



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM



CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DA MINA EXTREMO NORTE E DO MINERAL PIROMORFITA

THIAGO DUARTE FIGUEIREDO

OURO PRETO

2020

THIAGO DUARTE FIGUEIREDO

**CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DA MINA EXTREMO NORTE E DO
MINERAL PIROMORFITA**

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 Mestre em Engenharia Mineral.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios

Orientador: Dr. Carlos Alberto Pereira

Coorientadora: Dra. Francielle Câmara Nogueira

**OURO PRETO
2020**

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

F475c Figueiredo, Thiago Duarte .
Caracterização do minério da Mina Extremo Norte e do mineral
piromorfita. [manuscrito] / Thiago Duarte Figueiredo. - 2020.
106 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Pereira.
Coorientadora: Profa. Dra. Francielle Câmara Nogueira.
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. Beneficiamento de minério. 2. Flotação. 3. Minérios de chumbo. 4.
Determinação mineralógica. I. Nogueira, Francielle Câmara. II. Pereira,
Carlos Alberto. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. 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****THIAGO DUARTE FIGUEIREDO THIAGO DUARTE FIGUEIREDO****CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DA MINA EXTREMO NORTE E DO MINERAL PIROMORFITA**

Membros da banca

Carlos Alberto Pereira- Doutor - Universidade Federal de Ouro Preto
Michelly dos Santos Oliveira- Doutora - CEFET Araxá
Andreia Bicalho Henriques - Doutora - UFMG

Versão final

Aprovado em 05 de outubro de 2020

De acordo

Professor Orientador Carlos Alberto Pereira



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Alberto Pereira, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 04/11/2020, às 20:54, 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 **0091615** e o código CRC **B695DFEA**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.007663/2020-02

SEI nº 0091615

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

AGRADECIMENTOS

Há um provérbio que diz: “Se quer ir rápido, vá sozinho. Mas se quer ir longe, vá em grupo”. Levo comigo essa frase durante toda minha caminhada, para que sempre me lembre que, em todos os momentos e vitórias alcançadas, existirão muitas pessoas responsáveis pelo sucesso, sempre apoiando, incentivando e dividindo o peso de cada pedra carregada ao longo do caminho. Me sinto desconfortável por ser o único autor creditado neste trabalho. Penso que, sem a participação de todas as pessoas que dispensaram seu tempo, esforço, conhecimento e generosidade para a realização deste projeto, nada seria alcançado. Sendo assim, o mínimo que posso fazer é demonstrar minha gratidão e eterna dívida à cada uma delas.

Agradeço à Deus primeiramente por colocar pessoas tão incríveis em minha volta e por manter minha fé sempre inabalada até mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço também à minha família, base de tudo. Meus pais Roncally e Taise pelo apoio e por todas as abdições feitas em prol do meu desenvolvimento. Pedro e Fabiane, minha gratidão pelo companheirismo constante e pelo amor puro que me dão até quando não mereço. Meus avós, tios, primos, ao Naite e família, o apoio de vocês foi meu sustento, muito obrigado pelos conselhos e pela torcida constante!

Carlão e Fran, o que dizer a vocês... Não tenho como definir o quanto sou grato pelos conselhos, bate-papos, pela alegria dos lanches diários e pela oportunidade de ser parte desta verdadeira família, vocês se tornaram pra mim grandes exemplos de profissionais e, principalmente, de seres humanos. Quisera eu ter o coração, a generosidade e o conhecimento de vocês. Sou extremamente feliz por tê-los como meus orientadores, e mais ainda por poder chamá-los de meus grandes amigos! Obrigado!

Aos famosos “bolsistas do Carlão” e agregados, que me acompanharam ao longo do trabalho, meu muito obrigado! Guilherme Gualandí, Paulo Henrique, Pedro Henrique, Rafael Pereira, Caio, Daniel, Karine e Cris, vocês foram meus colegas, meus amigos, meus irmãos. A convivência diária com cada um de vocês me proporcionou uma rotina muito mais leve, engraçada e produtiva, tenho certeza que terão um futuro brilhante! Levarei vocês sempre comigo com as melhores lembranças e a mais sincera saudade. Muito obrigado pela dedicação e irmandade, este trabalho é todo de vocês!

Agradeço também aos meus amigos de Sabinópolis e Araxá, que me acompanham há tanto tempo. Aos meus amigos do CEFET que foram meus irmãos de jornada no mestrado, Rayanne, Mari, Pablo e Breno, minha gratidão pelas barras divididas, pelos inúmeros

momentos de risadas e pela amizade que nos sustentou até aqui. Ao Augusto, Jéssica e Bernardo, meus companheiros de casa, muito obrigado por serem minha família em Ouro Preto! Nossa convivência e amizade foi um dos grandes prêmios que recebi durante o mestrado, obrigado por tanto!

Minha gratidão aos meus colegas de PPGEM, Geriane, Marcus, Stephânia, Mariana, Paula, Isabela, Paôlla, Paulo Gonçalves, Jacinto Tchipa, Felipe de Paulo, Felipe Milhomen, Amélia, Anderson, Maísa, Nathalia, Flávio, Tatiana, Eduardo, Hemerson, Tonimar, Geraldo, Pedro, Carlos, Yanne e Guilherme Alzamora. A amizade construída e a generosidade de cada um de vocês comigo desde a minha chegada foi inesquecível, estarei sempre na torcida por vocês!

Agradeço imensamente os Professores e Funcionários da UFOP, em especial os professores Rosa Malena, José Aurélio e Vladimir Kronemberger e os funcionários Antônio (Toninho), Luiz e Mariana pela amizade, boas conversas e os muitos ensinamentos.

Agradeço aos membros da banca pela disponibilidade, atenção e pelas contribuições relevantes para o trabalho. Dr. Adelson Dias de Souza e professoras Dra. Andreia Bicalho Henriques e Michelly dos Santos Oliveira, pela qual incluo todos os funcionários do CEFET-Araxá, responsáveis pela minha formação como engenheiro de minas, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço também à Nexa Resources, especialmente ao Adelson Dias de Souza, Aníbal Pereira Neto, Nathália Carvalho e Pablo Pina por toda a confiança depositada e pela constante parceria. Da mesma forma, agradeço às empresas Pietsch e Clariant pelo fornecimento dos reagentes e contribuição à pesquisa. Ao CNPq e FAPEMIG, pelo fornecimento de auxílios que me permitiram dedicar exclusivamente à pesquisa, muito obrigado.

Por fim agradeço à UFOP, ao DEMIN e ao PPGEM por me proporcionar uma das experiências mais enriquecedoras da minha vida acadêmica e pessoal. Mesmo vindo de outra instituição, me sinto um pouco parte da Escola de Minas, e com muito orgulho. À cidade de Ouro Preto, que tão bem me acolheu, por me apresentar pessoas incríveis e proporcionar momentos únicos, de muita evolução pessoal e por me mostrar o quão é especial viver aqui, um até breve!

Penso que mais importante que qualquer título, trabalho ou status acadêmico. a amizade de cada um e todos os momentos que passamos ao longo deste tempo serão sempre lembrados com muito mais valor. Jamais terei palavras ou ações para retribuir tudo que fizeram por mim. De coração, que Deus abençoe a todos e dê em dobro todo o bem que me fizeram! Meu mais sincero muito obrigado!

“E no final das contas, não são os anos em sua vida que contam. É a vida nos seus anos”.

(Abraham Lincoln)

RESUMO

A mina do Extremo Norte consiste em uma área de exploração de minério de zinco, chumbo e prata localizada na região de Vazante, Minas Gerais, Brasil. Por apresentar mineralogia complexa associada a ocorrência predominante de minerais de chumbo não sulfetados, o beneficiamento do minério vem apresentando baixos índices de recuperação desse elemento. Esta condição se deve ao fato de que os circuitos de beneficiamento do minério da jazida foram projetados para a flotação de minerais sulfetados de chumbo, não sendo eficientes na recuperação de minerais oxidados. O principal mineral de chumbo de Extremo Norte é a piromorfita, um clorofosfato de chumbo que ocorre usualmente em pequenas quantidades, sendo pouco explorado e com poucos estudos relacionados à sua recuperação. Desta forma, para buscar um melhor conhecimento das características do minério do Extremo Norte e do mineral piromorfita a fim de promover melhores índices de recuperação metálica no circuito de beneficiamento, neste trabalho foram realizados estudos de caracterização do minério de Extremo Norte e do mineral piromorfita. Para tanto, foram realizados experimentos de determinação de massa específica, *work index*, análise granulométrica, análise mineralógica e química do minério. Para a caracterização da piromorfita foram realizados estudos de determinação de potencial zeta e microflotação em tubo de Hallimond modificado, avaliando a ação de coletores sulfidrílicos e ácidos graxos no comportamento do mineral e sua recuperação, determinando quais reagentes apresentaram melhor desempenho, valores ótimos de dosagem e pH. Os coletores foram submetidos à experimentos de determinação de tensão superficial a fim de avaliar sua função surfactante. Ao final dos dos experimentos, verificou-se a predominância de hematita e dolomita na composição do minério, confirmando também a piromorfita como principal mineral de chumbo. Os teores de Zn, Pb e Ag do minério foram determinadas em 9,24%, 3630 ppm e 9 ppm, respectivamente, distribuídos predominantemente na faixa de tamanho inferior à 38 μm . O minério apresentou valores de WI de 23,45 kWh/t e massa específica de 3,71 g/cm³. A caracterização da piromorfita evidenciou a refração do mineral à sulfetização e à interação com coletores sulfidrílicos, enquanto o emprego de ácidos graxos promoveu índices de flotabilidade superiores à 75%. Por fim foi visto que o oleato de sódio foi o reagente de melhor desempenho de recuperação da piromorfita, com 93,26% de flotabilidade na dosagem ótima de 10 mg/Le pH 10.

Palavras chave: Jazida do Extremo Norte. Piromorfita. Minerais oxidados de chumbo.

ABSTRACT

The Extremo Norte mine consists of an area of exploration of zinc, lead and silver ore located in the Vazante region, Minas Gerais, Brazil. Because its complex mineralogy associated with the predominant occurrence of non-sulfides minerals, the processing of this ore has shown low recovery rates, especially of lead minerals. This condition is due to the fact that the ore processing circuits of the deposit were designed for the flotation of lead sulfide minerals, not being efficient in the recovery of oxidized minerals. The main lead mineral of Extremo Norte consists of pyromorphite, a phosphate lead mineral that usually occurs in small amounts, being little explored and with few studies related to its recovery. Thus, in order to seek a better knowledge of the characteristics of the Extremo Norte ore and pyromorphite to promote better metallic recovery rates in the processing circuit, this work studies were carried out to characterize the ore of Extremo Norte and the pyromorphite mineral. The characterization of the ore was performed from specific mass determination and work index tests, particle size analysis and mineralogical and chemical analysis of the ore. For the characterization of pyromorphite, studies were conducted to determine Zeta potential and microflotation in modified Hallimond tube, evaluating the action of sulfidryl collectors and fatty acids in the behavior of the mineral and its recovery, determining which reagents presented the best performance, optimal dosage values and pH. The collectors were submitted to surface tension tests in order to evaluate their surfactant function. At the end of the tests, the predominance of hematite and dolomite was verified in the composition of the ore, also confirming pyrophyte as the main lead mineral. The levels of Zn, Pb and Ag of the ore were determined at 9.24 %, 3630 ppm and 9 ppm, respectively, distributed predominantly in the size range lower than 38 μm . The ore presented WI values of 23.45 kWh/t and specific mass of 3.71 g/cm³. The characterization of pyromorphite showed mineral refraction to sulfetization and interaction with sulfidryl collectors, while the use of fatty acids promoted flotability rates higher than 75%. Finally, it was seen that sodium oleate was the best recovery reagent of pyromorphite, with 93.26% flotability at the optimum dosage of 10 mg/L and pH 10.

Keywords: Extremo Norte deposit. Pyromorphite. Oxidized lead minerals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Jazidas de Morro Agudo e Vazante	17
Figura 2 – Localização da Mina do Extremo Norte	19
Figura 3 – Reações de formação do ácido xântico e do xantato.....	22
Figura 4 – Circuito de flotação proposto para o minério de Anatólia, na Turquia.....	26
Figura 5 – Complexo quelante formado por MMBT em minerais de chumbo	28
Figura 6 – Diagrama de espécies (A) e de solubilidade (B) do reagente MMBT	29
Figura 7 – Recuperação de cerussita utilizando agentes quelantes como coletor	29
Figura 8 – Estrutura química dos ácidos graxos.....	31
Figura 9 – Reação de saponificação dos ácidos graxos.....	32
Figura 10 – Diagrama de espécies do ácido oleico	32
Figura 11 – Estrutura química do ácido oleico.....	33
Figura 12 – Flotabilidade da apatita em função do pH usando oleato de sódio como coletor .	34
Figura 13 – Estrutura química do ácido linoleico.....	34
Figura 14 – Flotabilidade da apatita por diferentes ácidos graxos	35
Figura 15 – Óleos vegetais como coletores de apatita.....	36
Figura 16 – Fluxograma geral do circuito de beneficiamento de Vazante	38
Figura 17 – Cristais de piromorfita	40
Figura 18 – Imagem em microscópio de um cristal de piromorfita	41
Figura 19 – Processo de formação da piromorfita.....	42
Figura 20 – Piromorfita em matriz rochosa.....	43
Figura 21 – Imagem de grão de piromorfita (Pym) em matriz via MEV.....	43
Figura 22 – Evolução anual da recuperação dos minérios oxidados de Boquirá	45
Figura 23 – Metodologia para caracterização do minério do Extremo Norte	48
Figura 24 – Diagrama para coleta de alíquotas após quarteramento via carrossel	49
Figura 25 – Metodologia empregada para a caracterização da amostra de piromorfita.....	56
Figura 26 – Tubo de Hallimond modificado	64
Figura 27 – Distribuição granulométrica do minério britado do Extremo Norte	68
Figura 28 – Correlação densidade do minério x teor de Fe + Zn	69
Figura 29 – Difratoograma do minério do Extremo Norte.....	70
Figura 30 – Análise óptica do minério do Extremo Norte (Dolomita – verde; Willemita – azul; quartzo – amarelo).....	71

Figura 31 – Análise óptica dos cristais de piromorfita.....	78
Figura 32 – Análise mineralógica via DRX da amostra de piromorfita de Guanxi	79
Figura 33 – Tensão superficial em função da dosagem de amil xantato de potássio.....	80
Figura 34 – Tensão superficial em função da dosagem de 2-mercaptobenzotiazol	80
Figura 35 – Tensão superficial em função da dosagem de oleato de sódio.....	81
Figura 36 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotimax AP29 L10.....	82
Figura 37 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotigam 5806	82
Figura 38 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotisor 7224.....	83
Figura 39 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotisor 7269.....	83
Figura 40 – Tensão superficial em função da dosagem de EPE MIN 166/20.....	84
Figura 41 – Tensão superficial em função da dosagem de EPE MIN 304/19.....	84
Figura 42 – Potencial zeta da piromorfita em solução de NaCl – 10 ⁻³ M em função do pH....	86
Figura 43 – Potencial zeta da piromorfita condicionada com água destilada e na presença dos coletores do grupo tiol em função do pH	87
Figura 44 – Potencial zeta da piromorfita condicionada com água destilada e na presença dos coletores do grupo dos ácidos graxos em função do pH	88
Figura 45 – Flotabilidade da piromorfita sob ação de diferentes coletores.....	89
Figura 46 – Influência da dosagem de coletor na flotabilidade da piromorfita.....	93
Figura 47 – Flotabilidade da piromorfita em função do pH	94
Figura 48 – Recuperação da fluorapatita (dir.) e ângulo de contato coletor-mineral (esq.) em função do pH	95

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Principais reagentes coletores do grupo tiol	21
Quadro 2 – Compostos derivados do xantato	23
Quadro 3 – Estudos sobre sulfetização prévia à flotação	27
Quadro 4 – Medidas de potencial zeta para a piromorfita em soluções de coletores na concentração de 10 mg/L.....	105
Quadro 5 – Medições de tensão superficial de soluções de água destilada e coletores em função da concentração dos reagentes	106
Tabela 1 – Coletores utilizado na flotação de fosfatos.....	30
Tabela 2 – Composição dos óleos vegetais.....	36
Tabela 3 – Teores da alimentação e dos produtos do minério de Vazante.....	37
Tabela 4 – Parâmetros operacionais para flotação do minério de chumbo de Newton Count..	46
Tabela 5 – Série de peneiras utilizadas no peneiramento a úmido.....	50
Tabela 6 – Faixas granulométricas utilizadas na análise química da amostra do minério.....	53
Tabela 7 – Distribuição dos corpos moedores.....	54
Tabela 8 – Descrição dos reagentes coletores de piromorfita utilizados no estudo.....	57
Tabela 9 – Experimentos da primeira bateria de microflotação.....	65
Tabela 10 – Experimentos da segunda bateria de microflotação	66
Tabela 11 – Experimentos da terceira bateria demicroflotação.....	66
Tabela 12 – Parâmetros a serem avaliados nos experimentos de microflotação.....	67
Tabela 13 – Resultados dos experimentos de picnometria a gás	69
Tabela 14 – Resultados de análise mineralógica via MLA.....	72
Tabela 15 – Composição química do minério do Extremo Norte.....	74
Tabela 16 – Análise granuloquímica do minério do Extremo Norte	75
Tabela 17 – Valores de WI do minério do Extremo Norte	77
Tabela 18 – Valores de CMC para cada coletor	85
Tabela 19 – Resultados da Bateria 1 dos experimentos de microflotação da piromorfita.....	107
Tabela 20 – Resultados da Bateria 2 dos experimentos de microflotação da piromorfita.....	107
Tabela 21 – Resultados da Bateria 3 dos experimentos de microflotação da piromorfita.....	107

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Principais características dos elementos zinco e chumbo	16
3.2	Mineração de Zinco e chumbo no Brasil.....	17
3.3	Mina de Extremo Norte	18
3.4	Beneficiamento de minerais de zinco e chumbo	20
3.4.1	Flotação de minerais sulfetados	21
3.4.2	Flotação de minerais de zinco e chumbo não sulfetados	23
3.4.3	Flotação de fosfatos de chumbo	30
3.5	Rota de beneficiamento de Vazante	37
3.6	Piromorfita.....	39
3.6.1	Beneficiamento da piromorfita	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1	Caracterização do minério da mina do Extremo Norte	48
4.1.1	Preparo da amostra.....	48
4.1.2	Análise granulométrica	49
4.1.3	Massa específica.....	50
4.1.4	Análise mineralógica.....	51
4.1.5	Análise química.....	52
4.1.6	Experimentos de <i>Work Index</i>	53
4.2	Caracterização da piromorfita	56
4.2.1	Preparo da amostra.....	56
4.2.2	Preparo dos reagentes.....	57
4.2.3	Potencial Zeta.....	61
4.2.4	Tensão superficial	62
4.2.5	Microflotação	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Caracterização do minério de Extremo Norte	68
5.1.1	Análise e adequação granulométrica.....	68
5.1.2	Massa específica.....	69
5.1.3	Análise mineralógica.....	70

5.1.4 Análise Química.....	73
5.1.5 Experimentos de Work Index.....	76
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA PIROMORFITA.....	77
5.2.1 Análise mineralógica.....	77
5.2.2 Medidas de tensão superficial	79
5.2.3 Potencial Zeta.....	86
5.2.4 Microflotação	89
6 CONCLUSÃO	96
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
REFERÊNCIAS	99
7 APÊNDICES	105
7.1 Medidas de potencial zeta para a piromorfita.....	105
7.2 Medições de tensão superficial para soluções de coletores em função da concentração	106
7.3 Resultados dos experimentos de microflotação da piromorfita	107

1 INTRODUÇÃO

Localizado na região noroeste do estado de Minas Gerais, precisamente a 8 km da cidade de Vazante, a jazida mineral, que leva o mesmo nome do município, é, atualmente, uma das mais importantes jazidas metálicas do Brasil. Fonte de zinco, chumbo e prata, a jazida de Vazante caracteriza-se pela ocorrência de minerais não sulfetados e sulfetados, explorados atualmente em duas minas, na mina de Vazante e na mina Extremo Norte.

A mineralogia da jazida consiste, predominantemente, em veios de galena (PbS) em conjunto com grãos de prata elementar, willemita ($Zn_4(Si_2O_7)$), hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$) e esfalerita (ZnS), distribuídos em rochas encaixantes compostas por quartzo, dolomita e hematita (HITZMAN et al., 2003). Observa-se também a ocorrência de minerais secundários distribuídos em uma extensa assembleia mineralógica ao longo da jazida, englobando sulfetos, silicatos e fosfatos, que ocorrem em diferentes proporções em cada região da jazida. Essa variabilidade mineralógica é observada principalmente no minério da mina de Extremo Norte, onde a notável diversidade de minerais não sulfetados representa um desafio operacional para os processos de concentração e recuperação dos metais de interesse.

Durante sua formação geológica, o minério de Extremo Norte foi submetido a sequenciais processos de alteração hidrotermal, modificando a assembleia mineralógica da jazida (LEMOS, 2011). Diferentemente do observado na mina de Vazante, o chumbo de Extremo Norte é encontrado predominantemente na forma de fosfatos, com a ocorrência do mineral piromorfita em volume consideravelmente superior à galena.

A piromorfita é um clorofosfato de chumbo pertencente ao grupo das apatitas, apresentando fórmula química $Pb_5(PO_4)_3Cl$ e teor máximo de 76% de chumbo em sua composição (ANTHONY et al., 2001). Por se tratar de um mineral secundário pouco explorado e com interesse econômico significativamente menor em relação aos sulfetos e óxidos, estudos referentes à piromorfita e sua recuperação em circuitos de beneficiamento mineral são escassos. Por se tratar de um mineral não sulfetado, a piromorfita apresenta características consideravelmente distintas da galena, o que impede a sua recuperação em circuitos de flotação de sulfetos.

Esse cenário é observado na usina de beneficiamento de Vazante, responsável pelo beneficiamento dos minérios das minas de Vazante e do Extremo Norte. O beneficiamento do minério é, atualmente, realizado via flotação, sendo dimensionado para a recuperação

conjunta de galena e prata elementar, seguida pela flotação seletiva dos minerais não sulfetados de zinco.

Por meio de etapas de flotação direta, o processo consiste, basicamente, na coleta inicial dos minerais de chumbo e prata pela adição de amil xantato de potássio, reagente indicado para a coleta de sulfetos devido à sua ação efetiva de interação com a superfície de minerais contendo enxofre, promovendo, assim, a recuperação satisfatória de galena. A flotação da willemita é viabilizada pela sulfetização do mineral mediante a adição de sulfeto de sódio à polpa, ativando a superfície do silicato de zinco e promovendo uma interação efetiva com os coletores empregados. Utiliza-se ainda o sulfeto de sódio modulador de pH da polpa e o silicato de sódio como depressores dos minerais carbonatados que compõem a ganga do minério.

Embora seja efetivo para a recuperação dos sulfetos de chumbo e silicatos de zinco, observa-se uma queda acentuada de rendimento no circuito de flotação de Vazante quando há a entrada de minério pertencente a outra assembleia mineralógica, principalmente em relação à recuperação de chumbo do minério da mina do Extremo Norte, onde a ocorrência do metal na forma de sulfetos é reduzida. O circuito de concentração da usina de Vazante foi dimensionado para a recuperação do minério da mina de Vazante, de modo que a exploração e beneficiamento do minério da mina do Extremo Norte impõe a necessidade de adaptações no processo de concentração para elevar os índices de recuperação mineral, especialmente de piromorfita.

Dessa forma, a caracterização do minério da mina de Extremo Norte se faz importante, visto que o conhecimento aprofundado sobre as principais propriedades do mesmo permitirá a determinação de possíveis novas rotas de beneficiamento e recuperação do chumbo, zinco e prata existentes na jazida.

As informações descritas até aqui motivam, portanto, a realização do presente trabalho que, por meio de experimentos de caracterização física, química e mineralógica, visa obter parâmetros importantes sobre o minério da mina do Extremo Norte. Sabendo da ocorrência predominante de piromorfita no minério, a caracterização específica do mineral por meio de experimentos de determinação do potencial Zeta e microflotação do mineral também será realizada, a fim de avaliar o emprego de alguns reagentes em relação ao circuito atual de beneficiamento de minérios de Vazante.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral determinar as principais características físicas, químicas e mineralógicas do minério de zinco, chumbo e prata da mina Extremo Norte. Além disso, um estudo específico sobre o mineral piromorfita também será realizado, avaliando sua flotabilidade em diferentes condições operacionais.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) definir as principais características físicas do minério de Extremo Norte, por meio de experimentos de análise granulométrica, *work index* e determinação de massa específica;
- b) realizar a análise mineralógica do minério de Extremo Norte por difração de raios X e análise óptica por estereomicroscópio, determinando a assembleia mineralógica pertencente ao minério;
- c) determinar a composição química da amostra global e em diferentes faixas de tamanho para o minério da mina de Extremo Norte;
- d) avaliar a adsorção de diferentes reagentes coletores na superfície da piromorfita mediante medidas de Potencial zeta;
- e) obter a partir de experimentos de microflotação os índices de flotabilidade da piromorfita na presença de diferentes coletores, pertencentes às classes dos ácidos graxos, xantatos e mercaptanas;
- f) avaliar a influência da flotabilidade da piromorfita sob ação de diferentes dosagens de coletor e valores de pH.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta, a partir da revisão da literatura, informações importantes acerca do tema do presente trabalho. Os tópicos descritos a seguir auxiliam a compreensão de conceitos referentes ao minério de Vazante e processos de concentração associados, facilitando o entendimento do trabalho realizado.

3.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS ZINCO E CHUMBO

Os elementos zinco (Zn) e chumbo (Pb) estão entre os mais importantes metais para a indústria, possuindo uma extensa gama de aplicações. Na natureza, a ocorrência de ambos os elementos se dá normalmente em associação, como jazidas plumbo-zincíferas. Em muitos casos, esses metais são explorados em conjunto, sendo o chumbo usualmente extraído como subproduto da mineração de zinco (SANTOS, 2009).

A ocorrência de chumbo na crosta terrestre abrange aproximadamente 0,002% de todo o planeta, distribuída, geralmente, em depósitos com teores inferiores a 3% (SILVA E TEIXEIRA, 2009). Já o zinco constitui cerca de 0,007% da crosta terrestre, sendo encontrado em depósitos com teores máximos de até 50% (SANTOS, 2009). Segundo Rao (2004), quando associados, os teores combinados de zinco e chumbo variam entre 3% e 15-20%.

O chumbo é um metal cuja ocorrência se dá, predominantemente, associada a outros elementos, como a prata, cobre e ouro, além do zinco e antimônio (VALERIANO, 2019). Os principais minerais de chumbo são a galena (PbS), cerussita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄), alcançando teores máximos de 86,6%, 83,5% e 73,6%, respectivamente (RAO, 2004).

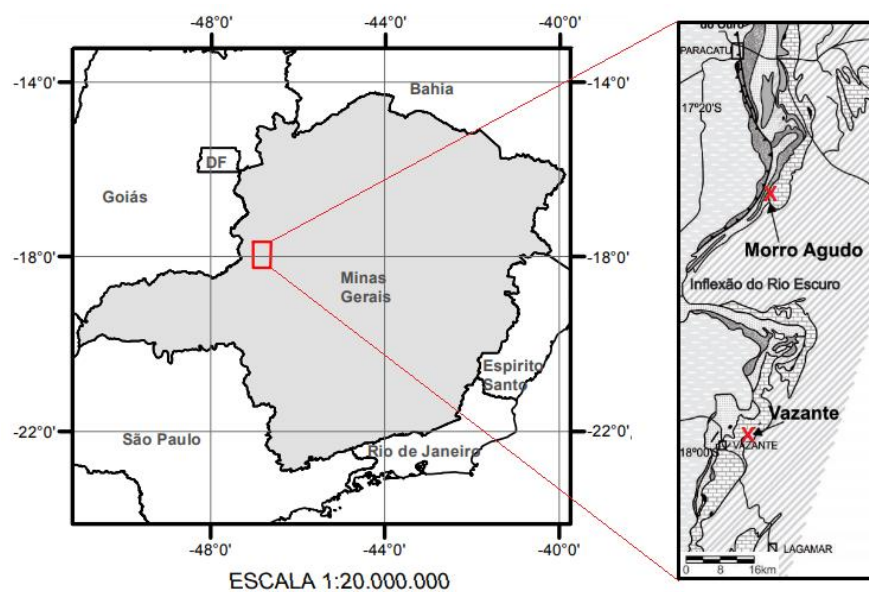
Na natureza, o zinco é encontrado na forma de sulfetos e óxidos, não ocorrendo em sua forma metálica. Sua ocorrência é normalmente associada a elementos como o chumbo, o cobre e a prata (VALERIANO, 2019). O principal mineral de zinco é a esfalerita (ZnS), com teor máximo de até 67%, seguido pela willemita (Zn₂SiO₄), com até 58% de Zn, a calamina ou hemimorfita (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂H₂O), contendo 54,2% de Zn, e smithsonita ZnCO₃, com até 52,1% de Zn (RAO, 2004).

Entre os minerais portadores de zinco e chumbo com viabilidade de exploração industrial destacam-se os sulfetos, como a esfalerita e galena. Em alguns casos, há ainda a exploração de óxidos de zinco, como a willemita e a hemimorfita (VALERIANO, 2019).

3.2 MINERAÇÃO DE ZINCO E CHUMBO NO BRASIL

Com o fechamento das últimas minas de chumbo como produto primário na década de 90, o metal no Brasil é, desde então, explorado exclusivamente como subproduto da mineração de zinco (SILVA, 2001). As jazidas de Zn-Pb de maior evidência no Brasil são encontradas na região noroeste de Minas Gerais e pertencem ao grupo Vazante, formação geológica de aproximadamente 250 km de extensão e situada às margens do Cráton de São Francisco (NEVES, 2011). O grupo Vazante se divide em sete zonas de ocorrência de zinco e chumbo (MONTEIRO et al., 2007) e representa o maior distrito plumbo-zincífero da América do Sul (CUNHA et al., 2007), com destaque às jazidas de Morro Agudo e Vazante (Figura 1), localizadas, respectivamente, nos municípios de Paracatu e Vazante (MG).

Figura 1– Jazidas de Morro Agudo e Vazante



Fonte: Adaptado de Monteiro et. al., 2007.

A jazida de Morro Agudo localiza-se na porção norte do grupo Vazante e, de acordo com Cunha et al. (2007), caracteriza-se principalmente pela ocorrência de minerais sulfetados associados a rochas carbonáticas, com notável presença de dolomita. A mineralização da jazida é composta predominantemente por esfalerita e galena, geralmente associados a minerais de ganga, como barita, quartzo e calcita (MISI et al., 2005).

O minério de Morro Agudo apresenta teores de zinco e chumbo próximos a 5% e 1%, respectivamente. Com reservas estimadas em oito milhões de toneladas, Morro Agudo é

considerado a segunda maior jazida de zinco e chumbo do país, com dimensões inferiores apenas à de Vazante (VALERIANO, 2019; APPOLD e MONTEIRO, 2009).

A jazida de Vazante representa o principal corpo de minério de zinco e chumbo no Brasil, sendo considerada a maior ocorrência de minério willemítico do mundo (OLIVEIRA, 2013), abrigando as minas de Vazante e do Extremo Norte. Segundo Monteiro (2007), a jazida de Vazante se destaca pela sua variabilidade mineralógica, principalmente em relação aos minerais portadores de zinco. Ao longo da jazida, observa-se a presença de zinco em diversos minerais, como a willemita, hemimorfita, smithsonita e esfalerita, sendo também encontrados em grãos alterados de clorita, hematita, franklinita, zincita, gahnita e dolomita (MONTEIRO, 1997), minerais distribuídos em veios associados à sílica, à dolomita e à hematita (HITZMAN et al., 2003).

Embora pertencentes ao mesmo grupo geológico, a mina de Extremo Norte e a de Vazante possuem diferenças significantes quanto à sua mineralogia, distribuição de teores e forma de ocorrência dos metais de interesse (FONTANA, 2009).

3.3 MINA DE EXTREMO NORTE

A mina do Extremo Norte, como representado pela Figura 2, está localizada ao norte da mina de Vazante, caracterizando-se pela exploração de minerais de zinco, chumbo e prata, predominantemente não sulfetados. A formação mineral do Extremo Norte possui volume útil estimado em 5,29 milhões de toneladas de minério e apresenta teores médios de zinco e chumbo inferidos em 19,5 % e 0,32 %, respectivamente (DIAS et al., 2015), sendo explorado por via subterrânea pela empresa Nexa Resources.

Figura 2 – Localização da Mina do Extremo Norte



Fonte: Adaptado de Lemos, 2011.

De acordo com Lemos (2011), a jazida de Extremo Norte é composta, predominantemente, por carbonatos (dolomita e calcita), além de notável presença de hematita. Os minerais de zinco e chumbo são encontrados ao longo do corpo mineral tanto na forma de sulfetos como na forma de óxidos, representados principalmente por willemita, galena, esfalerita, hemimorfita, hidrozincita, smithsonita, franklinita e piromorfita (BABINSKI, 2005). No minério do Extremo Norte destaca-se também a ocorrência de prata em sua forma elementar, geralmente associada aos minerais sulfetados, cuja distribuição se dá, em maior parte, na porção sul da jazida (SLEZAK et al., 2014).

A origem da jazida do Extremo Norte, assim como a de outros depósitos plumbo-zincíferos não sulfetados no mundo, resulta da alteração de depósitos primariamente sulfetados (MAGHFOURI et al., 2018). Segundo Lemos (2011), a mineralização de Extremo Norte é proveniente de alterações hipógenas, que consistem na ação de fluidos hidrotermais, estabilizando os minerais primários na forma de silicatos e óxidos.

Os fluidos hidrotermais responsáveis pela formação da jazida se subdividem em metalíferos e meteóricos (MONTEIRO, 1997). O primeiro caracteriza-se pela alta temperatura e salinidade, baixo pH, caráter redutor e rico em metais, enquanto o segundo apresenta forte ação oxidante, caráter básico e de baixa temperatura (APPOLD e MONTEIRO, 2009).

O grau de interação entre esses diferentes fluidos durante a gênese mineralógica determina as diferentes características dos minerais das jazidas do grupo Vazante (APPOLD e MONTEIRO, 2009). Dessa forma, o contato entre os fluidos meteóricos e metalíferos conferiu à região do Extremo Norte uma complexidade mineralógica peculiar, justificando a ocorrência de silicatos, sulfetos, carbonatos, fosfatos e óxidos no mesmo ambiente de formação.

Lemos (2011) ainda salienta sobre o elevado grau de fragmentação das rochas da jazida, com rochas extremamente fraturadas e muitas vezes com percolação de água. Essa característica pode ser explicada pela localização do corpo mineralizado, visto que a região consiste em uma zona de falha (Falha Vazante).

3.4 BENEFICIAMENTO DE MINERAIS DE ZINCO E CHUMBO

A flotação é atualmente o método mais eficiente de concentração de minerais de zinco, sendo efetivo para minerais de baixos teores e com granulometria de até 38 μm , com aplicação na grande maioria dos processos de beneficiamento. Eficiente também na concentração de minerais de chumbo, o beneficiamento de minérios plumbo-zincíferos é realizado, na maioria das vezes, por flotação seletiva (RAO, 2004).

A flotação seletiva de minerais de zinco e chumbo é feita em duas etapas. A primeira etapa consiste na flotação dos minerais de chumbo e metais associados, como prata e cobre, enquanto o rejeito é direcionado para a etapa seguinte, destinada à recuperação dos minerais de zinco (BASÍLIO et al., 1996).

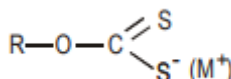
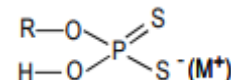
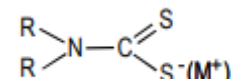
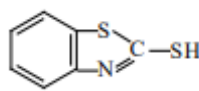
Em alguns casos, como em jazidas de teores mais elevados, a flotação conjunta de minerais de zinco e chumbo também se faz viável. Esse método consiste na recuperação de minerais não necessariamente liberados entre si, em que os minerais de zinco e chumbo são recuperados de forma conjunta, sendo separados por etapas subsequentes como lixiviação e processos metalúrgicos (BULATOVIC, 2007).

A escolha e definição dos parâmetros dos circuitos de concentração e beneficiamento de zinco e chumbo são dependentes das características dos minerais a serem concentrados, principalmente de suas propriedades superficiais (BULATOVIC, 2007). Desta forma, o beneficiamento de minerais sulfetados e não sulfetados se diferem consideravelmente, sendo necessário, para cada tipologia mineral, a definição de etapas específicas de concentração, com parâmetros operacionais adequados exclusivamente para cada jazida explorada.

3.4.1 Flotação de minerais sulfetados

A flotação de sulfetos acontece a partir da adição de reagentes coletores do grupo tiol (ou sulfidrílicos). Os coletores sulfidrílicos são essencialmente aniônicos, caracterizados pela elevada atividade química e seletividade na flotação de sulfetos, além de ineficiência na formação de espumas (LUZ et al., 2010). Os principais compostos do grupo tiol estão representados no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais reagentes coletores do grupo tiol

Reagentes	Fórmula estrutural
Ditiocarbonatos (Xantatos)	
Monoalquil ditiofosfatos	
Dialquil ditiocarbamato	
Mercaptans	RSH
Mercaptobenzotiazol	

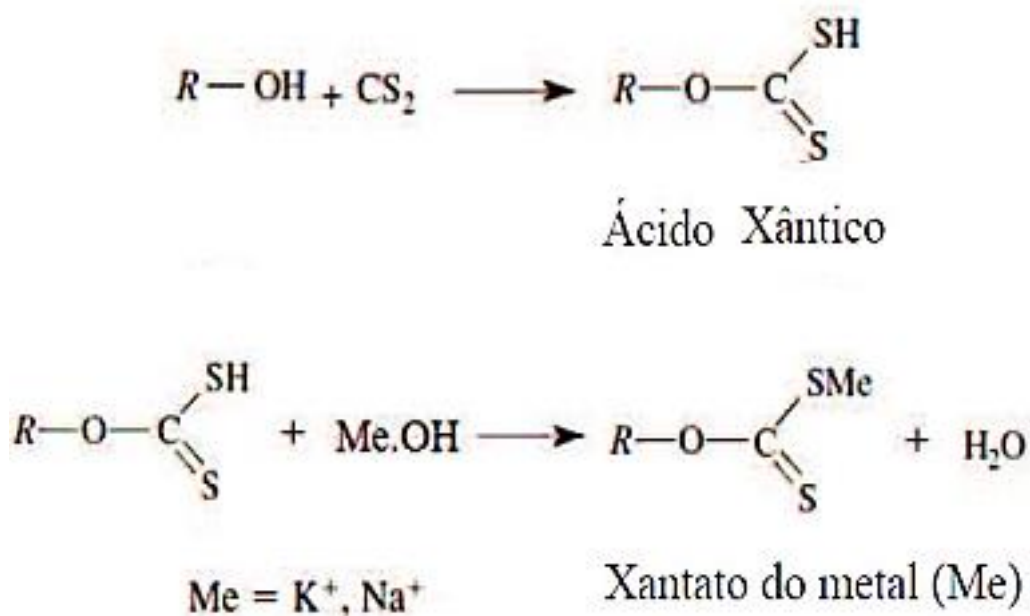
Legenda: M⁺ é um sal metálico (usualmente Na⁺ e K⁺) e R representa um radical (grupo apolar do reagente).

Fonte: Luz et al., 2010.

Os xantatos são os principais reagentes coletores do grupo tiol para a flotação de minerais sulfetados, sendo empregados na grande maioria dos casos. Na flotação utilizando xantatos, os compostos de potássio e sódio representam as classes mais utilizadas.

Para a formação do xantato é necessária a presença do ácido xântico, composto gerado a partir da reação de um álcool com um átomo de dissulfeto de carbono. A reação entre o ácido xântico e um hidróxido alcalino promove a formação do xantato (BALTAR, 2010). O xantato consiste em um sal que, na presença de água, dissocia-se em um cátion metálico e um ânion xantato, este último responsável pela adsorção no mineral (RAO, 2004). A Figura 3 representa as reações de formação do ácido xântico e do xantato.

Figura 3 – Reações de formação do ácido xântico e do xantato



Fonte: Adaptado de Barreto, 2020.

Os xantatos são responsáveis por ocupar e substituir sítios que se encontram oxidados na superfície das partículas, por meio da adsorção específica na superfície das mesmas. Este mecanismo eleva o caráter hidrofóbico das partículas, sendo potencializado pela fisissorção de dixantógeno, produto da oxidação do xantato, na camada de xantato já adsorvida na superfície mineral (RALSTON, 1994). O Quadro 2 demonstra os principais compostos derivados do xantato e suas respectivas aplicações na flotação.

Quadro 2 – Compostos derivados do xantato

Composto	Aplicações e algumas propriedades
Etil xantato de potássio Etil xantato de sódio	Flotação seletiva de minérios sulfetados de Zn-Cu e Cu-Zn-Pb
Isopropil xantato de potássio Isopropil xantato de sódio	Flotação de minérios de Cu, Zn, Pb, Ag, Co, Au, Ni e pirita
Amil xantato de potássio Amil xantato de potássio secundário	Coletor de baixa seletividade. Usado para minérios sulfetados de Co-Ni ativados por sulfetização prévia.

Fonte: Adaptado de Rao, 2004.

Para maior seletividade, é recomendada a utilização de depressores, com a aplicação de polímeros aniônicos, que promovem a depressão eficiente de minerais não sulfetados de ganga, sem alterar as propriedades dos minerais sulfetados existentes (BULATOVIC, 2007). O sulfeto de sódio, sulfato de zinco e cianeto representam os depressores de zinco mais utilizados na indústria (RAO, 2004).

As etapas de flotação parametrizadas para recuperação de sulfetos não se aplicam eficientemente em minérios na forma de óxidos, silicatos e fosfatos. Dessa forma em diversas jazidas com tais características, é necessária a aplicação de metodologias diferentes para a flotação de zinco e chumbo, cujo estudo das características do minério se faz essencial.

3.4.2 Flotação de minerais de zinco e chumbo não sulfetados

A exploração de depósitos não sulfetados de zinco vem ganhando notoriedade ao longo dos anos (HITZMAN et al., 2003). Isso se deve aos altos teores fornecidos por depósitos desse tipo e pela redução da oferta de minerais sulfetados na natureza (LEMOS, 2011). Conciliado ao avanço tecnológico no setor de processamento mineral, que permite o beneficiamento de minérios mais complexos, o interesse no beneficiamento de minerais não sulfetados é crescente.

Entre os principais depósitos de zinco e chumbo não sulfetados no mundo, destacam-se os de Vazante, localizado no Brasil, Beltana e Aroona, na Austrália, Berg e Abenab, na Namíbia, e os de Star Zinc e Kabwe, em Zâmbia, assim como alguns situados no Irã, na Itália e na França (HITZMAN et al., 2003; TERRACCIANO, 2008; PEREIRA e PERES, 2005). Embora apresentem teores elevados, a separação dos minerais de zinco e chumbo não sulfetados é considerada difícil, exigindo processos mais complexos, ainda em constante desenvolvimento e aprimoramento (YANG et al. 2016).

Acarkan et al. (2011) determina, para a flotação de minerais não sulfetados de ouro, prata, zinco e chumbo, diferentes métodos utilizados na indústria, entre os quais se destacam:

- a) sulfetização do minério seguida por adição de coletores do grupo tiol, como os xantatos;
- b) sulfetização prévia seguida pela adição de reagentes catiônicos como coletores;
- c) aplicação de coletores seletivos, como os mercaptans;
- d) aplicação de agentes quelantes como coletores.

A sulfetização prévia seguida pela ação de coletores catiônicos, tradicionalmente representados pelas aminas, consiste na principal metodologia utilizada para a flotação de minerais não sulfetados de zinco e seus elementos associados (SILVA, 2009, PEREIRA E PERES, 2005). Tal metodologia foi desenvolvida para a flotação de óxidos e carbonatos de zinco e ainda é amplamente utilizada.

Em minérios em que há a recuperação de sulfetos precedente à flotação dos minerais oxidados de zinco, os coletores sulfidrílicos inibem as características superficiais dos minerais de zinco. Dessa forma, a ativação dos mesmos se faz necessária por meio da adição de reagentes ativadores, de forma a promover uma recuperação seletiva após a etapa de flotação do chumbo (YUAN et al., 2012). No caso de minérios de zinco e chumbo, a sulfetização representa o principal método de ativação mineral.

Usualmente, o ativador mais utilizado para minérios de zinco é o sulfeto de cobre (CuSO_4), que atua na superfície das partículas por adsorção química e substituição atômica, promovendo a sulfetização das mesmas (XIE et al., 2016). Após a sulfetização, a superfície dos minerais ativados terá comportamento semelhante a superfície dos sulfetos, reagindo com os xantatos de forma análoga à galena e justificando a utilização de reagentes coletores do grupo tiol, como os xantatos (FINKELSTEIN, 1997).

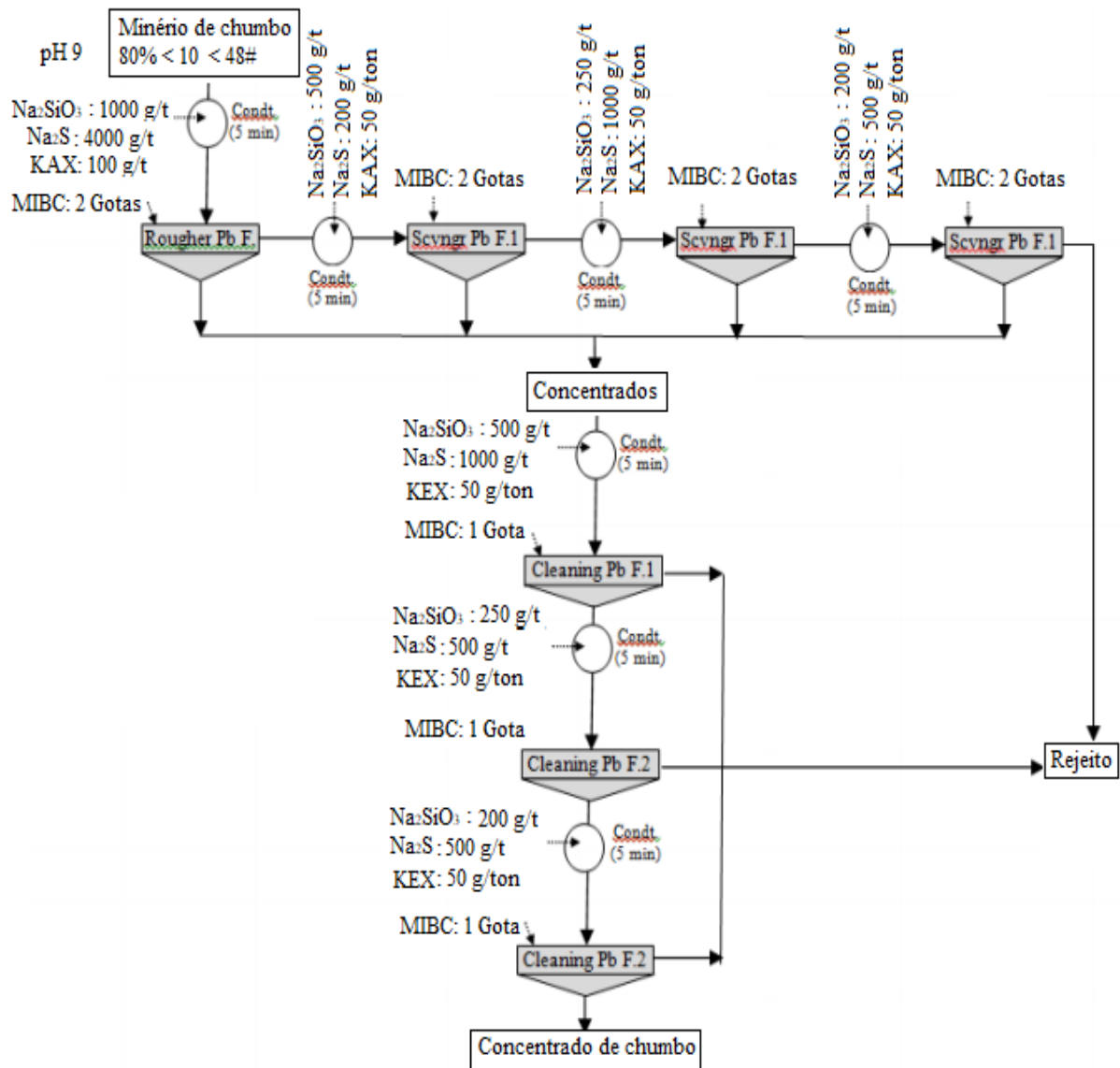
No beneficiamento do minério de zinco não sulfetado de Vazante, o minério willemítico é, segundo Pereira et al. (2011), submetido à sulfetização a partir da adição de sulfeto de sódio (1400 g/t), seguida pela aplicação da dodecilamina na dosagem de 250 g/t como coletor catiônico. Os autores ainda reiteram a importância da utilização de dispersantes e depressores, aumentando a seletividade do processo.

Lan et al. (2013) propuseram um circuito de recuperação para o minério oxidado de zinco e chumbo na região de Yunnan, na China, composto por hemimorfita ($Zn_4Si_3O(OH)_2$) e cerussita ($PbCO_3$). Pelo fato de os minerais de zinco apresentarem elevada refração à adsorção de reagentes, os autores desenvolveram um circuito consistindo em uma etapa inicial de flotação da cerussita utilizando sulfeto de sódio como ativador e butilxantato como coletor, seguido pela flotação reversa dos minerais de zinco, realizada a partir da adição de octadecilamina ao circuito. Dessa forma, apenas a ganga silicatada é flotada e o afundado, composto predominantemente por hemimorfita consiste no concentrado de zinco do circuito.

Yanbo e Xin (2016), durante pesquisas com o mesmo minério, propuseram um circuito semelhante para a flotação dos minerais oxidados de chumbo. Entretanto, sugeriram a flotação direta dos minerais oxidados de zinco, usando, para isso, o coletor BK- 428, reagente composto por uma amina modificada. O circuito global consiste numa etapa inicial de flotação *bulk* de sulfetos, como a galena e esfalerita. O rejeito dessa etapa alimenta um circuito de flotação de óxidos de chumbo que, por sua vez, alimenta uma nova etapa de flotação, dessa vez, visando à recuperação de minerais oxidados de zinco.

Para recuperar minerais não sulfetados de chumbo, Sivrikaya (2014) propôs um circuito de flotação estagiada do minério da jazida de Anatólia, na Turquia, composto por cerussita, galena e anglesita. O autor sugeriu a sulfetização dos minerais por sulfeto de sódio e a coleta dos mesmos a partir da utilização de etil xantato de potássio (KEX) e amil xantato de potássio (KAX) como coletores. Tal metodologia, descrita detalhadamente pela Figura 4, proporcionou um concentrado com 50,4% de teor de Pb e recuperação mássica de 84,4 %.

Figura 4 – Circuito de flotação proposto para o minério de Anatólia, na Turquia



Fonte: Sivrikaya, 2014.

Além dos exemplos já citados, diversos estudos foram realizados com base na sulfetização dos minerais por sulfeto de sódio seguida por flotação direta. O Quadro 3 lista algumas das pesquisas referentes a esse tipo de processo, evidenciando os principais parâmetros empregados na realização dos experimentos de flotação. Ao analisar os parâmetros operacionais definidos pelos diferentes autores, observa-se a tendência de utilização de dosagens de sulfeto de sódio superiores à de reagentes coletores. Essa condição, associada ao caráter alcalino do sulfeto de sódio confere ao mesmo a função adicional de modulador de pH, reduzindo a necessidade de adição de outros reagentes para o controle da basicidade da polpa.

Quadro 3 – Estudos sobre sulfetização prévia à flotação

Minério/Mineral estudado	Classe	pH	Coletor	Dosagem de coletor	Dosagem de Na ₂ S	Observações	Autor
Crisocola	Silicato (Cu)	8,5	KAX	10 mg/L	48 mg/L	Microflotação	Castro et al. (1983)
Willemita	Silicato (Zn)	10	Amina	1x10 ⁻⁵ mol/L	>6x10 ⁻² mol/L	Microflotação	Salum et al. (1992)
Galena	Sulfeto (Pb)	9,5	KAX	5x10 ⁻⁵ mol/L	<2x10 ⁻⁴ mol/L	Microflotação	Herrera-Urbina et al. (1998)
Cerussita	Carbonato (Pb)	9,5	KAX	5x10 ⁻⁵ mol/L	5x10 ⁻⁴ mol/L	Microflotação	Herrera-Urbina et al. (1998)
Minério calamínico	Silicato (Zn)	12	Amina/óleo diesel	500 a 800 g/t	3000 a 5000 g/t	Bancada	Pereira e Peres (2005)
Minério de zinco	Carbonato (Zn)	11	DDA	0,3 g/L	2 g/L	Bancada	Hosseini (2007)
Minério de zinco e chumbo	Óxidos (Pb)	9	PEX	100 g/t	4000 g/t	Bancada	Sivrikaya (2014)
Minério de ouro	Sulfetos	Natural (7,8)	KAX	90 g/t	350 g/t	Bancada	Silva et al. (2015)
Cerussita	Carbonato (Pb)	9,5	NaAX	5x10 ⁻⁴ mol/L	1x10 ⁻³ mol/L	Microflotação	Feng et al. (2016)
Malaquita	Sulfeto (Cu)	10	NaBX	1x10 ⁻³ mol/L	5x10 ⁻⁴ mol/L	Microflotação	Wu et al. (2017)
Minério de Zinco	Não-sulfetados		Diamina/óleo diesel	140 g/t	1400 g/t	Bancada	Lopes et al. (2019)
Malaquita	Sulfeto (Cu)	10	NaBX	2x10 ⁻⁴ mol/L	5x10 ⁻⁴ mol/L	Microflotação	Liu et al. (2020)

Fonte: Elaboração própria.

Os agentes quelantes, pertencentes à classe dos coletores catiônicos, são, segundo Bulatovic (2007), compostos caracterizados pela capacidade de doação de átomos e formação de complexos metálicos com átomos de outros compostos, como os existentes nas superfícies minerais. Estes reagentes possuem elevada seletividade e especificidade na flotação, apresentando função coletora quando formadores de complexos metálicos neutros (LOPES, 2009).

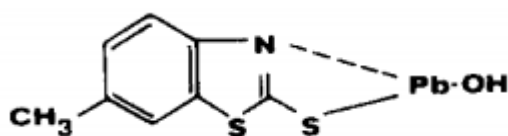
A ação de agentes quelantes como coletores foi avaliada principalmente em estudos de flotação de minérios oxidados de chumbo, promovida a partir da adsorção química dos reagentes na superfície dos minerais. Os agentes quelantes formam complexos a partir da ação de seus átomos doadores e a interação com átomos de chumbo dos minerais de interesse, gerando, assim, quelatos estáveis e com alta seletividade.

Marabini et al. (2007) avaliaram diversos agentes quelantes como reagentes de flotação, entre os quais o coletor mercaptobenzotiazol (MBT), pertencente ao grupo tiol é

indicado para a flotação seletiva de minerais de chumbo. De acordo com os autores, o MBT interage de forma altamente seletiva com o chumbo nas superfícies minerais.

Para que o MBT possua função coletora, esse composto necessita estar ligado a uma cadeia alifática, conferindo uma parte apolar à estrutura química do reagente, responsável pela formação de um filme hidrofóbico sobre as partículas adsorvidas. A Figura 5 representa o complexo formado após a interação do agente quelante 6-metil-2-mercaptobenzotiazol (MMBT) com átomos de chumbo.

Figura 5 – Complexo quelante formado por MMBT em minerais de chumbo



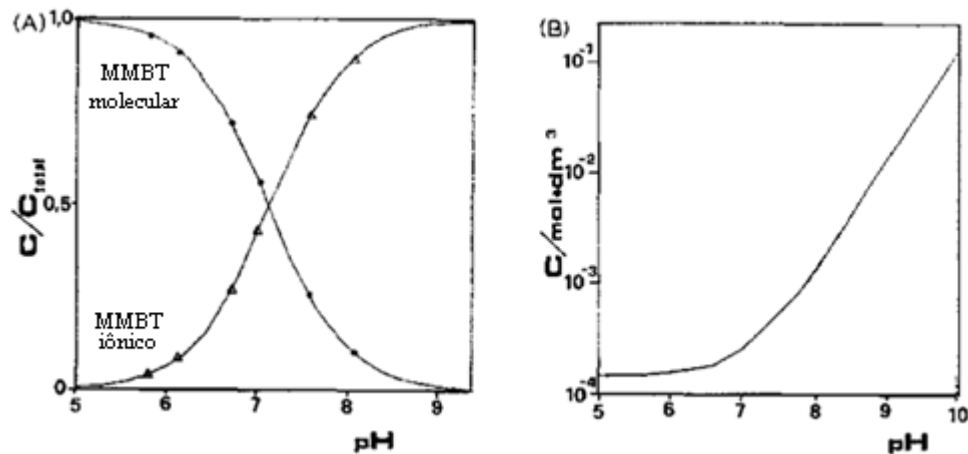
Fonte: Nowak et al., 1991.

A flotação de óxidos de chumbo por diferentes derivados do MBT foi avaliada em estudos realizados por Marabini et al. (1988). Após diversos experimentos de microflotação de cerussita, foi visto que os compostos de cadeia alifática mais longas promoveram maior recuperação do mineral. O coletor 7-Etyloxy-MBT promoveu índices de recuperação próximos a 88% e teor de 48% no concentrado, apresentando uma seletividade significativamente superior aos outros compostos testados.

Observa-se também que o pH influencia fortemente na concentração das diferentes espécies iônicas dos mercaptobenzotiazóis. Conforme o diagrama descrito por Nowak et al. (1991), há o aumento da concentração de MMBT em forma iônica à medida que o meio se torna alcalino, enquanto há a predominância do reagente na forma molecular em pH mais baixos.

Ao mesmo tempo, observa-se também um aumento na solubilidade do composto com a elevação do pH, de forma que, em meios mais alcalinos, a ocorrência de 6-metil-2-mercaptobenzotiazol dissolvido é alta, potencializando o processo de adsorção na superfície mineral (NOWAK et al., 1991). A Figura 6 ilustra o diagrama de espécies do 6-metil-2-mercaptobenzotiazol (A) e a solubilidade do composto em função do pH (B).

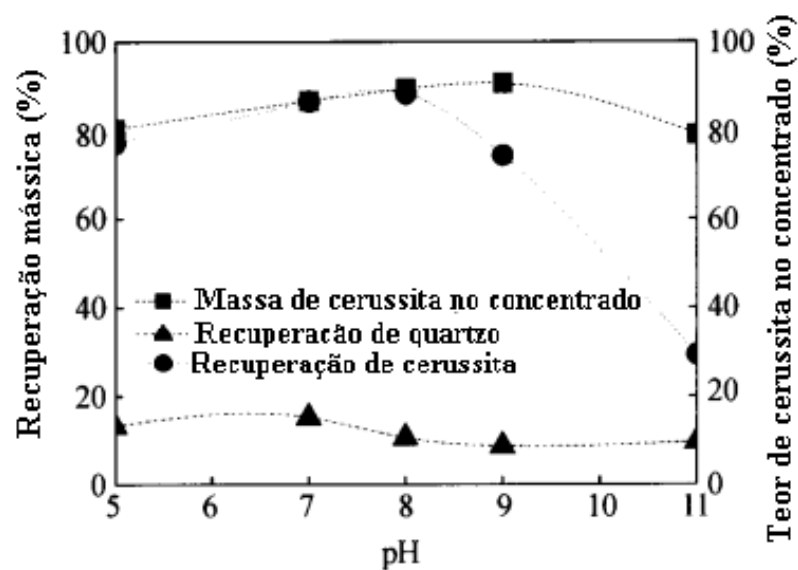
Figura 6 – Diagrama de espécies (A) e de solubilidade (B) do reagente MMBT



Fonte: Nowak, 1991.

Zhu et al. (2007), também avaliaram a recuperação de minerais de chumbo a partir da adição de agentes quelantes. Buscando a flotação da cerussita, os autores utilizaram o reagente DPTUHP [difetil α -(3-fenilthioureido) hexilfosfonato] como coletor. Como ilustra a Figura 7, em pH alcalino, a flotação de uma mistura de quartzo e cerussita com dosagem de 10^{-5} mol/L de DPTUHP apresentou elevados índices de recuperação do mineral de chumbo com considerável seletividade. Os melhores índices foram obtidos em pH 8, com recuperação próxima a 90% de cerussita e apenas 10% de flotabilidade de quartzo.

Figura 7 – Recuperação de cerussita utilizando agentes quelantes como coletor



Fonte: Modificado de Zhu et al., 2007.

A flotação de carbonatos e silicatos de chumbo apresenta bons resultados frente à sulfetização prévia e coleta via adição de xantatos. No entanto, para a recuperação de algumas classes minerais como os fosfatos, o desenvolvimento de rotas de beneficiamento mais específicas se faz necessário, dada a complexidade dos minerais fosfatados aliada à constante presença de gangas sílico-carbonáticas e ao interesse relativamente recente na exploração dos minerais deste grupo e a consequente escassez de informações.

3.4.3 Flotação de fosfatos de chumbo

A flotação de fosfatos possui diversas vertentes de aplicação. Os parâmetros operacionais, tipos e dosagens de reagentes e a sequência de etapas a serem empregadas são dependentes fortemente de cada tipologia mineral. Dessa forma, há uma gama de possibilidades para a determinação de um circuito de flotação eficiente, envolvendo principalmente os reagentes utilizados. A Tabela 1, por exemplo, apresenta alguns dos coletores utilizados na flotação de fosfatos.

Tabela 1 – Coletores utilizado na flotação de fosfatos

Propriedade iônica	Coletores utilizados	Referências
Aniônico	Ácido oleico	Onal (1975)
	Ácido graxo	Lovell (1976)
	Dodecil fosfato de sódio	Seth et al. (1975)
	Dodecil sulfato de sódio	Fuerstenau e Deason (1993)
	Sulfonatos e fosfatos etoxilados	Somasudarian e Meltesh (1997)
	Hidroxamatos	Assis et al. (1996)
	Sulfoccinamatos e sulfoccinatos	Pinto et al, (1991)
Catiônico	Armac T (derivado da amina)	Karjalahti (1972)
	Acetato de amina de sebo	Snow (1979)
Anfotérico	Sarcosinato de sódio	Buttner et al. (1991)
	Atrac 1562	Rao et al. (1999)

Fonte: Sis e Chander, 2003.

O sistema de flotação de fosfatos pode ser realizado de maneira direta ou reversa. A flotação reversa de fosfatos é realizada por meio da utilização de aminas como reagente coletor de ganga e a depressão dos minerais fosfatados.

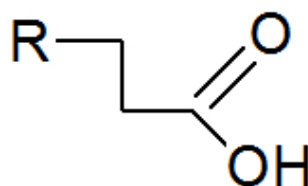
A flotação direta de fosfatos apresenta uma variedade de reagentes passíveis de utilização, como o sulfocinamato, sarcosinato e os ácidos graxos. A rota de beneficiamento mais empregada industrialmente no Brasil ocorre por meio da flotação direta dos minerais de interesse a partir da utilização de ácidos graxos como coletores (GUIMARÃES et al., 2005).

3.4.3.1 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são compostos pela mistura de diferentes ácidos carboxílicos, sendo utilizados principalmente como reagentes coletores para minerais fosfáticos e a fluorita. Derivados de óleos vegetais e animais, os ácidos graxos podem ser extraídos de diversos produtos naturais, como a soja, arroz, coco, amêndoas, árvores coníferas, entre outros.

Esses compostos, cuja estrutura química é representada pela Figura 8, possuem caráter anfifílico, caracterizado pela presença de um grupo carboxila polar e hidrofílico, e uma cadeia hidrocarbônica longa (R), apolar e hidrofóbica. Essa característica confere propriedades surfactantes e, conseqüentemente, ação espumante aos ácidos graxos (PEARSE, 2005).

Figura 8 – Estrutura química dos ácidos graxos

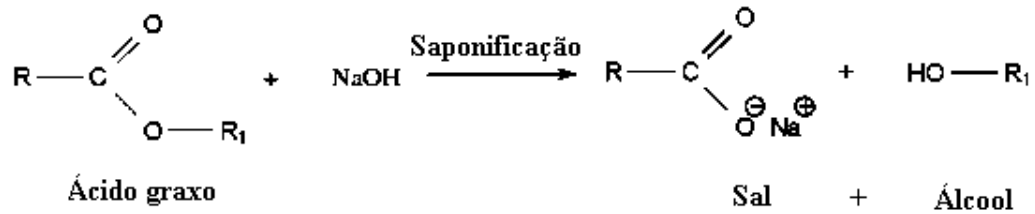


Fonte: Elaboração própria.

Os ácidos graxos são classificados em saturados e insaturados. A utilização destes compostos na flotação de fosfatos é eficiente principalmente quando são empregados compostos insaturados, por apresentarem solubilidade mais elevada. De acordo com Zhang e Snow (2009), ácidos graxos com cadeia carbônica entre 16 e 22 átomos, aliados à presença de ligações insaturadas conferem melhores índices de seletividade e bons níveis de recuperação de fosfatos, caracterizando-se como condições ideais para o emprego desse tipo de composto.

Os ácidos graxos são naturalmente insolúveis em água. Dessa forma, para sua utilização como coletor de fosfatos, é necessária a saponificação do composto, que consiste na mistura de soda cáustica ao ácido graxo, formando um sal, aumentando significativamente sua solubilidade, como é representado na Figura 9.

Figura 9 – Reação de saponificação dos ácidos graxos

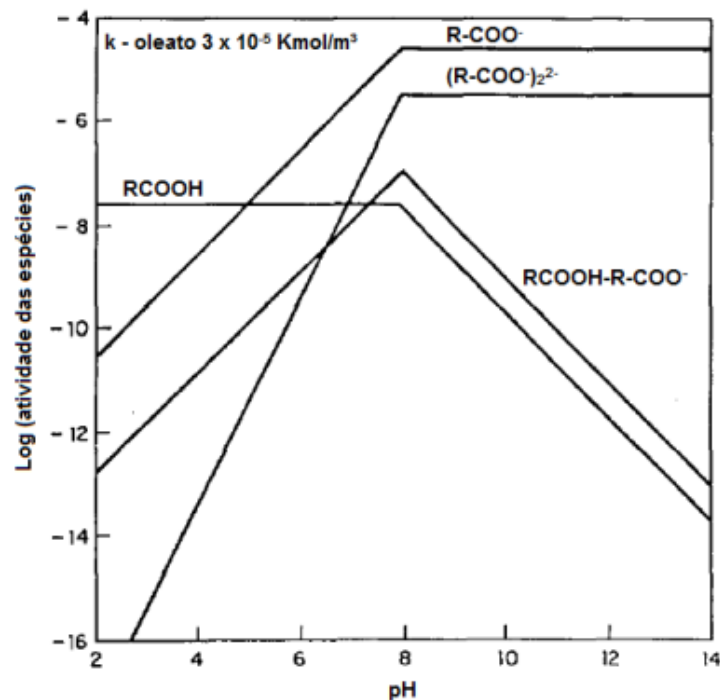


Fonte: Adaptado de Costa, 2012.

É sabido que o ácido graxo saponificado sofre hidrólise quando imerso em meio aquoso, dissociando-se para sua forma iônica. A existência de espécies iônicas na polpa está diretamente ligada ao poder da coleta dos minerais de interesse, visto que estes íons são os responsáveis pela adsorção química na superfície mineral, enquanto em sua forma neutra (precipitada), não há esse tipo de interação.

As concentrações das espécies iônicas em solução são dependentes do pH da polpa. Assim como ilustra a Figura 10, referente ao diagrama de espécies do ácido oleico, em pH alcalino a concentração dos ácidos graxos em sua forma iônica atinge os maiores valores, em que a partir do pH 8 observa-se a estabilidade dos íons R-COO^- e $(\text{R-COO})_2^{2-}$.

Figura 10 – Diagrama de espécies do ácido oleico

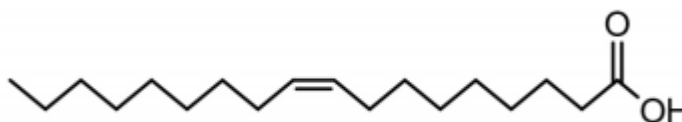


Fonte: Ananthapadmanabhan e Somasundaran, 1988.

Além disso, segundo Cao et al. (2015), quanto maior o pH do sistema, menor a tensão superficial dos ácidos graxos, o que reduz a repulsão eletrostática entre o coletor e a superfície mineral. Sendo assim, para a adsorção efetiva de ácidos graxos na superfície de fosfatos recomenda-se a operação em faixas de pH alcalino.

O *tall oil*, é um dos reagentes empregados na flotação industrial de fosfatos, e deriva de uma resina encontrada em árvores coníferas, sendo gerado como subproduto de processos de produção de celulose, sendo composto predominantemente por ácido oleico e linoleico (SIS e CHANDER, 2003). O ácido oleico, cuja estrutura química está representada na Figura 11, consiste no principal constituinte dos reagentes coletores de fosfatos empregados industrialmente. Esse composto possui estrutura química insaturada, com 18 carbonos em sua cadeia hidrocarbônica.

Figura 11 – Estrutura química do ácido oleico

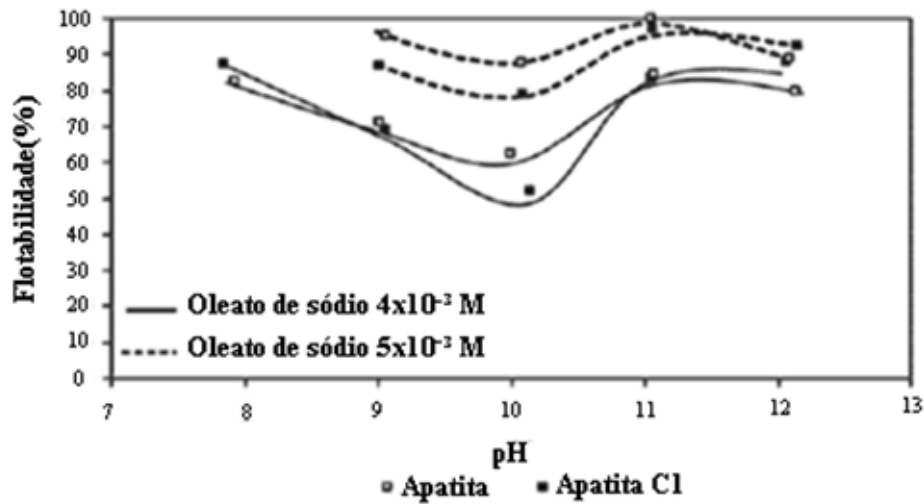


Fonte: Cortez et al., 2016.

Para emprego do ácido oleico em etapas de flotação direta de fosfatos, a saponificação do composto, transformando-o em oleato de sódio (RCOONa) é necessária. A flotação é realizada em pH alcalino, geralmente entre 8 e 10, assim como na flotação direta de fosfatos utilizando quaisquer outros ácidos graxos (OLIVEIRA e PERES, 2010).

Em estudos de avaliação da flotabilidade de apatita utilizando oleato de sódio como reagente coletor, Oliveira e Peres (2010) avaliaram a recuperação do fosfato proveniente da mina de Catalão (GO), com melhores resultados na faixa de pH próximo a 11, como representa a Figura 12. Foi visto que além da influência do pH na recuperação de apatita, a dosagem do oleato de sódio na concentração de 5×10^{-3} mol/L em relação à de 4×10^{-3} mol/L promoveu melhores resultados de recuperação do mineral fosfático, com índices superiores a 70% e com valores máximos de recuperação acima de 90%.

Figura 12 – Flotabilidade da apatita em função do pH usando oleato de sódio como coletor

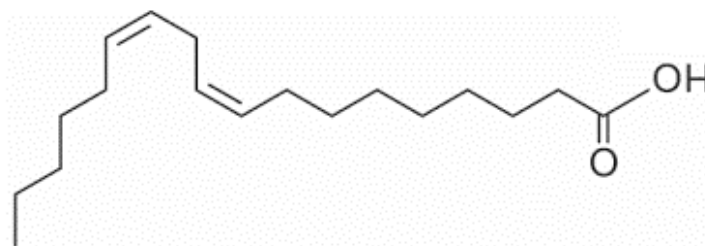


Fonte: Oliveira e Peres, 2010.

Embora reagentes derivados do ácido oleico representem os principais ácidos graxos utilizado na flotação de fosfatos, outros ácidos carboxílicos também podem apresentar resultados satisfatórios, sendo pouco utilizados devido ao menor número de pesquisas relacionadas à sua aplicação e preços significativamente maiores. Dentre o grupo de ácidos graxos potencialmente eficazes na flotação destaca-se o ácido linoleico.

O ácido linoleico é um ácido graxo poliinsaturado de fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, composto, assim como o ácido oleico por 18 átomos de carbono. Como representa a Figura 13, o ácido linoleico possui duas insaturações, que consistem em ligações duplas após o sexto e o oitavo átomos de carbono da cadeia.

Figura 13 – Estrutura química do ácido linoleico

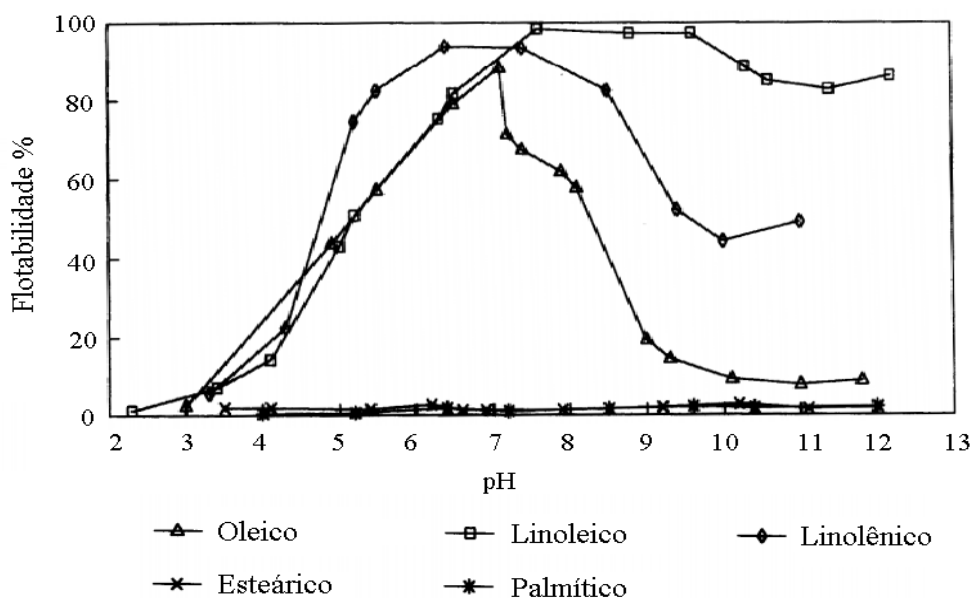


Fonte: Elaboração própria.

O emprego do ácido linoleico na flotação de fosfatos foi avaliado por Brandão et al. (1994). Na tentativa de recuperação de apatita proveniente da mina de Tapira (MG), os

autores utilizaram diferentes reagentes, incluindo o ácido linoleico, como coletores do mineral fosfático. Em experimentos de microflotação, os reagentes foram avaliados individualmente na dosagem de 5×10^{-5} mol/L, cujos resultados estão representados na Figura 14.

Figura 14 – Flotabilidade da apatita por diferentes ácidos graxos



Fonte: Brandão et al., 1994.

Nota-se que os melhores resultados de recuperação da apatita foram obtidos pela utilização de ácido oleico e linoleico como coletores. Verifica-se que o ácido linoleico promoveu os valores mais altos de recuperação, ao mesmo tempo em que manteve bons índices de eficiência na faixa de pH entre 7 e 9, com flotabilidade acima de 90%.

Esses resultados foram corroborados por estudos realizados por Cao et al. (2015), que, visando recuperar o minério fosfático de uma jazida em Guizhou, na China, analisaram a atuação individual dos ácidos oleico e linoleico, dos quais o segundo apresentou melhores índices de recuperação de apatita. Os autores avaliaram, ainda, o emprego de óleos vegetais com diferentes proporções de ácido oleico, linoleico e linolênico como coletores.

Ainda de acordo com Cao et al. (2015), a utilização dos ácidos carboxílicos em conjunto, como um mix de coletores promoveu melhores resultados de recuperação de apatita. Avaliando a atuação dos óleos de milho, feijão, mamona e arroz, cujas proporções de ácidos graxos estão descritas na Tabela 2, os autores definiram a proporção ótima de 54% de ácido oleico, 36% de ácido linoleico e 10% de ácido linolênico para a coleta de apatita.

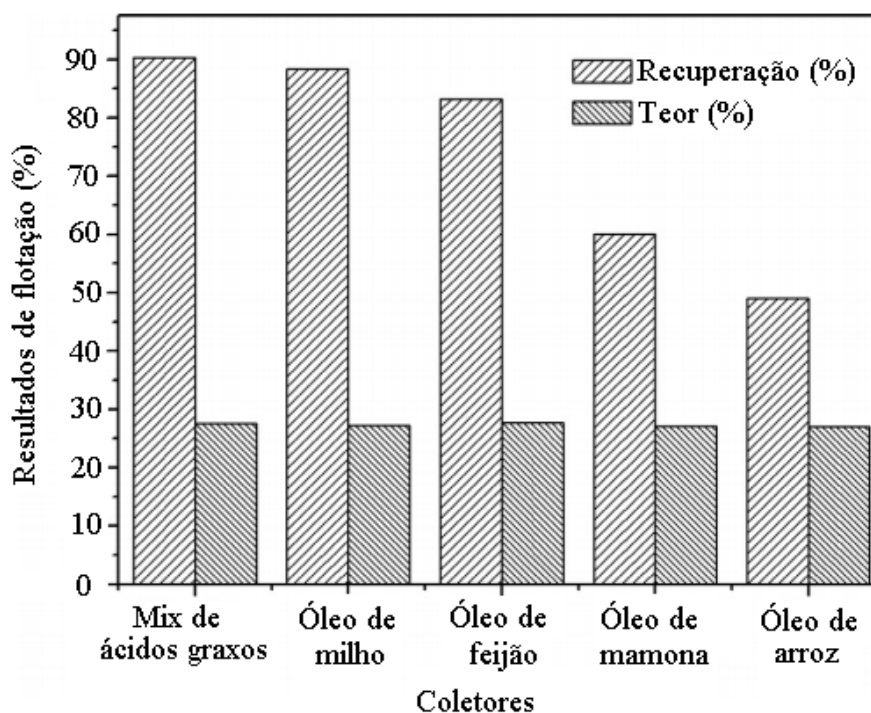
Tabela 2 – Composição dos óleos vegetais

Coletores	Concentração de ácidos graxos (%)				
	Ácido hexadecanóico	Ácido esteárico	Ácido oleico	Ácido linoleico	Ácido linolênico
Mix de ácidos graxos	–	–	54	36	10
Óleo de milho	8,07	2,48	44,73	28,55	15,81
Óleo de feijão	8,45	3,55	27,92	57,32	2,61
Óleo de mamona	8,39	1,45	48,21	29,19	2,69
Óleo de arroz	26,13	1,93	39,87	30,69	0,86

Fonte: Cao et al., 2015.

Em relação aos óleos vegetais (Figura 15), o óleo de milho foi o composto natural que apresentou os melhores resultados, com valores de recuperação e teor próximos aos obtidos pelo mix de coletores preparado a partir de ácidos graxos. Tal fato se deve principalmente por esse composto apresentar proporções de ácido oleico, linoleico e linolênico mais próximas às definidas pelos autores como ideais.

Figura 15 – Óleos vegetais como coletores de apatita



Fonte: Cao et al., 2015.

3.5 ROTA DE BENEFICIAMENTO DE VAZANTE

O minério de zinco, chumbo e prata da região de Vazante é explorado atualmente em duas minas, a mina Vazante (região do Lumiadeira e região Sucuri) e a Extremo Norte. O minério de ambas é extraído por vias subterrâneas, sendo beneficiado pelo mesmo circuito de processamento, cujos teores de alimentação e do concentrado produzido estão representados na

Tabela 3.

Tabela 3 – Teores da alimentação e dos produtos do minério de Vazante

	Teor (%)		Teor (ppm)
	Pb	Zn	Ag
Alimentação	0,3	12	20
Concentrado	25	17	2500

Fonte: Nexa Resources, 2019.

A rota de beneficiamento do minério de Vazante se inicia por etapas de cominuição, que se estendem da britagem primária à quaternária, cujo produto, com cerca de 80% das partículas menores que 3,36 mm, é estocado em pilhas de homogeneização. Na sequência, o minério é retomado da pilha e direcionado a etapas de moagem (SÃO JOSÉ, 2015).

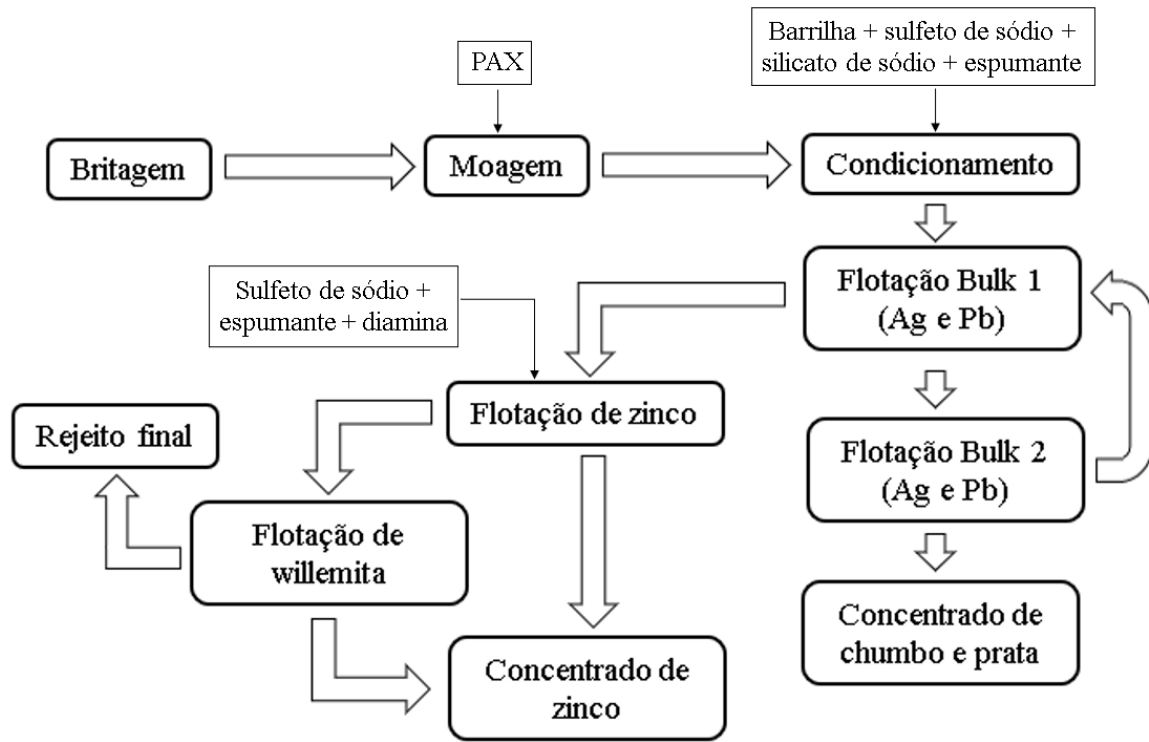
Durante a moagem, realizada a úmido via moinho de bolas, 85% da alimentação alcança dimensões inferiores a 0,15 mm. Nessa etapa se inicia o condicionamento do minério, com adição do reagente coletor amil xantato de potássio na dosagem de 70 g/t (NEXA RESOURCES, 2019). O produto da moagem é classificado em hidrociclones, de forma que *underflow* é redirecionado ao moinho, operando, portanto, em circuito fechado.

O overflow alimenta os circuitos de flotação do sistema. O pH ótimo da polpa é definido em 9,3, sendo modulado durante a etapa de condicionamento pela adição de barrilha (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), que também atua como ativador do minério de zinco na etapa de flotação da willemita. Como dispersante, utiliza-se o silicato de sódio, também responsável pela depressão da ganga silicatada do minério (SÃO JOSÉ, 2015).

O circuito de flotação para o minério de Vazante, esquematizado na Figura 16, é dividido em duas etapas gerais, denominadas *Bulk 1* e *Bulk 2*. Antes de ser direcionada à etapa *Bulk 1*, a polpa proveniente da moagem é condicionada em tanques de alta intensidade,

com a adição apenas do espumante Mibcol em dosagem 30g/t, visto que o coletor já foi adicionado à polpa durante a moagem.

Figura 16 – Fluxograma geral do circuito de beneficiamento de Vazante



Fonte: Adaptado de Fontana, 2009.

A etapa *Bulk 1* consiste na recuperação inicial dos minerais de chumbo e prata, na qual a polpa condicionada é submetida a três etapas sequenciais de flotação *rougher* (RGH). O concentrado gerado alimenta o circuito subsequente (*Bulk 2*), enquanto o rejeito, ou afundado, é direcionado para a etapa de recuperação dos minerais de zinco.

A etapa de recuperação de zinco silicatado ocorre por meio da sulfetização da polpa via sulfeto de sódio, com a utilização da diamina como coletor. O produto flotado dessa etapa consiste no concentrado final de zinco, enquanto o rejeito (fração não flotada) alimentará um circuito paralelo de flotação de willemita.

No circuito *Bulk 2*, a polpa de minérios de chumbo e prata proveniente da etapa *Bulk 1* alimenta as células *cleaner* (CLN). O flutuado dessa etapa é novamente purificado em células *Re-Cleaner* (RCL), produzindo o concentrado final de chumbo e prata. O rejeito RCL alimenta um circuito *scavenger-cleaner* (SCV CLN) para recuperação de partículas aproveitáveis que porventura não tenham sido coletadas.

O concentrado da etapa SCV CLN alimenta novamente as células *cleaner* para que tenham outra chance de serem coletadas e comporem o concentrado final de chumbo. Já a

fração deprimida, que apresenta teores mais baixos, retorna ao circuito *Bulk* 1, juntamente com a alimentação nova proveniente da moagem.

Os concentrados de chumbo e prata, assim como os de zinco são posteriormente filtrados e comercializados. Não há separação entre o chumbo e a prata do concentrado.

O circuito de concentração de chumbo permite uma recuperação metalúrgica de aproximadamente 28% e valores de recuperação mássica inferiores a 0,5%.

Durante a exploração de diferentes frentes de lavra da jazida de Vazante, foi visto que o circuito de concentração de chumbo e prata apresenta acentuada queda de rendimento quando há a presença de minério proveniente da região Extremo Norte na alimentação da usina. Sabendo que o minério de Extremo Norte possui teores de chumbo consideráveis, nota-se que o mesmo possui características mineralógicas desfavoráveis à coleta por meio do circuito tradicional de flotação empregado.

Consoante à tais características, foi confirmada uma elevada correlação entre a queda na recuperação de chumbo e a presença de minério proveniente da mina do Extremo Norte. Tal fato corrobora a ideia de que o minério do Extremo Norte possui características distintas em relação ao explorado na mina de Vazante, justificando a dificuldade de recuperação dos metais de interesse.

Os resultados insatisfatórios de recuperação de chumbo devem-se, principalmente, à ocorrência de uma complexa mineralogia na jazida de Extremo Norte. A reduzida presença de galena e predominância da piromorfita (mineral não sulfetado de chumbo) implica na resposta negativa dos circuitos de flotação, até então parametrizados para a recuperação de sulfetos em detrimento de óxidos e fosfatos.

Na jazida de Extremo Norte, a piromorfita se caracteriza como o principal mineral de chumbo e, por se tratar de um mineral não sulfetado, necessita de um circuito alternativo de flotação. Sendo assim, é necessário um estudo detalhado sobre o minério de Extremo Norte e a piromorfita, a fim de que, a partir do conhecimento de suas características e a análise de seu comportamento na flotação, seja possível definir uma rota de processamento eficaz.

3.6 PIROMORFITA

A piromorfita, representada pela Figura 17, é um clorofosfato de chumbo de fórmula química $Pb_5(PO_4)_3Cl$ pertencente ao subgrupo das apatitas (TADIN, 2005). Com coloração esverdeada variando a marrom, amarelo e laranja, a piromorfita possui aproximadamente 76%

de chumbo em sua composição, com massa específica entre 6,5 e 7,1 g/cm³, sendo encontrada, na maioria das vezes, associada a outros minerais de chumbo, como a cerussita, anglesita, smithsonita, willemita e galena (ANTHONY et al., 2001).

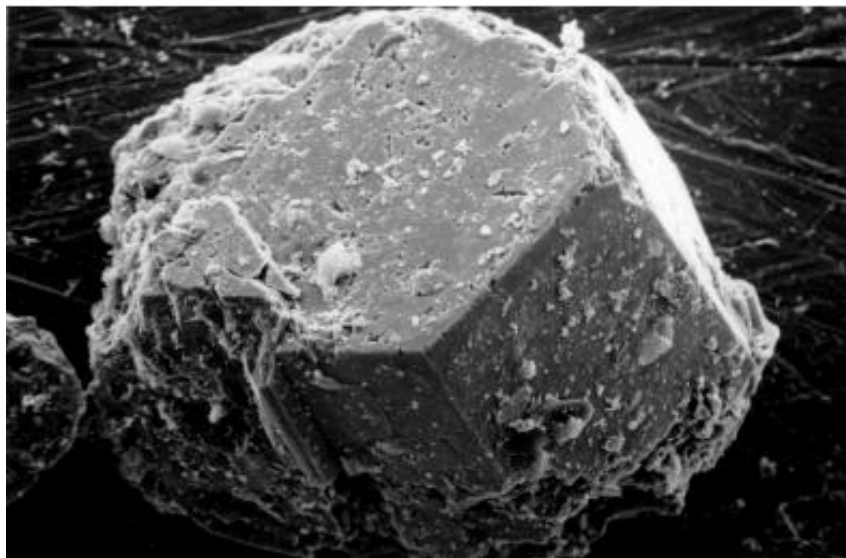
Figura 17 – Cristais de piromorfita



Fonte: Acervo próprio.

A piromorfita possui cristalografia semelhante à da fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, possuindo mesmo arranjo atômico, com variações nas dimensões de célula unitária e nos elementos que as compõem. Botto (1997) descreve a piromorfita como um cristal de fluorapatita no qual os átomos de cálcio e flúor são substituídos por chumbo e cloro, respectivamente. Define-se que a célula unitária da piromorfita é formada por um átomo de cloro que se encontra cercado por três átomos de chumbo, enquanto as ligações Pb-O formam colunas que ao se ligarem a íons PO_4^{3-} conferem hábito hexagonal prismático ao mineral, como ilustra a Figura 18

Figura 18 – Imagem em microscópio de um cristal de piromorfita



Fonte: Botto, 1997.

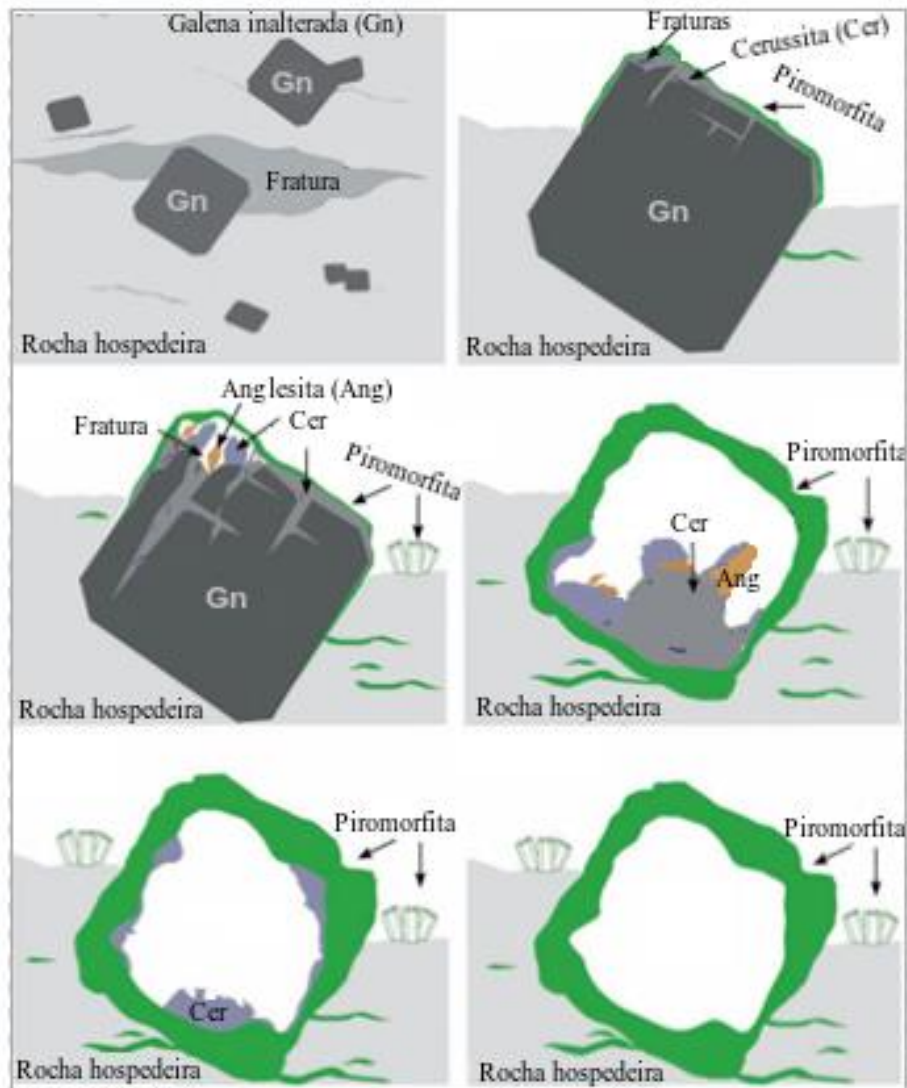
Segundo Frommer e Fine (1948), a piromorfita é um mineral secundário de chumbo que ocorre em pequenas quantidades e apresenta granulometria próxima à de argilas, sendo de difícil beneficiamento e recuperação. A ocorrência da piromorfita se restringe a zonas de oxidação de minerais de chumbo, sendo encontrada em depósitos em todo o planeta, com explorações em países como China, Estados Unidos, Espanha, França e Inglaterra (ANTHONY et al., 2001).

Segundo Keim e Markl (2015), a formação da piromorfita se dá por meio da alteração de depósitos de galena provocado por fluidos hidrotermais. O processo de alteração se inicia pelo contato dos fluidos hidrotermais com a superfície da galena, promovendo a substituição do mineral sulfetado por grãos de cerussita (PbCO_3) e anglesita (PbSO_4).

Esse fenômeno ocorre das bordas em direção ao centro do mineral. Com o tempo, a substituição da galena se intensifica, de forma que a cerussita e a anglesita ocupam cada vez uma fração maior do antigo cristal de sulfeto.

No entanto, por serem de minerais solúveis, a galena, a cerussita e anglesita em contato com os fluidos hidrotermais sofrem dissolução, liberando íons de chumbo e gerando cavidades dentro dos minerais. Com essa dissolução, os íons de chumbo liberados reagem com íons da solução e se estabilizam na forma de cristais de piromorfita, ocupando as fraturas e espaços vazios na antiga superfície da galena e se depositando ao redor do grão. A Figura 19 ilustra o processo de formação da piromorfita.

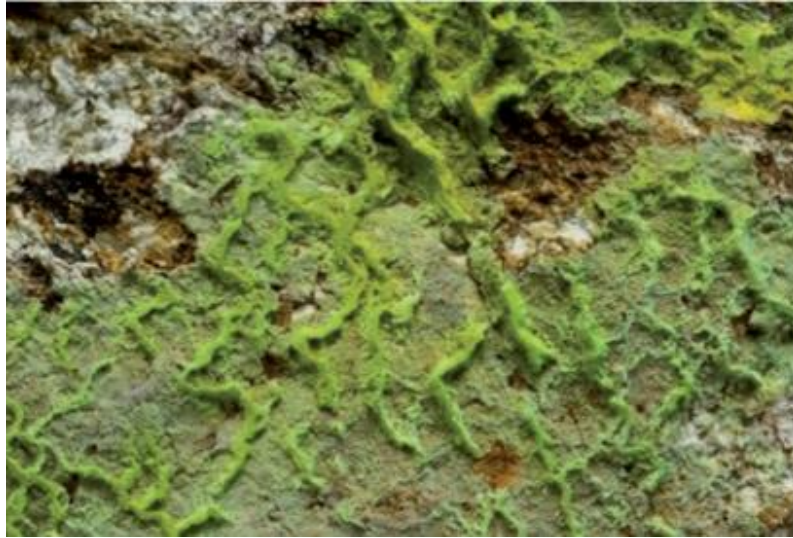
Figura 19 – Processo de formação da piromorfita



Fonte: Keim e Markl, 2015.

Com o tempo, ocorre a dissolução completa de todos os minerais de chumbo, com exceção da piromorfita, mais estável e de baixa solubilidade. A piromorfita se mantém inalterada, formando assim uma crosta cristalina sem preenchimento. Essa cavidade é ocupada novamente por minerais, justificando a ocorrência da piromorfita geralmente englobando uma matriz mineral distinta, como representa a Figura 20 (KEIM e MARKL, 2015).

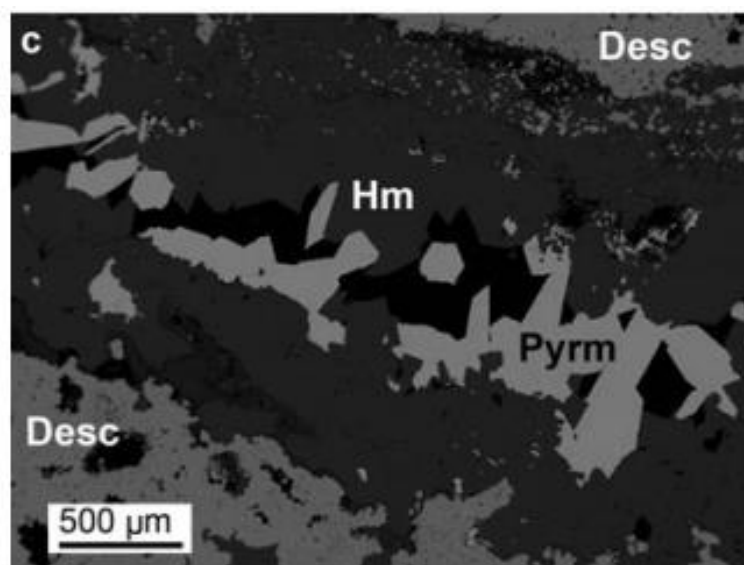
Figura 20 – Piromorfita em matriz rochosa



Fonte: Keim e Markl, 2015.

No Brasil, a ocorrência da piromorfita foi identificada em alguns depósitos de chumbo já em exploração. Na mina de Boquira – BA, o mineral encontra-se associado à cerussita e galena (CABO E SAMPAIO, 1987). Na jazida de Vazante – MG a ocorrência de piromorfita se dá associada à willemita e à hemimorfita, normalmente preenchendo espaços vazios no interior desses minerais, de forma semelhante ao minério encontrado em Kabwe na Zâmbia, descrito por Mondillo et al. (2018) e representado na Figura 21.

Figura 21 – Imagem de grão de piromorfita (Pym) em matriz via MEV



Fonte: Mondillo et al., 2018.

Os estudos referentes à concentração e beneficiamento da piromorfita são escassos. A complexidade do mineral, sua ocorrência em pequenas quantidades e a necessidade de um mercado favorável reduziram o interesse na pesquisa e no desenvolvimento de metodologias para o beneficiamento da piromorfita (FROMMER e FINE, 1956).

Entretanto, com a exaustão das minas de chumbo de mineralogias mais simples e a demanda constante por insumos metálicos, a exploração de minerais alternativos de chumbo se torna cada vez mais presente e representativa. Dessa forma, o beneficiamento de minérios mais complexos e com teores mais baixos fomenta a pesquisa e a busca por novas rotas de tratamento de minérios que sejam viáveis e eficientes.

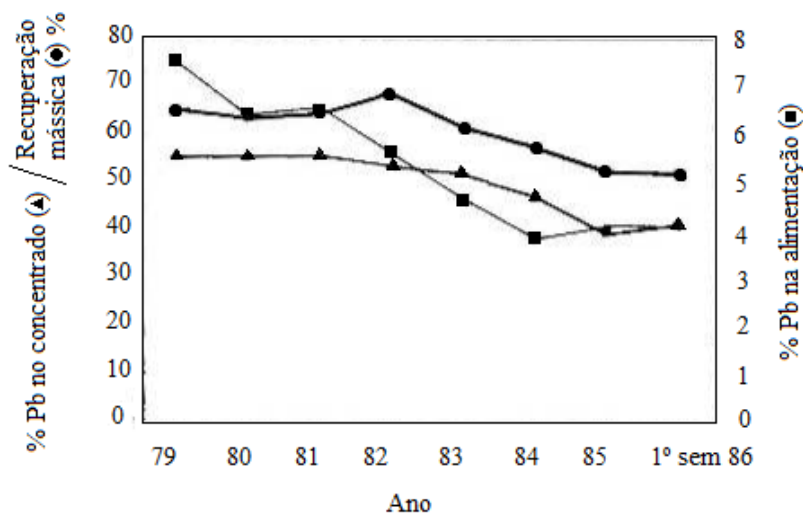
3.6.1 Beneficiamento da piromorfita

As características da piromorfita, por se tratar de um mineral pertencente à classe dos fosfatos, diferem-se dos minerais sulfetados e silicatados de chumbo. Dessa forma, os reagentes coletores utilizados em rotas de beneficiamento convencionais não se interagem de forma efetiva com as partículas de piromorfita (FLOYD et al., 1952).

Cabo e Sampaio (1987) reforçam que a piromorfita é considerada um mineral refratário à sulfetização. A ativação e posterior interação do mineral com reagentes coletores do grupo tiol são ineficientes, inviabilizando a aplicação de rotas convencionais de flotação de sulfetos e silicatos de chumbo.

Os autores confirmaram tal fato durante pesquisas utilizando o minério proveniente da mina de Boquira, cujos minerais de chumbo eram compostos predominantemente por cerussita e piromorfita, esta última considerada um mineral secundário. Foi observado que, ao longo dos anos, a rota usual de beneficiamento apresentou quedas na recuperação e nos teores de chumbo do concentrado, fato relacionado ao aumento da presença de piromorfita na alimentação da usina à medida que a jazida era explorada, como ilustra Figura 22.

Figura 22 – Evolução anual da recuperação dos minérios oxidados de Boquira



Fonte: Adaptado de Cabo e Sampaio, 1987.

De forma semelhante, Royer e Williams Jr. (1948) propuseram a sulfetização prévia de um minério oxidado de chumbo nos Estados Unidos utilizando amil xantato de potássio e sulfeto de sódio como coletor e ativador, respectivamente. Os resultados promoveram uma elevada recuperação de cerussita, enquanto a piromorfita correspondeu à virtual totalidade do chumbo presente nos rejeitos do circuito, não respondendo à sulfetização.

Sendo assim, para o beneficiamento do mineral, a aplicação de novos reagentes e uma rota distinta de flotação é necessária. Sabendo que rotas convencionais de concentração de sulfetos não são efetivas para a piromorfita, novas metodologias foram estudadas. Por se tratar de um clorofosfato pertencente ao grupo das apatitas, uma das vertentes de pesquisa se dá por meio da utilização de ácidos graxos como coletores da piromorfita, simulando rotas usuais para a flotação de minerais fosfatados.

Em 1956, Frommer e Fine definiram um circuito eficiente de flotação para o minério proveniente da jazida de Newton Count, nos Estados Unidos. Contendo cerca de 90% dos minerais de chumbo compostos por piromorfita, a recuperação dos minerais foi possível com a utilização de ácidos graxos como coletores.

As condições operacionais do processo estão representadas na Tabela 4. O coletor utilizado foi o reagente Aliphath 44E, um ácido graxo proveniente da destilação fracionada do *tall oil*, óleo natural composto predominantemente por ácido oleico e linoleico. Os experimentos promoveram uma recuperação mássica de chumbo de 44%, com teor médio de 62,4%.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais para flotação do minério de chumbo de Newton Count

		Dosagem de reagentes (g/t)							
Reagentes	Função	Deslamagem	Condicionamento		Rougher	Cleaners			
			1	2		1	2	3	4
Tetrafosfato de sódio	Dispersante	113	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de sódio	Dispersante	2270	454	-	-	113	113	113	57
Barrilha	Modulador de pH	-	2721 (até pH 10)	-	-	-	-	-	-
Aliphat 44E	Coletor	-	-	680	-	-	-	-	-
Dowfroth 250	Espumante	-	-	55	-	27	14	14	14
Tempo (minutos)	-	15	5	5	7	5	5	5	5

Fonte: Frommer e Fine, 1956.

Buscando determinar metodologias eficientes de flotação de piromorfita, Floyd et al. (1952) analisaram a aplicação de diferentes reagentes para beneficiamento do minério proveniente da jazida de Sherman, nos Estados Unidos. Possuindo a piromorfita como principal produto de exploração, o minério estudado apresentou melhores resultados a partir da aplicação de ácidos graxos como coletores, assim como observado nos estudos de Frommer e Fine quatro anos depois.

Os autores comprovaram que a utilização de ácido oleico promove a coleta da piromorfita de forma mais efetiva, com o concentrado da flotação apresentando recuperação metalúrgica acima de 75%. De forma semelhante, também foi observado que o reagente D-142, um ácido graxo, derivado da destilação do *tall oil* apresentou bons resultados, com recuperação metalúrgica próxima a 69%.

Os dois reagentes citados possuem viabilidade operacional. Enquanto o ácido oleico forneceu melhores resultados, o reagente D-142 possui menor preço de mercado, o que pode ser vantajoso financeiramente.

Para a flotação da piromorfita associada a outros minerais, Floyd et al. (1952) recomendaram a flotação diferencial, na qual diferentes etapas promoveram a recuperação dos minerais separadamente. Os autores concluíram que uma etapa exclusiva de flotação de piromorfita via adição de ácidos graxos seguida por etapas de sulfetização e coleta dos minerais associados se faz eficiente.

Em 1986, Torres desenvolveu uma patente de circuito de flotação para o minério oxidado de chumbo da mina Rocha, em São Paulo. Tratando-se de um minério composto predominantemente por cerussita e piromorfita e gangas silico carbonatadas, o autor buscou

avaliar a utilização de ácidos graxos como coletores para flotação direta dos minerais de chumbo.

A metodologia desenvolvida consistia na utilização de *tall oil* como coletor aniônico e silicato de sódio como depressor, em pH alcalino (entre 9 e 10). Foi visto que o consumo de coletor era inversamente proporcional à granulometria do minério, sendo necessárias altas dosagens para a coleta efetiva de lamas.

Ainda de acordo com Torres (1986), a utilização de *tall oil* como coletor promoveu índices de recuperação mássica de chumbo acima dos 55% em todos os experimentos realizados, confirmando a eficácia dos ácidos graxos. O autor sugeriu ainda a utilização de outros compostos do mesmo grupo, como ácido oleico, oleatos e óleos vegetais, que além da eficiência da coleta de óxidos de chumbo, são reagentes de baixo custo. Desta forma, os ácidos graxos e seus derivados surgem como potenciais reagentes coletores para a flotação da piromorfita, visto que correspondem aos principais compostos avaliados em estudos semelhantes e apresentaram resultados satisfatórios de recuperação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

São descritos neste capítulo os experimentos reproduzidos ao longo deste estudo, que foram realizados na UFOP, nos Laboratórios de Caracterização de minérios da UFMG e por meio da empresa Nexa Resources.

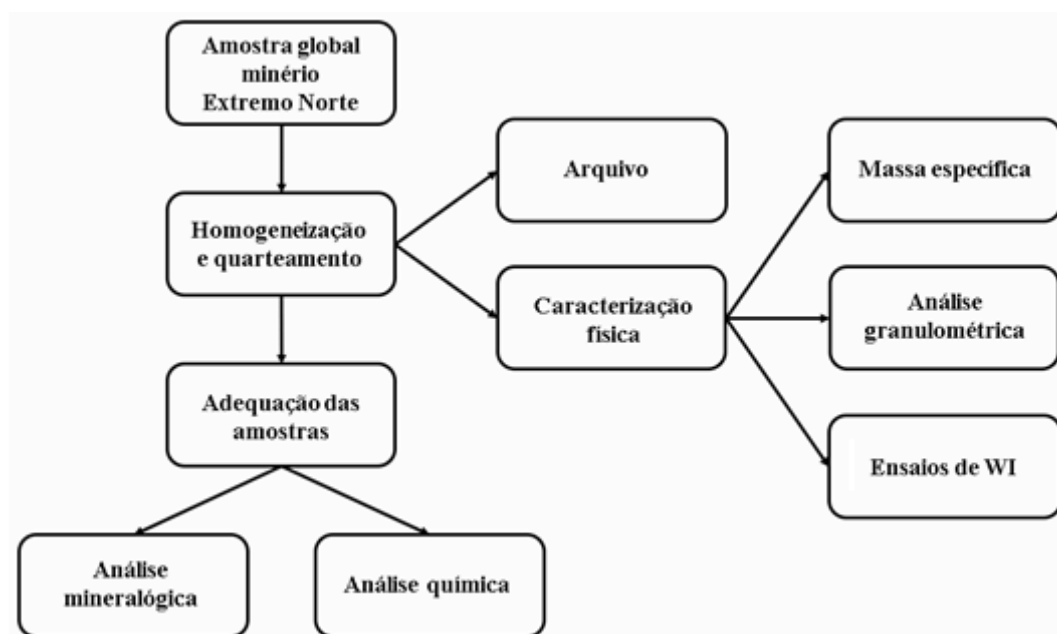
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DA MINA DO EXTREMO NORTE

Os experimentos de caracterização física, química e mineralógica do minério foram realizados a partir do minério de zinco, chumbo e prata provenientes da mina do Extremo Norte, situada na cidade de Vazante.

4.1.1 Preparo da amostra

A empresa Nexa Resources foi responsável pela coleta da amostra global de 204 kg, que foi retirada da pilha de homogeneização da usina de beneficiamento de minérios e enviada para a Universidade Federal de Ouro Preto armazenada em *big bags*. O fluxograma da Figura 23 apresenta o sequenciamento das etapas de caracterização física e mineralógica da amostra do minério.

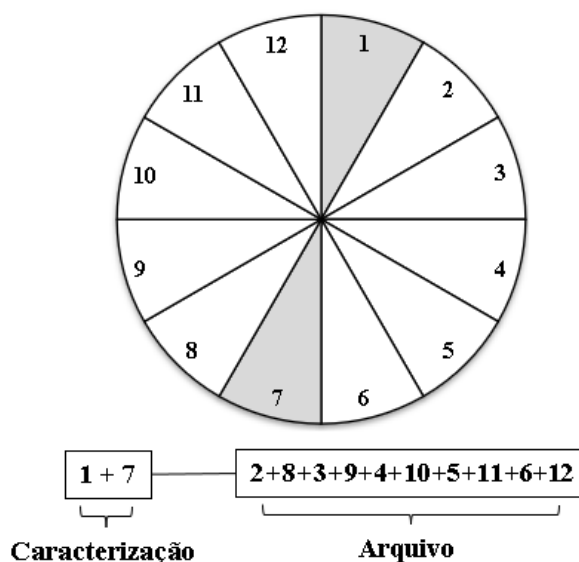
Figura 23 – Metodologia para caracterização do minério do Extremo Norte



Fonte: Elaboração própria.

A primeira etapa de preparação da amostra consistiu na homogeneização e divisão da mesma em um quarteador do tipo carrossel. A amostra foi distribuída nas doze cubas do quarteador carrossel e coletou-se as alíquotas contidas nos recipientes diametralmente opostos (1 e 7), formando uma amostra com massa de 34 kg, conforme apresenta a Figura 24.

Figura 24 – Diagrama para coleta de alíquotas após quarteamento via carrossel



Fonte: Elaboração própria.

A amostra oriunda desse processo foi quarteada via quarteador Jones, gerando duas alíquotas de massa aproximada a 17 kg. Uma das alíquotas foi reservada para experimentos de *work index*, enquanto a massa restante foi utilizada nos experimentos de caracterização. Por se tratar de experimentos que exigem massas reduzidas de minério, a amostra foi quarteada via quarteador Jones e, em seguida, por pilha cônica até a obtenção de alíquotas com massa adequadas para cada experimento.

4.1.2 Análise granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica do minério foi realizada por meio do peneiramento a úmido, adotando a metodologia descrita por Sampaio e França (2007), com a escolha das peneiras seguindo a série Tyler, conforme apresenta a Tabela 5. O experimento foi realizado em um peneirador vibratório suspenso. Por questão de adequação à capacidade do equipamento, a série de peneiras foi dividida em duas baterias, inicialmente com as malhas mais grosseiras (até 600 μm) e, em seguida, com as malhas restantes.

Tabela 5 – Série de peneiras utilizadas no peneiramento a úmido

1ª Bateria	Abertura (μm)	6300	4800	3400	2400	1700	1200	840	600
	Mesh (#)	3	4	6	8	10	14	20	28
2ª Bateria	Abertura (μm)	425	300	212	150	104	74	53	38
	Mesh (#)	35	48	65	100	150	200	270	400

Fonte: Elaboração própria.

O procedimento foi realizado com a adição de amostras de aproximadamente 200 g de minério na peneira superior da série (6300 μm). Com auxílio de aspensão de água, as partículas foram devidamente classificadas. A fração passante na última peneira da 1ª bateria (600 μm) foi novamente classificada pela segunda bateria de peneiras e as massas retidas em cada uma das malhas de ambas as baterias foram secas em estufa a 100 °C e posteriormente pesadas.

O peneiramento foi realizado em triplicata, e os valores médios retidos em cada fração foram utilizados para confeccionar a curva de distribuição granulométrica do minério. A fração fina (< 38 μm) teve sua distribuição granulométrica determinada por meio do Granulômetro a Laser CILAS 1064.

4.1.3 Massa específica

Para determinação da massa específica do minério de Extremo Norte, experimentos de picnometria a gás hélio foram realizados por meio do equipamento ULTRAPYC 1200e da marca Quantacrhome. Para realização do ensaio, uma amostra de 100 g foi pulverizada até dimensões inferiores a 38 μm .

O procedimento consiste na adição da amostra de minério em um porta-amostra que é, em seguida, inserido no compartimento do picnômetro. Durante o experimento, o porta-amostra é isolado e o ar é totalmente retirado do seu interior. Na sequência, o compartimento com a amostra é totalmente preenchido por gás hélio, cujo volume adicionado é mensurado pelo equipamento. Dessa forma, sabendo-se a densidade do gás hélio, assim como os volumes ocupados pelo sistema gás-amostra, é possível determinar a densidade do minério. O procedimento foi realizado em triplicata e considerou-se o valor médio das três medições.

4.1.4 Análise mineralógica

Os experimentos de análise mineralógica visaram determinar a assembleia de minerais que compõem o minério estudado e suas principais características.

4.1.4.1 Difração de raios X

O minério de Extremo Norte teve sua composição mineralógica definida por experimentos de difração de raios X. Embora apresente limitações referentes à detecção de minerais em teores inferiores a 5%, a disponibilidade do equipamento de análise e a necessidade de uma determinação rápida dos principais constituintes da amostra justificou a utilização desse método.

O experimento foi realizado no laboratório de caracterização mineral da Universidade Federal de Ouro Preto, seguindo o método do pó total, iniciando com a coleta de uma alíquota de aproximadamente 5 g de uma amostra pulverizada.

Nesse tipo de experimento a alíquota é inserida em um molde em formato de pastilha, que é inserido no equipamento de análise, o difratômetro de raios X. A análise é realizada a partir da incidência de raios X produzidos pelo difratômetro diretamente na amostra prensada. Quando a incidência dos raios X na estrutura cristalina de um mineral satisfaz a lei de Bragg, ocorre a difração do feixe, cujos dados de retorno são traduzidos na forma de picos de intensidade. Cada mineral possui uma distribuição de picos característica. Dessa forma, é possível detectar a ocorrência de cada mineral por meio da análise do difratograma, dado pela relação entre o ângulo de incidência da radiação (0° a 90°) e a intensidade de detecção obtida.

O tempo de operação do difratômetro foi de 14 minutos, com ângulo de varredura entre 5° e 90° , potência utilizada de 45 kv e corrente de 40 mA. Os resultados foram tratados pelos *softwares* Datacollector e Highscoreplus.

4.1.4.2 Mineral Liberation Analyzer (MLA)

Para complementar os resultados obtidos pela difração de raios X, a amostra de minério do Extremo Norte foi submetida a experimentos de análise mineralógica via MLA. O Mineral Liberation Analyzer (MLA) consiste em um microscópio eletrônico de varredura

capaz de determinar diferentes minerais existentes em uma amostra mais precisamente, com limites de detecção reduzidos.

O MLA descreve a mineralogia de uma amostra tanto de forma qualitativa, por meio da interpretação de espectros de dispersão de energia de raios X (EDS), quanto de forma semiquantitativa, a partir da contagem de elétrons retroespalhados. Dessa forma, seus resultados podem ser considerados um refinamento dos dados obtidos previamente nos experimentos de difração de raios X.

Sendo assim, uma alíquota global do minério do Extremo Norte foi submetida à análise, realizada pela Nexa Resources. A partir dos resultados, foi possível definir a assembleia mineralógica da amostra, identificando minerais em teores inferiores a 1%.

4.1.5 Análise química

Para determinar os teores de cada elemento presente na amostra da mina do Extremo Norte, avaliando a presença principalmente de chumbo, prata e zinco no material, foram feitos experimentos de análise química do minério. As análises químicas foram realizadas pelo método da Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, conhecido como ICP-AES.

O princípio da espectrometria de emissão atômica se baseia na excitação dos átomos da amostra de minério através de um plasma de argônio a temperaturas entre 7000 e 10000 K. Com o aquecimento, os átomos emitem radiação eletromagnética em comprimentos de onda característicos a cada elemento químico. A partir da detecção da intensidade de cada comprimento de onda, é possível a medição de teores de cada elemento químico na amostra.

O preparo das amostras a serem analisadas se dá pela digestão das alíquotas. As amostras do minério são “abertas” a partir da reação com ácido, eliminando qualquer matéria orgânica presente nela. Para o presente estudo, cerca de 50 g de minério foram coletados, possibilitando a detecção de elementos químicos em concentrações na faixa de partes por milhão (ppm).

Neste trabalho foram realizadas a análise química da amostra global e também a análise por faixa granulométrica (Tabela 6) do minério da mina de Extremo Norte. A amostra global permitiu avaliar os teores iniciais dos elementos no minério e a apreciação realizada por faixa de tamanho possibilitou a análise da distribuição dos elementos de interesse na amostra.

Tabela 6 – Faixas granulométricas utilizadas na análise química da amostra do minério

Mesh	μm
+65	>212
-65 +100	150 a 212
-100 +150	104 a 150
-150 +200	74 a 104
-200 +270	53 a 74
-270 +400	38 a 53
-400	< 38

Fonte: Elaboração própria.

4.1.6 Experimentos de *Work Index*

Para análise das características físicas e o comportamento de fragmentação do minério estudado foram realizados experimentos de WI. O *work index* ou WI corresponde à energia necessária para fragmentação de um determinado minério de sua granulometria inicial até atingir valor de P_{80} correspondente a 106 μm .

O WI é dado em kWh por tonelada curta e representa parâmetro importante para o dimensionamento correto de moinhos de bolas e seleção de corpos moedores. A determinação desse índice pode ser realizada por diferentes metodologias, das quais a mais utilizada é o método de Bond, aplicado no presente estudo.

Os experimentos de determinação de WI pelo método de Bond se iniciam com a britagem de uma amostra de aproximadamente 20 kg de minério, seguido por peneiramento da mesma em malha de 3,35 cm. O material retido é novamente fragmentado até não haver partículas superiores à abertura da malha.

Após a adequação da granulometria, o minério é homogeneizado e distribuído em pilha alongada, da qual uma alíquota é retirada para a realização da análise granulométrica do material. O processo é realizado via peneiramento a seco, durante 20 minutos, com a série de peneiras de acordo com a série Tyler.

Para determinação da massa a ser ensaiada, uma alíquota de 700 mL é retirada da pilha e tem sua massa aferida. O procedimento é repetido por três vezes, sendo o valor médio obtido definido como massa de minério a ser alimentada no moinho.

O equipamento utilizado para o experimento é chamado moinho de Bond, que possui diâmetro e comprimento iguais a 12 polegadas e opera em velocidade de 70 ± 3 rpm durante os experimentos.

A moagem é realizada a seco, seguindo os padrões definidos pela norma NBR-11376 da ABNT. Desse modo, a carga de bolas do moinho é definida como um conjunto de 285 corpos moedores, distribuídos em faixas específicas de tamanho, como descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Distribuição dos corpos moedores

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

Fonte: Elaboração própria.

O procedimento inicia-se com a alimentação do moinho, adicionando os 700 mL de minério previamente retirados da pilha. Em seguida, ocorre a moagem, com o primeiro ciclo definido em 100 rotações. Feito isso, o material é descarregado do moinho e submetido a novo peneiramento a seco por 20 minutos, desta vez utilizando apenas a malha de teste, no caso, 106 micrômetros. O material retido na malha é pesado e alimenta novamente o moinho.

Por se tratar de um circuito fechado, a fração passante não retorna ao moinho. Como o experimento tem por objetivo atingir uma carga circulante de 250% durante a moagem, a massa de alimentação nova a ser acrescentada (A_{ar}) é calculada a partir da Equação 1.

$$A_{ar} = \frac{\text{Massa inicial da alimentação}}{3,5} \quad (1)$$

Com o valor de A_{ar} definido, o próximo passo do procedimento consiste em determinar a fração da alimentação nova que possui granulometria inferior à abertura da malha teste (106 μm), parâmetro aqui chamado de M_{p1} . Esse parâmetro é determinado a partir da análise granulométrica do minério, em que é definida a porcentagem da alimentação nova com tamanho inferior a 106 μm .

Para determinação do número de rotações do moinho para o próximo ciclo, é necessária também a determinação da moabilidade (Mob) do minério, que representa a massa de minério que foi fragmentada em dimensões inferiores às da abertura teste a cada rotação do moinho, sendo calculada pela Equação 2.

$$\text{Mob (g/rotação)} = \frac{\text{MP}_P - \text{MP}_A}{N_r} \quad (2)$$

Onde:

MP_A = Massa da alimentação passante na malha de teste.

MP_P = Massa passante na malha de teste após o ciclo de moagem.

N_r = Número de rotações do ciclo de moagem.

Com os parâmetros de moabilidade, Aa_r e Mp_1 definidos, realiza-se o cálculo para determinação do número de rotações do moinho para o próximo ciclo (N_c), cujo valor é expresso pela Equação 3.

$$N_c = \frac{Aa_r - Mp_1}{\text{Mob}} \quad (3)$$

Após o primeiro ciclo, o procedimento de moagem é, então, retomado, seguindo a mesma metodologia descrita acima. Esse processo se repete até que os valores de moabilidade dos últimos três ciclos se equilibrem (variação abaixo de 5%) ou invertam sua tendência de crescimento ou decréscimo sequencialmente.

Quando o equilíbrio do sistema é alcançado, o experimento se encerra. O material é peneirado mais uma vez e a fração passante na malha de teste é submetido à análise granulométrica a fim de determinar o valor de P_{80} . Por fim, o *work index* (WI) do minério pode ser calculado a partir da Equação 4.

$$\text{WI (kWh/t)} = \frac{44,5}{A_m^{0,23} \times \text{Mob}^{0,82} \times \left(\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right)} * 1,1 \quad (4)$$

Onde:

A_m : abertura da malha teste do experimento (μm).

P: P_{80} (em μm) do passante na malha teste após o último ciclo.

F: F_{80} do minério em μm ;

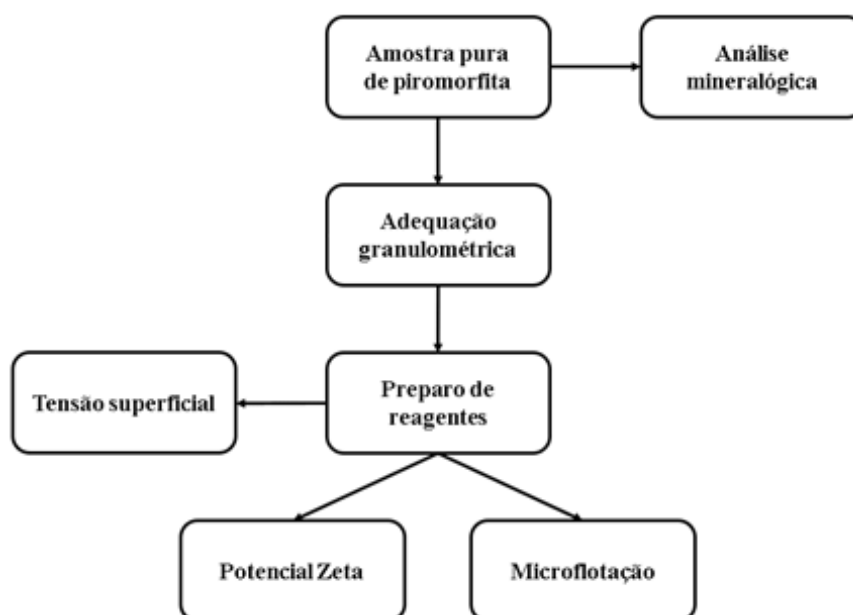
Mob: Valor médio dos três últimos valores de moabilidade do ensaio.

Dessa forma, o WI do minério de Extremo Norte foi obtido. O procedimento foi realizado em duplicata e o valor médio dos resultados foi considerado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA PIROMORFITA

Os experimentos de caracterização da piromorfita foram realizados a partir de uma amostra de mineral puro e estão representados pelo fluxograma (Figura 25). A amostra utilizada neste estudo é proveniente de uma mina localizada na província de Guangxi, localizada na China.

Figura 25 – Metodologia empregada para a caracterização da amostra de piromorfita



Fonte: Elaboração própria.

4.2.1 Preparo da amostra

O preparo da amostra de aproximadamente 70 g se iniciou com a observação no estereomicroscópio Leica EZ4 e a retirada dos cristais de piromorfita da matriz rochosa em que ela se encontrava.

Os cristais de piromorfita foram fragmentados em um gral usando um pistilo de porcelana, ajustando a granulometria da amostra entre 38 e 106 μm . Depois de cominuída, impurezas encontradas juntamente aos grãos de piromorfita foram retiradas manualmente e com o auxílio de um imã de neodímio, para exclusão de partículas com propriedades magnéticas.

Para confirmar a pureza da amostra, os cristais foram submetidos a experimentos de difração de raios X. Os experimentos foram realizados no laboratório de caracterização mineral da UFMG.

4.2.2 Preparo dos reagentes

Este item apresenta o preparo das soluções dos reagentes coletores utilizados nesta pesquisa (Tabela 8). Foram avaliados o comportamento de nove coletores, consistindo em um ácido graxo puro, seis reagentes comerciais derivados de ácidos graxos, um agente quelante e um coletor do grupo tiol (amil xantato de potássio), que é o coletor atualmente utilizado na etapa de flotação de chumbo da usina de Vazante. Industrialmente, a empresa realiza a sulfetização prévia dos minerais de chumbo por ação do sulfeto de sódio seguida pela adição do coletor amil xantato de potássio (KAX).

Tabela 8 – Descrição dos reagentes coletores de piromorfita utilizados no estudo

Reagente	Fornecedor	Característica	Tipo de coletor
Flotisor 7269	Clariant	Ácido linoleico	Ácido graxo
Flotisor 7224	Clariant	Ácido linoleico	Ácido graxo
E/PE MIN 304/19	Clariant	Ácido linoleico	Ácido graxo
E/PE MIN 166/20	Clariant	Ácido linoleico	Ácido graxo
Flotimax AP29-L10	Pietsch	Ácido oleico	Ácido graxo
Flotigam 5806	Clariant	Ácido oleico	Ácido graxo
Ácido oleico	Êxodo Científica	Ácido oleico	Ácido graxo
Mercaptobenzotiazol	Sigma Aldrich	Agente quelante	Sulfidrílico
Amil xantato de potássio	Nexa	Xantato	Sulfidrílico

Fonte: Elaboração própria.

As soluções de reagentes foram preparadas diariamente, evitando a possível degradação dos compostos. Para modulação de pH foram utilizadas soluções de NaOH e HCl a 5% v/v.

4.2.2.1 Preparo dos reagentes Flotigam 5806, Flotisor 7269, Flotisor 7224, E/PE MIN 166/20, E/PE MIN 304/19 e Flotimax AP29-L10

Para o preparo das soluções dos reagentes comerciais derivados de ácidos graxos, o procedimento foi realizado da seguinte forma:

- a) pesou-se 5 g de reagente em um béquer de 100 ml;
- b) adicionou-se ao béquer 7,5 mL de uma solução de NaOH com concentração igual a 10% p/v para promover a reação de saponificação;
- c) adicionou-se aproximadamente 100 mL de água destilada à mistura e, com auxílio de um agitador magnético com aquecedor, a temperatura do sistema foi elevada para 40 °C, auxiliando o processo de saponificação;
- d) transferiu-se, após a completa solubilização do reagente, a solução para um balão volumétrico de 500 ml, e seu volume foi completado com água destilada, formando uma solução “mãe”, com concentração de 1% (p/v) de coletor;
- e) retirou-se da solução “mãe”, para a preparação de soluções desses reagentes com concentrações menores, o volume necessário para nova diluição, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada.

Dessa forma, obteve-se a solução na concentração desejada.

4.2.2.2 Ácido oleico

De acordo com informações fornecidas pelo fabricante, o índice de saponificação do ácido oleico utilizado é igual a 200 mg de NaOH/g de ácido oleico. Sendo assim:

- a) pesou-se 5 g de ácido oleico em um béquer de 100 ml;
- b) adicionou-se ao béquer 10 mL da solução de (NaOH) com concentração igual a 10% p/v, para promover a saponificação do reagente;

- c) adicionou-se aproximadamente 100 mL de água destilada à mistura e, com auxílio de um agitador magnético com aquecedor, a temperatura do sistema foi elevada para 40 °C, auxiliando o processo de saponificação;
- d) transferiu-se, após a completa homogeneização da solução, a mesma para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se seu volume com água destilada, formando uma solução “mãe” com concentração de 1% p/v de ácido oleico;
- e) retirou-se da solução “mãe”, para a preparação de soluções de ácido oleico com concentrações menores, o volume necessário para nova diluição e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada.

Dessa forma, obteve-se a solução na concentração desejada.

4.2.2.3 Mercaptobenzotiazol (MBT)

O reagente 2-Mercaptobenzotiazol, por se tratar de um coletor sulfidrílico não foi submetido ao processo de saponificação. Sendo assim o preparo do reagente se deu a partir dos seguintes passos:

- a) pesou-se 0,1 g do coletor em um béquer de 200 ml;
- b) ajustou-se, utilizando solução de NaOH (10 % p/v), o pH de 1 L de água destilada no valor igual a 12;
- c) adicionou-se aproximadamente 100 mL de água destilada com o pH previamente ajustado (pH-12) e, com auxílio de um agitador magnético, homogeneizou-se o sistema até obtenção de uma solução homogênea;
- d) transferiu-se a solução para um balão de 1 L, completando o seu volume com a água destilada. Obteve-se, dessa maneira, uma solução “mãe” na concentração de 0,01% p/v. Devido à baixa solubilidade desse reagente ($< 0,1$ g/L a 20 °C), a dissolução do composto é difícil, limitando o preparo de soluções em concentrações maiores;
- e) retirou-se da solução “mãe”, para a preparação de soluções de mercaptobenzotiazol (MTB) com concentrações menores, o volume necessário para nova diluição e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada.

Dessa forma, obteve-se a solução na concentração desejada.

4.2.2.4 Amil xantato de potássio (PAX) e sulfeto de sódio (Na₂S)

O condicionamento da piromorfita com o coletor amil xantato de potássio exige o processo de sulfetização prévia do mineral, que significa o condicionamento das partículas minerais, sob agitação, com a solução do reagente sulfetizante por um tempo determinado. O procedimento se inicia com o preparo de uma solução de sulfeto de sódio (Na₂S), ativador responsável pela sulfetização da superfície do mineral.

Para o preparo do sulfeto de sódio:

- a) pesou-se 1 g de sulfeto de sódio em um béquer de 100 ml;
- b) adicionou-se 30 mL de água destilada e, com auxílio de um agitador magnético, homogeneizou-se o sistema até obtenção de uma solução homogênea;
- c) transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL completando o volume com água destilada, formando uma solução “mãe” com concentração de 1% p/v;
- d) para a preparação de soluções de sulfeto de sódio com concentrações menores, retirou-se da solução “mãe” o volume necessário para nova diluição, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL completando o volume com água destilada, obtendo dessa forma a solução na concentração desejada;

Já para o preparo do amil xantato de potássio (PAX), foi realizado o seguinte procedimento:

- a) pesou-se 1 g de amil xantato de potássio em um béquer de 100 ml;
- b) adicionou-se 30 mL de água destilada e, com auxílio de um agitador magnético, homogeneizou-se o sistema até a obtenção de uma solução homogênea;
- c) transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada, formando uma solução “mãe” com concentração de 1% p/v (10 g/L);
- d) retirou-se da solução “mãe”, para a preparação de soluções de amil xantato de potássio com concentrações menores, o volume necessário para nova diluição e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada, obtendo, dessa forma, a solução na concentração desejada;

- e) adicionou-se um volume definido de solução de PAX após a sulfetização da piromorfita, completando a suspensão de Na₂S + mineral;
- f) condicionou-se a suspensão após a adição da solução de coletor.

4.2.3 Potencial Zeta

Visando avaliar a mobilidade eletroforética da piromorfita, foram realizados experimentos de medição do potencial zeta, o qual permitiu observar as variações de comportamento eletrocinético do mineral em função do pH e, conseqüentemente, a estabilidade da suspensão e a carga das partículas em diferentes condições.

Para a realização dos experimentos, foi preparada uma solução de cloreto de potássio (KCl) na concentração 10⁻³ M como eletrólito. Após o preparo, adicionou-se 0,1 g de piromorfita a 1 L de solução. A suspensão formada (0,01% p/v) foi agitada e, em seguida, mantida em repouso para promover a sedimentação das partículas, garantindo que apenas as partículas inferiores a 10 µm fossem utilizadas para a análise do potencial zeta.

O tempo de sedimentação necessário para que apenas as partículas de interesse permanecessem em suspensão na proveta foi determinado utilizando a equação de velocidade de sedimentação de Stokes, dada pela Equação 5.

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta} \quad (5)$$

Onde:

V_s = Velocidade terminal de sedimentação (m/s).

r = Raio da partícula em análise (m).

ρ_p = Densidade da partícula (kg/m³).

ρ_f = Densidade do fluido (kg/m³).

η = Viscosidade do fluido (água = 0,001).

Com a velocidade de sedimentação, determinou-se o tempo necessário para que apenas as partículas inferiores a 10 µm permanecessem em suspensão. Para isso, aplicou-se a Equação 6.

$$T_s = \frac{H}{V_s} \quad (6)$$

Onde:

T_s = Tempo de sedimentação (s).

H = Altura da coluna de água.

O tempo de sedimentação definido foi 14 minutos e 53 segundos. Após esse processo, a suspensão utilizada no experimento foi coletada com auxílio de uma pipeta, de forma que a fração inferior da proveta e a superfície da solução não fossem utilizadas, evitando o arraste de partículas grosseiras já sedimentadas ou que se encontravam sobrenadantes por interações eletrostáticas.

As medições foram realizadas em duplicata, e a técnica de eletroforese foi empregada por meio de análise direta por vídeo no equipamento Zeta Meter 4.0. Os valores de pH para realização dos experimentos estão compreendidos na faixa entre 2 e 12, variando em 2 unidades. O ajuste do pH da suspensão se deu com a utilização de soluções de HCl e NaOH, nas concentrações de 0,5 e 1,0 % v/v.

Para cada valor de pH foram realizadas 10 contagens. Os resultados obtidos tiveram tolerância máxima de 5% de desvio em relação à sua duplicata.

A curva de potencial zeta foi inicialmente levantada para a suspensão de piromorfita pura + eletrólito indiferente, buscando um padrão de comparação. Na sequência, os experimentos foram realizados em suspensões de piromorfita na presença dos reagentes coletores definidos para o presente estudo.

Para o preparo e condicionamento da suspensão, uma amostra de 0,1 g de piromorfita foi adicionada em 1 L de solução de coletor com concentração igual a 10 mg/l. Em seguida, ocorreu o procedimento padrão de agitação da suspensão, sedimentação das partículas acima de 10 μm e medição do potencial zeta.

4.2.4 Tensão superficial

Os reagentes utilizados foram inicialmente submetidos a experimentos de determinação de tensão superficial, visando à determinação da concentração micelar crítica (CMC). A partir do método do anel de Du Nöuy, foi possível determinar a CMC de cada reagente, variando a dosagem deste em solução.

O método do anel de Du Nöuy consiste na alocação de um delicado anel horizontal de platina na superfície de uma solução de tensão superficial desconhecida, gerando uma interface entre ambos. Em seguida, por meio de uma manivela, uma força crescente de baixa intensidade é aplicada na direção perpendicular ao anel, deslocando-o para fora da solução até que ele perca totalmente o contato com a superfície. Ao romper a película interfacial formada durante o contato anel-solução, o valor determinado pelo equipamento representa a tensão superficial do sistema.

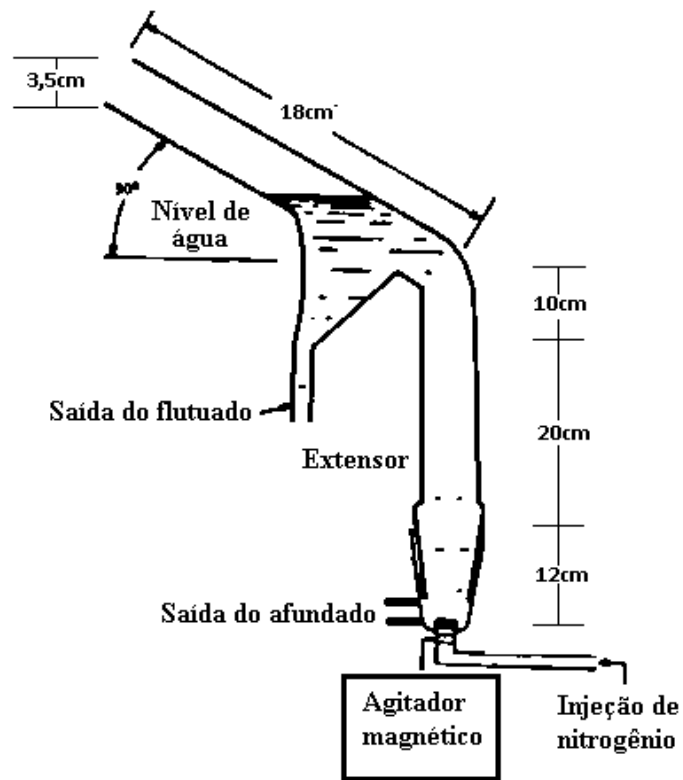
Após cada experimento, o anel foi limpo com álcool etílico e água destilada, além de ser submetido a tratamento com chama, eliminando qualquer resíduo orgânico presente nele. Os experimentos foram realizados em pH 10, à temperatura de 25° C, nas concentrações de 0; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100; 150 e 200 mg/L até atingir a concentração micelar crítica. Foi utilizado o tensiômetro da marca Kruss.

4.2.5 Microflotação

A microflotação da piromorfita visa avaliar a flotabilidade do mineral a partir da aplicação de diferentes reagentes, sendo de fundamental importância para a determinação de uma rota eficiente de beneficiamento em escala industrial.

Os testes foram realizados em tubo de Hallimond modificado com a utilização de um extensor de vidro de 20 cm, com o objetivo de evitar o arraste hidrodinâmico das partículas. O equipamento está esquematizado na Figura 26. Os experimentos foram realizados em duplicata, com desvio máximo de 5%.

Figura 26 – Tubo de Hallimond modificado



Fonte: Adaptado de Aguiar et al., 2014.

Os experimentos de microflotação foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

- adicionou-se 1 g piromorfita “pura” no tubo de Hallimond modificado;
- adicionou-se 50 mL da solução de reagente na concentração pré-determinada pela condição do teste (é importante salientar que todos os reagentes foram preparados de modo que a concentração pré-determinada pelo teste fosse atingida com a adição de um volume fixo de 50 mL de solução durante o condicionamento);
- adicionou-se, inicialmente, em ensaios onde a sulfetização foi realizada, 25 ml da solução de sulfeto de sódio, condicionou-se a suspensão por 5 minutos e, em seguida, adicionou-se 25 ml de solução de coletor, completando o volume de 50 ml e adequando o sistema para o início do condicionamento da piromorfita com os reagentes;
- condicionou-se por 5 minutos e, após esse período, o tubo de Hallimond teve seu volume preenchido com mais 400 mL de água.

- e) iniciou-se a flotação por meio da injeção de gás nitrogênio na parte inferior do equipamento, produzindo bolhas que permitiram o transporte das partículas hidrofobizadas em suspensão à porção superior do tubo de Hallimond;
- f) desligou-se o agitador após o tempo de flotação e interrompeu-se a injeção de gás;
- g) esvaziou-se, na sequência, o tubo de Hallimond e coletaram-se as frações flotadas e afundadas, que foram secas em estufa a 100° C e pesadas, permitindo calcular a flotabilidade do sistema a partir da Equação 7.

$$\text{Flotabilidade (\%)} = \frac{\text{Massa flotado}}{(\text{Massa flotado} + \text{Massa afundado})} \times 100 \quad (7)$$

Os experimentos foram realizados em baterias. A primeira série de experimentos avaliou a ação coletora de cada reagente em pH 10 e concentração igual a 10 mg/L, definidos a partir de revisão bibliográfica e testes preliminares de avaliação de dosagem. A sequência de experimentos da primeira bateria está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Experimentos da primeira bateria de microflotação

Reagente	Dosagem mg/L
Sem reagentes	-
Flotigam 5806	10
EPE MIN 30419	10
EPE MIN 16620	10
Ácido oleico	10
Flotisor 7224	10
Flotisor 7269	10
Flotimax AP29-L10	10
Mercaptobenzotiazol	10
KAX	10

Fonte: Elaboração própria.

Após a realização dos experimentos, o reagente que apresentou os maiores valores de flotabilidade da piromorfita foi selecionado para as baterias posteriores. A segunda bateria de experimentos, representada pela Tabela 10, visou avaliar o efeito da variação da concentração do coletor na flotabilidade da piromorfita. Os experimentos foram realizados em pH 10 nas concentrações de 1, 4, 7 mg/L.

Tabela 10 – Experimentos da segunda bateria de microflotação

Reagentes	Dosagem
Melhor desempenho Bateria 1	1 mg/L
Melhor desempenho Bateria 1	4 mg/L
Melhor desempenho Bateria 1	7 mg/L

Fonte: Elaboração própria.

Ao fim da segunda bateria de experimentos, foi definida a dosagem ótima de reagente, aquela que promoveu a maior recuperação de piromorfita. Estabelecido esse parâmetro, a terceira bateria se iniciou, visando avaliar o efeito da variação de pH na flotabilidade da piromorfita. Como representado na Tabela 11, os experimentos foram realizados apenas na faixa de pH alcalino, visto que a flotação com a utilização de ácidos graxos e coletores sulfidrílicos é eficaz essencialmente em meio básico (CAO et al., 2015).

Tabela 11 – Experimentos da terceira bateria de microflotação

Reagentes	Dosagem	pH
Melhor desempenho Bateria 1	Melhor dosagem Bateria 2	8
Melhor desempenho Bateria 1	Melhor dosagem Bateria 2	9
Melhor desempenho Bateria 1	Melhor dosagem Bateria 2	11

Fonte: Elaboração própria.

Os parâmetros empregados e avaliados para a realização dos experimentos de microflotação estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros a serem avaliados nos experimentos de microflotação

Parâmetro	Condições
Massa de mineral (g)	1 ± 0,01
Vazão de nitrogênio (cm ³ /min)	60 ± 5
Concentração de coletor (mg/L)	1, 4, 7, 10
Concentração de sulfeto de sódio (mg/L)	20
Tempo de condicionamento e sulfetização (min)	5
Valores de pH	8 - 9 - 10 - 11 (± 0,1)
Tempo de flotação (min)	2

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados dos experimentos foram analisados estatisticamente e, dessa forma, foi possível a determinação dos parâmetros ideais para a microflotação da piromorfita pura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa. Os dados foram analisados e discutidos a fim de fornecer respostas aos objetivos do trabalho.

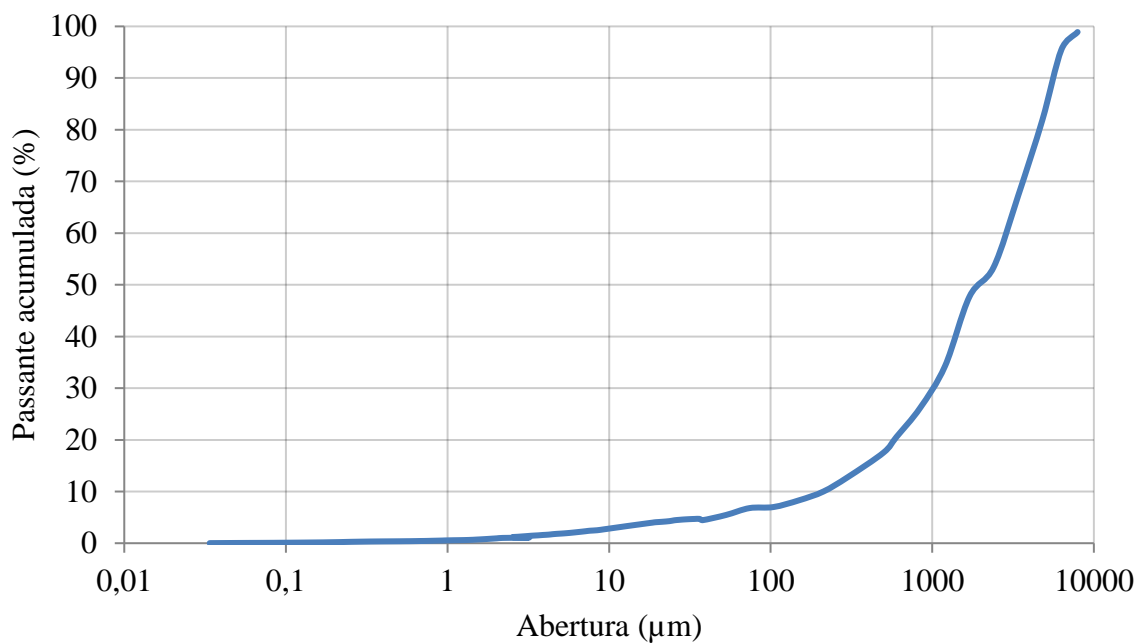
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DE EXTREMO NORTE

Os resultados obtidos após os experimentos de caracterização física, química e mineralógica do minério da mina do Extremo Norte estão apresentados neste tópico.

5.1.1 Análise e adequação granulométrica

A análise granulométrica do minério da mina do Extremo Norte está apresentada pela Figura 27. Esta análise refere-se ao produto da britagem primária e apresenta valores de P₅₀ e P₈₀ definidos em 1980 e 4700 µm, respectivamente.

Figura 27 – Distribuição granulométrica do minério britado do Extremo Norte



Fonte: Elaboração própria.

5.1.2 Massa específica

Os experimentos de picnometria a gás forneceram os valores de massa específica do minério em estudo. Como representa a Tabela 13, os resultados obtidos pela realização do procedimento em triplicata apresentaram valores semelhantes.

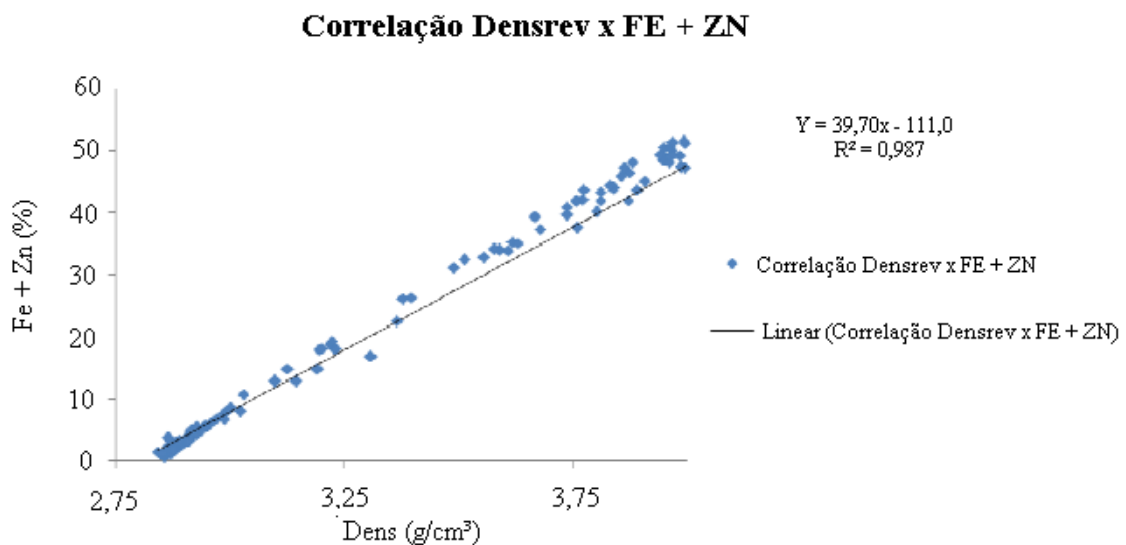
Tabela 13 – Resultados dos experimentos de picnometria a gás

Ensaio	Massa específica (g/cm ³)
1	3,70
2	3,71
3	3,71
Média	3,71

Fonte: Elaboração própria.

A amostra em estudo do minério proveniente da mina do Extremo Norte possui massa específica de $3,71 \pm 0,007$ g/cm³. Esse valor se encontra dentro da faixa determinada por Lemos (2011), que, ao correlacionar os teores de ferro e zinco no minério com o aumento da densidade do mesmo (Figura 28), estimou valores mínimos e máximos de massa específica na faixa entre 2,8 e 4,1 g/cm³, respectivamente. Utilizando essa correlação, pôde-se estimar um teor de 36,23% de Fe + Zn para a amostra analisada no presente estudo.

Figura 28 – Correlação densidade do minério x teor de Fe + Zn



Fonte: Adaptado de Lemos, 2011.

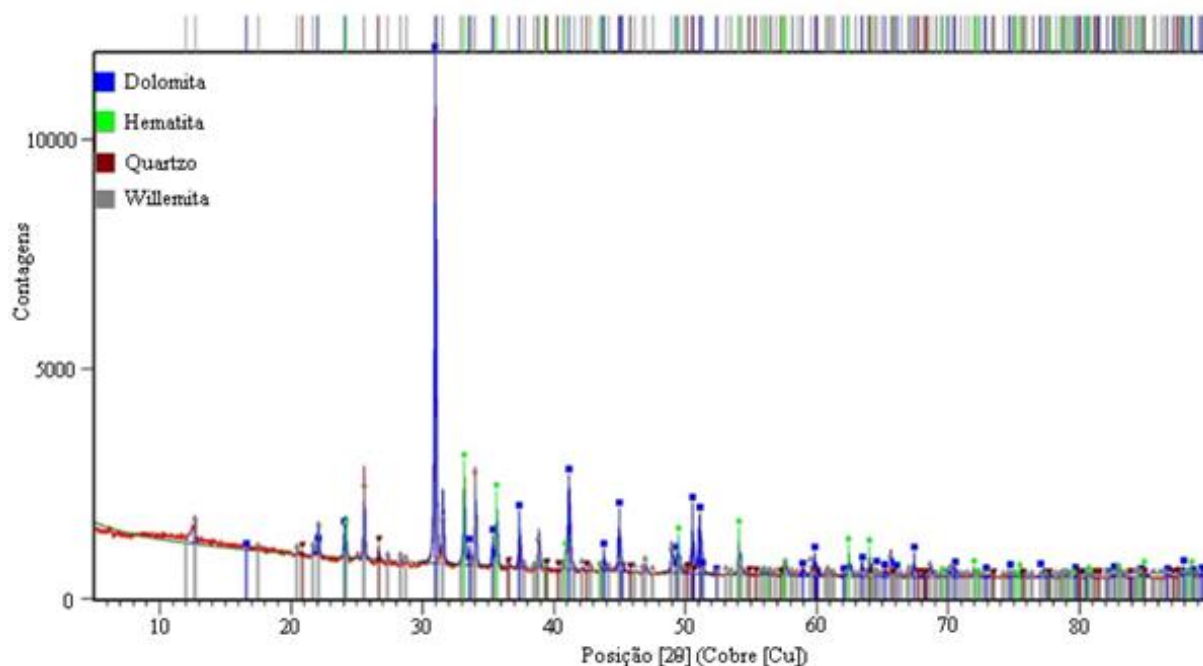
5.1.3 Análise mineralógica

Neste tópico estão apresentados os resultados dos experimentos de difração de raios X e análise mineralógica via MLA.

5.1.3.1 Difração de raios X

A análise mineralógica via difração de raios X forneceu a relação dos principais minerais encontrados no minério da mina do Extremo Norte. Como pode ser visto na Figura 29, o difratograma da amostra analisada reforçou a predominância de dolomita, willemita, hematita e quartzo no minério. O experimento apresenta limites de detecção próximos a 5%, de forma que os minerais de chumbo e prata do minério, presentes em frações inferiores a 1% não foram identificados pela técnica.

Figura 29 – Difratograma do minério do Extremo Norte

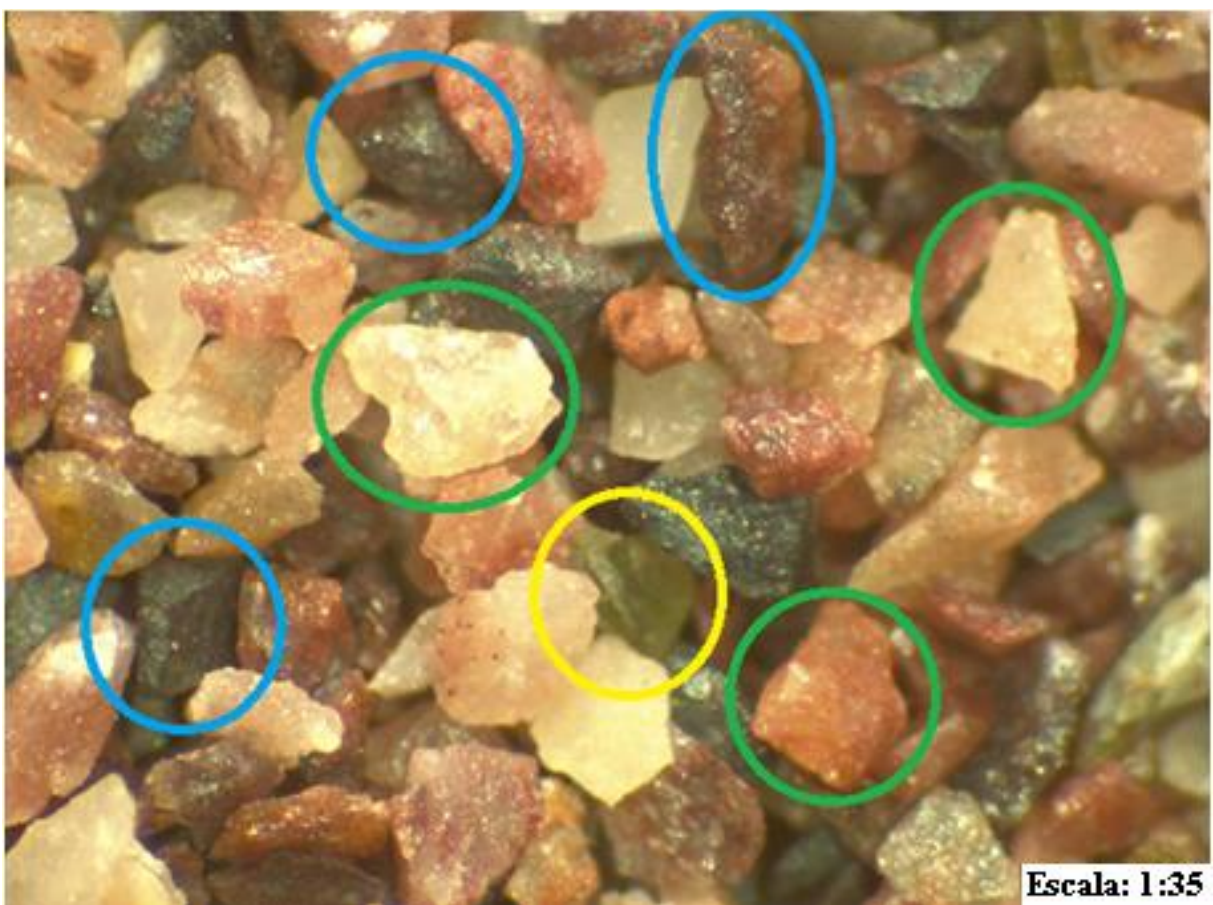


Fonte: Laboratório de Caracterização da UFOP.

A distribuição mineralógica apresentada pelo difratograma é consoante aos estudos de Lemos (2011), que evidenciam a ocorrência de minerais de zinco em matriz rochosa composta predominantemente por carbonatos, hematita e quartzo.

Essa distribuição foi comprovada mediante análise óptica do minério, realizada por meio do estereomicroscópio LEICA EZ4, cujas imagens estão representadas pela Figura 30. As imagens obtidas pelo equipamento permitiram observar a predominância de dolomita, representada pelas partículas em tons brancos e mais rosados, destacados em verde. Os grãos de willemita estão destacados na cor azul, sendo encontrados associados à hematita e à galena, conferindo tons escuros e pontos brilhantes às partículas. Na imagem observou-se a ocorrência pontual de grãos de quartzo, destacada em amarelo.

Figura 30 – Análise óptica do minério do Extremo Norte (Dolomita – verde; Willemita – azul; Quartzo – amarelo)



Fonte: Elaboração própria.

5.1.3.2 Mineral Liberation Analyzer (MLA)

A análise via MLA permitiu a determinação da assembleia mineralógica completa do minério de Extremo Norte (Tabela 14). A amostra global possui como minerais predominantes os óxidos e hidróxidos de ferro, como a hematita. Em proporções semelhantes,

observou-se a presença de dolomita no minério, assim como observado nos experimentos de difração de raios X e nos dados descritos por Lemos (2011).

Tabela 14 – Resultados de análise mineralógica via MLA

Mineral	Unidade	Distribuição mássica por faixa de tamanho (μm)					Global
		+ 212	+150 -212	+74 -150	+38 -74	+25 -38	
Hidróxidos/ óxidos de Fe	%	3,66	4,32	15,74	6,04	12,38	42,13
Dolomita	%	0,41	2,33	9,59	4,45	20,74	37,51
Willemita	%	0,34	1,17	4,50	2,36	6,65	15,02
Clorita (Zn)	%	0,03	0,11	0,41	0,21	1,00	1,75
Quartzo	%	0,02	0,08	0,26	0,12	0,46	0,94
Willemita (Fe)	%	0,03	0,06	0,40	0,17	0,22	0,88
Barita	%	0,00	0,01	0,12	0,04	0,27	0,43
Mica	%	0,01	0,02	0,10	0,05	0,18	0,36
Gahnita	%	0,01	0,02	0,14	0,06	0,11	0,35
Franklinita	%	0,00	0,01	0,07	0,03	0,13	0,24
Piromorfita	Ppm	2,47	34,12	28,14	136,77	244,99	446,47
Esfalerita	Ppm	0,00	0,31	224,77	42,16	8,04	275,27
Clorita	Ppm	2,66	12,05	58,33	22,94	146,76	242,75
Galena	Ppm	5,27	13,42	78,88	61,54	50,35	209,46
Cerussita	Ppm	0,00	4,40	31,73	29,89	0,00	66,03
Descloizita	Ppm	0,00	0,00	5,85	0,00	0,00	5,85
Jalpalita	Ppm	0,00	0,14	0,37	0,00	0,00	0,51
Acantita	Ppm	0,00	0,03	0,00	0,12	0,00	0,15
Ag nativa	Ppm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Outros	%	19,89	140,42	687,80	251,41	1351,66	2451,18
TOTAL	%	4,51	8,17	31,44	13,57	42,31	100

Fonte: Nexa Resources, 2019.

Em relação aos minerais de interesse, destaca-se a presença de willemita como o principal mineral de zinco do minério, representando aproximadamente 15% de toda a amostra analisada e distribuída em todas as faixas de tamanho. Embora ocorra em menores quantidades, observa-se também a presença de zinco na estrutura da clorita presente no minério, assim como citado por Monteiro (1997). Como esperado, os sulfetos de zinco,

representados pela esfalerita, são encontrados em frações na faixa de ppm, contribuindo minimamente para o montante total do metal no minério.

Diferentemente do observado por Slezak et al. (2014), a prata presente na amostra analisada de minério do Extremo Norte não é encontrada na sua forma elementar. Nota-se a presença do metal na forma de sulfetos, mais precisamente dos minerais jalpalita e acantita, em teores que não excedem 1 ppm, evidenciando a baixa ocorrência de prata no minério.

Essa condição observada reforça a máxima de que a prata do minério do grupo Vazante está associada aos sulfetos, ocorrendo predominantemente em associação com a galena. Em regiões onde a ocorrência desses minerais é reduzida, como o caso do minério do Extremo Norte, a tendência de baixos teores de prata foi confirmada.

Os minerais de chumbo do minério do Extremo Norte sabidamente são predominantemente oxidados. A análise química evidenciou esta condição ao determinar a piromorfita como mineral de chumbo de maior teor na amostra de minério, com 446 ppm, enquanto a galena possuiu teor de 209 ppm. Além desses minerais, foi detectada a presença de cerussita e descloizita na amostra, nos teores de 66 e 6 ppm, respectivamente.

Dessa forma, notou-se, por meio de cálculos estequiométricos, que a piromorfita representou cerca de 60% de todo o chumbo presente no minério do Extremo Norte, evidenciando a importância desse mineral para garantia de bons índices de recuperação de chumbo. A maior parte do mineral encontrava-se na faixa granulométrica fina, com cerca de 31% da piromorfita compreendida na faixa entre 38 e 74 μm e 54,8% em dimensões inferiores a 38 μm . Este dado acorda com as informações fornecidas por Frommer e Fine (1948), que evidenciaram a ocorrência predominante da piromorfita em faixas de tamanho semelhante à de argilas, o que representa um desafio operacional para sua recuperação através de processos de flotação.

5.1.4 Análise Química

Os experimentos de análise química do minério do Extremo Norte foram realizados via ICP, determinando os teores metálicos na amostra (Tabela 15). Entre os metais encontrados destacam-se os teores de zinco, chumbo e prata, principais elementos de interesse. Entre eles, o chumbo, principal elemento do presente estudo, apresenta teor de 3630 ppm ou 0,36%, valor compatível com o teor estimado na alimentação da usina de beneficiamento de Vazante, confirmando, portanto, a viabilidade de beneficiamento do chumbo do minério do Extremo Norte.

Tabela 15 – Composição química do minério do Extremo Norte

Elemento	Unidade de medida	Teor
Zn	%	9,24
Pb	ppm	3630
Ag	ppm	9,3
Fe	%	22,9
Ca	%	9,37
Mg	%	5,86
Al	%	0,63
Ba	%	0,217
K	ppm	600
Mn	ppm	580
S	ppm	500
Cd	ppm	418
P	ppm	350
Ti	ppm	300
V	ppm	109
Na	ppm	<100
Sr	ppm	83
As	ppm	81
Cr	ppm	46
Co	ppm	31
Sb	ppm	29
Cu	ppm	27
Ni	ppm	25
W	ppm	20
Th	ppm	<20
U	ppm	10
Ga	ppm	<10
La	ppm	<10
Tl	ppm	<10
Mo	ppm	5
Be	ppm	1,2
Bi	ppm	<2
Sc	ppm	<1

Fonte: Elaboração própria.

É possível observar também os elevados teores de ferro, cálcio e magnésio em relação aos outros metais. Essa característica vai ao encontro dos dados obtidos na análise mineralógica do minério, os quais confirmaram a predominância de hematita e dolomita, minerais portadores dos referidos elementos. A análise química por faixa granulométrica do minério do Extremo está apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 – Análise granuloquímica do minério do Extremo Norte

Faixa de tamanho (µm)	Massa de minério Retido (%)	Teor			Distribuição mássica dos elementos			Teores globais		
		Zn (%)	Pb (ppm)	Ag (ppm)	Zn (%)	Pb (ppm)	Ag (ppm)	Zn (%)	Pb (%)	Ag (%)
+212	4,27	6,17	2970	18,3	0,26	126,92	0,78	2,82	3,42	7,82
-212 +150	6,97	8,74	3190	7,5	0,61	222,24	0,52	6,61	5,99	5,22
-150 +104	13,92	9,32	3300	8,8	1,30	459,27	1,22	14,08	12,39	12,24
-104 +74	14,75	9,77	3350	9,5	1,44	494,17	1,40	15,60	13,33	14,04
-74 +53	8,55	9,86	3540	10,1	0,84	302,59	0,86	9,10	8,16	8,63
-53 +38	11,58	10,55	3830	11	1,22	443,54	1,27	13,22	11,96	12,74
-38	39,96	8,9	4150	9,8	3,56	1658,45	3,92	38,57	44,74	39,32
TOTAL =	100				9,23	3707,19	9,98	100	100	100

Fonte: Elaboração própria.

Analisando os dados da Tabela 16, pôde-se notar que os teores mais altos de zinco e chumbo foram observados nas frações mais finas do minério. Já para a distribuição de prata foram observados maiores teores em frações mais grosseiras, acima de 212 µm.

Observou-se também que os valores totais de chumbo, prata e zinco no minério foram próximos aos obtidos pela análise química da amostra global de minério, evidenciando a representatividade dos resultados.

Ao avaliar a distribuição mássica dos metais no minério, nota-se a predominância de zinco, chumbo e prata nas frações mais finas do minério, principalmente na faixa inferior a 38 µm, contendo cerca de 38,57% do Zn, 44,74% do Pb e 39,23% da Ag existentes na amostra. Esse cenário é justificado pela formação geológica do depósito que, como citado por

Lemos (2011), encontra-se em ma zona de falha com intenso grau de fragmentação e alteração, atuando diretamente nos minerais metálicos de interesse.

Diferentemente do minério estudado por Frommer e Fine (1956) e Floyd et al. (1952), a piromorfita, principal mineral de chumbo do depósito, ocorre predominantemente em frações finas, menores que 25 μm (NEXA RESOURCES, 2019). A ocorrência dos minerais nessas condições de tamanho representa um desafio operacional para a concentração via flotação, visto que partículas com dimensões inferiores a 38 μm são fortemente influenciadas por forças hidrodinâmicas, além de necessitarem de um consumo excessivo de reagentes para seu condicionamento.

Em situações em que não há a ocorrência de minerais de interesse em frações inferiores a 38 μm , usualmente recomenda-se a implementação de etapas de deslamagem previamente à flotação, para remover os finos e, assim, evitar tais complicações. No entanto, para o minério do Extremo Norte, a deslamagem do minério representaria uma perda de quase 45% do chumbo, 38% do zinco e 39% da prata, comprometendo consideravelmente a recuperação mássica do minério, a menos que um circuito alternativo de concentração de finos seja desenvolvido.

Dessa forma, o processo de agregação hidrofóbica seletiva surge como potencial metodologia para a recuperação desses minerais metálicos mais finos. Essa técnica baseia-se na hidrofobização e posterior agregação das partículas de interesse em uma etapa anterior à flotação. Em estudos envolvendo a agregação hidrofóbica seletiva para o minério de zinco e chumbo, de Vazante, Nogueira (2015) promoveu, sob condições controladas, um aumento nos valores de recuperação de chumbo de até 73% em estudos de bancada, evidenciando o potencial desse processo para uma possível aplicação nos circuitos de beneficiamento do minério do Extremo Norte.

5.1.5 Experimentos de *Work Index*

Os resultados obtidos pelos experimentos de determinação do *Work Index* do minério do Extremo Norte estão apresentados na Tabela 17. Observou-se um índice médio de 23,45 kWh/t para a cominuição do material. Esse índice, de acordo com os valores de referência explicitados por Freitas (2014), caracteriza o minério em estudo como sendo de fragmentação muito difícil ($WI > 18$), exigindo um grande consumo energético nas etapas de britagem e moagem.

Tabela 17 – Valores de WI do minério do Extremo Norte

Ensaio	Moabilidade média (gramas/revolução)	WI de Bond (kWh/st)	WI de Bond (kWh/t)
1	0,80	21,42	23,61
2	0,77	21,12	23,29
Média	0,79	21,27	23,45

Fonte: Elaboração própria.

O valor obtido para o minério é compatível com o determinado por Beraldo (1987), que atribui a minérios de zinco e de chumbo índices de trabalho entre 7 e 26 kWh/t. Esse resultado ainda confirmou a estimativa realizada por Lemos (2011), que sugeriu que o minério do Extremo Norte deve possuir valores de WI superiores ao da mina de Vazante, que foi definido em 19,35 kWh/t após experimentos comparativos realizados durante esta pesquisa. Essa condição pode ser justificada principalmente pela maior ocorrência de hematita liberada e grosseira na composição do minério do Extremo Norte.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA PIROMORFITA

Após a realização dos experimentos de caracterização do minério do Extremo Norte, a caracterização da piromorfita, principal mineral de chumbo da jazida, foi realizada. Neste tópico estão apresentados os resultados dos experimentos de determinação de tensão superficial, potencial zeta e microflotação.

5.2.1 Análise mineralógica

A análise óptica da piromorfita permitiu prognosticar a pureza do mineral adquirido. Foi observado que os cristais oriundos da província de Guangxi já se encontravam praticamente livres de contaminantes. Após a retirada desses cristais da matriz e a limpeza manual de cada um deles, foi possível afirmar que a piromorfita utilizada nos experimentos se encontrava com alto grau de pureza.

Além disso, pelas imagens obtidas, representadas pela Figura 31, confirmaram-se algumas características da piromorfita já evidenciadas na literatura. Analisando os cristais,

destacam-se algumas características que evidenciam sua identificação, como: grãos de piromorfita, coloração esverdeada, hábito prismático hexagonal semelhante ao da fluorapatita, como definido por Botto (1997), e a distribuição dos cristais englobando uma matriz rochosa, assim como exposto por Tadin (2005).

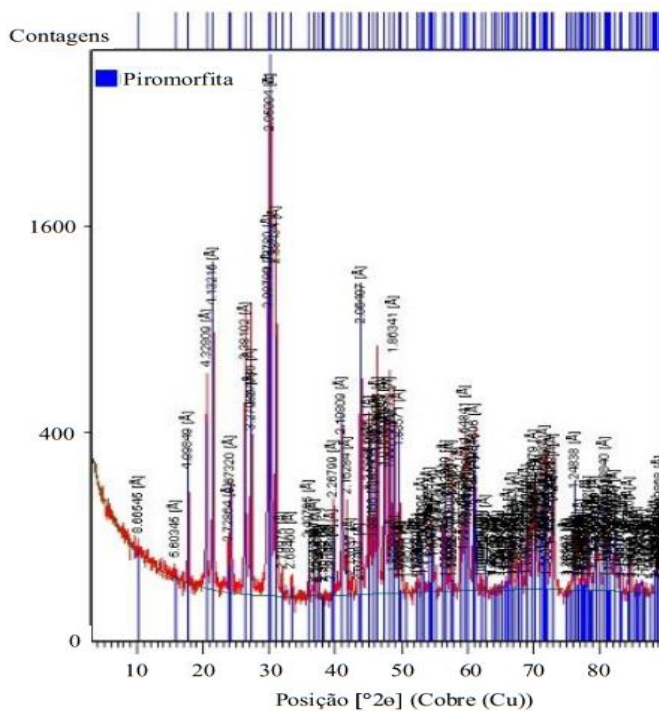
Figura 31 – Análise óptica dos cristais de piromorfita



Fonte: Produção própria a partir do estereomicroscópio Leica EZ4.

A análise mineralógica via DRX da amostra de piromorfita utilizada no presente estudo confirmou a pureza dos cristais do mineral. Como representa a Figura 32, o difratograma determinou a composição da amostra sendo de 100% de piromorfita.

Figura 32 – Análise mineralógica via DRX da amostra de piromorfita de Guanxi



Fonte: Laboratório de Cristalografia da UFMG.

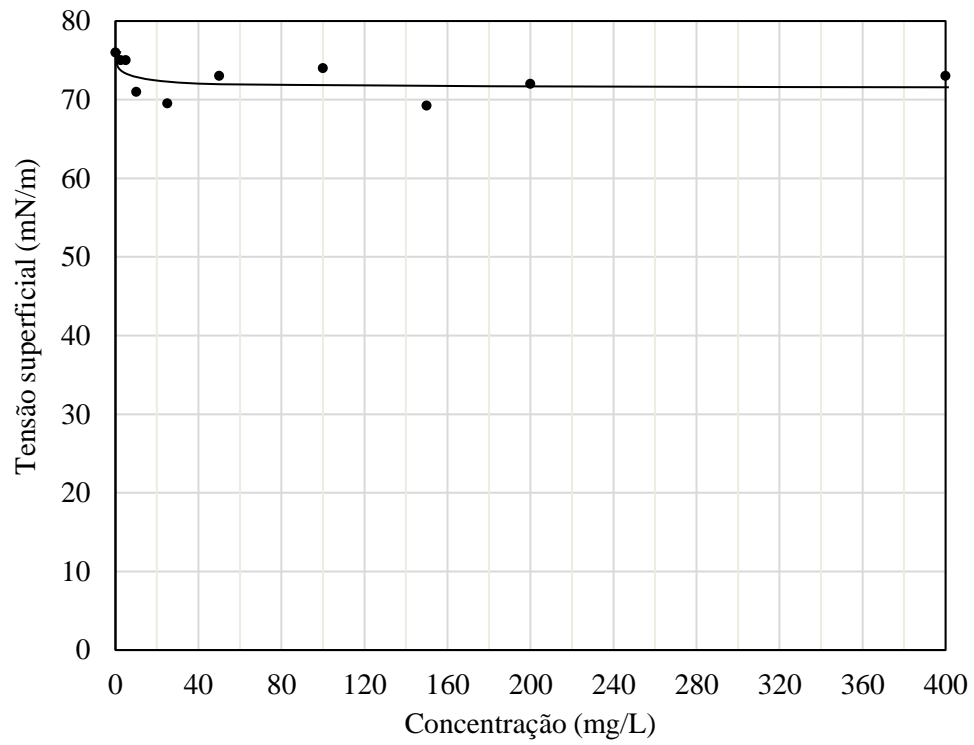
5.2.2 Medidas de tensão superficial

As medições de tensão superficial pelo método do anel de Du Nöuy permitiram a confecção de curvas relacionando a variação da tensão superficial da solução em função da dosagem de cada reagente coletor. Esses parâmetros permitiram avaliar a função surfactante de cada coletor e a intensidade de atuação na interface líquido-ar do sistema.

As curvas confeccionadas para os coletores sulfidrílicos estão representadas pela Figura 33 e pela Figura 34. Observou-se que tanto o coletor amil xantato de potássio como o 2-mercaptobenzothiazol não apresentaram ação surfactante, mantendo a tensão superficial do sistema sem alterações significativas mesmo com o aumento das concentrações dos reagentes.

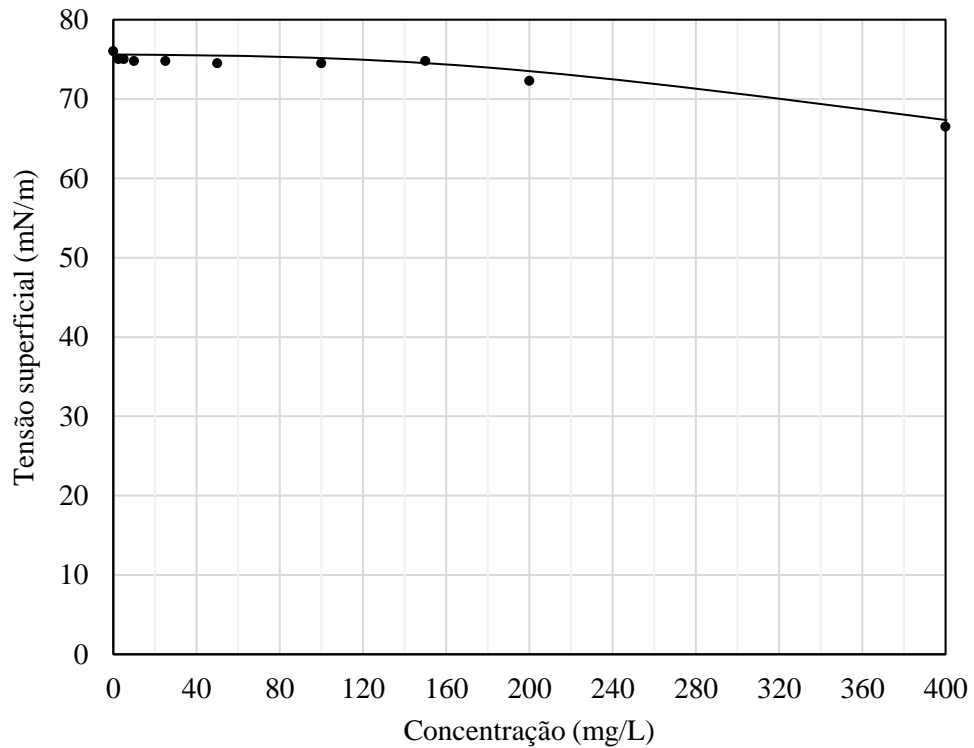
Por se tratar de reagentes com cadeias hidrocarbônicas curtas, o xantato, com três átomos de carbono em sua estrutura química, e o MBT, possuindo seis átomos de carbono em cadeia fechada, não alteraram as características de tensão superficial do sistema, atuando como coletores sem a função espumante. Dessa forma, justifica-se a utilização desses reagentes sempre com a adição de espumantes, a fim de reduzir a tensão superficial do sistema, facilitar a formação e melhorar a resistência das bolhas, aumentando a coleta dos minerais de interesse.

Figura 33 – Tensão superficial em função da dosagem de amil xantato de potássio



Fonte: Elaboração própria.

Figura 34 – Tensão superficial em função da dosagem de 2-mercaptobenzotiazol

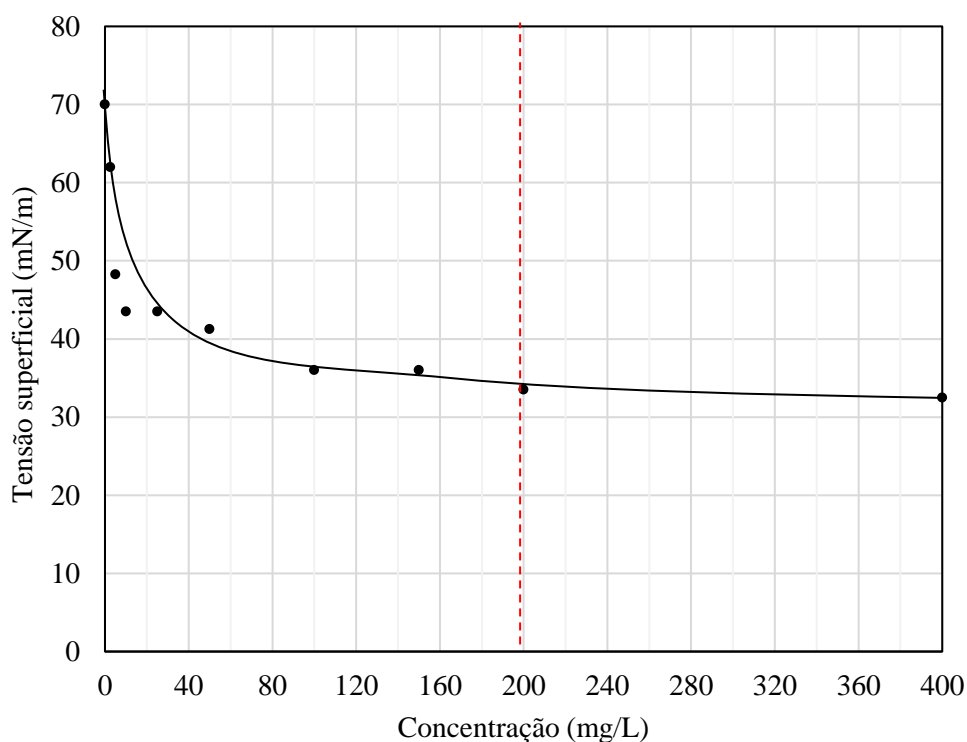


Fonte: Elaboração própria.

Dessa forma, a determinação da concentração micelar crítica (CMC) dos coletores sulfidrílicos não pôde ser determinada. No entanto, sabe-se que compostos de cadeia curta apresentam maior solubilidade e valores elevados de CMC. Sabendo disso e analisando as curvas confeccionadas, é possível afirmar que os índices de CMC dos coletores KAX e MBT são superiores a 400 mg/L.

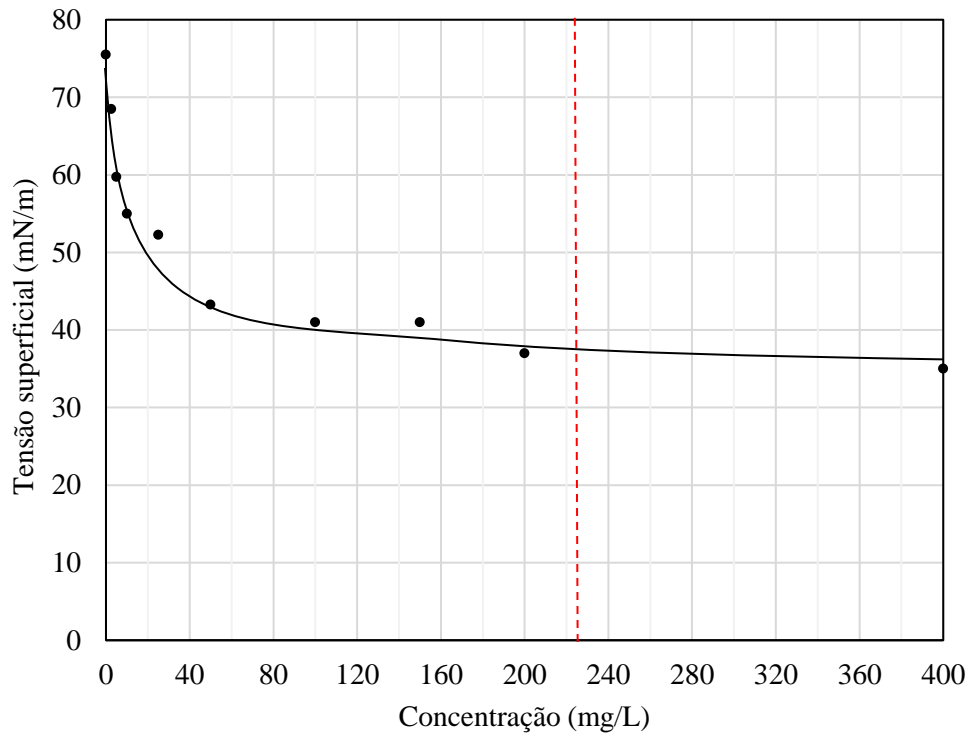
Em relação aos ácidos graxos, as curvas para cada coletor estão representadas da Figura 35 à Figura 41. Por se tratarem de compostos previamente saponificados, os ácidos graxos estão presentes na solução na forma de sais de oleato e linoleato. Os limites de CMC para cada reagente estão destacados pela linha pontilhada em vermelho, consistindo no ponto onde o aumento da concentração de coletor promoveu alterações inferiores a 5% em relação ao valor mínimo de tensão superficial obtido.

Figura 35 – Tensão superficial em função da dosagem de oleato de sódio



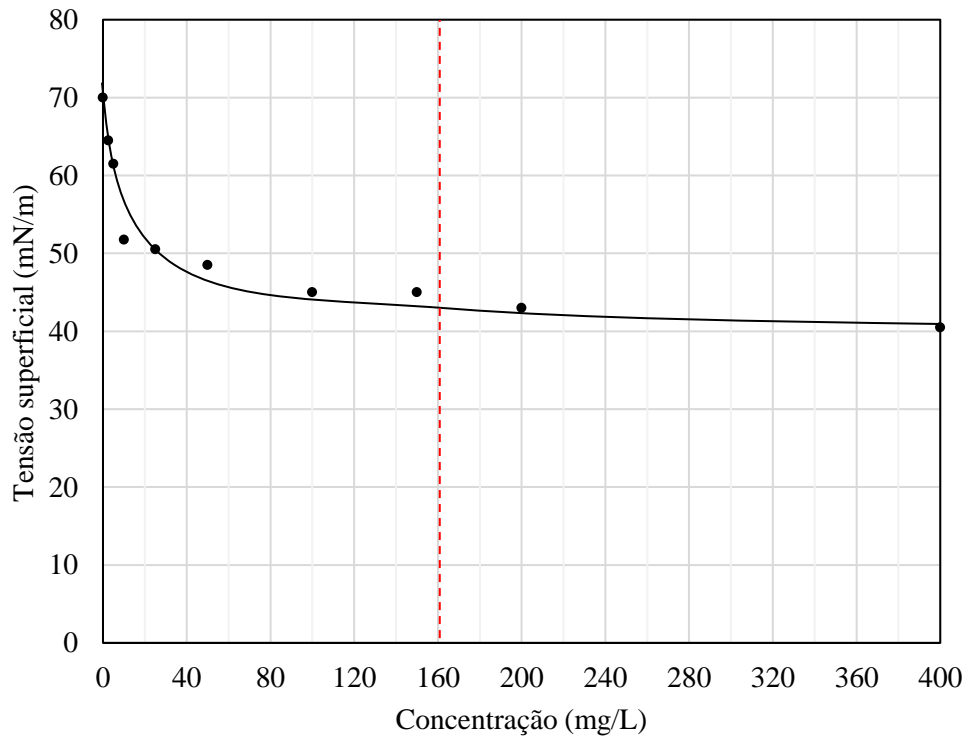
Fonte: Elaboração própria.

Figura 36 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotimax AP29 L10



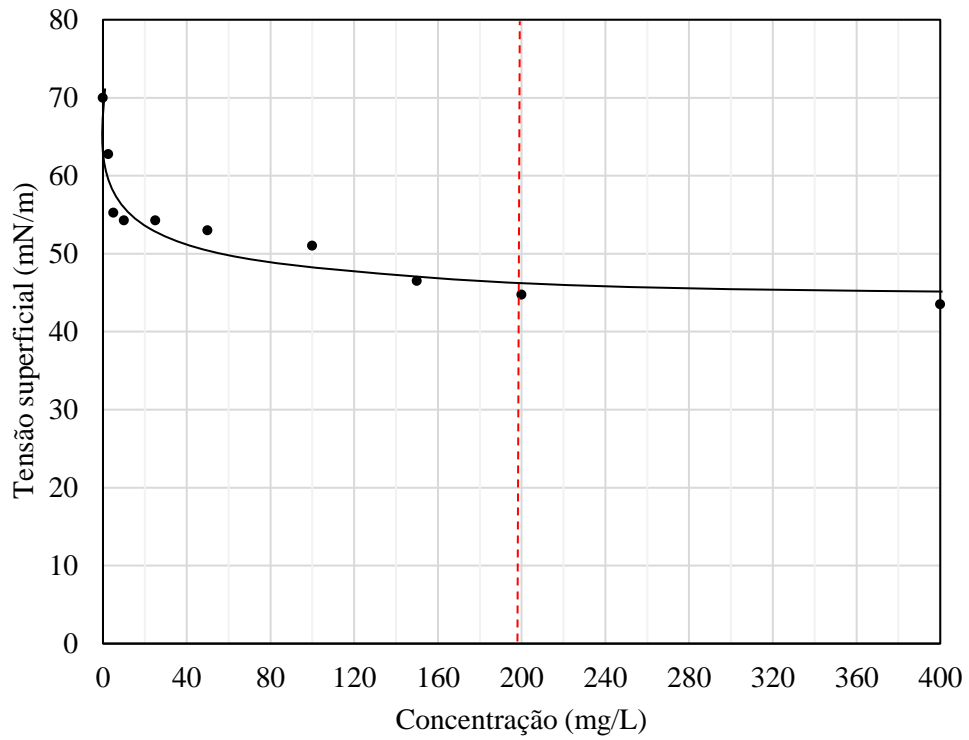
Fonte: Elaboração própria.

Figura 37 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotigam 5806



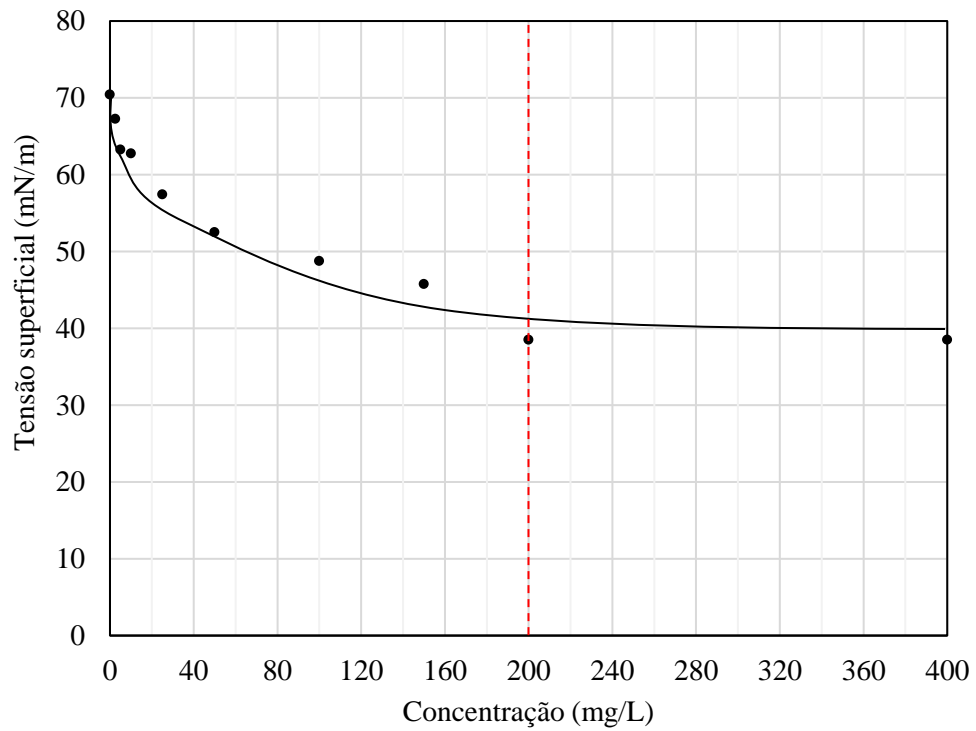
Fonte: Elaboração própria.

Figura 38 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotisor 7224



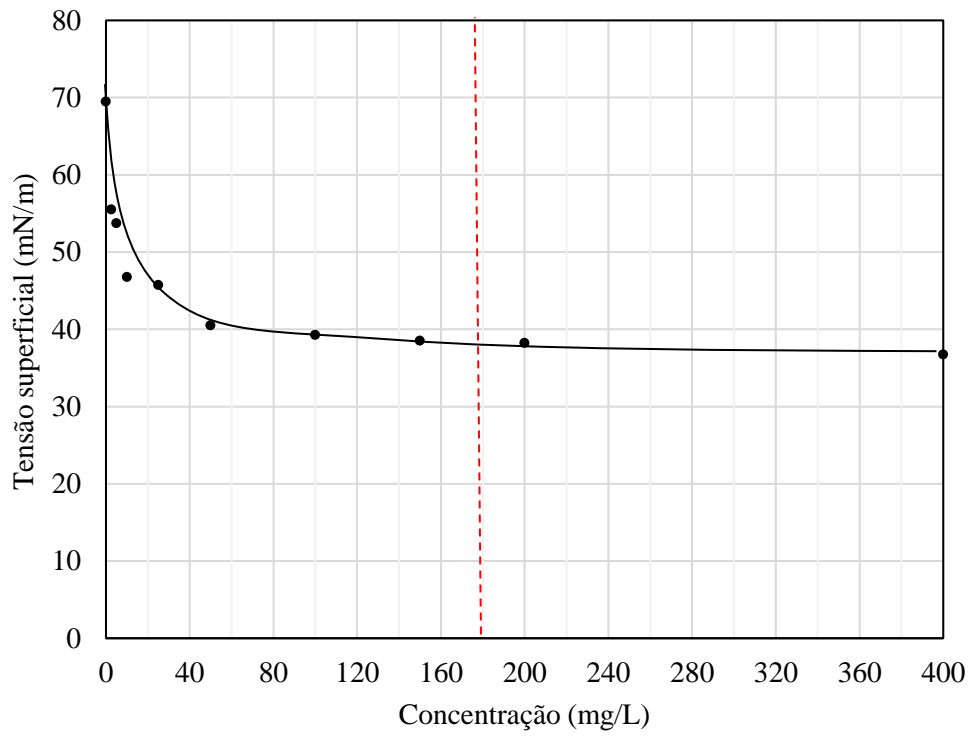
Fonte: Elaboração própria.

Figura 39 – Tensão superficial em função da dosagem de Flotisor 7269



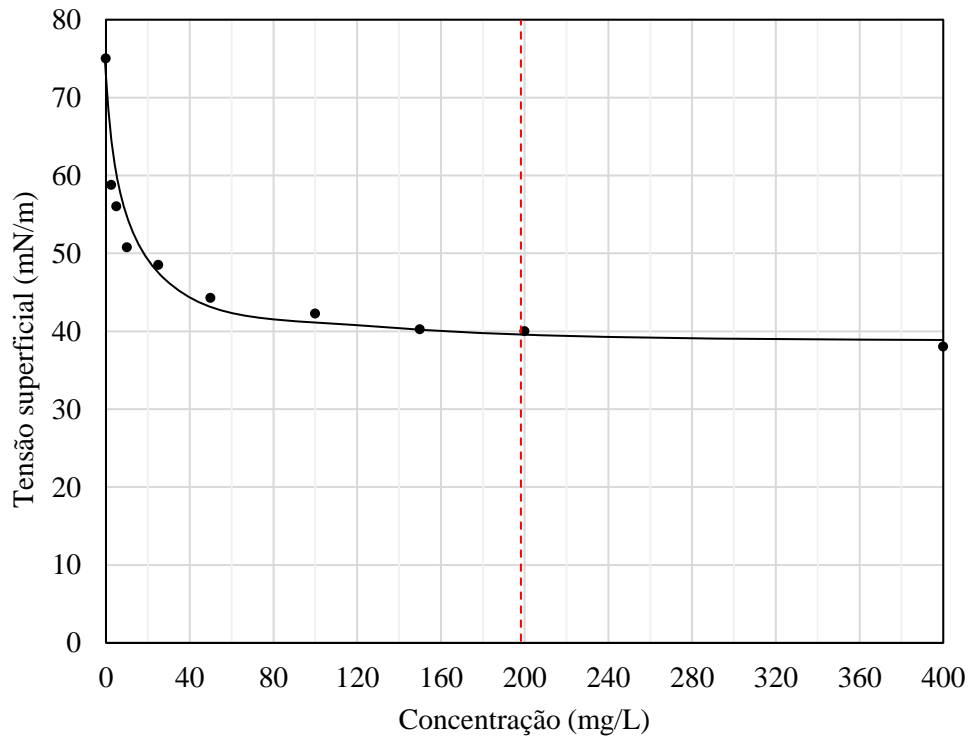
Fonte: Elaboração própria.

Figura 40 – Tensão superficial em função da dosagem de EPE MIN 166/20



Fonte: Elaboração própria.

Figura 41 – Tensão superficial em função da dosagem de EPE MIN 304/19



Fonte: Elaboração própria.

Observa-se que todas as curvas referentes aos ácidos graxos evidenciaram a ação surfactante dos compostos deste grupo. Todos os reagentes avaliados reduziram a tensão superficial do sistema, confirmado a adsorção dos ácidos graxos na interface líquido-gás.

Os ácidos graxos são naturalmente insolúveis, mas, quando saponificados, se transformam em sais, elevando significativamente sua solubilidade. Ao mesmo tempo, esses compostos possuem cadeias hidrocarbônicas longas, o que confere aos ácidos graxos caráter espumante, justificando a queda de tensão superficial do sistema observada nos experimentos realizados neste estudo.

Confirmada a ação surfactante dos coletores derivados de ácidos graxos, a CMC de cada reagente foi definida. O oleato de sódio apresentou valor de CMC de 200 mg/L, assim como observado nos estudos de Mata (2019) e Pinheiro (2011). Os coletores Flotisor 7269, Flotisor 7224 e EPE MIN 304/19 apresentaram os mesmos índices de CMC, porém promoveram menores reduções na tensão superficial do sistema. Esse fato indicou que o ácido graxo puro possui maior ação surfactante, o que tende a promover mais facilmente a formação de bolhas, que, por sua vez, tendem a ser mais resistentes e estáveis.

Os reagentes Flotigam 5806, EPE MIN 166/20 e Flotimax AP29 L10 apresentaram diferentes comportamentos em relação ao decréscimo da tensão superficial da solução. No entanto, foi observado que todos os coletores atingiram a CMC em dosagens acima de 150 mg/L. A Tabela 18 lista os valores de CMC obtidos para cada reagente.

Tabela 18 – Valores de CMC para cada coletor

Reagente	CMC (mg/L)
Oleato de sódio	200
Flotigam 5806	160
Flotimax AP29 L10	225
Flotisor 7224	200
Flotisor 7269	200
EPE MIN 166/20	160
EPE MIN 304/19	200

Fonte: Elaboração própria.

O pH do sistema também influencia diretamente nos índices de CMC dos ácidos graxos. Segundo Theander e Pugh (2001), em pH levemente alcalino (entre 7 e 11) a CMC dos ácidos graxos tende a ser maior que em meios ácidos e mais alcalinos. Isso ocorre devido

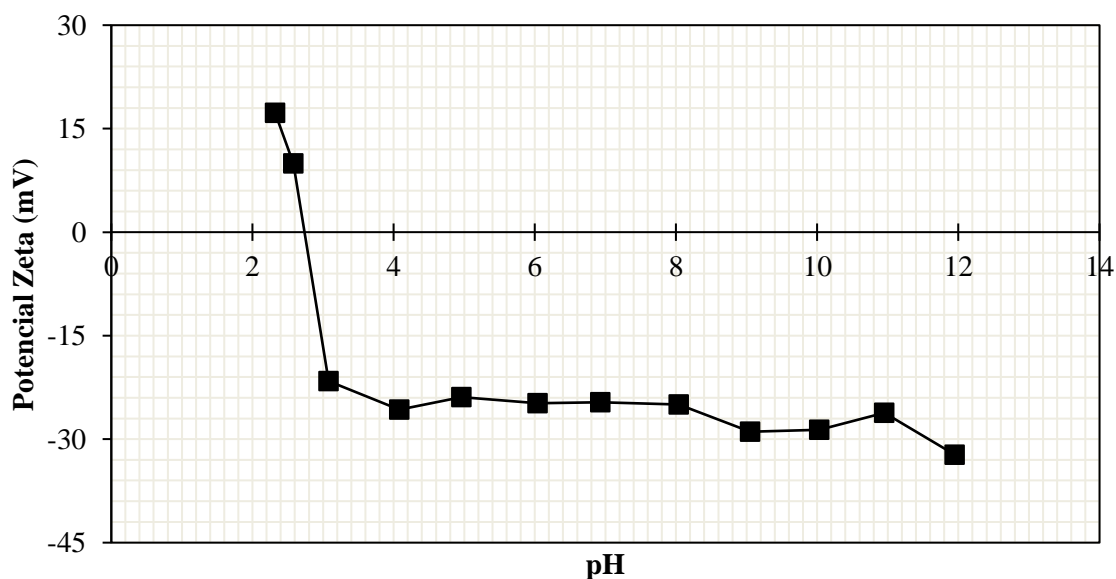
a interações entre o monômero molecular RCOOH e o iônico RCOO^- , presente em maiores concentrações nessa faixa de pH. Essas interações formam diferentes complexos, como o sabão ácido $(\text{RCOO})_2\text{H}$, o dímero $(\text{RCOO})_2^{2-}$, o sal de sabão ácido $(\text{RCOO})_2\text{HNa}$ e o dímero ácido $(\text{RCOOH})_2$, que influenciam de maneira distinta na tensão superficial do sistema, sendo dependentes da concentração de reagente e do pH da solução.

A determinação da tensão superficial foi realizada analisando apenas a interação do coletor na interface líquido-ar do sistema, sem a presença de mineral na solução. Dessa forma, deve-se ressaltar que os valores de tensão superficial e de CMC serão diferentes quando houver a presença de partículas minerais na solução. Nessa situação, os coletores atuarão tanto na interface líquido-ar como na interface sólido-líquido, o que reduz a concentração de coletor em excesso no sistema para a formação de micelas. Dessa forma, os índices de CMC em uma suspensão contendo partículas minerais tendem a ser mais elevados que os observados em soluções água-coletor, como visto no presente estudo.

5.2.3 Potencial zeta

Os experimentos de potencial zeta forneceram as características eletrocinéticas da superfície da piromorfita pura e em contato com diferentes reagentes coletores. A Figura 42 representa a curva de potencial zeta da piromorfita pura em função do pH na presença do eletrólito indiferente ($\text{NaCl} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$).

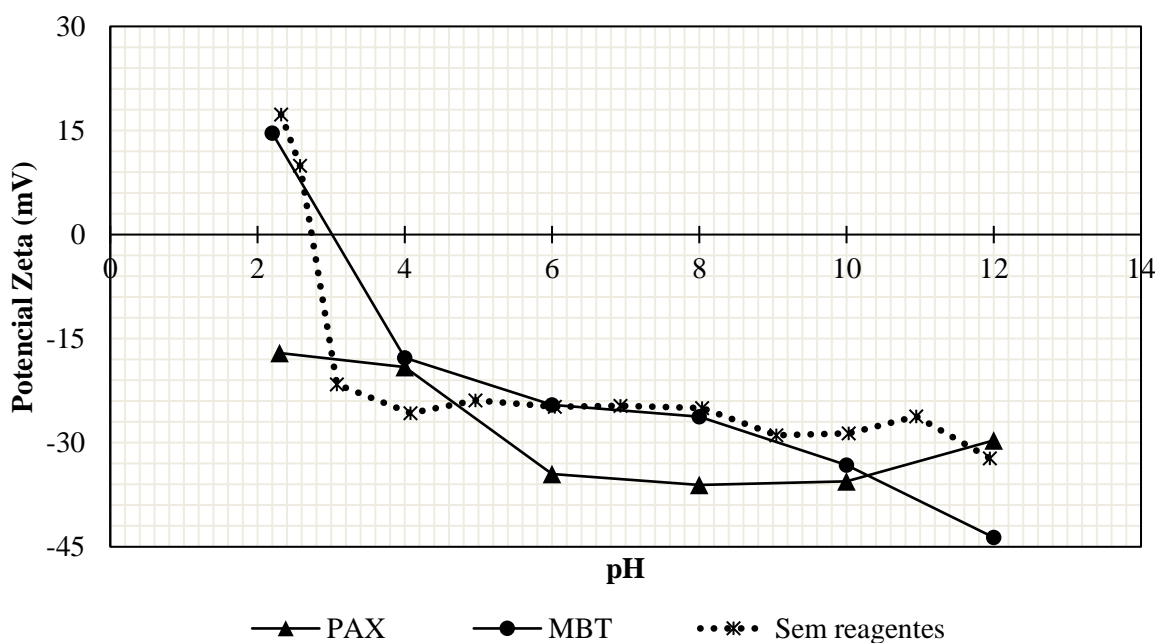
Figura 42 – Potencial zeta da piromorfita em solução de $\text{NaCl} - 10^{-3} \text{ M}$ em função do pH



Fonte: Elaboração própria.

O ponto isoelétrico (PIE) encontrado para o mineral foi igual a 2,73. Para valores de pH superiores a 2,73 o potencial zeta da piromorfita apresentou valores negativos e inferiores a -20 mV, com ligeiro aumento de negatividade em pH 12. Essa condição pode ser justificada pelo excesso de íons OH^- na suspensão, causado pela adição de maior quantidade de NaOH para modulação do pH. As curvas de potencial zeta da piromorfita em função do pH determinadas na presença do eletrólito indiferente com os coletores sulfidrílicos KAX [10 mg/L] + Na_2S [20 mg/L] e MBT [10 mg/L] estão apresentados na Figura 43.

Figura 43 – Potencial zeta da piromorfita condicionada com água destilada e na presença dos coletores do grupo tiol em função do pH



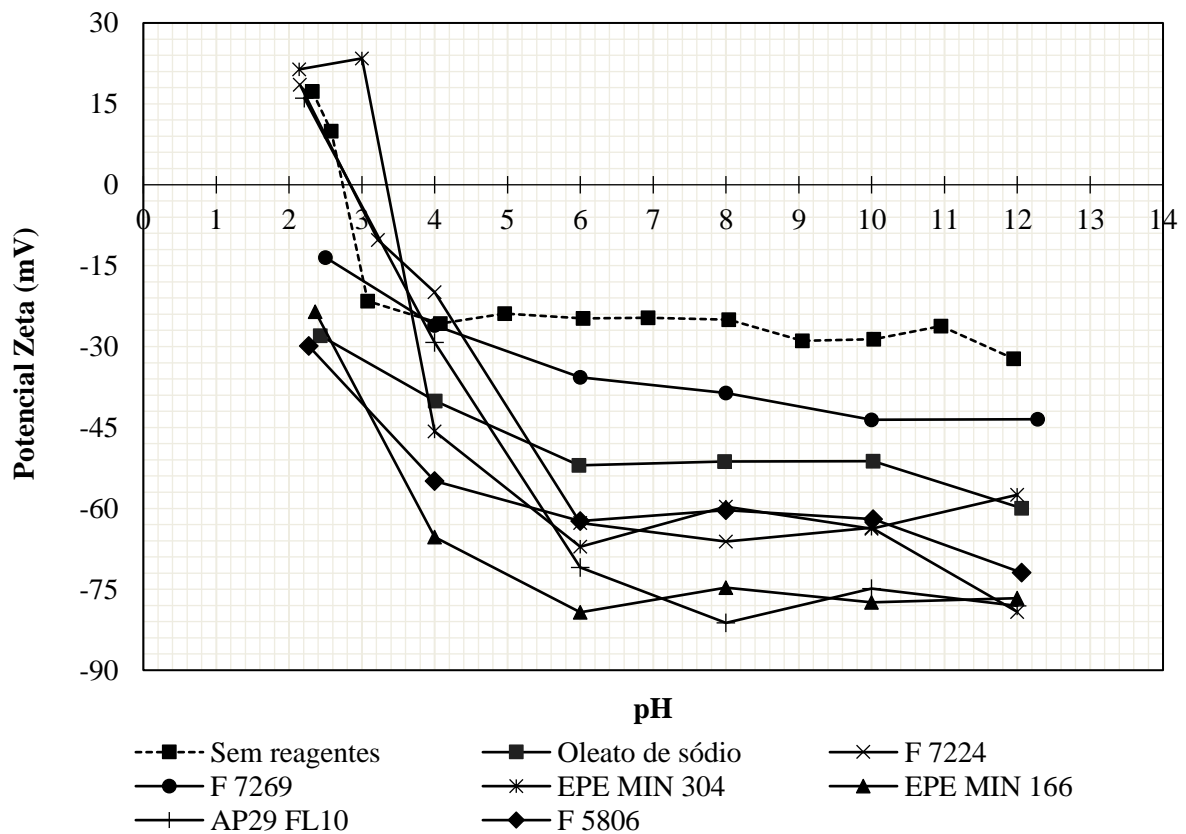
Fonte: Elaboração própria.

Analisando a curva de potencial zeta da piromorfita condicionada com o reagente 2-mercaptobenzotiazol, foi possível observar que em valores de pH inferiores a 9, a piromorfita apresentou comportamento semelhante ao mineral puro. Esse comportamento pôde ser atribuído a uma baixa interação entre a superfície mineral e o coletor nessa faixa de pH, devido à baixa solubilidade do reagente em valores de pH mais baixos, assim como definido por Nowak et al. (1991). À medida que o meio se tornou mais alcalino, houve maior dissociação de coletor e, conseqüentemente, maior concentração de 2-mercaptobenzotiazol em sua forma iônica, o que pode ter aumentado a adsorção do reagente na superfície da piromorfita.

Em relação à curva de potencial zeta da piromorfita na presença dos reagentes sulfeto de sódio (20 mg/l) + KAX (10 mg/L), destacou-se o aumento da negatividade das cargas superficiais das partículas, que permaneceram negativas em toda a faixa de pH analisada.

As curvas referentes ao potencial zeta da piromorfita em soluções de ácidos graxos estão apresentadas na Figura 44. Observa-se que todos os reagentes analisados promoveram o aumento dos valores absolutos do potencial zeta das partículas em pH alcalino, tornando-se mais negativas. Esse comportamento evidenciou a adsorção dos coletores na superfície da piromorfita, alterando suas características superficiais.

Figura 44 – Potencial zeta da piromorfita condicionada com água destilada e na presença dos coletores do grupo dos ácidos graxos em função do pH



Fonte: Elaboração própria.

Os reagentes EPE MIN 304 e AP29 FL19 não alteraram o ponto isoelétrico da piromorfita, promovendo alterações nas cargas superficiais do mineral apenas em meio alcalino, o que pode ser explicado pela não dissociação dos compostos em pH mais baixo, permanecendo em sua forma molecular e assim não se adsorvendo. Os demais reagentes modificaram a carga superficial da piromorfita em toda a faixa de pH analisada, evidenciando

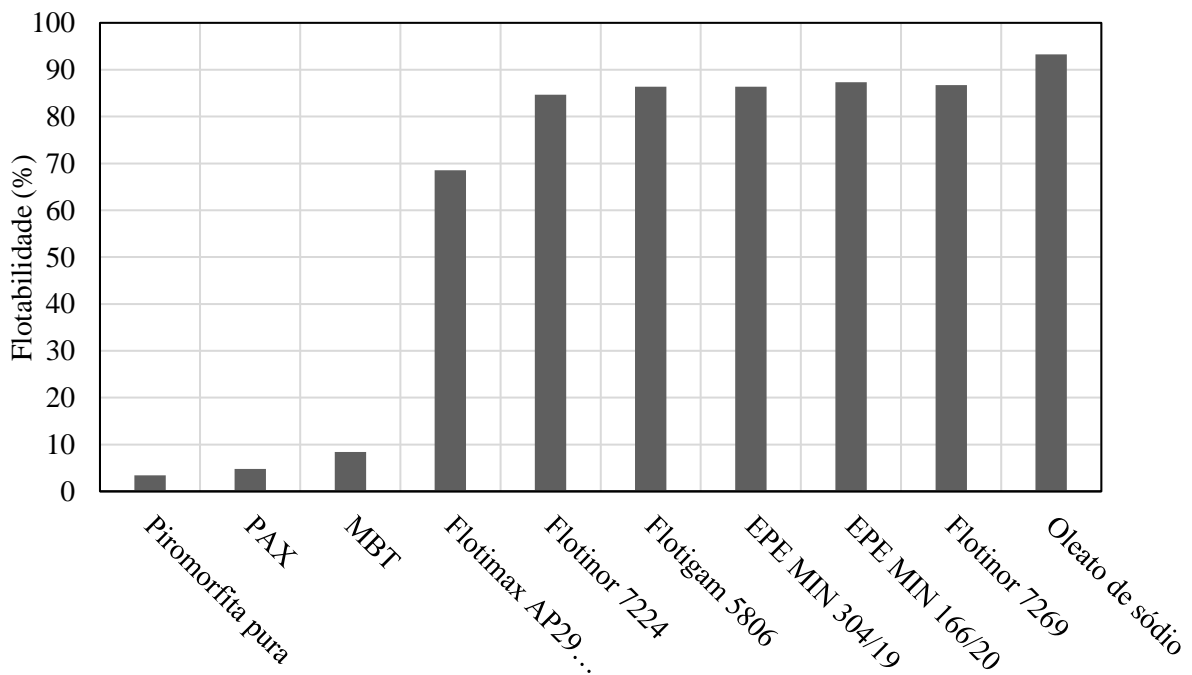
a presença de íons de reagente adsorvidos nas partículas em meio alcalino e também em meio ácido, embora em menores proporções. O reagente Flotigam 7224 alterou o PIE da piromorfita para 3,3, além de modificar significativamente as condições de superfície do mineral em pH alcalino, reduzindo ainda mais o potencial zeta das partículas para valores próximos a -60.

Os ácidos graxos, por se tratarem de coletores aniônicos, em pH alcalino, se adsorvem quimicamente na superfície da piromorfita. Isso se deve ao fato de que o mineral puro possui carga superficial negativa em valores de pH superiores a 2,73, limitando a adsorção física dos reagentes, que também possuem cargas negativas e, portanto, tendem a sofrer repulsão eletrostática. Sendo assim, pode-se inferir que os íons de ácidos graxos, em contato com a superfície de piromorfita, se interagem com os cátions Pb^{2+} do mineral, formando sais insolúveis e conferindo caráter hidrofóbico à camada adsorvida (LEAL FILHO, 200).

5.2.4 Microflotação

Os experimentos de microflotação da Bateria 1 permitiram avaliar a influência de cada reagente coletor na recuperação da piromorfita. A Figura 45 ilustra o desempenho dos reagentes em relação à flotabilidade natural da piromorfita;

Figura 45 – Flotabilidade da piromorfita sob ação de diferentes coletores



Fonte: Elaboração própria.

Observou-se que a piromorfita pura apresentou índice de flotabilidade igual a 3,45%, evidenciando seu caráter hidrofílico em condições naturais. Esse resultado reitera a necessidade da ação de reagentes coletores para que a recuperação do mineral seja viabilizada.

Os coletores sulfidrílicos não apresentaram alterações significantes nos índices de recuperação da piromorfita. Os experimentos envolvendo a sulfetização do mineral seguida pela adição de amil xantato de potássio promoveram um aumento de apenas 1,32 % na flotabilidade da piromorfita, justificando, dessa forma, os baixos índices de recuperação de chumbo observados na usina de beneficiamento de Vazante na operação com minério do Extremo Norte.

Esse resultado corrobora os estudos de Cabo e Sampaio (1986), que destacaram a elevada refração do mineral à sulfetização, que não interage eficientemente com o ativador. Essa condição inibe, conseqüentemente, a adsorção efetiva do amil xantato na superfície mineral, que, por sua vez, permanecerá com caráter hidrofílico e com baixas respostas à flotação.

Em relação ao coletor 2-Mercaptobenzotiazol (MBT), o índice de flotabilidade foi igual a 8,43%. Resultado que pode ser atribuído principalmente ao mecanismo de interação entre o coletor e a superfície mineral. O MBT adsorve-se na superfície dos minerais por meio da formação de complexos metálicos na forma de quelatos, mas, como a piromorfita é um dos minerais de chumbo mais estáveis e menos solúveis (COTTER-HOWELL'S, 1996), caracteriza-se como um mineral fortemente refratário à formação desses complexos, inviabilizando a ação coletora do reagente.

Ao avaliar a ação dos ácidos graxos como coletores da piromorfita, observou-se que todos os compostos utilizados apresentaram resultados superiores de flotabilidade em detrimento aos coletores sulfidrílicos. Dessa forma, a hipótese de que a piromorfita, por se tratar de um fosfato, apresentaria bons índices de flotabilidade a partir da interação com ácidos graxos, foi confirmada, evidenciando a influência dos reagentes deste grupo na hidrofobização de minerais fosfáticos.

O mecanismo de adsorção dos ácidos graxos na piromorfita pode ser descrito pela interação de íons do coletor com íons metálicos presentes na superfície mineral, seguindo a regra dos sais insolúveis de Taggart. Essa regra afirma que a interação entre o reagente coletor e a superfície mineral é regida pela formação de um sal insolúvel, produzido a partir da reação entre um ânion de coletor e um cátion metálico do mineral. No caso dos ácidos graxos, quando estão em meio aquoso, esses compostos se dissociam, formando o ânion oleato, (RCOO^-), que, por sua vez, interage com os cátions Pb^{2+} presentes na rede cristalina da

piromorfita, resultando na formação do oleato de chumbo ($\text{Pb}(\text{RCOO})_2$), conferindo caráter hidrofóbico ao mineral (LEAL FILHO, 2000).

Os ácidos graxos também podem atuar na superfície da piromorfita por meio do mecanismo de precipitação, consistindo na reação entre o ânion oleato e cátions de chumbo presentes na solução, muitas vezes provenientes da dissolução do próprio mineral. Essa reação forma precipitados de oleato de chumbo, que se instalam na interface entre a superfície mineral e a solução, promovendo a hidrofobização das partículas. Usualmente esse mecanismo se dá após a quimissorção do oleato diretamente na superfície da piromorfita, formando multicamadas precipitadas sobre as camadas de oleato de chumbo, previamente adsorvidas quimicamente (HANUMANTHA RAO E FORSSBERG, 1991).

Embora apresentem bons índices de recuperação da piromorfita, por se encontrar num minério predominantemente composto por carbonatos, a seletividade dos ácidos graxos na coleta do fosfato de chumbo é comprometida. Esses compostos na forma de oleatos apresentam intensa afinidade aos íons de metais alcalinos terrosos. Dessa forma, os ácidos graxos avaliados possuem propensão a se adsorverem na superfície dos minerais com cálcio e magnésio presentes no minério, hidrofobizando-os e, conseqüentemente, promovendo a coleta de minerais de ganga como a calcita e a dolomita.

Soma-se a isso o fato de que na usina de beneficiamento de Vazante a água utilizada nos circuitos de flotação possui elevados índices de cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} em sua composição, o que, de acordo com Guimarães e Peres (1999), reduz significativamente a recuperação de fosfatos, devido à interação desses cátions com os íons de coletor, formando sabões insolúveis, que não se adsorverão na superfície mineral.

A interação seletiva de ácidos graxos é, portanto, um processo de difícil controle e aplicação em minérios fosfáticos com ganga carbonatada. No entanto, Leal Filho (2000) cita a preferência de coletores aniônicos por cátions que produzam compostos mais estáveis, o que permitem a utilização desses reagentes com maior seletividade. Segundo o autor, os ânios oleato tendem a formar compostos com cátions metálicos que confirmam menores índices de pKPS ao produto, ou seja, apresentem menor solubilidade.

No presente estudo, a piromorfita possui cátions de chumbo em sua composição, e, consoante a Leja (1982), a interação dos mesmos com ânios oleato produzem compostos com pKPS de 16,8 enquanto os cátions de cálcio presentes nos minerais de ganga formam o oleato de cálcio, com pKPS definido em 12,4 e oleato de magnésio, com pKPS de 10,8. Em valores absolutos, o oleato de chumbo apresenta solubilidade mais de 25 mil vezes inferior ao oleato

de cálcio e 100 mil vezes menor que o oleato de magnésio. Dessa forma, a tendência dos ácidos graxos se adsorverem na superfície da piromorfita em detrimento aos minerais carbonatados é consideravelmente maior, o que viabiliza a utilização desses coletores de forma seletiva para o minério de Extremo Norte.

O oleato de sódio, produzido a partir do ácido oleico puro, promoveu os melhores índices de recuperação de piromorfita, com flotabilidade média de 93,26%. Esse resultado corrobora as pesquisas realizadas por Floyd et al. (1952), as quais também promoveram a recuperação da piromorfita por meio do oleato de sódio.

Por se tratar de um reagente puro, presume-se que o ácido oleico apresentou maior índice de flotabilidade em relação aos reagentes comerciais devido ao teor de ácido graxo presente no composto. Os reagentes comerciais possuem em sua composição, além de ácidos graxos, uma mistura de outros compostos inseridos em sua fórmula com diferentes objetivos, seja para promover maiores índices de seletividade, facilitar o processo de preparo dos reagentes ou até mesmo para redução de custos para comercialização. Dessa forma, em operações envolvendo dosagens iguais de reagentes, como é o caso do presente estudo, ao se utilizar ácidos graxos puros, a concentração de íons presentes no sistema é maior que em processos envolvendo a adição de reagentes comerciais, o que potencializa a adsorção desses íons na superfície da piromorfita, resultando no aumento da sua flotabilidade.

Em relação aos reagentes comerciais, observou-se que os coletores fornecidos pela Clariant: EPE MIN 304/19, EPE MIN 166/20, Flotisor 7224 e Flotisor 7269, derivados do ácido linoleico, e Flotigam 5806, derivado do ácido oleico, apresentaram índices semelhantes de flotabilidade da piromorfita, compreendidos entre 84,63 e 86,74%. Presume-se que essa pequena variação se deva aos desvios intrínsecos à operação.

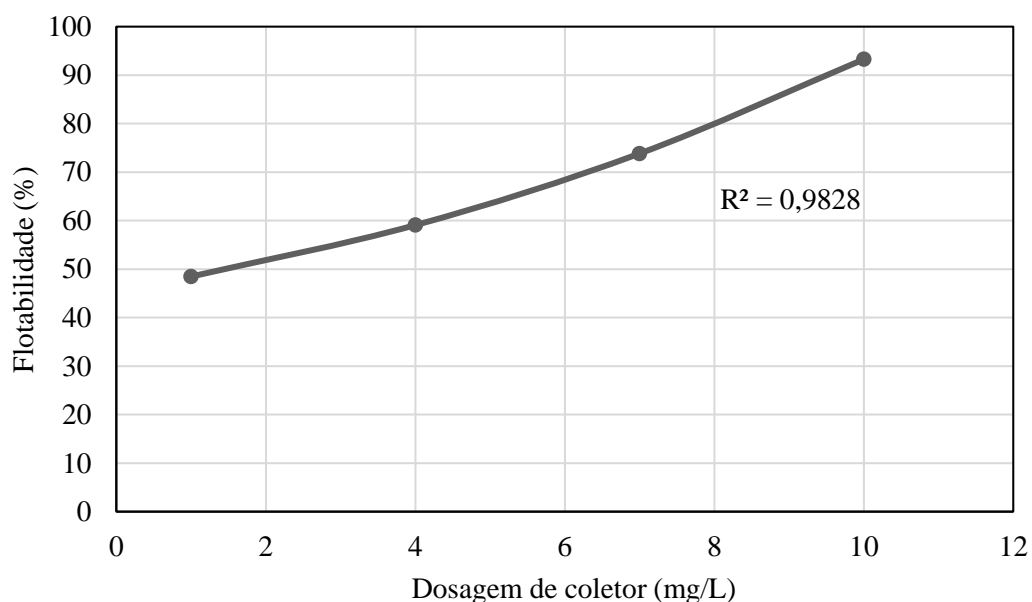
Dessa forma, observa-se que tanto os compostos derivados do ácido oleico como do ácido linoleico apresentaram comportamento semelhante. Nesse caso, a piromorfita, diferentemente dos estudos de flotabilidade de apatita realizados por Brandão (1994) e Cao (2015), demonstrou interações efetivas e de intensidade similar com ambos os ácidos graxos, de forma que a escolha do composto para utilização em processos industriais deve ser realizada a partir da avaliação de outros fatores, como a seletividade, o custo e o comportamento para cada tipologia de minério.

O reagente comercial Flotimax AP29-L10 apresentou índices de flotabilidade de piromorfita de 68,55%, resultado inferior aos outros reagentes derivados de ácidos graxos. Produzido a partir do ácido oleico, sua interação com a superfície da piromorfita foi menos

efetiva, sendo que as possíveis causas para esta condição não puderam ser presumidas pelo fato de a composição do reagente não ser fornecida.

Após a avaliação dos resultados da Bateria 1, o ácido oleico puro, utilizado na forma de oleato de sódio, foi o reagente selecionado para aplicação nas etapas seguintes de microflotação de piromorfita. Além de ser o composto que promoveu maiores índices de flotabilidade da piromorfita, o ácido oleico é um composto puro de composição e mecanismos de adsorção já conhecidos, o que permitiu uma melhor investigação sobre o comportamento do mesmo durante os experimentos a serem realizados. A Figura 46 representa os resultados obtidos após os experimentos com diferentes dosagens de oleato de sódio no sistema.

Figura 46 – Influência da dosagem de coletor na flotabilidade da piromorfita



Fonte: Elaboração própria.

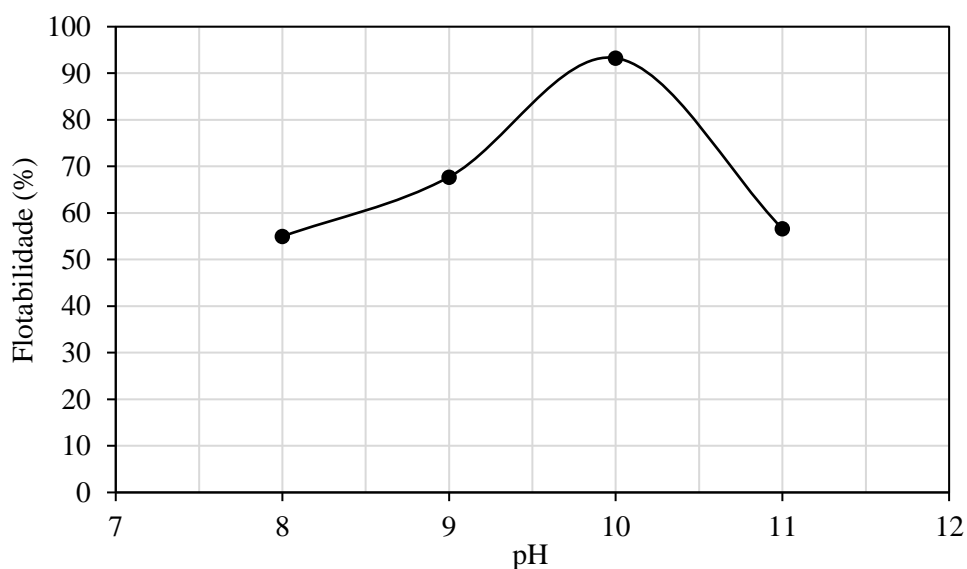
Os resultados de flotabilidade da piromorfita da Bateria 2 evidenciam a relação entre a recuperação do mineral e a dosagem de oleato de sódio no sistema. Observou-se que a redução da dosagem de coletor também reduziu os índices de recuperação de piromorfita em uma tendência linear.

A análise estatística dos dados evidencia a correlação entre as variáveis, com índices de coeficientes de determinação (R^2) próximos a 0,99. Essa tendência linear na faixa de dosagens analisada confirma que a CMC do coletor não foi atingida, de forma que o aumento da concentração de coletor no sistema até 10 mg/L promoveu o aumento da concentração de íons oleato na suspensão e potencializou a interação entre o reagente e a superfície mineral.

No entanto, pelo alto índice de flotabilidade de piromorfita na dosagem de 10 mg/L, o aumento dessa concentração, provavelmente, não promoveria ganhos significativos de flotabilidade, o que permitiu definir tal dosagem como ideal para prosseguimento dos experimentos sobre a flotabilidade da piromorfita.

Após a realização da terceira bateria de experimentos, os resultados de flotabilidade da piromorfita em diferentes valores de pH estão representados na Figura 47.

Figura 47 – Flotabilidade da piromorfita em função do pH



Fonte: Elaboração própria.

Observou-se que os índices de flotabilidade de piromorfita apresentaram tendência crescente até o pH 10, consistindo no valor de máxima recuperação do mineral. Em valores mais alcalinos, a flotabilidade da piromorfita foi reduzida.

Embora não existam estudos referentes à adsorção do oleato de sódio na superfície da piromorfita em função do pH, algumas pesquisas relacionadas a outros minerais foram utilizadas como referências de base.

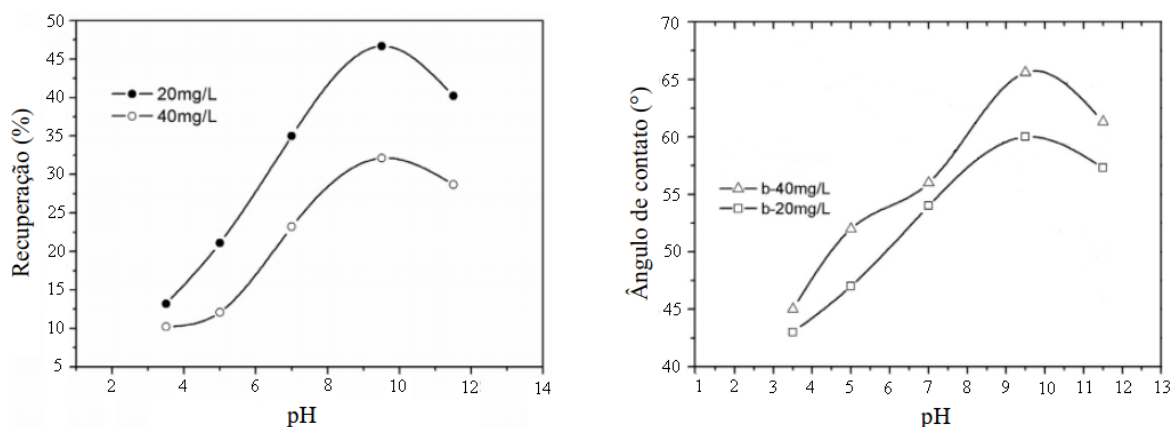
Nriagu (1974) apresentou em seus estudos a relação entre a solubilidade da piromorfita em função do pH. Foi observado que há uma forte queda dos índices de solubilidade do mineral à medida que o pH se torna mais alcalino. Dessa forma, presume-se que em pH 11 a piromorfita apresenta valores de solubilidade muito baixos, comportando-se semelhantemente a um mineral insolúvel. Assim, o comportamento insolúvel do mineral

impede a interação entre o coletor e os cátions de Pb^{2+} , provocando quedas no rendimento da microflotação.

De forma semelhante, ao analisar o diagrama de espécies do oleato, observa-se tendência de queda semelhante nos índices de concentração de sabões ácidos no sistema em função do aumento do pH. Sabe-se que os sabões ácidos consistem em compostos neutros responsáveis pela coadsorção na camada de oleato de chumbo previamente adsorvida na piromorfita, formando hemimicelas que elevam a hidrofobização das partículas (OLIVEIRA; PERES, 2010). Sendo assim, com a queda da concentração de sabões ácidos no sistema, há menor interação desses compostos com as partículas minerais e, conseqüentemente, uma redução do caráter hidrofóbico das mesmas, prejudicando sua flotabilidade.

O valor de maior recuperação de piromorfita definido na faixa de pH próxima a 10 foi semelhante aos resultados obtidos por Cao et al. (2015), que, ao analisarem a flotabilidade da fluorapatita a partir de um mix de ácidos graxos, determinaram o pH 9,5 como ideal para a coleta do mineral. Os autores evidenciaram que em valores de pH inferiores, o ângulo de contato entre o coletor e o mineral são reduzidos, o que prejudica a força das interações entre os mesmos e, conseqüentemente, a flotabilidade do mineral. A Figura 48 representa a relação entre o pH do sistema, o ângulo de contato e a recuperação do mineral fosfatado nas concentrações de coletor em 20 e 40 mg/L.

Figura 48 - Recuperação da fluorapatita (dir.) e ângulo de contato coletor-mineral (esq.) em função do pH



Fonte: Modificado de Cao et al., 2015.

Nesta pesquisa, após os experimentos, foi observado que os melhores índices de recuperação do mineral foram obtidos em pH 10, utilizando o oleato de sódio como coletor, na dosagem de 10 mg/L.

6 CONCLUSÃO

As principais características físicas, químicas e mineralógicas do minério da mina do Extremo Norte foram determinadas. Os experimentos de caracterização física permitiram definir a massa específica do minério como 3,71 g/cm³, valor de *work index* definido em 23,45 kWh/t e distribuição granulométrica com valores de P₈₀ e P₅₀ de 4800 e 1980 µm, respectivamente.

A análise mineralógica da amostra do Extremo Norte evidenciou a predominante ocorrência de dolomita e hematita no minério, com os minerais de interesse sendo compostos principalmente por willemita, piromorfita e jalpalita, portadores de zinco, chumbo e prata, respectivamente. Observou-se que cerca de 60% do chumbo do minério é proveniente da piromorfita, com teor de 446,47 ppm. A determinação da distribuição química da amostra do minério determinou a alta ocorrência de ferro e de cálcio no minério, justificados pela predominância de dolomita e hematita no mesmo. Os metais de interesse tiveram seus teores definidos em 9,24% de zinco, 3630 ppm de chumbo e 9 ppm de prata, distribuídos predominantemente nas frações inferiores a 38µm, que contêm aproximadamente 38, 57% do Zn, 44,73% do Pb e 39,28% da Ag existentes no minério.

Os experimentos de tensão superficial dos coletores utilizados para a piromorfita confirmaram a ação surfactante dos ácidos graxos, reduzindo a tensão superficial do sistema. Os coletores sulfidrílicos não alteraram as características do sistema, refutando o caráter tensoativo dos mesmos. Os valores de CMC dos ácidos graxos foram determinados entre 150 e 200 mg/L, sendo que o oleato de sódio apresentou maiores índices de redução da tensão superficial do sistema.

As análises de potencial zeta permitiram determinar o PIE da piromorfita pura em pH 2,73, apresentando cargas superficiais negativas em valores acima desse ponto. Ao avaliar a influência dos coletores na superfície do mineral, foi visto que o coletor 2-mercaptobenzotiazol não se interagiu de maneira efetiva na piromorfita, enquanto o amil xantato de potássio e os ácidos graxos tornaram as cargas superficiais do mineral mais negativas em pH alcalino. Essa característica restringiu a adsorção dos coletores, de forma que o mecanismo predominante de interação com a superfície mineral se deu por meio de adsorção química.

Os ácidos graxos foram os reagentes que promoveram os melhores índices de flotação da piromorfita. Enquanto a flotabilidade natural do mineral foi definida em 3,45%, os

reagentes comerciais Flotigam 7224, Flotigam 7269, EPE MIM 304/19 e EPE MIM 166/20 promoveram índices de recuperação da piromorfita entre 84,63 e 87,31%. Os melhores resultados foram obtidos a partir do oleato de sódio puro, com flotabilidade de 93,26%. Os coletores sulfidrílicos não apresentaram melhora significativa na recuperação da piromorfita.

A dosagem de reagente influenciou diretamente na recuperação da piromorfita. Na faixa entre 1 e 10 mg/L, a alteração na concentração de coletor apresentou resultados proporcionais na flotabilidade do mineral. Dessa forma, a dosagem de 10 mg/L foi definida como a mais efetiva entre as avaliadas.

A variação do pH evidenciou a queda de flotabilidade da piromorfita em pH muito alcalino, ao mesmo tempo em que a recuperação do mineral segue uma tendência crescente até o valor de pH 10. Sendo assim, definiu-se o pH 10 como o recomendado para máximos índices de flotabilidade de piromorfita.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se a continuidade das pesquisas relacionadas ao tema. Entre as possíveis linhas de estudo, recomenda-se:

- a) realizar experimentos de flotação de bancada com o minério do Extremo Norte, utilizando ácidos graxos como coletores de piromorfita;
- b) avaliar o emprego da técnica de agregação hidrofóbica para a flotação de finos de piromorfita;
- c) avaliar o emprego de depressores para minerais de cálcio em associação aos coletores de piromorfita;
- d) realizar experimentos de flotação utilizando a água da usina de beneficiamento de Vazante, além de avaliar a influência dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} na recuperação da piromorfita;
- e) investigar os mecanismos de adsorção do oleato na superfície da piromorfita.

REFERÊNCIAS

- ACARKAN, N. et al. The Effect of Collector's Type on Gold and Silver Flotation in a Complex Ore. **Separation Science and Technology**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 283-289, dez. 2010.
- AGUIAR, M. A. M.; SILVA, G. R.; PERES, A. E. C. Diminuição da Flotabilidade do Quartzo Como Consequência do Aumento da Dosagem de Amina. **ABM Proceedings**, [s.l.], p.5242-5249, set. 2014. Editora Blucher.
- ANANTHAPADMANABHAN K, P.; SOMASUNDARAN, P. Acid-soap Formation in Aqueous Oleate Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 122, p. 104 -109, 1988.
- ANTHONY, J. W. et al. Pyromorphite. In: **Handbook of Mineralogy: Volume 4**. Tucson, Arizona: Mineral Data Publishing, 2001.
- APPOLD, M. S.; MONTEIRO, L. V. S. Numerical Modeling of Hydrothermal Zinc Silicate and Sulfide Mineralization in the Vazante Deposit, Brazil. **Geofluids**, [s.l.], v. 9, n. 2, p. 96-115, maio 2009.
- BABINSKI, M. et al. Isotope Geochemistry of the Mafic Dikes From the Vazante Nonsulfide Zinc Deposit, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, [s.l.], v. 18, n. 3-4, p. 293-304, mar. 2005. Elsevier BV.
- BARRETO, P B. **Caracterização e Concentração do Minério de Cobre da Mineração Caraíba**. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2020.
- BASILIO, C. I.; KARTIO, I. J.; YOON, R. H. Lead Activation of Sphalerite During Galena Flotation. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 9, n. 8, p. 869-879, ago. 1996. Elsevier BV.
- BERALDO, J L. **Moagem de Minérios Em Moinhos Tubulares**. São Paulo: Edgard Blucher, 1987. 134 p.
- BOTTO, I. L. et al. Characterization of a Natural Substituted Pyromorphite. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 32, n. 24, p. 6549-6553, 1997. Springer Science and Business Media LLC.
- BRANDÃO, P.R. G.; CAIRES, L. G.; QUEIROZ, D. S. B. Vegetable Lipid Oil-Based Collectors in the Flotation of Apatite Ores. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 7, p. 917-925, jul. 1994. Elsevier BV.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores**. Amsterdam: Elsevier, 2007. 458 p.
- CABO, S. S.; SAMPAIO, J. A. Flotação dos Minérios Oxidados de Chumbo de Baixo Teor da Mina de Boquira - BA. In: XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Artigos ENTMME**. Rio de Janeiro, 1987. p. 399 - 418.

CAO, Q. et al. A Mixed Collector System for Phosphate Flotation. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 78, p. 114-121, jul. 2015. Elsevier BV.

CORTEZ, D. V.; CASTRO, H. F. de; ANDRADE, G. S. S. Potencial catalítico de lipases ligadas ao micélio de fungos filamentosos em processos de biotransformação. **Química Nova**, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 85-96, 30 ago. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

COSTA, D. S. et al. **Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação De Miérios Fosfáticos**. 2012. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Mineral, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

COTTER-HOWELLS, J., Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. **Applied Geochemistry**, v. 11, p. 335-342, 1995.

CUNHA, I. A. et al. Lead Isotope Constraints on the Genesis Of Pb–Zn Deposits in the Neoproterozoic Vazante Group, Minas Gerais, Brazil. **Gondwana Research**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 382-395, abr. 2007. Elsevier BV.

DIAS, P. H. A. et al. **Metalogenia das Províncias Mineraias do Brasil: Distrito Zinífero de Vazante**, MG. Brasília: CPRM, 2015. 59 p., il. (Informe de recursos mineraias. Série províncias mineraias do Brasil, 05).

FINKELSTEIN, N. P. The Activation of Sulphide Minerals for Flotation: A Review. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 52, n. 2-3, p. 81-120, dez. 1997. Elsevier BV.

FLOYD, P. H.; STICKNEY, W. A.; WELLS, R. R. **Beneficiation of Sherman Pyromorphite Lead Ore: Report of investigations 4908**. University of Michigan, Michigan: U.s. Department Of The Interior, Bureau Of Mines, 1952. 15 p.

FONTANA, F. F. **Análise dos Domínios Geo-Mineralógicos das Minas de Zn-(Pb-Ag) de Vazante e Extremo Norte, MG: implicações para geometurgia**. 2009. 113 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Geociências (recursos Mineraias e Hidrogeologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

FREITAS, L. S. **Avaliação dos minérios itabiritos compactos e semi-compactos em um circuito de britagem da Samarco Mineração S/A**. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FROMMER, D. W.; FINE, M. M. **Mineral-dressing Investigations of the Recovery of Pyromorphite from a Newton County Mo., Deposit**. University of Michigan, Michigan: U.s. Department Of The Interior, Bureau Of Mines, 1956. 5 p.

GUIMARÃES, R.C.; ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C. Reagents in Igneous Phosphate Ores Flotation. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 18, n. 2, p. 199-204, fev. 2005. Elsevier BV.

GUIMARÃES, R.C.; PERES, A.e.C. Interfering Ions in the Flotation of a Phosphate Ore in a Batch Column. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 12, n. 7, p. 757-768, jul. 1999. Elsevier BV.

HANUMANTHA RAO, K., FORSSBERG, K.S.E. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 4, n. 7-11, pp. 879-890, 1991.

HITZMAN, M. W. et al. Classification, Genesis, and Exploration Guides for Nonsulfide Zinc Deposits. **Economic Geology**, [s.l.], v. 98, n. 4, p. 685-714, 1 jun. 2003. Society of Economic Geologists.

KEIM, M. F.; MARKL, G. Weathering of Galena: Mineralogical Processes, Hydrogeochemical Fluid Path Modeling, and Estimation of the Growth Rate of Pyromorphite. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 100, n. 7, p. 1584-1594, jul. 2015. Mineralogical Society of America.

LAN, Z. Y. et al. Study on Flotation of Lead-Zinc Oxide Ore from Yunnan. **Advanced Materials Research**, [s.l.], v. 807-809, p. 2317-2322, set. 2013. Trans Tech Publications, Ltd.

LEAL FILHO, L. S. Tema 7 – Flotação de sais semi-solúveis: Flotação de óxidos e minerais salinos. 16 f. 2000. Notas de Aula. Escola Politécnica da USP, São Paulo.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. Nova York: Plenum Press, 1982. 758p.

LEMOES, M. G. **Caracterização Geológica e Tecnológica do Minério de Zinco do Extremo Norte da Mina de Vazante, Minas Gerais**. 193 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

LOPES, G., M. **Flotação Direta de Minério de Ferro**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MAGHFOURI, S. et al. A Review of Major Non-Sulfide Zinc Deposits in Iran. **Geoscience Frontiers**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.249-272, jan. 2018. Elsevier BV.

MARABINI, A.M. et al. Chelating Reagents for Flotation. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 20, n. 10, p. 1014-1025, ago. 2007. Elsevier BV.

MARABINI, A; ALESSE, V.; BARBARO, M. New synthetic collectors for selective flotations of zinc and lead oxidized minerals. In: XVI International Mineral Processing Congress, 1988, Estocolmo. **Proceedings of the XVI International Mineral Processing Congress**. Amsterdam: Elsevier, 1988. p. 1197-1208.

MATA, C. E. D. **Desempenho de Ácidos Graxos na Flotação Seletiva de Apatita Proveniente do Minério Fosfático de Angico dos Dias-BA**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

- MISI, A. et al. Sediment Hosted Lead–Zinc Deposits of the Neoproterozoic Bambuí Group and Correlative Sequences, São Francisco Craton, Brazil: A Review and a Possible Metallogenic Evolution Model. **Ore Geology Reviews**, [s.l.], v. 26, n. 3-4, p.263-304. 2005. Elsevier BV.
- MONDILLO, N. et al. Critical Elements in Non-Sulfide Zn Deposits: A Reanalysis of the Kabwe Zn-Pb Ores (Central Zambia). **Mineralogical Magazine**, [s.l.], v. 82, n. 1, p.89-114, 28 fev. 2018. Mineralogical Society.
- MONTEIRO, L. V. S. Contribuição à Gênese das Mineralizações de Zn da Mina de Vazante, MG. 200 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- MONTEIRO, L. V. S. et al. Nonsulfide and Sulfide-Rich Zinc Mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes Deposits, Minas Gerais, Brazil: Mass Balance and Stable Isotope Characteristics of the Hydrothermal Alterations. **Gondwana Research**, [s.l.], v. 11, n. 3, p.362-381, abr. 2007. Elsevier BV.
- NEVES, L. P. Características Descritivas e Genéticas do Depósito de Zn-Pb Morro Agudo, Grupo Vazante. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Nacional de Brasília, Brasília, 2011.
- NEXA RESOURCES. Arquivos internos com descrição dos processos de beneficiamento de zinco, chumbo e prata nas minas de Vazante e Extremo Norte. Vazante: Nexa Resources,, 2019.
- NOGUEIRA, F. C. **Agregação Hidrofóbica na Flotação Seletiva de Minério Sulfetado de Zinco-Chumbo**. 2015. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.
- NOWAK, P.; BARBARO, M.; MARABINI, A. M. Flotation of Oxidized Lead Minerals With Derivatives of 2-mercaptobenzothiazole. Part 1: Chemical Equilibria in the System 6-methyl-2-Mercaptobenzothiazole-Lead Salts. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 32, n. 1-2, p. 23-43, jul. 1991. Elsevier BV.
- NRIAGU, O. J. Lead orthophosphates-IV Formation and stability in the environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Irlanda do Norte, v. 38, n. 6, p. 887-898, jan. 1974. Pergamon Press.
- OLIVEIRA, G. D. **Reconstrução paleoambiental e quimioestratigrafia dos Carbonatos Hospedeiros do Depósito de Zinco Silicatado de Vazante, MG**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado em Geologia – Instituto de Geociências) Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2013.
- OLIVEIRA, M. S.; PERES, A. E. C. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes de Minério Sílico-Carbonatado com Oleato de Sódio. **REM: Revista Escola de Minas**, [s.l.], v. 63, n. 3, p. 551-557, set. 2010. FapUNIFESP (SciELO).

PEARSE, M. J. An Overview of the Use of Chemical Reagents in Mineral Processing. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 18, n. 2, p. 139-149, fev. 2005. Elsevier BV.

PEREIRA, C. A. et al. Depressores Para Dolomita na Flotação de Willemita. REM: **Revista Escola de Minas**, [s.l.], v. 64, n. 1, p.105-109, mar. 2011. FapUNIFESP (SciELO).

PEREIRA, C.A.; PERES, A. E. C. Reagents in Calamine Zinc Ores Flotation. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 18, n. 2, p. 275-277, fev. 2005. Elsevier BV.

PINHEIRO, V. S. **Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas duras da região Seridó/RN**. Dissertação de mestrado (Programa de PósGraduação em Engenharia Mineral. UFPE, Recife, 79p, 2011.

RALSTON, J. The Chemistry of Galena Flotation: Principles & Practice. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 5-6, p. 715-735, maio 1994. Elsevier BV.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation**: Volume 1: Fundamentals. 2. ed. Ney York: Springer Science + business Media, LLC, 2004. 744 p.

ROYER, M. B.; WILLIAMS JR., A. J. **Report of Investigations**: effect of Acid Oxides Upon Desulfurization in the Iron-Manganese System. Washington, D. C; Bureau of Mines., 1948.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Análise Granulométrica por Peneiramento. *In*: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de Minérios**: Práticas Laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2007. p. 55-75.

SANTOS, J. F. **Relatório técnico 26: Perfil do Minério de Chumbo**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, 2009.

SÃO JOSÉ, F. **Estudo da Flotação Coletiva de Sulfetos de Zinco-Chumbo**. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

SILVA, B. C. E. Chumbo. *In*: **Balanco Mineral Brasileiro - 2001**. Brasília: DNPM, 2001. p. 1-19.

SILVA, B. C. E., TEIXEIRA, J. A. A. B. Chumbo. *In*: **Economia Mineral do Brasil - 2009**. Brasília: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral – DIDEM, 2009. p. 198-215.

SILVA, T.A.V. **Estudos de Reagentes na Flotação de Minério de Zinco**. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the Flotation of Phosphate Ores: A Critical Review. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 16, n. 7, p. 577-585, jul. 2003. Elsevier BV.

SIVRIKAYA, O. Sulfidization Flotation of a Low Grade Oxide Pb-Zn Ore. *In*: 14th International Mineral Processing Symposium, 2014. **Proceedings**. Kusadasi - Turquia: Turkish Mining Development Foundation, 2014. p. 401 - 407.

SLEZAK, Paul R. et al. Geology, Mineralogy, and Geochemistry of the Vazante Northern Extension Zinc Silicate Deposit, Minas Gerais, Brazil. **Ore Geology Reviews**, [s.l.], v. 56, p.234-257, jan. 2014. Elsevier BV.

TADIN, F. A. **Estudo da Eficiência do Fosfato Monoamônico na Formação da Piromorfita**. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2005.

TERRACCIANO, R. **Willemite Mineralisation in Namibia and Zambia**. 2008. 175 f. Tese (Doutorado em Scienze della Terra Xxi Ciclo) – Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Università Degli Studi di Napoli “Federico II”, Napoli, 2008.

THEANDER, K.; PUGH, J. The Influence of pH and Temperature on the Equilibrium and Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Sodium Oleate. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 239, p. 209 – 216, 2001.

TORRES, W. F. **Processo Para Concentração de Oxidados de Chumbo**. BR nº PI 8404709-7 A2, 17 set. 1984, 22 abr. 1986.

VALERIANO, C. M. Zinco e Chumbo. *In*: SOARES, A. C. P. et al. **Recursos minerais de Minas Gerais** - 2018. Belo Horizonte, MG: CODEMGE, 2019.

XIE, X. et al. Activation of Sphalerite by Ammoniacal Copper Solution in Froth Flotation. **Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 2016, p.1-6, 2016. Hindawi Limited.

YANBO, S.; XIN, T. Study of New Process Technology for Low-grade Refractory Zinc Oxide Ore. **Procedia Environmental Sciences**, [s.l.], v. 31, p.195-203, 2016. Elsevier BV.

YANG, M. et al. Processing Mineralogy Study on Lead and Zinc Oxide Ore in Sichuan. **Metals**, [s.l.], v. 6, n. 4, p. 93, 22 abr. 2016. MDPI AG.

YUAN, Z. T. et al. Flotation Separation of High Sulfur Lead-Zinc Ore. **Advanced Materials Research**, [s.l.], v. 454, p. 205-209, jan. 2012. Trans Tech Publications, Ltd.

ZHANG, P.; SNOW, R. Studies of Anionic Reagents for Phosphate Beneficiation. **Mining, Metallurgy & Exploration**, [s.l.], v. 26, n. 2, p. 65-73, maio 2009. Springer Science and Business Media LLC.

ZHU, Y.; SUN, C.; WU, W. A New Synthetic Chelating Collector for the Flotation of Oxidized-Lead Mineral. **Journal Of University Of Science And Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material**, [s.l.], v. 14, n. 1, p. 9-13, fev. 2007. Elsevier BV.

7 APÊNDICES

7.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA PARA A PIROMORFITA

Quadro 4 – Medidas de potencial zeta para a piromorfita em soluções de coletores na concentração de 10 mg/L

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)												
Piromorfita sem reagentes												
pH	2,32	2,58	3,08	4,08	4,96	6,04	6,93	8,04	9,05	10,03	10,95	11,95
Média	17,31	9,94	-21,58	-25,72	-23,91	-24,80	-24,66	-25,00	-28,91	-28,63	-26,19	-32,26
Desvio	1,63	1,09	1,73	2,17	1,97	2,37	1,57	2,05	1,48	2,02	2,32	2,93

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
Oleato de sódio		
pH	Média	Desvio
2,43	-27,98	0,89
4,01	-40,09	2,11
5,98	-52,02	0,79
7,98	-51,32	0,81
10,02	-51,27	0,69
12,06	-59,96	1,54

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
EPE MIN 166/20		
pH	Média	Desvio
2,36	-23,52	1,48
4,03	-65,33	0,97
5,99	-79,27	1,75
8,05	-74,70	0,83
9,97	-77,43	1,26
11,93	-76,64	2,54

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
Flotigam 5806		
pH	Média	Desvio
2,27	-29,90	0,85
3,96	-54,92	5,81
6,02	-62,33	0,72
8,02	-60,36	0,91
10,04	-61,97	3,38
12,06	-71,92	0,99

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
Flotisor 7224		
pH	Média	Desvio
2,15	18,56	1,97
3,22	-10,23	0,97
3,98	-19,92	1,82
6,04	-62,69	1,25
8,02	-66,16	1,40
9,99	-63,58	1,85
12,03	-79,19	3,92

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
Flotisor 7269		
pH	Média	Desvio
2,5	-13,47	3,18
4,09	-26,06	0,79
6,07	-35,71	3,51
7,99	-38,63	1,16
9,92	-43,57	0,67
12,08	-43,48	0,52

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
EPE MIN 304/19		
pH	Média	Desvio
2,14	21,43	0,98
3,02	23,44	1,25
4,05	-45,72	0,83
6,03	-67,11	2,88
7,95	-59,66	1,90
10,01	-63,79	3,45
12,04	-57,48	1,24

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
Flotimax AP29 L10		
pH	Média	Desvio
2,21	16,06	1,46
4,01	-29,24	0,40
5,96	-70,97	4,55
8,02	-81,22	0,04
9,95	-74,90	4,35
12,00	-78,07	2,50

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
2 - mercaptobenzotiazol		
pH	Média	Desvio
2,2	14,62	1,48
4,01	-17,78	2,72
6	-24,53	3,27
8,03	-26,24	0,67
10,09	-33,22	2,90
11,98	-43,66	0,21

Eletrólito: KCl (10^{-3} M)		
Amil xantato de potássio		
pH	Média	Desvio
2,30	-17,07	4,37
3,99	-19,10	3,19
6,00	-34,51	0,60
8,04	-36,09	1,62
10,10	-35,59	0,33
12,09	-29,65	0,21

Fonte: Elaboração própria.

7.2 MEDIÇÕES DE TENSÃO SUPERFICIAL PARA SOLUÇÕES DE COLETORES EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Quadro 5 – Medições de tensão superficial de soluções de água destilada e coletores em função da concentração dos reagentes

Oleato de sódio			Flotisor 7269			EPE MIN 166/20		
Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio	Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio	Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio
400	32,5	0,5	400	38,5	0	400	36,75	0,75
200	33,5	0,5	200	38,5	0,5	200	38,25	0,25
150	36	0	150	45,75	0,75	150	38,5	0,5
100	36	0,5	100	48,75	0,25	100	39,25	0,25
50	41,25	0,25	50	52,5	1	50	40,5	0,5
25	43,5	1,25	25	57,4	0,4	25	45,75	0,25
10	43,5	0	10	62,75	0,75	10	46,75	0,25
5	48,25	0,5	5	63,25	1,25	5	53,75	0,25
2,5	62	0,25	2,5	67,25	1,25	2,5	55,5	0,5
0	70	1	0	70,4	1,4	0	69,5	0,5

Flotisor 7224			Flotigam 5806			EPE MIN 304/19		
Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio	Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio	Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio
400	43,5	0	400	40,5	0	400	38	0
200	44,75	0,25	200	43	0	200	40	0
150	46,5	0,5	150	45	1	150	40,25	0,25
100	51	0	100	45	0	100	42,25	0,25
50	53	0	50	48,5	0,5	50	44,25	0,25
25	54,25	0,75	25	50,5	0,5	25	48,5	0
10	54,25	0,25	10	51,75	0,25	10	50,75	0,25
5	55,25	0,25	5	61,5	0,5	5	56	0
2,5	62,75	0,25	2,5	64,5	0,5	2,5	58,75	0,25
0	70	0	0	70	0	0	75	0

2-Mercaptobenzotiazol			Amil xantato de potássio			Flotimax AP29 L10		
Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio	Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio	Concentração (mg/L)	Média (mN/m)	Desvio
400	66,5	0,5	400	73	1	400	35	0
200	72,25	0,75	200	72	0,5	200	37	0
150	74,75	0,25	150	69,25	0,75	150	41	0
100	74,5	0,5	100	74	0	100	41	0
50	74,5	0,5	50	73	1	50	43,25	0,25
25	74,75	0,25	25	69,5	0,5	25	52,25	0,25
10	74,75	0,25	10	71	0	10	55	0
5	75	0	5	75	0	5	59,75	0,75
2,5	75	0	2,5	75	0	2,5	68,5	0,5
0	76	0	0	76	0	0	75,5	0,5

7.3 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE MICROFLOTAÇÃO DA PIROMORFITA

Tabela 19 – Resultados da Bateria 1 dos experimentos de microflotação da piromorfita

Bateria 1 (10 mg/L - pH 10)			
Coletor	Flotado (%)	Afundado (%)	Desvio (%)
Sem reagentes	3,45	96,55	0,39
Amil xantato de potássio	4,77	95,23	0,87
2-Mercaptobenzotiazol	8,43	91,57	1,37
Flotimax AP29 L10	68,55	31,45	1,59
Flotisor 7224	84,62	15,38	0,12
Flotigam 5806	86,39	13,61	3,57
EPE MIN 304/19	86,36	13,64	1,70
EPE MIN 166/20	87,31	12,69	3,34
Flotisor 7269	86,74	13,26	0,64
Oleato de sódio	93,26	6,74	2,60

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 20 – Resultados da Bateria 2 dos experimentos de microflotação da piromorfita

Bateria 2 (Oleato de sódio - pH 10)			
Dosagem (mg/L)	Flotado (%)	Afundado (%)	Desvio (%)
1	48,47	51,53	0,66
4	59,07	40,93	2,51
7	73,83	26,17	3,52

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 21 – Resultados da Bateria 3 dos experimentos de microflotação da piromorfita

Bateria 3 (Oleato de sódio - 10 mg/L)			
pH	Flotado (%)	Afundado (%)	Desvio (%)
8	54,97	45,03	0,65
9	67,72	32,28	2,51
11	56,61	43,39	0,96

Fonte: Elaboração própria.