrico de 1 L. Além dessas, preparou-se soluções com concentrações 1 % e 5 % p/v de NaOH e 1 % p/v de HCl. As soluções dos reguladores de pH e do depressor foram armazenadas em balão volumétrico de 1 L em local apropriado.

4.4 ENSAIOS DE MICROFLOTAÇÃO

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de *Hallimond* modificado, Figura 22, para verificar a flotabilidade das partículas de calcopirita após a adsorção do coletor e determinar alguns parâmetros dos ensaios de flotação em bancada (melhores condições de pH, coletores e tempo de condicionamento com o coletor). Foi utilizado o extensor de vidro longo (20 cm), conectado entre a base e a parte superior do tubo, a fim minimizar o efeito de arraste hidrodinâmico dos grãos do mineral (RODRIGUES *et al.*, 2011). O volume final do tubo foi de 450 mL. Utilizou-se 1,0 g do mineral (calcopirita) em cada teste, os quais foram realizados em duplicata para controle do erro experimental, admitiu-se um desvio máximo de 5 % entre os resultados. O gás empregado nos ensaios foi o nitrogênio. Utilizou-se água destilada em todo o processo.

Figura 22 - Tubo de *Hallimond* utilizado nos ensaios de microflotação



Fonte: Própria autora

4.4.1 Preparação da amostra para microflotação

A amostra de calcopirita pura de uma mineradora de cobre localizada no Pará, foi cominuída, primeiramente com o auxílio de uma marreta e, em seguida, em um gral de porcelana, até adequá-la a faixa granulométrica entre 105 e 37 μm .

4.4.2 Parâmetros investigados na microflotação

- a) Primeiramente a calcopirita foi condicionada em concentrações distintas dos coletores, individualmente, para encontrar a concentração ótima de cada um deles. Os reagentes testados foram: o ditiofosfinato de sódio (20, 25, 30 e 40 mg/L); o coletor a base de ditiofostato de sódio (30 mg/L com correções da faixa concentração); e o amil xantato de potássio (20, 25, 30, 50 mg/L). Nesta etapa foram utilizados 120 segundos de condicionamento com coletor, em pH 10;
- b) logo em seguida, realizaram-se testes para determinar o tempo ideal de condicionamento com os coletores, em pH 10. Foram utilizados os coletores Aerophine 3418A e PAX com concentrações 30 mg/L e 25 mg/L, respectivamente. Os períodos analisados foram, em segundos, 60, 90 e 120;
- c) posteriormente, foram avaliados a influência dos valores de pH na recuperação do mineral. Foram utilizados os coletores Aerophine 3418A e PAX com concentrações 30 mg/L e 25 mg/L, respectivamente. Os testes foram executados em diferentes valores de pH (9 e 11). O tempo de condicionamento com coletor empregado nesta etapa foi de 120 segundos;
- d) finalmente, foram realizados testes, em pH 10, avaliando a influência da mistura de coletores na flotação do mineral. Testou-se a adição de uma mistura dos coletores Aerophine 3418A e PAX com concentração de 30 mg/L, em diferentes proporções desses reagentes, listadas na Tabela 7. O tempo de condicionamento empregado nesta etapa foi de 120 segundos.

Em todos os ensaios realizados foram mantidos constante a concentração de espumante igual a 10 mg/L. O tempo de condicionamento deste reagente foi fixado em 60 segundos e o tempo de coleta igual a 120 segundos.

Tabela 7 - Etapas dos testes de microflotação e parâmetros investigados

Etapa	Parâmetros investigados	Variáveis		
a	Avaliação das concentrações dos coletores	Aerophine 3418A (50 - 60 % p/p)	20, 25, 30 e 40 mg/L (correção da concentração para 50 %)	
		Hostafлот 7622 (30 - 50 % p/p)	30 (com correções da concentração para 30, 40 e 50 %) mg/L	
		PAX	20, 25, 30 e 50 mg/L	
b	Avaliação do tempo de condicionamento do coletor	Tempo de condicionamento	30, 60 e 120 segundos	
c	Avaliação da influência do pH	pH do sistema	9, 10 e 11	
d	Avaliação da recuperação da calcopirita com a mistura de coletores	Mistura	Proporção	Concentração
		Aerophine 3418A e PAX	(1:1)	30 mg/L
			(2:1)	
			(1:2)	

4.4.3 Metodologia da microflotação

O procedimento para realização do ensaio de microflotação foi conforme a descrição abaixo:

- para a realização de cada ensaio, pesou-se 1 g do mineral puro, após cominuição, em balança de precisão;
- inseriu-se o mineral puro, pesado anteriormente, no tubo de *Hallimond* modificado;
- em seguida, acrescentou-se o volume da solução de coletor correspondente a concentração no determinado teste e completou-se o sistema com água até o marca no tubo com volume igual 40 mL;
- ligou-se o agitador magnético e condicionou-se a mistura no tempo de acordo com o definido para o ensaio;
- após o condicionamento do coletor, adicionou-se 4 mL de solução do INT-102 a 1 g/L. A concentração final no tubo foi 10 mg/L. Condicionou-se o sistema por 1 minuto.
- após o condicionamento da mistura com o espumante, completou-se o volume do tubo com água destilada, no pH do respectivo ensaio, até a marca correspondente a 400 mL.
- ligou-se, então, o rotâmetro com gás nitrogênio (N₂) e manteve-se a vazão do gás em 60 mL/min durante 2 minutos, gerando bolhas e iniciando assim o processo de microflotação.
- finalizado o tempo de flotação, desligou-se a vazão do gás e o agitador magnético.

- i) as frações flotada e afundada foram devidamente recolhidas em um béquer, filtradas e posteriormente secadas em estufa a temperatura de 100°C.
- j) após a secagem das massas afundadas e flotadas, foi realizada a pesagem de cada fração em balança analítica. A partir dos valores obtidos, a massa de alimentação foi recalculada e consecutivamente determinou-se a flotabilidade de cada ensaio pela Equação 37:

$$\text{Flotabilidade (\%)} = \frac{\text{massa do flotado}}{(\text{massa do flotado} + \text{massa do afundado})} \times 100 \quad (37)$$

Os pHs das soluções dos reagentes foram ajustados de adequado ao ensaio.

4.5 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

Para a obtenção da polpa destinada aos ensaios de flotação, utilizou-se uma sequência de procedimentos, incluindo britagem em britador de rolos (abertura de saída ajustada em 5,5 mm), homogeneização, quarteamento e moagem a úmido em moinho de bolas de aço.

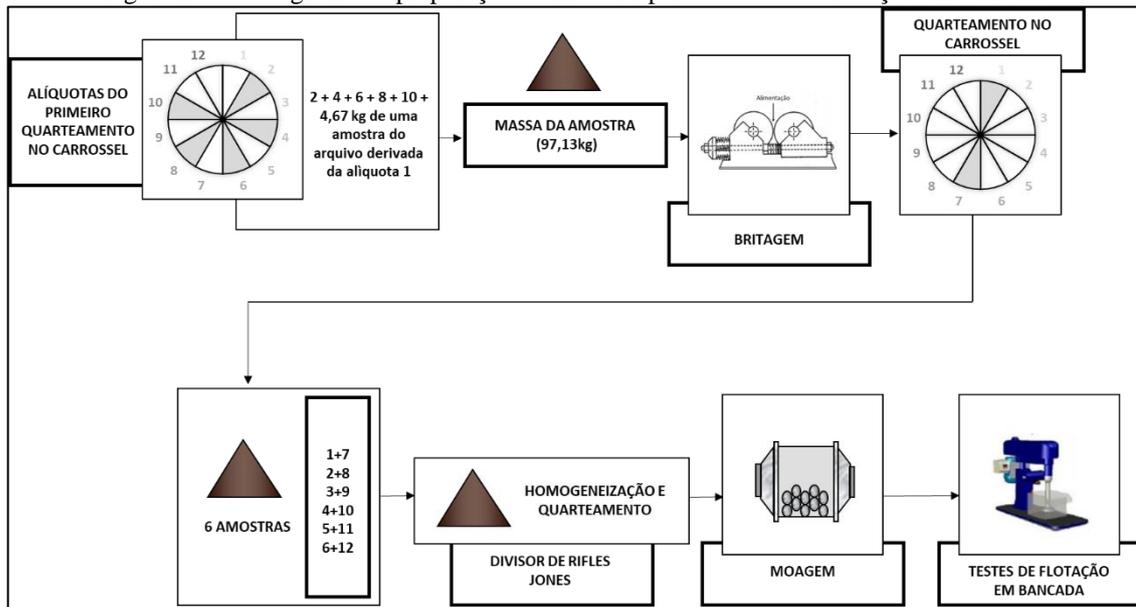
4.5.1 Preparação do minério para flotação

Foram selecionadas as alíquotas para a realização de um novo quarteamento equipamento via divisor carrossel. Então, foram unidas as massas das frações pares (2, 4, 6, 8 e 10), provenientes da primeira divisão, e mais uma amostra arquivo de 4,670 kg, totalizando uma massa de aproximadamente 97,13 kg. A amostra foi, então, fragmentada em britador de rolos com abertura de saída igual a 5,0 mm por duas vezes consecutivas. Em seguida, o material foi homogeneizado e dividido em quarteador tipo carrossel.

Após esta etapa de fracionamento, duas alíquotas diametralmente opostas foram unidas formando seis amostras (1 e 7; 2 e 8; 3 e 9; 4 e 10; 5 e 11; 6 e 12). Cada uma delas foram homogeneizadas e quarteadas em divisor de rifles tipo Jones, individualmente. Os consecutivos quarteamentos geraram massas de aproximadamente 1 kg que foram condicionadas em sacos devidamente fechados, para prevenir a oxidação do minério, e identificadas e posteriormente utilizadas nos ensaios de moagem e flotação. Uma das alíquotas foi quarteada até a obtenção de uma fração adequada para realizar o peneiramento a fim de determinar a distribuição granulométrica do produto da britagem.

O fluxograma da Figura 23 representa a preparação do material para os ensaios de flotação em bancada.

Figura 23 - Fluxograma da preparação do material para os testes de flotação em bancada



Fonte: Própria autora

4.5.2 Ensaios de moagem

A cominuição foi executada com objetivo de adequar o minério para a flotação. A redução granulométrica por moagem visou obter P_{80} de aproximadamente 105 μm (150# na escala Tyler). Em estudos anteriores realizados pela empresa Caraiba avaliou-se que o grau de liberação das partículas dos minerais minério de cobre corresponde a essa faixa granulométrica.

a) Moinho de bolas

Neste estudo, foram realizados testes no moinho de bolas com finalidade de determinar o tempo ótimo de moagem para a adequação granulométrica do minério. Utilizou-se alíquotas previamente britadas para efetuar a moagem a úmido em moinho de bolas.

A Tabela 8, descreve os parâmetros fixos utilizados nos três primeiros ensaios. A variável de operação foi o tempo de moagem (30, 40 e 50 minutos), ensaios 1, 2 e 3 respectivamente.

Tabela 8 – Parâmetros fixos dos ensaios no moinho de bolas

Descrição	Valor dos parâmetros fixos
Diâmetro interno do moinho (cm)	20,4
Comprimento do moinho (cm)	20
Porcentagem de enchimento (%)	35
Massa de bolas (kg)	9,15
	2,9 a 3,1 (20 % em massa)
Composição das bolas (cm)	2,3 a 2,4 (40 % em massa)
	1,7 a 1,8 (40 % em massa)
Porcentagem de sólidos (%)	50 %
Massa de sólidos (g)	990
Volume de água (cm ³)	990
Volume de polpa (cm ³)	1300
Massa específica da polpa (g/cm ³)	1,52
Velocidade de rotação	72 rpm

Após os ensaios de moagem, a polpa foi separada, secada e, em seguida, quarteada para realização da análise granulométrica.

Após as análises granulométricas dos testes abordados acima, fez-se um novo ensaio (Ensaio 4) de moagem. O tempo de ciclo foi igual a 40 minutos e os demais parâmetros foram idênticos aos realizados anteriormente. Exceto a composição das bolas que foi alterada conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição das bolas do ensaio de moagem

	2,9 a 3,1 (50 % em massa)
Composição das bolas	2,3 a 2,4 (50 % em massa)

b) Moinho de barras

Foram realizados ensaios no moinho de barras para avaliar o desempenho da redução granulométrica neste equipamento. Os parâmetros da moagem a úmido em moinho de barras dos ensaios estão sumarizados na Tabela 10. A variável de operação foi o tempo de moagem (10, 15 e 21 minutos), ensaios 7, 8 e 9 respectivamente.

Tabela 10 – Parâmetros fixos dos ensaios no moinho de barras

Descrição	Valor dos parâmetros fixos
Diâmetro interno do moinho (cm)	20
Comprimento do moinho (cm)	40
Porcentagem de enchimento (%)	25
Massa de barras (kg)	17,9
Porcentagem de sólidos (%)	70 %
Massa de sólidos (g)	1000
Volume de água (cm ³)	400
Velocidade de rotação	66 rpm

O resumo dos ensaios de moagem estão listados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resumo dos ensaios de moagem com parâmetros de operação variáveis

Teste	Tipo de moinho	Ciclo de moagem (minutos)
		Composição do corpo moedor (%)
1	Bolas	2,9 a 3,1 (20 % em massa)
		2,3 a 2,4 (40 % em massa)
		1,7 a 1,8 (40 % em massa)
2	Bolas	2,9 a 3,1 (20 % em massa)
		2,3 a 2,4 (40 % em massa)
		1,7 a 1,8 (40 % em massa)
3	Bolas	2,9 a 3,1 (20 % em massa)
		2,3 a 2,4 (40 % em massa)
		1,7 a 1,8 (40 % em massa)
4	Bolas	2,9 a 3,1 (50 % em massa)
		2,3 a 2,4 (50 % em massa)
		% sólido
5	Barras	70
6	Barras	70
7	Barras	70
8	Barras	75

Realizou-se, também, o Ensaio 8 com o tempo de ciclo de 15 minutos e porcentagem de sólidos igual 75 % (volume de água utilizado foi de 330 mL).

O produto da moagem foi secado, quarteado e submetido a análise granulométrica. A distribuição de tamanho das partículas com granulometria menor que 37 μm foi determinada utilizando-se o granulômetro a laser, CILAS 1064 do Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP.

4.5.3 Etapas do processo de flotação em bancada

Todos os ensaios de flotação em bancada deste trabalho foram realizados utilizando o equipamento Célula de flotação (fabricante CDC Equipamentos Industriais/modelo GFB – 1.000 EEPNBA) do Laboratório de Flotação do DEMIN/UFOP. O volume final da polpa na cuba de acrílico empregada nos testes foi de aproximadamente 3.000 mL. A velocidade do dispositivo impelidor da célula de flotação foi de 1200 rpm em todos os testes. A raspagem da espuma foi automática.

Através das análises granulométricas dos ensaios de cominuição, optou-se pela moagem a úmido da amostra de aproximadamente 1 kg, no moinho de bolas, de acordo com os parâmetros definidos pelo teste 4 (Tabela 11). Todos os testes foram realizados em duplicata para controle do erro experimental (5 %). As dosagens dos reagentes empregados nos ensaios de flotação estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Dosagens dos reagentes utilizados nos ensaios de flotação

Função	Reagente	Dosagem
Coletor	Aerophine 3418A	30 e 40 g/t
	PAX	25 e 30 g/t
Espumante	Álcool especial	20,0 g/t
Depressor	CMC	100,0 g/t

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados, conforme os seguintes procedimentos:

- a) Primeiramente realizou-se a moagem por 40 minutos com os mesmos parâmetros adotados no teste 4 dos ensaios de moagem. O volume de água adicionado estava no pH alcalino adequado do teste de modo a prevenir a oxidação do material sulfetado durante a moagem;
- b) após a moagem, a polpa foi reservada e transferida, imediatamente, para a cuba da célula de flotação. O sistema foi mantido sob agitação com velocidade de rotação constante de 1200 rpm;

- c) completou-se o volume da polpa perfazendo a porcentagem de sólido de 27 a 30 %;
- d) manteve-se o sistema em atrição por 5 minutos;
- e) o pH foi modulado de acordo com o definido para o ensaio e foi corrigido sempre que necessário;
- f) nos testes que foram utilizados depressor, ele foi adicionado na dosagem adequado ao ensaio. O sistema foi, então, condicionado por 5 minutos;
- g) adicionou-se o coletor e condicionou-se o sistema por 2 minutos. Nos ensaios que o coletor foi adicionado à polpa antes da cominuição não fez-se esta etapa.
- h) por último, adicionou-se o espumante na dosagem aadequada ao ensaio e condicionou-se o sistema por mais 1 minuto;
- i) posicionou-se os recipientes para coleta do flotado e, em seguida, abriu-se a válvula de aeração;
- j) o tempo de flotação foi de 5 minutos;
- k) os produtos da flotação foram filtrados e, posteriormente, secados em estufa a 100°C. Logo após a secagem, as massas do concentrado (flotado) e rejeito (deprimido) foram devidamente pesadas, homogeneizadas, quarteadas, identificadas e alíquotas representativas foram encaminhadas para a análise química;
- l) cada variável testada foi analisada em função do teor de cobre total e recuperação metalúrgica obtidas nos concentrados e rejeitos.

O resumo das variáveis adotadas nos testes de flotação estão apresentadas nas Tabelas 13.

Tabela 13 - Variáveis dos testes de flotação

Variáveis		Níveis investigados	
a	concentrações dos coletores	Aerophine 3418A	30 g/t
			40 g/t
		PAX	25 g/t 30 g/t
b	proporção da mistura de coletores a 30 g/t	Aerophine 3418A e PAX	Proporção (1:1) Proporção (2:1) Proporção (1:2)
c	pH de condicionamento	melhores valores de pH obtidos a partir dos testes de microflotação	9 10
d	depressor	CMC	com adição de CMC sem adição de CMC

A Tabela 14 representa os ensaios realizados na primeira bateria de testes.

Tabela 14 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios de flotação

TESTE	TIPO DE COLETOR	Dosagem do coletor (g/t)	pH
1	Aerophine 3418A	30	9
2	Aerophine 3418A	30	9
3	Aerophine 3418A	30	10
4	Aerophine 3418A	30	10
5	Aerophine 3418A	40	10
6	Aerophine 3418A	40	10
7	Aerophine 3418A	40	9
8	Aerophine 3418A	40	9
9	PAX	25	9
10	PAX	25	9
11	PAX	30	9
12	PAX	30	9
13	PAX	25	10
14	PAX	25	10
15	PAX	30	10
16	PAX	30	10
17	Aerophine 3418A : PAX (2:1)	30	10
18	Aerophine 3418A : PAX (2:1)	30	10
19	Aerophine 3418A : PAX (2:1)	30	9
20	Aerophine 3418A : PAX (2:1)	30	9
21	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	9
22	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	9
23	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	10
24	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	10
25	Aerophine 3418A : PAX (1:1)	30	9
26	Aerophine 3418A : PAX (1:1)	30	9
27	Aerophine 3418A : PAX (1:1)	30	10
28	Aerophine 3418A : PAX (1:1)	30	10

A Tabela 15 representa os ensaios realizados na segunda batelada de testes utilizando a CMC com o objetivo de deprimir o mineral talco, naturalmente hidrofóbico, presente na amostra. A concentração deste reagente foi fixada em 100 g/t.

Tabela 15 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios de flotação utilizando depressor

TESTE	TIPO DE COLETOR	Dosagem do coletor (g/t)	pH
29	Aerophine 3418A	40	9
30	Aerophine 3418A	40	9
31	Aerophine 3418A	30	9
32	Aerophine 3418A	30	9
33	Aerophine 3418A	30	10
34	Aerophine 3418A	30	10
35	Aerophine 3418A	40	10
36	Aerophine 3418A	40	10
37	PAX	25	10
38	PAX	25	10
39	PAX	25	9
40	PAX	25	9
41	PAX	30	9
42	PAX	30	9
43	PAX	30	10
44	PAX	30	10
45	Aerophine 3418A : PAX (2:1)	30	10
46	Aerophine 3418A : PAX (2:1)	30	10
47	Aerophine 3418A: PAX (2:1)	30	9
48	Aerophine 3418A : PAX (2:1)	30	9
49	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	9
50	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	9
51	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	10
52	PAX : Aerophine 3418A (2:1)	30	10
53	Aerophine 3418A : PAX (1:1)	30	9
54	Aerophine 3418A : PAX (1:1)	30	9
55	Aerophine 3418A: PAX (1:1)	30	10
56	Aerophine 3418A : PAX (1:1)	30	10

A Tabela 16 representa os ensaios realizados com maiores concentrações CMC a título exploratório.

Tabela 16 - Valores de dosagem do depressor e do coletor nos ensaios de flotação em pH 9

TESTE	TIPO DE COLETOR	Dosagem do coletor (g/t)	Dosagem do depressor (g/t)	pH
57	Aerophine 3418A	30	400	9
58	Aerophine 3418A	30	700	9

A Tabela 17 representa os ensaios realizados adicionando o coletor na polpa do sistema da moagem.

Tabela 17 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios de flotação utilizando o coletor no momento da moagem

TESTE	TIPO DE COLETOR	Dosagem do coletor (g/t)	pH
59	Aerophine 3418A	40	10
60	Aerophine 3418A	40	10
61	PAX	30	10
62	PAX	30	10

A Tabela 18 apresenta os ensaios de flotação realizados com o produto da moagem do moinho de barras. Os ensaios foram realizados com os mesmos parâmetros do Teste 6.

Tabela 18 - Valores de pH e dosagem dos coletores nos ensaios realizados com o produto do moinho de barras

TESTE	TIPO DE COLETOR	Dosagem do coletor (g/t)	pH
63	PAX	30	10
64	Aerophine 3418A	30	10
65	PAX : Aerophine 3418A	30	10

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

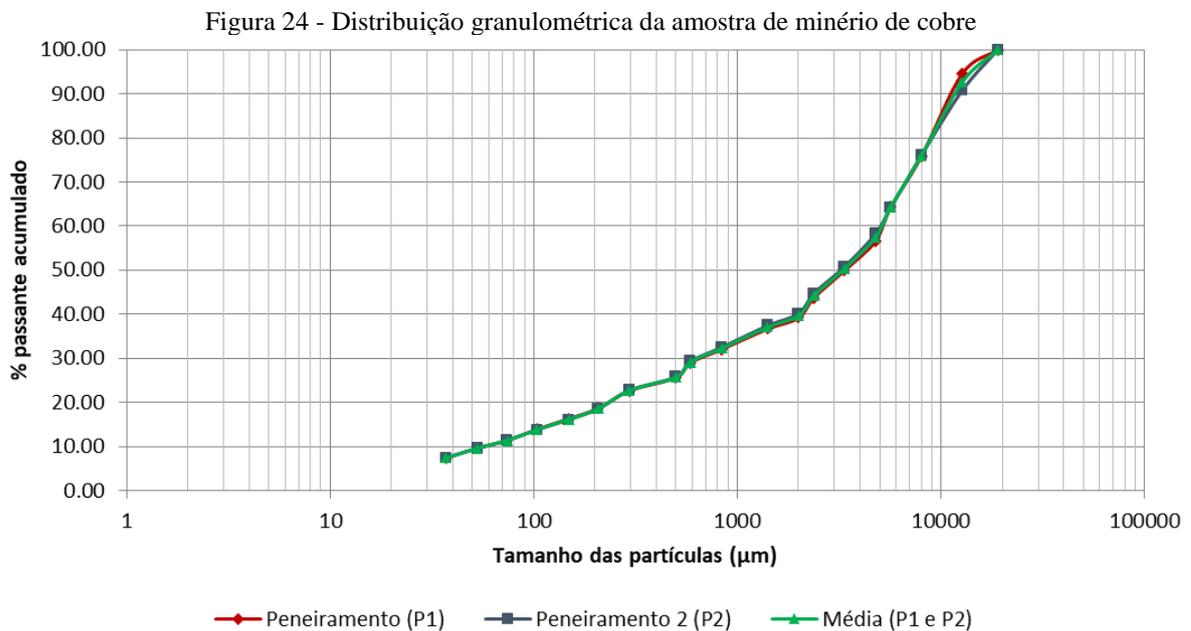
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesse trabalho.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO:

Os resultados obtidos referentes a caracterização física, química e mineralógica das amostras utilizadas nessa pesquisa estão descritos nesse item.

5.1.1 Análise granulométrica

A Figura 24 apresenta as distribuições granulométricas das frações da amostra global, tal qual recebida, feitas por meio da técnica de peneiramento combinado, em duplicata. Por interpolação, observou-se que 80 % das partículas que compõe a amostra foram menores que 9157,44 μm (P_{80}) e, aproximadamente, 50 % da amostra foi menor que 3304,87 μm (P_{50}). Além disso, verificou-se que o *top size* amostra foi 19000 μm . Esses resultados são referentes a média simples tomada a partir das duas curvas obtidas.



A mínima diferença entre as curvas de distribuição granulométrica remete que a homogeneização e quarteamento do material foi adequada, obtendo uma distribuição uniforme dos constituintes. Observa-se que a maior discrepância entre os resultados ocorreu na faixa

granulométrica grossa ($> 8000 \mu\text{m}$), a qual é mais difícil de ser amostrada e, por isso, tem maior probabilidade de ocorrer do erro da segregação (OLIVEIRA e AQUINO, 2007).

5.1.2 Determinação da massa específica real e relativa

Os resultados da massa específica real determinada por picnometria a gás estão apresentados na Tabela 19. Determinou-se a densidade como sendo a média de três medições, em cada amostra da duplicata. Obteve-se um valor de densidade real média da amostra global de $3,18 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

Tabela 19 - Resultados da massa específica real da amostra de minério

Duplicata	Valores de massa específica real (g/cm^3)	Média da massa específica real (g/cm^3)
Amostra 1	3,1776	3,19
	3,1897	
	3,1905	
Amostra 2	3,1692	3,18
	3,1811	
	3,1829	

A Tabela 20 apresenta os valores de massa específica aparente do minério determinadas pela técnica do picnômetro. A densidade aparente média obtida foi igual a $2,94 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 20 - Resultados da massa específica aparente da amostra de minério

Duplicata	Valores de massa específica aparente (g/cm^3)	Média da massa específica aparente (g/cm^3)
Amostra 1	2,96	2,94
Amostra 2	2,92	

A calcopirita, o principal mineral minério de cobre da amostra estudada, possui massa específica entre $4,1$ a $4,3 \text{ g/cm}^3$ (MHE/DPM/UNESP, 2020). Os principais minerais componentes da ganga do minério, determinados pela difração de raios X, foram a anortita, a enstatita e o quartzo cujas massas específicas estão nas faixas $2,74 - 2,76 \text{ g/cm}^3$, $3,2 - 3,9 \text{ g/cm}^3$ e $2,65 \text{ g/cm}^3$ (MHE/DPM/UNESP, 2020), respectivamente. Portanto, os minerais de ganga foram determinantes no valor da massa específica do minério encontrada. O índice de magnetita, com peso específico entre $5,17 - 5,20 \text{ g/cm}^3$ (MHE/DPM/UNESP, 2020), no minério foi relativamente baixo e sua contribuição no valor da massa específica não foi fundamental.

5.1.3 Determinação da umidade

O resultado da umidade do material analisado, base seca, obtido foi igual a 1,6 %. A umidade pode favorecer a formação de agregados de partículas finas aumentando o erro de segregação e acelerar o processo de oxidação superficial de minerais sulfetados. Daí a importância de ter o conhecimento dessa característica física do minério estudado. Pôde-se considerar que a umidade da amostra foi conservada devido seu acondicionamento em sacos plásticos fechados e armazenados em local apropriado.

5.1.4 Determinação do Índice de Trabalho - Work Index (WI)

O Índice de trabalho – *WI* é definido como a energia necessária para reduzir um material com tamanho infinito até um tamanho de 80 % menor que 105 μm .

A Tabela 21 apresenta os valores de *WI* encontrados para a amostra de minério de cobre em estudo. O valor médio obtido foi igual a 15,17 kWh/t classificando o minério como de difícil moabilidade (14 a 18 kWh/t). Foi possível observar que o valores de *WI* encontrados ficaram próximos aos identificados por Bulatovic (2007) para o minério da mina *El cobre* (Chile) que variou entre 14 - 16 kWh/t e o valor típico de *WI* de 14,44 kWh/t descrito por Beraldo (1987).

Tabela 21 - Resultados do Índice de trabalho da amostra de minério de cobre

	Amostra 1	Amostra 2
Am	212 μm	212 μm
Mob	1,999	2,052
P	174,11 μm	175,15
F	1909,35 μm	1909,35
WI (kWh/t)	15,30	15,03

Nota: Am: abertura da malha de classificação (malha teste) do ensaio; P: abertura da peneira através da qual passam 80 % da massa do produto; F: abertura da peneira através da qual passam 80 % da massa da alimentação; Mob: média dos três últimos valores do índice de moabilidade no estado de equilíbrio; *WI* – índice de trabalho para moagem.

5.1.5 Análise química da amostra global e por faixa de tamanhos

O resultado da análise química por espectroscopia de absorção atômica da amostra global, realizada em duplicata, apresentou a média simples de teor de cobre total igual a 1,78 %.

A Tabela 22 apresenta os teores de cobre total, obtidos por análise química, para as faixas granulométricas da amostra de minério em estudo.

Tabela 22 - Resultados da análise granulométrica da amostra de minério de cobre

Faixa granulométrica (μm)	Teor de Cobre total (%)
+ 150	1,88
-150 +37	2,77
-37	2,99

Analisando os dados apresentados na Tabela 23, foi possível constatar que a fração acima de 150 μm compreendeu 77,33 % do conteúdo metálico de cobre. O teor de cobre nesta fração foi igual a 1,88 %. A fração menor que 37 μm conteve 10,89 % da massa de cobre presente na amostra. O teor global de cobre, recalculado de acordo com resultados da análise granulométrica, foi de 2,04 %.

Tabela 23 – Distribuição do cobre da amostra de minério

Faixa granulométrica (μm)	Retido (%)	Distribuição de cobre (%)
+ 150	83,90	77,33
-150 +37	8,67	11,78
-37	7,43	10,89
Total recalculado	100,00	100,00

A Tabela 24 apresenta os teores de elementos metálicos, obtidos por ICP, da amostra global do minério em estudo. O teor de enxofre não foi corretamente quantificado devido a ausência da curva de calibração para este elemento, portanto não encontra-se nos resultados. A metodologia adotada no ensaio não foi adequada para analisar o teor de sílica. Observou-se que o teor de cobre (1,79 %) foi muito próximo ao encontrado pela análise química da amostra global realizada pela empresa (1,78 %).

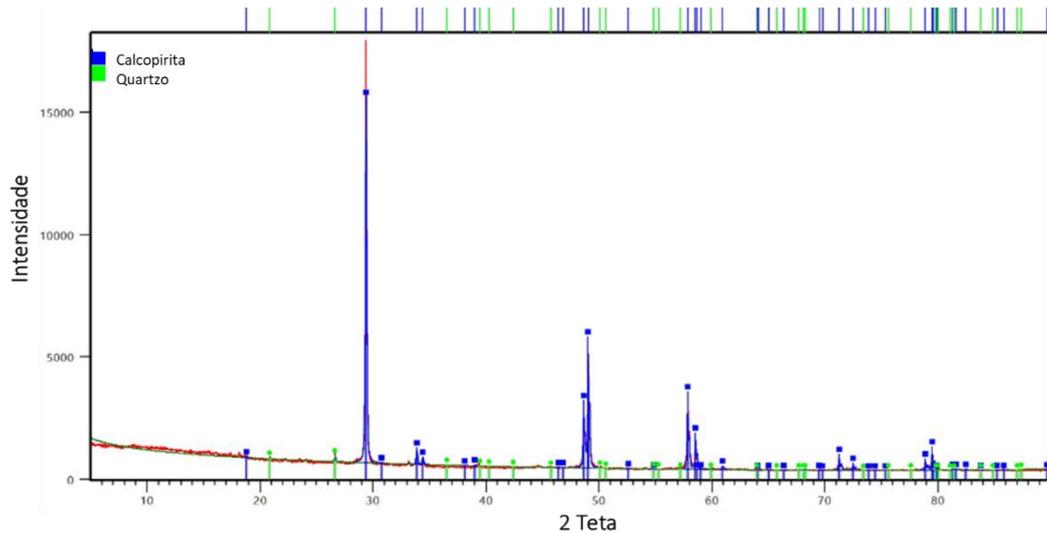
Tabela 24 – Teores dos elementos metálicos presentes na amostra de minério de cobre

Elemento	Teor (%)	Desvio
Cu	1,79	0,02
Fe	10,54	0,00
Al	6,03	0,30
Mg	19,55	1,41
K	2,01	0,02
Ca	43,20	0,89
Mn	0,14	0,00
Cr	0,15	0,00

5.1.6 Análise mineralógica por difração de raios X

A Figura 25 apresenta o difratograma de raios X da amostra de calcopirita, utilizada nos testes de microflotação deste trabalho. Este resultado permitiu confirmar que a amostra utilizada estava contaminada por quartzo, mas com aproximadamente 97,3 % de calcopirita.

Figura 25 – Difratograma de raios X da amostra de calcopirita



As Figuras 26 e 27 apresentam os difratogramas de raios X das frações magnética (FM) e não-magnética (FNM), respectivamente, derivadas da amostra minério de cobre. As Tabelas 25 e 26 listam as fases minerais identificadas nas frações analisadas por difração de raios X.

Figura 26 - Difratograma de raios X da fração magnética da amostra de minério de cobre

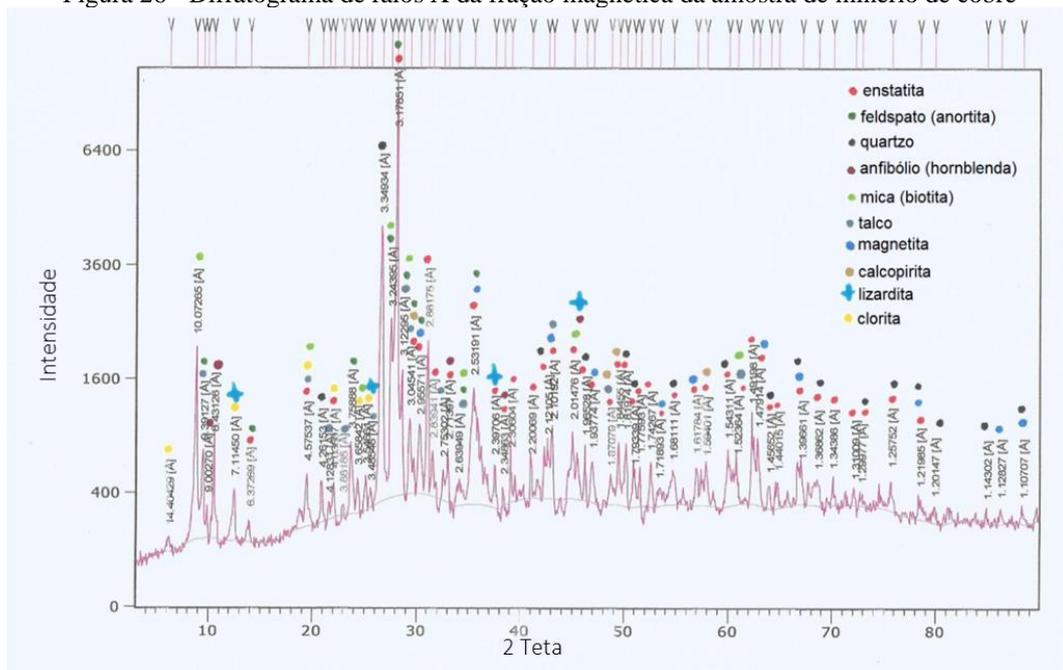


Tabela 25 - Fases cristalinas identificadas por difração de raios X na fração magnética do minério de cobre

Mineral	Proporção (%)
Feldspato (anortita)	33,9
Enstatita	33,1
Quartzo	11,6
Anfibólio (hornblenda)	8,5
Mica (biotita)	6,4
Talco	3,4
Magnetita	1,0
Calcopirita	1,0
Lizardita	0,6
Clorita	0,5

Figura 27 - Difratograma de raios X da fração não-magnética da amostra de minério de cobre

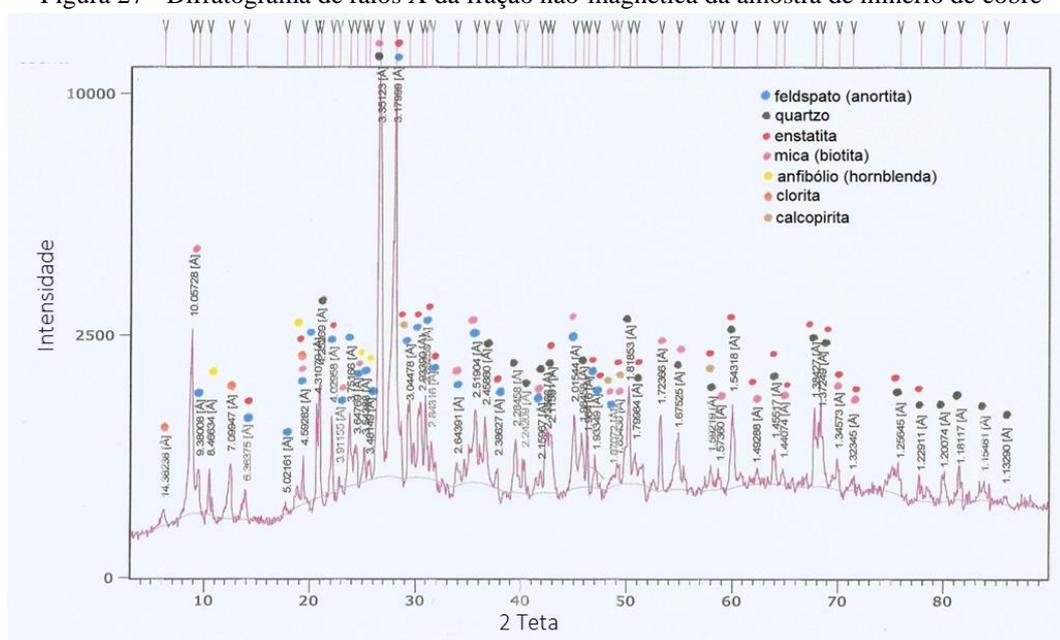


Tabela 26 - Fases cristalinas identificadas por difração de raios X na fração não-magnética do minério de cobre

Mineral	Proporção (%)
Feldspato (anortita)	43,7
Quartzo	29,5
Enstatita	16,5
Mica (biotita)	7,2
Anfibólio (hornblenda)	1,2
Clorita	1,1
Calcopirita	0,8

A Figura 28 apresenta o difratograma de raios X da amostra global de minério de cobre, que alimentou os testes de flotação realizados nesta pesquisa. Assim como nos difratogramas anteriores da amostra fracionada, os principais minerais presentes na amostra foram quartzo, anortita, biotita, calcopirita, enstatita, hornblenda e talco. Além desses, observou-se a presença

de cromita na amostra global de minério, o que corroborou para sanar a dúvida sobre este mineral devido a presença de cromo no EDS da análise por microsonda eletrônica.

Figura 28 - Difratoograma de raios X da fração global da amostra de minério de cobre

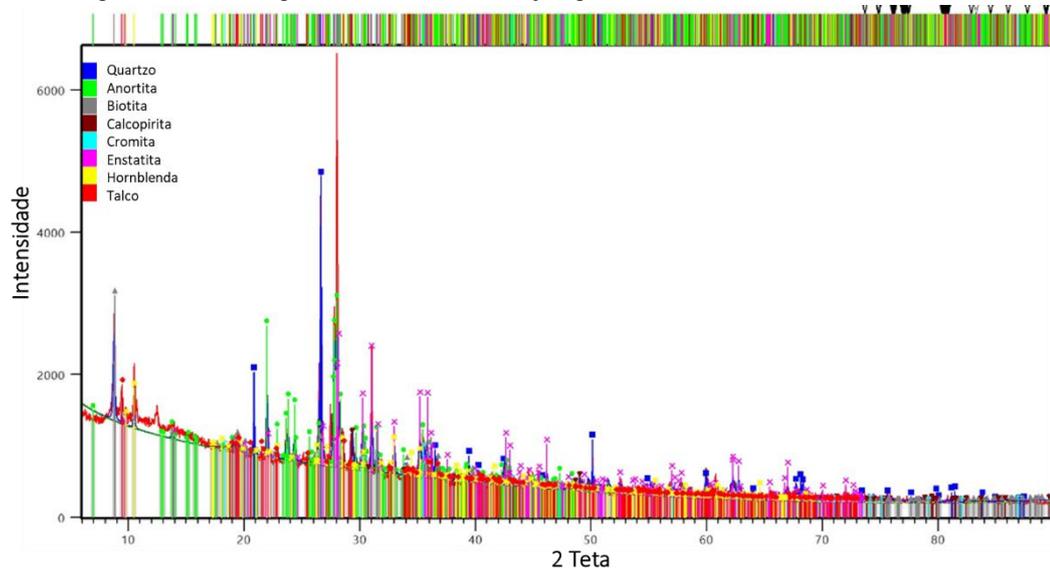


Tabela 27 - Fases cristalinas identificadas por difração de raios X na fração global do minério de cobre

Mineral	Proporção (%)
Feldspato (anortita)	36,1
Enstatita	32,0
Quartzo	13,0
Anfibólio (hornblenda)	7,6
Mica (biotita)	7,1
Talco	2,4
Calcopirita	1,3
Cromita	0,5

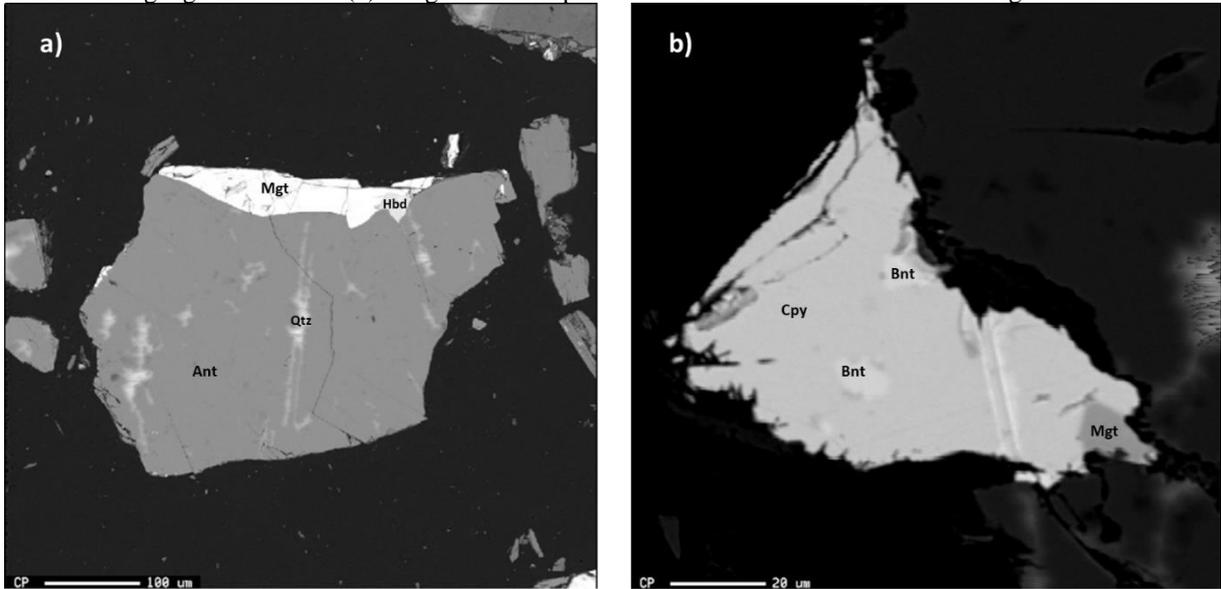
5.1.7 Análise de imagem por microsonda eletrônica

As Figuras 29, 30 e 31 representam as imagens da análise por microsonda eletrônica da amostra de minério de cobre global (AG). Observou-se nessa fração a incidência de partículas mistas da ganga silicática com os minerais de cobre, o intercrescimento e associações da calcopirita e magnetita como citado por Texeira *et. al* (2010). A identificação desses minerais foi possível através da análise dos espectros gerados por EDS.

A imagem da Figura 29a mostra uma partícula mista contendo minerais silicatados e magnetita. A Figura 29b representa uma partícula mista de minerais minério de cobre, calcopirita e bornita, associada a magnetita.

A análise por microsonda eletrônica possibilitou a identificação da bornita, mineral de ferro e cobre (Cu_5FeS_4). Na Figura 29b esse mineral aparece incrustado à partícula de calcopirita (CuFeS_2) em tom de cinza mais claro.

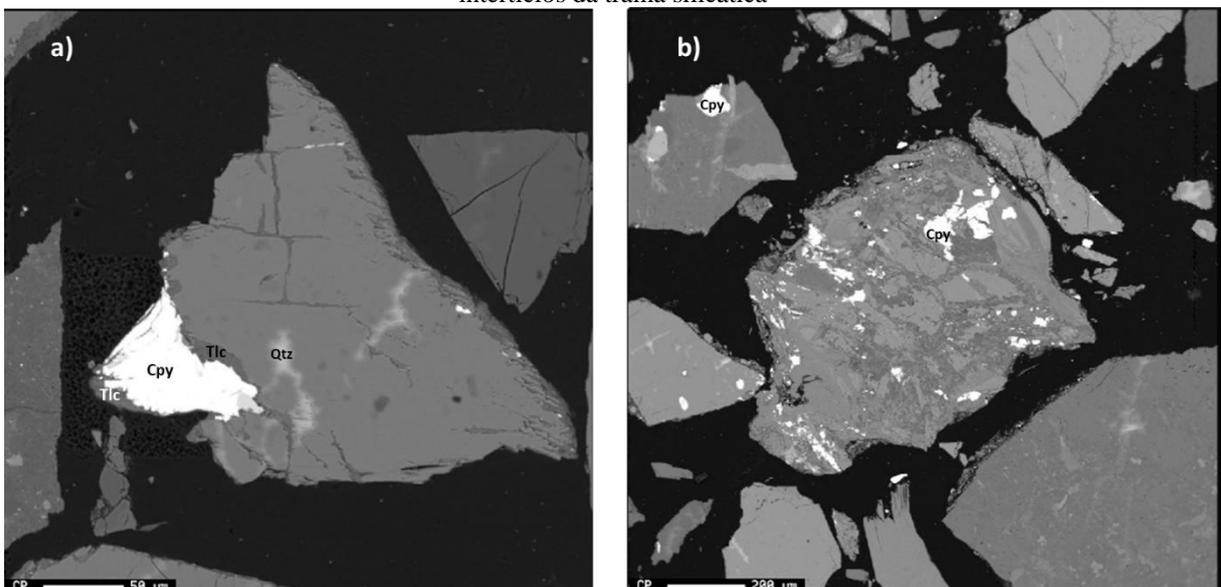
Figura 29 - Imagens da fração global da amostra do minério de cobre (a) Imagem de uma partícula mista da ganga do minério. (b) Imagem de uma partícula mista de minerais de cobre e magnetita



Nota: Ant: anortita; Hbd: hornblenda; Mgt: magnetita; Qtz: quartzo; Cpy: calcopirita; Bnt: bornita

Na Figura 30a observou-se a presença do mineral talco nos limites da partícula mista de calcopirita além de quartzo e silicato de ferro e magnésio. Na mesma figura, parte (b), verificou-se que a calcopirita aparece em trama silicática.

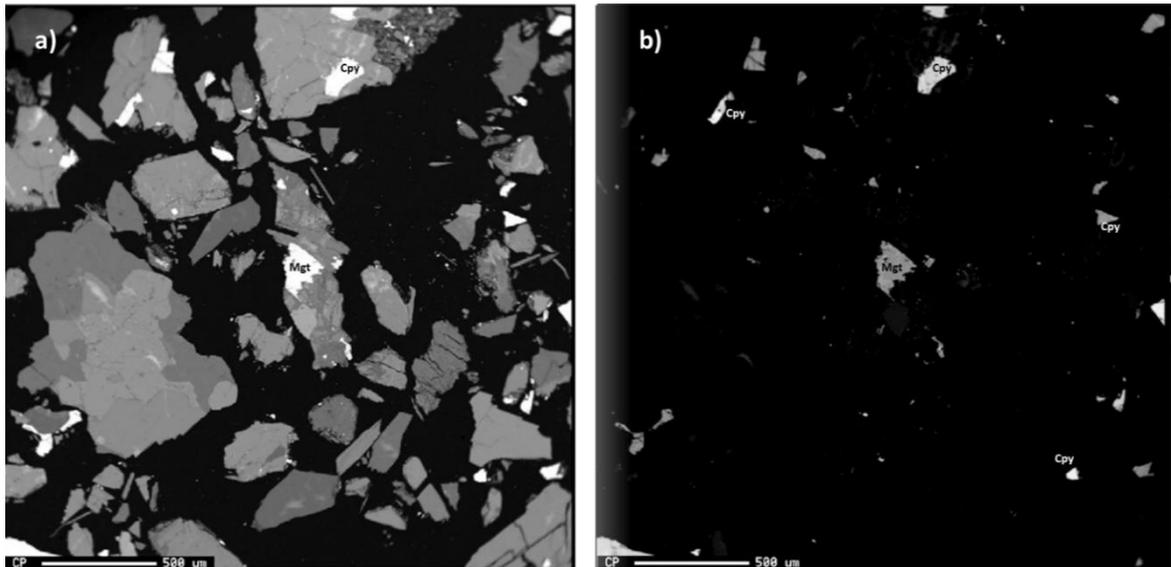
Figura 30 - Imagens da fração global da amostra do minério de cobre (a) Imagem de uma partícula mista de calcopirita associada ao talco e a silicato de Fe e Mg. (b) Imagem de uma partícula mista de calcopirita nos intertícios da trama silicática



Nota: Qtz: quartzo; Cpy: calcopirita; Tlc: talco.

Para facilitar a identificação dos minerais de cobre em relação a magnetita, óxido de ferro presente na amostra, foi necessário aumentar o contraste da imagem no aparelho, como mostra a Figura 31.

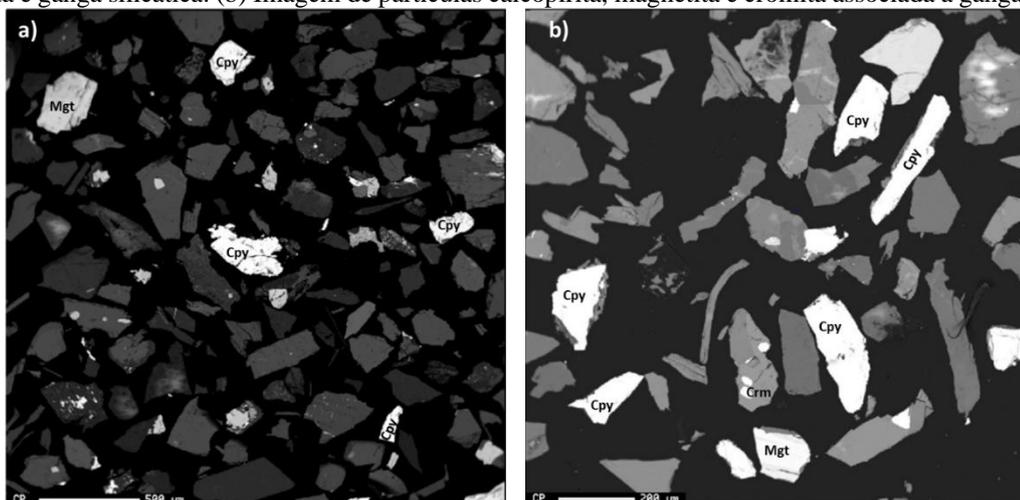
Figura 31 - Imagens da fração global da amostra do minério de cobre. (a) Imagem sem contraste. (b) Imagem com contraste.



Nota: Mgt: magnetita; Cpy: calcopirita.

A Figura 32 representa a análise por imagem da fração granulométrica intermediária da amostra (FI), faixa granulométrica compreendida entre 105 e 44 μm . Apesar de nessa faixa granulométrica observar grãos de calcopirita liberados, verificou-se que a presença de partículas mistas contendo esse mineral. Identificou-se por EDS associações de cromita no interior de partículas silicáticas.

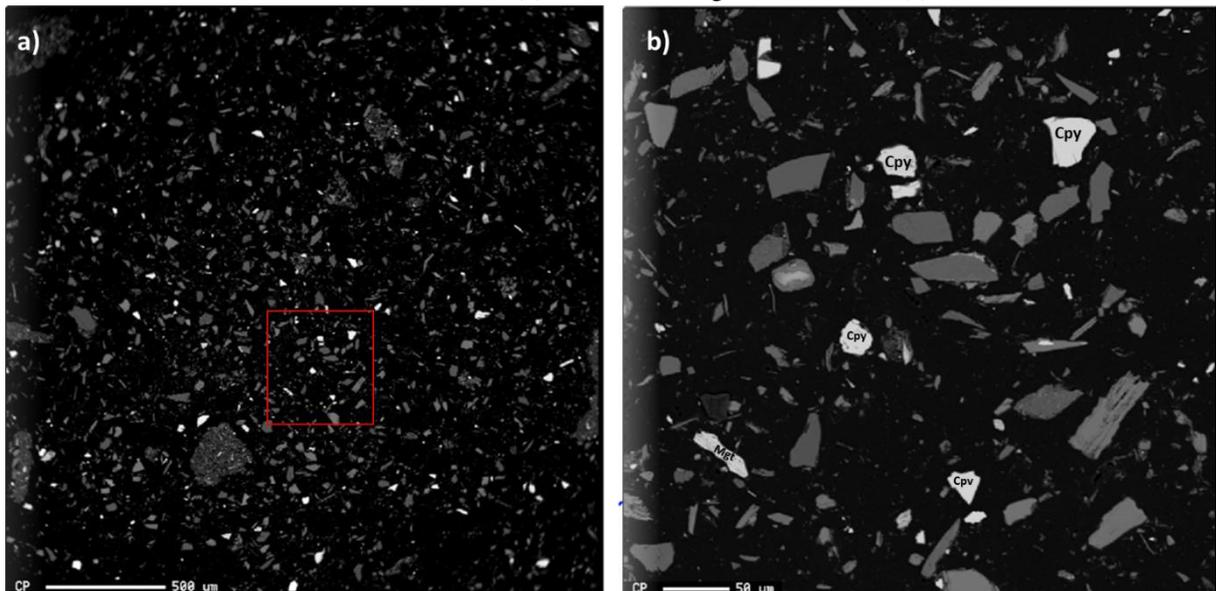
Figura 32 - Imagens da fração intermediária da amostra do minério de cobre (a) Imagem de partículas calcopirita, magnetita e ganga silicática. (b) Imagem de partículas calcopirita, magnetita e cromita associada a ganga silicática



Nota: Mgt: magnetita; Cpy: calcopirita, Crm: cromita.

A Figura 33 representa a análise por imagem da fração granulométrica fina da amostra (FF), granulometria menor que 44 μm . Utilizou-se o contraste na imagem da Figura 33a para identificar a região com minerais de cobre. A partir do aumento desta área, Figura 33b, observou-se que os minerais de cobre encontram-se totalmente liberados.

Figura 33 - Imagens da fração fina da amostra do minério de cobre. (a) Imagem de partículas minerais da amostra de minério de cobre; (b) Aumento da região indicada em (a)



Nota: Mgt: magnetita; Cpy: calcopirita.

Através dos resultados obtidos na análise de imagem por microsonda confirmou-se os resultados da difração de raios X: a calcopirita é o mineral de cobre majoritário da amostra de minério.

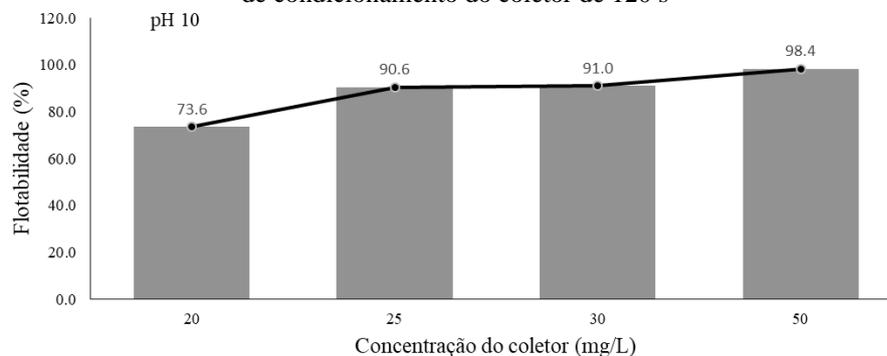
5.2 ENSAIOS DE MICROFLOTAÇÃO

Os resultados da flotabilidade da calcopirita apresentados a seguir referem-se a média simples dos valores obtidos para cada duplicata.

a) Etapa A

A Figura 34 apresenta os resultados de flotabilidade da calcopirita em relação as concentrações do coletor amil xantato de potássio (PAX). Observou-se que a maior recuperação de calcopirita foi utilizando a concentração de 50 mg/L, em pH 10, foi de 98,4 %; e a menor flotabilidade, nas mesmas condições, foi para a concentração de 20 mg/L do PAX.

Figura 34: Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função das concentrações de PAX, em pH 10 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s

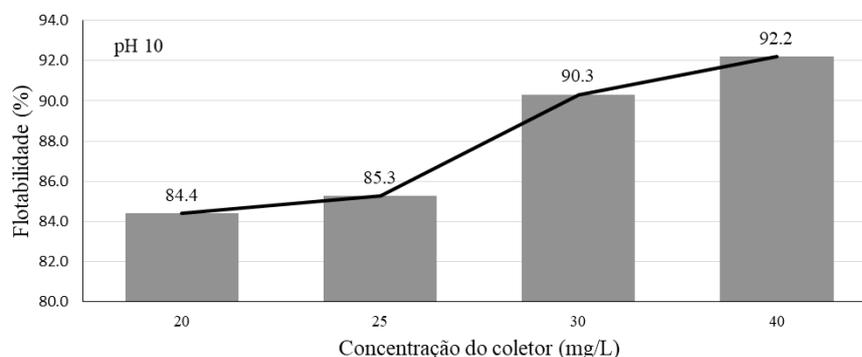


Observou-se o aumento da recuperação da calcopirita a medida que aumentou-se as concentrações de PAX. Segundo He *et al.* (2006) a recuperação de minerais sulfetados, na flotação, aumenta com a adsorção de xantato na superfície mineral. Portanto, pode-se inferir que houve maior adsorção do PAX na superfície da calcopirita.

Entretanto, o aumento da concentração do coletor pode não ser interessante em termos de custos com o reagente. Nesse caso, a empresa deve avaliar se o aumento da dosagem do reagente (g/t) é viável de acordo com o incremento obtido no concentrado da flotação. Portanto, os testes subsequentes foram realizados com a concentração de PAX igual a 25 mg/L pois obteve-se boa flotabilidade da calcopirita (90,6 %), para esta concentração, indicando uma seletividade do coletor pelo mineral de cobre.

A Figura 35 apresenta os resultados de recuperação da calcopirita em relação as concentrações do coletor diisobutilditiofosfinato de sódio (Aerophine 3428A – 50 % p/p), em pH 10.

Figura 35 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função das concentrações de Aerophine 3418A, em pH 10 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s

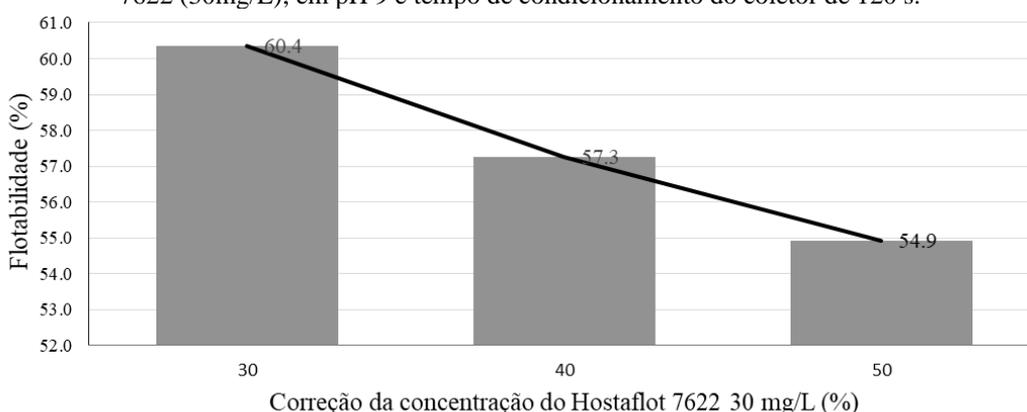


Observou-se o aumento da recuperação da calcopirita a medida que as concentrações de Aerophine 3418A foram elevadas. As concentrações de 30 e 40 mg/L desse coletor foram

correspondentes as melhores taxas de flotabilidade do mineral utilizado, 90,3 % e 92,2 %, respectivamente. Portanto, utilizou-se a concentração de 30 mg/L do reagente nos testes subsequentes.

A Figura 36 ilustra a curva da flotabilidade da calcopirita em relação as correções das concentrações para 30 mg/L do coletor a base de ditiofosfato (Hostafлот 7622), em pH 9. Segundo a Ficha de informação de segurança do produto químico (FISPQ) a concentração deste coletor era de 30 a 50 % p/p. Portanto, para definir qual correção seria adotada nos ensaios de microflotação, fez-se os testes preliminares para observar qual seria a melhor correção tendo em vista a alta variância da faixa de concentração. Observou-se que a melhor flotabilidade ocorreu no ensaio que considerou a concentração do coletor Hostafлот 7622 de 30 % p/p.

Figura 36 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função da correção das concentrações de Hostafлот 7622 (30mg/L), em pH 9 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s.



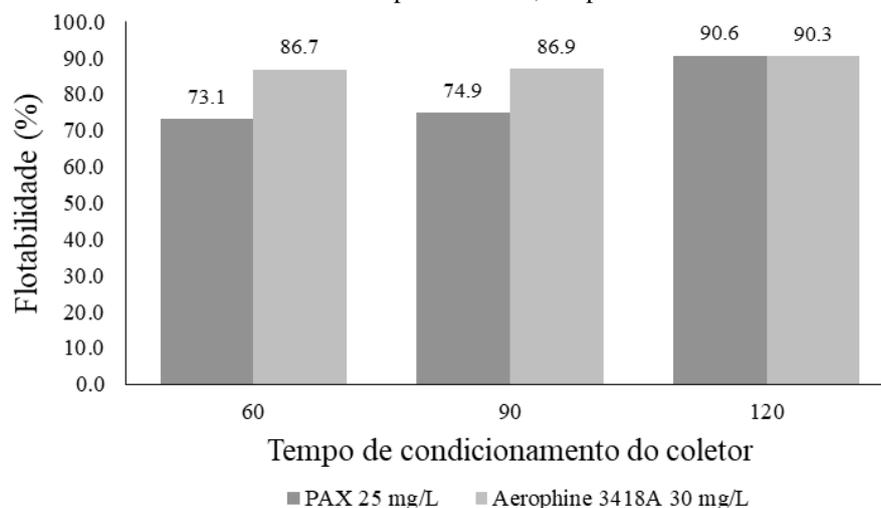
A flotabilidade da calcopirita foi significativamente menor nos ensaios utilizando o coletor Hostafлот 7622. Em razão dessa menor recuperação, esse coletor não foi empregado nas próximas etapas de microflotação e nos ensaios de flotação.

Já era previsto uma flotabilidade menor da calcopirita com o coletor Hostafлот 7622 em relação ao coletor Aerophine 3418A. Pois, segundo Güler *et al.* (2006) o efeito coletor do ditiofosfinato é consideravelmente mais forte em relação ao ditiofosfato, em pHs alcalinos, devido as espécies coletoras do primeiro reagente.

b) Etapa B

Nessa etapa, avaliou-se a influência do tempo de condicionamento dos coletores PAX e Aerophine 3418A na flotabilidade da calcopirita. O gráfico da Figura 37 apresenta os resultados obtidos. O melhor tempo de condicionamento foi de 120 segundos com recuperações de 90,6 % e 90,3 % para PAX e Aerophine 3418A, respectivamente.

Figura 37 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função do tempo de condicionamento dos coletores PAX e Aerophine 3418A, em pH 10

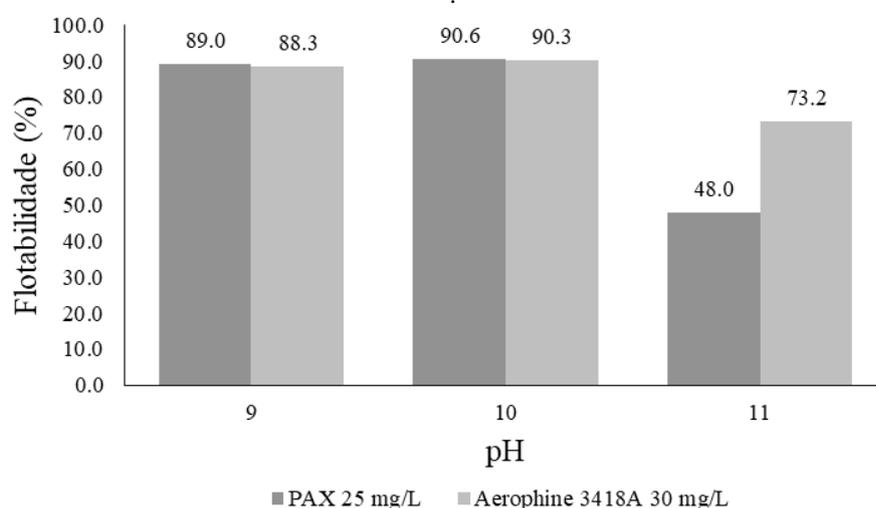


Devido a adsorção de natureza química, desses reagentes, é necessário realizar o condicionamento do coletor no sistema. Observou-se que aumentando o tempo de condicionamento de 60 para 120 segundos houve um aumento de 4,15 % na flotabilidade da calcopirita usando o Aerophine 3418A; e aumento de 23,94 % na recuperação do mineral empregando o PAX. Portanto, pôde-se inferir que a cinética da formação do composto superficial entre o PAX e a calcopirita é mais lenta quando comparada a do Aerophinhe 3418 com o mesmo mineral.

c) Etapa C

A Figura 38 apresenta os gráfico da flotabilidade da calcopirita em função do pH para os diferentes coletores.

Figura 38 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função do pH, para os coletores PAX e Aerophine 3418A. Tempo de condicionamento do coletor de 120 s



Observou-se que a melhor flotabilidade da calcopirita para os coletores PAX e Aerophine 3418A foi em pH 10, 90,6 e 90,3 %, respectivamente. Entretanto, ocorreu uma redução importante na recuperação da calcopirita em pH 11 para ambos coletores, 48,0 % para o xantato e 73,2 % para o ditiofosfinato.

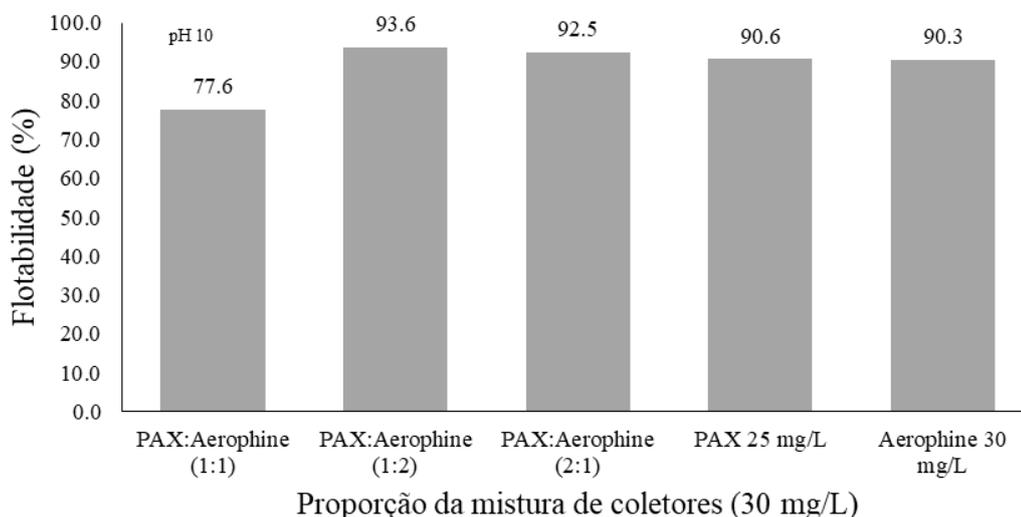
O dixantógeno, espécie coletora responsável pela flotação da calcopirita, não é em termodinamicamente instável em pH acima de 11 e, portanto, poderá ocorrer a depressão da calcopirita em pHs maiores que este (FUERSTENAU *et al.*, 2007). Isso pode explicar a redução na recuperação da calcopirita em pH 11.

Segundo Güler e Hiçylmaz (2004), em pH alcalinos, ocorrem a acumulo de espécies hidrofílicas na superfície mineral afetando adversamente o efeito hidrofóbico do composto de superfície $\text{Cu}(\text{DTPI})_2$. A estabilidade das espécies hidrofílicas aumenta em condições alcalinas e, então, reduz a hidrofobicidade da entidade partícula-coletor. Portanto, a flotabilidade da calcopirita é reduzida em pH 11 utilizando o coletor Aerophine 3418A.

d) Etapa D

A Figura 39 apresenta o gráfico da recuperação da calcopirita em função da proporção da mistura dos coletores PAX e Aerophine 3418A. A mistura de coletores foi empregada a fim de avaliar se há um melhor desempenho na flotação em relação a utilização desses coletores isoladamente. Os coletores foram adicionados simultaneamente ao sistema.

Figura 39 - Gráfico da flotabilidade da calcopirita (%) em função da proporção da mistura dos coletores, em pH 10 e tempo de condicionamento do coletor de 120 s

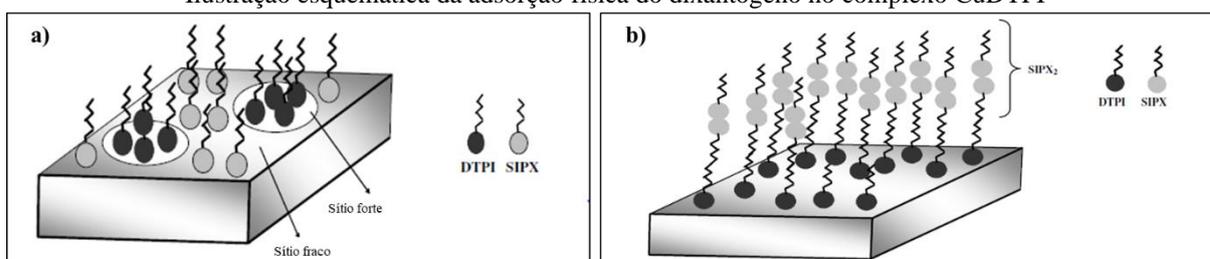


Observou-se um aumento na recuperação da calcopirita usando a mistura de coletores a PAX : Aerophine 3418A, 30 mg/L, nas proporções de 1 : 2 (93,6 %) e 2 : 1 (92,5 %) em relação aos ensaios realizados com esses mesmos reagentes separadamente. Entretanto, não obteve-se um bom resultado para mistura PAX 15 mg/L : Aerophine 3418A 15 mg/L.

Bagci *et al.* (2007) afirmaram que a adsorção dos coletores xantato e ditiofosfinato na superfície mineral foi influenciada pela proporção da mistura desses reagentes. Observou que o coletor em maior proporção tem maior taxa de adsorção na superfície do mineral. Entretanto, nas mesmas proporções o ditiofosfinato adsorve-se preferencialmente.

Os mesmos autores ainda descreveram que a superfície de sulfetos minerais consiste em diversos sítios com atividades de superfície diferentes. Assumiu-se que após o mecanismo de adsorção do coletor mais seletivo em sítios menos oxidados (sítio forte, Figura 40a), ocorre a adsorção residual do coletor secundário nos sítios de baixa atividade aumentando a cobertura da superfície (maior hidrofobicidade) e, conseqüentemente, eleva a flotabilidade. Em condições de potenciais mais baixos, ocorre a adsorção do DTPI preferencialmente. Logo após, o dixantógeno interage por ligações de *van der Waals* com as cadeias hidrocarbônicas do coletor previamente adsorvido (Figura 40b).

Figura 40 - a) Ilustração esquemática da adsorção de coletores na calcopirita com superfície heterogênea. b) Ilustração esquemática da adsorção física do dixantógeno no complexo CuDTPI



Fonte: adaptado de Bagci *et al.*, 2007.

Em flotação de sulfetos de cobre, utilizam-se como coletores primários ditiofosfinatos, tionocarbamatos ou ditiofosfatos e como coletor auxiliar o xantato, em menor quantidade. Lotter e Bradshaw (2010), afirmaram que as misturas de coletores na flotação podem aumentar a performance em termos de recuperação, teor ou seletividade e, conseqüentemente, reduzir custos operacionais.

A mistura dos coletores isopropílico xantato de potássio (SIPX) e Aerophine 3418A apresentou um melhor desempenho na velocidade de flotação em relação a ensaios realizados com SIPX puro nos mesmos parâmetros e pH (Bulatovic, 2007). Rao (2004) sugere que o efeito de sinergia

entre os coletores acelera a formação de espécies responsáveis pela hidrofobicidade da partícula e, por isso, aumentam a recuperação do mineral.

Woods (1994) investigou a mistura de coletores xantato e ditiofostato. Segundo o autor a mistura desses reagentes favorecem o equilíbrio entre as espécies coletoras que adsorvem na superfície do mineral. Ele ainda sugere espécies iônicas provenientes de um dos coletores adsorve quimicamente na superfície do mineral e, em seguida, pode ocorrer a fisissorção (adsorção eletrostática do coletor) de ditiolato proveniente do segundo coletor. O resultado seria a formação de multicamadas de produtos superficiais com maior força de adesão entre o reagente e o mineral.

Sendo assim, pode-se inferir que os resultados obtidos para as proporções 1 : 2 e 2 : 1 dos coletores, PAX : Aerophine 3418A 30 mg/L, estão em concordância com os estudos dos autores supracitados.

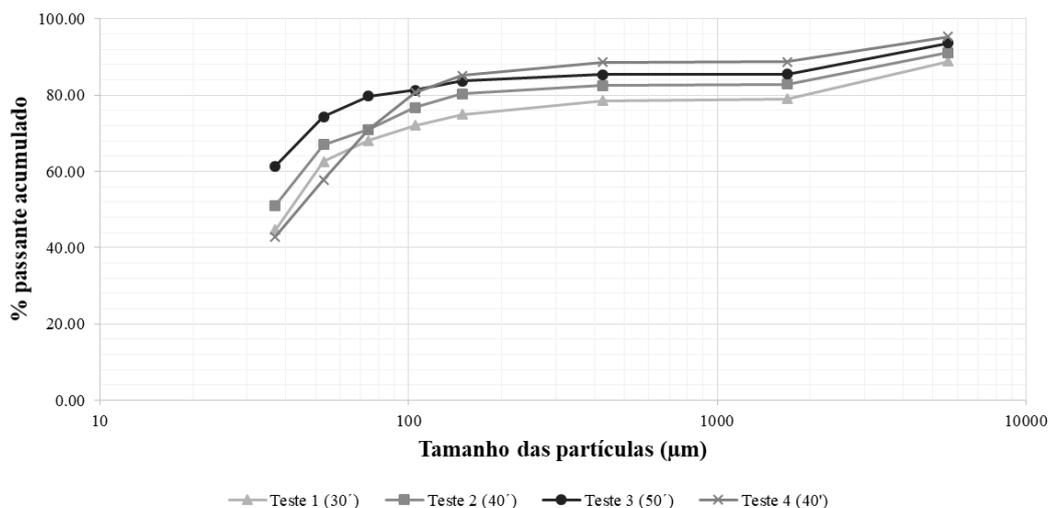
5.3 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO EM BANCADA

5.3.1 Ensaios de moagem

Foram realizados os ensaios preliminares de moagem com o objetivo de determinar o tempo ótimo de ciclo que obtivesse o produto na faixa granulométrica adequada à flotação. Com base nos estudos de liberação realizados pela empresa, 80 % do produto da moagem deveria ser passante em 105 μm . A alimentação da moagem foi minério de cobre britado cujo P_{80} foi de 1909,4 μm . Portanto, seguindo os dados fornecidos por Taggart (1954, apud Figueira *et al.*, 2010) utilizou-se 50 % de sólidos e fator de enchimento do moinho de 35 % nos ensaios empregando o moinho bolas; e porcentagens de sólidos de 70 e 75 % e o fator de enchimento de 25 % nos testes operados com o moinho de barras.

O gráfico da Figura 41 sumariza os resultados das análises granulométricas das frações de minério de cobre após os ensaios realizados em moinho de bolas, em função das tempo de moagem e composição do corpo moedor. Nos testes 1, 2 e 3 fixou-se a composição das bolas (Tabela 11) e variou-se tempo de operação da moagem (30, 40 e 50 minutos). Já para teste 4 repetiu-se o tempo de ciclo de 40 minutos e alterou a composição da carga moedora.

Figura 41 - Distribuições granulométricas da amostra de minério de cobre após os ensaios de moagem, em moinho de bolas



A Tabela 28 apresenta os resultados de P_{80} e fração passante em $37 \mu\text{m}$ (finos) obtidos pela análise granulométrica dos testes 1, 2, 3 e 4, em moinho de bolas. Obteve-se no Teste 3 a granulometria adequada para os ensaios de flotação, entretanto ocorreu um aumento de 20 % na geração de finos ($- 37 \mu\text{m}$) em relação ao teste 2. Portanto, a fim de obter o produto na faixa granulométrica adequada e menor % de finos, realizou-se teste 4 modificando a composição do corpo moedor.

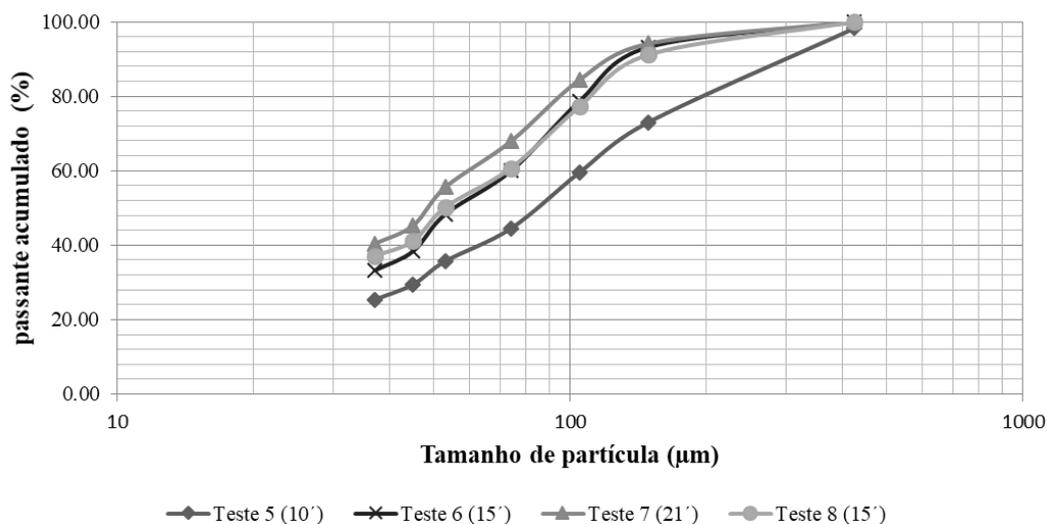
Chaves e Peres (2012) afirmaram que para um melhor resultado da moagem existe uma distribuição das bolas ideal. Para isso, seria necessário que as bolas maiores, por impacto, fragmentassem as partículas mais grosseiras e as bolas menores rolassem sobre as partículas mais finas reduzindo-as por abrasão e atrito. Alterando a composição das bolas de maiores diâmetro no moinho (teste 4) obteve-se o P_{80} igual a $102,96 \mu\text{m}$ e a geração de finos 16,11 % menor em relação ao teste 2, realizado com o mesmo tempo de ciclo. Sendo assim, pode-se dizer que o teste 4 foi o melhor para a obtenção do produto com a granulometria adequada para os ensaios de flotação em bancada.

Tabela 28 - Resultados obtidos nos ensaios de moagem em moinho de bolas

Teste	P_{80} (μm)	Fração passante em $37 \mu\text{m}$ (%)
Teste 1	2098,49	44,63
Teste 2	145,00	51,04
Teste 3	80,70	61,36
Teste 4	102,96	42,82

A Figura 42 sumariza os resultados das análises granulométricas frações de minério de cobre após os ensaios realizados em moinho de barras, em função das tempo de moagem e porcentagem de sólidos da polpa. Nos testes 5, 6 e 7 fixou-se a porcentagem de sólidos em 70 % (Tabela 11) e variou-se tempo de operação da moagem (10, 15 e 21 minutos). Já para teste 8 repetiu-se o tempo de ciclo de 15 minutos e aumentando a porcentagem de sólidos para 75 %.

Figura 42 - Distribuições granulométricas da amostra de minério de cobre após os ensaios de moagem, em moinho de barras



A Tabela 29 apresenta os resultados de P_{80} e fração passante em $37 \mu\text{m}$ (finos) obtidos pela análise granulométrica dos testes 5, 6, 7 e 8, em moinho de barras. Obteve-se no teste 6 a granulometria mais próxima a adequada para os ensaios de flotação. Portanto, a fim de obter o produto dentro da faixa granulométrica adequada, realizou-se teste 8.

Figueira, Luz e Almeida (2010) afirmam que a porcentagem de sólidos usada na moagem está relacionada com a granulometria da alimentação e que a diluição da polpa na moagem diminuem a quantidade de choques entre as partículas e carga moedora. Então, aumentou-se a porcentagem de sólidos no teste 8 para 75 % com objetivo de elevar a eficiência da moagem. Entretanto, nesse ensaio não obteve-se o P_{80} adequado para o tempo de moagem (15 minutos) e, além disso, ocorreu um aumento de 11,65 % na geração de finos em relação ao teste 6 como já era esperado devido ao aumento da porcentagem de sólidos da polpa.

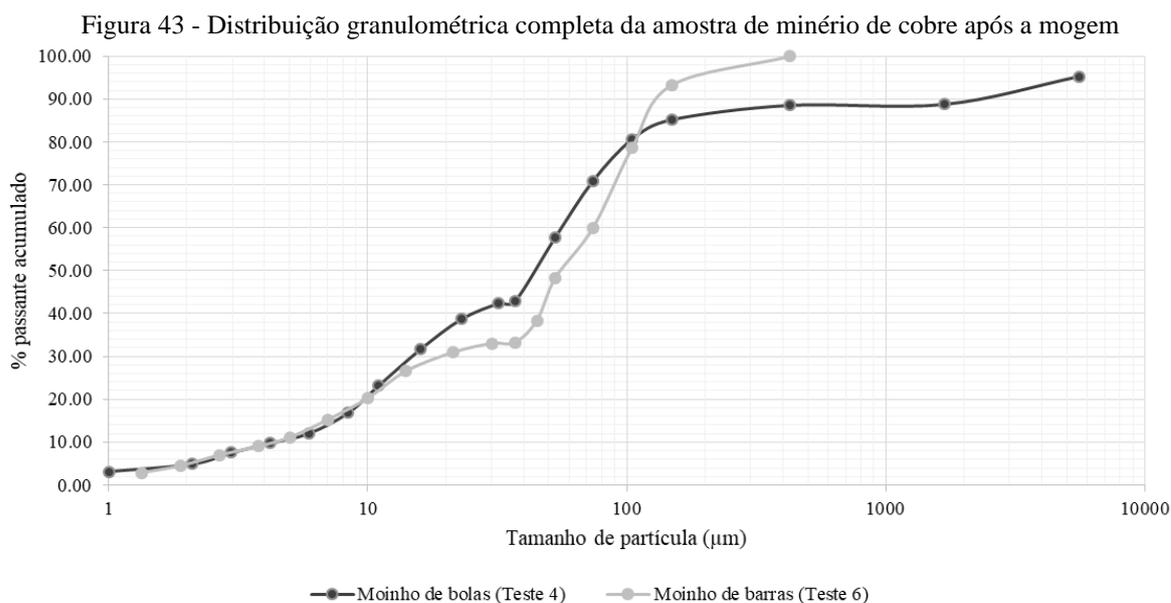
Foi observado que nos ensaios realizados em moinho de barras obteve-se uma menor % de finos em relação aos efetuados em moinho de bolas, como afirmam Chaves e Peres (2012). Além disso, os autores dizem que há limitações para a obtenção de um produto fino no moinho de barras devido ao mecanismo de cominuição desse equipamento.

Tabela 29 - Resultados obtidos nos ensaios de moagem em moinho de barras

Teste	P ₈₀ (μm)	Fração passante em 37 μm (%)
Teste 5	224,97	25,26
Teste 6	108,85	33,23
Teste 7	96,64	40,38
Teste 8	113,59	37,10

Foram determinadas as distribuições dos tamanhos de partículas da frações menores que 37 μm, em granulômetro a laser, dos melhores testes realizados. O teste 4 foi o selecionado entre os ensaios executados em moinho de bolas e o teste 6 entre os efetuados em moinho de barras.

As distribuições de tamanhos das partículas sob diferentes condições de moagem, incluindo as granulometrias menores que 37 μm, estão apresentadas no gráfico da Figura 43. O percentual da fração menor que 10 μm (ultrafina) foi de aproximadamente 17,73 % para o teste 4 e de 20,20 % para o teste 6. Já a fração de partículas grossas (maior que 105 μm) foi de 16,58 % no teste 4 e igual a 21,27 % no teste 6. Portanto, a perda de minerais úteis das frações ultrafina e grosseira da amostra nos ensaios de flotação foi prevista. Segundo Rao (2004) a recuperação de partículas finas entre 5 a 10 μm é muito baixa devido a redução da eficiência na etapa de colisão entre as partículas e bolhas; já para as partículas grossas a baixa flotabilidade ocorre devido à baixa estabilidade do agregado partícula-bolha na etapa de transporte.



De acordo com os resultados obtidos, fixou-se os parâmetros do teste 6 para realizar a moagem das amostras que alimentaram a flotação. Nesse teste, obteve-se as características granulométricas de acordo com o grau de liberação necessário para a flotação da calcopirita

contida no minério. A flotação foi realizada imediatamente após a moagem para evitar a oxidação do minério sulfetado de cobre.

Pereira e Peres (1992) afirmam que ao manter a mínima oxidação da superfície antes da adição do coletor pode-se garantir uma flotação mais rápida e com menor consumo do reagente responsável pela hidrofobicidade do mineral.

5.3.2 Etapas do processo de flotação em bancada

Nessa pesquisa foram realizados ensaios de flotação de desbaste (*roughering*) em bancada, em etapa única, utilizando como variáveis diferentes coletores, dosagens diferentes para esses reagentes e modulação de pH a fim de obter melhores resultados para processo de concentração de cobre.

As amostras que alimentaram os ensaios de flotação foram cominuídas previamente em moinho de bolas. O pH da água utilizada na moagem foi ajustado de acordo com o pH adequado do teste. Os ensaios foram realizados nos pH em que se obteve maior flotabilidade da calcopirita na etapa de microflotação, pH 9 e pH 10. Previamente as moagens das amostras, moeu-se quartzo para retirar resquícios de minérios e produtos de oxidações do moinho e da carga moedora.

O tempo de condicionamento dos coletores nos ensaios de flotação em bancada foi de 120 segundos que foi o tempo ótimo obtido nos ensaios de microflotação para ambos coletores utilizados nessa pesquisa.

A moagem foi realizada em pHs alcalinos, iguais aos dos ensaios de flotação, pois em pH elevados há uma redução da interação galvânica favorecendo a recuperação da calcopirita (AHN e GEBHARDT, 1991). Segundo Gonçalves e Andrade (2002), a etapa de flotação é afetada significativamente pela condição química do ambiente de moagem. Ocorrem reações de redução na superfície do mineral e, conseqüentemente, o ambiente redutor dificulta a oxidação e adsorção do coletor na superfície do mineral diminuindo o desempenho da flotação.

Os resultados da recuperação e teor de cobre apresentados a seguir referem-se a média simples dos valores obtidos para cada duplicata. As imagens da Figura 44 foram tiradas durante os ensaios de flotação em bancada. Pôde-se notar a mineralização das bolhas e a coloração metálica característica do mineral calcopirita (principal mineral portador de cobre na amostra em estudo).

Figura 44 - Imagens dos ensaios de flotação e fração flotada



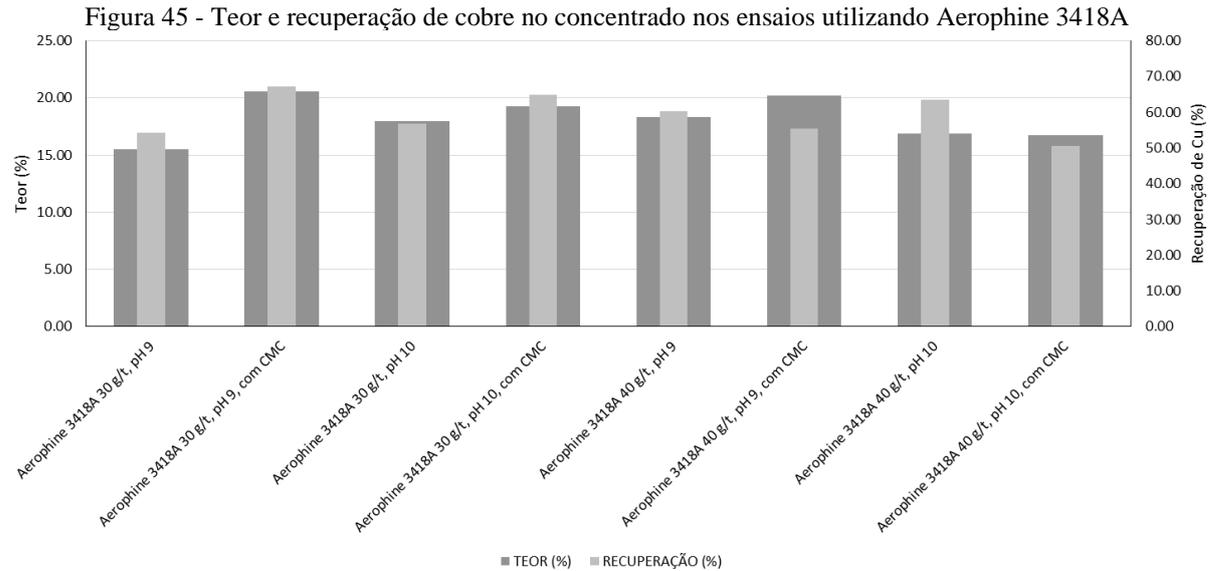
Fonte: Própria autora.

a) Ensaios de flotação utilizando o coletor Aerophine 3418A.

A Figura 45 apresenta os resultados de recuperação e teor de cobre obtidos na flotação utilizando o coletor Aerophine 3418A. Observou-se, que para as mesmas condições, os testes realizados com adição de CMC obtiveram melhores resultados de recuperação e teor.

A recuperação de cobre utilizando o coletor Aerophine 3418A 30 g/t, em pH 9, e com adição CMC foi igual a 67,27 % e teor de cobre de 20,60 %. Por comparação, para o mesmo coletor, mesmas condições, sem adicionar o depressor, obteve-se uma recuperação média de 54,26 % e e teor correspondente igual a 15,53 %. Para a concentração de 40 g/t desse reagente, em pH 9, obteve-se os seguintes resultados: recuperação igual a 55,48 % e teor igual a 20,18 %, com CMC; e recuperação igual a 60,32 % e teor igual a 18,18 %. Para os ensaios realizados em pH 10, obteve-se resultados similares.

Verificou-se a obtenção de maiores teores de cobre no concentrado nos ensaios realizados com a adição de CMC, depressor de talco – mineral naturalmente hidrófobico e presente na ganga do minério.



Os resultados dos testes de flotação com a variação da concentração do depressor estudado estão apresentados na Figura 46. Dentre os ensaios realizados, obteve-se o maior teor de cobre, 24,40 %, no concentrado do ensaio realizado com CMC 400 g/t.

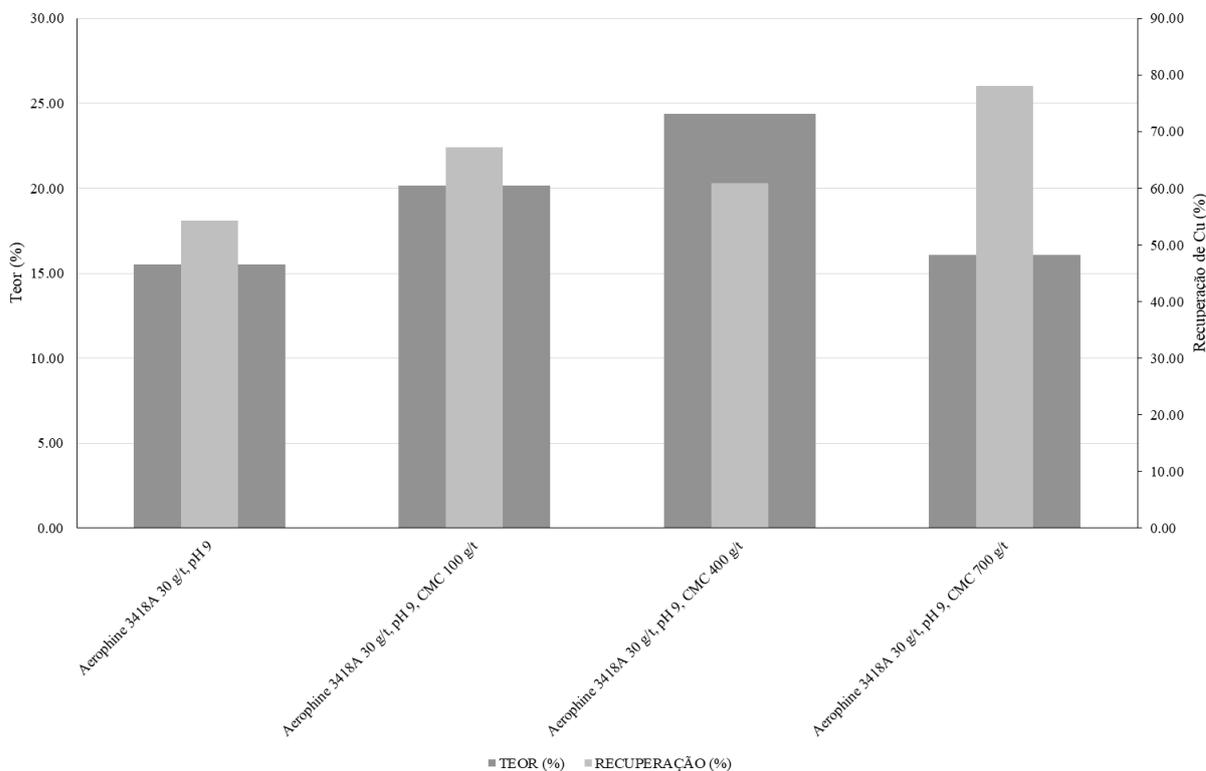
Notou-se que o teste empregando a CMC com dosagem igual a 700 g/t apresentou uma reologia da polpa aparentemente maior o que pode ter afetado o desempenho da flotação em bancada. Obteve-se maior recuperação de cobre 78,09 % para essa dosagem. Entretanto, o teor de cobre, 16,01 %, foi o menor entre os ensaios variando a concentração do depressor.

Segundo Possa *et al.* (2018) o aumento da viscosidade da polpa numa célula de flotação pode desfavorecer o processo de concentração em diferentes níveis. A presença de zonas de estagnação e interferência na dispersão do ar na colisão partícula-bolha estão entre as ocorrências prejudiciais ao sistema. E Schubert (1999) afirma que as propriedades reológicas da polpa podem afetar o arraste de partículas.

Então, a maior recuperação e o menor teor de cobre obtido no ensaio realizado com 700 g/t de CMC pode ser explicados pelos autores acima. Pois o aparente aumento da viscosidade da polpa pode ter contribuído para o arraste de partículas da ganga para a zona de espuma e, conseqüentemente, reduzindo o teor do cobre no concentrado coletado.

Os maiores teores de cobre no concentrado obtidos nos ensaios empregando a CMC foram coerentes aos resultados obtidos por Farrokhpay *et al.* (2018), nos quais observaram uma redução no teor de cobre no concentrado com o aumento da proporção de talco na amostra.

Figura 46 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios variando a concentração de CMC

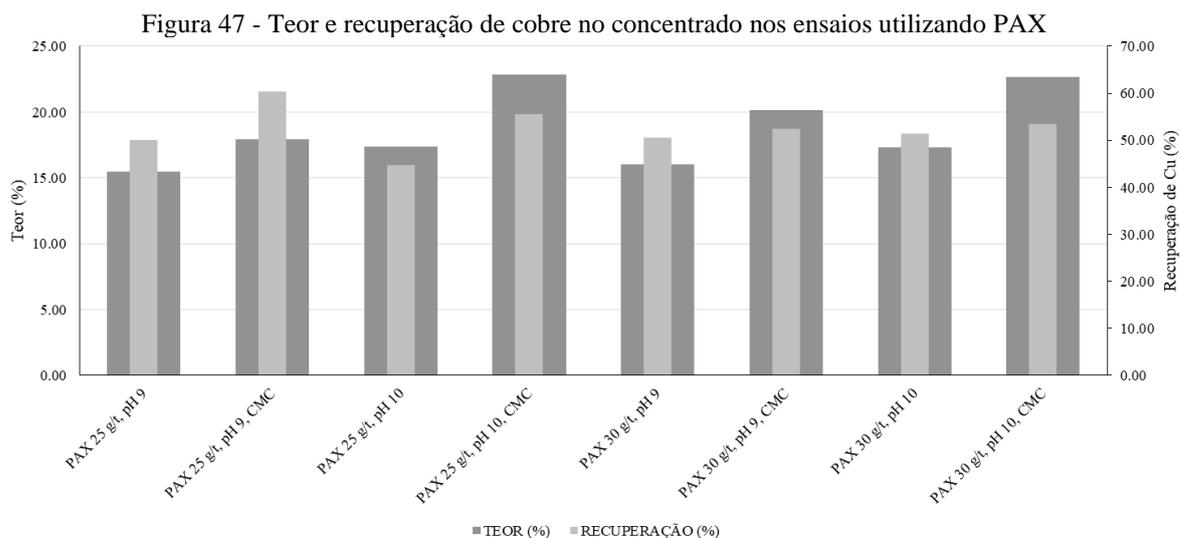


b) Ensaios de flotação utilizando o coletor amil xantato de potássio.

Os resultados dos ensaios de flotação utilizando o coletor PAX estão apresentados na Figura 47.

Nos ensaios empregando-se o coletor PAX os melhores resultados alcançados, em termos de teores de cobre, foi nas condições de pH 10. O desempenho foi ainda mais satisfatório nos ensaios realizados sob a presença de CMC a 100 g/t. Os teores de cobre obtidos foram 22,88 % e 22,66 % para as concentrações do coletor iguais a 25 e 30 g/t, respectivamente. Para as respectivas concentrações do coletor e sem depressor, obteve-se teores iguais a 17,39 % e 17,35 %.

Em termos de recuperação, como já era esperado, notou-se maiores recuperações de cobre nos testes realizados com adição de CMC 100g/t quando comparado aos ensaios efetuados na ausência do depressor, nas mesmas condições de pH. Notou-se que a maior recuperação de cobre, 60,41 %, quando a concentração de PAX foi igual a 25 g/t, pH 9 e CMC 100 g/t.



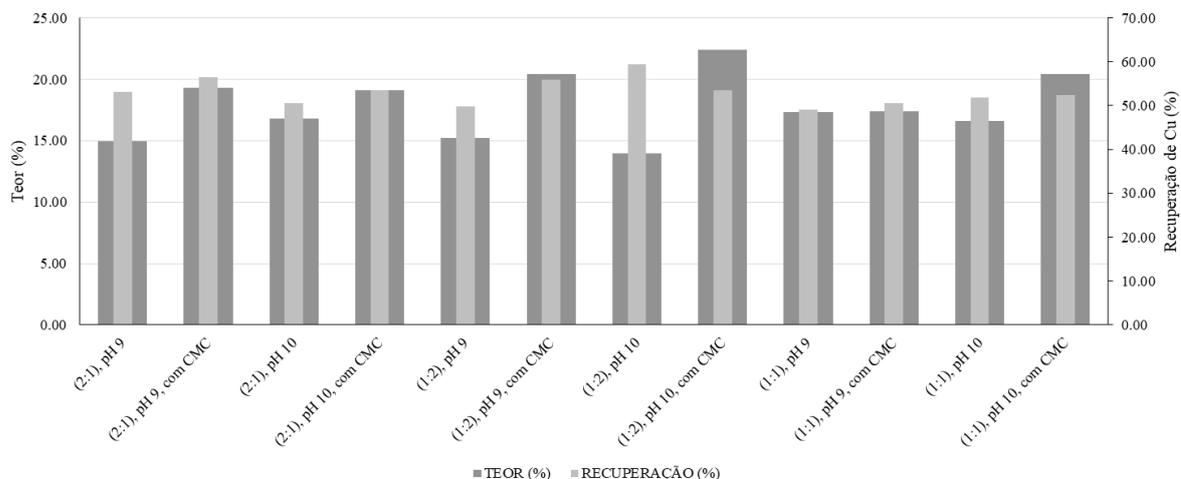
c) Ensaios de flotação utilizando a mistura de coletores Aerophine 3418A : PAX

Os resultados dos ensaios de flotação utilizando a mistura de coletores ditiofosfinato e xantato a 30 g/t estão apresentados na Figura 48. Os coletores foram adicionados simultaneamente na célula de flotação.

A mistura de coletores 10 g/t de Aerophine 3418A + 20 g/t xantato (1:2) apresentou desempenho mais satisfatório, em ambos pHs e CMC 100 g/t. Os resultados para o ensaio, nessas condições e pH 9 foi: recuperação de cobre foi igual a 55,83 % e teor de Cu igual a 20,41 %. Para o pH 10 obteve-se 22,38 % e 53,49 % para teor e recuperação de cobre, respectivamente. Esse resultado corroborou com o resultado obtido na microflotação para essa proporção da mistura de coletores.

Assim como para os ensaios realizados com os coletores isolados, os testes realizados com adição de CMC 100 g/t apresentaram melhores resultados de teores de cobre, para as mesmas proporções de coletores e pH. Utilizando 20 g/t de Aerophine + 10 g/t de PAX (2:1), em pH 9 sem depressor, obteve-se teor igual 14,93 % de cobre. Para as mesmas condições e presença do depressor o valor de teor foi igual a 19,31 %.

Figura 48 - Teor e recuperação de Cu no concentrado nos ensaios utilizando a mistura Aerophine : PAX a 30 g/t



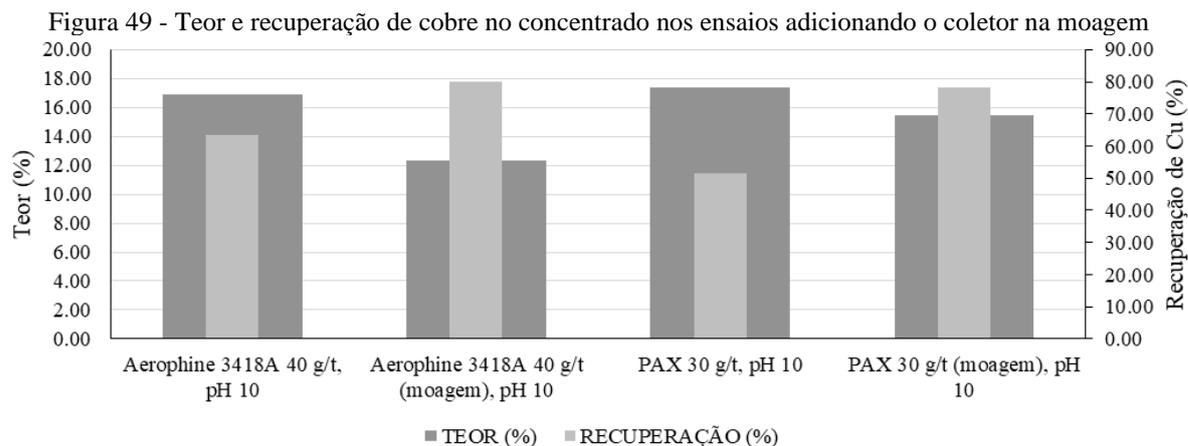
Nota: a proporção da mistura de coletores refere-se a seguinte ordem (Aerophine : PAX)

d) Ensaios de flotação adicionando os coletores na etapa de moagem

Os resultados dos ensaios de flotação adicionando os coletores na polpa da moagem estão apresentados na Figura 49.

Segundo Bulatovic (2007) para minérios de cobre com liberação média, entre 37 e 105 μm , a primeira opção de coletor seria o xantato. Usualmente este coletor é adicionado diretamente na moagem. Portanto, esta etapa foi realizada a fim de verificar o desempenho da flotação nesta condição. A Cytec (2010) apontou que xantatos são adicionados na etapa de moagem e os ditiousofosfinatos no tanque de condicionamento do circuito de flotação.

Foi observado uma melhor recuperação do cobre nos ensaios empregando o coletor na etapa de moagem para ambos coletores. A recuperação de cobre aumentou de 63,58 % para 80,07 % e de 51,40 % para 78,32 % para os coletores Aerophine 3418A 40 g/t e PAX 30 g/t, respectivamente, quando o coletor foi adicionado na polpa do moinho, em pH 10. Em contrapartida, o teor de cobre no concentrado diminuiu de 16,88 % para 12,34 % e de 17,35 % para 15,49 %, na mesma ordem das recuperações.



e) Ensaios realizados em pH 9

A Figura 50 resumiu-se os resultados obtidos nos ensaios de flotação sob diferentes condições em pH 9.

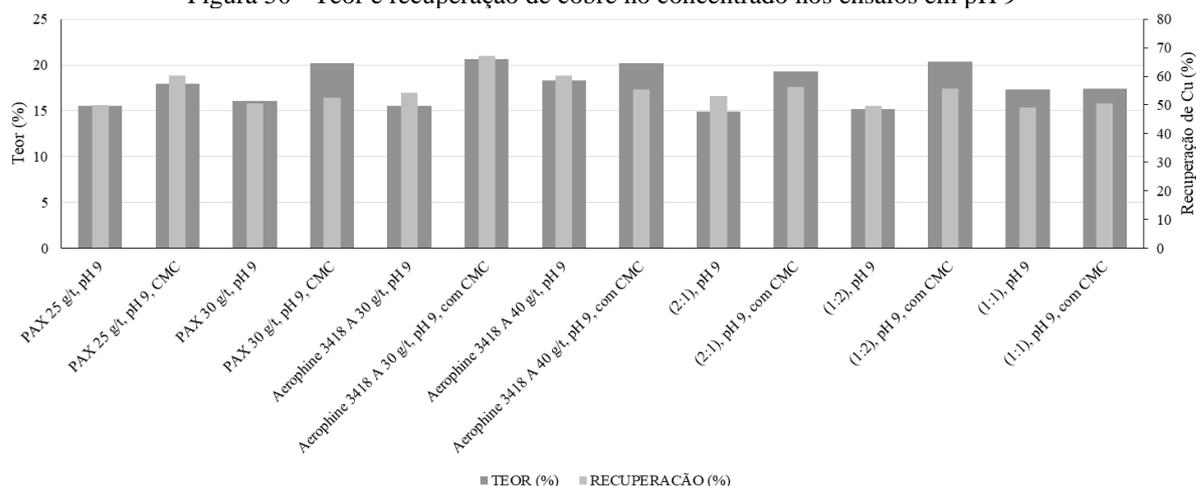
Dentre todas condições apresentadas, em pH 9, notou-se o melhor desempenho nos ensaios utilizando o reagente Aerophine 3418A. Para a dosagem desse coletor de 30 g/t e CMC 100 g/t, obteve-se 20,60 % e 67,27 % de teor e recuperação de cobre, respectivamente. Já para a dosagem de 40 g/t e CMC 100 g/t o teor de cobre foi igual a 20,18 % e a recuperação do metal foi igual a 55,48 %.

Quanto ao aumento da dosagem do coletor Aerophine 3418A, em pH 9, notou-se um aumento no teor de cobre para a maior dosagem, sob as mesmas condições. O teor de cobre subiu de 15,53 % para 18,31 % utilizando 30 e 40 g/t, respectivamente, na ausência do depressor. Para essas concentrações, mas na presença do depressor, não observou-se uma diferença importante nos teores de cobre que foram iguais a 20,60 % para 30 g/t e 20,18 % para 40 g/t.

Em relação ao aumento das dosagens do coletor PAX, em pH 9, observou-se algo similar. Na ausência do depressor, o teor de cobre subiu de 15,50 % para 16,05 % utilizando 30 e 40 g/t, respectivamente. Para essas concentrações, mas na presença do depressor, o aumento foi de 17,91 % para 20,14 %.

Em pH 9, notou-se que os resultados obtidos para a mistura de coletores nas proporções 10 g/t de Aerophine + 20 g/t de PAX (1:2) foram bem próximos aos encontrados para o Aerophine 3418A 40 g/t isoladamente. Para a mistura, o teor de cobre foi igual a 20,41 % e a recuperação situou-se em 55,83 %.

Figura 50 - Teor e recuperação de cobre no concentrado nos ensaios em pH 9



Nota: a proporção da mistura de coletores refere-se a seguinte ordem (Aerophine:PAX).

f) Ensaios realizados em pH 10

A Figura 51 resumiu os resultados obtidos nos ensaios de flotação sob diferentes condições em pH 10.

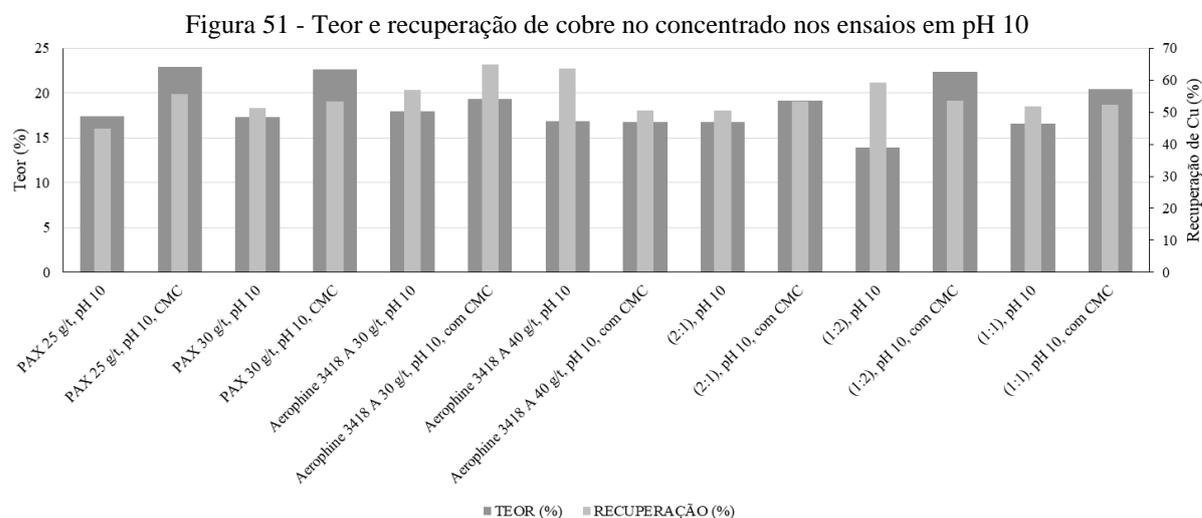
Dentre todas condições apresentadas, em pH 10, notou-se o melhor desempenho nos ensaios utilizando o reagente PAX. Para a dosagem desse coletor de 25 g/t e CMC 100 g/t, obteve-se 22,88 % e 55,59 % de teor e recuperação de cobre, respectivamente. Já para a dosagem de 30 g/t e CMC 100 g/t o teor de cobre foi igual a 22,66 % e a recuperação do metal foi igual a 53,47 %.

Quanto ao aumento da dosagem do PAX, em pH 10, não observou-se uma diferença importante nos teores de cobre, sob as mesmas condições. O teor de cobre situou em 17,39 % e 17,35 % utilizando 30 e 40 g/t, respectivamente, na ausência do depressor. Para essas concentrações, mas na presença do depressor, o teor foi igual a 22,88 para 30 g/t e 20,66 % para 40 g/t.

Em relação ao aumento das dosagens do coletor Aerophine 3418A, em pH 10, não foi observado uma relação. Na ausência do depressor, o teor de cobre foi 17,98 e 16,88 % utilizando 30 e 40 g/t, respectivamente. Na presença do depressor, teor de cobre situou em 19,30 % para 30 g/t e 16,78 % para 40 g/t.

Em pH 10, notou-se que os resultados obtidos para a mistura de coletores nas proporções 10 g/t de Aerophine + 20 g/t de PAX (1:2) foram bem próximos aos encontrados para o PAX

30 g/t isoladamente. Para a mistura, o teor de cobre foi igual a 22,38 % e a recuperação situou em 53,49 %.



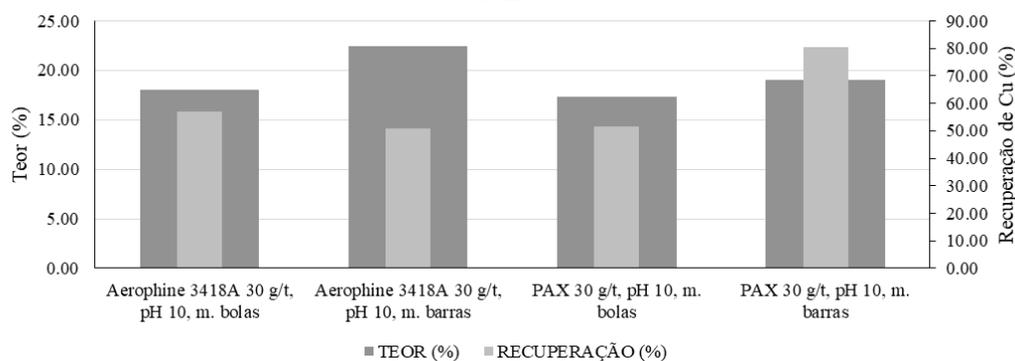
Nota: a proporção da mistura de coletores refere-se a seguinte ordem (Aerophine:PAX).

g) Ensaios realizados moinho de barras

Os resultados dos ensaios de flotação do produto da moagem em moinho de barras estão apresentados na Figura 52.

Nas mesmas condições dos ensaios, obteve-se maiores teores de cobre para os ensaios realizados com o produto da moagem por barras devido à menor geração de finos. Em relação a moagem por bolas, o teor de cobre aumentou de 17,98 para 22,39 % e de 17,35 % para 19,04 % para os coletores Aerophine 3418A 30 g/t e PAX 30 g/t, respectivamente, em pH 10. Além disso, a recuperação de cobre no concentrado foi de 50,85 e 80,52 % para os coletores Aerophine 3418A e PAX, respectivamente, nos ensaios realizados com o produto cominuído por barras.

Figura 52 - Teor e recuperação de cobre no concentrado da flotação alimentada com o produto do moinho de barras



h) Observações da flotação do minério de cobre da mineração Caraíba

Sobre o minério de cobre da Mineração Caraíba notou-se uma alta demanda de energia na moagem, 15,17 kWh/t e, além disso, uma liberação fina da calcopirita (mineral de cobre predominante na amostra). Apesar do grau de liberação informado pela empresa ser 105 μm notou-se a presença de partículas mistas com granulometria menor que esse tamanho na análise por microsonda eletrônica. Portanto, o minério não estava totalmente liberado para os tamanhos de partículas menores que 105 μm .

A presença de partículas mistas no sistema de flotação gera uma necessidade de vários estágios de limpeza visando aumentar a recuperação do cobre. Por isso, seria interessante reavaliar o grau de liberação do minério de cobre.

Pereira e Peres (1992) observaram, devido a liberação muito fina do minério de cobre de Salobo, uma flotação *rougher* rápida para as partículas liberadas seguida de uma flotação mais lenta das partículas mistas. Esse fato elevou o tempo de flotação do minério com a fim de obter produtos com recuperações aceitáveis. Nos ensaios realizados, notou-se essa observação dos autores. Obteve-se uma recuperação mais rápida nos primeiros 2 minutos e, após esse tempo, a flotabilidade foi menor. As Figuras 53, 54 e 55 apresentam os resultados obtidos para a cinética de flotação do minério de cobre estudado utilizando os diferentes coletores. As constantes de cinéticas obtidas foram 0,1255 min^{-1} , 0,1709 min^{-1} e 0,1149 min^{-1} respectivamente para os coletores PAX 30 g/t, Aerophine 3418A 40 g/t e mistura a 30 g/t de Aerophine 3418A:PAX (1 : 1), em pH 10.

Figura 53 – a) Cinética de flotação do minério de cobre utilizando o PAX 30 g/t, em pH 10; b) linearização da curva para obtenção da constante de cinética

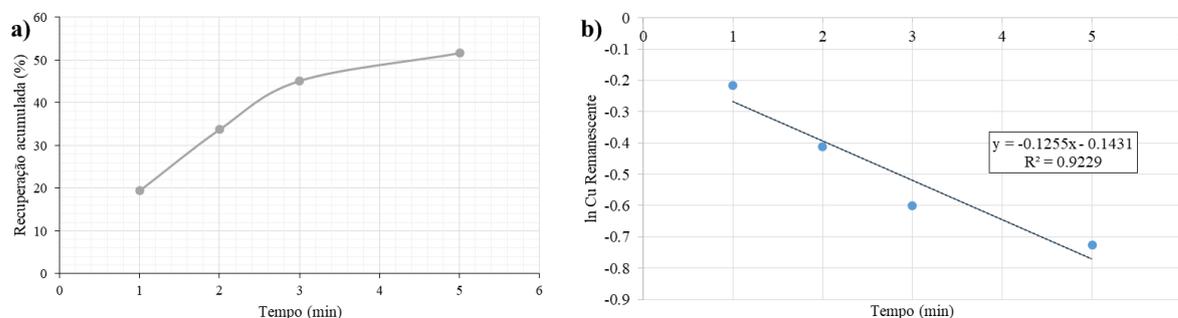


Figura 54 – a) Cinética de flotação do minério de cobre utilizando o Aerophine 40 g/t, em pH 10; b) linearização da curva para obtenção da constante de cinética

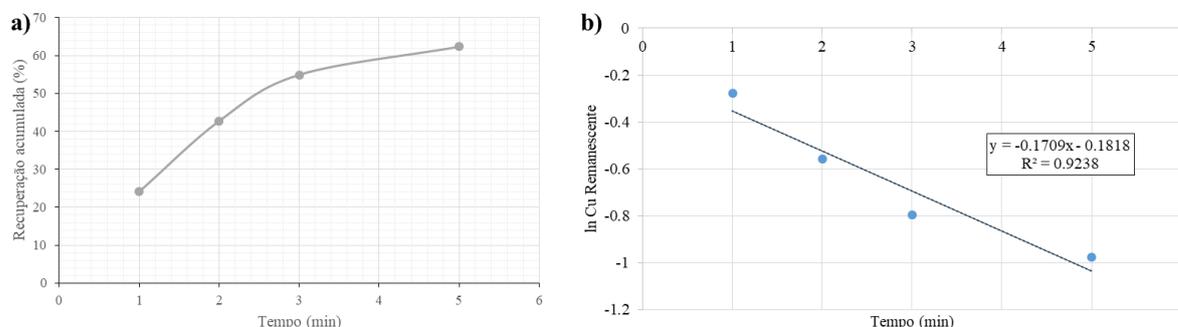
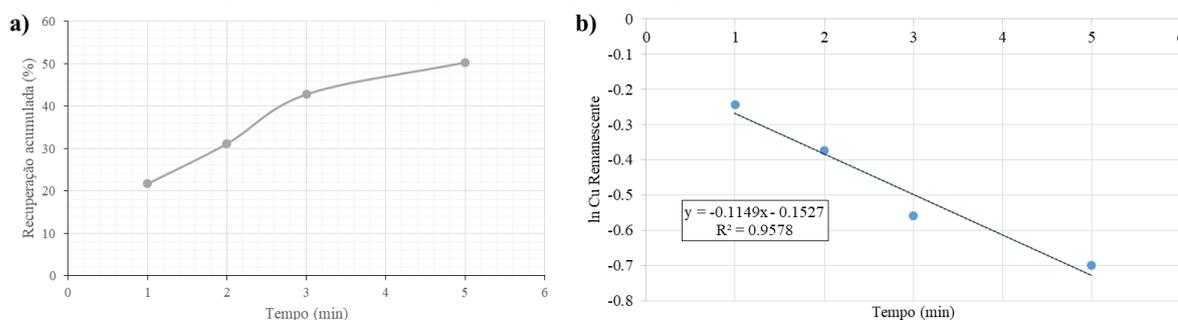


Figura 55 – a) Cinética de flotação do minério de cobre utilizando a mistura PAX 15 g/t + Aerophine 15 g/t, em pH 10; b) linearização da curva para obtenção da constante de cinética



Peres e Pereira (1992) ainda ressaltam que o longo tempo de flotação influencia economicamente na dimensionamento da planta de flotação e afeta negativamente o equilíbrio eletroquímico da flotação devido ao aumento do estado de oxidação da polpa.

Durante este estudo buscou verificar a seletividade dos coletores na flotação e minimizar sua dosagem na flotação.

Notou-se, portanto, que em pH 9 a melhor opção seria a utilização do coletor Aerophine 3418A. Como não obteve-se melhoria importante para a maior concentração, é indicado utilizar a dosagem de 30 g/t. Também em pH 9, esse coletor pode ser substituído pela mistura Aerophine 3418A 10 g/t + PAX 20 g/t que obteve um resultado similar. Ambas opções com a adição do depressor CMC.

Em pH 10 a primeira opção seria o emprego do PAX. Também não obteve-se melhoria importante para a maior concentração, por isso é indicado utilizar a dosagem de 25 g/t. Nesse pH, o xantato poderia ser substituído pelas misturas a 30 g/t de Aerophine 3418A + PAX (1 : 2) ou (1 : 1) as quais obtiveram resultados similar ao do coletor PAX isoladamente. Ambas opções

com a adição do depressor CMC. De modo geral, os ensaios processados na presença da CMC apresentaram melhor desempenho em relação aos efetuados na ausência do reagente, sob as mesmas condições do sistema.

A Cytec (2010) afirmou que mínimas alterações de pH podem afetar adversamente a formação de espuma e a flotabilidade dos minerais de cobre. A variação é correlacionada ao tipo de minério e coletores, principalmente, quando xantatos e ditiofosfatos são utilizados.

Para verificar qual seria melhor opção é necessário realizar as estimativas de custo/benefício desses reagentes na flotação do sulfeto de cobre da mineração Caraíba avaliando o P₈₀ do minério, recuperação e teor de Cobre.

Com base nos resultados obtidos na etapa de flotação em bancada, notou-se que a recuperação de cobre foi na faixa de 50 a 70 %. A perda do mineral útil nas frações ultrafina (menor que 10 µm) e grosseira (maior que 105 µm) já era prevista e a soma do percentual dessas frações era de aproximadamente 34,31 % da massa de alimentação da moagem. Portanto, as recuperações foram dentro do esperado para a flotação *rougher* em bancada. Outro fator que pode ter afetado a recuperação e teor de cobre no concentrado foi a presença de partículas mistas na granulometria abaixo de 150 µm como foi observado nas análises de imagem por microsonda eletrônica.

O principal problema da flotação de partículas finas, segundo Bogdanov *et al.* (1980), é a baixa seletividade. Os autores ainda discutiram a importância da dispersão para obtenção de maiores recuperações. Seria interessante avaliar a otimização da moagem para reduzir finos e buscar um menor consumo energético.

Os teores de cobre no concentrado da etapa *rougher* da flotação obtidos neste trabalho foram correspondentes aos verificados por Bulatovic (2007) para diferentes coletores (14,3 % isobutilxantato de sódio; 18,6 % ditiofosfato; 22,2 % tionocarbamato; 17,4 % ditiofosfinato 3418A; e 18,4 % para a mistura de ditiofosfinato + ditiofosfato). Além disso, os teores de cobre obtidos nos ensaios realizados, neste trabalho, foram maiores que o teor médio do concentrado *rougher* da empresa Caraíba, de aproximadamente 12 %.

Além dos indicadores de desempenho dos ensaios de flotação como teor e recuperação de cobre como, calculou-se o índice de seletividade de Gaudin (IS).

O coletor que apresentou o maior índice de seletividade de Gaudin foi: PAX nas concentrações 25 e 30 g/t, em pH 10 e depressor, conforme apresentado na Tabela 30. A mistura Aerophine : PAX a 30 g/t nas proporções (1:2) e (1:1), vieram em seguida proporcionaram boa seletividade. Por último, em pH 9 e depressor, a melhor seletividade foi do Aerophine 3418A nas concentrações 30 e 40 g/t. A mistura com maior proporção de ditiofosfinato, 20 g/t de Aerophine 3418A + 10 g/t de PAX, em pH 9 e depressor, teve uma seletividade boa também, assim como a mistura 10 g/t Aerophine 3418A + 20 g/t PAX nas mesmas condições. Notou-se que os testes realizados em pH 10 foram mais seletivos, porém as recuperações foram menores que as obtidas em pH 9.

Tabela 30 – Resultados dos maiores índices de seletividade nos ensaios

Coletores	% Cu	% Rec. Cu	IS
PAX 25 g/t, pH 10, CMC	22.88	55.59	8.42
PAX 30 g/t, pH 10, CMC	22.66	53.47	8.13
Aerophine 3418A 30 g/t, pH 9, com CMC	20.60	67.27	6.36
Aerophine 3418A 40 g/t, pH 9, com CMC	20.18	55.48	6.22
Mistura (2:1) a 30 g/t, pH 9, com CMC	19.31	56.35	6.46
Mistura (1:2) a 30 g/t, pH 9, com CMC	20.41	55.83	6.46
Mistura (1:2) a 30 g/t, pH 10, com CMC	22.38	53.49	7.42
Mistura (1:1) a 30 g/t, pH 10, com CMC	20.41	52.40	7.28

Nota: a proporção da mistura de coletores refere-se a seguinte ordem (Aerophine:PAX)

Para maiores recuperações, seria necessário verificar a aplicação de estudos de dispersão/agregação a fim de recuperar as partículas finas e otimizar a moagem industrial. E assim como a empresa faz, o rejeito da flotação (deprimido) poderia ser classificado e submetido a uma nova moagem com o objetivo de recuperar o cobre da fração grosseira.

6 CONCLUSÕES

Na caracterização mineralógica da amostra, por meio da difratometria de raios X confirmou-se a presença de calcopirita, sulfeto mineral de cobre; da ganga silicática constituída por anortita, enstatita, hornblenda, biotita, quartzo, lizardita, talco e clorita; além dos óxidos magnetita e cromita. Sendo assim, na concentração por flotação do minério de cobre o mineral predominante foi a calcopirita.

A densidade do minério determinada por picnômetro a gás foi de $3,18 \text{ g/cm}^3$ e a umidade situou em 1,6 %. Através da análise granulométrica obteve-se ampla distribuição granulométrica do material com P_{80} igual a $9157,44 \mu\text{m}$ e P_{50} $3304,87 \mu\text{m}$. Os resultados de WI da amostra de minério de cobre estudada apresentou valores dentro do âmbito da literatura. O índice de trabalho (WI) encontrado foi de $15,17 \text{ kWh/t}$ indicando que o minério possui uma difícil moabilidade.

O teor de cobre na amostra global do minério determinado por análise química foi de 1,78 %. A fração mais fina, partículas menores que $37 \mu\text{m}$ apresentou o maior teor de cobre, igual a 2,99 %. Entretanto, 77,33 % do conteúdo metálico do útil estava contido na fração acima de $150 \mu\text{m}$ apontando a necessidade da moagem a fim de adequar a granulometria do minério para a etapa de flotação em bancada.

Na análise de imagem por microsonda identificou-se os minerais por EDS. Observou-se a inclusão de calcopirita em trama silicática e associada a magnetita. Além disso, notou-se a presença do mineral bornita incluso nas partículas de calcopirita. Por último, foi possível verificar a presença de partículas mistas na fração intermediária ($- 105 + 44 \mu\text{m}$) que pode ter interferido negativamente no desempenho da flotação.

Nos testes de moagem, a condição ótima determinada, em termos de distribuição granulométrica do material moído, foi em moinho de bolas por 40 minutos e velocidade de rotação de aproximadamente 72 rpm (75 % da velocidade crítica).

Os maiores valores de flotabilidade da calcopirita, nos testes de microflotação ocorreram em pHs 9 e 10 e utilizando os coletores PAX e Aerophine 3418 A. A variação do tempo de condicionamento do coletor que apresentou melhor resultado foi igual a 120s. Sobre a variação do pH, observou que o pH 11 influenciou negativamente na recuperação do mineral. Notou-se que a mistura PAX 10 mg/L + Aerophine 3418A 20 mg/L , em pH 10, apresentou maior

flotabilidade da calcopirita em relação as outras condições indicando que o efeito sinérgico na mistura pode ter contribuído para a maior flotabilidade do mineral de cobre.

Nos ensaios de flotação em bancada o teste com melhor resultado, em pH 10, foi utilizando o coletor PAX com a dosagem de 25 g/t e depressor CMC, que gerou recuperação e teor de Cu no concentrado de 55,59 % e 22,88 % respectivamente. Já em pH 9, o teste empregando o coletor Aerophine 3418A na dosagem de 30 g/t e depressor CMC apresentou melhor desempenho e proporcionou uma recuperação de cobre igual a 67,27 % e teor de cobre no concentrado de 20,60 %. Os ensaios realizados em pH 9 obtiveram maiores recuperações de cobre em relação aos ocorridos em pH 10, porém foram menos seletivos em grande parte das condições testadas.

O aumento da dosagem dos coletores na flotação em bancada, não se mostrou um fator relevante à flotação do minério de cobre, pois os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas para os testes empregando a menor dosagem dos reagentes. Em contrapartida, a adição da CMC contribuiu para melhores teores de cobre no concentrado corroborando com a seletividade do coletor na flotação. Verificou-se que a dosagem de 400 g/t garantiu melhor teor de cobre no concentrado. Entretanto, a dosagem de 700 g/t, apesar de aumentar a recuperação, afetou adversamente o teor de útil no flotado.

Os testes de flotação efetuados com o produto da moagem em barras, em pH 10, apresentaram maiores teores de cobre na fração flotada em relação aos ensaios realizados o produto da cominuição por bolas. Obteve-se teor igual a 22,39 % para o coletor PAX 25 g/t e 17,35 % para o Aerophine 3418A 30 g/t. Já a adição do coletor na polpa da moagem provocou uma maior recuperação de cobre.

O melhor desempenho da moagem utilizando a mistura de coletores ocorreu em pH 10, com adição de depressor CMC 100 g/t, para a proporção 10 g/t de Aerophine 3418A + 20 g/t de PAX. Os resultados de teor e recuperação de cobre foram 20,41 % e 55,83 %, respectivamente.

Quanto a seletividade, os ensaios realizados com PAX, em pH 10 e adição de CMC 100 g/t, foram mais seletivos. Esse fato comprova a importante contribuição do xantato à flotação de sulfetos. Portanto, para determinar a melhor opção de coletor, dentre as apontadas anteriormente, na flotação do minério de cobre da mineração caraíba deve-se realizar estimativas de custo/ benefício desses reagentes a fim de verificar qual seria mais vantajoso financeiramente.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Mineração, ANM. **Informe Mineral 2º/2018**. Brasília: ANM, 2019.
- AHN, J. A., GEBHARDT, J. E., **Effect of grinding media-chalcopyrite interaction on the self-induced flotation of chalcopyrite**. International Journal of Mineral Processing, vol. 33. Amsterdam. p. 243-262. 1991.
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S. de.; GANDRA, G. T. **O cobre brasileiro em ascensão no cenário mundial**. Banco Nacional de Desenvolvimento Social. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, nº 13, p. 65-94, mar. 2001.
- APLAN, F. F.; CHANDER, S. **Collectors for sulphide mineral flotation**. In: Reagents in Mineral Technology. Somasundaran, P.; Moudgil, B. M. (editors). Marcel Dekker, New York, 335-369. 1988.
- ARBITER, N., H. COOPER, M.C. FUERSTENAU, HARRIS, C.C., KUHN, M.C., MILLER, J.D., YAP, R.F. 1985. **Flotation**. In: SME Mineral Processing Handbook. New York: AIME. 1985 apud SMITH, R. W., GROUDEV, S. N. Mineral Processing Wastes and Remediation. In: **Principles of Mineral Processing**. Fuerstenau, M. C., Han, K. N. (editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton, CO: SME. 2003.
- BAGCI, E.; EKMELCI, Z.; BRADSHAW, D.J. **Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphate from their mixtures on chalcopyrite**. Miner. Engineering, vol. 20, p. 1047–1053. 2007.
- BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. Recife: Editora Universitária. UFPE. 232 p. 2010.
- BARBATO, C. N., SAMPAIO, J.A. **Determinação experimental do índice de trabalho (WI)**. In.: Tratamento de minérios: práticas laboratoriais. Sampaio, J. A.; França, S. C. A., Braga, P. F. A., (editores). Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro. p. 177-189. 2007.
- BARRAT, D. e SHERMAN, M. **Factors which influence the selection of comminution circuit**. In: A. L.; Halbe, D. N. e Barratt, D. J. (Ed.). Mineral processing plant design, practice and control. vol.1. SME. p.539-565. 2002,
- BERALDO, J.L., **Moagem de minérios em moinhos tubulares**. 1.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1987.
- BOGDANOV, O. S., EMELYANOV, M. F., MAXIMOV, I. I. **Influence of some factors on fine particle flotation**. In: Fine Particles Processing. Somasundaran, P. (editor). Vol.1, p. 707–719. 1980.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice - Flotation of sulfide ores**, v. 2. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books. p.446. 2007.
- CHAVES, A. P. **Teoria e Prática do tratamento de minérios**. 2ª ed., v. 1. São Paulo: Signus editora, 2002.
- CHAVES, A. P. **A Flotação no Brasil – Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 3ª ed., v. 4. São Paulo: Oficina de textos, 2013.

CHAVES, A. P., PERES, A. E. C., **Britagem, peneiramento e moagem - Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 5ª ed., v. 3. São Paulo: Oficina de textos, 2012.

CYTEC. **Mining Chemicals Handbook**. Vol. 2, Edition: 2010.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. Jr. **Manual de Mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos Ed., 3ª Edição. 1981.

DAVENPORT, W. G.; KING, M.; SCHLESINGER, M.; BISWAS, A. K. **Extractive metallurgy of copper**. 4ª edição, Oxford, GB: Elsevier science. p.31-55. 2002.

DAVIS, F.T., D.E. HYATT, COX, C.H. **Environmental Problems of Flotation Reagents in Mineral Processing Plants Tailings Water**. In Flotation: A.M. Gaudin Memorial, Vol. 2. 1976 apud SMITH, R. W., GROUDEV, S. N. **Mineral Processing Wastes and Remediation**. In: **Principles of Mineral Processing**. Fuerstenau, M. C., Han, K. N. (editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton, CO: SME. 2003.

Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro – Principais Substâncias Metálicas 2016**. Brasília: DNPM, versão 2, 2017

Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro –**

Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM. **Informe Mineral 2º/2017**. Brasília: DNPM, 2018.

FARROKHPAY, S., NDLOVU, B., BRADSHAW, D., **Behavior of talc and mica in copper ore flotation**. Applied Clay Science, 160, p. 270-215. 2018.

FIGUEIRA, H. V. O., LUZ, A. B., ALMEIDA, S.L.M., **Britagem e Moagem**. In: Tratamento de Minérios. Luz, A.B., Sampaio, J. A., Almeida, S.L.M (editores). Tratamento de Minérios. 5ª edição. Centro de Tecnologia Mineral/Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM/MCT). Rio de Janeiro. p. 143-211. 2010.

FILHO, H. R. A. Aumento da recuperação de lavra na Mineração Caraíba S/A Jaguari-Bahia. 2003. Disponível em: http://www.brasilminingsite.com.br/anexos/artigos/16_0.pdf. Acesso em: 9 de jun. 2018.

FUERSTENAU, M. C., CHANDER, S., WOODS, R. **Sulfide Mineral Flotation**. In: Froth Flotation – A century of Innovation. Fuerstenau, M. C., Jameson, G., Yoon, R. (editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton, CO: SME. 2007.

FUERSTENAU, M. C., NATALIE, C. A., ROVE, R. M. **Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen**, Part 1. International Journal of Mineral Processing, Amsterdam. Vol.29. p. 89-98. 1990.

GARDNER, J. R., WOODS, R., **An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite**. International Journal of Mineral Processing, vol. 6. p. 1 – 16. 1979.

GAUDIN, A. M. **Flotation. Memorial**. Volume 1. New York: McGraw-Hill, 1957.

GONÇALVES, K. L. C., ANDRADE, V. L. L., Influência da moagem na flotação de um minério de cobre. XIX ENTMME, Recife: 2002.

GRANO S.R., CNOSSEN H., SKINNER W., PRESTIDGE C.A., RALSTON J. **Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system, II. dithiophosphate collector adsorption study**. International Journal of Mineral Processing, Vol. 50, p. 27–45. 1997.

GÜLER, T., HIÇYILMAZ, C. **Hidrobhopicity of chalcopyrite with dithiophosphate and dithiophosphate in electrochemically controlled condition**. Colloids and Surfaces A, vol. 235. Turquia. p. 11-15 2004.

GÜLER, T., HIÇYILMAZ, C., GÖKAGAÇ, G., EKMEÇİ, Z. **Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphate on chalcopyrite**. Minerals Engineering, vol. 19. Turquia. 62-71. 2006.

GUY, P. J., TRAHAR, W. J., The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation. In: **Flotation of Sulphide Minerals**. Forssberg, K. S. E. (editor), Elsevier. P. 91-109. 1985. apud HU, Y., SUN, W., WANG, D. **Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals**. Beijing: Springer Dordrecht Heidelberg London New York.304 p. 2009

HABASHI, F. **Chalcopyrite, its chemistry and metallurgy**. New York: McGraw-Hill, 1978.

HE, S., SKINNER, W., FORNASIERO, D., **Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite**. International Journal of Mineral Processing. v. 80, p. 169-176. 2006.

HERBST, J. A. LO, Y. C. e FLINTOFF, B. **Size liberation**. In: Fuerstenau, M. C. E Han, K. N. (Ed.). Principles of mineral processing. SME. p.61-118. 2003.

HOPE, G.A., R. WOODS, BLOYD, S. e WATLING, K.. **A spectroelectrochemical investigation of the interaction of diisobutyldithiophosphate with copper, silver and gold surfaces: I. Raman and NMR spectra of diisobutyldithiophosphate compounds**. Colloids Surfaces. 214:77–85. 2003.

HU, Y., SUN, W., WANG, D. **Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals**. Beijing: Springer Dordrecht Heidelberg London New York.304 p. 2009.

Instituto Brasileiro de Mineração, IBRAM. **Informações e análise da Economia Mineral brasileira**. 7ª edição. Brasília. p. 24-28, dez. 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002788.pdf>>. Acesso em: 08 de jun. 2018.

INTERNATIONAL COPPER STUDY GROUP – ICSG. **The World Copper factbook 2018**. Lisboa: 2018. Disponível em: <https://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/2876>. Acesso em: 16 de novembro de 2018.

JARRETT, B.M., KIRBY, R.G. **Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Ore Mining and Dressing Point Source Category**, Vol. I e II. Cambridge, Mass.: U.S. Environmental Protection Agency. 1978 apud SMITH, R. W., GROUDEV, S. N. Mineral Processing Wastes and Remediation. In: **Principles of Mineral Processing**. Fuerstenau, M. C., Han, K. N. (editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton, CO: SME. 2003.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23ª ed., Porto Alegre: Editora Bookman, 2012.

KLIMPEL, R. R., HANSEN, R. D. Frothers. In: **Reagents in Mineral Technology**. Somasundaran, P.; Moudgil, B. M. (editors). Marcel Dekker, New York, 335-369. 1988.

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

LOTTER, N. O., BRADHAW, D. J., The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. Minerals Engineering, vol. 23, p. 945-951. 2010.

MARTIN, C. J., IVOR, R. E., FINCH, J. A., RAO, S. R. **Review of the effect of grinding media on flotation of a sulphide minerals**. Minerals Engineering, v. 4, n.2, p. 121-132. 1991.

MINERAÇÃO CARAÍBA. Arquivos internos com descrição dos processos de beneficiamento do cobre sulfetado na mineração caraíba. Jaguarí: Mineração Caraíba. 2015.

MINERAÇÃO CARAÍBA. Disponível em: <http://minacaraiba.com/>. Acesso em: 26 de nov. 2018.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA/MME –Relatório Técnico 63 - Perfil do Cobre. Produto 37/Cadeia do cobre. Versão 04. Brasília: 2010. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P37_RT63_Perfil_do_Cobre.pdf/68976b6f-13e9-4f1a-adde-c435aacbb009. Acessado em: 15 novembro de 2018.

MONTE, M. B. M., DUTRA, A. J. B., ALBUQUERQUE Jr., C. R. F., TONDO, L. A., LINS, F. F., **The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore**. Minerals Engineering, Vol. 15, Issue 12, p. 1113-1120. 2002.

MORGAN, L. A., **Geophysical characteristics of volcanogenic massive sulfide deposits**, in Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model, Shanks, W. C. P., e Thurson, R., U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 117-131, U. S. A., 2002.

Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert (MHE). Departamento de Petrologia e Metalogenia/UNESP - (DPM/UNESP). Banco de dados. Disponível em: <https://museuhe.com.br/minerais/>. Acessado em: 12 mar. 2020.

NAGARAJ, D.R., BASILIO, C. and YOON, R.M. **The chemistry and structure activity relationships for new sulphide collectors**. 118th SME/AIME. Las Vegas, NV, Feb. - Mar. 1989.

NBR 11376. Moinho de bolas, determinação do índice de trabalho. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1990.

OLIVEIRA, M. L. M. AQUINO, J.A. **Amostragem**. In.: Tratamento de minérios: práticas laboratoriais. Sampaio, J. A.; França, S. C. A., Braga, P. F. A., (editores). 5ª Edição. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro. 3-36. 2007.

PEARCE, C. I., PATTRICK, R A.D., VAUGHAN, D. J., **Electrical and Magnetic Properties of Sulfides**. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 61, p. 127-180. 2006.

PEARSE, M.J. **An overview of the use of chemical reagents in mineral processing**. Minerals Engineering, p. 139–149. 2005.

PEREIRA, C. E., PERES, A. E. C., **Aspectos eletroquímicos da flotação dos sulfetos de cobre**. ENTMME, 1992.

POSSA, M. V., NASCIMENTO, C. R., FRANÇA, S. C. A., **Reologia no tratamento de minérios**. In: Tratamento de Minérios. Luz, A.B., Sampaio, J. A., Almeida, S.L.M (editores). Tratamento de Minérios. 5ª edição. Centro de Tecnologia Mineral/Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM/MCT). Rio de Janeiro. p. 549-594. 2018.

PRYOR, E. J., **Mineral Processing**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier. 844p. 1965.

Procobre. INTERNATIONAL COPPER ASSOCIATION LATIN AMERICA. Cobre. Disponível em: <<http://procobre.org/pt/>>. Acesso em: 10 de mai. 2018.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. New York: Plenum Press. 744 p.2004.

RAO, K. H., CHERNYSHOVA, I.V. **Challenges in sulphide mineral processing**. The Open Mineral Processing Journal. p. 7-13. 2011.

RIBEIRO, J. A. S. Cobre. In: **Sumário Mineral 2016**. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM, volume 36, versão 1, jun. 2018. p. 48-49.

RODRIGUES, A. F. S., HEIDER, M., FONSECA, D. S. **Economia Mineral do Brasil**. Departamento Nacional de Produção Mineral. DNPM. Brasília. p.216-235. Dez. 2009.

RODRIGUES, O. M. S., NOVAIS, L. R., PEREIRA, C. A. PERES, A. E. C., **Quantificação de arraste hidrodinâmico na microflotação**. XXIV ENTMME - Salvador/Bahia. 2011.

SAMPAIO, J.A., CARVALHO, E.A., ANDRADE, D.G. **Cobre – Caraíba Metais**. In.: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J. A.; Luz, A. B.; Lins, F. A. F. (editores). Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro. p. 253-261. 2002.

SAMPAIO, J. A., SILVA, F. A. N. G. S. **Determinação das densidades de sólidos e de polpa**. In.: Tratamento de minérios: práticas laboratoriais. Sampaio, J. A.; França, S. C. A., Braga, P. F. A., (editores). Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro. p. 37-51. 2007.

SÃO JOSÉ, F., **Estudo da flotação coletiva de sulfetos de zinco-chumbo**. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

SCHUBERT, H. on the turbulence-controlled microprocesses in flotation machines. *Internacional Journal of Mineral Processing*. Vol. 56., p. 257-276 1999.

SMITH, R. W., GROUDEV, S. N. **Mineral Processing Wastes and Remediation**. In: **Principles of Mineral Processing**. Fuerstenau, M. C., Han, K. N. (editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton, CO: SME. 2003.

SOMASUNDARAN P, WANG, D. **Solution chemistry: minerals and reagents**. 1ª edição. Elsevier: UK. 2006.

TAGGART, A. F.; **Handbook of Mineral Dressing**, John Wiley and Sons. Ind., New York, NY. 1954. apud FIGUEIRA, H. V. O., LUZ, A. B., ALMEIDA, S.L.M., **Britagem e Moagem**. In: Tratamento de Minérios. Luz, A.B., Sampaio, J. A., Almeida, S.L.M (editores). Tratamento de Minérios. 5ª edição. Centro de Tecnologia Mineral/Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM/MCT). Rio de Janeiro. p. 143-21. 2010.

TEIXEIRA, L.R. O Complexo Caraíba e a Suíte São José do Jacuípe no Cinturão Salvador – Curaçá (Bahia, Brasil): petrologia, geoquímica e potencial metalogenético. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia. Salvador: UFBA, 202p. 1997.

TEIXEIRA, J. B. G., SILVA, M. G., LINDENMAYER, Z. G., SILVA, L. J. H. D., VASCONCELOS, P. M., REIS, C. H. C., ANDRADE, J. B. F. **Depósitos de Cobre do Vale do Rio Curaçá, Bahia**. In: Modelos de depósitos de cobre do Brasil e sua resposta ao Intemperismo. Brito, R. S. C.; Silva, M. G.; Kuyumjian, R. M. (editores). Serviço Geológico do Brasil. Brasília: CPRM. 2010. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/16979>. Acesso em: 30 out. 2018.

TRAHAR, W. J. In: **Principles of mineral flotation**, The Wark Symposium. Jones, M. H, Woodcock, J. T. (editores). Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne. P. 117-136. 1984. apud WOODS, R. **Flotation of Sulfide Minerals**. In: Reagents in Mineral Technology. Somasundaran, P.; Moudgil, B. M. (editors). Marcel Dekker, New York, 39-78. 1988.

WANG, X. H., FORSSBERG, E., **A study of the natural and induced hydrophobicity of some sulphide minerals by collectorless flotation**. In: Processing of Complex Ores. Dobby, G. S., RAO, S. R. (editores). CIM: Halifax. p. 3-17. 1992. apud HU, Y., SUN, W., WANG, D. **Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals**. Beijing: Springer Dordrecht Heidelberg London New York. 304 p. 2009.

WANG, J., SOMASUNDARAM, P., NAGARAJ, D. R. **Adsorption mechanism of guar gum at solid-liquid interfaces**. *Minerals Engineering*, volume 122. China: 2005.

WARK, I. W., COX, A. G. **Principles of flotation, III, an experimental study of influence of cyanide, alkalis and sulfate on effect of sulfur-bearing collectors and mineral surfaces**. AIME Transactions. 1934; apud FUERSTENAU, M. C., CHANDER, S., WOODS, R. **Sulfide Mineral Flotation**. In: Froth Flotation – A century of Innovation. Fuerstenau, M. C., Jameson, G., Yoon, R. (editors). Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Littleton, CO: SME. 2007.

WATLING, H.R. **The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review**. *Hydrometallurgy*, v. 84, p 81–108, 2006.

WOODS, R. **Chemisorption of thiols and its role in flotation**. *Flotation*, Vol.2, p.14. 1994.

WOODS, R. **Flotation of Sulfide Minerals**. In: Reagents in Mineral Technology. Somasundaran, P.; Moudgil, B. M. (editors). Marcel Dekker, New York, 39-78. 1988.

YOON, R.H. **Collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide**. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam.n8. p. 31-48. 1981.