ESTUDOS DE OTIMIZAÇÃO PARA REJEIÇÃO DE FLÚOR NA FLOTAÇÃO DE UM MINÉRIO DE COBRE SULFETADO DA REGIÃO DE CARAJÁS

A. C. Tavares[1], D. J. F. Couto[2], K.L.C.Gonçalves[3]
[1] Vale S.A. – Diretoria de Tecnologia Mineral
BR381, km450, Santa Luzia, MG, 30040-900. email: aline.cristina.tavares@vale.com
[2] Vale S.A. – Diretoria de Tecnologia Mineral
BR381, km450, Santa Luzia, MG, 30040-900. email: danielly.couto@vale.com
[3] Vale S.A. – Diretoria de Tecnologia Mineral
BR381, km450, Santa Luzia, MG, 30040-900. email: keila.goncalves@vale.com

RESUMO

Os depósitos de cobre sulfetado da região de Carajás (Pará) foram gerados pela percolação de fluidos hidrotermais em rochas graníticas e vulcânicas e são denominados depósitos IOCG (*iron oxide-copper-gold*). Durante esses eventos hidrotermais de alto gradiente geotérmico grande variedade de minerais de ganga como anfibólios, biotita e fluorita foram formados. Estes minerais de ganga foram enriquecidos em flúor e cloro, que são elementos deletérios no concentrado de cobre. Calcopirita e bornita são os principais minerais-minério de cobre e podem ocorrer em veios, brechas ou disseminados na ganga.

O estudo foi composto de ensaios de flotação em bancada e em miniplanta piloto, que por sua vez tiveram o objetivo de investigar a rejeição dos minerais portadores de flúor no processo de flotação durante o desenvolvimento do fluxograma de processo de um dos depósitos de cobre sulfetado de Carajás. Todos os estudos investigativos foram conduzidos com o suporte de técnicas de análise mineralógica quantitativa como QEMSCAN e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Este artigo descreve e discute os resultados obtidos nos testes metalúrgicos, bem como enfatiza a importância da caracterização mineralógica quantitativa durante a otimização do processo de flotação e o desenvolvimento do fluxograma de processo.

PALAVRAS-CHAVE: flotação, concentrado de cobre, flúor, mineralogia quantitativa

INTRODUÇÃO

Os depósitos do tipo IOCG *(iron oxide-copper-gold*) são depósitos gerados por processos de alteração hidrotermal e se caracterizam pela forte associação do minério sulfetado com magnetita e/ou hematita. Em geral, constituem importantes reservas de sulfetos de cobre. Na província mineral de Carajás há uma grande variedade (>200 milhões de toneladas) de depósitos tipo óxido IOCG como Salobo, Cristalino e Sossego, cuja gênese está relacionada à percolação de fluido hidrotermal em rochas graníticas e vulcânicas.

O estudo da redução do teor de flúor descrito neste artigo é parte do desenvolvimento de rota de processo de um depósito IOCG de cobre na região de Carajás. Calcopirita e bornita são os principais minerais de cobre, sendo a ganga composta dominantemente por anfibólios, biotita, quartzo, clorita e fluorita. O maior desafio encontrado foi a rejeição dos elementos deletérios, principalmente flúor, no concentrado final da flotação.

A caracterização mineralógica durante o desenvolvimento de rota de processo de novos depósitos é essencial. Através da análise mineralógica conhece-se a distribuição dos elementos deletérios nos minerais de ganga, texturas e associações minerais que influenciam na liberação, bem como a presença de minerais que podem impactar negativamente na rota de processo proposta. Para fornecer as informações detalhadas do minério várias técnicas analíticas precisam ser integradas como microscopia ótica e eletrônica de varredura, microssonda, QEMSCAN, MLA, difração de raios-X, espectroscopia Mossbauer, dentre outras. Os métodos utilizados dependem das características do minério estudado e das limitações de cada técnica.

METODOLOGIA

Amostragem

Quarenta e nove amostras foram selecionadas para os estudos de definição da rota de processo, variabilidade e ensaios de flotação na miniplanta piloto de flotação. Para a seleção de amostras foram utilizados os seguintes critérios de amostragem:

- Todos os litotipos deveriam estar representados;
- Os teores deveriam cobrir a gama esperada no depósito;
- Os intervalos selecionados precisariam estar disponíveis nas caixas de testemunho e a massa obtida precisaria ser suficiente para os estudos de flotação;
- A distribuição espacial das amostras no depósito deveria ser tal que todas as principais áreas do depósito fossem incluídas.

Preparação e Caracterização das Amostras

As amostras foram enviadas ao Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM) na forma de testemunhos de sondagem. Cada amostra foi britada em um britador de mandíbulas até a granulometria 100% passante em 1,0mm, e quarteada em alíquotas de 1kg cada. Cada alíquota foi armazenada em atmosfera de nitrogênio. Uma alíquota de 1kg de cada amostra foi utilizada para caracterização química, física e mineralógica.

Seções polidas foram preparadas para caracterização mineralógica por QEMSCAN e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizadas microanálises WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*) por microssonda eletrônica a fim de identificar os minerais portadores de flúor.

Ensaios de Flotação

Ensaios de flotação em bancada (*rougher* e *cleaner*) foram realizados com o objetivo de determinar as condições ótimas de processo como tempo de residência, dosagem de reagentes, pH e granulometria da moagem/remoagem a fim de aumentar a seletividade e, consequentemente, reduzir o teor de flúor no concentrado final.

O teste padrão de flotação *rougher* consistiu na moagem de uma alíquota de 1kg na granulometria ótima de moagem (P80=212μm) e flotação em célula Denver de 2,5 litros durante 8 minutos. Utilizou-se os coletores amil xantato de potássio e ditiofosfato e os espumantes metil isobutil carbinol (MIBC) e propileno glicol. O pH foi ajustado para 9,0 com cal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Química e Mineralógica das Amostras Iniciais

A análise química média das amostras iniciais selecionadas para os estudos de flotação estão apresentadas na Tabela I.

Tabela I: Análise química média das amostras iniciais

Amostra	Cu %	Fe %	S %	Al %	Au ppm	C %	Ca %	Cl ppm	F ppm	K %	Mg %	Na %	P %	Si %
Média Amostras Iniciais	0,73	15,5	0,71	5,57	0,29	0,06	1,85	2864	10598	4,06	2,5	0,41	0,11	23,4

Todas as amostras foram analisadas em QEMSCAN e microscópio eletrônico de varredura. Biotita, clorita, quartzo, anfibólios (hastingsita, actinolita e grunerita), feldspatos e sulfetos de cobre (calcopirita e bornita localizada) são os principais minerais presentes nestas amostras. Calcopirita é o sulfeto de cobre dominante e, às vezes, ocorre associada à bornita. Os sulfetos de cobre ocorrem em veios, brechas e/ou disseminados na ganga. Os resultados consolidados são apresentados na Tabela II.

A análise química quantitativa através da microssonda identificou que os principais minerais portadores de flúor nestas amostras são fluorita, biotita, fluorapatita, anfibólios e turmalina. Considerando a abundância desses minerais, fluorita e biotita são os principais minerais portadores de flúor, responsáveis por 62% e 32% respectivamente do total de flúor nestas amostras.

Tabela II: Composição mineralógica e partição de flúor

Minerais	% peso	F (%)
Quartzo	20,07	-
Feldspatos	9,01	-
Ca-anfibólios	7,08	1
Grunerita	4,74	-
Biotita	35,90	32
Clorita	11,50	1
Moscovita	3,99	1
Fluorita	0,87	62
Fluorapatita	0,50	3
Sulfetos de Cu	2,30	-
Óxidos de Fe e Ti	1,63	-
Outros minerais	2,41	-

Ensaios de Flotação Rougher

Uma vez que fluorita e biotita foram identificadas como os principais minerais portadores de flúor, os seguintes reagentes foram selecionados para ser utilizados nos testes visando à depressão destes minerais: goma guar, silicato de sódio, carboximetil-celulose, hexameta fosfato de sódio e ácido fluossilícico. Os resultados estão apresentados na Tabela III.

Tabela III: Ensaios *rougher* para investigar a depressão de biotita e fluorita

TESTE	Produto	Massa (%)	Teor Cu (%)	Recuperação		
				Cu	F	K
Branco (sem depressores)	Alim Calc	100%	0,78	100%	100%	100%
	Concentrado	**12,6%**	**5,67**	**92,1%**	**15,9%**	**11,9%**
HMF	Alim Calc	100%	0,74	100%	100%	100%
	Concentrado	**8,0%**	**5,57**	**93,8%**	**15,4%**	**11,4%**
Silicato de Sódio	Alim Calc	100%	0,77	100%	100%	100%
	Concentrado	**10,0%**	**7,26**	**93,9%**	**13,7%**	**8,9%**
Goma Guar	Alim Calc	100%	0,80	100%	100%	100%
	Concentrado	**15,4%**	**4.69**	**90,0%**	**20,3%**	**15,8%**
Ácido Fluossilícico	Alim Calc	100%	0,73	100%	100%	100%
	Concentrado	**10,8%**	**6,69**	**94,9%**	**14,5%**	**9,6%**
Silicato de sódio + CMC	Alim Calc	100%	0,74	100%	100%	100%
	Concentrado	**12,3%**	**5,82**	**95,3%**	**15,4%**	**11,0%**

Como pode ser observado na Tabela II, a adição de silicato de sódio promoveu aumento na seletividade na etapa *rougher*, uma vez que se observou aumento no teor de cobre e menor recuperação de biotita (indicada pela recuperação de K) para o concentrado. Por esse motivo, a adição de silicato de sódio foi incluída nos ensaios subsequentes.

Caracterização Mineralógica do Concentrado Rougher

Um ensaio *rougher* com a condição ótima de flotação foi realizado com o objetivo de submeter o concentrado à caracterização mineralógica para avaliação dos minerais portadores de flúor que se reportaram ao concentrado. Para tal, o concentrado *rougher* foi coletado em estágios de 30 segundos, 3 e 8 minutos. Cada concentrado foi analisado por QEMSCAN e MEV. A Figura 1 mostra a distribuição de flúor nestes concentrados.

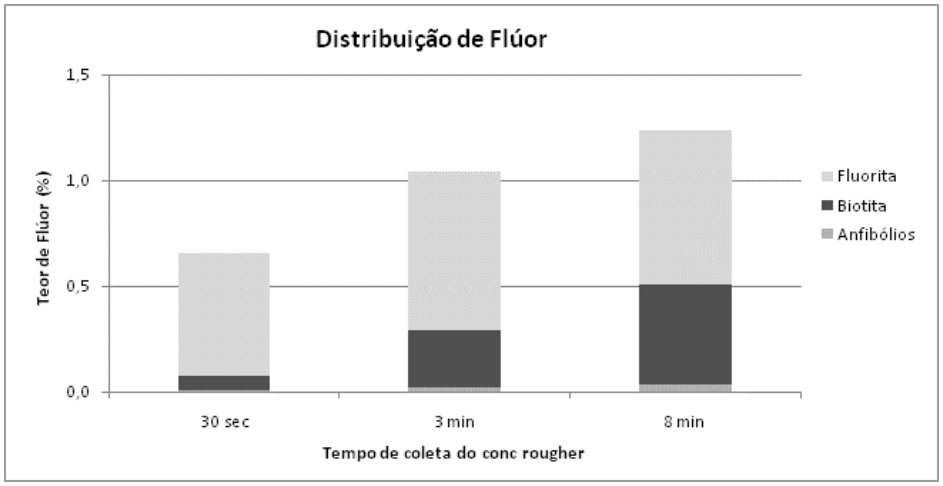

Figura 1: Distribuição de flúor no concentrado *rougher* coletado por 30 segundos, 3 e 8 minutos.

A Figura 1 indica que mesmo o concentrado coletado nos primeiros 30 segundos de flotação apresenta elevado teor de flúor, sugerindo associação dos minerais portadores de flúor com os sulfetos de cobre (baixa liberação).

A fluorita é um fluoreto de cálcio (CaF_2) e tem 48,67% de flúor. Nas amostras analisadas a fluorita é granular e apresenta-se em vários tamanhos e associações, como mostrado nas imagens de elétrons retroespalhados apresentadas nas Figuras 2 e 3.

A biotita é um filossilicato comum do grupo da mica, com fórmula química aproximada $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$. Nas amostras analisadas, a biotita tem frequentemente um formato acicular e está associada com anfibólios, clorita e calcopirita. As microanálises em WDS mostraram que a biotita tem, em média, 0,56% de flúor. A Figura 4 mostra algumas associações comuns da biotita. Quando este mineral ocorre como agulhas na calcopirita, é muito difícil a separação desses dois minerais.

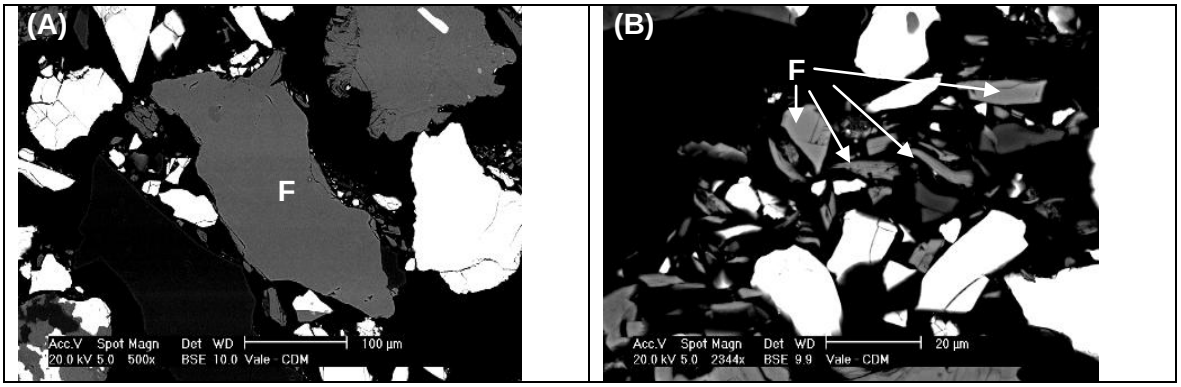

Figura 2: Imagens de elétrons retroespalhados mostrando a fluorita (F) liberada e grãos de diferentes tamanhos: (A) > 200µm e (B) < 20µm.

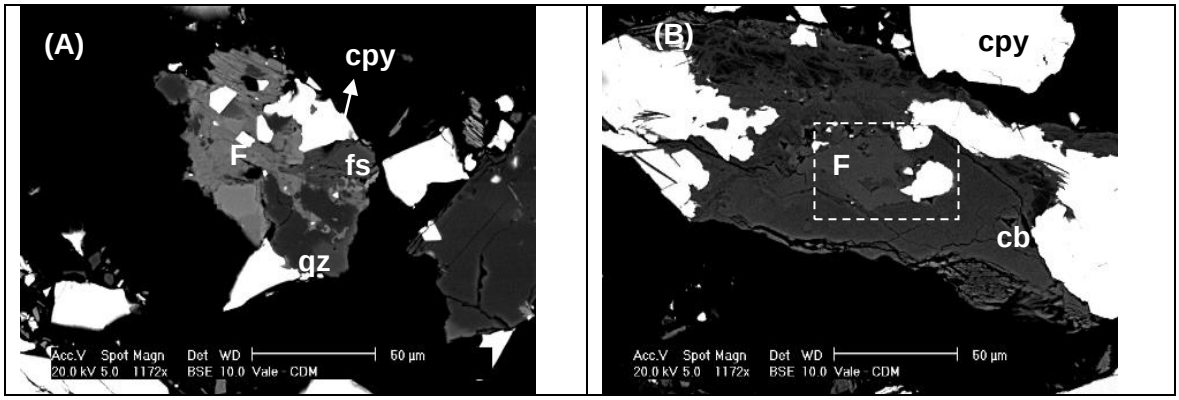

Figura 3: Imagens de elétrons retroespalhados mostrando os grãos de fluorita (F) associados com: (A) calcopirita (cpy), feldspato (fs) e quartzo (qz) e (B) calcopirita (cpy) e carbonato (cb).

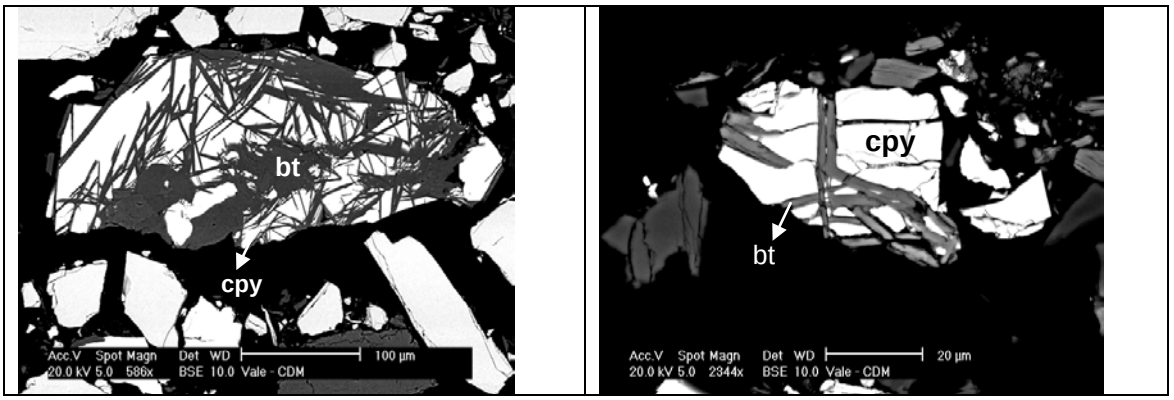

Figura 4: Imagens de elétrons retroespalhados mostrando a associação da biotita (bt) como agulhas inclusas na calcopirita (cpy).

A caracterização mineralógica mostrou que o flúor contido no concentrado *rougher* deve-se à associação da biotita e da fluorita com a calcopirita e, em menor importância, ao arraste de partículas liberadas e de granulometria muito fina de fluorita e biotita.

Ensaios de Flotação em Circuito Aberto

Ensaios de flotação *cleaner* foram realizados com o objetivo de determinar a granulometria de remoagem ótima para rejeição de biotita e fluorita. Para este propósito três amostras representativas foram selecionadas e três diferentes granulometrias de remoagem foram testadas: P80 de 30µm, 20µm e 10µm. Os resultados são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV: Ensaios de flotação *cleaner* com diferentes granulometria de remoagem

Amostra	Remoagem P80	Produto	Massa (%)	Teor Cu (%)	Teor F (%)	Recuperação	
						Cu	F
1	30µm	Alim. Cal.	100%	0,70	9982	100%	100%
		Conc. Recl.	**2,2%**	**29,73**	**1221**	**92,8%**	**0,3%**
	20µm	Alim. Cal.	100%	0,65	9159	100%	100%
		Conc. Recl.	**1,5%**	**30,41**	**596**	**75,0%**	**0,1%**
	10µm	Alim. Cal.	100%	0,66	7673	100%	100%
		Conc. Recl.	**1,3%**	**32,09**	**276**	**62,0%**	**0,05%**
2	30µm	Alim. Cal.	100%	0,29	5854	100%	100%
		Conc. Recl.	**0,9%**	**28,00**	**2781**	**89,1%**	**0,3%**
	20µm	Alim. Cal.	100%	0,31	5180	100%	100%
		Conc. Recl.	**0,8%**	**32,19**	**1156**	**79,7%**	**0,2%**
	10µm	Alim. Cal.	100%	0,31	5940	100%	100%
		Conc. Recl.	**0,7%**	**33,30**	**1150**	**76,6%**	**0,1%**
3	30µm	Alim. Cal.	100%	0,79	7232	100%	100%
		Conc. Recl.	**2,1%**	**28,13**	**1914**	**73,6%**	**0,5%**
	20µm	Alim. Cal.	100%	0,66	7016	100%	100%
		Conc. Recl.	**1,2%**	**32,67**	**263**	**60,0%**	**0,05%**
	10µm	Alim. Cal.	100%	0,68	11613	100%	100%
		Conc. Recl.	**1,2%**	**32,81**	**300**	**58,5%**	**0,03%**

Os ensaios *cleaner* em circuito aberto com diferentes granulometrias de remoagem indicaram que, quanto mais fino é o concentrado *rougher* remoído, mais baixo é o teor de flúor no concentrado final. Entretanto, remoagem muito fina (10μm) é prejudicial à recuperação de cobre no concentrado final em razão do aumento das partículas finas e ultrafinas perdidas para o rejeito *scavenger* do *cleaner*. Por esta razão, o P80 de 20μm foi considerado a condição ótima de flotação e remoagem.

Ensaios na Miniplanta Piloto de Flotação (MPP)

Duas amostras compostas de aproximadamente 300kg cada foram selecionadas de acordo com o plano de lavra dos primeiros 10 anos da mina para os ensaios na miniplanta piloto. O objetivo destes ensaios foi confirmar os resultados obtidos nos ensaios de flotação em bancada.

Para evitar que partículas de ganga liberadas pudessem ser coletadas por arraste, um dispositivo de água de lavagem foi criado para ser encaixado sobre as células do *cleaner* e *recleaner*, de modo a simular a água de lavagem da coluna de flotação. Os resultados das duas amostras trabalhadas são apresentados na Tabela V.

Tabela V: Resultados das campanhas da miniplanta piloto de flotação

Amostra	Teste	Produto	Massa (%)	Teor Cu (%)	Teor F (%)	Recuperação Cu
A	COM água lavagem	Alim Calc	100%	0,82	5518	100%
		Conc Final	**2,3%**	**28,5**	**279**	**95,3%**
	SEM água lavagem	Alim Calc	100%	0,83	5097	100%
		Conc Final	**2,9%**	**25,3**	**496**	**94,6%**
B	COM água lavagem	Alim Calc	100%	0,77	9742	100%
		Conc Final	**2,0%**	**32,6**	**601**	**96,5%**
	SEM água lavagem	Alim Calc	100%	0,78	9703	100%
		Conc Final	**1,7%**	**31,7**	**820**	**95,9%**

Os resultados obtidos com ambas as amostras confirmaram que o dispositivo de água de lavagem teve um papel importante na rejeição dos minerais portadores de flúor, juntamente com a granulometria de remoagem mais fina. Em escala industrial a etapa *cleaner* será feita em coluna de flotação e automaticamente o benefício da água de lavagem da espuma já terá sido incorporado ao projeto. A caracterização mineralógica dos concentrados mostrou que nas duas amostras a quantidade de ganga silicática foi inferior a 1%, indicando que o processo proposto foi muito seletivo.

CONCLUSÕES

As informações obtidas na caracterização mineralógica e nos estudos de liberação foram extremamente importantes na identificação da forma mais eficaz para depressão de flúor. A identificação dos principais minerais portadores de flúor por QEMSCAN foi importante na seleção dos depressores a serem testados. As imagens do concentrado *rougher* suportaram a decisão de testar a granulometria de remoagem muito fina e adaptar o dispositivo de água de lavagem para reduzir a recuperação destes minerais de ganga por arraste. Os resultados indicaram que uma coluna de flotação é imprescindível nos estágios de limpeza.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GROVES D. I., BIERLEIN F. P., MEINERT L. D., HITZMAN M. W. 2010. Iron Oxide Copper-Gold (IOCG) Deposits through Earth History: Implications for Origin, Lithospheric Setting, and Distinction from Other Epigenetic Iron Oxide Deposits. In: Economic Geology; 105(3): 641-654.

TALLARICO, F. H. B., MCNAUGHTON N. J. GROVES D. I., FLETCHER I. R., FIGUEIREDO B. R., CARVALHO J. B. REGO J. L., NUNES A. R. 2004. Geological and SHRIMP II U-Pb constraints on the age and origin of the Breves Cu-Au-(W-Bi-Sn) deposit, Carajás, Brazil. In: Mineralium Deposita 39: 68–86.