



Vicente Paul Juárez Soto

**Flotação seletiva da molibdenita usando ácido cloro
acético e tiouréia na depressão da calcopirita**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC - Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi
Co-orientador: Prof. Elves Matiolo



VICENTE PAUL JUÁREZ SOTO

**Flotação seletiva da molibdenita usando
ácido cloro acético e tiouréia na depressão
da calcopirita**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais PUC – Rio

Dr. Elves Matiolo

Co-orientador

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM

Prof. José Farias de Oliveira

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Dra. Iranildes Daniel dos Santos

Instituto Tecnológico Vale/Vale S.A

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do centro Técnico Científico
PUC – Rio

Rio de Janeiro, 16 de Setembro de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Vicente Paul Juárez Soto

Graduou-se em Engenharia de Materiais pela Universidad Nacional de San Agustín - Perú em 2010.

Ficha Catalográfica

Soto, Vicente Paul Juárez

Flotação seletiva da molibdenita usando ácido cloro acético e tiouréia na depressão da calcopirita / Vicente Paul Juárez Soto; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi ; co-orientador: Elves Matiolo. – 2016.

128 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia metalúrgica e de materiais – Teses. 3. Molibdenita. 4. Calcopirita. 5. Tiouréia. 6. Potencial zeta. 7. Depressores em flotação. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Matiolo, Elves. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD:620.11

A Deus pela guia, aos meus pais, Sixto e
Emperatriz por tudo, às minhas irmãs
Rocío e Narda pela força, aos meus irmãos
e a minha esposa Pam.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Eduardo Brocchi pelo apoio e confiança depositada, e aos professores do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro – PUC-Rio.

Ao Dr. Elves Matiolo, co-orientador pela paciência, ajuda, motivação, amizade e confiança ao me aceitar como orientado.

A Dra. Marissa Monte, pelas orientações iniciais, conselhos recebidos e amizade.

A direção do CETEM, pela infraestrutura concedida para a realização desta dissertação.

A Dra. Silvia França, Hudson Bianchi, Francisco Mariano e Claudio Schnider, pelo apoio e amizade na COPM.

Ao Dr. José Farias, Everton, da COPPE pelo apoio com as medidas do ângulo de contato.

Ao pessoal do laboratório de química de superfície do CETEM, pela colaboração e disponibilidade.

Ao pessoal da COAM Antonieta, Gaspar pelas análises químicas e caracterizações minerais.

Aos amigos da COPM, em especial a Isabella e Deborah pelo apoio com as análises de FTIR e Potencial, a Tatiana, Ligia, Tais, Fábio e Vinicius.

Aos meus amigos da casa XXI do departamento de engenharia química e Materiais (DEQM) pela amizade e ajuda durante o Mestrado.

Ao CNPq e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Brasil e suas pessoas amáveis por ter compartilhado esses anos todos.

A todos vocês e a todas aquelas pessoas que de alguma outra forma participaram no desenvolvimento da dissertação, minha eterna gratidão.

Resumo

Soto, Vicente Paul Juárez; Brocchi, Eduardo de Albuquerque; Matiolo, Elves. **Flotação seletiva da molibdenita usando ácido cloro acético e tiouréia na depressão da calcopirita.** Rio de Janeiro, 2015. 128p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os minérios de cobre-molibdênio são beneficiados juntos normalmente pelo processo de flotação com a ajuda de coletores sulfidrílicos de relativa seletividade. Os concentrados bulk obtidos devem ser processados com o intuito de remover aqueles coletores empregados, pois eles são prejudiciais na etapa de separação por flotação diferencial, ou seja, na obtenção de concentrados de molibdênio de alta qualidade com baixos conteúdos de cobre e ferro. O processo de flotação bulk é realizado em condições oxidantes na presença de coletores sulfidrílicos (xantatos, etc.). Na prática industrial na etapa de flotação diferencial, estes concentrados bulk são separados por modificação do potencial eletroquímico da polpa para valores considerados redutores -300 a -450 mV, com hidrosulfeto de sódio (NaSH) ou o reagente Nokes (Penta-sulfeto de fósforo dissolvido em hidróxido de sódio) além de cianeto de sódio em alguns dos casos, para melhorar a eficiência do processo. Neste quadro, o processo industrial de separação seletiva produz efluente e gases perigosos como o H₂S e HCN que devem ser controlados adequadamente. Este trabalho visa avaliar o uso do reagente ácido pseudo glicol tiouréia (PGA) e ácido tioglicólico (TGA) como alternativas ao processo industrial voltado para a separação seletiva dos minerais de cobre e molibdênio. Para a avaliação do depressor foram empregadas medições de ângulo de contato, potencial zeta, testes de flotação em célula Partridge-Smith (PS), FTIR e testes em célula de bancada em um planejamento experimental. O reagente estudado apresentou boas propriedades depressoras para minerais de cobre. Nos resultados das medições de ângulo de contato, pelo método de bolha cativa, foram encontrados valores maiores para a calcopirita do que para a molibdenita (até 10 graus de diferença) e medidas entre 60 e 70 graus, porém no pH ácido esta diferença diminui e os dois minerais apresentam quase o mesmo ângulo de contato 60 +/- 1 grau. Nas medidas efetuadas não foi empregado o coletor final (querosene) para a molibdenita devido a sua falta de homogeneidade na emulsão

para realizar as medidas de ângulo de contato. Nos testes de flotabilidade na célula PS em misturas binárias de calcopirita-molibdenita foram encontradas na faixa ácida, valores de pH nos quais há melhores relações de concentração e recuperações, na ordem de 67% para a molibdenita e apenas 10% para a calcopirita no produto flutuado. Os resultados usando o reagente NaSH em condições similares apresentam recuperações similares de molibdenita, mas na faixa básica do pH. Baseados nestes resultados foram avaliadas diversas variáveis e gerado um planejamento experimental para passar à escala de bancada onde foram obtidas recuperações de 84% no concentrado rougher com apenas 13% de cobre corroborando as boas propriedades do depressor estudado.

Palavras-chave

Molibdenita; calcopirita; tiouréia; potencial zeta; depressores em flotação.

Abstract

Juárez Soto, Vicente Paul; Brocchi, Eduardo de Albuquerque (Advisor); Matiolo, Elves (Co-Advisor). Selective flotation of molybdenite using chloro acetic acid and thiourea in the chalcopyrite depression. Rio de Janeiro, 2015. 128p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Copper-molybdenum porphyry deposits worldwide are exploited industrially by flotation of the ores of interest into a BULK concentrate with the aid of sulfhydryl collectors of high efficiency and low selectivity. The bulk concentrate obtained should be reprocessed in order to remove those collectors employed in the bulk stage since they impair the differential flotation during the separation step in order to obtain clean high quality molybdenite concentrates at low contents of copper and iron. The bulk flotation process is conducted under oxidizing conditions in presence of sulfhydryl collectors (xanthates, etc.). In industrial practice these bulk concentrates are then separated by modification of the pulp electrochemical potential to values considered reducing, between -300 to -450 mV, with sodium hydrosulphide (NaSH) or Nokes reagent (phosphorus pentasulfide dissolved in sodium hydroxide). Addition of sodium cyanide in some cases is used to improve process efficiency. Bulk concentrates produced are however a very small portion of the processed mineral (only 1/50 of the total ore milled), these industrial processes produce waste effluents and hazardous gases such as H₂S and HCN if not adequately controlled. This dissertation seeks to assess the reagent pseudo glycol thiourea acid (PGA) and thioglycolic acid (TGA) as an alternative to industrial processing for the selective separation of minerals of copper and molybdenum. On the evaluation of this depressant were used contact angle measurements, zeta potential, flotation tests in Partridge-Smith cell (PS), FTIR and bench scale flotation testing cell with an experimental design. The reagent studied showed good depressant properties for copper minerals according to the results presented. Within the results of the contact angle measurements with the captive bubble technique were found greater contact angles for chalcopyrite than for molybdenite (up to 10 degrees difference) and values between 60 and 70 degrees, however in acidic pH this difference decreases and both minerals have

almost the same contact angle as of 60 +/- 1 degree. Though on the contact angle measured values it was not employed the final collector (kerosene) for molybdenite due to lack of homogeneity on emulsions to make the contact angle measurements. On floatability tests (on PS cell) with binary mixtures of chalcopyrite-molybdenite were found pH values on the acidic range, at which good concentration ratios and recoveries in the order of 67% of molybdenite with only 10% of the chalcopyrite were obtained. The results using NaSH reagent under similar conditions gave similar recoveries for molybdenite, however it was found in the basic pH range. Based on the results, several variables were evaluated and an experimental design employed on bench scale flotation tests, the results showed recoveries of 84% were obtained in the rougher concentrate with 13% copper corroborating the good properties of this depressant.

Keywords

Molybdenite; chalcopyrite; thiourea; zeta potential; depressants on flotation.

Sumário

1	Introdução	20
2	Objetivos	22
3	Revisão bibliográfica	23
3.1.	Geologia dos pórfiros de cobre	23
3.2.	Sulfetos de molibdênio	26
3.3.	Sulfetos de cobre; calcopirita	28
3.4.	Revisão das características de carga da superfície	29
3.5.	Reagentes de flotação	32
3.6.	Efeito dos xantatos nas reações com sulfetos	33
3.6.1.	Agentes modificadores e depressores	34
3.6.2.	Mecanismos dos depressores	38
3.7.	Separação por flotação de molibdenita, calcopirita	39
3.8.	Ângulo de contato	42
3.9.	Ácido pseudo glicol tiouréia (PGA)	43
3.10.	Ácido tio glicólico	45
3.11.	Hidrosulfeto de Sódio	48
3.12.	Cinética de flotação	50
3.13.	Infravermelho por transformada de Fourier	52
4	Materiais e métodos	53
4.1.	Amostras de calcopirita e molibdenita	53
4.2.	Reagentes	53
4.3.	Medidas de mobilidade eletroforética	55
4.4.	Medidas de ângulo de contato de avanço	55
4.5.	Testes de flotação em célula Partridge Smith	56
4.6.	Difração de raios-X	57
4.7.	Microscopia eletrônica de varredura MEV	57
4.8.	Infravermelho por transformada de Fourier (IVTF)	58

4.9. Testes de flotação em célula de bancada	59
5 Resultados e discussão	61
5.1. Caracterização das amostras de calcopirita e molibdenita	61
5.2. Amostras para testes de flotação em bancada	63
5.3. Caracterização pelo MEV-EDX	63
5.4. Medidas de potencial zeta	65
5.5. Testes de flotação em célula Partridge-Smith	68
5.5.1. Testes célula Partridge-Smith com PGA	68
5.5.1.1. Efeito do pH na recuperação usando PGA	69
5.5.1.2. Efeito da concentração do PGA na recuperação	72
5.5.2. Testes célula Partridge-Smith com TGA	74
5.5.2.1. Efeito redutor do TGA	74
5.5.2.2. Efeito do pH na recuperação usando TGA	75
5.5.2.3. Efeito da concentração do TGA	77
5.5.2.4. Efeito dos finos na recuperação usando TGA	80
5.5.3. Testes célula Partridge-Smith com NaSH	82
5.5.3.1. Efeito redutor do NaSH	82
5.5.3.2. Efeito do pH na recuperação usando NaSH	83
5.5.3.3. Efeito da concentração do NaSH na recuperação	85
5.6. Resultados das medidas de ângulo de contato	86
5.7. Cinética de flotação	87
5.7.1. Cinética de flotação com PGA	87
5.7.2. Cinética de flotação com TGA	91
5.8. Análise dos produtos da flotação na célula Partridge Smith	94
5.8.1. Reagente PGA	94
5.8.2. Reagente TGA	95
5.8.3. Reagente NaSH	96
5.9. Análise por Infravermelho	97
5.9.1. Infravermelho da Calcopirita	98
5.9.2. Infravermelho da Molibdenita	99
5.10. Testes de flotação em célula de bancada	99
5.10.1. Planejamento experimental	100
5.10.2. Planejamento experimental para a flotação da molibdenita	100

5.10.3. Obtenção do modelo matemático para o molibdênio	104
5.10.3.1. Análise da variância com réplicas no ponto central	104
5.10.3.2. Decodificação do modelo matemático	107
5.10.3.3. Efeitos significativos	108
5.10.4. Análise da variância para o cobre	110
5.10.4.1. Otimização da recuperação de molibdênio pelo método simplex	113
6 Conclusões	117
7 Sugestões para trabalhos futuros	119
8 Referências bibliográficas	120
9 Anexos	125

Lista de figuras

Figura 1. Locações de depósitos de pórfiros de cobre no mundo. Adaptado de (Sillitoe, 2010).	24
Figura 2. Produção mundial de molibdênio por país adaptado de (F.E. Mutschler, S. Ludington, 1999).	26
Figura 3. Adaptado de Castro. Estrutura do MoS ₂ . Cada átomo de molibdênio é cercado por seis átomos de enxofre nas esquinas de um prisma triangular.	27
Figura 4. Imagem MEV estrutura laminar da molibdenita (fonte própria).	27
Figura 5. Estrutura cristalina da molibdenita mostrando os planos basal 001 e plano nas bordas 110 ou 100 (Adaptado de Lince e Franz).	28
Figura 6. Relações entre recuperação por flotação, potencial zeta e pH da molibdenita adaptado (Pugh, 1989).	31
Figura 7. Potencial zeta de faces e bordas do caulim adaptado (Johnson <i>et al.</i> , 2000).	32
Figura 8. Esquema estrutural do reagente de flotação.	33
Figura 9. Adsorção de tanino como depressor de calcita. (Adaptado de Dianzuo <i>et al.</i> , 2010).	39
Figura 10. Efeito do pH no ângulo de contato em faces e bordas em MoS ₂ Adaptado de (Castro e Laskowski, 2015; Tabares <i>et al.</i> , 2006).	43
Figura 11. Estrutura dos compostos (a) ácido formamidina-tiol-acético (b) iso-tio-hidantoína adaptado de (Desai; <i>et al.</i> , 2010).	44
Figura 12. Reação da tiouréia e ácido cloro acético.	44
Figura 13. Estrutura do ácido tioglicólico.	45
Figura 14. Flotação individual com depressor 1:1M Adaptado de (Liu e Liu, 2004a).	46
Figura 15. Diagrama para BX 2x10 ⁻⁵ M em presença de oxigênio para a flotação maior a 50% de calcopirita e galena E_U limite superior E_L limite inferior.	49

Figura 16. Imagem do procedimento experimental adotado na toma de alíquotas das amostras de calcopirita e molibdenita.	54
Figura 17. Célula Partridge-Smith.	56
Figura 18. Amostras dos produtos flutuado e afundado.	57
Figura 19. Célula de flotação Edemet.	60
Figura 20. Espectros DRX da amostra de calcopirita purificada.	62
Figura 21. Espectros DRX da amostra de molibdenita purificada.	62
Figura 22. Imagem MEV (a) e EDX (b) da amostra da calcopirita na faixa 20-106 μm .	64
Figura 23. Imagem MEV (a) e EDX (b) da amostra da molibdenita na faixa 20-106 μm .	65
Figura 24. Potencial zeta da calcopirita pura, com coletor SIBX, e com coletor + depressor PGA. Eletrólito suporte 2mM KCl.	67
Figura 25. Potencial zeta da molibdenita pura, com coletor SIBX, e com coletor + depressor PGA, eletrólito suporte 2mM KCl.	67
Figura 26. Recuperação no flutuado em função do pH e concentração de PGA de $50\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .	71
Figura 27. Recuperação no afundado em função do pH e concentração de PGA: $50\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .	71
Figura 28. Recuperação no flutuado em função da concentração do PGA, pH 2,30 e Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .	73
Figura 29. Recuperação no flutuado em função da concentração do PGA, pH 2,30 e Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .	74
Figura 30. Efeito do pH no potencial redox em soluções de TGA.	75
Figura 31. Efeito do pH sobre a flotação de calcopirita e molibdenita. TGA $0,0008\text{M}$ $<106\ \mu\text{m}$ e Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .	77
Figura 32. Efeito da variação do pH sobre a flotação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada. TGA $0,0008\text{M}$, $<106\ \mu\text{m}$ e Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .	77
Figura 33. Efeito da concentração de TGA sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada. Amostra $<106\ \mu\text{m}$, pH 2,6 e Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .	79
Figura 34. Efeito da concentração de TGA sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada. Amostra	

<106 µm, pH 2,6 e Eletrólito $2 \times 10^{-3} \text{M KNO}_3$.	79
Figura 35. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada TGA $8 \times 10^{-5} \text{M}$, fração >20 <106 µm e eletrólito $2 \times 10^{-3} \text{M KNO}_3$.	81
Figura 36. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada TGA $8 \times 10^{-5} \text{M}$, fração >20 <106 µm e eletrólito $2 \times 10^{-3} \text{M KNO}_3$.	81
Figura 37. Efeito do pH no potencial redox em soluções de NaSH	82
Figura 38. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada NaSH $4 \times 10^{-3} \%$ <106 um.	84
Figura 39. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada NaSH $4 \times 10^{-3} \%$ Volume em amostras misturadas de molibdenita e calcopirita <106 um.	84
Figura 40. Efeito da concentração do NaSH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada, pH 8,0 <106 um.	85
Figura 41. Efeito da concentração do NaSH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada, pH 8,0 <106 um.	86
Figura 42. Ângulo de contato para os minerais calcopirita e molibdenita em função do pH após interação com coletor $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ SIBX e $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ PGA.	87
Figura 43. Ângulo de contato a molibdenita no plano basal e perpendicular ao plano basal em função do pH após interação com coletor $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ SIBX e $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ PGA.	88
Figura 44. Cinética de flotação de primeira ordem da molibdenita com PGA.	89
Figura 45. Cinética de flotação de segunda ordem da molibdenita com PGA.	90
Figura 46. Cinética de flotação de primeira ordem da calcopirita com PGA.	90
Figura 47. Cinética de flotação de segunda ordem da calcopirita com PGA.	91
Figura 48. Cinética de flotação de primeira ordem da molibdenita com TGA.	92
Figura 49. Cinética de flotação de segunda ordem da	

molibdenita com TGA.	93
Figura 50. Cinética de flotação de primeira ordem da calcopirita com TGA.	93
Figura 51. Cinética de flotação de segunda ordem da calcopirita com TGA.	94
Figura 52. Imagem pelo MEV de produto flutuado (a) e afundado (b) usando PGA como depressor. Espectros EDX Molibdenita (c) Calcopirita (d) Silicato (e).	95
Figura 53. Imagem pelo MEV de produto flutuado (a) e afundado (b) usando TGA como depressor. Espectros EDX Molibdenita (c) Calcopirita (d) Silicato (e).	96
Figura 54. Imagem pelo MEV de produto flutuado (a) e afundado (b) usando NaSH como depressor. Espectros EDX Molibdenita (c) Calcopirita (d) Silicato (e).	97
Figura 55. Análise por IV-TF da calcopirita pura e com reagente.	98
Figura 56. Análise por IV-TF da calcopirita pura e com reagente.	99
Figura 57. Imagem dos estágios iniciais de aeração (a) e coleta do concentrado (b).	101
Figura 58. Teor dos concentrados em função da recuperação.	103
Figura 59. Teor dos rejeitos em função da recuperação.	103
Figura 60. Diagrama de Pareto padronizado para a recuperação de Mo.	108
Figura 61. Efeitos principais significativos na recuperação de Mo	109
Figura 62. Diagrama de superfície de resposta para o Mo dentro dos níveis avaliados.	109
Figura 63. Diagrama de superfície de resposta para o Cu.	112
Figura 64. Diagrama de superfície para o Mo (níveis projetados).	113
Figura 65. Diagrama de superfície para o Cu (níveis projetados).	113

Lista de tabelas

Tabela 1. Escala de tempo geológico adaptado de (Pyle e Zhang, 2015).	24
Tabela 2. Potenciais em 0,625mM de xantato etílico de potássio e pH 7, adaptado de Fuerstenau.	35
Tabela 3. Condições de metalização das amostras.	58
Tabela 4. Parâmetros de operação para os ensaios de flotação em bancada realizados na célula Edemet.	60
Tabela 5. Resultados das análises químicas das amostras de molibdenita e calcopirita.	63
Tabela 7. Condições de operação na célula Partridge-Smith para o reagente PGA.	69
Tabela 8. Condições de operação na célula Partridge-Smith para o reagente TGA.	75
Tabela 9. Condições de operação na célula Partridge-Smith para o reagente NaSH.	83
Tabela 10. Condições de operação da célula Partridge Smith para os ensaios de cinética de flotação com PGA.	88
Tabela 11. Condições de operação da célula Partridge Smith para os ensaios de cinética de flotação com TGA.	91
Tabela 12. Matriz das variáveis independentes e interações em escala codificada.	101
Tabela 13. Matriz codificada dos testes.	102
Tabela 14. Variáveis decodificadas do experimento.	102
Tabela 15. Planejamento experimental desenvolvido com as variáveis e a resposta.	104
Tabela 16. Soma dos quadrados dos efeitos para cada tratamento.	104
Tabela 17. Cálculos estadísticos para determinar a análise da variância.	105
Tabela 18. Análise da variância do molibdênio.	105
Tabela 19. Coeficientes do modelo matemático.	106

Tabela 20. Análise de resíduos.	106
Tabela 21. Dados para decodificação do modelo.	107
Tabela 22. Soma dos quadrados dos efeitos para cada tratamento.	110
Tabela 23. Cálculos estadísticos para determinar a análise da variância.	111
Tabela 24. Análise da variância do Cu.	111
Tabela 25. Primeira obtenção do vértice.	114
Tabela 26. Primeira obtenção do centro de gravidade.	115
Tabela 27. Segunda obtenção do vértice.	115
Tabela 28. Quarta obtenção do vértice.	115
Tabela 29. Sétima obtenção do vértice.	116
Tabela 30. Parâmetros otimizados para 90,3% de recuperação de Molibdênio.	116
Tabela 31. Segunda obtenção do centro de gravidade.	126
Tabela 32. Terceira obtenção do vértice.	126
Tabela 33. Terceira obtenção do centro de gravidade.	126
Tabela 34. Quarta obtenção do centro de gravidade.	127
Tabela 35. Quinta obtenção do vértice.	127
Tabela 36. Quinta obtenção do centro de gravidade.	127
Tabela 37. Sexta obtenção do vértice.	127
Tabela 38. Sexta obtenção do centro de gravidade.	128

A imaginação é mais importante que o
conhecimento. O conhecimento é
limitado. A imaginação envolve o
mundo.
Albert Einstein

1

Introdução

O molibdênio é um elemento metálico muito utilizado como metal de liga em aços inoxidáveis dos mais variados tipos. A versatilidade nas ligas é inigualável, pois a sua adição aumenta a resistência, soldabilidade, dureza, resistência a temperaturas elevadas e resistência à corrosão. Embora o molibdênio seja usado principalmente em aços, as suas propriedades complexas e únicas mostraram ser de valor inestimável e em constante expansão em outros sistemas e produtos químicos aplicados como: atividade catalítica do petróleo, pigmentos coloridos, inibidores de corrosão, micronutrientes nos fertilizantes, supressão de chama e fumaça, lubrificação sob condições de temperatura e extrema pressão. (IMO, 1998)

O molibdênio é encontrado na natureza em diferentes rochas minerais na forma de molibdenita, mas para propósitos metalúrgicos, só dois tipos de depósitos tem significância: 1) veias quartzíticas, nas quais a concentração de molibdênio varia em torno de 1% e 20%; e 2) jazidas de pórfiros de cobre altamente disseminados; nos quais a concentração de molibdênio varia de 0.01% até 0,50%. (Salatic e Salatic, 2000). Dos dois tipos de depósitos apresentados, 60% das reservas mundiais de molibdenita estão localizadas em jazidas de pórfiros de cobre e é objeto de nosso interesse para pesquisa, além disso, 52 % das reservas de molibdênio estão na América do sul e do norte (USGS, 2014).

Na prática industrial os minérios de calcopirita associados à molibdenita são flotados juntos em uma flotação bulk ou coletiva, esta é realizada com o emprego de tiocoletores (xantatos, ditiocarbamatos, mercaptanos, entre outros). A seguir utiliza-se um agente sulfetizante (dissulfeto de sódio, hidrosulfeto de sódio) que promove a dessorção do tio coletor da superfície do sulfeto. Pelo fato da molibdenita, apresentar maior hidrofobicidade frente aos minerais sulfetados de cobre (calcopirita, bornita, calcosita), a mesma é recuperada nesta segunda etapa

na espuma de flotação enquanto que os minerais de cobre são recuperados no rejeito.

Na flotação diferencial de cobre/molibdênio, altas concentrações de hidro sulfeto de sódio (NaSH) deprimem outros sulfetos (calcopirita, pirita, etc.), enquanto que a flotabilidade do molibdênio mantém-se sem mudanças, segundo ZHU, o sulfeto de sódio é consumido pelo;

a) sulfetacão de óxidos não ferrosos,

b) Oxidação de enxofre bivalente para hexavalente, no qual os sulfetos minerais são considerados catalizadores.

c) A hidrólise do reagente (Xantato).

Com a formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzido a valores de pH baixos (Zhu, 1981). O gás H_2S gerado no processo da hidrólise do xantato empregado na flotação bulk é um gás tóxico e precisa de medidas de segurança e equipamentos de proteção pessoal além de sensores de concentrações perigosas para proteger os trabalhadores envolvidos, segundo NIOSH (Instituto Nacional de seguridade ocupacional e saúde dos EUA) a concentração IDLH (imediatamente perigoso à vida e à saúde) é de 100 ppm o que coloca em risco a vida dos trabalhadores nesta atividade mineradora (ATDSR, 2006). No enquanto o uso de depressores orgânicos tais como o ácido tioglicólico, tioglicolato de sódio, ácido pseudo glicol-tiouréia, têm sido pouco estudados no mecanismo de depressão envolvido. (Chen et al., 2013)

2 Objetivos

Esta dissertação visa estudar o uso de depressores alternativos ao NaSH na separação por flotação diferencial de concentrados bulk sintéticos de calcopirita e molibdenita usando ácido pseudo glicol tiouréia (PGA) ou ácido tioglicólico (TGA) como depressores. Os resultados obtidos foram comparados com resultados usando NaSH em testes de micro flotação em célula Partridge Smith similares. O reagente PGA também foi avaliado em testes em escala de bancada para corroborar os resultados obtidos avaliando o teor e recuperação dos produtos da flotação. Para se conseguir o objetivo foram delineados os seguintes estágios específicos.

- Avaliar o efeito do reagente PGA no potencial zeta das partículas em função do pH.
- Definir as condições de operação na separação por flotação, condições, concentrações dos reagentes, pH.
- Avaliar o efeito no ângulo de contato produzido pelos reagentes estudados.
- Estabelecer os mecanismos de depressão envolvidos.
- Caracterizar os produtos de flotação da molibdenita e calcopirita.
- Calcular as constantes cinéticas da recuperação para as condições avaliadas visando comprovar um fluxo maior de minerais de molibdênio para o flutuado do que calcopirita.
- Avaliar o comportamento em bancada do reagente visando comprovar suas propriedades depressoras.
- Inferir um modelo matemático em função das variáveis estudadas que ajuste adequadamente a recuperação e teor nos concentrados de molibdenita e calcopirita.

3

Revisão bibliográfica

3.1. Geologia dos pórfiros de cobre

Os pórfiros de cobre são referidos à formação das rochas ígneas, durante sua formação, uma coluna de magma é esfriada divagar e formam-se fenocristais¹ dentro de uma massa de cristais menores de feldspato. Os diferentes estágios de esfriamento criam texturas pórfiríticas caracterizados por estes fenocristais, em rochas intrusivas e em regiões pouco profundas nas rochas pórfiríticas. Isto por sua vez leva à separação de metais dissolvidos em diferentes zonas dos depósitos quando os fluídos são expelidos dos magmas e após esfriamento formam jazidas ricas em minerais de cobre, ouro, molibdênio, chumbo, zinco estanho rênio e tungstênio.

As jazidas de Pórfiros fornecem a maior parte dos recursos de cobre (Cu) e molibdênio (Mo) no mundo. Jazidas de pórfiros Cu - Mo - Au são essencialmente sistemas magmáticos-hidrotérmicos iniciados geralmente por injeção de magmas oxidados saturados com fluidos aquosos ricos em metais, estes magmas parentais precisam ser ricos em água e oxidados com a maioria do enxofre aparecendo como sulfato no magma. O enxofre é o mais importante geosolvente dado que ele controla o comportamento de Cu e outros elementos, devido aos elevados coeficientes de partição dos elementos calcófilos entre o sulfeto e silicato fundidos que promovem a separação entre eles. (Sun *et al.*, 2015)

Mais da metade das 25 maiores jazidas do mundo de pórfiros de cobre conhecidas, definidas em termos de cobre contido formaram-se durante três períodos de tempo: do Paleocênico ao Eocênico, Eocênico ao Oligocênico e Miocênico médio para Pliocênico (Tabela 1). Estas jazidas gigantes são agrupadas dentro de três regiões geológicas, região central do Chile, norte do Chile, e ao

¹ Fenocristais, cristais relativamente maiores na rocha mãe em rochas ígneas.

sudoeste da Arizona norte do México. Outras jazidas importantes acontecem em Montana, Utah, Panamá, Peru, Argentina, Mongólia, e Irã (Figura 2).

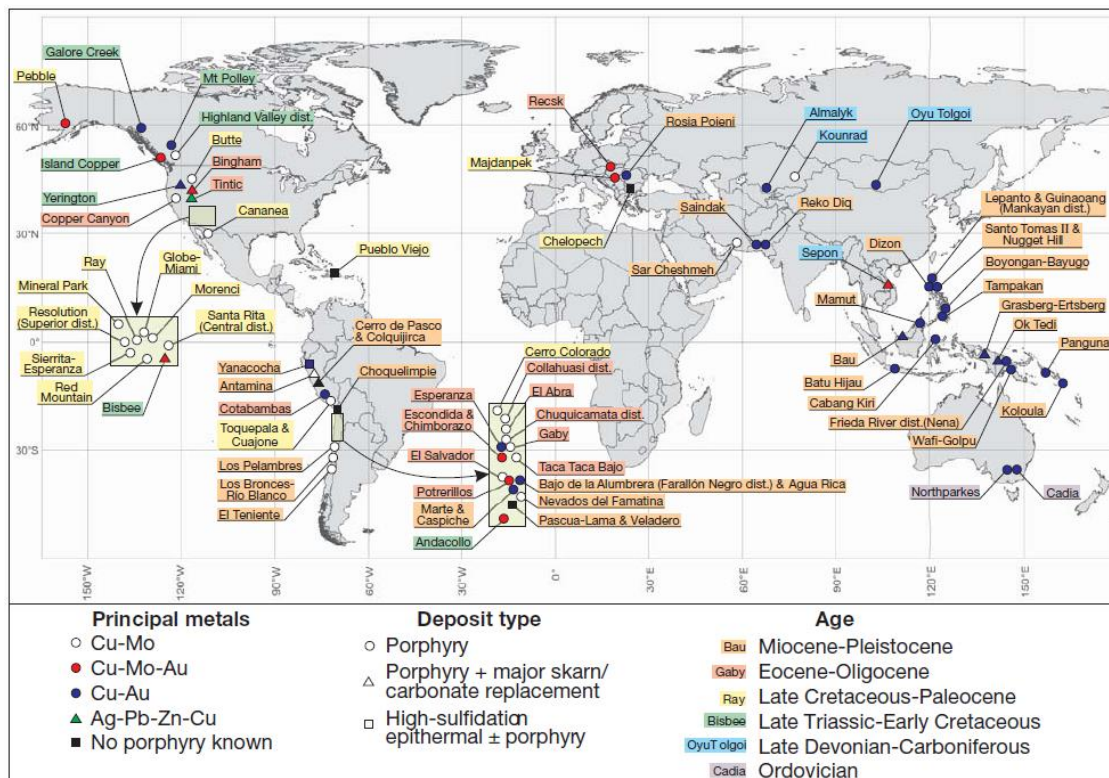


Figura 1. Locações de depósitos de pórfiros de cobre no mundo. Adaptado de (Sillitoe, 2010)

A formação de depósitos gigantes de pórfiros de cobre-molibdênio e cobre-ouro na região do Pacífico tem sido associado com a subducção de placas tectônicas, cadeias de montanhas submarinas, e planaltos oceânicos abaixo de ilhas oceânicas e arcos continentais. Estas perturbações tectônicas têm promovido subducção, engrossamento crustal, levantamento e erosão, formação de pórfiros gigantes ou províncias minerais epitermais. Estas características tectônicas similares estão sendo associadas com as províncias de pórfiro de cobre-molibdênio gigantes do norte do Chile (Eocênico ao Oligocênico) ao as do sudoeste dos Estados Unidos (Cretácico-Paleocênico) (Cooke *et al.*, 2006).

Tabela 1. Escala de tempo geológico adaptado de (Pyle e Zhang, 2015).

Eon	Era	Período	Época	Milhões de anos
FANEROZÓICO	CENOZÓICO	(Quaternário)	Holocénico	0,011
			Plistocénico	1,82
		(Terciário)	Pliocénico	5,32
			Miocénico	23
			Oligocénico	33,7
			Eocénico	55
			Paleocénico	65
	MESOZÓICO	Cretácico	144	
		Jurássico	200	
		Triássico	250	
	PALEOZÓICO	Pérmico	295	
		Carbonífero pensilvanico	320	
		Missipianico	355	
		Devónico	410	
Silúrico		440		
Ordovícico		500		
Cámbrico		540		
PROTEROZÓICO			2500	
ARQUEANO		Rocha mais antiga do sistema solar	400	
			4550	

Das 20 maiores jazidas de cobre do mundo 15 delas contêm molibdenita como mineral secundário e cobre como mineral primário e a maioria destas jazidas estão localizadas na América do Sul, Central e do Norte (F.E. Mutschler, S. Ludington, 1999).

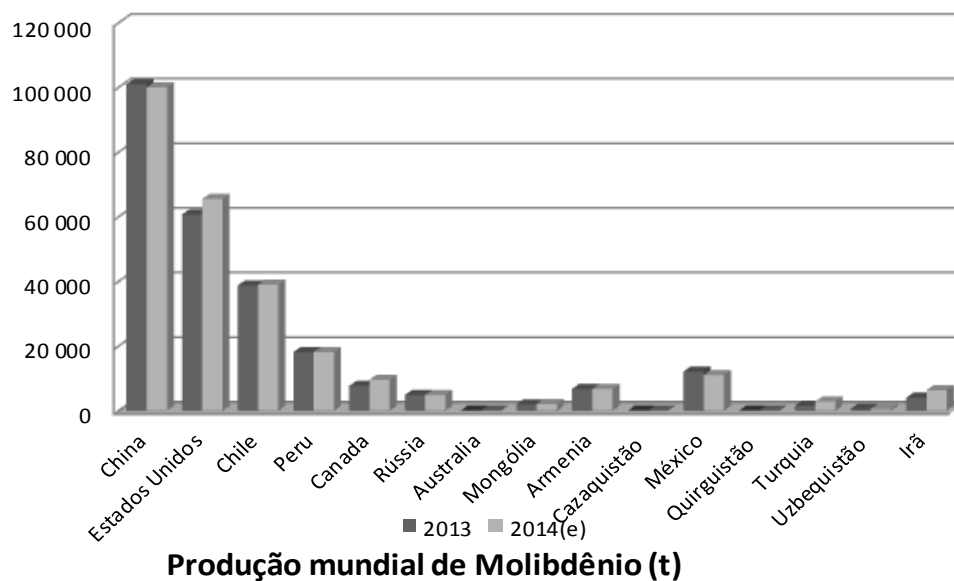


Figura 2. Produção mundial de molibdênio por país adaptado de (F.E. Mutschler, S. Ludington, 1999).

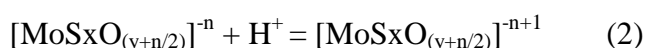
3.2. Sulfetos de molibdênio

Os sulfetos de molibdênio possuem uma estrutura MX_2 na forma de camadas, sendo X o enxofre e M o molibdênio, está composta por camadas de cátions contidos na forma de sanduiche dentro de duas camadas de ânions. Os sulfetos calcogênios com estruturas similares são observadas no TaS_2 , ReS_2 com empilhamento octahedral, no caso do NbS_2 , TaS_2 , WS_2 e MoS_2 O trigonal prismático. (Makovicky, 2006)

Os sulfetos de molibdênio apresentam uma estrutura cristalográfica formada por moléculas de molibdenita que são compostas por cristais de enxofre-molibdênio-enxofre (S-Mo-S) formando camadas (faces) aderidas umas às outras por forças de Van der Waals (Figura 3). Já as ligações S-Mo-S são covalentes e as superfícies formadas pela ruptura dessas ligações são chamadas de bordas e apresentam sítios hidrofílicos. As faces da molibdenita apresentam superfícies não polares e formadas majoritariamente por átomos de enxofre. As bordas, produto da ruptura de enlaces covalentes apresenta superfícies com átomos de Mo e S menos polares e por tanto hidrofílicas. (Tabares *et al.*, 2006).

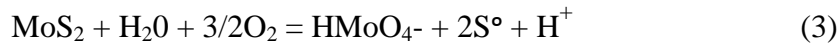
As características cristalográficas da molibdenita sugerem que a oxidação nas partículas acontece preferencialmente nas bordas que apresentam sítios quimicamente ativos, produto da ruptura de ligações S-Mo-S. A molibdenita apresenta na ruptura das ligações de Van der Waals, faces com baixa energia superficial que reagem melhor com moléculas de líquidos que apresentem baixa energia superficial também como no caso de hidrocarbonetos saturados.

A molibdenita apresenta tiomolibdato superficial que em contato com a água forma íons de tiomolibdato segundo as reações a seguir:



Isto explica a diminuição do pH quando a molibdenita em pó é colocada em água e as espécies de Mo dissolvidas passam á água na forma de ânions, $HMoO_4^-$ no pH ácido e MoO_4^{2-} na faixa alcalina, nunca na forma de cátions como em outros sulfetos. (Castro, 1979; Tabares *et al.*, 2006).

Em valores de pH ácidos a oxidação da molibdenita acontece segundo a reação (3):



E em valores alcalinos a molibdenita oxida segundo a reação (4):

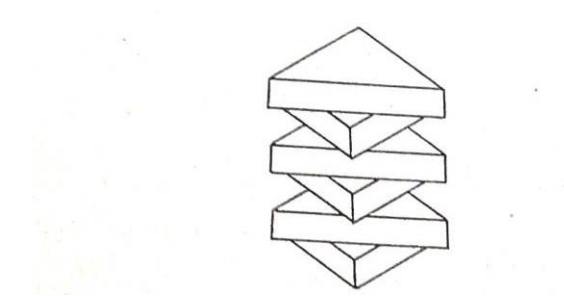
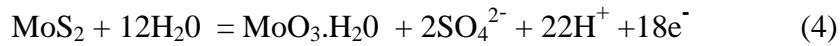


Figura 3. Adaptado de Castro. Estrutura do MoS_2 . Cada átomo de molibdênio é cercado por seis átomos de enxofre nas esquinas de um prisma triangular.

A Figura 4 mostra a estrutura laminar da molibdenita pelo MEV, nela pode-se observar uma partícula do mineral formado por varias camadas ou sanduiches de S-Mo-S, teoricamente a distancia entre uma e outra camada é $3,8\text{\AA}$ superpostas por forças de Van Der Waals. As ligações entre átomos de Mo-S apresentam distancias de $1,54\text{\AA}$. (Zanin *et al.*, 2009)



Figura 4. Imagem MEV estrutura laminar da molibdenita (fonte própria).

A molibdenita apresenta estrutura hexagonal em forma de camadas similares ao grafite lubrificante. O caráter anisotrópico da molibdenita é representado na Figura 5, nela podem-se observar átomos só de enxofre quando o cristal é quebrado no plano basal 001, mas no caso de fratura do cristal no plano das bordas 100 ou 110 que é perpendicular ao plano basal, as ligações Mo-S são quebradas o que confere propriedades diferentes dependendo do plano, estas ligações quebradas podem interagir quimicamente (Lince e Frantz, 2000).

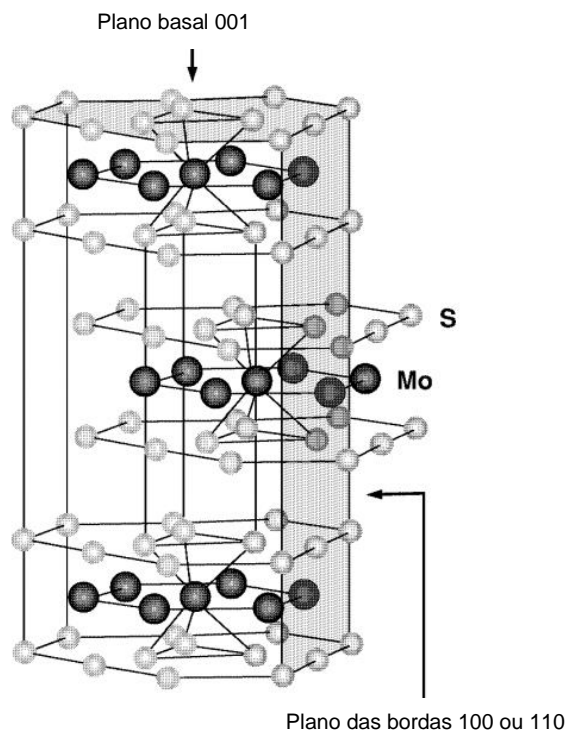


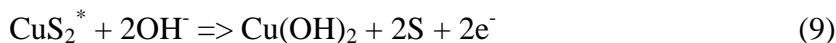
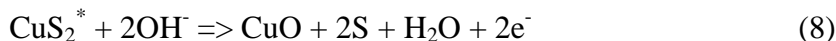
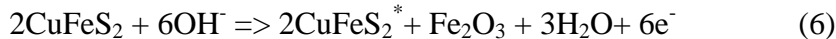
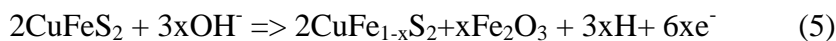
Figura 5. Estrutura cristalina da molibdenita mostrando os planos basal 001 e plano nas bordas 110 ou 100 (Adaptado de Lince e Franz)

3.3.Sulfetos de cobre calcopirita

A Calcopirita é um dos mais abundantes minerais portadores de cobre e amplamente disseminado, em torno de 70% do cobre no mundo provem deste mineral (Córdoba *et al.*, 2008). A estrutura cristalina do CuFeS_2 foi determinada por Burdick e Ellis em 1917 e nomearam-na como calcopirita. É um sulfeto de cobre covalente com estrutura igual à esfalerita, porém o parâmetro c da célula unitária da calcopirita é duas vezes aquela da esfalerita. A calcopirita apresenta planos de clivagem imperfeitos na fratura o que resulta numa superfície concoidal ou desigual, portanto análises sensíveis à superfície como espectroscopia de

fotoelétrons de raios-X representam uma média das diferentes superfícies formadas. Desde que os planos de clivagem não são definidos, após fratura uma variedade de orientações de superfície existem e contêm tanto enlaces quebrados aniônicos quanto catiônicos (Li *et al.*, 2013).

A calcopirita apresenta uma superfície relativamente reativa de sulfeto pela influência da estequiometria nas velocidades de reação. Embora o processo de oxidação inicial não seja bem compreendido, estudos envolvendo eletroquímica e XPS, juntamente com espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia de absorção de raios-X, têm possibilitado uma sequência de reações de oxidação de serem estabelecidas. Potenciais apenas acima do potencial de repouso da calcopirita sugerem a formação de óxidos e hidróxidos de ferro, deixando Cu e S não oxidado na estrutura original como fase metaestável, potenciais maiores removem Fe das camadas mais interiores, equações (5) (6) e (7), e com potenciais acima do potencial crítico a fase passivada CuS_2 se decompõe segundo as equações (8) e (9) (Vaughan *et al.*, 1997).



Segundo Harmer *et al.*, formam-se três diferentes espécies de enxofre após uma nova fratura de minerais de calcopirita, S^{2-} totalmente coordenado, S_2^{2-} com baixa coordenação, e S_n^{2-} (Harmer *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2013). Sugere-se que as espécies de S_2^{2-} são o produto da reconstrução simultânea da superfície e processos redox que conduzem ao desenvolvimento de uma superfície nova como a da pirita. (Klauber, 2003) Este processo com o intuito de manter a estabilidade na energia superficial da partícula.

3.4.Revisão das características de carga da superfície

Sendo que a flotação está relacionada às propriedades das interfaces mineral-água, existe uma interação da água com a superfície do mineral tanto na

fase líquida quanto gasosa, com a dupla camada elétrica na interface sólido-líquido. Essa dupla camada elétrica interage nos processos de flotação de variadas formas (Fuerstenau, 1982):

A carga de superfície nas partículas controla a adsorção física dos reagentes.

Quando as cargas elétricas das partículas são elevadas a adsorção química é limitada.

As coagulações e suspensões minerais são controladas pela dupla camada elétrica.

Precipitações de lamas e finos são controladas pela dupla camada elétrica.

A Dupla camada nos gases usados na flotação tem influência na flotabilidade.

Nas cinéticas de flotação, a dupla camada elétrica afeta a cinética de adelgaçamento de películas.

Os minerais chamados de naturalmente hidrofóbicos são aqueles que concomitantemente possuem características anisotrópicas nas quais se apresentam sítios hidrofílicos e hidrofóbicos à vez, os sítios hidrofóbicos são predominantes, a maioria das vezes, produzindo esta flotabilidade natural. A molibdenita é um exemplo. Outro efeito similar apresenta-se nos minerais tais como silicatos, com efeito contaminante nas operações de flotação. Estes silicatos também apresentam hidrofobicidade produto das camadas de SiO_4 tetraédrico unidos por ligações de Van Der Waals símeis às da molibdenita e grafite, porém as faces e bordas são produto de ligações covalentes. Vários tipos de caulinita são suspeitos de apresentarem esses sítios hidrofóbicos e hidrofílicos, evidenciados nas medidas de potencial zeta também na molibdenita (Figura 6), à medida que o pH é incrementado a carga de superfície aumenta, comportamentos similares são mostrados em talco, estibinita (Pugh, 1989).

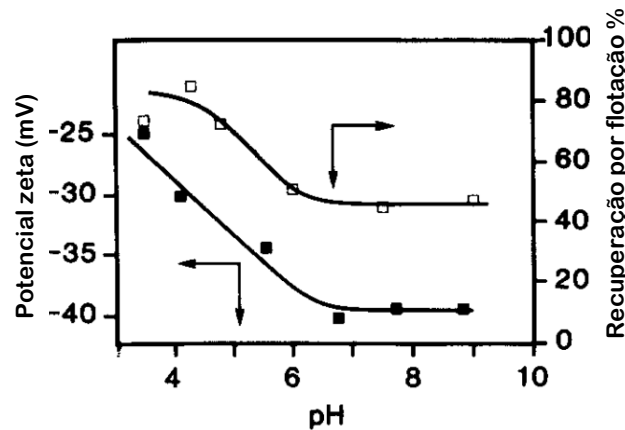


Figura 6. Relações entre recuperação por flotação, potencial zeta e pH da molibdenita adaptado (Pugh, 1989).

Como resultado das propriedades anisotrópicas, a carga da superfície da molibdenita nas faces e bordas é diferente entre elas, portanto as medidas eletrocinéticas dos materiais anisotrópicos devem ser empregadas com ressalvas, dado que podem levar a conclusões erradas (Castro e Laskowski, 2015). Estudos feitos em diferentes relações face/borda têm estabelecido potenciais diferentes em função destas relações, o que sugere que a maiores relações face/borda menos negativos os valores de carga superficial, isto associado à carga das bordas que apresentam elevadas cargas elétricas produto das ligações covalentes quebradas. Quanto menor o tamanho das partículas maior a contribuição à carga por parte das bordas. (Tabares, Ortega e Bahena, 2006) Estas diferenças de potencial em função das relações cara/borda em minerais anisotrópicos é sustentada em outros estudos envolvendo as contribuições das faces e bordas ao potencial zeta em partículas de caulim, neste estudo as contribuições das interações de cada uma delas é calculada baseado nas áreas geometricamente previstas de faces e bordas (Figura 7), e a teoria da dupla camada elétrica. (Johnson *et al.*, 2000)

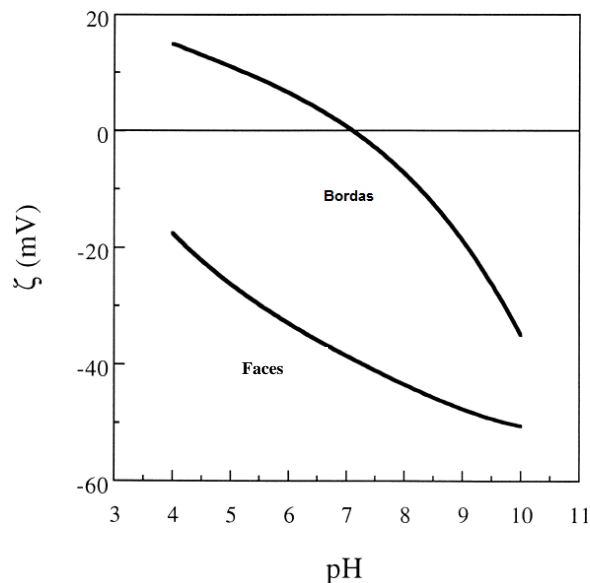


Figura 7. Potencial zeta de faces e bordas do caulim adaptado (Johnson *et al.*, 2000)

3.5. Reagentes de flotação

Uma abordagem esquemática para classificar os reagentes de flotação de acordo com o seu uso como coletores, depressores, modificadores e floculantes são apresentados na Figura 8. A estrutura destas é constituída de porções polares e porções não polares. A parte não polar pode ser um hidrocarboneto, linear, ramificado ou cíclico que interage fracamente com a água chamado de **grupo hidrofóbico**. A parte polar pode ser classificada em dois tipos: uma que interage fortemente com moléculas de água chamada de **grupo hidrofílico** e a outra que interage tanto com a superfície polar dos minerais quanto com as moléculas da água chamada de **grupo minerofílico**. Estes três grupos podem ser usados para descrever vários reagentes de flotação, sendo que para os depressores o grupo hidrofílico é maior e o hidrocarboneto pode variar segundo a aplicação ou mineral a deprimir, ao contrario dos coletores que não possuem um grupo hidrofílico na sua estrutura.

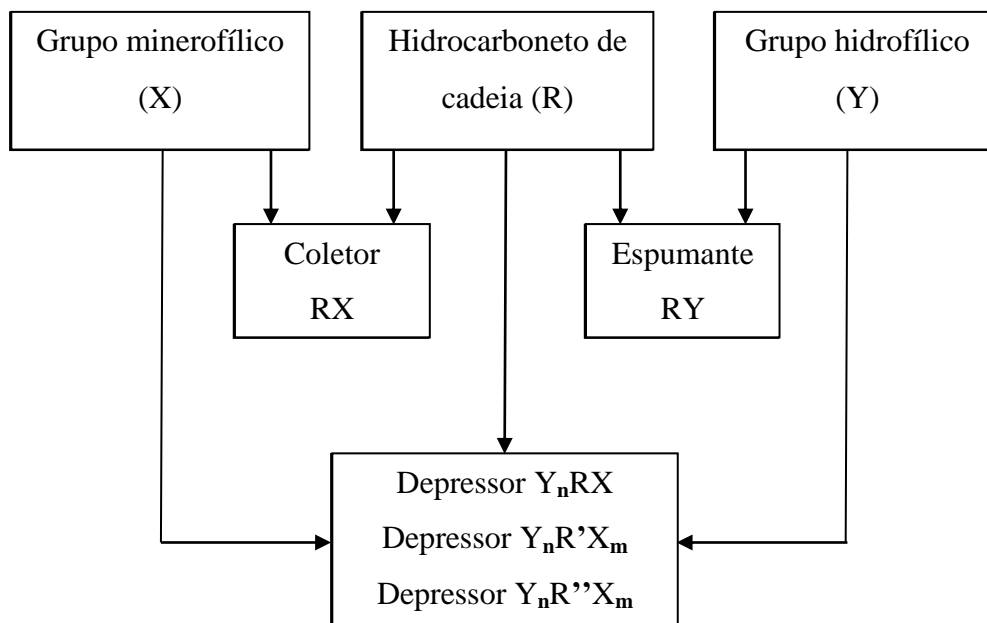


Figura 8. Esquema estrutural do reagente de flotação (Yuehua *et al.*, 2009)

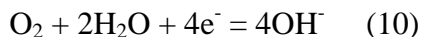
3.6. Efeito dos xantatos nas reações com sulfetos

No processamento de pórfiros de cobre e molibdênio, na flotação bulk são usados geralmente amil xantatos ou isopropil xantatos como coletores e MIBC como espumante para recuperar a maior quantidade de Cu e Mo. Os concentrados bulk obtidos com teores de 8-20% de Cu e 0,1-0,5% de Mo são submetidos à remoagem e flotado as vezes necessárias para obter o teor de cobre apropriado para a fundição. Em uma aproximação global, as perdas na flotação bulk Cu/Mo são em torno de 48% do molibdênio da alimentação, maioritariamente na etapa inicial da flotação bulk, sendo difícil minimizar por causa da configuração do circuito desenhado para recuperações ótimas de cobre (Gupta, 1992)

Para entender o efeito do depressor na separação dos sulfetos é necessário abordar os mecanismos de adsorção dos coletores do tipo xantato usados na flotação bulk como estágio anterior à separação dos minerais, calcopirita e molibdenita, dado que na separação deles sugere-se uma dessorção competitiva pela maior propriedade ativadora da superfície do íon HS⁻ do que do íon xantato (Poorkani e Banisi, 2005). O efeito é a hidrofobicidade da calcopirita na ausência do íon xantato da sua superfície, seguida de uma melhora na hidrofobicidade da molibdenita, pela adsorção do coletor apolar maioritariamente na molibdenita.

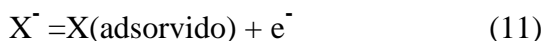
As abordagens para a flotação de sulfetos têm muita influencia desde o ponto de vista dos fenômenos eletroquímicos que têm estabelecido a seguintes

reações dos sulfetos na presença de xantatos, uma reação catódica envolvendo a redução do oxigênio:



E as reações anódicas no estágio de oxidação, podem envolver a oxidação do coletor ou do mineral, os produtos dessa oxidação podem ser o coletor adsorvido, ditiolato (xantógeno), ou compostos metal-coletor.

- a) Quimissorção por transferência de carga de um íon tiol (X^-)



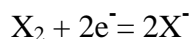
- b) Oxidação do íon tiol ao bissulfeto (Xantógeno)



- c) Formação de um composto tiol com o metal no mineral



Os produtos das reações dos coletores com alguns minerais sulfetados são apresentados na Tabela 2, da reação (12) invertida:



Para o xantato etílico de potássio (KEX) na concentração de 0,625mM apresenta-se um potencial reversível de 0,13 mV. Segundo Allison, Os potenciais dos minerais acima desse valor são chamados de reversíveis e formam maioritariamente dixantógeno na superfície adsorvida. Já aqueles minerais com potenciais menores ao potencial reversível do coletor são chamados de sulfetos passivados e formam ditiolatos metálicos (MX_2) (Allison *et al.*, 1972). Portanto os minerais em teste (calcopirita, molibdenita) apresentam potenciais característicos de formação de xantógeno maioritariamente.

3.6.1. Agentes modificadores e depressoress

Os agentes modificadores podem ser considerados como os reagentes mais importantes no processo de flotação, dado que eles têm como função controlar a interação dos coletores com os minerais de interesse. Os coletores geralmente possuem propriedades pouco específicas, interagem também com outros sulfetos, e com o uso dos modificadores é possível processar de forma mais seletiva e permitir a separação entre os minerais de interesse e aqueles outros minerais não

desejáveis no processo. A função dos modificadores é aumentar ou diminuir a adsorção seletiva dos coletores em minerais específicos em detrimento de outros minerais e é possível isolar sulfetos a partir de minérios de sulfetos complexos ou de outros minerais como óxidos, carbonatos, etc. de outros com propriedades muito semelhantes que não respondem muito bem à ação de coletores específicos (Bulatovic, 2010).

Tabela 2. Potenciais em 0,625mM de xantato etílico de potássio e pH 7, adaptado de Fuerstenau.

Mineral	Produto da reação	Potencial de repouso após 10 min (EPH)
Bornita	MX	+ 0,06
Calcocita	NPI	+ 0,06
Covelita	X ₂	+ 0,05
Calcopirita	X ₂	+ 0,14
Molibdenita	X ₂	+ 0,16
Pirita	X ₂	+ 0,22

Os reagentes modificadores podem reagir na composição química da superfície dos minerais individuais aumentando ou evitando a adsorção do coletor ou removendo o coletor adsorvido da superfície mineral. A adsorção de modificadores pode criar superfícies hidrofílicas que não reagem com os coletores. Os ácidos e bases também são considerados modificadores dado que seu efeito no pH da polpa está relacionado à adsorção nas superfícies minerais e pode ser incrementada ou reduzida dependendo das propriedades do coletor.

Os reagentes modificadores são aqueles produtos cuja função principal não é nem coletar nem produzir espumas. Estes podem ser ainda divididos em depressores, ativadores e reguladores de pH. Um depressor é qualquer composto químico que inibe ou previne a adsorção do coletor nas partículas do mineral e impede assim a sua flotação, enquanto que o ativador prepara a superfície mineral para aumentar a adsorção do coletor.

Já o objetivo principal dos depressores é a flotação diferencial de minérios mistos, na qual dois ou mais minerais são separados entre eles por flotação como no caso dos sulfetos de chumbo e zinco, que é chamada de flotação seletiva, mas

quando vários sulfetos são separados dos minerais sem valor ou ganga, a flotação é chamada de flotação bulk (Gupta e Yan, 2006).

Na separação por flotação seletiva de sulfetos, a maioria dos depressores realmente efetivos são reagentes considerados altamente redutores. Os sulfetos e hidro sulfetos de sódio apresentam estas propriedades, porem esses depressores têm restrições ambientais. Outros depressores de cobre consagrados muito empregados são o Nokes (penta sulfeto de fósforo dissolvido em hidróxido de sódio) ou o Nokes arsênico (mistura de tri óxido de arsênio e sulfeto de sódio) (Beas-Bustos e Crozier, 1992), reagentes muito poluentes para obter boas seletividades.

Os depressores inorgânicos usados na separação industrial de vários sulfetos passam pelo uso de sulfito de sódio e sulfato de zinco na separação de esfalerita ou o uso de cianeto na separação de sulfetos de cobre de sulfetos de zinco e ferro. Ou sulfitos de sódio e cromato na separação de sulfetos de chumbo (Lovell, 1982). Os depressores orgânicos podem ser descritos como compostos tendo algumas características especiais; uma estrutura formada por um hidrocarboneto tão pequeno quanto possível com vários grupos polares com estes grupos polares localizados no fim dos dois lados da cadeia, e uma fração dos grupos polares tendo propriedades minerofílicas ou de afinidade pelo mineral e ainda devem formar ligações mais fortes do que aquele do coletor, além disso, o grupo hidrofílico devera ter um alto poder de hidratação. Alguns dos grupos minerofílicos usados como depressores também são usados como coletores; carbóxilicas, tióis, tiocarbamatos, tiocarbonatos (Dianzuo e Somasundaran, 2006a).

Estudos avaliando o efeito dos polímeros de baixo e médio peso molecular têm demonstrado propriedades depressoras indesejadas na flotação de Cu/Mo devido às propriedades altamente hidrofílicas destas macromoléculas por conta da recirculação da água do processo. Sendo que grande parte do floculante usado nos estágios de espessamento /desaguamento encontra-se na água reciclada na usina e sua persistência no circuito de flotação pode ser responsável pela depressão da molibdenita, mineral inerentemente hidrofóbico. Efeitos similares têm sido estudados em flotação de carvão, mineral hidrofóbico similar ao talco, molibdenita, e grafite. Portanto, floculantes ainda que de baixo peso molecular prejudicam a recuperação de molibdenita desde que eles são excelentes

depressores, mesmo depois da molibdenita ter sido flotada com coletores apolares. O efeito dos polímeros dextrina, poliacrilamida (PAM), poliacrilamida degradada por cisalhamento prolongado (PAM_d) e óxido de polietileno (OPE), têm sido avaliados em diferentes concentrações e valores de pH. Dos resultados na presença de PAM podem-se observar recuperações inferiores a 55% em tamanhos de partícula abaixo de 10µm, já em 30 µm as recuperações diminuem de 98% para 80% de forma crescente até 30mg.L⁻¹. PAM de alto peso molecular foi avaliado após degradação por cisalhamento, os resultados avaliados em pH 6,5 apresentam recuperações de 5% em concentrações de 5mg.L⁻¹ do polímero PAM_d de 3,6 MDa de peso molecular. O efeito dos floculantes OPE degradados com 8MDa foi avaliado em concentrações de apenas 2mg.L⁻¹, os resultados mostram recuperações de até 35% na presença do depressor e maior efeito na faixa ácida do pH, portanto o efeito depressor do OPE ainda degradado é muito forte (Castro e Laskowski, 2015).

Outra abordagem no desenvolvimento de depressores contraditória à de Castro e Laskowski, tem sido funcionalizar polímeros hidrofílicos solúveis em água, PAM, com grupos funcionais do tipo agentes complexantes. Estes copolímeros aparentemente oferecem vantagens por conta da melhor dosagem dos grupos funcionais na matriz polimérica e menor toxicidade e facilidade de transporte. Quando o objetivo é separar sulfetos de cobre e molibdênio, o copolímero ou terpolímero é funcionalizado com um grupo tiouréia na sua estrutura. Também têm sido incorporados outros grupos hidroxílicos (-OH) e mercaptanos (-SH) dependendo da aplicação, como no caso da separação de sulfetos de níquel e ferro (Nagaraj, 2000). A melhor eficiência destes copolímeros tem sido observada em conjunto com outros depressores já consagrados, como o caso do NaSH na separação Cu/Mo, nos quais os efeitos são sinérgicos e a seletividade tem sido melhorada.

Dada a complexidade na estrutura química dos copolímeros estes podem interagir a traves de vários mecanismos com as superfícies minerais; interações eletrostáticas, pontes de hidrogênio, interações químicas ou hidrofóbicas. Estudos de sulfetos minerais mostram que as superfícies são compostas de uma camada de enxofre subjacente, coberta por uma camada de óxidos/hidróxidos hidrofílicos cuja área de superfície coberta depende do grau de oxidação do mineral (Fairthorne, Fornasiero e Ralston, 1997). Neste estudo usando copolímeros para

separar pirita de esfalerita é esperado que a interação do polímero através de pontes de hidrogênio seja mais forte com pirita do que com a esfalerita por conta da maior reatividade da pirita. Além disso, é conhecida a interação química dos grupos carboxílicos com íons de ferro ou cálcio ou dos grupos tiouréia com íons de cobre. (Boulton *et al.*, 2001).

3.6.2. Mecanismos dos depressores

Os reagentes usados como depressores na flotação são importantes dado que eles interagem com o mineral, ou minerais de interesse por conta de algum dos seguintes efeitos no processo (Dianzuo e Somasundaran, 2006a).

(a) Controle do pH e Eh da polpa de flotação: Sendo que ele determina a hidratação, oxidação - redução e estrutura da dupla camada elétrica, interagindo nas propriedades hidrofílicas dos minerais com os coletores e outros reagentes. Também controla o estado de oxidação das espécies em solução e interação com polímeros.

b) Regulação das espécies iônicas na polpa: O comportamento dos minerais à flotação é modificado através de ativação, depressão ou precipitação das espécies iônicas dissolvidas como Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+}

c) Hidrofilização das superfícies minerais pela adsorção de depressores inorgânicos como sulfetos de sódio, ácidos hidroxilados e tio glicóis, polímeros depressores também podem ser usados na depressão de minerais por conta de cadeias poliméricas longas que mascaram os coletores adsorvidos.

d) Dessorção do coletor da superfície mineral ou coadsorção, a adsorção competitiva de íons de carga semelhante. É dado quando dois reagentes produzem efeitos diferentes quando aplicados juntos em relação à aplicação individual de cada um deles.

Os mecanismos de interação dos grupos minerofílicos dos depressores nos minerais são apresentados e resumidos nas seguintes categorias, porém vários dos mecanismos podem acontecer com um reagente na superfície mineral:

- 1) Adsorção na dupla camada elétrica da superfície mineral, como no caso dos amidos catiônicos adsorvidos em hematita com cargas positivas.

- 2) Adsorção devido a pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals, no caso de depressores orgânicos carboxílicos, hidroxílicos e sulfonatos, exemplo dextrinas não modificadas em quartzo tem sido considerado como enlaces por ponte de hidrogênio.
- 3) Quimissorção e outras reações; alguns depressores orgânicos possuem grupos ativos como tióis, grupos amino e carboxílicos que podem reagir com elementos na superfície mineral, portanto tais reações químicas podem ser consideradas como mecanismos maioritários de adsorção nesses reagentes.

A adsorção de taninos como depressor da calcita foi proposta segundo os mecanismos da Figura 9, nele até quatro mecanismos são propostos na depressão da calcita: (a) Interação entre grupos $-OH$ do tanino e íons de Ca no mineral. (b) adsorção do depressor nos íons de Ca no mineral. (c) Ponte de hidrogênio. (d) Reação devido a forças eletrostáticas. (Dianzuo e Somasundaran, 2006b)

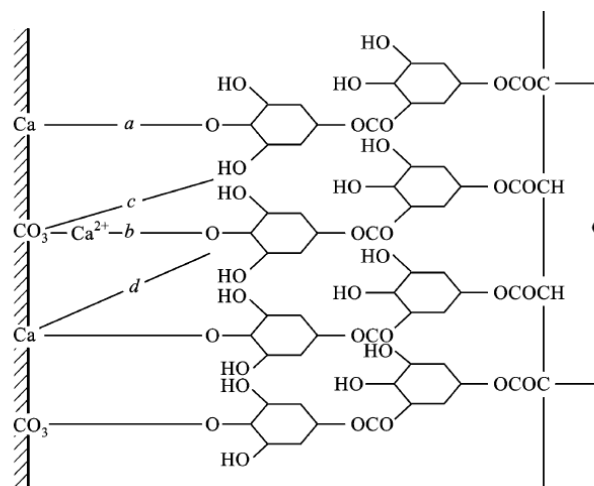


Figura 9. Adsorção de tanino como depressor de calcita. Adaptado de Dianzuo

3.7. Separação por flotação de molibdenita, calcopirita

A flotação eletroquímica tem sido usada para avaliar a separação de calcosita e molibdenita usando voltametria de varredura cíclica para regular o potencial. Neste estudo conseguiu-se a flotação de molibdenita em presença de calcosita e também ao contrário (flotação de calcosita em presença de molibdenita) dependendo do potencial externo aplicado. Nela, em potenciais acima de 0,3V pode-se obter recuperações em torno de 63% de calcosita e 20% de

molibdenita no flutuado, com velocidades de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Já em potenciais de $-1,2\text{V}$, recuperações de 62% de molibdenita e 14% de calcocita foram obtidas, no flutuado, em presença de ditiofosfato de potássio $2 \times 10^{-3}\text{M}$ e pH 9,3. Foi encontrado também que a molibdenita é um mineral nobre em relação aos outros minerais dada sua baixa atividade apresentada na oxidação eletroquímica do coletor (Chander e Fuerstenau, 1983).

Lignosulfonatos (ligninas modificadas) têm sido avaliados na separação por micro flotação de calcopirita no flutuado e molibdenita no afundado em tubo de Hallimond. Os resultados com lignosulfonatos D-648, D-748 e D-619 apresentam recuperações em torno de 80% para a calcopirita e recuperações abaixo de 40% para a molibdenita. Dos depressores usados, as melhores separações são obtidas com aqueles ligosulfonatos livres de cálcio mais foi utilizado óxido de cálcio como modificador de pH, sendo que o cálcio tem propriedades depressoras na molibdenita. Sugestões para usar os lignosulfonatos para flotar seletivamente calcopirita na ausência de cálcio e deprimir molibdenita tem sido feitas no estudo, porém os testes de flotação têm sido realizados individualmente para os dois sulfetos e em valores de pH diferentes os resultados mostraram uma possível faixa de separação (Ansari e Pawlik, 2007a; b).

Estudos usando tratamento por plasma de oxigênio em 10W de potencia a uma frequência de 13,56MHz em minerais tanto em pó quanto em superfícies maiores têm sido realizados para avaliar a mudança no comportamento à flotação em amostras de calcopirita e molibdenita seguidos de testes de flotação em tubo de Hallimond. Os resultados mostraram uma oxidação maior na superfície da calcopirita do que na molibdenita refletido nas recuperações, em torno de 63% para a molibdenita e 22% para a calcopirita, em um sistema misto após tratamento com plasma por 1min seguido de lavagem e adição do coletor querosene em emulsão. O tratamento com plasma mostrou mesmo que as duas superfícies apresentarem ângulos de contato similares antes do tratamento, (molibdenita 90 graus e calcopirita 79 graus) quase 12 graus de diferença, quando tratadas as superfícies apresentam 28 graus e 26 graus respectivamente, após zero minutos de lavado das superfícies. Logo de 30 min de lavado a molibdenita voltou para 84 graus e a calcopirita para 48 graus o que mostra uma maior reatividade da calcopirita com relação à molibdenita após tratamento por plasma. (Hirajima *et*

al., 2014) Esta reatividade maior foi encontrada também por Chander na flotação eletroquímica por voltametria cíclica (Chander e Fuerstenau, 1983)

Estudos avaliando a flotabilidade têm apresentado efeitos depressores dos íons cálcio na recuperação da molibdenita. Estes íons diminuem os valores de potencial zeta, altamente negativos da molibdenita, conforme é elevada a concentração de íons cálcio na solução. Baixas recuperações como efeito do aumento da concentração de cálcio na flotação, além de um efeito crescente na depressão dos sulfetos de molibdênio no incremento do tempo de acondicionamento foram observados devido à adsorção de íons cálcio em função do tempo pela molibdenita. (Raghavan e Hsu, 1984)

Interações de íons cálcio na presença de sílica foram avaliadas para explicar o arraste de finos por heterocoagulação, eles podem ser responsáveis pelas baixas recuperações de molibdenita na flotação, por causa da diminuição do potencial zeta dos dois minerais na presença de íons cálcio a valores onde a energia de repulsão da dupla camada elétrica é menor do que a energia de Van Der Waals e não existe uma varrera de energia neta que impeça a heterocoagulação das partículas da sílica sob as de molibdenita, portanto baixos teores de molibdênio nos concentrados foram obtidos (Chander e Fuerstenau, 1972; Raghavan e Hsu, 1984).

Operações industriais de beneficiamento bulk Cu/Mo, nas usinas de El Teniente mostram baixas recuperações de molibdenita na presença de íons de cálcio e pH elevados, mas favoráveis para a recuperação de calcopirita e depressão de pirita. Altos valores de potencial zeta (-45mV) são obtidos a valores de pH acima de 8, nessas condições, recuperações de 30% são atingidas, mas quando o pH é reduzido para valores de 3,5-4 os potenciais ficam menos negativos, em torno de (-30mV) as recuperações podem melhorar para 80%. Outro aspecto relacionado à flotação bulk, é a maior recuperação de Cu e Mo obtidos em potenciais redox oxidantes moderados, isto é em torno 150 mV, Potenciais acima de este valor diminuem a recuperação tanto de Cu quanto de Mo. (Beas-Bustos e Crozier, 1992)

O uso de Sulfeto de Sódio na flotação molibdênio tem sido avaliado como depressor de ganga e modificador de pH na presença de Na_2SiO_3 . Os resultados mostram recuperações superiores de Mo desde que óxido de cálcio seja trocado por Na_2S , dosagem de até 6kg/t produzem recuperações máximas de 88%, já

acima de esse valor as recuperações diminuem para 77%, mas os teores dos concentrados aumentam de 11% para 14%. Os potenciais redox atingidos em torno de $-148 \text{ mV}_{(\text{EPH})}$ no pH 11,2 mostram as condições redutoras de operação do processo (Yin *et al.*, 2010).

Encontrou-se que os efeitos da morfologia das partículas de molibdenita, as relações cara/borda na flotabilidade natural da molibdenita e as interações da molibdenita com partículas de ganga foram as principais responsáveis pela baixa recuperação na flotação. Estas variáveis foram estudadas em diferentes tamanhos de partículas (Chander e Fuerstenau, 1972). Outro estudo similar mostrou que se apresenta adsorção física de lamas na molibdenita quando a fonte do minério for jazidas tipo skarn² e houver calcários na matriz. Melhores recuperações são obtidas em baixas concentrações de sólidos (~27%). Encontrou-se também que a molibdenita é mais sensível à flotação do que minerais de cobre, íons que são depositados nas faces da molibdenita na presença de Ca, Mg, Fe, K. (Zanin *et al.*, 2009).

3.8. Ângulo de contato

Thomas Young propôs tratar o ângulo de contato de um líquido como o resultado do equilíbrio mecânico de uma gota de líquido sob uma superfície plana e sólida, baixo a ação de três tensões superficiais; γ_{LV} na interfase líquido-vapor, γ_{SL} na interface sólido-líquido e γ_{sv} na interfase sólido-vapor consequentemente:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (13)$$

A introdução do trabalho reversível definido como a mudança de energia livre envolvida na separação de um sólido de um líquido de uma coluna retangular de um centímetro de borda resulta na equação de Young-Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (14)$$

Desta forma quando o líquido se espalha livremente sob o sólido, ele é molhado completamente e o ângulo é 0° e o $W_{SL} = 2\gamma_{LV}$, mas quando não é espalhado o ângulo será maior 0° e o trabalho W_{SL} deveser menor para ângulos de contato maiores de zero (Zisman, 1964).

² Skarn; rochas portadoras de cálcio, rochas de silicatos cálcicos formados entre intrusões de magma granítico e rochas sedimentares de carbonato.

Segundo Zanin, a molibdenita apresenta ângulo de contato nas bordas em torno de 40°, mas ele diminui para 20° no pH 11 na presença de íons de Ca^{2+} e é muito diferente ao das faces que permanecem acima de 90° independente do pH, em presença de Ca^{2+} (Zanin *et al.*, 2009).

Medidas de ângulo de contato na molibdenita feitas por vários pesquisadores mostraram diferenças nos valores obtidos, no caso de superfícies obtidas por clivagem apresentaram-se ângulos de contato superiores a 80°, mas em superfícies polidas os ângulos diminuem para 70° (Castro e Laskowski, 2015). Já Tabares encontrou ângulos de contato da ordem dos 60° em faces de molibdenita (Figura 10) e superfícies hidrofílicas sem ângulo de contato ou zero nas bordas na ausência de reagentes (Tabares *et al.*, 2006).

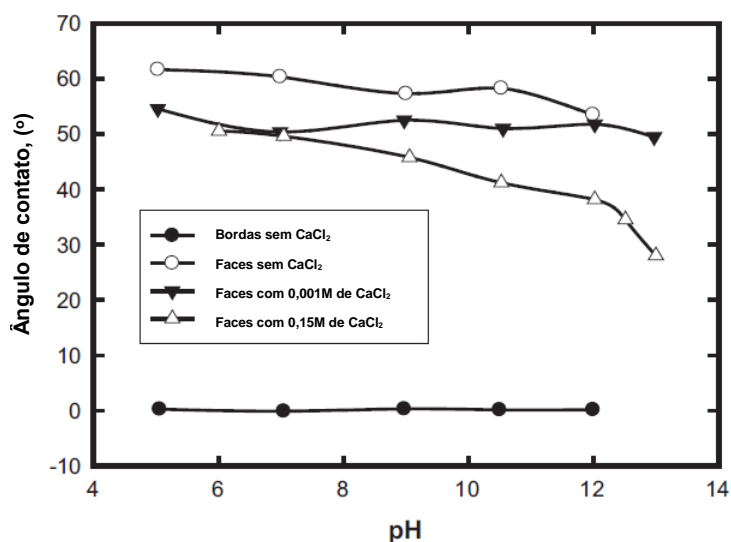


Figura 10. Efeito do pH no ângulo de contato em faces e bordas em MoS_2
Adaptado de (Castro e Laskowski, 2015; Tabares *et al.*, 2006)

3.9. Ácido pseudo glicol tiouréia (PGA)

Nos anos 1914 O produto da reação do ácido cloro acético e a tiouréia foi chamada de ácido formamidina-tiol-acético, quando a solução era aquecida, o produto obtido era uma iso-tio-hidantoína, sendo que o primeiro é um composto linear e o segundo, um composto cíclico (Figura 11a, 11b), só produzido quando a solução é aquecida acima de 70°C (Desai; et al, 2010; Rây; Fernandes, 1914)

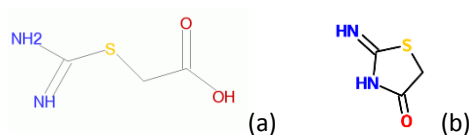


Figura 11. Estrutura dos compostos (a) ácido formamidina-tiol-acético (b) iso-tiohidantoína adaptado de (Desai; et al, 2010).

Estudos recentes tem chamado a estrutura linear do reagente de ácido (carbamimidoilsulfanil) acético ou ácido 2-[(aminoiminometil)tio]-acético (Figura 12), após análise por DRX e cálculo químico quântico das estruturas tautômicas nele, a baixa solubilidade na obtenção por alquilação da tiouréia é avaliada na presença de acetona ou água produzida pela hidrólise do subprodutos (Fundamenskii *et al.*, 2013).

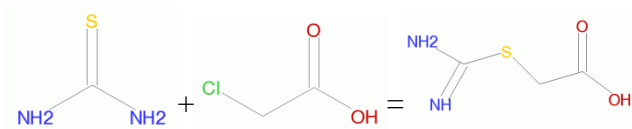


Figura 12. Reação da tiouréia e ácido cloro acético

O reagente foi preparado por condensação do ácido cloro acético e tiouréia em relações molares de 1:1, em solução acuosa. Foi nomeado originalmente de ácido pseudo glicol tiourea (PGA) por conta da presença do grupo glicol proveniente do ácido cloro acético e a tiocarbamida; tiouréia. É devido a que a reação destes dois reagentes que poderia se-produzir ácido pseudo isotiohidantoico se for secado o produto acima de 70°C. É assim que foi nomeado de pseudo glicol tiouréia por conta do produto diferente obtido originalmente por Rây e Fernades que é preparado por condensação das duas soluções a temperatura ambiente quando o produto era seco a 70°C e um precipitado branco insolúvel em solventes polares for obtido (Rây e Fernandes, 1914).

As propriedades depressoras da tiourea foram inicialmente descritas por Taggart em um estudo de adsorção de tiocarbamilida que apresentou até 90% de adsorção em sulfetos e as medidas de ângulo de contato mostraram hidrofobicidade nos sulfetos tratados com o reagente. Experimentos feitos com tiouréia que tem a mesma fórmula, exceto sem os grupos fenilo ligados ao nitrogênio mostraram adsorção em sulfetos, mas sem propriedades

hidrofobizantes. Estes experimentos deram o conceito de coletor com uma parcela polar para se adsorver no mineral junto a um grupo apolar hidrofóbico afim com o ar. (Taggart, 1928) Este estudo também mostra a adsorção da tiourea, mas aportando propriedades hidrofílicas inerentes aos depressores. As tiocarbamidas ou tiouréias reagem com íons de Cu^{2+} reduzindo-os preferentemente para Cu^+ (Mironov e Tsveldub, 1996). A tiouréia em soluções apresenta dois tautômeros: tiouréia e isso tiouréia, propriedade pela qual um dos hidrogênios muda do grupo -NH_2 para formar SH com o enxofre mudando este ultimo de uma ligação dupla para uma simples, característica presente em soluções aquosas, provavelmente responsável pela dessorção do coletor xantato.

3.10. Ácido tio glicólico

Um outro reagente avaliado nesta pesquisa na flotação diferencial da molibdenita tem sido o ácido tio glicólico (TGA). O reagente apresenta uma forte propriedade depressora em sulfetos de cobre com forte efeito no potencial redox nas soluções nas quais for empregado, estas propriedades redutoras são favoráveis e similares ao NaSH . O TGA pode ser usado em valores amplos do pH sendo que quando usado em pH alcalino sua reação com uma base produz tioglicolatos com propriedades igualmente depressoras de sulfetos.

O ácido tio glicólico (TGA) é um reagente orgânico composto de um grupo carboxílico e um grupo tiol ou mercaptano (Figura 13), também é conhecido como ácido mercapto acético, apresenta um cheiro desagradável, e é solúvel em solventes polares. Sua estrutura é mostrada na Figura 13.

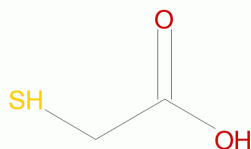
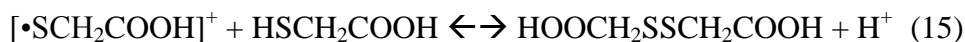


Figura 13. Estrutura do ácido tioglicólico.

O ácido tioglicólico é um ácido carboxílico contendo um grupo sulfidrílico (-SH) estável em concentrações menores de 70% massa-volume, em concentrações maiores reações de esterificação acontecem. Em presença de altas

concentrações de oxigênio é facilmente oxidado para ácido ditioglicólico segundo as reações 14 e 15.



O ácido tioglicólico tem sido avaliado na remoção de carbonatos em presença de sulfetos de cobre e ferro mediante o uso da flotação reversa. Calcita e dolomita foram flotados enquanto pirita e calcopirita foram deprimidos em presença de oleato de sódio (Ol) como coletor e ácido tioglicólico junto com ácido cítrico. A calcita tem sido separada dos dois sulfetos seletivamente em valores de pH de 9 até 11, já no caso da dolomita ela consegue ser separada da pirita, mas na separação da dolomita em presença de calcopirita não foi separada favoravelmente nas condições avaliadas. (Figura 14) A resposta à flotação individual dos minerais pode ser observada a concentrações variáveis em presença de ácido tioglicólico e ácido cítrico 1:1 molar (Liu e Liu, 2004a)

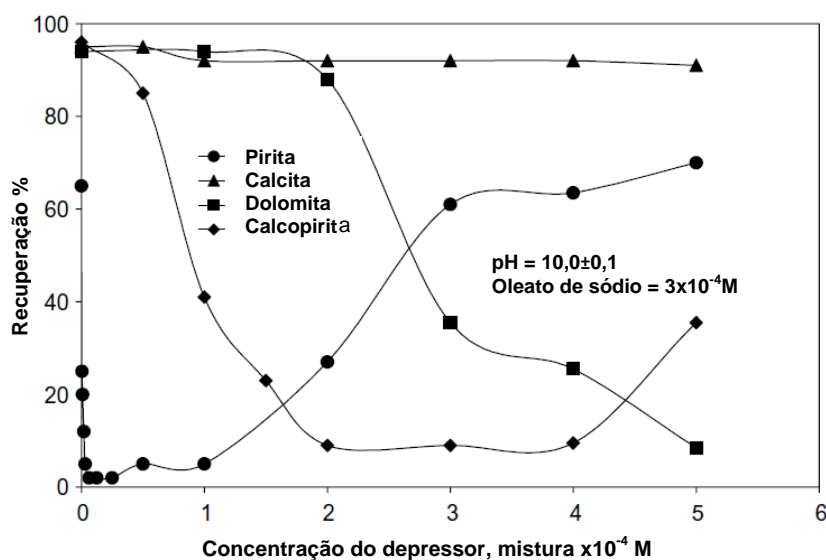
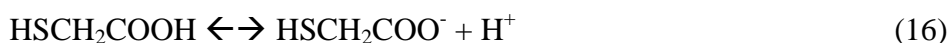


Figura 14. Flotação individual com depressor 1:1M Adaptado de (Liu e Liu, 2004a)

O ácido tioglicólico passa por duas reações ácidas de dissociação reversíveis em meio aquoso estas reações (16) e (17) (Sun e Stanbury, 2002)





Uma reação de tautomerização³ é provável de acontecer (18) segundo a equação: Esta reação é observada também em solução com a tiouréia.



No caso da calcopirita, a adsorção é química com íons de Cu^{2+} , as possíveis reações são (19) e (20):



A adsorção de ácido tioglicólico poderia ter conformações como ácido tioglicólico ou como seu produto de oxidação o ácido ditioglicólico. Dos estudos das reações com a calcopirita deduz-se que os grupos responsáveis pela adsorção do depressor nas superfícies seriam os grupos mercaptano (-SH) baseado nas análises pelo FTIR dado que eles têm maior afinidade pelos íons de cobre, uma vez esgotados os mercaptanos é que a reação do ácido tioglicólico é a través dos grupos carboxílicos. (Liu e Liu, 2004b)

(Luo *et al.*, 1993) Estudaram o efeito do TGA como depressor de pirita em flotação de carvão mineral, os resultados de IV-TF mostraram a formação de tioglicolato metálico na superfície da pirita, enquanto no carvão provavelmente envolve-se ligações de hidrogênio do grupo C=O do TGA ao grupo -OH da superfície do carvão. Dos resultados de IV-TF encontrou-se baixa adsorção do TGA em pH 3 nas superfícies oxidadas com enxofre na superfície, mas a adsorção foi maior em pH maior a 3. O enxofre elementar teve adsorção de TGA em pH 4,6. Não foi encontrada adsorção dos grupos -SH no IV-TF desde que a adsorção é realizada em presença de oxigênio. É provável que o TGA tenha se convertido em ácido ditioglicólico (DTGA) e não haja deixado grupos -SH livres para adsorção. (Chen, Feng e Lu, 2001) Em estudos de flotabilidade de sulfetos feitos em tubo de Hallimond para minerais puros (em sistemas de um mineral). Encontraram a viabilidade do TGA de deprimir galena e pirita com efeito forte (~90%), já na calcopirita o efeito foi menor (~75%), mas em minerais de arsenopirita e esfalerita o efeito foi mínimo (~10%). As condições foram pH 6,8 e

³Tautomerização; ocorre no produto de reações orgânicas quando reordena os átomos que formam um segundo produto quando o primeiro é instável.

concentrações de TGA de $1-8 \times 10^{-5}$ mM em tubo de Hallimond. Em misturas sintéticas de esfalerita-calcopirita, a recuperação no flutuado foi 80% de esfalerita e 3,8% de calcopirita. Para a mistura Arsenopirita-pirita a recuperação encontrada no flutuado foi de 84,7% de arsenopirita e 33% de pirita. O efeito poderia ser melhorado em concentrações maiores de TGA para o sistema arsenopirita-pirita desde que o efeito da concentração é mínimo para a arsenopirita e crescente para a pirita.

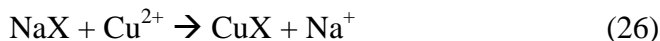
Estudos em minerais de calcopirita, esfalerita e pirita usando TGA como depressor não conseguiram resultados favoráveis na flotação em célula PS para misturas sintéticas bi componente dos minerais indicados, porém o efeito depressor do TGA foi importante nos três minerais isoladamente. Dos resultados do IV-TF foi encontrado adsorção de TGA, formação de tioglicolato de cobre e remoção parcial de xantato de cobre em pH 11,5. O efeito do TGA não foi reduzido pela presença de oxigênio, de fato a presença de oxigênio oxida o TGA para ao ácido ditioglicólico que também é adsorvido na superfície mineral melhorando a depressão. Ao invés do NaSH que na presença de oxigênio aumenta o consumo do reagente por oxidação (Lui, 1982).

3.11. Hidrosulfeto de Sódio

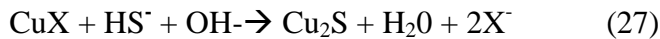
Do ponto de vista da eletroquímica da flotação, o depressor é considerado um reagente que na sua adição, a oxidação do mineral acontece em um potencial mais baixo do que a oxidação do coletor ou formação de um sal metálico do coletor que pode também ser decomposta. Nestas condições o modelo de potencial misto é dado pela oxidação do mineral e redução do oxigênio, a oxidação do tio coletor é suprimida e o mineral fica hidrofílico, então sulfetos como o NaSH, Na_2S , cianetos e agentes redutores são usados como depressores de minerais sulfetados.

Na depressão de sulfetos pelo NaSH ou Na_2S existe um pH crítico para cada concentração de íons HS^- acima do qual não é viável a flotação em presença de uma concentração constante de xantato, por causa do potencial que não permite a formação da espécie dixantógeno, responsável pela hidrofobicidade da calcopirita. Caso a entidade hidrofóbica seja o bissulfeto, o mineral será deprimido só quando as reações (21) ou (22) acontecerem antes do que a reação (23) No caso do

podem remover o coletor das superfícies dos sulfetos de cobre prevendo sua flotação, a reação de adsorção do xantato (26) pode ser estabelecida como:



Já a reação de dessorção do xantato (27) pode ser definida como:



Dado que na reação eletroquímica do xantato, a presença de oxigênio faz parte da reação, quando a concentração de oxigênio é reduzida pela presença de um gás inerte como o nitrogênio a atividade dele diminui e também o potencial químico, como consequência a adsorção de xantato é revertida.

3.12. Cinética de flotação

O concentrado obtido a partir de uma célula de flotação de bancada muda com o tempo, as mudanças no tamanho de partículas, o teor e quantidade do mineral valioso. Do mesmo modo, o concentrado a partir das últimas células em um banco contínuo é diferente daquele removido das células anteriores. As partículas do mesmo mineral flutuam em taxas diferentes, devido às diferentes características das partículas e condições nas células (Gupta e Yan, 2006).

A taxa de flotação é igual à taxa de variação da concentração do material flotante na célula, pode ser escrita como equação diferencial.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (28)$$

Nesta equação n representa a ordem da equação e k é a constante cinética de flotação

Para uma **equação de primeira ordem** a integração com $n=1$ temos:

$$C = C_0 e^{kt} \quad (29)$$

Com C_0 igual à concentração do mineral valioso a tempo igual a zero, e C igual à concentração do mineral valioso a tempo t .

O logaritmo da equação nos dá:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (30)$$

Então ao traçar $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ em função de t , a inclinação deve-nos dar o valor de k se n for 1. Sendo que uma recuperação máxima nos dará 100% e a concentração

do mineral valioso restante, após um tempo de flotação infinito é C_∞ , logo a equação pode ser expressa como:

$$\ln\left(\frac{C_0 - C_\infty}{C_0 - C_\infty}\right) = kt \quad (31)$$

Por tanto k envolve concentrações de reagente, tamanhos de partícula e tamanho de bolha, tempos de flotação e outros, e só será constante desde que todas estas condições permaneçam razoavelmente constantes. Como os testes de flotação foram feitos na célula Partridge-Smith os resultados só serão comparáveis em condições iguais às empregadas em cada serie de testes. Para qualquer condição, k é uma medida da probabilidade das partículas de serem recuperadas para o concentrado, e pode ser usada para comparar diferentes reagentes na mesma célula e condições. Cada mineral no minério tem um valor de k em um teste e a taxa deste valor é uma medida da seletividade, já a recuperação é uma função de k e o tempo de flotação.

Para uma equação de segunda ordem usando a equação:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (32)$$

Da equação de taxa de flotação para segunda ordem, $n = 2$, ao integrar para $t=0, C=C_0$ e $t=t, C=C$ temos:

$$-\int \frac{dC}{C^2} = k \int dt \quad (33)$$

$$\left[\frac{1}{C}\right]_{C_0}^C = kt \quad (34)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0} = kt \quad (35)$$

$$C_0 - C = C C_0 kt \quad (36)$$

$$C_0 = C(1 + C_0 kt) \quad (37)$$

$$C = \frac{C_0}{(1 + C_0 kt)} \quad (38)$$

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 kt \quad (39)$$

Em termos de mineral valioso considerando a C_∞ a concentração a tempo infinito, para traçar $\frac{C_0 - C_\infty}{C - C_\infty}$ em função de t , a equação pode ser expressa como:

$$\frac{C_0 - C_\infty}{C - C_\infty} = 1 + (C_0 - C_\infty)kt \quad (40)$$

3.13. Infravermelho por transformada de Fourier

O infravermelho é uma técnica que contabiliza as vibrações dos átomos da molécula quando esta absorve energia. É um método qualitativo que apresenta uma caracterização da identidade ou a estrutura da substância em um tempo razoável. O espectro obtido mostra as bandas características de grupos funcionais presentes no composto. O espectro apresenta o percentual de irradiação de IV (% T) que passa pela amostra para cada medida de onda (λ) ou no número de onda (σ) de radiação após uma varredura de todo o espectro de onda UV (Mullins *et al.*, 2007). As bandas podem ser expressas como transmitância segundo a sua intensidade (T) ou absorbância (A), na qual a transmitância é apresentada como uma relação da energia transmitida e a energia que é recebida na amostra. (Skoog *et al.*, 2006) dividem o espectro UV em três regiões:

- De 4000 – 1300 cm^{-1} é a região que mostra as informações sobre os grupos funcionais presentes (O-H, N-H, C=O), onde acontecem as absorções produto de vibrações de estiramento.
- De 1300 – 910 cm^{-1} , onde as bandas se originam de modos vibracionais interferentes. As ligações simples maioritariamente originam bandas de absorção, dado que as suas energias são próximas e apresentam interações fortes entre as energias cujo comprimento é vizinho, então dependem da estrutura da molécula como um todo.
- De 910 - 650 cm^{-1} acontecem bandas características do tipo de substituição nos anéis aromáticos. Também as bandas das ligações Carbono com halogênios, N-H das aminas e bandas devidas à insaturação.

4

Materiais e métodos

A parte experimental deste trabalho foi realizada nos laboratórios do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), nos laboratório da PUC/Rio, UFRJ e LAS no Peru. Os procedimentos experimentais envolveram a purificação de amostras de calcopirita e molibdenita para os ensaios de determinação da mobilidade eletroforética, medições de ângulo de contato e ensaios de flotabilidade em célula Partridge-Smith.

Para a caracterização das amostras de minerais purificados foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, Fluorescência de raios X, análise química por volumetria, gravimetria, absorção atômica, espectroscopia de plasma acoplado e analisador elementar LECO. Também foram utilizadas as técnicas MEV e EDX, zetâmetro, espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (IVTF) e goniômetro para avaliar a interação dos reagentes com as superfícies minerais.

4.1. Amostras de calcopirita e molibdenita

Amostras de calcopirita e molibdenita foram purificadas por catação e os teores foram analisados. A amostra de molibdenita foi obtida da Região de Campo Formoso/BA e a amostra de calcopirita foi obtida da mineradora *Tintaya*, região de Cusco, Peru. A Figura 16 apresenta imagens do procedimento experimental adotado para a coleta de alíquotas, após purificação dos minerais.

4.2. Reagentes

Água ultrapura ASTM tipo I de $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ foi usada para a preparação de soluções e reagentes. Para o reagente PGA foram usadas soluções de tiouréia $0,25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e ácido cloro acético $0,25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ácido tioglicólico 0,1M, grau PA da *Sigma Aldrich*. Foram solubilizados individualmente sob agitação magnética por 30min e após esse tempo foram misturados e diluídos em uma concentração de $0,186\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Figura 16. Imagem do procedimento experimental adotado na toma de alíquotas das amostras de calcopirita e molibdenita.

Soluções de ácido clorídrico (HCl), hidróxido de potássio (KOH) nas concentrações 10^{-1} , 5×10^{-2} , 10^{-2} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ foram preparadas para regular o pH nos testes de mobilidade eletroforética. Para manter a força iônica das suspensões foram usadas Cloreto de potássio (KCl) e Nitrato de potássio (KNO_3) $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para os testes de mobilidade eletroforética e flotação em célula *Partridge Smith*. Todos os reagentes foram de grau analítico e fornecidos pela *Vetec* e a *Sigma Aldrich*. Para os ensaios de flotação em escala de bancada foi utilizada água de torneira.

4.3. Medidas de mobilidade eletroforética

Para as medidas de mobilidade eletroforética foi empregado um zetâmetro da *Malvern Instruments*, modelo *Zetasizer Nano*. O potencial zeta foi calculado segundo a equação de *Henry* usando a aproximação de *Smoluchowski* para soluções aquosas.

As amostras de molibdenita e calcopirita foram cominuidas em grau de porcelana e peneiradas abaixo de $20\mu\text{m}$. Foram estabilizadas por 15min sob agitação lenta em suspensões de mineral de $400\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ e concentrações finais para cada caso de KCl de $2\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ para manter a força iônica constante (Fairthorne et al., 1997). O pH foi ajustado manualmente com as soluções de HCl e KOH e os potenciais medidos após obter o pH desejado com no mínimo dez replicas para cada medida.

4.4. Medidas de ângulo de contato de avanço

Para as medidas de ângulo de contato, cristais de calcopirita e molibdenita foram catados e embutidos em resina epóxi, curadas e polidas com suspensão de pó de diamante de $1\mu\text{m}$ para cada ponto de pH testado. Amostras de molibdenita foram orientadas no plano basal e outras no plano perpendicular ao plano basal e depois embutidas, curadas, lixadas e finalmente polidas. Esta orientação no plano foi visual, seguindo os planos de clivagem da amostra de molibdenita a ser embutida. A amostra de calcopirita não apresentou um plano de clivagem definido, mas apresentou propriedades isotrópicas nas medidas de ângulo de contato efetuadas em várias amostras embutidas.

Para as medições de ângulo de contato de avanço foi utilizado um goniômetro *Dataphysics OCA 15 Plus* com câmera CCD para análise de imagens, dosador automático com uma seringa de $500\mu\text{l}$ e agulha invertida de $0,26\text{mm}$ de diâmetro interno. As amostras embutidas de calcopirita e molibdenita foram submersas em uma solução ajustada a pH e concentração variável e empregadas bolhas de ar de $4\mu\text{l}$, com a técnica de bolha cativa. Após cada medida foi realizado um polimento com suspensão de pó de diamante de $1\mu\text{m}$ seguido de

lavagens sucessivas com água ultrapura. O tempo de condicionamento foi de 20min e as medidas feitas em triplicata.

4.5. Testes de flotação em célula Partridge Smith

Nos testes de flotação em célula *Partridge Smith*, amostras de calcopirita e molibdenita foram cominuidas em grau de porcelana na faixa menor a 106 μm e entre 20 e 106 μm . Foram pesadas amostras sintéticas contendo duas partes de calcopirita e uma parte de molibdenita.

Foram traçadas curvas de flotabilidade na faixa de pH mostrada em célula *Partridge Smith* de 0,240 dm^3 (Figura 17). As amostras sintéticas foram cominuidas em grau de porcelana e peneiradas na faixa menor a 106 μm e entre 20 e 106 μm . As amostras foram condicionadas por 5min com coletor isobutil xantato de sódio (SIBX), 5min com o PGA, TGA ou NaSH e finalmente 5 minutos com querosene em emulsão $1\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ como coletor da molibdenita. A polpa foi transferida à célula *Partridge* e ar foi injetado por cinco minutos a uma vazão de $0,5\text{dm}^3\text{min}^{-1}$. As massas dos produtos flutuado e afundado foram filtradas em filtro 0,45 μm , secadas e pesadas (Figura 18).



Figura 17. Célula Partridge-Smith

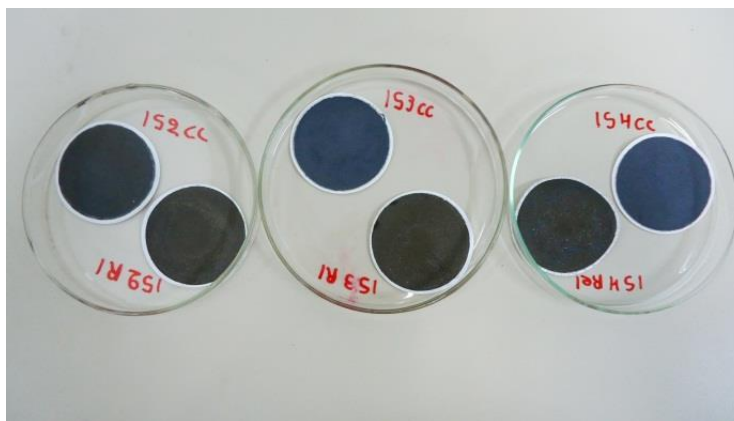


Figura 18. Amostras dos produtos flutuado e afundado.

A abertura das amostras feita para serem analisadas por espectroscopia de AA em um espectrofotômetro modelo *Varian5*. A abertura das amostras foi feita usando ácido clorídrico e ácido nítrico em chapa aquecedora a 270 °C, as soluções foram levadas a volume em balões de 500ml.

4.6. Difração de raios-X

As amostras dos minerais de calcopirita e molibdenita foram cominuidas em pulverizador *Pulverisette* orbital e bolas de quartzo como meio moedor, peneiradas abaixo de 106 μm e homogeneizadas, previamente a análise pelo DRX.

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó foram coletados em um equipamento *Bruker-D4 Endeavor*, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em *software Bruker AXS DiffracPlus*.

4.7. Microscopia eletrônica de varredura MEV

Amostras dos produtos flutuado e afundado da flotação em célula *Partridge-Smith* nas condições especificadas nas Tabelas 8 e Tabela 9 foram preparadas para análise por MEV. As amostras analisadas foram os produtos de flotação onde foi avaliado o efeito da dosagem dos reagentes PGA, TGA e NaSH. Amostras puras de calcopirita e molibdenita sem tratamento algum também foram

análises pelo MEV. Os testes de flotação foram realizados com os minerais com distribuição granulométrica entre 20-106 μm .

As amostras em pó foram coladas no porta amostras de 8 mm de diâmetro usando fita adesiva dupla-face e metalizadas com ouro para se tornarem condutoras nas condições detalhadas (Tabela 3). As imagens das amostras foram obtidas pelo MEV usando uma energia de 20 kV.

Tabela 3. Condições de metalização das amostras

Metalização	
Gás de vácuo	Argônio
Vácuo	2×10^{-1} tohr
Intensidade	30mA
Tempo	150 s
Metal depositado	Ouro

As análises foram efetuadas num microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 400, com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) *Bruker Quantax* acoplado.

4.8. Infravermelho por transformada de Fourier (IVTF)

Para as análises pelo infravermelho, amostras puras de molibdenita foram pulverizadas em grau de porcelana a fração menor que 20 μm foi lavada com água Milli-Q varias vezes e em seguida secada em estufa a 40°C. A amostra foi esfriada em dessecador sob vácuo até o momento da utilização para as medidas no infravermelho. A amostra de calcopirita foi cominuída e peneirada a úmido abaixo de 20 μm , lavada com água milli-Q, secada sob vácuo e armazenada em atmosfera de nitrogênio.

Para a preparação das amostras de mineral para análise pelo infravermelho foram pesados 500mg de amostra e condicionados no pH adequado. Foi adicionado um volume de 100ml do depressor na concentração de 250mg.dm⁻³. As amostras foram mantidas sob agitação constante por 12 horas a 250 rev.min⁻¹ e 25°C e após esta etapa as amostras foram filtradas e lavadas cinco vezes com água milli-Q e secadas sob vácuo por 24 horas para realizar. As amostras secas foram

diluídas em KBr 1:25 ou maiores, dependendo da clareza dos espectros, até conseguir espectros adequados sem ruído. As amostras foram analisadas no equipamento *FT-IR Thermo Nicolet 6700* no modo DRIFT. O espectro obtido foi comparado com a amostra sem os reagentes e analisadas as bandas que apresentaram mudanças após interação com o reagente depressor.

4.9. Testes de flotação em célula de bancada

A amostra de concentrado utilizada para os testes de flotação em bancada foi preparada a partir de um concentrado de cobre da região de *Tintaya*, Cuzco, Peru. A amostra foi peneirada abaixo de 106 μm e apresentou um teor de cobre de 34,98%. A amostra de molibdenita utilizada foi obtida da região de Campo Formoso da Bahia. A amostra foi cominuída e peneirada abaixo de 106 μm e analisou-se o teor de molibdênio de 2,97%.

As duas amostras foram misturadas mecanicamente formando um concentrado bulk sintético de Cu-Mo com teor de 3% de molibdênio. O concentrado sintético foi analisado e os teores obtidos são apresentados na (Tabela 6).

Os ensaios de flotação em célula de bancada foram realizadas em uma célula Edemet com uma célula de 1,5 dm^3 com ar forçado (Figura 19). As amostras foram condicionadas em um “primeiro condicionamento” com o coletor xantato para voltar às condições iniciais de usina onde os concentrados contém xantato residual, produto da etapa de flotação *bulk*. “Uma segunda etapa de condicionamento” a 900rpm é iniciada e o pH é regulado para 2,3 utilizando HCl 0,1M e NaOH 0,1 M. O depressor foi adicionado junto com o dispersante. Os tempos de condicionamento são apresentados na tabela 4.

A etapa de flotação foi realizada a 1100 rpm com um fluxo de ar de 1,5 $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ em uma flotação *rougher* por 3 min E os tempos de coleta foram estabelecidos em cinco raspagens a cada 10seg. Após a etapa *rougher* foi realizada uma flotação *scavenger* com tempo de flotação de 5 min (Tabela 4). O concentrado *rougher*, concentrado *scavenger* e os rejeitos foram filtrados em filtro prensa secados e homogeneizados e feita a análise química por via úmida-volumetria para o cobre, enquanto que para o molibdênio foi analisado por via úmida - ICP-OES.



Figura 19. Célula de flotação Edemet

Tabela 4. Parâmetros de operação para os ensaios de flotação em bancada realizados na célula Edemet

Condições de operação célula Edemet		
Coletor	SIBX	280 g.t ⁻¹
	Eletrólito	-----
	Tempo	5 Min
	pH	9
Depressor	Na ₂ SiO ₃	0,30 0,45 0,60 kg.t ⁻¹
	PGA	1,58 3,16 4,74 kg.t ⁻¹
	Tempo	5 Min
	pH	2,3
	P. Redox	-----
Coletor	Querosene	3,1 5,2 7,3 mg.dm ⁻³
	Tempo	5 min
Espumante	MIBC	25 mg.dm ⁻³
	tempo	1 min
Flotação	Tempo	3 – 5 min
	Fluxo de ar	1,5 l.min ⁻¹

5

Resultados e discussão

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos na parte experimental do trabalho. São apresentados os resultados das caracterizações química e física das amostras purificadas de calcopirita e molibdenita através das técnicas FRX, DRX, MEV e análise química. Também são discutidos os resultados dos ensaios de flotabilidade em célula Partridge-Smith avaliando os reagentes PGA, TGA e NaSH e os resultados de flotação em escala de bancada para o PGA. Por fim, são discutidos os resultados das medições de mobilidade eletroforética e das medidas de ângulo de contato que servem para subsidiar as conclusões estabelecidas em relação ao processo de depressão da calcopirita com o uso do reagente PGA.

5.1. Caracterização das amostras de calcopirita e molibdenita

Para avaliar a qualidade das amostras purificadas utilizadas nos testes de potencial zeta e flotação em célula Partridge foram realizadas análises por difração de raios-X nas amostras de calcopirita e molibdenita. Os espectros são apresentados nas Figura 20 e Figura 21.

A partir dos espectros pode-se observar que os minerais predominantes na amostras são molibdenita e calcopirita com traços de calcantita.

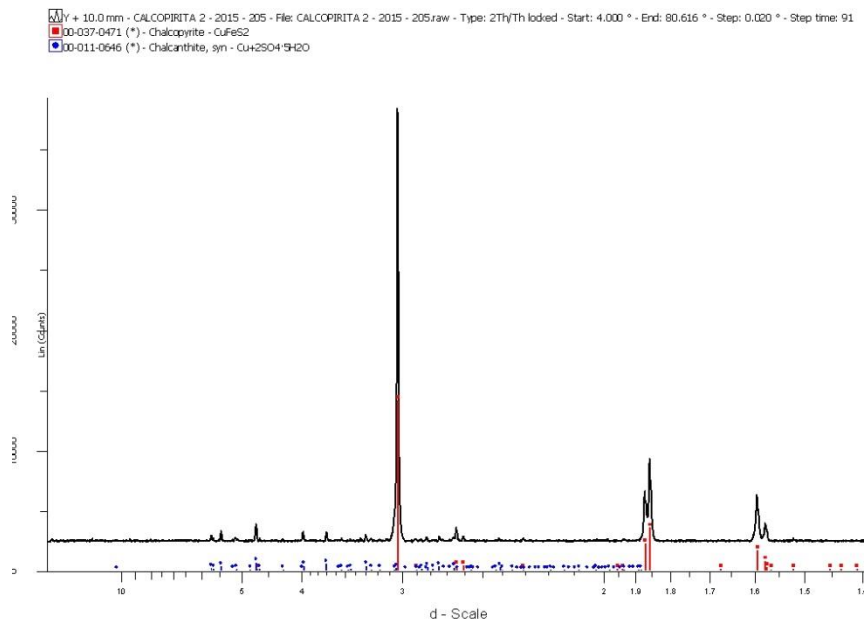


Figura 20. Espectros DRX da amostra de calcopirita purificada.

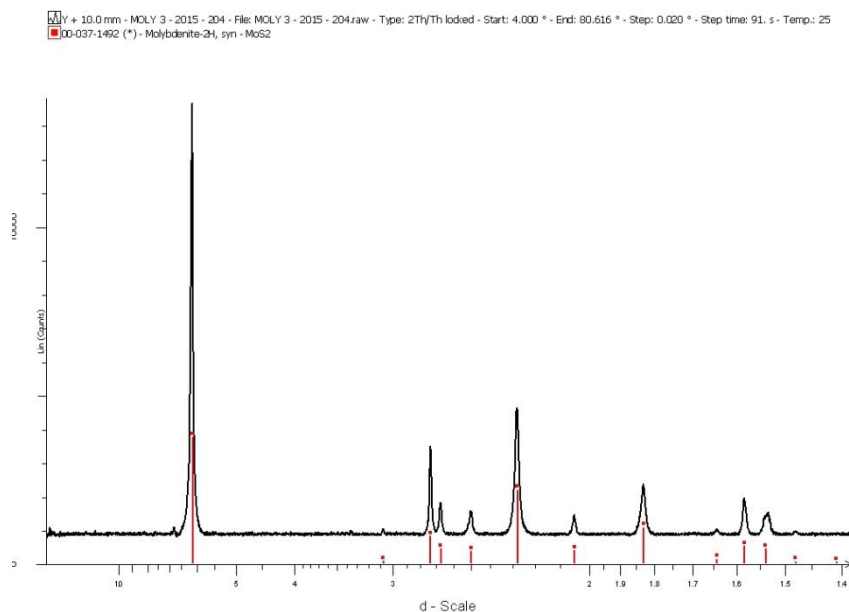


Figura 21. Espectros DRX da amostra de molibdenita purificada.

Análise semiquantitativa das amostras é apresentada na Tabela 5. Para efeitos de comparação também foram realizadas análises por fluorescência de raios X (FRX) para detectar outros elementos presentes. Para determinar os teores de Cu, Fe e Mo foi usada análise clássica por titulação volumétrica para o Cu, absorção atômica para o Fe, gravimetria para o Mo e análise de enxofre pelo analisador elementar LECO. Os teores de molibdenita e calcopirita foram calculados a partir deles.

Tabela 5. Resultados das análises químicas das amostras de molibdenita e calcopirita

Amostra	Mo %	MoS ₂ %	Fe %	Cu %	CuFeS ₂ %	S %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	CaO %
Molibdenita	48,10	80,08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Calcopirita	ND	ND	27,9	31,4	90,69	34,8	0,11	1,6	0,24

5.2. Amostras para testes de flotação em bancada

As duas amostras utilizadas de concentrado de cobre e molibdênio foram misturadas mecanicamente formando um concentrado bulk sintético de Cu-Mo. A análise química do concentrado sintético é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Análise química das amostras de concentrado de Cu e Mo utilizada nos testes de flotação em escala de bancada.

Amostra	Cu %	Mo %	Fe T %	Insolúveis %	S Total %
Concentrado de Cu	36,74	0,462	17,02	18	25,14
Concentrado de Mo	0,103	58,24	-----	-----	-----
Concentrado Bulk Cu-Mo sintético obtido	34,98	2,972	-----	-----	-----

5.3. Caracterização pelo MEV-EDX

As amostras de calcopirita também foram caracterizadas pelo MEV e EDX. As variações nos tons de cinza da imagem são representações dos números atômicos dos átomos da amostra e que são diferentes para cada elemento. A análise química por EDX das partículas predominantes são apresentados na Figura 22. Neles os elementos analisados nas partículas numeradas são indicativos do mineral encontrado. Pode-se observar que a grande maioria das partículas contém Cu (cobre), Fe (Ferro) e S (enxofre), elementos característicos da calcopirita.

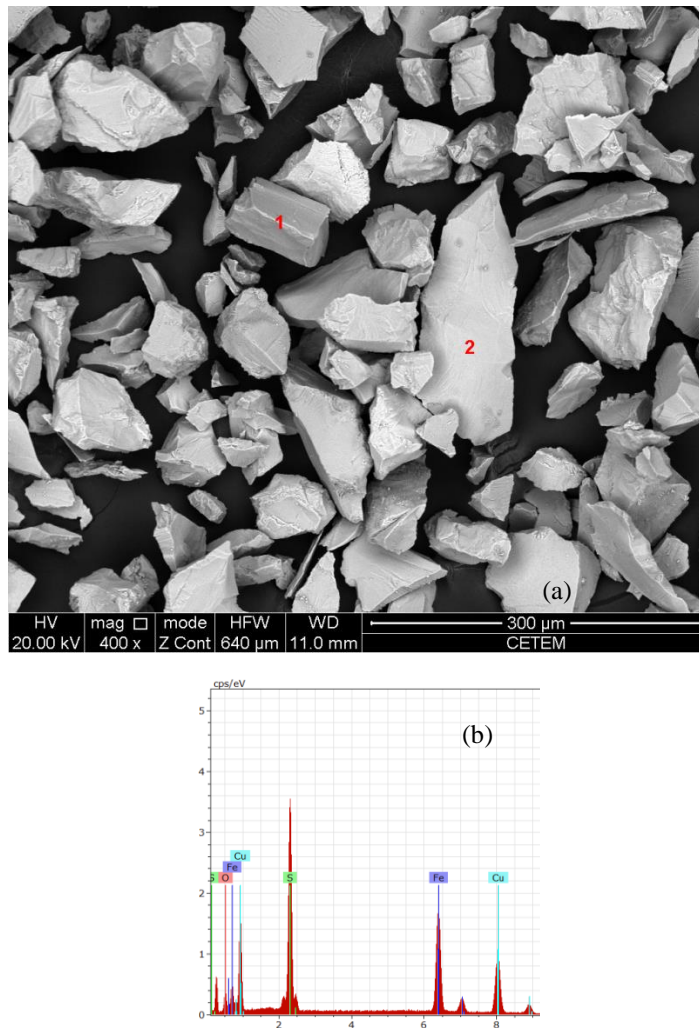


Figura 22. Imagem MEV (a) e EDX (b) da amostra da calcopirita na faixa 20-106 µm

Na caracterização por MEV-EDX da molibdenita apresentada na Figura 23 pode-se observar a predominância de partículas na forma de placas em camadas, característicos da molibdenita e os resultados de EDX pontuais confirmam a presença de Mo (molibdênio) e S (enxofre). As amostras foram peneiradas na faixa 20-106µm.

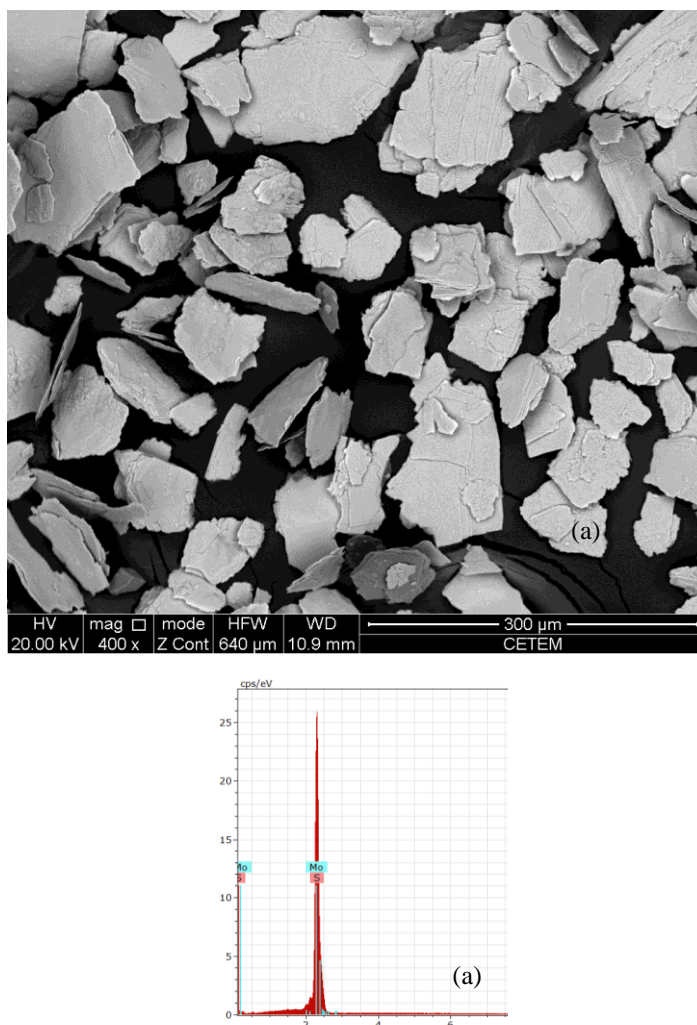


Figura 23. Imagem MEV (a) e EDX (b) da amostra da molibdenita na faixa 20-106 μm

5.4. Medidas de potencial zeta

No intuito de avaliar os efeitos ou mudanças no potencial zeta das amostras dos minerais predominantes na flotação diferencial cobre-molibdênio antes e após interação com os coletores e depressores, foram realizadas medidas de potencial zeta nos minerais de calcopirita e molibdenita purificados. As medidas de potencial em sulfetos apresentam dois extremos, minerais com altos teores de enxofre e amostras oxidadas com baixo conteúdo de sulfetos e grande quantidade de óxidos e sulfatos. Os minerais sulfetados tendem a potenciais mais negativos com ponto isoelétrico na faixa de pH de 3 a 11, enquanto que sulfetos parcialmente oxidados apresentam pontos isoelétricos acima do pH 7.

Os resultados das medidas de potencial zeta na calcopirita pura apresentam um ponto isoelétrico perto de pH 6,2 que indica entre outros o grau de oxidação da superfície das partículas. Amostras frescas livres de oxidação deste mineral apresentam pontos isoelétricos menores do que no pH 6 em atmosfera de oxigênio (Fairthorne, Fornasiero e Ralston, 1997). Na Figura 24 é observado que o efeito da adsorção do coletor SIBX (sódio isobutil xantato) torna a calcopirita completamente negativa em toda a faixa do pH avaliado, o que sugere uma adsorção química do coletor SIBX, dado que o coletor é aniônico e a mudança no potencial é significativa. No caso da curva da calcopirita + PGA tratada previamente com SIBX, observa-se uma dessorção do coletor dado que as partículas retornam a valores muito parecidos com os valores prévios à aplicação do coletor SIBX.

No caso da molibdenita pura observa-se que o potencial zeta é negativo em toda a faixa do pH avaliada (Figura 25). Os resultados concordam com outros publicados (Castro e Laskowski, 2015; Tabares *et al.*, 2006). No caso da curva da molibdenita + SIBX sendo que o coletor SIBX é aniônico e as partículas tem potencial negativo, é provado que o mecanismo de adsorção seja químico. Na curva de potencial para a molibdenita + o depressor PGA após a amostra ser tratada com o SIBX, o potencial da molibdenita torna-se menos negativo do que a molibdenita pura, o que poderia indicar uma dessorção do coletor xantato. O mecanismo da dessorção não fica muito claro, podendo ser físico ou químico ou uma mistura dos dois conforme em mecanismos de adsorção, sugerido por (Fuerstenau, 2007)

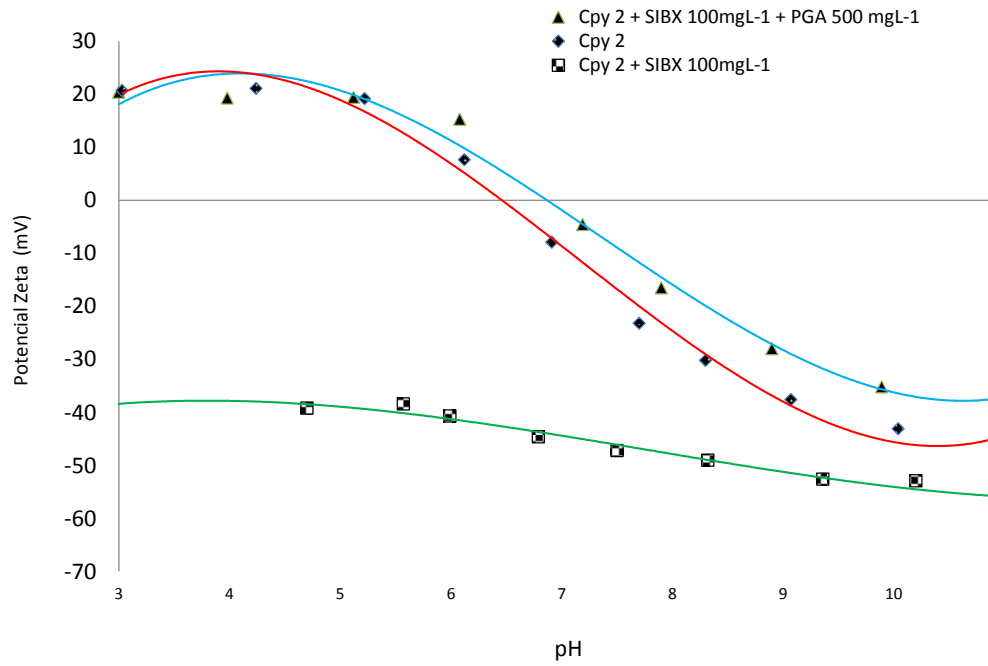


Figura 24. Potencial zeta da calcopirita pura, com coletor SIBX, e com coletor + depressor PGA. Eletrólito suporte 2mM KCl.

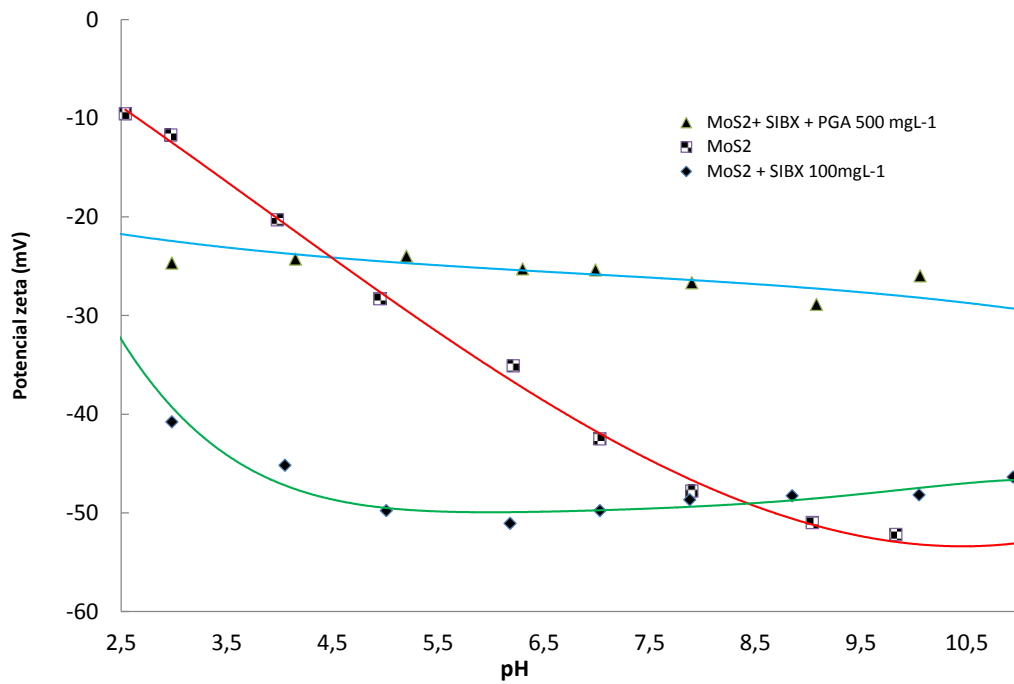


Figura 25. Potencial zeta da molibdenita pura, com coletor SIBX, e com coletor + depressor PGA, eletrólito suporte 2mM KCl.

5.5. Testes de flotação em célula Partridge-Smith

Testes de flotação em célula Partridge-Smith foram realizados para avaliar as propriedades de separação seletiva usando os depressores em diferentes condições de concentração de reagentes, depressor, coletor, espumante e pH. Após avaliação foram fixadas as condições de alguns deles e foi avaliado o efeito do PGA a diferentes valores de pH e varias concentrações. As condições empregadas para os testes são apresentadas nas condições de operação.

O efeito da concentração do espumante na flotação é reduzir a tensão superficial da solução e como consequência reduzir a coalescência entre as bolhas de ar geradas na célula de flotação. Essa diminuição na coalescência produz uma redução no tamanho médio de bolha que é característico de cada espumante (~1 Milímetros para o MIBC). A concentração a partir da qual o tamanho de bolha médio e a tensão superficial não diminuem significativamente com o aumento na concentração do espumante é chamada de concentração critica de coalescência (CCC). Para os ensaios de flotabilidade foi utilizado o Metil isobutil Carbinol (MIBC). O MIBC é um álcool com propriedades espumantes que apresenta uma CCC a partir de valores de 0,15mM (Tan *et al.*, 2013) equivalente a 15mg.dm⁻³. Foi usada uma concentração de 32mg.dm⁻³ para os testes de flotação na célula Partridge-Smith, quase duas vezes a CCC para garantir o menor tamanho médio de bolha com alguma margem, sendo que o tamanho de bolha está relacionado à recuperação.

5.5.1. Testes célula Partridge-Smith com PGA

As condições de operação para realizar os testes de micro flotação para o caso do PGA em célula Partridge-smith foram ajustadas segundo a Tabela 7. As amostras foram condicionadas previamente com coletor xantato.

Para os testes de flotação com PGA não foi observada uma mudança significativa no potencial redox. Em vários dos testes a variação produzida pelo PGA no potencial redox foi menor que 10mV em toda a faixa do pH avaliada, esses resultados sugerem pouca ou nenhuma influencia do reagente do ponto de vista do potencial eletroquímico produzido pelo reagente.

Por outro lado, das referencias bibliográficas com o reagente PGA ou mesmo com a tiouréia (TU) sugerem a formação de complexos de TU, com a

redução de Cu^{2+} para Cu^{1+} . Sendo esse ion Cu^{2+} , produto da reação do xantógeno com o enxofre do sulfeto, responsável pela reação com o SIBX (ou outro xantato) segundo as reações descritas por (Allison *et al.*, 1972). Além disso foi encontrado por (Taggart, 1928) a adsorção de tiocarbamidas aos sulfetos, mas sem proporcionar propriedades hidrofobizantes, alias são essas carbamidas presentes no PGA, as responsáveis de reverter o efeito dos xantatos e é o objetivo principal do trabalho.

Tabela 7. Condições de operação na célula Partridge-Smith para o reagente PGA

Condições de operação célula Partridge-Smith		
Coletor	SIBX	2 mg.dm^{-3}
	Eletrólito	2,00E-03 M KNO_3
	Tempo	5 min
Depressor	Na_2SiO_3	20 mg.dm^{-3}
	PGA	50, 75, 100, 200 mg.dm^{-3}
	Tempo	5 min
	pH	Variável
Coletor	Querosene	120 mg.dm^{-3}
	Tempo	5 min
Espumante	MIBC	16 mg.dm^{-3}
	Tempo	1 min
Flotação	Tempo	5 min
	Fluxo ar	0,5 l.min^{-1}

5.5.1.1. Efeito do pH na recuperação usando PGA

Testes de flotação avaliando a recuperação tanto da calcopirita quanto da molibdenita foram efetuados na faixa de pH de 2 até 10,5. Amostras sintéticas simulando um concentrado de cobre *bulk* foram preparadas com teores de 66,67% de calcopirita e 33,33% de molibdenita e testadas para avaliar a seletividade. As amostras foram condicionadas com o coletor SIBX por 5min e em seguida condicionadas com o PGA em uma concentração de 50 mg.dm^{-3} e por mais 5min condicionadas com o coletor querosene.

Dos resultados da Figura 26 pode-se observar boa seletividade no pH de 2,3 no qual o produto flutuado chega a uma recuperação em massa de 67% do total da molibdenita e apenas 9,7% da calcopirita . Os resultados mostram também uma

maior seletividade em valores de pH menores que 4 e nenhuma seletividade nos valores acima de 7,5.

Já no afundado a recuperação de calcopirita chega a 90% em pH 2,3 com conteúdo de molibdenita de 32%. Não é observada boa recuperação em valores de pH acima de 4 (Figura 27).

Dos resultados obtidos pode-se deduzir que o pH é um fator importante na adsorção do reagente PGA por conta das constantes de dissociação do ácido cloro acético empregado na preparação do reagente, porém a tiourea na apresenta constante de dissociação por conta da não formação de íons OH⁻ e H⁺. No caso do ácido cloro acético foi encontrado o pKa = 2,87 (Serjeant e Dempsey, 1979). Neste pH é também desorvido o coletor xantato sendo maior quanto menor o pH empregado.

Um outro efeito observado é a baixa depressão da molibdenita na faixa ácida (pH 2-4) se o efeito do PGA é considerado forte esse efeito atinge seu menor valor na faixa indicada. As recuperações da calcopirita são quase constantes na faixa do pH avaliada, então como consequência a menor depressão do PGA na molibdenita é encontrada em valores de pH ácidos. Portanto um fator limitante na desorção do coletor xantato é o pH empregado, fator que também é observado quando usado outros depressores como o sulfeto de sódio (Na₂S) ou o NaSH. (Zhu, 1981).

Uma explicação para justificar esse efeito depressor pode ser encontrada nas medidas de potencial zeta, como observado nas Figuras 24 e 25, após adsorção só do coletor xantato, o potencial zeta para os dois minerais torna-se negativo (em torno de -40 mV no pH 3), nesses valores considerados estáveis ambos os minerais estão muito dispersos e também podem ser separáveis juntos por flotação sem muita dificuldade em um concentrado bulk. Sendo que um dos efeitos do potencial zeta em presença de uma carga superficial elevada será o produto de uma reação química, também a suspensão torna-se altamente estável e não haverá heterocoagulação das partículas. Já as Figuras 24 e 25 mostram que em presença do PGA após interação com o coletor, a calcopirita apresenta um potencial zeta em torno de 20 mV enquanto que a molibdenita, um potencial zeta de -20 mV o que pode ser considerado uma adsorção química na calcopirita pela abrupta mudança no potencial e adsorção física na molibdenita por conta da mudança apenas leve do valor inicial.

Já no pH 7 a calcopirita apresenta um potencial zeta em torno de 0, enquanto que a molibdenita ainda mostra um potencial zeta de -40mV, mas a recuperação para o flutuado é mínima para a molibdenita e em torno de 1%. Esse potencial elevado por ser o limitante para a adsorção do coletor oleoso dado pelo querosene no estágio final anterior à flotação propriamente dita. Então, potenciais elevados podem limitar o contato da molibdenita com o coletor oleoso na separação da calcopirita-molibdenita.

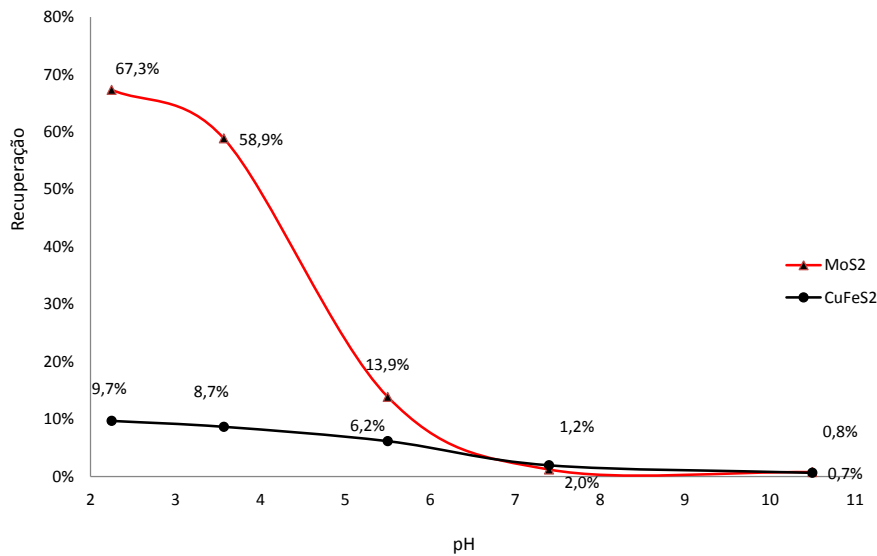


Figura 26. Recuperação no flutuado em função do pH e concentração de PGA de $50\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M KNO}_3$.

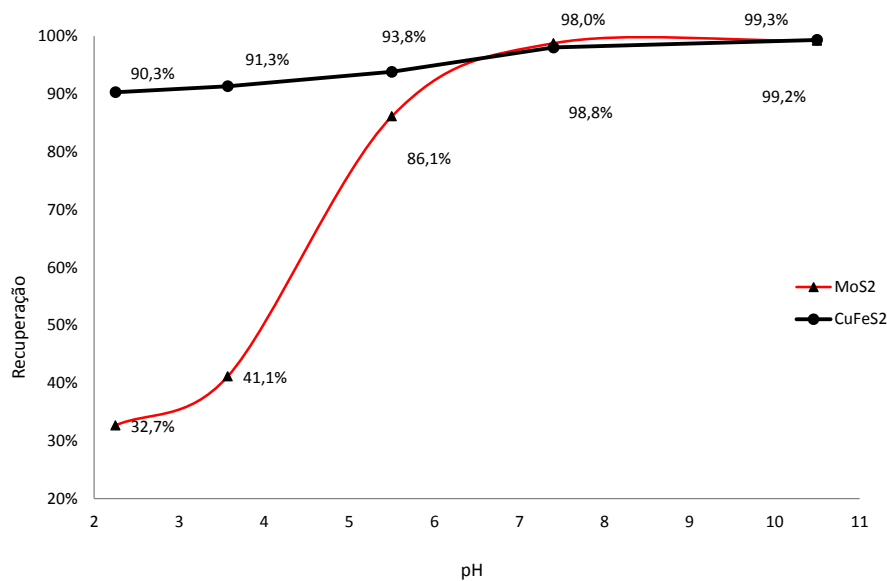


Figura 27. Recuperação no afundado em função do pH e concentração de PGA: $50\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, Eletrólito $2\times 10^{-3}\text{M KNO}_3$.

5.5.1.2. Efeito da concentração do PGA na recuperação

O efeito depressor a diferentes concentrações de PGA foi avaliado através de ensaios de flotação em célula Partridge-Smith. Os teores usados para os testes foram iguais aos anteriores (66,7% de calcopirita e 33,3% de molibdenita), e a amostra com granulometria <106 μ m. As amostras foram condicionadas sob agitação magnética com SIBX por 5 minutos, depois com o depressor PGA em concentrações crescentes, o pH foi fixado em 2,3 seguido de adição do coletor querosene sob agitação por 5 minutos e 1 minuto com espumante MIBC.

Dos resultados na Figura 28 pode-se observar boa seletividade e recuperação acima de 50% em concentrações de 50mg·dm⁻³ de PGA, até concentrações em torno de 100mg·dm⁻³ nas quais há uma recuperação de molibdenita de 65-79% com baixa recuperação de calcopirita, 24-37%. A partir desta concentração a recuperação diminui para a molibdenita assim como a seletividade, até recuperações ineficientes nas quais menos de 50% é recuperado para o flutuado.

Para a fração afundada, as recuperações de 76% de calcopirita com valores de 21% de molibdenita são obtidos em concentrações de 50mg·dm⁻³. Estes valores diminuem com concentrações de 100mg·dm⁻³ até recuperações deficientes (Figura 29).

Como visto anteriormente o reagente PGA não apresenta mudanças significativas no potencial redox por conta da reação com formação de complexos de TU com a calcopirita, portanto variações em toda a faixa do pH não apresentam mudanças significativas no potencial redox e não são abordadas como mecanismo de dessorção dos coletores do tipo xantato com o reagente PGA.

Uma vez avaliado o efeito do pH na flotação usando PGA que limita o uso do reagente na faixa ácida do pH (2-4) foi avaliado o efeito da concentração na flotação com o reagente. Foi encontrado que a adição do depressor estará limitado à adsorção posterior do coletor oleoso, sendo esta adsorção função do potencial zeta das partículas da molibdenita, principalmente na presença do PGA, aqueles valores mais negativos do que -25 mV produzem limitada adsorção do coletor oleoso e baixa recuperação da molibdenita no flutuado.

Já no caso da concentração do PGA é observado um efeito forte na depressão propriamente da molibdenita o que estabelece faixas de concentração a partir das quais a concentração do PGA como agente depressor afeta negativamente a recuperação da molibdenita.

Sendo que uma das funções do PGA é a depressão da calcopirita, e o pH responsável pela redução da dupla camada elétrica, um efeito adverso é encontrado em concentrações acima de 100 mg.L^{-1} . A partir dessa concentração foi possível observar um efeito depressor crescente também na molibdenita chegando a quase a 10% de recuperação no flutuado. Esse efeito fortemente depressor não é observado com o NaSH, pelo menos na bibliografia encontrada (Taheri *et al.*, 2014; Zhu, 1981).

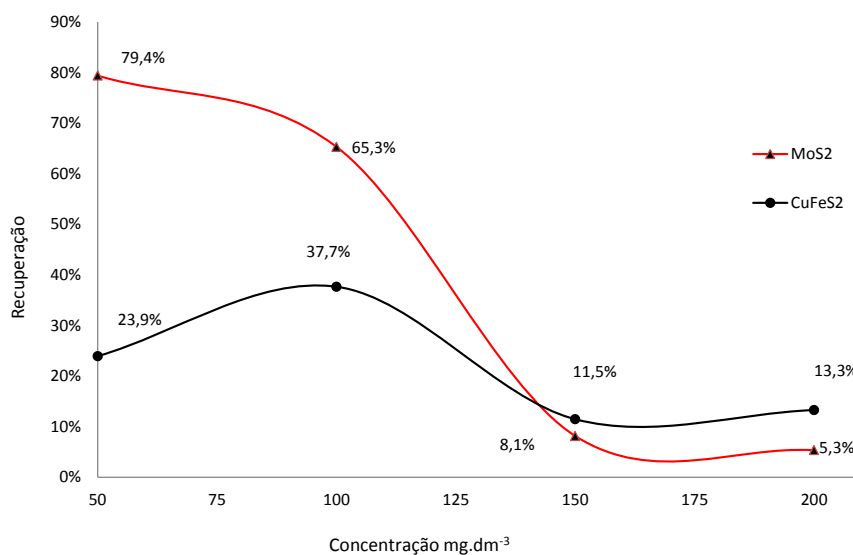


Figura 28. Recuperação no flutuado em função da concentração do PGA, pH 2,30 e Eletrólito $2 \times 10^{-3} \text{ M KNO}_3$.

Dos resultados nos testes de flotação na célula *Partridge-Smith* foi observado um forte efeito depressor em altas concentrações, ao manter os outros reagentes constantes e mudar a concentração do PGA. O depressor afeta também a flotabilidade da molibdenita ao ponto de torná-la completamente hidrofílica quando a concentração é acima de 100 mg.L^{-1} . No entanto, em concentrações adequadas, o efeito depressor é moderado.

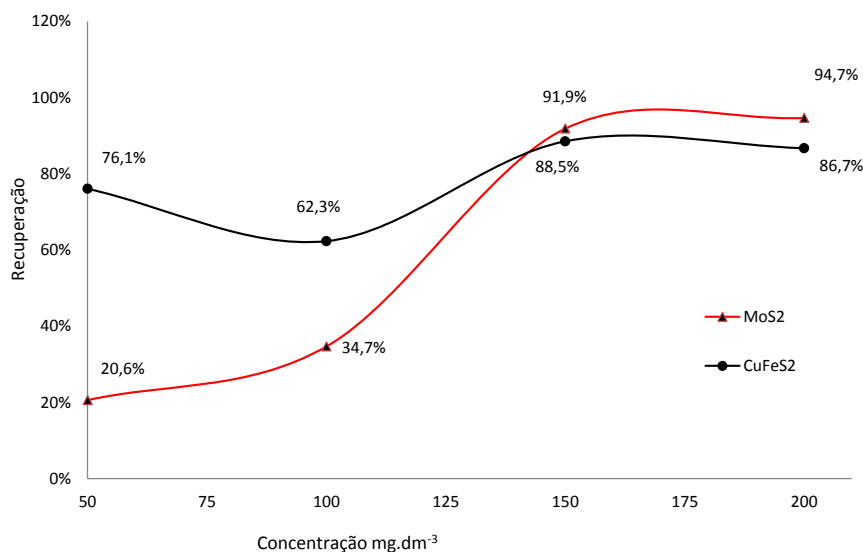


Figura 29. Recuperação no fluído em função da concentração do PGA, pH 2,30 e Eletrólito $2 \times 10^{-3} \text{M KNO}_3$.

5.5.2. Testes célula Partridge-Smith com TGA

5.5.2.1. Efeito redutor do TGA

As propriedades redutoras do TGA foram avaliadas fazendo uma curva de potencial em função do pH. Nela pode-se observar para uma concentração fixa de TGA uma mudança no potencial redox obtido, assim que o pH é variado desde valores ácidos para valores básicos. Para soluções 0,0005M no pH 2 com potencial de 126 mV houve mudança para -71 mV no pH 11 referido ao eletrodo Ag/AgCl 3,5M (Figura 30). Para o caso do incremento da concentração para 0,005M de TGA, o efeito no potencial redox torna-o mais negativo, portanto maior a propriedade redutora em concentrações maiores de TGA na solução (Figura 30). Dado que as medidas no potencial redox foram feitas com um eletrodo Ag/AgCl 3,5M, então todos os resultados estão expressados com referencia a esse eletrodo. Vários dos trabalhos envolvendo medidas de potencial redox são encontrados na literatura com esse eletrodo Ag/AgCl 3,5 M, porem para estabelecer um ponto de referencia ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) deveram se somar +205 mV às medidas neste trabalho (Sawyer *et al.*, 1995).

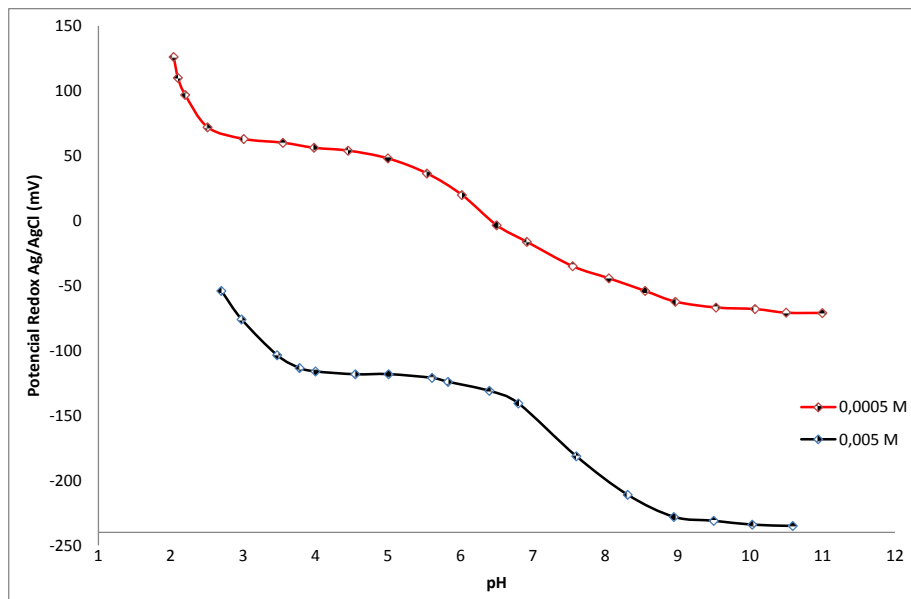


Figura 30. Efeito do pH no potencial redox em soluções de TGA.

As condições de operação para fazer os testes de micro flotação para o caso do ácido tioglicólico TGA, em célula Partridge-Smith foram ajustadas segundo a Tabela 8. As amostras foram condicionadas previamente com coletor xantato.

Tabela 8. Condições de operação na célula Partridge-Smith para o reagente TGA

Condições de operação célula Partridge-Smith		
Coletor	SIBX	2 mg.dm ⁻³
	Eletrólito	2,00E-03 M KNO ₃
	Tempo	5 min
Depressor	TGA	0,2 0,8 1,2 1,6 mM
	Tempo	5 min
	pH	Variável
	P. Redox	Variável
Coletor	Querosene	120 mg.dm ⁻³
	Tempo	5 min
Espumante	MIBC	16 mg.dm ⁻³
	tempo	1 min
Flotação	Tempo	5 min
	Fluxoar	0,5 l.min ⁻¹

5.5.2.2. Efeito do pH na recuperação usando TGA

Para avaliar o efeito depressor do TGA foram realizados testes de flotação em célula Partridge-Smith em amostras contendo 66,7% de calcopirita e 33,3% de molibdenita, as amostras foram condicionadas sob agitação magnética com o

coletor Isobutil xantato de sódio por 5 minutos, depois condicionada com o depressor TGA na concentração e pH indicados, seguido da adição do coletor querosene sob agitação por mais 5 minutos e 1 minuto com espumante MIBC. Dos resultados pode-se observar boa seletividade (baixa recuperação de calcopirita) no pH 4,5 e no pH 8,5 com baixos conteúdos de calcopirita, menores de 4% de recuperação no flutuado (Figura 31). Já no afundado (Figura 32) o efeito observado é uma recuperação em torno de 97% de calcopirita no pH 8,5, porém o conteúdo de molibdenita de 45% mostra baixa recuperação no flutuado, mas esta perda poderia ser diminuída em um segundo estágio de flotação.

Da informação bibliográfica pode-se observar duas constantes de dissociação que podem explicar os resultados obtidos na Figura 31, foi encontrado o primeiro pKa em 3,83 na literatura. Da curva da recuperação em função do pH, segundo os resultados experimentais foi obtida uma boa recuperação da molibdenita no flutuado em pH em torno de 4, este resultado corrobora uma influencia da dissociação do ácido TGA na solução. Já para o outro valor do pKa encontrado em 9,3 foi encontrado segundo os resultados experimentais mostrados na Figura 31, uma recuperação importante no pH em torno de 9. Este valor bate bem com o pKa encontrado (Harris, 2007).



Por outro lado dos resultados do eH em função do pH na Figura 30 observa-se forte influência redutora do TGA. Na flotação da molibdenita para uma concentração fixa de depressor TGA apresenta-se uma mudança no potencial redox como observado na Figura 31 na que são obtidos os melhores resultados em pH 8,5- 9, com potenciais redox em torno de 50 mV, ainda em potenciais até 160 mV foi possível obter resultados menos favoráveis, mas não menos importantes.

Embora seja possível obter resultados com baixas recuperações de calcopirita, também foi observada depressão de molibdenita que aparece sensível às concentrações mais elevadas de TGA.

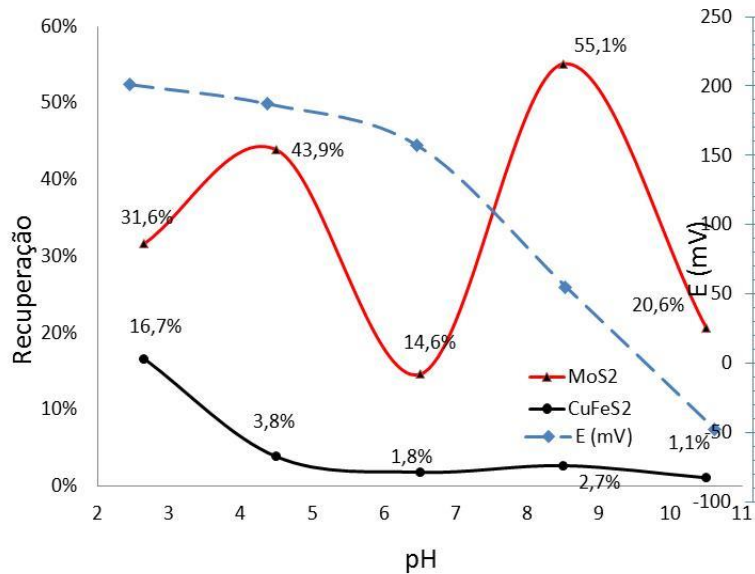


Figura 31. Efeito do pH sobre a flotação de calcopirita e molibdenita. . TGA 0,0008M <106 μm e Eletrólito $2 \times 10^{-3}\text{M}$ KNO₃.

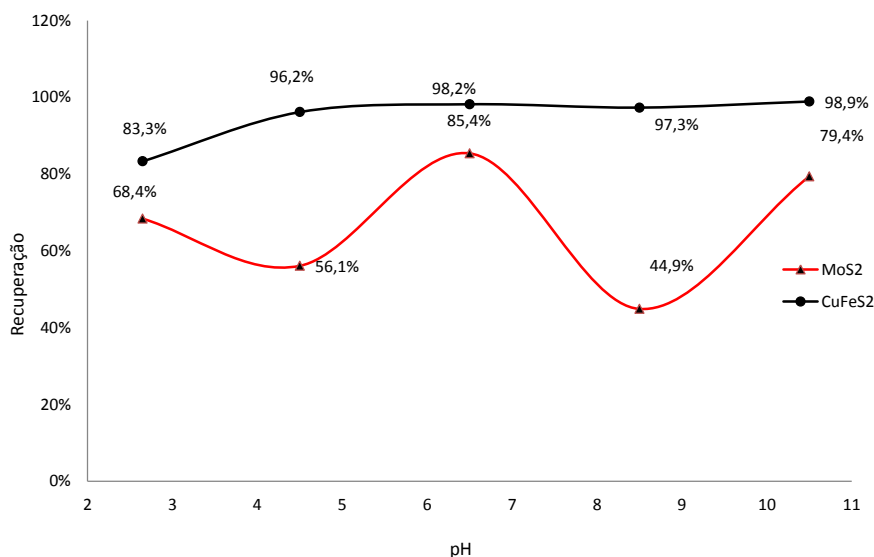


Figura 32. Efeito da variação do pH sobre a flotação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada. TGA 0,0008M, <106 μm e Eletrólito $2 \times 10^{-3}\text{M}$ KNO₃.

5.5.2.3. Efeito da concentração do TGA

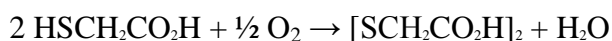
O efeito da variação da concentração do TGA foi avaliado usando flotação em célula Partridge-Smith.

Pode-se observar um efeito depressor a partir de 0,4mM de concentração do TGA, até concentrações em torno de 0,8 mM nas quais há uma boa recuperação de molibdenita, em torno de 71% e baixa recuperação de calcopirita, 21%. A

partir desta concentração a recuperação diminui para a molibdenita e a seletividade diminui até tornar o processo desfavorável (Figura 33) No caso do afundado, recuperações de 79% de calcopirita foram obtidas com valores de 29% de molibdenita, em concentrações de 0,8mM de TGA (Figura 34).

Foi avaliado o efeito da concentração do TGA na flotação na célula PS. Dos resultados observa-se o efeito do depressor ainda em baixas concentrações do TGA, quando o efeito é de ativador ao invés de depressor de calcopirita por conta da baixa recuperação de molibdenita e alta recuperação de calcopirita em concentrações de 0,1 mM de TGA. Mas quando a concentração chega em torno de 0,4 a recuperação para a molibdenita alcança em torno de 50%, isso por causa da concentração de TGA a partir da qual o ion $-SH$ passa de ativador para depressor de calcopirita. Esse efeito também foi encontrado por pesquisadores no caso do sulfeto de sódio (Castro *et al.*, 1974).

Outra consideração é a formação de ácido ditioglicólico (DTGA) na flotação em presença de ar, o TGA pode se converter produzindo um efeito acrescentado na depressão de calcopirita, foi também encontrado que os grupos de $-SH$ e $-COOH$ são formadores de ligações na superfície mineral, mas só o grupo $-SH$ seria capaz de remover o xantato ligado na etapa bulk pela formação de uma ligação mais forte com a superfície da calcopirita (Luo *et al.*, 1993)



Dos resultados das medidas de potencial redox observa-se que potenciais em torno de 80mV já resultam em recuperações razoáveis de molibdenita superiores a 50%, mas o efeito na recuperação não apresenta uma melhora quando ele diminui abaixo de 20mV, ao contrario, o valor para a recuperação no flutuado decresce quando o potencial redox fixa-se abaixo de 20mV como pode ser observado na Figura 33.

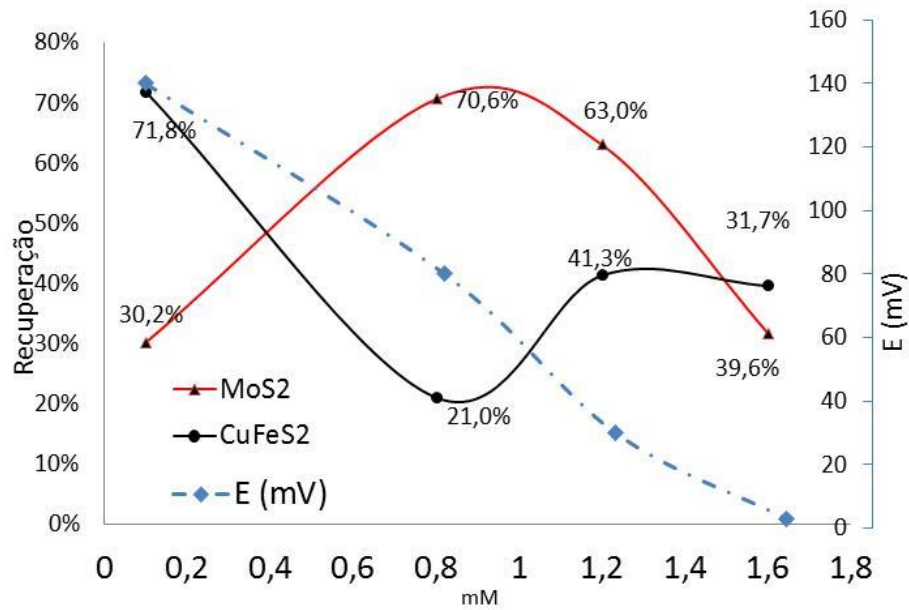


Figura 33. Efeito da concentração de TGA sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada. Amostra <math><106\ \mu\text{m}</math>, pH 2,6 e Eletrólito $2 \times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .

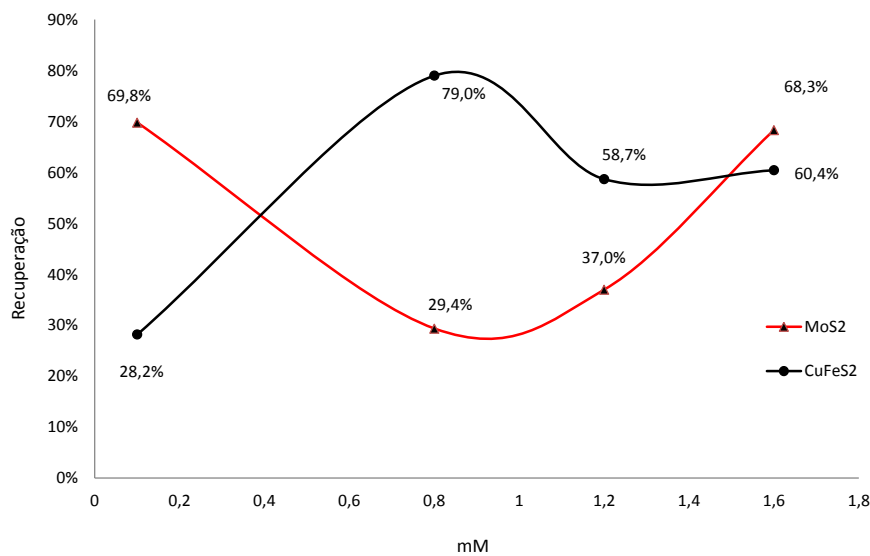


Figura 34. Efeito da concentração de TGA sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada. Amostra <math><106\ \mu\text{m}</math>, pH 2,6 e Eletrólito $2 \times 10^{-3}\text{M}$ KNO_3 .

5.5.2.4. Efeito dos finos na recuperação usando TGA

Para avaliar o efeito dos finos, amostras na faixa >20 e <106 μm foram preparadas para os testes de flotação em célula Partridge-Smith com amostras sintéticas contendo 66,7% de calcopirita e 33,3% de molibdenita. As amostras foram condicionadas sob agitação magnética com o coletor isobutil xantato de sódio por 5 minutos, depois condicionada com o depressor TGA na concentração e pH indicados, seguido de adição do coletor querosene sob agitação por mais 5 minutos e 1 minuto com espumante MIBC. O tempo de flotação foi reduzido a 2 min por causa da cinética de flotação mais rápida. Dos resultados pode-se observar uma melhor seletividade na ausência dos finos. A recuperação se apresenta de forma crescente até pH 9,5 com 87% de molibdenita e apenas 14% de calcopirita recuperada no flutuado. A partir deste pH a recuperação diminui até 48% no pH 11 (Figura 35). No afundado as recuperações de calcopirita com menores valores de molibdenita, 13,6% são obtidas no pH 9,5 (Figura 36).

Quando foram tratados esses dois minerais, calcopirita e molibdenita, na faixa granulométrica $+20 -106\mu\text{m}$, o potencial redox mostra uma melhora na recuperação em toda a faixa do pH comparado com os resultados obtidos com presença de finos, isto provavelmente por causa da baixa heterocoagulação de finos nas superfícies minerais das partículas mais grossas. Pode-se observar que o potencial redox entre -20mV e 160mV apresenta recuperações acima de 50% em toda a faixa avaliada independente do pH, isto mostra o grande efeito dos finos na heterocoagulação muito sensível ao pH, efeito que não é encontrado sem a presença dos materiais mas finos obtidos em estes testes, resultados similares são reportados por outros pesquisadores (Raghavan e Hsu, 1984). Nesse trabalho materiais finos menores a $75\mu\text{m}$ já apresentam problemas de heterocoagulação relacionados a sua ampla área superficial. Partículas menores a $75\mu\text{m}$ são sensíveis à heterocoagulação e os efeitos prolongados da moagem não afetam a estrutura dos cristais de molibdenita, mas sim é reduzida a flotação. Efeitos similares foram avaliados por outros pesquisadores do ponto de vista do potencial zeta associado aos pontos isoelétricos dissimiles dado que produzem efeitos de aglomeração ou heterocoagulação como no caso (Mitchell *et al.*, 2005).

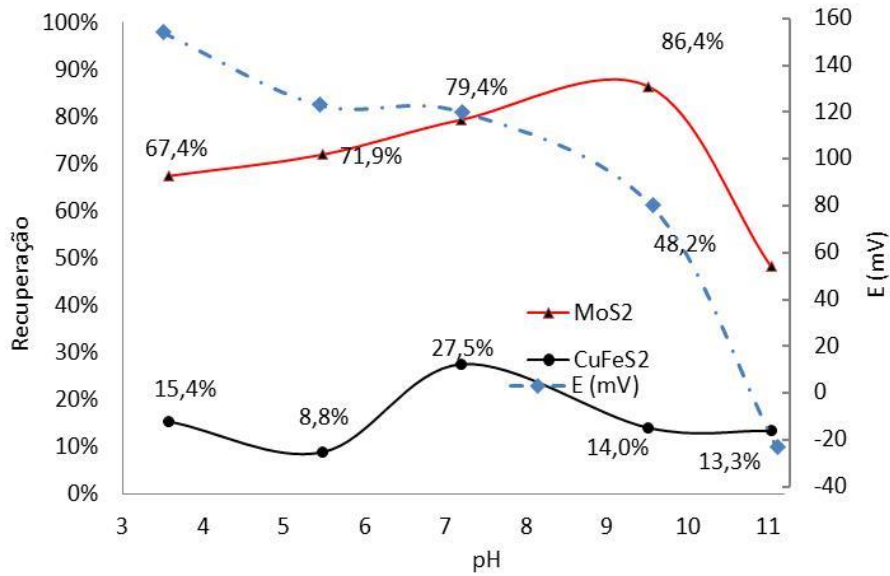


Figura 35. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada TGA $8 \times 10^{-5} \text{M}$, fração $>20 < 106 \mu\text{m}$ e eletrólito $2 \times 10^{-3} \text{M KNO}_3$.

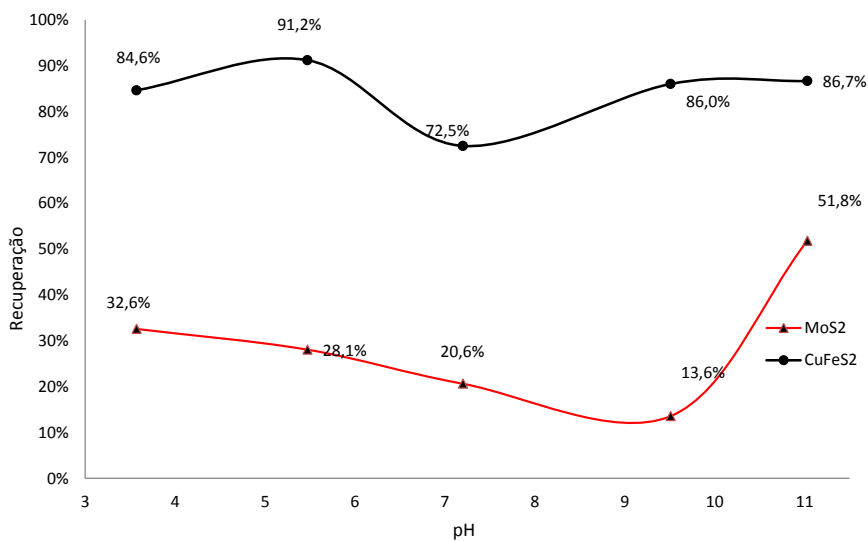


Figura 36. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada TGA $8 \times 10^{-5} \text{M}$, fração $>20 < 106 \mu\text{m}$ e eletrólito $2 \times 10^{-3} \text{M KNO}_3$.

5.5.3. Testes célula Partridge-Smith com NaSH

5.5.3.1. Efeito redutor do NaSH

O Hidrosulfeto de Sódio (NaSH), reagente industrialmente utilizado na flotação diferencial de concentrados *bulk* cobre-molibdênio apresenta curva de potencial em função do pH conforme mostrado na Figura 37. Pode-se observar para uma concentração fixa de NaSH uma mudança no potencial redox, assim que o pH é ajustado de valores básicos para valores ácidos. Para soluções de concentração 0,005% no pH 11 com potencial redox de -236 mV houve mudança para -154mV no pH 3,8, referido ao eletrodo Ag/AgCl saturado. Quando a concentração de NaSH é incrementada para 0,05%, o potencial torna-se mais negativo. O mesmo efeito no potencial redox é observado quando o pH muda para valores baixos tornando-o menos negativo. Portanto menor é a propriedade redutora e maior a perda na forma de H₂S gás. As medidas de potencial redox referidos ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) são difíceis de medir, portanto as medições foram feitas com eletrodo Ag/AgCl saturado são apresentadas com referencia ao eletrodo Ag/AgCl.

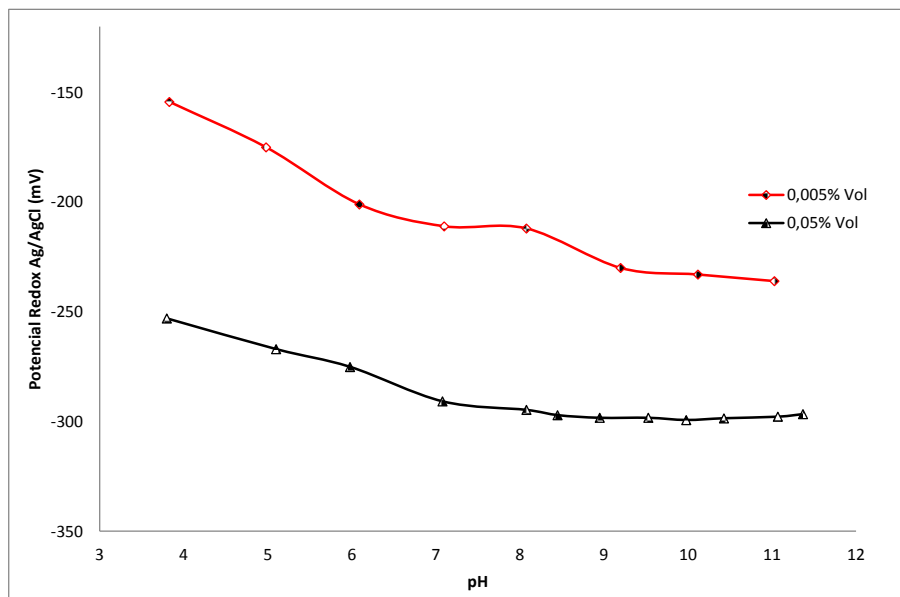


Figura 37. Efeito do pH no potencial redox em soluções de NaSH

As condições de operação para fazer os testes de micro flotação para o NaSH, em célula Partridge-smith foram ajustadas segundo a Tabela 9. As amostras foram condicionadas previamente com coletor xantato.

Tabela 9. Condições de operação na célula Partridge-Smith para o reagente NaSH.

Condições de operação célula Partridge-Smith		
Coletor	SIBX	2 mg.dm ⁻³
	Eletrólito	2,00E-03 M KNO ₃
	Tempo	5 min
Depressor	NaSH	0,0002 - 0,006 % Vol
	Tempo	5 min
	pH	Variável
	P. Redox	Variável
Coletor	Querosene	120 mg.dm ⁻³
	Tempo	5 min
Espumante	MIBC	32 mg.dm ⁻³
	Tempo	1 Min
Flotação	Tempo	5 Min
	Fluxo de ar	0,5 l.min ⁻¹

5.5.3.2. Efeito do pH na recuperação usando NaSH

O efeito (para concentração fixa de NaSH) e diferentes valores de pH foi avaliado usando flotação em célula Partridge-Smith. Os teores usados para os testes foram similares aos anteriores, 66,7% de calcopirita e 33,3% de molibdenita, as amostras foram condicionadas sob agitação magnética com SIBX por 5 minutos para simular o coletor residual presente na flotação bulk, depois o depressor NaSH na concentração e pH indicados foram condicionados por mais 5 minutos, seguido da adição do coletor querosene sob agitação constante por 5 minutos e 1 minuto com o espumante MIBC, depois a suspensão foi transferida para a célula de flotação. Dos resultados no flutuado pode-se observar uma melhor recuperação no pH ácido, em torno de 79% de recuperação da molibdenita e 41% de calcopirita, porém com conseqüente maior geração de H₂S (Figura 38), recuperações acima de 50% de molibdenita são encontradas em pH menor de 8,5 e recuperações de calcopirita de 28%.

Já no afundado uma recuperação de 59% de calcopirita é obtida em pH 4, com uma mais ou menos baixa recuperação de molibdenita, em torno de 20% (Figura 39).

Dos resultados do potencial redox observa-se que é possível obter boas recuperações na faixa de potencial de -50 até 150mV, resultado influenciado pelo

pH responsável da dissociação do NaSH com um pKa de 7,02. Os resultados mais favoráveis foram obtido em potenciais acima de -50 e na faixa ácida.

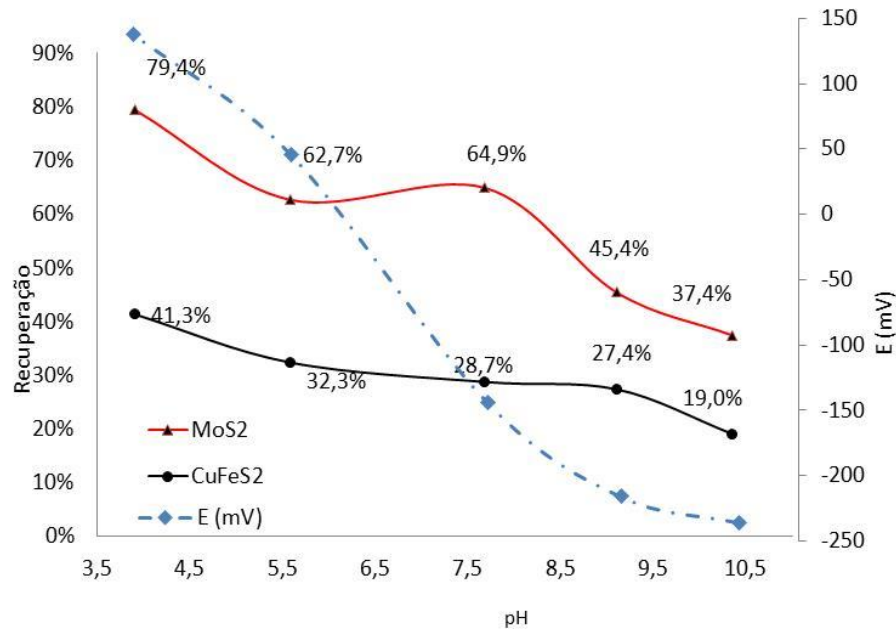


Figura 38. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada NaSH $4 \times 10^{-3} \% < 106 \text{ um}$.

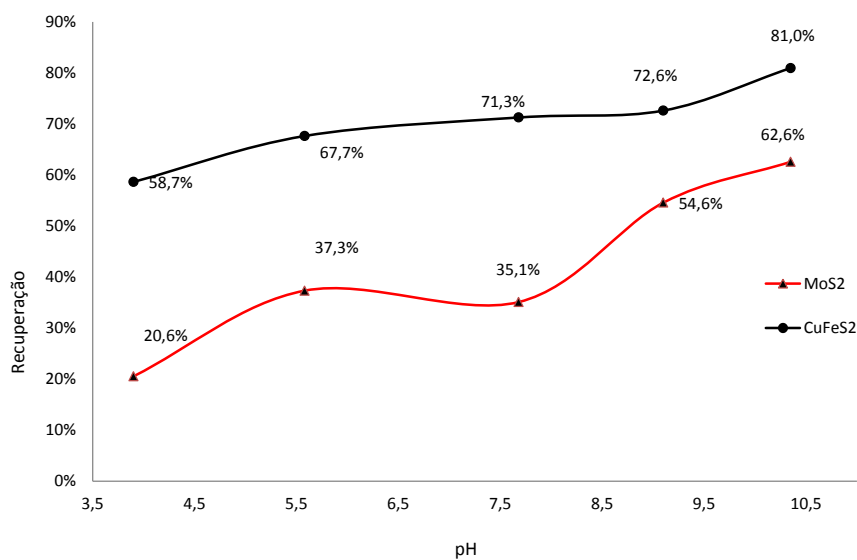


Figura 39. Efeito do pH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada NaSH $4 \times 10^{-3} \% \text{ Volume}$ em amostras misturadas de molibdenita e calcopirita $< 106 \text{ um}$.

5.5.3.3. Efeito da concentração do NaSH na recuperação

O efeito na recuperação para diferentes concentrações de NaSH foi avaliado usando flotação em célula Partridge-Smith, os teores usados para os testes foram 66,7% de calcopirita e 33,3% de molibdenita, as amostras foram condicionadas sob agitação magnética com SIBX por 5 minutos, depois com o depressor NaSH em concentrações crescentes e pH 8 seguido de adição do coletor querosene sob agitação por 5 minutos e 1 minuto com espumante MIBC. Dos resultados pode-se observar um efeito depressor crescente até 0,0016% Vol de NaSH, com recuperações de molibdenita em torno de 97% além de recuperações de calcopirita em torno de 19%. Acima dessa concentração observa-se um efeito decrescente na recuperação de molibdenita 89% e apenas crescente na recuperação da calcopirita até 24% na faixa de concentração avaliada (Figura 40). Já no afundado uma vez atingida a concentração de máxima recuperação, 81% de calcopirita, nas concentrações de NaSH superiores a este valor é observada uma diminuição na recuperação. No caso da molibdenita é obtida uma recuperação baixa como consequência das recuperações no flutuado (Figura 41).

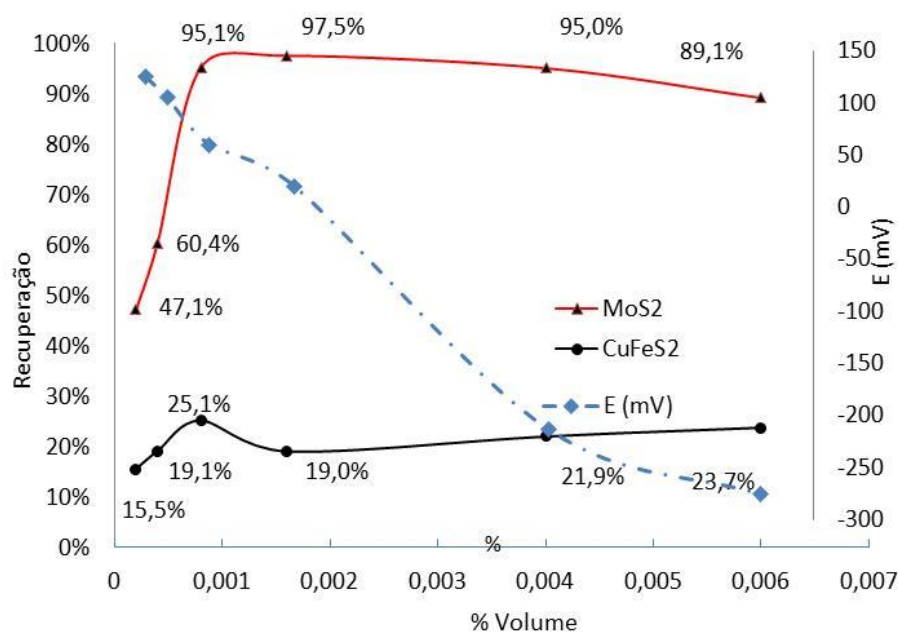


Figura 40. Efeito da concentração do NaSH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração flutuada, pH 8,0 <106 um.

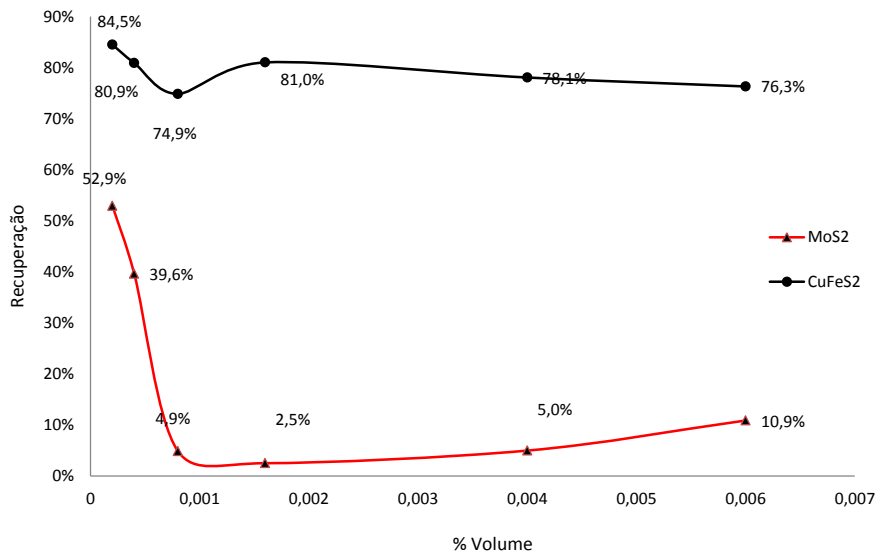


Figura 41. Efeito da concentração do NaSH sobre a recuperação de calcopirita e molibdenita. Fração afundada, pH 8,0 <106 um.

5.6. Resultados das medidas de ângulo de contato

Nas seções polidas preparadas foram avaliadas as mudanças do ângulo de contato na faixa do pH 1 até 8,5 usando uma solução de $500\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de PGA e $200\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de SIBX.

Na Figura 42, os ângulos apresentados para os dois minerais em presença do depressor mostra que as duas amostras estão parcialmente hidrofílicas. Os resultados mostram ângulos de contato muito semelhantes que variam de 40° a 70° para a calcopirita e de 40° a 60° para a molibdenita. Mas na faixa de pH avaliada encontrou-se ângulos de contato quase iguais nos valores de pH de 2 até 4 tanto na calcopirita quanto na molibdenita ($60 \pm 1^\circ$). Há também uma variação maior nos ângulos de contato após pH 4 com um máximo no pH de 6,5 e também abaixo do pH 2. Os ângulos de contato baixos podem ser explicados pelo uso do depressor que afeta os dois minerais estudados. Também pelo fato de não ter sido usado um coletor não polar para as medidas, dado que a concentração do coletor oleoso, na superfície das amostras é difícil de controlar. Torna-se pouco viável também pela dificuldade de obter concentrações reproduzíveis nos diferentes testes com um coletor apolar misturado com um líquido polar como a água. Portanto as amostras só foram condicionadas com o coletor SIBX e o depressor PGA.

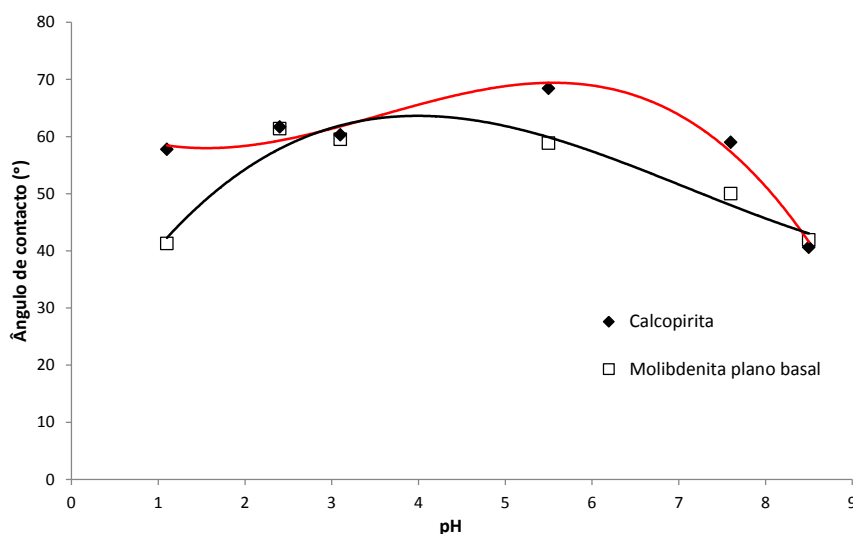


Figura 42. Ângulo de contato para os minerais calcopirita e molibdenita em função do pH após interação com coletor $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ SIBX e $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ PGA

Na Figura 43 apresenta uma diferença grande nos ângulos de contato medidos em superfícies basais da molibdenita, compostas predominantemente por átomos de enxofre ligados e planos perpendiculares ao plano basal, compostos de átomos de enxofre e molibdênio com ligações incompletas. Os ângulos em superfícies basais na presença do PGA apresentam valores de 40 a 60°. Já as superfícies perpendiculares ao plano basal possuem ângulos de contato menores, de 35 a 40°, produto das ligações quebradas e presença de íons hidrofílicos HMoO_4^- e tio molibdatos.

Esta particularidade explica a anisotropia em minerais como a molibdenita que apresentam ângulos de contato dependentes da orientação da superfície onde forem medidos estes ângulos de contatos (Castro e Laskowski, 2015). Também é esperado dos coletores apolares a adsorção maioritária em superfícies formadas pelo enxofre, naturalmente hidrofóbico.

5.7. Cinética de flotação

5.7.1. Cinética de flotação com PGA

A Tabela 10 apresenta os resultados de cinética de flotação utilizando o PGA como depressor.

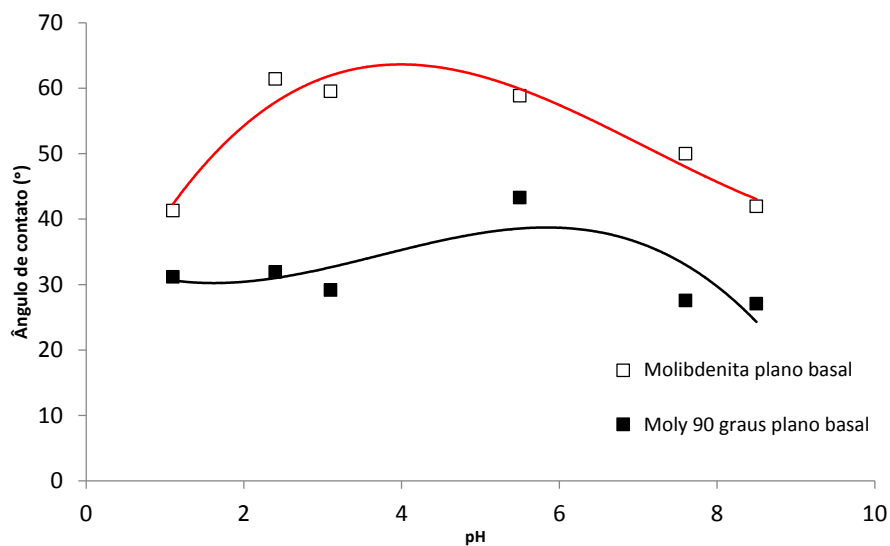


Figura 43. Ângulo de contato a molibdenita no plano basal e perpendicular ao plano basal em função do pH após interação com coletor 200 mg.dm^{-3} SIBX e 500 mg.dm^{-3} PGA

Tabela 10. Condições de operação da célula Partridge Smith para os ensaios de cinética de flotação com PGA.

Condições de operação célula Partridge-Smith		
Coletor	SIBX	2 mg.dm^{-3}
	Eletrólito	$2,00\text{E-}03 \text{ M KNO}_3$
	Tempo	5 min
Depressor	Na_2SiO_3	40 mg.dm^{-3}
	PGA	50 mg.dm^{-3}
	Tempo	5 min
	pH	2,3
	P. Redox	
Coletor	Querosene	120 mg.dm^{-3}
	Tempo	5 min
Espumante	MIBC	16 mg.dm^{-3}
	tempo	1 min
Flotação	Tempo	10 min
	Fluxo ar	$0,2 \text{ l.min}^{-1}$

Constante de primeira ordem para a molibdenita

$$k_{\text{PGA MoS}_2} = 0,3199 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 44 foi determinada a constante cinética de primeira ordem para o PGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge

Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espumante. O Coeficiente de correlação de Pearson é 0,89.

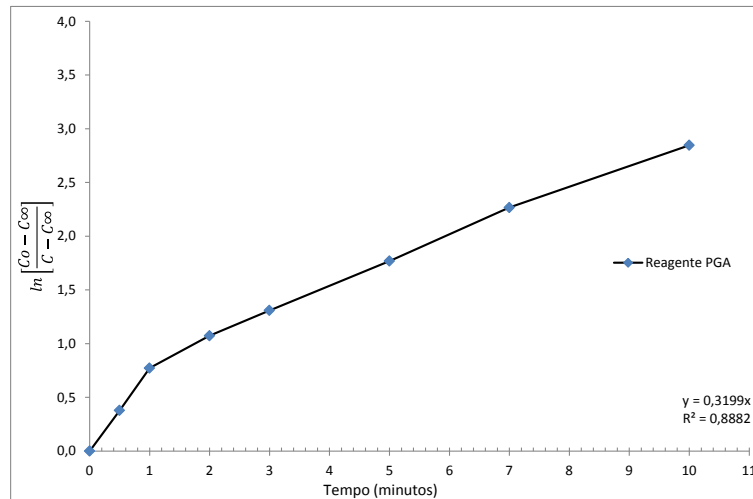


Figura 44. Cinética de flotação de primeira ordem da molibdenita com PGA

Constante de segunda ordem para a molibdenita

$$k_{PGA} \text{ MoS}_2 = \frac{Y}{C_0 - C_{\infty}} = 0,479 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 45 foi determinada a constante cinética de segunda ordem para o PGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espumante. O Coeficiente de correlação de Pearson é 0,93. Os dados do modelo se ajustam melhor para segunda ordem, mas não se apresenta uma diferença muito significativa para um modelo de primeira ordem.

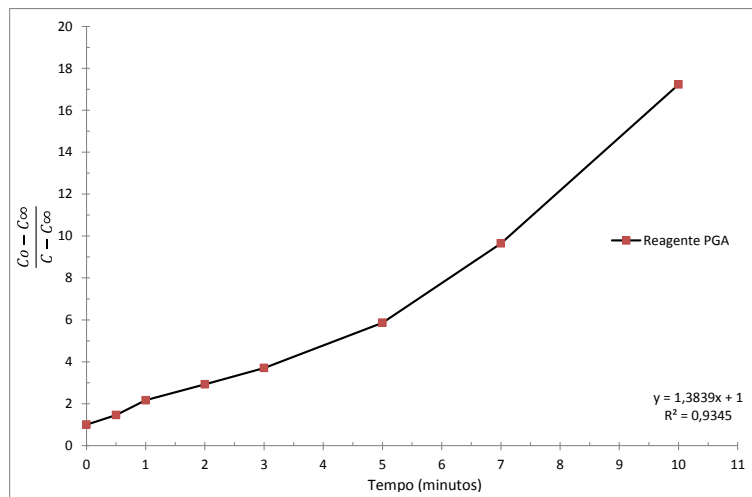


Figura 45. Cinética de flotação de segunda ordem da molibdenita com PGA

Constante de primeira ordem para a calcopirita

$$k_{PGA}CuFeS_2 = 0,08 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 46 foi determinada constante cinética de primeira ordem para o PGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espuma. O coeficiente de correlação de Pearson é 0,96

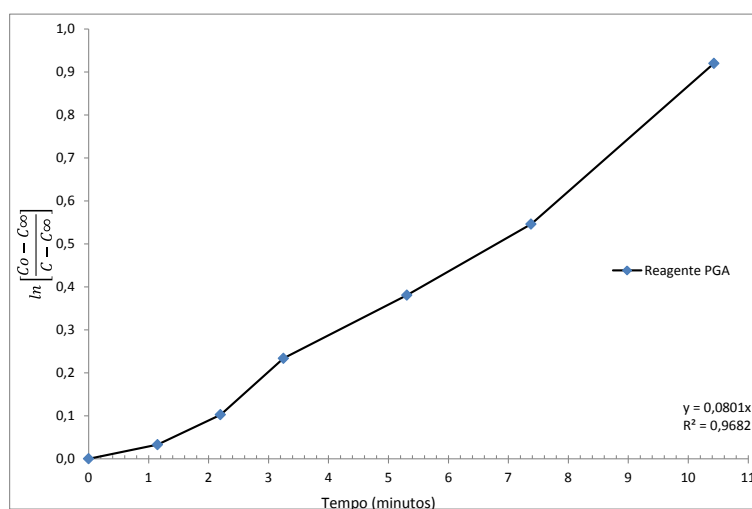


Figura 46. Cinética de flotação de primeira ordem da calcopirita com PGA

Constante de segunda ordem:

$$k_{PGA}CuFeS_2 = \frac{Y}{C_0 - C_\infty} = 0,055 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 47 foi determinada a constante cinética de segunda ordem para o PGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espumante. O Coeficiente de correlação de Pearson é 0,90. Segundo os dados o modelo se ajusta melhor para primeira ordem.

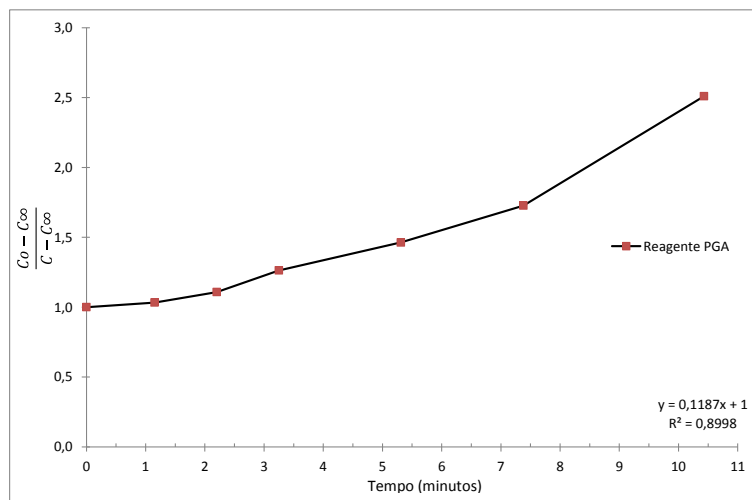


Figura 47. Cinética de flotação de segunda ordem da calcopirita com PGA

5.7.2. Cinética de flotação com TGA

A Tabela 11 apresenta os resultados de cinética de flotação utilizando o TGA como depressor.

Tabela 11. Condições de operação da célula Partridge Smith para os ensaios de cinética de flotação com TGA.

Condições de operação célula Partridge-Smith		
Coletor	SIBX	2 mg.dm ⁻³
	Eletrólito	2,00E-03 M KNO ₃
	Tempo	5 min
Depressor	TGA	0,8 mM
	Tempo	5 min
	pH	2,8
	P. Redox	29 mV
Coletor	Querosene	120 mg.dm ⁻³
	Tempo	5 min
Espumante	MIBC	16 mg.dm ⁻³
	tempo	1 min
Flotação	Tempo	10 min
	Fluxo ar	0,2 l.min ⁻¹

Constante de primeira ordem para a molibdenita

$$K_{TGA} \text{ MoS}_2 = 0,17 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 48 foi determinada a constante cinética de primeira ordem para o PGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espumante. O Coeficiente de correlação de Pearson foi baixo, 0,55.

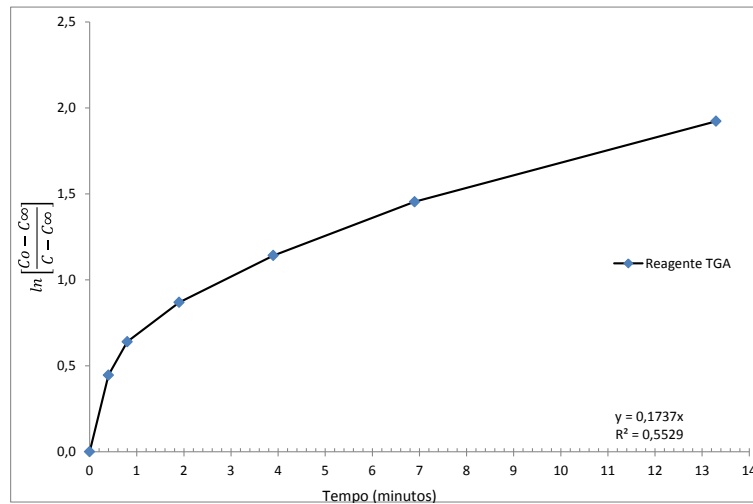


Figura 48. Cinética de flotação de primeira ordem da molibdenita com TGA.

Constante de segunda ordem para a molibdenita

$$K_{TGA} \text{ MoS}_2 = \frac{Y}{C_0 - C_\infty} = 0,222 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 49 foi determinada a constante cinética de segunda ordem para o TGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espumante. O Coeficiente de correlação de Pearson é 0,96. Segundo os dados de correlação o modelo se ajusta melhor para segunda ordem.

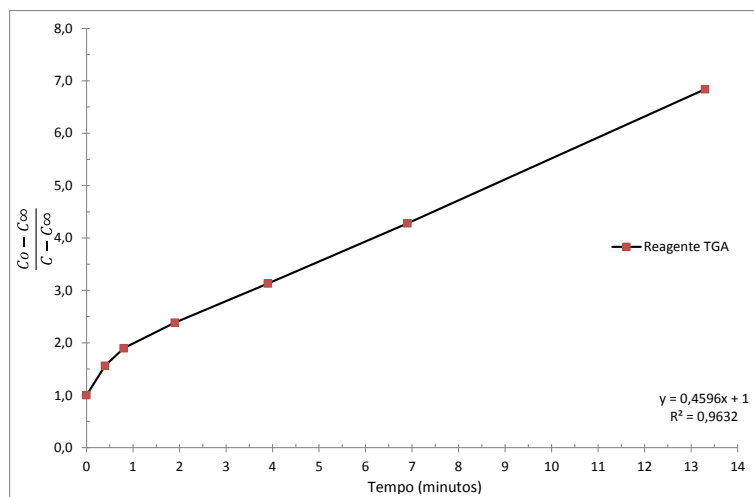


Figura 49. Cinética de flotação de segunda ordem da molibdenita com TGA

Constante de primeira ordem para a calcopirita

$$K_{TGA} \text{ CuFeS}_2 = 0,08 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 50 foi determinada a constante cinética de primeira ordem para o TGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espumante. O Coeficiente de correlação de Pearson é 0,96.

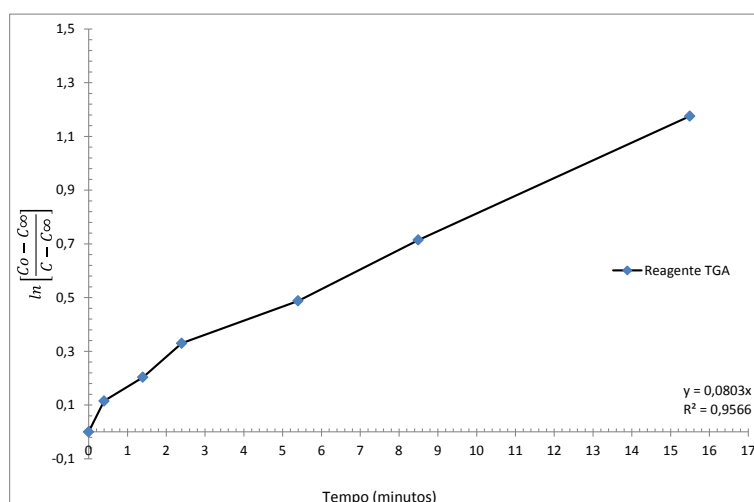


Figura 50. Cinética de flotação de primeira ordem da calcopirita com TGA

Constante de segunda ordem:

$$K_{TGA} \text{ CuFeS}_2 = \frac{Y}{C_0 - C_\infty} = 0,37 \text{ min}^{-1}$$

Dos resultados da Figura 51 foi determinada a constante cinética de segunda ordem para o TGA tendo em consideração as condições para a célula Partridge

Smith empregada e os dados da tabela para fluxo de ar e concentração de espumante. O Coeficiente de correlação de Pearson é 0,98. Segundo os dados o modelo se ajusta melhor para segunda ordem ou primeira ordem.

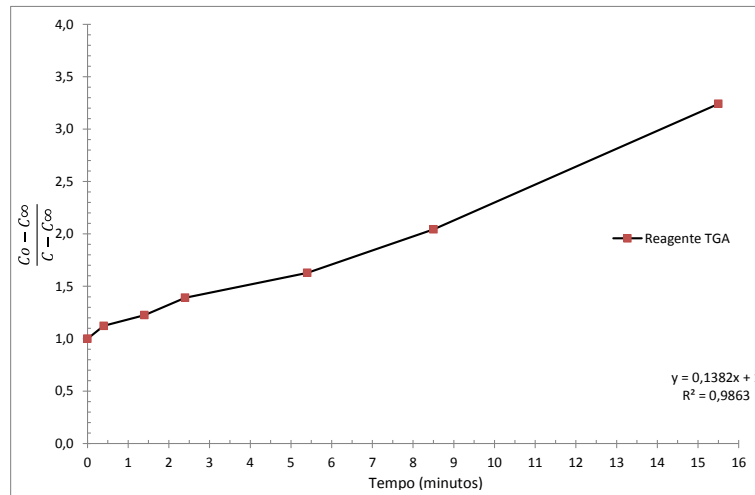


Figura 51. Cinética de flotação de segunda ordem da calcopirita com TGA

5.8. Análise dos produtos da flotação na célula Partridge Smith

As melhores condições usando os três reagentes depressores foram replicadas em testes de flotação em célula Partridge-Smith para obter amostras para caracterização pelo MEV-EDS. Estas condições otimizadas são apresentadas nas tabelas das condições de operação, os produtos do flutuado e afundado foram avaliadas na faixa granulométrica 20-106 μm . Partículas representativas foram analisadas pelo EDX.

5.8.1. Reagente PGA

O produto do flutuado (Figura 52a) mostra partículas de molibdenita predominantemente (2) de estrutura laminar sem muitas partículas finas, enquanto a calcopirita nomeada na partícula (1) é confirmada pela análise de EDX da Figura 52(d) e mostra poucas partículas de sulfeto de cobre no flutuado. Das imagens pode-se observar o efeito depressor do PGA.

Já a Figura 52b mostra o produto do afundado. A predominância de partículas de calcopirita confirma a depressão da calcopirita pelo PGA. Pouca presença de partículas de molibdenita é mostrada na imagem, além de algumas partículas de ganga (3) caracterizadas pela Figura 52d.

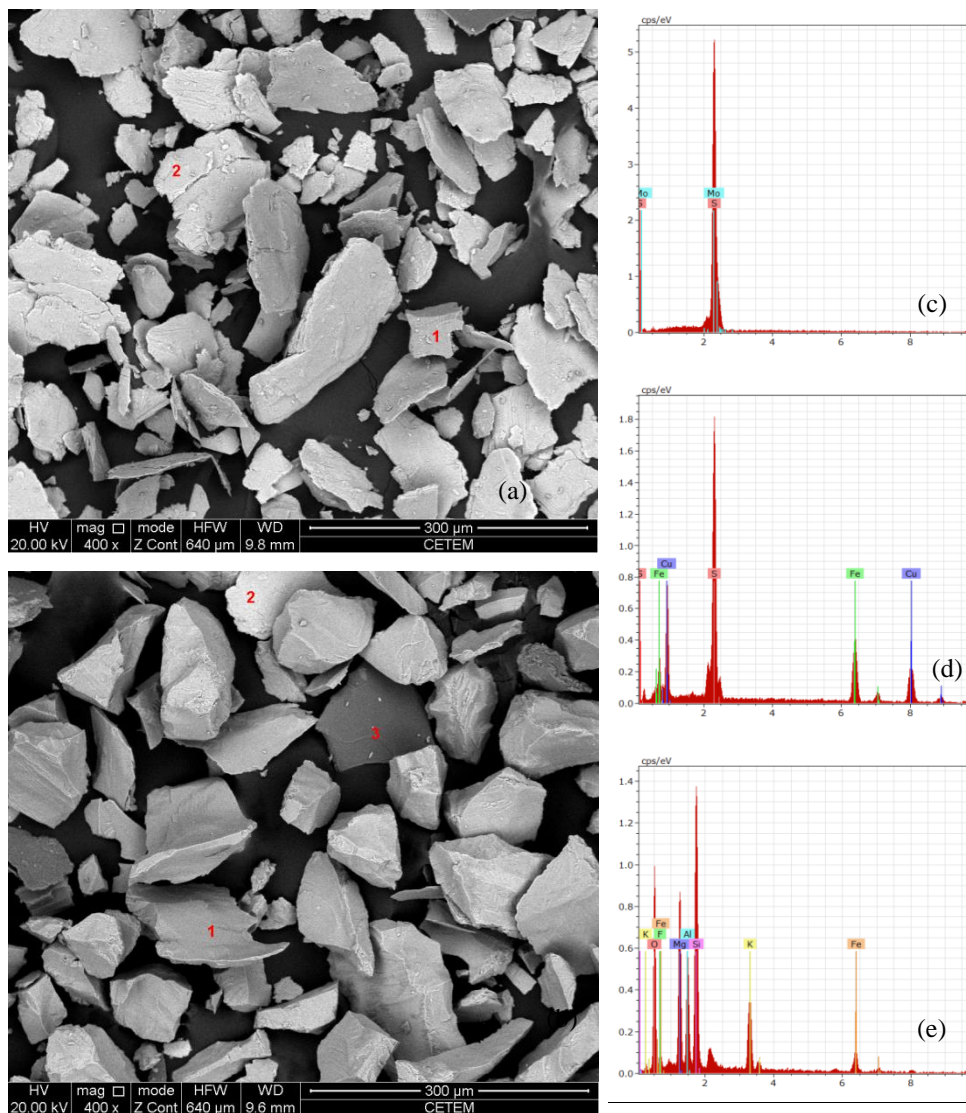


Figura 52. Imagem pelo MEV de produto flutuado (a) e afundado (b) usando PGA como depressor. Espectros EDX Molibdenita (c) Calcopirita (d) Silicato (e)

5.8.2. Reagente TGA

Amostras do flutuado foram caracterizadas pelo MEV como se mostra na Figura 53a com a maioria das partículas sendo molibdenita, análise pelo EDX da partícula (2) confirma o mineral MoS_2 na Figura 53c. A calcopirita sinalizada como (1) que se apresenta em proporção menor é confirmada pela análise do espectro de EDX da Figura 53d. Poucas partículas de calcopirita na Figura mostram bom efeito depressor do depressor TGA avaliado.

Já a Figura 53b mostra o produto do afundado, com predominância de partículas de calcopirita sinalizada como (1) confirmam a depressão da calcopirita

pelo TGA. Pouca presença de partículas de molibdenita é mostrada na imagem, mas algumas partículas aglomeradas em calcopirita sugerem falta de dispersante e provável heterocoagulação, também são encontradas algumas partículas de ganga na partícula 3 da fig 53b.

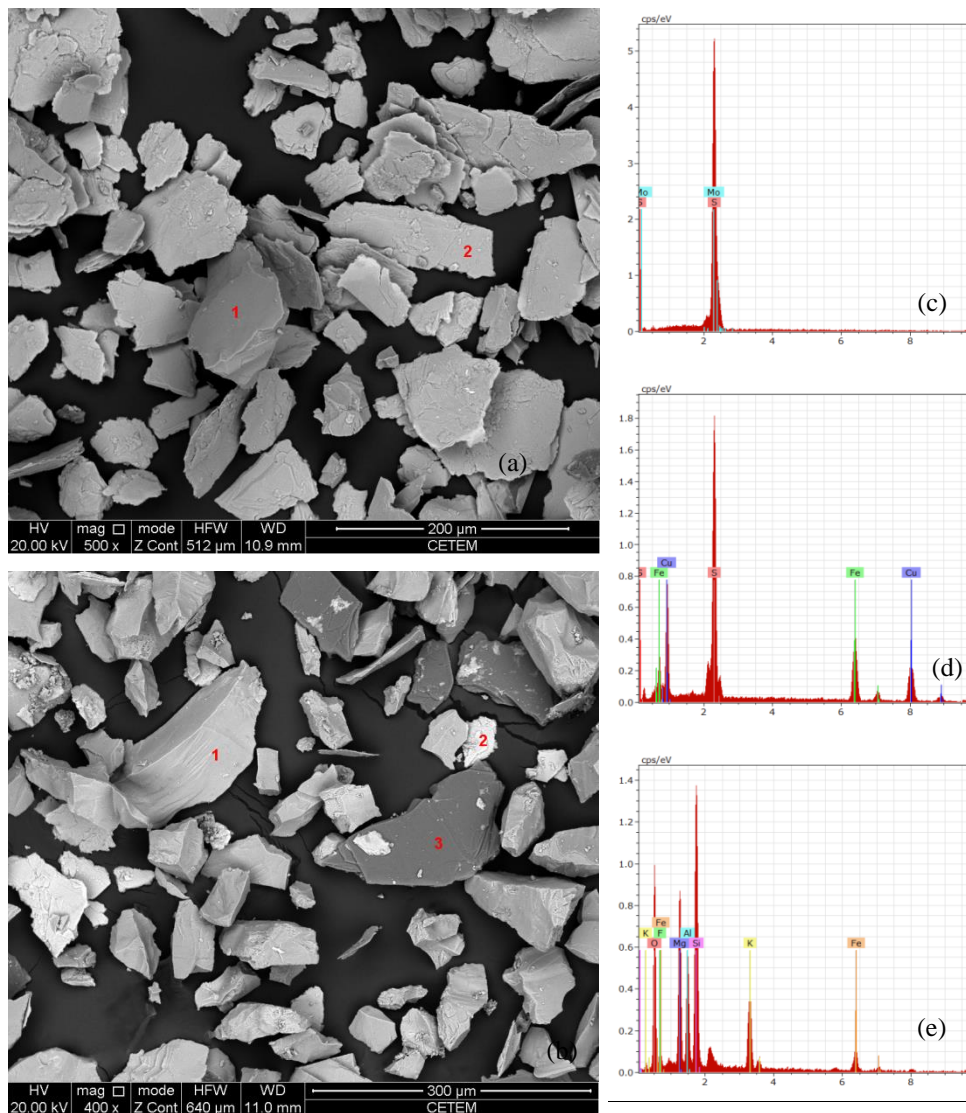


Figura 53. Imagem pelo MEV de produto flutuado (a) e afundado (b) usando TGA como depressor. Espectros EDX Molibdenita (c) Calcopirita (d) Silicato (e)

5.8.3. Reagente NaSH

O produto do flutuado (Figura 54a) mostra partículas de molibdenita predominantemente, há algumas partículas de calcopirita cuja forma é representada pela partícula (1) é confirmada pela análise de EDX da Figura 54c.

Poucas partículas de calcopirita na figura mostram a seletividade do depressor de uso industrial NaSH.

Já a Figura 54b mostra o produto do afundado, a predominância de partículas de calcopirita, porém há varias partículas de molibdenita além de algumas partículas de ganga caracterizadas pela Figura 54C e 54e.

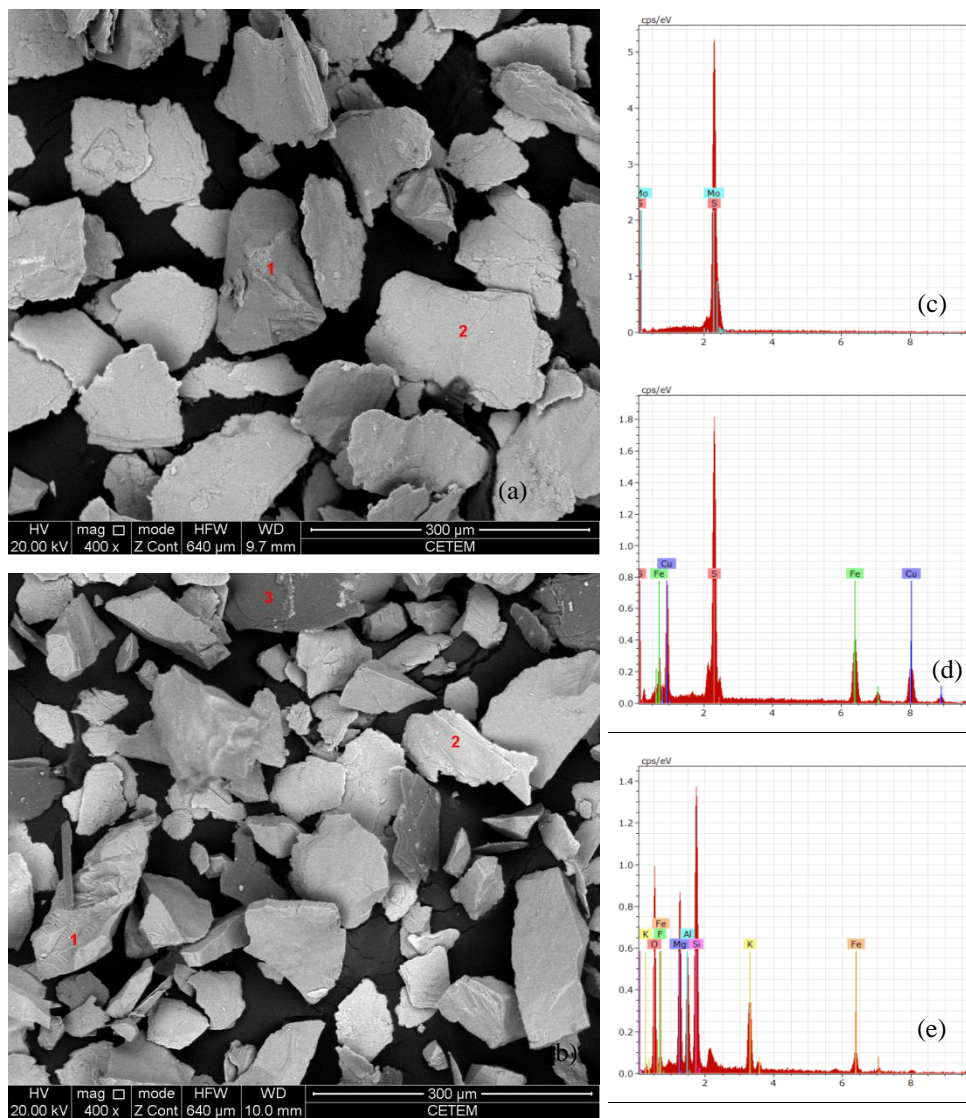


Figura 54. Imagem pelo MEV de produto flutuado (a) e afundado (b) usando NaSH como depressor. Espectros EDX Molibdenita (c) Calcopirita (d) Silicato (e)

5.9. Análise por Infravermelho

As amostras precisaram diluição em KBR para obter espectros mais limpos, porém vários dos picos podem ter sido perdidos pelo fato da diluição.

Numero de onda (cm -1)	Grupo
1586	NH ₂
1366, 1231	COOH, CS
598, 509, 476	CS

5.9.1. Infravermelho da Calcopirita

Da Figura 55, os espectros encontrados da interação do PGA com a calcopirita que poderiam apresentar adsorção química característica pelo IV TF. Dos resultados observam-se os picos característicos do PGA obtido na parte superior, em 1375, 1080, 729, 62, 484 e 405. No espectro seguinte observam-se os picos encontrados após adsorção em 1375 Correspondentes a dobramentos de aminas 1080 referidos a ácidos carboxílicos sulfamidas e em 729 referidos a dobramento de grupos alcanos os espectros abaixo de 667 não são de interesse em este analise.

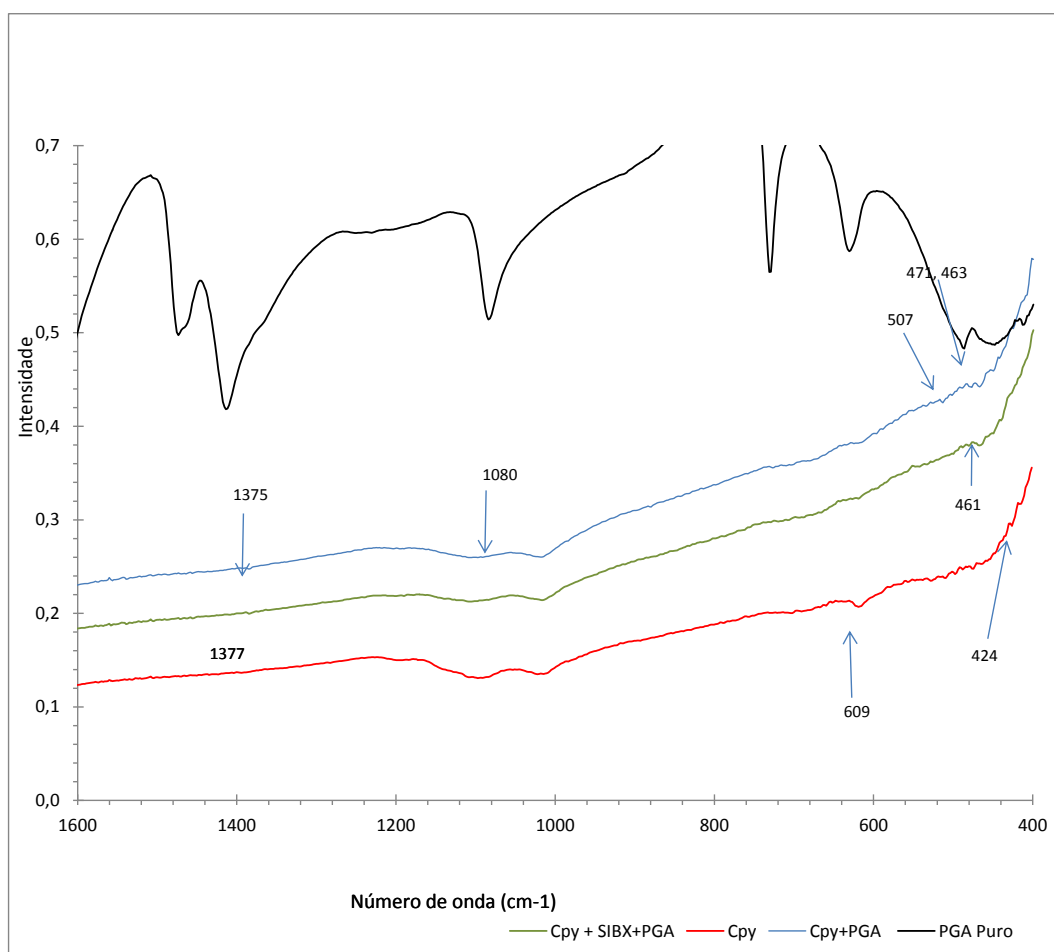


Figura 55. Análise por IV-TF da calcopirita pura e com reagente

5.9.2. Infravermelho da Molibdenita

Os espectros encontrados da interação do PGA com a molibdenita que poderiam apresentar adsorção química característica pelo IV TF são apresentados na Figura 56. Os números de onda⁻¹ 1466, 1408, 1080, 729, 623, 480 na gráfica superior mostram o espectro do PGA. No espectro em azul é apresentada a molibdenita após interação com o PGA, da análise efetuada não é observada adsorção do reagente no mineral avaliado, qualquer interação física não poderia ser observada pelo IV-FT. O espectro em vermelho é o da molibdenita que mostra nenhuma variação em comparação ao espectro azul. Sugere-se apenas interação física da molibdenita com o PGA.

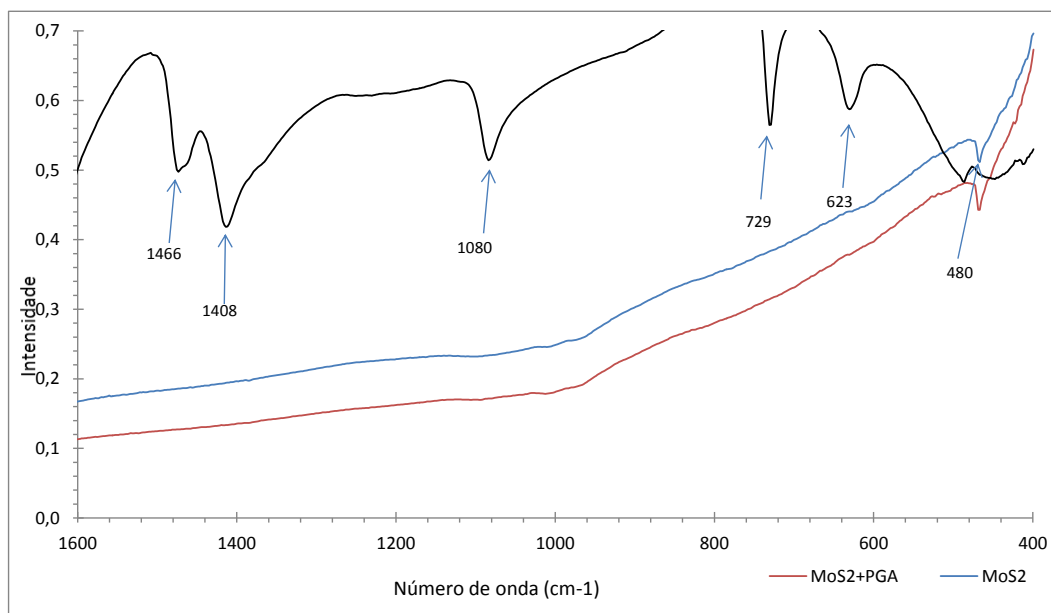


Figura 56. Análise por IV-TF da calcopirita pura e com reagente

5.10. Testes de flotação em célula de bancada

Para avaliar a eficiência no processo de flotação foram realizados testes de flotação em célula de bancada seguindo um planejamento experimental simples. As variáveis consideradas foram cinco: concentração de PGA; concentração do dispersante Na_2SiO_3 ; concentração de coletor querosene; concentração do espumante, pH da polpa e velocidade do impulsor. Destes foram desconsiderados a concentração do espumante dado que existe uma concentração crítica de coalescência a partir da qual o aumento na concentração não influencia no tamanho mínimo de bolha gerada, característico de cada espumante. Para o MIBC

a CCC é equivalente a $15\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ para gerar o mínimo tamanho de bolha de $\sim 1\text{mm}$ (Tan *et al.*, 2013).

Dos resultados de micro flotação em célula Partridge encontrou-se boas recuperações de molibdenita a partir do pH 3,5 para abaixo e foi escolhido o pH de 2,3 por conta da máxima recuperação em esse valor. A velocidade do impulsor foi estimada segundo processos de operação industriais em 1100rpm.

As variáveis consideradas para avaliar a recuperação foram finalmente PGA, Na_2SiO_3 , querosene. Segundo os resultados do desenho experimental o coeficiente de correlação de Pearson calculado foi estimado em 0,9326 que indica que o modelo se ajusta adequadamente e pode ser usado para modelar outras recuperações.

5.10.1. Planejamento experimental

O planejamento experimental permite compreender melhor o processo e determinar quanto as variáveis de entrada afetam em uma resposta na variável de saída. Também desenvolve entre elas uma interdependência que altera o seu efeito individual medindo o nível de interação entre as variáveis de entrada, otimiza os melhores valores para estas variáveis de modo que a resposta possa ser otimizada.

Seu princípio base é o planejamento de estatística experimental, que é o processo para obter dados apropriados analisados por métodos estatísticos, é a única abordagem para analisar um problema que envolve dados sujeitos a erros experimentais. (Wolfgang, 2005)

5.10.2. Planejamento experimental para a flotação da molibdenita

A Tabela 12 mostra a matriz das variáveis independentes e das interações em escala codificada, para os oito testes do planejamento experimental desenvolvido para a flotação de Mo-Cu, imagens dos testes em bancada são apresentadas na Figura 57a e 57b.

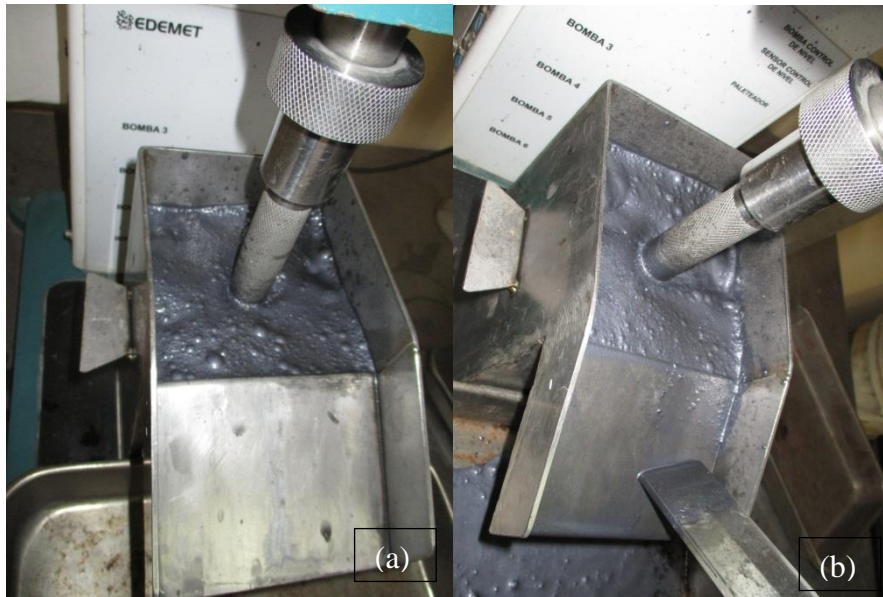


Figura 57. Imagem dos estágios iniciais de aeração (a) e coleta do concentrado (b)

Tabela 12. Matriz das variáveis independentes e interações em escala codificada

Teste	X ₀	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1	1

O desenho fatorial 2^k assume uma relação linear entre as variáveis independentes e a variável de resposta. Se a linearidade for verdade, o modelo deveria projetar corretamente todos os pontos incluindo o ponto central. Se o modelo não prever adequadamente a variável resposta, especialmente no ponto central, é afirmado que o modelo não é suficiente para explicar as respostas nessa região e pode assumir a existência de curvatura, e que o modelo não é linear. (Wolfgang, 2005). Mediante a análise de variância mede-se a significância dos efeitos sobre os desenhos experimentais, e podem-se determinar quais fatores de um grupo particular de variáveis são realmente importantes no intervalo avaliado (AYRES *et al.*, 2000).

A matriz codificada dos testes de flotação para Mo-Cu é mostrada na Tabela 13. Nela as três variáveis consideradas para os experimentos foram a concentração do PGA, concentração do Na_2SiO_3 e concentração do coletor querosene. Os testes são apresentados sem aleatorizar, assim como os três pontos centrais.

Tabela 13. Matriz codificada dos testes

Teste	PGA	Na_2SiO_3	Querosene
	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os diferentes níveis de concentração dos reagentes são apresentados na Tabela 14 atribuídos às variáveis (fatores) no planejamento experimental de flotação.

Tabela 14. Variáveis decodificadas do experimento.

Variáveis	Fator	Nível baixo	Nível alto	Centro
PGA (kg/t)	A	1,58	4,74	3,16
Na_2SiO_3 (kg/t)	B	0,3	0,6	0,45
Querosene (kg/t)	C	3,1	7,3	5,2

Os resultados dos testes de flotação programados são apresentados na Tabela 15. A concentração de molibdênio e cobre são expressos como as variáveis de resposta para a recuperação de Mo no concentrado e depressão de Cu.

Os resultados dos testes de flotação são apresentados na Figura 58, neles pode-se observar a resposta do teor em função da recuperação dos concentrados obtidos. Já os resultados dos produtos dos afundados que são concentrados de cobre são apresentados na Figura 59 em função da concentração. Pode-se observar um

menor efeito nos concentrados de flotação, porém as relações de concentração foram da ordem de seis vezes, o que mostra as propriedades do depressor de cobre e que existe seletividade e não só transporte de massa.

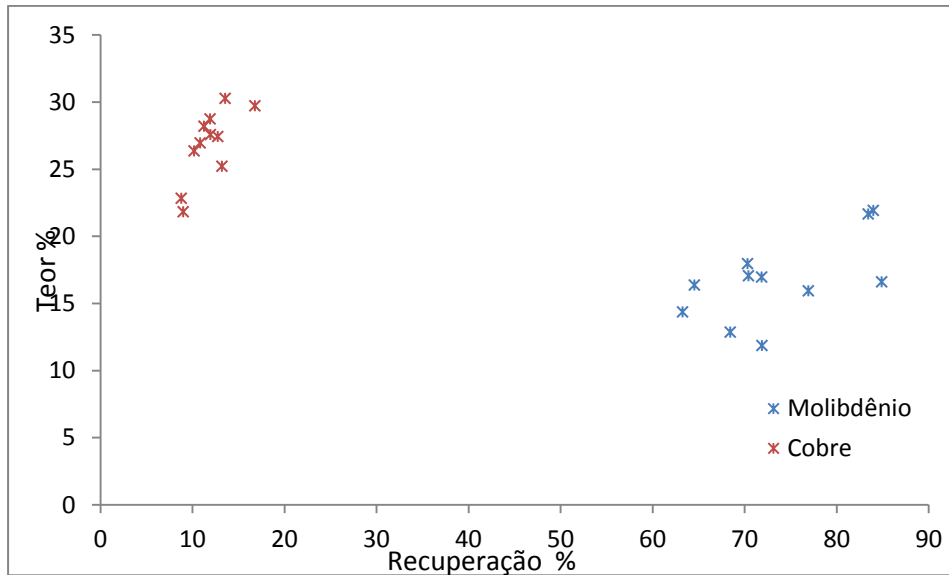


Figura 58. Teor dos concentrados em função da recuperação

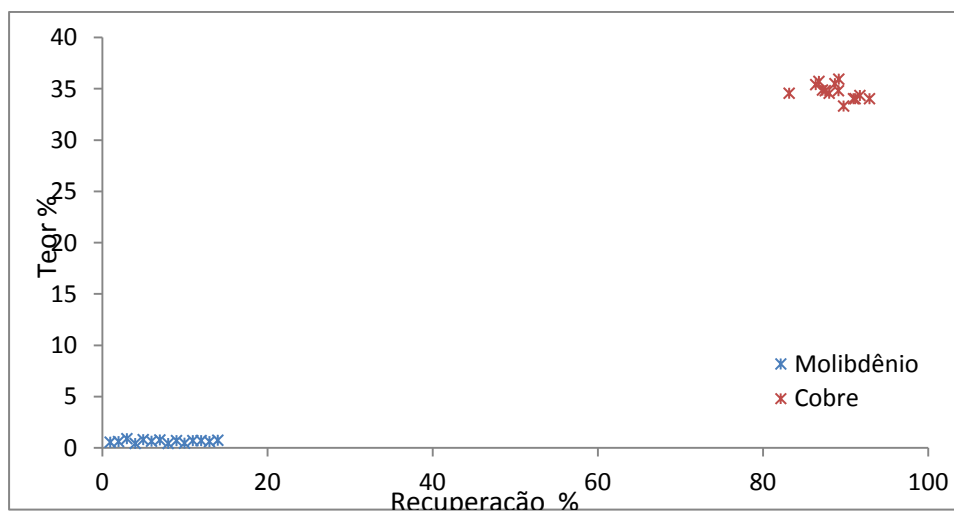


Figura 59. Teor dos rejeitos em função da recuperação.

Tabela 15. Planejamento experimental desenvolvido com as variáveis e a resposta

TESTE	PGA	Na ₂ SiO ₃	Querosene	Recuperação	Recuperação
	A	B	C	Mo (%)	Cu (%)
1	1,58	0,3	3,1	83,45	8,80
2	4,74	0,3	3,1	63,26	13,57
3	1,58	0,6	3,1	73,01	12,76
4	4,74	0,6	3,1	64,54	11,27
5	1,58	0,3	7,3	84,91	13,20
6	4,74	0,3	7,3	70,44	11,95
7	1,58	0,6	7,3	84,01	9,00
8	4,74	0,6	7,3	70,33	10,19
9	3,16	0,45	5,2	71,87	10,84
10	3,16	0,45	5,2	69,84	12,41
11	3,16	0,45	5,2	71,89	16,79

5.10.3. Obtenção do modelo matemático para o molibdênio

5.10.3.1. Análise da variância com réplicas no ponto central

Para o cálculo dos efeitos de cada tratamento se multiplica a transposta da matriz codificada (Tabela 16), pela matriz das respostas da variável dependente (recuperação). E para o cálculo da soma de quadrados dos efeitos de cada tratamento, se utiliza a equação (1).

$$SS_{Xj} = \frac{\{[X]^T [Y]\}^2}{N} \quad \text{eq.(1)}$$

Tabela 16. Soma dos quadrados dos efeitos para cada tratamento.

	Xo	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
[X]T[Y]	593,95	-56,80	-10,17	25,42	12,51	0,51	8,15	-10,94
SSXj		403,32	12,92	80,78	19,55	0,03	8,30	14,96

Mediante os cálculos realizados na Tabela 17 é apresentada a análise da variância para a recuperação de Molibdênio que determina os efeitos independentes e interações significativas. Os resultados da análise de variância são apresentados na Tabela 18.

Tabela 17. Cálculos estatísticos para determinar a análise da variância

	Função	Resposta Mo
Media de testes (\bar{Y})	$\bar{Y} = \sum (Yi: Yj)$	74,24
Media dos pontos centrais (\bar{y})	$\bar{y} = \sum (yi: yj)$	71,2
Soma dos quadrados do erro	$SS_{erro} = \sum_{i=1}^{n_0} (y_{ij} - \bar{y})^2$	2,79
Grau de liberdade do erro	$glE = (n_0 - 1)$	2
Soma dos quadrados da curvatura	$SS_{curvatura} = \frac{N \times n_0 (\bar{Y} - \bar{y})}{N + n_0}$	20,22
Variância do erro	$MS_{erro} = \frac{SS_{erro}}{glE}$	1,4
Variância da soma dos quadrados dos efeitos	$MSS_{xi} = \frac{SS_{xi}}{gl}$	(Tabela 16)
Teorema de Cochran	$F_0 = \frac{MSS_{xj}}{MS_{erro}}$	(Tabela 16)

Tabela 18. Análise da variância do molibdênio

Fator	SSxj	g.l	MSSxj	Fo
A	403,32	1	403,32	289,01
B	12,92	1	12,92	9,26
C	80,78	1	80,78	57,89
AB	19,55	1	19,55	14,01
AC	0,03	1	0,03	0,02
BC	8,30	1	8,30	5,95
ABC	14,96	1	14,96	10,72
Curvatura	20,22	1	20,22	14,49
Error	2,79	2	1,40	
Total	562,88	10		

Uma variável ou interação é significativa se a seguinte relação é atingida:

$$F_0 > F(\alpha, gl, glE)$$

De tabelas de distribuição de Fisher, onde $\alpha = 0.01$, $gl = 1$, $glE = 2$, a um nível de significância de 95%, o valor de $F_{0,01}$ é 18.51 (Ver ANEXO 1)

Porém observa-se na Tabela 18 que as variáveis significativas são: A (PGA), e o C (querosene), além disso, não se apresenta *efeito de curvatura*, portanto o modelo é linear e se ajusta aos parâmetros das variáveis estabelecidas nos testes e pode-se otimizar o modelo para uma equação de primeira ordem, utilizando o desenho simplex.

Para determinar os coeficientes do modelo matemático devem-se calcular os efeitos médios pela seguinte equação, Com N=8, mostrado na Tabela 19.

$$b_j = [X]T[Y] / N$$

Tabela 19. Coeficientes do modelo matemático.

	Xo	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
[X]T[Y]	593,95	-56,80	-10,17	25,42	12,51	0,51	8,15	-10,94
Efecto Δ/2	74,24	-7,10	-1,27	3,18	1,56	0,06	1,02	-1,37

O modelo matemático calculado da Tabela 18 considera as variáveis significativas segundo o diagrama de Pareto como a concentração de PGA e concentração do coletor Querosene.

$$\hat{Y} = 74.24 - 7.1A + 3.18C$$

O modelo é apropriado se $F_o < F_{(\alpha; gI_r; gI_E)}$, a análise de resíduos é calculada como mostrado na Tabela 20.

Tabela 20. Análise de resíduos.

N	Y	Ŷ	(Y - Ŷ)	(Y - Ŷ)²
1	83,45	78,16	5,2861	27,94
2	63,26	63,96	-0,7032	0,49
3	73,01	78,16	-5,1539	26,56
4	64,54	63,96	0,5802	0,34
5	84,91	84,52	0,3828	0,15
6	70,44	70,32	0,1169	0,01
7	84,01	84,52	-0,5134	0,26
8	70,33	70,32	0,0046	0,00
			sumatoria	55,76

E calcula-se a soma de quadrados residual mediante a equação (4):

$$SSM_R = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (Y - \hat{Y})^2}{Nr - I} \text{Eq (4)}$$

$$SSM_R = 1,15$$

O modelo é adequado se: $F_0 < F(\alpha, glr, glE)$

$$F_0 = \frac{SSM_R}{MS_{erro}}$$

$$F_0 = 7,99$$

De tabelas: $F(0,05; 5; 2) = 18,51$

Sendo $7,99 < 18,51$ verificou-se que o modelo matemático se ajusta aos dados do planejamento experimental.

5.10.3.2. Decodificação do modelo matemático

No modelo matemático os valores das variáveis A e C estão representados por (1) e (-1). Assim para decodificar o modelo e poder substituir pelos valores numéricos da matriz decodificada na Tabela 21, determinou-se o raio e o centro do desenho:

Tabela 21. Dados para decodificação do modelo.

.	A	B	C
Nível inferior (-)	1,58	0,30	3,10
Nível superior (+)	4,74	0,60	7,30
Centro do desenho Z^o	3,16	0,45	5,20
Raio do desenho ΔZ	1,58	0,15	2,10
Relação E	2,00	3,00	2,48

Para o cálculo do termo independente e o termo linear pelas equações:

Termo independente; $a_0 = b_0 - \sum_{j=1}^k b_j \varepsilon_j + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} \varepsilon_{ij}$

Termo linear $a_j Z_j = b_j / \Delta Z_j - \sum_{j,i}^k b_{ij} * \varepsilon_i / \Delta Z_j$

$$a_0 = 80,57$$

$$a_1 = -4,4939$$

$$a_2 = 1,5132$$

O modelo decodificado:

$$Y=80.57 - 4.49A+ 1.51C$$

5.10.3.3. Efeitos significativos

No diagrama de Pareto mostram-se os efeitos das variáveis significativas àqueles valores acima de 2,40 como efeito padronizado. Para os testes de flotação na recuperação de molibdênio (Figura 60) observa-se a influencia principal das seguintes variáveis: A concentração de PGA apresenta um efeito significativo que indica melhores recuperações de Mo em níveis baixos do reagente PGA. A concentração de querosene apresenta um efeito significativo com o aumento na concentração do coletor querosene. Apresenta-se também uma interação entre o reagente PGA e o querosene, mas o efeito não é considerado significativo, o mesmo acontece como o efeito do Na_2SiO_3 e a interação BC.

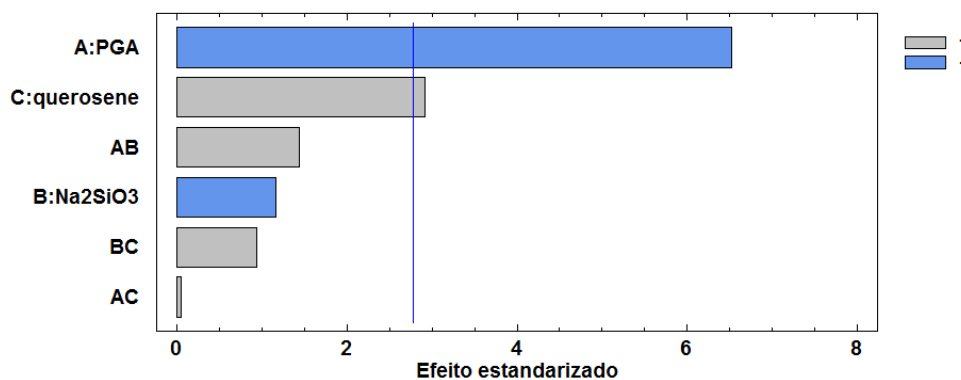


Figura 60. Diagrama de Pareto padronizado para a recuperação de Mo.

Na Figura 61, no diagrama dos efeitos principais apresentam-se os efeitos significativos na recuperação de Mo em respeito da concentração do PGA e a concentração do querosene. Neste diagrama mostra-se uma inclinação negativa no reagente PGA, que indica boas recuperações em níveis baixos de PGA. Já a inclinação positiva na concentração de querosene indica uma relação direta entre esta e a recuperação de molibdênio, isto é melhores recuperações nos níveis altos de querosene.

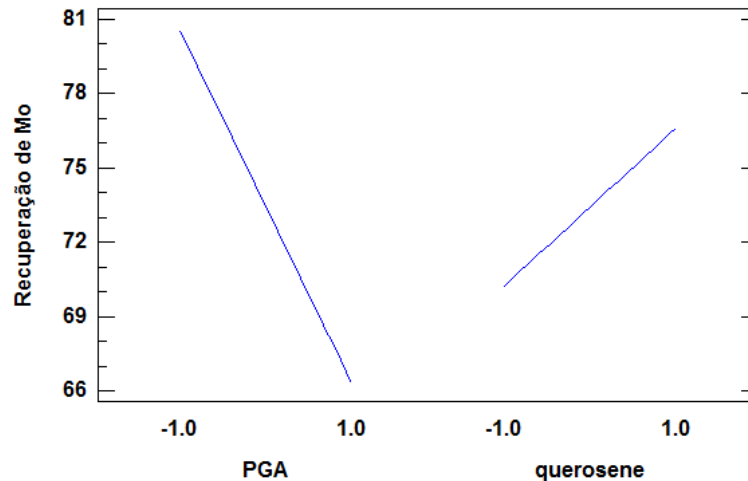


Figura 61. Efeitos principais significativos na recuperação de Mo

No diagrama de superfície da Figura 62 mostra-se a interação das três variáveis avaliadas pelo desenho experimental sobre a recuperação de Mo. Observa-se que tanto no nível baixo quanto no nível alto do Na_2SiO_3 , não se apresenta uma influência importante sobre a recuperação do Mo. Já o efeito do PGA e o querosene apresentam influência significativa na recuperação do Mo em níveis baixos de PGA e altos de querosene. O diagrama mostra as recuperações em função do modelo codificado sendo 1 o nível alto e -1 o nível baixo, este diagrama apresenta graficamente melhor recuperação em níveis altos de querosene, níveis baixos de PGA e níveis baixos de Na_2SiO_3 .

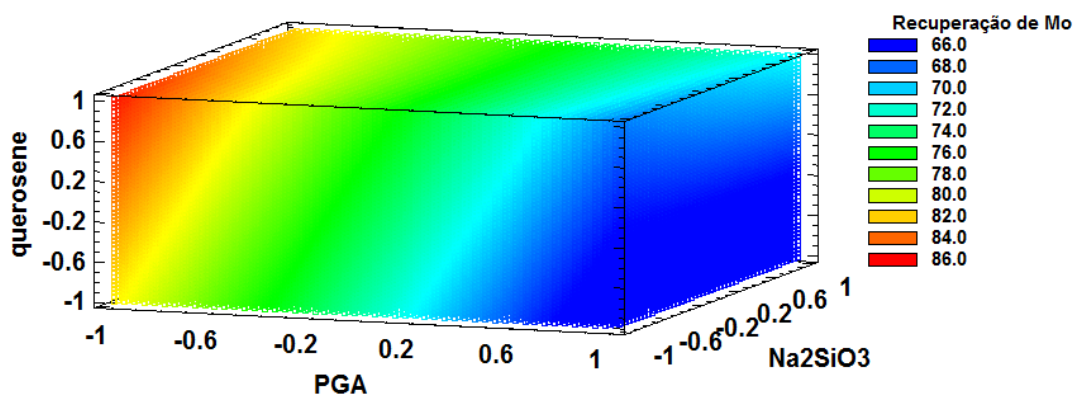


Figura 62. Diagrama de superfície de resposta para o Mo dentro dos níveis avaliados.

5.10.4. Análise da variância para o cobre

Foi avaliado o efeito das variáveis, PGA, Na₂SiO₃ e querosene, na recuperação no concentrado afundado de cobre (ver Tabela 13), mediante análise da variância procurou-se efeitos significativos.

Para o cálculo dos efeitos de cada tratamento foi multiplicada a transposta da matriz codificada pela matriz das respostas da variável dependente, recuperação (Tabela 22). E para o cálculo da soma de quadrados dos efeitos de cada tratamento, se utiliza a equação (1).

$$SS_{Xj} = \frac{\{[X]^T [Y]\}^2}{N} \quad \text{eq.(1)}$$

Tabela 22. Soma dos quadrados dos efeitos para cada tratamento.

	Xo	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
[X]T[Y]	90,74	3,22	-4,30	-2,06	-3,82	-3,34	-7,62	8,70
SSXj		1,30	2,31	0,53	1,82	1,39	7,26	9,46

Mediante os cálculos realizados na Tabela 23 é apresentada a análise da variância para a recuperação de Molibdênio que determina os efeitos independentes e interações significativas. Os resultados da análise de variância são apresentados na Tabela 24.

Uma variável ou interação é significativa se a seguinte relação é atingida:

$$F_o > F(\alpha, gl, glE)$$

De tabelas de distribuição de Fisher, onde $\alpha = 0.01$, $gl = 1$, $glE = 2$, a um nível de significância do 95%, o valor de $F_{0.01}$ é 18.51 (Ver ANEXO 1)

Tabela 23. Cálculos estadísticos para determinar a análise da variância

	Função	Resposta Cu
Media de testes (\bar{Y})	$\bar{Y} = \sum (Yi: Yj)$	11,34
Media dos pontos centrais (\bar{y})	$\bar{y} = \sum (yi: yj)$	13,3
Soma dos quadrados do erro	$SS_{erro} = \sum_{i=1}^{n_0} (y_{ij} - \bar{y})^2$	19,01
Grau de liberdade do erro	$glE = (n_0 - 1)$	2
Soma dos quadrados da curvatura	$SS_{curvatura} = \frac{N \times n_0 (\bar{Y} - \bar{y})^2}{N + n_0}$	8,76
Variância do erro	$MS_{erro} = \frac{SS_{erro}}{glE}$	9,51
Variância da soma dos quadrados dos efeitos	$MSS_{xi} = \frac{SS_{xi}}{gl}$	Tabela 22
Teorema de Cochran	$F_0 = \frac{MSS_{xj}}{MS_{erro}}$	Tabela 22

Tabela 24. Análise da variância do Cu

Fator	SSxj	g.l	MSSxj	F₀
A	1,30	1	1,30	0,14
B	2,31	1	2,31	0,24
C	0,53	1	0,53	0,06
AB	1,82	1	1,82	0,19
AC	1,39	1	1,39	0,15
BC	7,26	1	7,26	0,76
ABC	9,46	1	9,46	1,00
Curvatura	8,76	1	8,76	0,92
Error	19,01	2	9,51	
Total	51,85	10		

Pode-se observar da Tabela 24 que não existem variáveis significativas, sendo que nenhuma das variáveis avaliadas apresenta um valor de F_0 superior ao F de tabelas o que indica que não temos dentro das variáveis avaliadas, alguma que produza um efeito significativo para a recuperação de cobre no concentrado.

Na Figura 63 o diagrama de superfície e interações de três variáveis, mostra-se que em condições avaliadas de recuperação máxima de Mo com o nível baixo de PGA e alto de querosene, obtém-se uma recuperação do 12,5% de Cu.

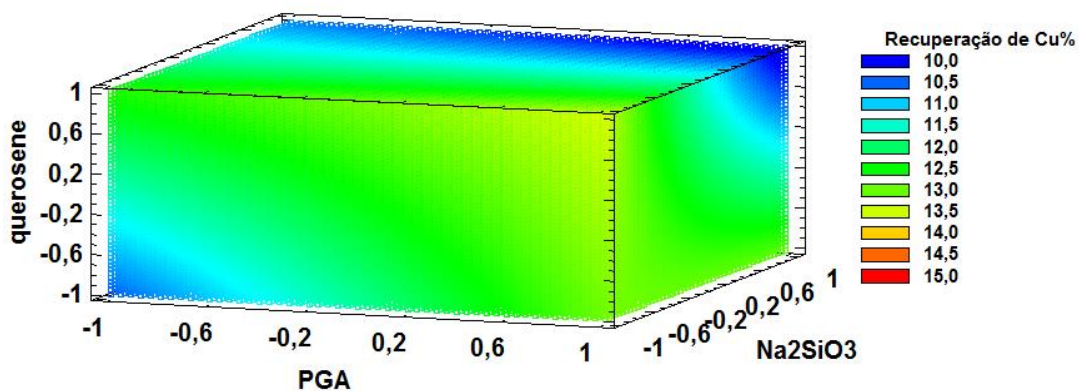


Figura 63. Diagrama de superfície de resposta para o Cu

Com o objetivo de melhorar a otimização acima de 90% de recuperação de Molibdenio, se projetou mediante os diagramas de superfícies, níveis abaixo e acima dos parâmetros já estabelecidos no planejamento original, como mostrado na Figura 64. Em concentrações abaixo do nível estabelecido pelo planejamento experimental de PGA, como se determinou no modelo *simplex* pode-se obter uma otimização na recuperação de Mo acima de 90%, permitindo minimizar a concentrações de querosene nos testes de flotação.

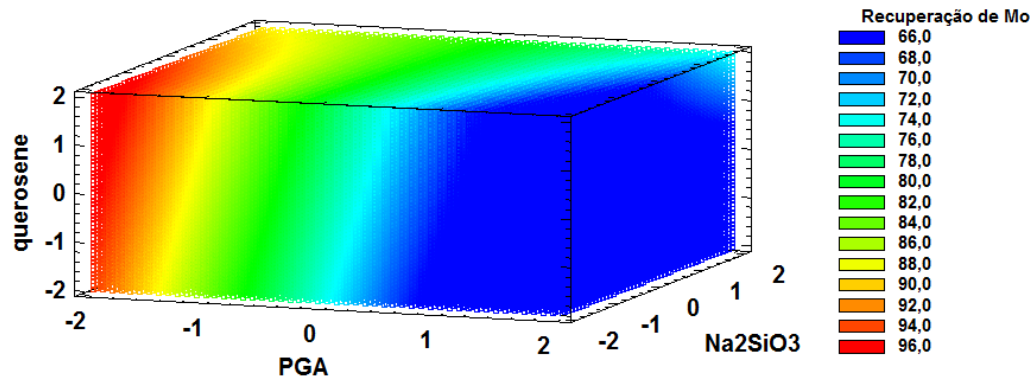


Figura 64. Diagrama de superfície para o Mo (níveis projetados)

Na Figura 65 mostram-se projeções de recuperações esperadas fora do modelo avaliado. Nelas pode-se obter baixas recuperações de cobre em níveis mais altos de PGA, querosene e silicato de sódio, mas esses valores podem não ser reais desde que eles estão até 100% fora da curva estabelecida no desenho experimental. Como efeito dos gráficos apresentados, quando as recuperações de Mo aumentam, também as de Cu, portanto são necessárias mais estágios de flotação *cleaner* para obter melhores teores nos concentrados e mais estágios de flotação *rougher* para melhorar as recuperações.

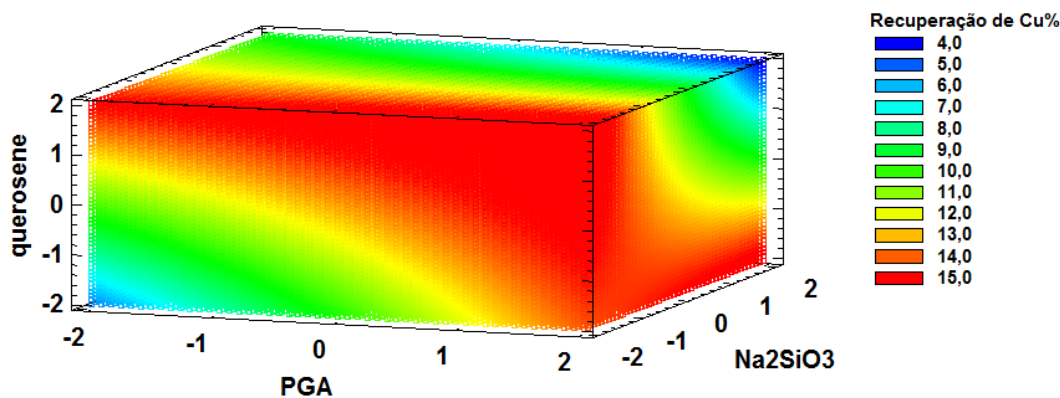


Figura 65. Diagrama de superfície para o Cu (níveis projetados)

5.10.4.1. Otimização da recuperação de molibdênio pelo método simplex

O método simplex utilizado tenta encontrar qual será a maior recuperação de molibdênio nas condições avaliadas no desenho de experimentos proposto. O cálculo dos parâmetros de otimização para uma maximização da recuperação de Mo é calculado pelo método simplex é definida por um arranjo de $k+1$ pontos

equidistantes em k dimensões. No espaço de uma dimensão para uma variável o desenho simplex é uma linha reta (2 pontos), para duas variáveis é um triângulo equilátero (3 pontos), para três variáveis é um tetraedro regular (4 pontos), etc. (AYRES *et al.*, 2000).

Para projetar os pontos experimentais, deve-se encontrar:

- a) Centro de gravidade (ou centroide). O centro de gravidade de todos os pontos do poliedro, exceto a resposta de menor valor, e é definida por:

$$Z_{j(cg)} = 1/k \left(\sum_{j=1}^{K+1} Z_j - Z_{(pior)} \right)$$

- b) Ponto de reflexão: Definido por:

$$Z_{j(r)} = Z_{j(cg)} + \alpha(Z_{(cg)} - Z_{(pior)})$$

Onde; $Z_{j(cg)}$ é o vector que define as coordenadas do centro de gravidade, α é uma constante positiva com valor recomendado igual a 1, $Z_{j(r)}$ é vector que define as coordenadas do ponto de reflexão.

Para facilitar o uso prático da matriz simplex, os valores numéricos foram calculados para três variáveis. (Wolfgang, 2005)

$$X = \begin{bmatrix} 0,5 & 0,289 & 0,204 \\ -0,5 & 0,289 & 0,204 \\ 0 & -0,578 & 0,204 \end{bmatrix}$$

Baseado nas equações 1 e 2 para o cálculo dos parâmetros de otimização da recuperação de molibdênio foi realizada usando o modelo decodificado, o objetivo desta otimização é ajustar os parâmetros do planejamento experimental para uma recuperação acima de 80%. Realizaram-se as seguintes tabelas de otimização:

Tabela 25. Primeira obtenção do vértice

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
1	3,95	5,63	71,33
2	2,37	5,63	78,43
3	3,16	5,63	74,88
4	3,16	3,91	72,29

Nota-se que a recuperação menor é no vértice 1, então deve-se encontrar o centro de gravidade para cada variável (A e Z).

Tabela 26. Primeira obtenção do centro de gravidade

Teste	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
2	2,37	5,63	78,43
3	3,16	5,63	74,88
4	3,16	3,91	72,29
PROMEDIO	2,90	5,06	75,20

Logo se encontrou o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice:

$$ZA_r = 1,84$$

$$ZC_r = 4,49$$

Substitui-se no modelo decodificado, e o vértice 5 é adicionado na nova matriz, em conjunto com os vértices 2, 3, e 4, como é mostrado na tabela seguinte:

Tabela 27. Segunda obtenção do vértice.

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
2	2,37	5,63	78,43
3	3,16	5,63	74,88
4	3,16	3,91	72,29
5	1,84	4,49	79,07

Note-se a recuperação menor do vértice número 4, então se deve encontrar o centro de gravidade para cada variável, e assim foi iterando-se repetidamente. (Ver Anexo 2)

Se pode observar que até o vértice Nro. 6, se obteve uma recuperação máxima de 82,62% com os parâmetros utilizados no planejamento experimental, mais o desenho simplex, consegue maximizar a recuperação, ajustando os parâmetros fora dos níveis estabelecidos no planejamento. Porém, desde o vértice 7 continua-se otimizando a recuperação do Mo.

Tabela 28. Quarta obtenção do vértice

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
2	2,37	5,63	78,43
5	1,84	4,49	79,07
6	1,76	6,58	82,62

7	0,82	5,50	85,20
----------	------	------	-------

Note-se que a recuperação menor é no vértice número 2, então se deve encontrar o centro de gravidade para cada variável. (Ver Anexo 2)

Pode-se observar que no vértice dez apresenta-se um valor negativo de concentração de PGA, porém a máxima recuperação de Mo é obtida até o vértice nove, (Tabela 29). Os parâmetros obtidos na otimização encontram-se fora da faixa avaliada no desenho experimental.

Tabela 29. Sétima obtenção do vértice.

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
7	0,81926	5,50	85,20
8	0,57543	5,42	86,17
9	0,26	7,18	90,26
10	-0,65	5,49	91,79

Tabela 30. Parâmetros otimizados para 90,3% de recuperação de Molibdênio.

Parâmetros otimizados	
PGA	260 g/t
Querosene	7,18 kg/t
Na₂SiO₃	-----

6

Conclusões

O Reagente ácido pseudo glicol tiouréia (PGA) possibilita a flotação diferencial de molibdenita-calcopirita na faixa de pH ácida avaliada de 2,3 até 4 com recuperações superiores a 50% de molibdenita no flutuado e 8,6% de calcopirita. Da recuperação em função da concentração foram encontradas recuperações maiores que 50% nas concentrações de 50-110mg.l⁻¹ de PGA.

Quanto ao reagente ácido tioglicólico (TGA) foram encontradas recuperações superiores a 50% em valores de pH de 8-10 e concentrações de 0,4 mM até 1,4mM. Acima destas concentrações o efeito depressor é observado também na molibdenita.

A presença de finos prejudica a seletividade da flotação, Os estudos feitos com TGA como depressor indicam recuperações superiores a 50% na faixa de pH de 3,5-10,5 com o maior efeito em pH 9,5 em torno de 85% de recuperação de molibdenita e apenas 14% de calcopirita nos ensaios em célula PS.

O NaSH foi avaliado como controle do processo industrial e foram obtidas recuperações superiores a 50% na faixa de pH de 3,5 até 9, já em função da concentração do NaSH, recuperações maiores que 50% de molibdenita foram obtidas em concentrações acima de 0,005% v/v.

A adsorção do xantato conhece-se como reação química com formação de xantógeno (X₂), já a reação dos íons de cobre com o grupo tiourea é conhecida como reação química, infere-se então uma reação química do PGA para produzir complexos Cu-TU hidrofílicos.

Das medições de ângulo de contato foram encontrados valores maiores para a calcopirita do que para a molibdenita e medidas entre 60 e 70 graus, mas em pH ácido esta diferença diminui e os dois minerais apresentam quase o mesmo ângulo de contato (60 graus). Esses dados corroboram aqueles obtidos nos testes de flotação na célula PS e limitam a faixa do pH viável para separar os dois sulfetos usando PGA como depressor.

Das medições de potencial zeta da calcopirita observa-se a reversão da curva de potencial zeta de valores altamente negativos, após adsorção de xantato, para valores similares aos iniciais do mineral, o que sugere uma dessorção do xantógeno, principal responsável pela hidrofobicidade na flotação da calcopirita.

O potencial zeta da molibdenita se altera após adsorção do xantato (até pH 8,5) indicando adsorção química do coletor com formação de xantógeno. Após adição do depressor (PGA) o potencial se altera de -32 mV para -22 mV (pH 2,5), permitindo se suponha a ocorrência de uma adsorção física, visto não ser conhecida qualquer interação do PGA com íons de molibdato.

O potencial redox não se altera significativamente ao se utilizar PGA como depressor no sistema calcopirita-molibdenita. Todavia, com a utilização de TGA ou NaSH observa-se uma redução do potencial redox e a consequente possibilidade da depressão seletiva da calcopirita.

Para o caso do PGA, a constante cinética de flotação k para a molibdenita é quase 4 vezes maior do que aquela da calcopirita e se ajusta melhor numa equação de pseudo primeira ordem, o que confirma o baixo fluxo da calcopirita para o concentrado.

Para o caso do TGA, a constante cinética k é 3 vezes maior para a molibdenita do que a da calcopirita, mas se ajusta melhor numa equação de segunda ordem. Esses valores indicam também uma seletividade sendo que o fluxo da molibdenita é mais rápido e haverá flotação seletiva.

Os testes de flotação em bancada foram realizados com pH 2,3 através de um planejamento experimental de três variáveis (Concentração de PGA, querosene e dispersante) e dois níveis. Todos os resultados apresentaram recuperações acima de 50% e o modelo matemático decodificado para a função recuperação apresentou linearidade e se ajusta adequadamente aos dados experimentais em toda a faixa de condições avaliada.

7

Sugestões para trabalhos futuros

Estudar a química de superfície envolvida usando XPS para avaliar os produtos das reações e obter um maior entendimento dos mecanismos envolvidos na interação do reagente-mineral.

Avaliar o comportamento individual dos finos em flotação em coluna, dado que as maiores perdas para o concentrado de cobre são produzidas por finos e também são a causa da baixa qualidade dos concentrados.

Avaliar o reagente PGA com desenhos experimentais em testes de bancada nas condições sugeridas pela otimização dos parâmetros e avaliar a linearidade do modelo nessas condições.

Avaliar o reagente PGA em concentrados bulk reais e nas condições de usina, usando água do processo sendo que água recirculada é uma variável importante na avaliação de reagentes na flotação industrial.

Aprofundar no mecanismo de adsorção usando técnicas de IV-FT em precipitados a partir de soluções sintéticas para comparar com os produzidos nas superfícies minerais.

O reagente TGA sugere boas recuperações em circuitos tanto ácidos como básicos, uma avaliação nas propriedades depressoras em testes mais extensos poderia indicar a factibilidade do seu uso.

8

Referências bibliográficas

ALLISON, S. A. *et al.* A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 10, p. 2613–2618, out. 1972.

ANSARI, A.; PAWLIK, M. Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates. Part I. Adsorption studies. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 6, p. 600–608, maio 2007a.

____. Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates. Part II. Hallimond tube flotation. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 6, p. 609–616, maio 2007b.

ATDSR. **ATSDR - Toxicological Profile: Hydrogen Sulfide / Carbonyl Sulfide**. Atlanta, GEORGIA: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=389&tid=67>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

AYRES, H.; TORRES, F.; PONCE, M. *Diseños Experimentales Su Aplicación en Ingeniería de Procesos*. 2000.

BEAS-BUSTOS, E.; CROZIER, R. D. Moly/copper separation from concentrate of the combined acid and basic circuits at el teniente. **Minerals Engineering**, v. 5, n. 3-5, p. 357–379, mar. 1992.

BOULTON, A.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 61, n. 1, p. 13–22, 2001.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice**. [s.l.: s.n.].

CASTRO, S. *et al.* Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, II. Role of the adsorption and oxidation of sodium sulphide in the flotation of chrysocolla and malachite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 1, n. 2, p. 151–161, maio 1974.

CASTRO, S. Flotation Of Molybdenite. *In*: ZUTULOV, A. (Ed.). . **International molybdenum Encyclopedia Vol. 2**. 1. ed. Santiago de Chile: Internet Publications, 1979. p. 162–165.

CASTRO, S.; LASKOWSKI, J. S. Depressing effect of flocculants on molybdenite flotation. **Minerals Engineering**, v. 74, p. 13–19, abr. 2015.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D. W. On the Natural Floatability of Molybdenite. **AIIME Transactions**, v. 252, n. v, 1972.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D. W. Electrochemical flotation

separation of chalcocite from molybdenite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 10, n. 2, p. 89–94, mar. 1983.

CHEN, J. .; FENG, Q. .; LU, Y. . Electrochemical mechanism of thioglycollic acid depression sulfide minerals. **Trans. Nonferr. Met. Soc. China**, v. 11, p. 145–149, 2001.

CHEN, J. H.; LAN, L. H.; LIAO, X. J. Depression effect of pseudo glycolylthiourea acid in flotation separation of copper-molybdenum. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 23, n. 3, p. 824–831, mar. 2013.

COOKE, D. R.; HOLLINGS, P.; WALSHE, J. L. Giant Porphyry Deposits: Characteristics, Distribution, and Tectonic Controls. **Economic Geology**, v. 100, n. 5, p. 801–818, 29 mar. 2006.

CÓRDOBA, E. M. *et al.* Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. **Hydrometallurgy**, v. 93, n. 3-4, p. 81–87, ago. 2008.

DESAI, R. D.; HUNTER, R. F.; KOPPAR, L. G. The condensation of thiocarbamides with monochloroacetic acid and the conversion of Arylformamidinethiolacetic acids into ψ -thiohydantoin derivatives. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 54, n. 2, p. 118–121, 3 set. 2010.

DIANZUO, W.; SOMASUNDARAN, P. Application of flotation agents and their structure–property relationships. *In: Solution Chemistry: Mineral and Reagents*. Developments in Mineral Processing. [s.l.] Elsevier, 2006a. v. 17p. 143–201.

_____. Introduction. *In: Solution Chemistry: Mineral and Reagents*. Developments in Mineral Processing. [s.l.] Elsevier, 2006b. v. 17p. 1–4.

F.E. MUTSCHLER, S. LUDINGTON, A. A. B. **Giant Porphyry-Related Metal Camps of the World—A Database**. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/of/1999/of99-556/>>. Acesso em: 14 fev. 2015.

FAIRTHORNE, G.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 49, n. 1-2, p. 31–48, fev. 1997.

FUERSTENAU, D. W. Historical aspects of flotation developments in the chemistry of flotation processing. *In: FUERSTENAU, M.; JAMESON, G.; YOON, R. (Eds.). . Froth flotation, A Century of innovation*. 1. ed. Colorado: [s.n.]. p. 9–44.

FUERSTENAU, M. C. Mineral water interfaces and the electrical double layer. *In: KING, R. . (Ed.). . Principles of flotation*. 1. ed. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982. p. 17–30.

FUNDAMENSKII, V. S. *et al.* Study of the structure of (carbamidimidoylsulfanyl)acetic (“pseudothiohydantoinic”) acid by XRD and PM6 methods. **Russian Journal of Organic Chemistry**, v. 49, n. 5, p. 672–677, 8 jun. 2013.

GUPTA, A.; YAN, D. Chapter 16. Flotation. *In: MINERAL PROCESSING DESIGN and OPERATION: An Introduction*. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2006. p. 557–559.

GUPTA, C. K. Resources and processing. *In: GUPTA, C. . (Ed.). .*

Extractive Metallurgy of Molybdenum. 1. ed. Florida: CRC Press, 1992. p. 67–137.

HARMER, S. L. *et al.* Sulfur species at chalcopyrite (CuFeS₂) fracture surfaces. **American Mineralogist**, v. 89, n. 7, p. 1026, 1 jul. 2004.

HARRIS, D. C. Acid dissociation constants. *In*: FIORILLO, J. (Ed.). . **Quantitative Chemical Analysis.** 7th. ed. [s.l.] W. H. Freeman and Company, 2007. p. AP11.

HIRAJIMA, T. *et al.* Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma pre-treatment. **Minerals Engineering**, v. 66-68, p. 102–111, nov. 2014.

JOHNSON, S. B. *et al.* Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n. 1-4, p. 267–304, fev. 2000.

KLAUBER, C. Fracture-induced reconstruction of a chalcopyrite (CuFeS₂) surface. **Surface and Interface Analysis**, v. 35, n. 5, p. 415–428, maio 2003.

LI, Y. *et al.* A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. **Advances in colloid and interface science**, v. 197-198, p. 1–32, set. 2013.

LINCE, J. R.; FRANTZ, P. P. Anisotropic oxidation of MoS₂ crystallites studied by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. *In*: **Tribology Letters Vol. 9.** [s.l.] Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 2000. v. 9p. 211–218.

LIU, Y.; LIU, Q. Flotation separation of carbonate from sulfide minerals, I: flotation of single minerals and mineral mixtures. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7-8, p. 855–863, jul. 2004a.

____. Flotation separation of carbonate from sulfide minerals, II: Mechanisms of flotation depression of sulfide minerals by thioglycolic acid and citric acid. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 7-8, p. 865–878, jul. 2004b.

LOVELL, V. M. Industrial Flotation Reagents. *In*: KING, R. P. (Ed.). . **Principles of flotation.** First ed. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982. p. 85–89.

LUI, Q. **Studies on the flotation depression of chalcopirite, galena and sphalerite by thioglycolic acid.** [s.l.] The University of British Columbia, 1982.

LUO, S.; MCCLELLAND, J. F.; WHEELLOCK, T. D. **The interaction of thioglycolic acid and pyrite.** [s.l.] Elsevier B.V., 1993. v. 21

MAKOVICKY, E. Crystal Structures of Sulfides and Other Chalcogenides. *In*: ROSSO, J. J. (Ed.). . **SULFIDE MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY.** 1. ed. Washington: Mineralogical Society of America, 2006. p. 7–125.

MIRONOV, I. V.; TSVELODUB, L. D. Complexation of copper(I) by thiourea in acidic aqueous solution. **Journal of Solution Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 315–325, mar. 1996.

MITCHELL, T. K.; NGUYEN, A. V.; EVANS, G. M. Heterocoagulation of chalcopyrite and pyrite minerals in flotation separation. **Advances in colloid and interface science**, v. 114-115, p. 227–37, 30 jun. 2005.

MULLINS, O. C. *et al.* **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. Nova Iorque, USA: Springer, 2007.

NAGARAJ, D. R. **Oral Session, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress**. [s.l.] Elsevier, 2000. v. 13

POORKANI, M.; BANISI, S. Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the Sarcheshmeh copper complex. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 7, p. 735–738, jun. 2005.

PUGH, R. J. Macromolecular Organic Depressants in Sulphide Flotation - A Review , 1 . Principles , Types and Applications. v. 25, p. 101–130, 1989.

PYLE, J.; ZHANG, F. **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. Second ed. ed. Amsterdam: Elsevier, 2015.

RAGHAVAN, S.; HSU, L. L. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, n. 1-3, p. 145–162, 1984.

RÂY, P. C.; FERNANDES, F. V. Action of monochloroacetic acid on thiocarbamide and monoalkylated thiocarbamides. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 105, p. 2159, 1 jan. 1914.

SALATIC, D.; SALATIC, V. Valorisation of molybdenite from majdanpek copper concentrate. **Developments in Mineral Processing**, v. 13, n. C, p. 9–14, 2000.

SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; JULIAN, L. R. **Electrochemistry for Chemists**. [s.l.: s.n.].

SERJEANT, E. P.; DEMPSEY, B. Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**, v. 23, p. 26, 1979.

SILLITOE, R. H. Porphyry Copper Systems. **Economic Geology**, v. 105, n. 1, p. 3–41, 22 mar. 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 6 Ed ed. USA: Cengage Learning, 2006.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 1ra Ed. ed. USA: Wiley-Interscience, 2002.

SUN, J.; STANBURY, D. M. Kinetics and mechanism of oxidation of thioglycolic acid by hexachloroiridate(IV). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 5, p. 785, 1 jan. 2002.

SUN, W. *et al.* Porphyry deposits and oxidized magmas. **Ore Geology Reviews**, v. 65, p. 97–131, mar. 2015.

TABARES, J. O.; ORTEGA, I. M.; BAHENA, J. L. R. Surface Properties and Floatability of Molybdenite. 2006.

TAGGART, A. F. Flotation reagents. *In*: AIMME (Ed.). . **Flotation Practice: Papers and Discussions Presented at Meetings Held at Salt Lake City, Aug. 1927, and New York, Feb. 1928**. New York: The Institute, 1928. .

TAHERI, B. *et al.* Dual effects of sodium sulfide on the flotation behavior of chalcopyrite: I. Effect of pulp potential. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 21, n. 5, p. 415–422, 7 maio 2014.

TAN, Y. H. *et al.* Bubble size, gas holdup and bubble velocity profile of some alcohols and commercial frothers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 119, p. 1–5, mar. 2013.

VAUGHAN, D. J.; BECKER, U.; WRIGHT, K. Sulphide mineral surfaces: theory and experiment. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, n. 1-4, p. 1–14, 1997.

WOLFGANG, P. **Agglomeration in industry**. Weinheim: [s.n.].

YIN, W. Z.; ZHANG, L. R.; XIE, F. Flotation of Xinhua molybdenite using sodium sulfide as modifier. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 20, n. 4, p. 702–706, abr. 2010.

YUEHUA, H.; WEI, S.; DIANZUO, W. Roles of Depressants in Flotation of Sulphide Minerals. *In: Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. 1. ed. London: [s.n.]. p. 112–137.

ZANIN, M. *et al.* A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. **International Journal of Mineral Processing**, v. 93, n. 3-4, p. 256–266, dez. 2009.

ZHU, G. **Simulation of continuous flotation for moly-copper separation from laboratory measurement**. [s.l.] Montana College of Mineral Science and Technology, 1981.

ZISMAN, W. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *In: FOWKES, F. M. (Ed.). . Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Advances in Chemistry. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964. v. 43p. 1–51.

9 Anexos

Anexo 1

Tabela 5. Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade.

GL	V1																			
V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	248.0	251.1	252.2	253.3	253.8
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.479	19.487	19.492
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.680	8.594	8.572	8.549	8.538
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.356	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237

Anexo 2

Otimização pelo método simplex

Tabela 31. Segunda obtenção do centro de gravidade

Teste	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
2	2,37	5,63	78,43
3	3,16	5,63	74,88
5	1,84	4,49	79,07
PROMEDIO	2,46	5,25	77,46

Logo se deve encontrar o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice 6:

$$ZA_r = 1,76$$

$$ZC_r = 6,58$$

Tabela 32. Terceira obtenção do vértice

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
2	2,37	5,63	78,43
3	3,16	5,63	74,88
5	1,84	4,49	79,07
6	1,76	6,58	82,62

Note-se que a recuperação menor é do vértice número 3, então se deve encontrar o centro de gravidade para cada variável.

Tabela 33. Terceira obtenção do centro de gravidade

Teste	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
2	2,37	5,63	78,43
5	1,84	4,49	79,07
6	1,76	6,58	82,62
PROMEDIO	1,99	5,56	80,04

Logo se encontrou o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice 7:

$$ZA_r = 0,82$$

$$ZC_r = 5,50$$

Tabela 34. Quarta obtenção do centro de gravidade

Teste	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
5	1,84	4,49	79,07
6	1,76	6,58	82,62
7	0,82	5,50	85,20
PROMEDIO	1,47	5,52	82,30

Logo se deve encontrar o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice 8:

$$ZA_r = 0,85$$

$$ZC_r = 5,42$$

Tabela 35. Quinta obtenção do vértice

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
5	1,84	4,49	79,07
6	1,76	6,58	82,62
7	0,82	5,50	85,20
8	0,58	5,42	86,17

Note-se que a recuperação menor é do vértice nro. 5, então se deve encontrar o centro de gravidade para cada variável.

Tabela 36. Quinta obtenção do centro de gravidade

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
6	1,75556	6,58	82,62
7	0,81926	5,50	85,20
8	0,58	5,42	86,17
PROMEDIO	1,05	5,83	84,66

Logo se deve encontrar o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice 9:

$$ZA_r = 0,26$$

$$ZC_r = 7,18$$

Tabela 37. Sexta obtenção do vértice

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
6	1,76	6,58	82,62

7	0,82	5,50	85,20
8	0,58	5,42	86,17
9	0,26	7,18	90,26

Note-se que a recuperação menor é do vértice número 6, então se deve encontrar o centro de gravidade para cada variável.

Tabela 38. Sexta obtenção do centro de gravidade

Vértice	ZA	ZC	Y (Recup. Mo)
7	0,81926	5,50	85,20
8	0,57543	5,42	86,17
9	0,26	7,18	90,26
PROMEDIO	0,55	6,03	87,21

Logo se deve encontrar o ponto de reflexão, ou seja, as coordenadas do novo vértice 9:

$$Z_{A_r} = -0,65$$

$$Z_{C_r} = 5,49$$