



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

LUIZA ZENEIDE SANTANA SOUZA

Flotação da molibdenita disseminada de Carnaíba (Bahia)



SALVADOR
2015

FLOTAÇÃO DA MOLIBDENITA DISSEMINADA DE CARNAÍBA (BAHIA)

Luiza Zeneide Santana Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientador: Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Salvador

Março de 2015

S729 Souza, Luiza Zeneide Santana

Flotação da molibdenita disseminada de Carnaíba (Bahia)/Luiza Zeneide Santana Souza. – Salvador: UFBA, 2015.

XVI, 132 p. 29, 7cm.

Orientador: Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Dissertação (mestrado) – UFBA/Programa de Engenharia Industrial, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 91 – 94.

1. Molibdenita. 2. Flotação. 3. Carnaíba. I. de Andrade Lima, Luiz Rogério Pinho. II. Universidade Federal da Bahia, Programa de Engenharia Industrial. III. Título.

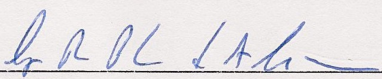
CDD: 549.32

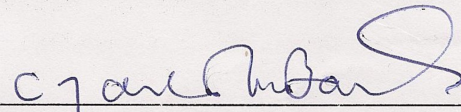
FLOTAÇÃO DA MOLIBDENITA DISSEMINADA DE CARNAÍBA (BAHIA)

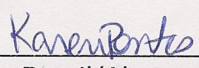
LUIZA ZENEIDE SANTANA SOUZA

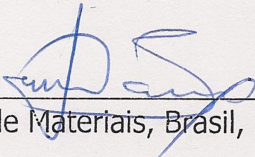
Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima 
Doutor em Engenharia Metalúrgica, Canadá, 2000;

Prof. Carlos Adolpho Magalhães Baltar 
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Brasil, 1997;

Prof^a. Karen Valverde Pontes 
Doutora em Engenharia Química, Brasil/Alemanha, 2008;

Prof. Luís Alberto Dantas Barbosa 
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Brasil, 2001;

Salvador, BA - BRASIL
Março/2015

Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.

*Ao Amor
Da minha família.*

Agradecimentos

Ao Prof. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima pela orientação deste trabalho com paciência, competência e dedicação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia agradeço pela concessão de bolsa de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro a este estudo.

Gostaria de agradecer a minha mãe, Zenaide, pelo amor, compreensão, paciência, por me proporcionar uma excelente educação e sempre apoiar nas minhas decisões.

Agradeço a Reiner, pelo infinito amor que me proporciona, pelo apoio e compreensão na confecção deste trabalho e pelas inúmeras palavras de incentivo. Te amo!

Às minhas primas, Adriana e Erica e também às minhas tias, Leda e Rosália proporcionarem alegria, amor e sempre estarem disponíveis.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta na confecção deste trabalho. Muito obrigada.

Resumo da Dissertação apresentada à UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

O molibdênio é muito utilizado na indústria, devido a sua boa condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e elevada resistência à corrosão, possibilitando seu uso, em várias aplicações na indústria metalúrgica, automobilística e química. A principal fonte de molibdênio é o mineral molibdenita, sendo o restante obtido pela reciclagem de catalisadores. No Brasil existem depósitos de molibdenita, porém não são explorados comercialmente. Na Serra de Carnaíba, Bahia existe uma ocorrência de molibdenita como subproduto do garimpo de esmeralda, que vem sendo tratada e concentrada por flotação desde a década de 60 e produz um concentrado de molibdênio de baixo teor. Este estudo tem por finalidade adequar o processo de flotação para obter um concentrado com teor de molibdênio elevado e uma caracterização tecnológica da molibdenita disseminada de Carnaíba, composta por três etapas: caracterização química, caracterização mineralógica e técnica de beneficiamento. Neste estudo foram usadas duas amostras A e B. À caracterização química foi realizada por fluorescência de raios-X, análise por ativação neutrônica e espectrofotometria de emissão por plasma, também foi feita uma caracterização mineralógica, através da microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. As técnicas de concentração foram realizadas flotação, micro flotação, gravimetria e lixiviação. Os ensaios de flotação, amostra A com o uso de silicato de sódio, querosene e óleo de pinho, seguido de lixiviação com ácido fluorídrico resultaram em um concentrado máximo de 59% de molibdênio. Os ensaios de flotação realizados com silicato de sódio e metil isobutil carbinol produziram concentrados com teor máximo de 48% de molibdênio e recuperação de molibdênio de 86%. Para amostra B, os ensaios de flotação empregando cloreto de sódio, silicato de sódio e óleo de pinho geraram um concentrado com teor máximo de 27% de molibdênio e recuperação de 86,56% de molibdênio. O processo da amostra A foi ajustado para obter teor aceitável pela indústria e para amostra B, a realização de flotação (*cleaner*) também alcançará esse teor.

Palavras Chaves: Molibdenita, Flotação, Carnaíba.

Abstract of Dissertation presented to PEI/UFBA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Molybdenum is widely used in industry due to their good thermal conductivity, low thermal expansion coefficient and high corrosion resistance, allowing its use in various applications in the metallurgical, chemical and automotive industry. The main source of molybdenum is molybdenite minerals, with the remainder being obtained by the recycling of catalysts. In Brazil there are molybdenite deposits, but are not commercially exploited. In the Sierra de Carnaíba, Bahia hesitate one occurrence of molybdenite as a byproduct of emerald mining, which has been treated and concentrated by flotation since the 60 and produces a concentrate of low-grade molybdenum. This study aims to adapt the flotation process to obtain a concentrate with high molybdenum content and a technological characterization of disseminated molybdenite Carnaíba, consists of three steps: chemical, mineralogical characterization and processing technique. This study used two samples A and B. In the chemical characterization was performed by fluorescence X-ray, neutron activation analysis and plasma emission spectroscopy was also made one mineralogical characterization by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The concentration techniques were performed flotation, micro flotation and leaching gravimetry. Flotation tests, sample A using sodium silicate, kerosene, pine oil, followed by leaching with hydrofluoric acid concentrate resulted in a maximum of 59% molybdenum. The flotation tests with sodium silicate and methyl isobutyl carbinol produced concentrates with maximum of 48% molybdenum and 86 % molybdenum recovery. For sample B, the flotation tests using sodium chloride, sodium silicate and pine oil concentrate having generated a maximum of 27% molybdenum and 86,56% recovery molybdenum. The sample A process was adjusted to obtain acceptable level by industry and to sample B, conducting flotation cleaner will also reach this level.

Keywords: Molybdenite, Flotation, Carnaíba.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
1 Introdução	1
1.1 Objetivo	3
1.2 Justificativa e Relevância	4
1.3 Estrutura da dissertação	4
2 Fundamentação Teórica	6
2.1 Molibdênio	6
2.2 Molibdenita	8
2.2.1 Minerais de ganga	9
2.3 Caracterização tecnológica de minérios	10
2.3.1 Principais técnicas instrumentais de caracterização	11
2.4 Flotação	12
2.5 Reagentes	14
3 Revisão da Literatura	17
3.1 Processo de concentração da molibdenita	17
3.1.1 Recuperação primária da molibdenita	18
3.1.2 Recuperação secundária da molibdenita	20
3.2 Flotação da molibdenita	22
3.2.1 O uso de modificador da força iônica, na flotação da molibdenita	28
3.3 Caracterização tecnológica de minérios	30
4 Materiais e Métodos	32
4.1 Preparação das Amostras	32

4.1.1	Molibdenita disseminada/quartzo, Amostra A.	32
4.1.2	Molibdenita disseminada/ quartzo/micas, Amostra B.	33
4.2	Caracterização química e mineralógica	34
4.3	Reagentes	36
4.4	Ensaio de flotação	38
4.4.1	Procedimentos dos ensaios de flotação	38
4.4.2	Procedimentos dos ensaios de micro flotação	39
4.5	Procedimento dos ensaios de lixiviação	40
4.6	Procedimento dos ensaios de concentração gravimétrica	41
4.7	Cálculos	42
4.7.1	Reconciliação de dados	43
4.7.2	Índice de desempenho	45
4.7.3	Análise de agrupamento	45
4.8	Técnicas de beneficiamento empregadas neste estudo	47
5	Resultados e Discussão	49
5.1	Caracterização Química e Mineralógica	49
5.1.1	Caracterização da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A	49
5.1.2	Caracterização da molibdenita disseminada/quartzo/ micas, amostra B.	51
5.2	Ensaio de Flotação da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A.	56
5.2.1	Rejeito da flotação, molibdenita disseminada/quartzo, amostra A	56
5.2.2	Flotação da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A.	60
5.3	Ensaio de Flotação da molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.	74
6	Conclusão	88
	Referências Bibliográficas	91

A	Análise química da molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.	95
B	Imagens do MEV da molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.	97
C	Imagens de microscopia óptica da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A.	110
D	Reconciliação de dados dos testes de flotação das amostras A e B.	113
	D.1 Sistema com um concentrado	113
	D.2 Sistema com dois concentrados	116
E	Medições obtidas antes da reconciliação de dados dos testes de flotação das amostras A e B.	119
F	Produção Científica	126
G	Sumário da geologia da Serra de Carnaíba, Bahia (MOREIRA e SILVA, 2006).	127

Lista de Figuras

1.1	Mapa mineiro do molibdênio no Brasil, adaptado de Barbosa e Gusmão (1980).	2
1.2	Produção artesanal da molibdenita no garimpo de Carnaíba, Bahia. .	3
1.3	Técnicas utilizadas neste trabalho.	5
2.1	Molibdenita de Carnaíba	8
2.2	(a) Estrutura da molibdenita, MoS_2 , molibdênio em azul e enxofre em amarelo. (b) vista superior da estrutura, adaptado (CAO et al., 2012) .	8
2.3	Processo de flotação.	13
3.1	Fluxograma de <i>Cannea</i> , adaptado de Gupta (1992).	18
3.2	Fluxograma básico da recuperação primária do minério molibdenita, adaptado de Gupta (1992)	19
3.3	Fluxograma de recuperação do molibdênio como subproduto do minério cobre porfirítico, adaptado de Gupta (1992)	21
3.4	Influência do óleo diesel (de diferentes fabricantes) na flotação da molibdenita com temperatura da polpa a 20°C, adaptado de He et al. (2011).	23
3.5	Influencia do óleo diesel (de diferentes fabricantes) na flotação da molibdenita com temperatura da polpa a 5 °C, adaptado de He et al. (2011).	23
3.6	Adsorção da dextrina na molibdenita em função do pH, adaptado de Wie e Fuerstenau (1974)	24
3.7	O efeito do pH na recuperação e teor na flotação da molibdenita, adaptado de Park e Jeon (2010)	25
3.8	Influencia do pH na flotação da molibdenita e talco na presença de dextrina a 100 ppm, adaptado de Braga et al. (2014)	27

3.9	Influencia do pH na recuperação da molibdenita e talco, adaptado de Braga et al. (2014)	28
3.10	Efeito da concentração de NaCl na flotação da molibdenita em pH natural, 5.3 (Xantato = 10 mg/L; MIBC = 10 mg/L). Adaptado de Laskowski e Castro (2008).	29
3.11	Recuperação do cobre (Cu) e molibdênio (Mo), na flotação de desbaste, em escala de laboratório, com água e água do mar em função do pH . Adaptado de Ramos et al. (2013).	30
4.1	Diagrama de blocos do processo de preparação da amostra A.	33
4.2	Diagrama de blocos do processo de preparação da amostra B.	34
4.3	Equipamento de fluorescência de raios – X, NILTON XL3T.	35
4.4	Lupa Olympus SZX7 SC 30.	35
4.5	Sistema para estudos de flotação: (a) foto da célula de flotação e (b) detalhe da formação da camada de espuma nos estudos com a molibdenita	38
4.6	Tubo de Hallimond modificado.	39
4.7	Elutriador.	42
4.8	Processo simplificado para o balanço de massa da flotação	44
4.9	Exemplo de dendrograma horizontal.	46
4.10	Fluxograma das técnicas de caracterização tecnológica utilizada neste estudo.	48
5.1	Difratograma da amostra A.	50
5.2	Avaliação da liberação da molibdenita, amostra A	50
5.3	Avaliação da liberação da molibdenita, amostra B	53
5.4	Amostra B, molibdenita.	53
5.5	Imagem em elétron secundários da molibdenita, amostra B (posição 1).	54
5.6	Imagem em elétron secundários da molibdenita, amostra B (posição 2)	54
5.7	Imagem em elétron secundários, do concentrado da flotação, amostra B (posição 1).	55
5.8	Imagem em elétron secundários, do concentrado da flotação, amostra B (posição 2)	55

5.9	Recuperação versus Teor da flotação, do rejeito da molibdenita, amostra A, à legenda significa respectivamente : (G) glicerol, (OP) óleo de pinho, (Q) querosene e (SS) silicato de sódio.	57
5.10	Razão de concentração, do rejeito da flotação, nas faixas granulométricas 60/100 e 100/200 mesh	58
5.11	Análise de agrupamento, amostra rejeito da flotação	58
5.12	Recuperação (a) e teor (b) do molibdênio versus o tamanho por flotação, amostra A.	61
5.13	Recuperação versus Teor da flotação <i>rougher e cleaner</i> , amostra A, utilizando silicato de sódio e óleo de pinho	64
5.14	Amostra A, do concentrado da molibdenita por flotação : (a) antes do bromofórmio (b) após o bromofórmio.	65
5.15	Recuperação (a) e teor (b) do molibdênio versus tamanho da flotação da molibdenita, amostra A com o uso de óleo de pinho, silicato de sódio e querosene.	67
5.16	Amostra do concentrado da molibdenita por flotação: (a) antes do ácido fluorídrico (b) após o ácido fluorídrico.	68
5.17	Recuperação versus teor da flotação <i>rougher e cleaner</i> , da molibdenita, amostra A com o uso de querosene, silicato de sódio e óleo de pinho	69
5.18	Recuperação versus teor da flotação da molibdenita, amostra A, efeito dos espumantes i) (OP) óleo de pinho e ii) (MIBIC) metil isobutil carbinol com o uso de (SS) silicato do sódio.	72
5.19	Análise de agrupamento, amostra A	72
5.20	Recuperação (a) e teor (b) do molibdênio versus o tamanho da flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de óleo de pinho e silicato de sódio.	75
5.21	Recuperação versus teor, flotação da molibdenita <i>rougher e cleaner</i> , amostra B, com uso de silicato de sódio e óleo de pinho	76
5.22	Teor de Mo versus tamanho, flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de óleo de pinho e silicato de sódio e lixiviação com hipoclorito de sódio.	78

5.23	Flotação da molibdenita, amostra rica em micas: efeito do silicato de sódio e dextrina.	80
5.24	Flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de cloreto de sódio, silicato de sódio 200 mg/L e óleo de pinho 100 mg/L, na faixa granulométrica 100/150 <i>mesh</i> : efeito da concentração de cloreto de sódio.	81
5.25	Flotação da molibdenita, amostra B, com uso de cloreto de sódio (200 mg/L), óleo de pinho (100 mg/L), na faixa granulométrica 100/150 <i>mesh</i> e, em pH 10: efeito da concentração de silicato de sódio.	82
5.26	Flotação da molibdenita, amostra B, na faixa granulométrica 100/150 <i>mesh</i> e, em pH 10: efeito da presença de querosene.	84
5.27	Flotação da molibdenita, amostra B, condições experimentais em pH 10: efeito do tamanho da partícula.	85
5.28	Análise de agrupamento, amostra B.	86
A.1	Análise Química feita com amostra B, da molibdenita disseminada/-quartzo/micas.	96
B.1	Molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.	97
B.2	Molibdenita, amostra B.	100
B.3	Concentrado da molibdenita, amostra B.	101
C.1	Imagens do concentrado da molibdenita, amostra A, antes de HF	110
C.2	Imagens do concentrado da molibdenita, amostra A, depois do HF - parte 1	111
C.3	Imagens do concentrado da molibdenita, amostra A, depois do HF - parte 2	112
G.1	Localização do garimpo de esmeralda / berílio verde, adaptado de (MILESI et al., 2002)	129
G.2	Apresentação de todos os furos da sondagem, adaptado de (MOREIRA e SILVA, 2006).	130
G.3	Furos (2A e 5A), adaptado de (MOREIRA e SILVA, 2006).	131
G.4	Furos (7A e 6A), adaptado de (MOREIRA e SILVA, 2006).	132

Lista de Tabelas

2.1	Algumas características dos minerais de molibdênio, adaptado de (GUPTA, 1992)	7
3.1	Resultados da flotação da molibdenita de Xingua em condições variadas de silicato de sódio, adaptado de (YIN et al., 2010)	26
4.1	Reagentes utilizados no processo e suas condições operacionais, amostra A, rejeito da flotação	36
4.2	Reagentes utilizados na flotação da molibdenita, amostra A	37
4.3	Reagentes utilizados no processo de flotação da amostra B, da molibdenita	37
5.1	Composição dos constituintes da molibdenita (maiores elemento), amostra A.	49
5.2	Caracterização dos constituintes principais do mineral em (%), amostra B.	51
5.3	Elementos traços da molibdenita, amostra B	52
5.4	Resultados da flotação do rejeito da flotação, amostra A.	56
5.5	Resultados dos experimento com índice de desempenho	59
5.6	Resultados da flotação, amostra A utilizando os reagentes, óleo de pinho e silicato de sódio.	60
5.7	Resultados da flotação <i>cleanner</i> , com o uso de silicato de sódio e óleo de pinho, amostra A.	63
5.8	Resultados da flotação da molibdenita, amostra A, com uso de óleo de pinho, silicato de sódio e querosene	66
5.9	Resultados da flotação <i>cleanner</i> , da molibdenita, amostra A com uso de querosene, silicato de sódio e óleo de pinho.	70

5.10	Resultados da flotação da molibdenita, amostra A com uso de silicato de sódio e MIBIC.	71
5.11	Análise de agrupamento para a amostra A, todas as amostras utilizaram 330mg/L de silicato de sódio.	73
5.12	Resultados da flotação da molibdenita, amostra B, com óleo de pinho e silicato de sódio.	74
5.13	Resultados da flotação <i>cleanner</i> com silicato de sódio e óleo de pinho, amostra B.	77
5.14	Resultados da lixiviação, com hipoclorito de sódio, amostra B, do rejeito da flotação com o uso de óleo de pinho e silicato de sódio. . . .	78
5.15	Resultados da flotação da molibdenita, amostra B, utilizando diferentes combinações de reagentes.	79
5.16	Resultados da flotação da molibdenita, amostra B, com cloreto de sódio	83
5.17	Resultados da flotação da molibdenita, amostra B utilizando cloreto de sódio, silicato de sódio e óleo de pinho com concentrações respectivamente de 200 mg/L, 300 mg/L e 100 mg/L.	85
5.18	Compilado dos dados dos experimento com a amostra B	87
E.1	Resultados da flotação, amostra A, rejeito da flotação.	120
E.2	Resultados da flotação com óleo de pinho e silicato de sódio, amostra A.	121
E.3	Resultados da flotação com silicato de sódio, óleo de pinho e querosene, amostra A.	122
E.4	Resultados da flotação da molibdenita com silicato de sódio e MIBIC, amostra A.	122
E.5	Resultados da flotação com o uso de óleo de pinho e silicato de sódio, amostra B.	123
E.6	Resultados da flotação com diferentes combinações de reagentes, amostra B.	123
E.7	Flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de NaCl.	124
E.8	Flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de NaCl: efeito do tamanho.	125

Capítulo 1

Introdução

A molibdenita é um mineral que possui diversas aplicações, como lubrificante sólido ou fonte de molibdênio para aplicação em ligas metálicas, pigmentos, catalisadores ou na produção de semi-condutores. As principais reservas de molibdenita estão concentradas na China (39%), Estados Unidos (25%), Chile (16%) e outros países (20%) como Peru e o Canadá (GEOLOGICAL, 2015).

No Brasil existem alguns pequenos depósitos de molibdenita (Figura 1.1), entretanto não estão sendo explorados comercialmente. As principais ocorrências estão na Bahia, Ceará, Minas Gerais Paraíba e Rio Grande do Norte. Outras ocorrências encontram-se no Espírito Santo, Pará, Pernambuco, Rio de Janeiro e Roraima (BARBOSA e GUSMÃO, 1980). No Ceará, a molibdenita ocorre na forma disseminada em pequenos cristais. Em Minas Gerais (em Inhaúma - Sete Lagoas), a molibdenita se encontra na forma de wulfenita, uma espécie mineral do molibdênio. A ocorrência da molibdenita em Pernambuco encontra-se na estrada que liga as cidades de Pedra com Arcoverde. Na Paraíba e no Rio Grande do Norte, a molibdenita está associada a rochas calciossilicáticas e/ou escarnitos nas minas de Brejuí, Barra Verde em Currais Novos (RN) e na mina de Timbaúda em Frei Martinho (PB), que produz scheelita.

Na Bahia, no município de Pindobaçu, a molibdenita ocorre associada com esmeralda/berílio verde sendo explotada pela atividade garimpeira. Desde a década de 60, a molibdenita vem sendo tratada e concentrada por flotação, porém nesta região é produzido um concentrado de baixo teor de molibdênio variando de 40 a 45%, segundo informações locais. A concentração por flotação da molibdenita no garimpo da Serra de Carnaíba é feito de forma artesanal, segue uma descrição simplificado deste processo:



Figura 1.1: Mapa mineiro do molibdênio no Brasil, adaptado de Barbosa e Gusmão (1980).

- i) Após a lavra da esmeralda/berílio verde, a molibdenita é submetida a uma pré-concentração de forma manual, realizada por garimpeiros, e em seguida é enviada para o beneficiamento;
- ii) A etapa inicial do beneficiamento realiza-se a cominuição do material, primeiro com britadores de mandíbulas, onde o mesmo é fragmentado sem qualquer classificação e depois material é levado para um moinho de martelo, através de uma correia transportadora artesanal, onde é novamente fragmentado até obter uma granulometria fina e sem qualquer classificação do material;
- iii) O minério é então colocado em células de flotação rudimentares (tanques de plásticos de 100 litros) e é adicionado apenas óleo de pinho como espumante. O condicionamento realizado tem duração aproximadamente de 2 minutos;

- iv) Segundo informações locais, a flotação produz um concentrado com teor de 40% de molibdênio e um rejeito com teor variando de 0,1 a 0,2% de molibdênio;
- v) Após a flotação, o concentrado é seco e armazenado em baldes com capacidade de 100 litros e o rejeito é exposto a céu aberto. A Figura 1.2 apresenta fotos de algumas das etapas descritas:



Figura 1.2: Produção artesanal da molibdenita no garimpo de Carnaíba, Bahia.

Na região da Carnaíba existem três formas de ocorrência da molibdenita: cristais de molibdenita (DE SOUZA, 2014) com dimensões que podem ser superior a 5 mm; cristais de molibdenita associada ao talco, com cerca de 1 mm de comprimento (BRAGA, 2013); e de forma disseminada, objeto deste estudo que possui maior ocorrência, e está associada aos veios de serpentinito e quartizito, que ocorre também as esmeraldas (ver a geologia de Carnaíba, no Apêndice G).

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a caracterização da molibdenita disseminada de Carnaíba e ajustar o processo de flotação para obter um concentrado com teor aceitável pela indústria.

1.2 Justificativa e Relevância

No garimpo de Carnaíba mais de vinte mil pessoas dependem economicamente da exploração da esmeralda (BRAGA et al., 2014). A ocorrência de molibdenita associada a esmeralda/berílio verde pode se tornar uma atividade promissora, pois os depósitos de molibdenita, no Brasil não estão sendo explorado comercialmente. O concentrado da molibdenita produzido no garimpo de Carnaíba, tem como fonte de matéria prima o mineral na forma de cristais (mais fácil concentração) e tem um teor em torno de 40% de molibdênio, que é baixo em comparação ao teor aceitável pela indústria de 54%, provavelmente devido à presença de outras espécies junto aos cristais.

Espera-se que o resultado deste trabalho possa contribuir com técnicas e práticas, acessíveis para o desenvolvimento e otimização do processo da molibdenita de Carnaíba e conseqüentemente o desenvolvimento da região.

1.3 Estrutura da dissertação

O capítulo 1 apresenta uma pequena introdução sobre a situação da molibdenita no Brasil além dos objetivos e justificativas deste trabalho. Enquanto o capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica sobre o tema. A revisão da literatura é apresentada no capítulo 3, com os parâmetros atuais utilizados em outros processos de flotação, que envolvem molibdenita.

Os materiais e métodos utilizados neste trabalho são apresentados no capítulo 4. Já os resultados alcançados são expostos no capítulo 5 e as conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 6.

Alguns materiais auxiliares na leitura deste trabalhos são apresentados nos anexos, entre eles temos: análise química da molibdenita (Anexo A), várias imagens da microscopia ótica de varredura (Anexo B) e imagens da microscopia óptica (Anexo C). Os resultados apresentados passaram por uma reconciliação de dados, o programa utilizado é apresentado no Anexo D, e os valores originais medidos no Anexo E. Os 3 artigos produtos deste trabalho podem ser encontrados no Anexo F. Por fim, o sumário da geologia da Carnaíba é exposto no anexo G.

Neste trabalho foram utilizadas algumas técnicas como mostra a Figura 1.3:

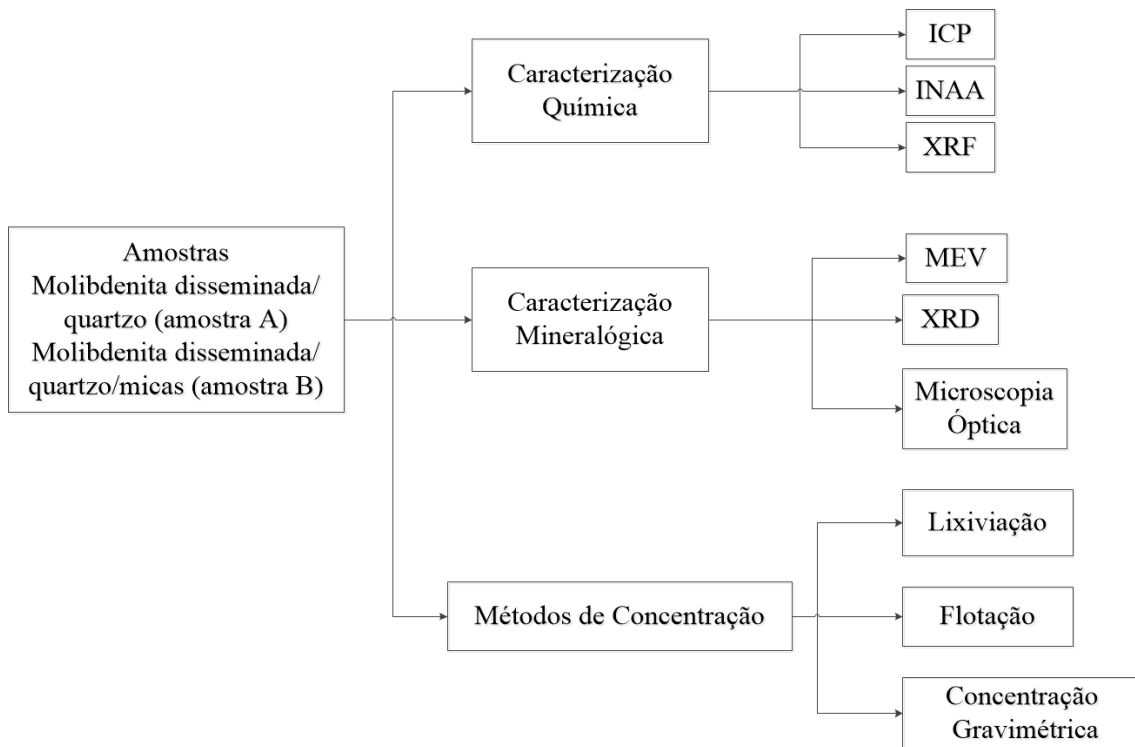


Figura 1.3: Técnicas utilizadas neste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo é apresentado uma revisão dos conceitos, compreendendo os aspectos gerais do molibdênio e sua principal fonte mineral a molibdenita. Apresenta também as principais técnicas instrumentais e de beneficiamento utilizadas para a caracterização da molibdenita disseminada de Carnaíba.

2.1 Molibdênio

O molibdênio não ocorre na natureza no estado livre, mas combinado com outros elementos como enxofre e oxigênio. A utilização do molibdênio foi limitada durante a primeira parte da sua história devido a sua escassez e os elevados preços. O molibdênio era um elemento muito raro até 1920, mas com a descoberta do depósito de Climax, nos Estados Unidos e a situação de fornecimento passou a ser registrado (GUPTA, 1992).

O molibdênio ocorre em um número relativamente pequeno de espécies minerais, como visto na Tabela 2.1, sendo a molibdenita o seu mineral principal. Dentre todos os minerais de molibdênio conhecidos, apenas quatro possuem valor industrial: molibdenita, cálcio molibdato, ferromolibdenita e molibdato de chumbo. Com exceção da molibdenita todos os outros minerais são secundários, formados durante o intemperismo do minério primário. Estes minerais secundários tornam-se economicamente importantes com o aumento da demanda, do molibdênio. Durante o período evolutivo da produção de molibdênio, a wulfenite e powellite eram os mais importantes nos Estados Unidos (GUPTA, 1992).

Os depósitos de molibdênio são amplamente distribuídos em todo mundo e são datados do período pré-cambriano ao final do período terciário. São cinco tipos de

Tabela 2.1: Algumas características dos minerais de molibdênio, adaptado de (GUPTA, 1992)

Mineral	Fórmula	Teor Mo (%)	Estrutura
Molybdite	MoO_3	66,7	Ortorrômico (dipiramidal)
Jordosite	MoS_2 (amorfo)	59,9	Amorfo
Molibdenita	MoS_2	59,9	Hexagonal
Powelline	CaMoO_4 ou $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$	48	Tetragonal
Mourite	$\text{UO}_2 \cdot 5(\text{MoO}_2(\text{OH})_2)$	44,4	Monoclínico
Ferrimolybdite	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + alguns $\text{FeMoO}_4 \cdot \text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39,1	Ortorrômico
Lindgrenite	$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$	35,2	Monoclínico (prismático)
Wulfenite	PbMoO_4	21,1	Tetragonal
Umohoite	$\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19,1	Variável (monoclínico / ortorrômico)
Chilliagite	$\text{Pb}(\text{Mo,W})\text{O}_4$	19,6	Tetragonal
Koechlinite	$(\text{BiO})_2\text{MoO}_4$	15,7	Ortorrômico
Ilsemannite	$\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	Amorfo

depósitos de molibdênio: depósitos disseminados pórfiro; depósitos de contato metamórficos; depósitos veio-fissuras; depósitos de pegmatitos e diques aplito; depósitos camadas de rochas sedimentares. Os três primeiros depósitos do tipo genético são de origem hidrotérmicos e como tal representam quase todos os recursos de molibdênio conhecidos atualmente e explorados no mundo. Os outros tipos não possuem grande valor para o molibdênio, mas são de importância econômica quando o molibdênio está associado com outros minerais.

A molibdenita é encontrado em diversos tipos de depósito mineral, como por exemplo em depósitos de filões associada com a cassiterita, scheelita, fluorita e wolframita, mas pode ser encontrada em depósitos metamórficos de contato, com silicatos de cálcio, scheelita e calcopirita e também em depósitos de dique aplitos associada a esmeralda/berílio verde, como exemplo, na Serra de Carnaíba, município de Pindobaçu, Bahia (MOREIRA e SILVA, 2006).

Nos depósitos de pegmatitos, a molibdenita ocorre de forma esporádica em algumas regiões da Cordillheira Ocidental e nas regiões central e norte do Appalachia. Segundo Calkins (1917) e Gordon (1922), nestes depósitos a molibdenita ocorre de forma irregular e não é associada a outros tipos de minérios. Por estas razões não produzem quantidades significativas economicamente de molibdênio e não são considerados importantes, porém a molibdenita possui excelente qualidade e pureza.

2.2 Molibdenita

Entre os minerais de molibdênio, a molibdenita é o que ocorre de forma independente, a Figura 2.1 mostra uma foto da molibdenita de Carnaíba.



Figura 2.1: Molibdenita de Carnaíba

A estrutura cristalina da molibdenita tem forma hexagonal com seis polos de simetria e duas moléculas por célula unitária. Cada átomo de enxofre é equidistante de três átomos de molibdênio e cada átomo de molibdênio é rodeado por seis átomos de enxofre nos cantos em forma de um prisma trigonal, como mostra a Figura 2.2.

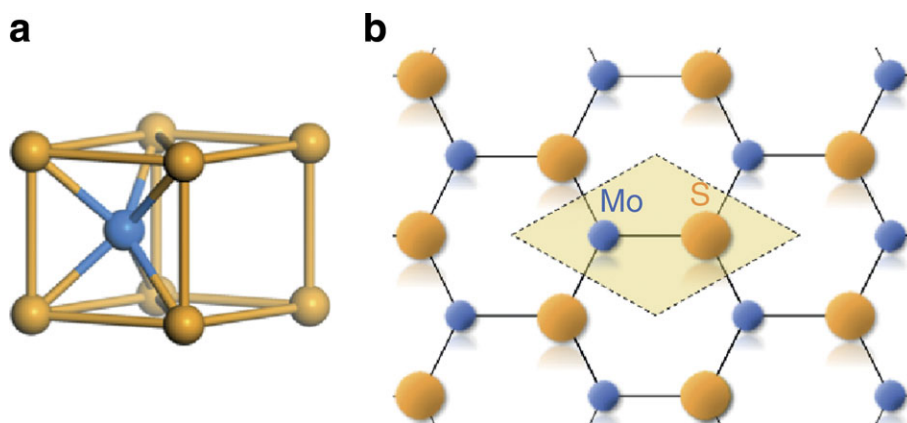


Figura 2.2: (a) Estrutura da molibdenita, MoS_2 , molibdênio em azul e enxofre em amarelo. (b) vista superior da estrutura, adaptado (CAO et al., 2012)

Existem dois tipos de ligação, (ligação covalente e forças de Van der Waals) que podem ser estabelecidas entre os átomos que constituem a estrutura do cristal da molibdenita (ZANIN et al., 2009). As ligações covalentes ocorrem entre as camadas de enxofre (S-S) e de molibdênio átomos (S-Mo) e as forças de Van der Waals

enxofre-molibdênio-enxofre (S-Mo-S). As forças de Van der Waals são considerada mais fracas que as ligações covalentes, enxofre-enxofre, e podem ser facilmente decomposta, favorecendo que a molibdenita tenha uma propriedade lubrificante.

As graxas contendo molibdenita (MoS_2) são usadas amplamente como lubrificantes em vários setores industriais, como: transporte (ferroviário, automotivo); agrícola; mineração; e militar/espacial (EPDSHTEYN e RISDON, 2010).

2.2.1 Minerais de ganga

Os principais minerais de ganga da molibdenita de Carnaíba são classificados como (DANA, 1978):

- **Muscovita** $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$: possui uma clivagem extremamente perfeita que permite o dobramento do mineral em folhas muito finas. As lamina são flexível e elástica. Esse mineral é formador de rocha e muito comum. Características das rochas ígneas silicosas, situadas profundamente com o granito e o sienito. Características especialmente, dos diques de pegmatito, encontrada revestindo as cavidades nos granitos, onde se formou evidentemente pela ação dos vapores mineralizados durante os últimos estágios de formação da rocha. Nos pegmatitos graníticos, a muscovita ocorre associada com o quartzo, feldspato, com a turmalina, o berilo, a granada, a apatita e a fluorita.
 - **Biotita** $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$: é caracterizada pela sua clivagem micácea e de cor escura. A biotita é um mineral formador de rocha importante e amplamente distribuído. Ocorre nas rochas ígneas, especialmente naquelas em que o feldspato é predominante, tais como o granito e o sienito, mas ocorre em maior variedade de rochas do que a muscovita. Em alguns casos, é encontrada em grandes folhas, nos diques de pegmatito.
 - **Flogopita** $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$: é um silicato de potássio, magnésio e alumínio hidratado. Caracterizada por sua clivagem micácea e sua cor parda - amarelada. Distingue-se da muscovita por sua decomposição no ácido sulfúrico e da biotita por sua cor mais clara. A flogopita ocorre como produto do metamorfismo, nos calcários magnesianos cristalinos, ou nos mármore dolomíticos, sendo encontrada também, na serpentina. É rara em rochas ígneas.
-

- **Albita** $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: é um mineral que pertence a família dos feldspatos plagioclásio. A albita é utilizada em cerâmica de madeira. Ocorre junto a granitos, sienitos, riólitos e traquitos. Além de sua ocorrência como constituinte de rochas ígneas, a albita está presente nos diques pegmatitos, podendo ser encontrada em cristais e substituindo o ortoclásio mais precoce.
- **Quartzo** SiO_2 : ocorre geralmente em pegmatitos graníticos e veios hidrotermais, mas pode ter origem em rochas metamórfica ou sedimentar. O quartzo possui uma grande variedade, às quais se deram nomes distintos. Esse mineral, entre todos, possui pureza quase completa e propriedades físicas constantes. Contudo, as análises espectrográfica, mostram que mesmo seus cristais mais perfeitos tem traços de lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente e titânio. Com medições precisas, pode observar-se que as propriedades físicas variam com essas impurezas. O quartzo é um mineral presente em diversos ambientes geológicos e também é muito encontrado como ganga em minérios.
- **Clinocloro** $(\text{Mg,Al})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6$: é um mineral silicato que pertence ao grupo da clorita. Como todos minerais do grupo da clorita possui uma composição química complexa. Ocorre em rochas metamórfica e ígnea especialmente ultrabásica.

2.3 Caracterização tecnológica de minérios

A caracterização tecnológica de minérios é o ramo especializado no beneficiamento de minérios, que estuda os aspectos específicos da mineralogia, cujas informações obtidas são utilizadas para o desenvolvimento e otimização de processos (GOMES, 1984). Para outros autores, a caracterização tecnológica possui dois segmentos um refere-se à técnica de exploração da mina e o outro diz respeito às técnicas de beneficiamento ou processamento ou adequação para a indústria de transformação (ULIANA, 2010).

A partir do conhecimento inicial da natureza e propriedades físico-químicas dos minerais é possível definir os procedimentos e critérios que serão seguidos para o estudo de caracterização de minérios. Henley (1983) afirma que para uma boa ca-

racterização os principais dados exigidos são: proporção do mineral, identificação do mineral, composição mineral, distribuição de elementos entre vários sítios mineralógicos e de todas as partículas considerada e liberação de minerais valiosos e de ganga. Uma propriedade diferenciadora como a susceptibilidade magnética, tamanho, forma, densidade, peso específico, podem ser determinada pela caracterização quando tem a necessidade de realizar a separação entre as espécies minerais.

2.3.1 Principais técnicas instrumentais de caracterização

A seguir, serão abordadas as principais técnicas instrumentais utilizadas neste estudo, para a caracterização da molibdenita.

Inicialmente foi realizada uma microscopia óptica, cuja identificação mineralógica é baseada no estudo das propriedades dos minerais. O trabalho em lupa ou microscópio estereoscópico permite análise das amostras em grão, sem necessidade de se montar secções polidas ou delgadas (DA LUZ et al., 2010). Os minerais são identificados por cor, brilho, hábito, clivagens, fratura, embora existam algumas propriedades físicas, que necessitam de equipamentos sofisticados para a sua determinação como a exemplo raios-X e óptica.

As análises de microscopias utilizam equipamentos mais sofisticados e requerem uma preparação mais elaborada das amostras a serem analisadas. As técnicas de microscopia óptica são mais utilizadas para identificar o mineral em escala microscopia, avaliando suas propriedades ópticas. A análise em lupa ou microscópio estereoscópico é praticamente padrão numa análise preliminar de uma amostra, para identificação de minerais mais comuns, avaliação do tamanho dos cristais e estimativa visual do tamanho de liberação.

O microscópio óptico é uma ferramenta excelente para identificar silicatos, e.g., do grupo das micas, que apresenta grande similaridade composicional ou estrutural, e, portanto dificuldades para sua identificação por microscopia eletrônica de varredura ou difração de raios-X da (DA LUZ et al., 2010).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada para identificar e quantificar em escala microscopia os elementos químicos, presentes na amostra. O MEV tem a mesma função básica da microscopia óptica identificar aspectos minerais e matérias com ótima resolução espacial e grande aumento, porém difere nos sistema

de iluminação, enquanto a microscopia óptica utiliza a luz proveniente de uma lâmpada o MEV usa feixe de elétrons, assim obtêm um nível maior de detalhe quanto ao seu poder de imagem em relação à microscopia óptica.

A difração de raios-X (DRX) é uma ferramenta usada para a caracterização mineralógica de minérios. Essa ferramenta é um fenômeno alcançado através de um processo, em que os raios que incidem sobre a amostra são espalhados pelos elétrons dos átomos, sem mudança de comprimento de onda, onde um feixe difratado é produzido somente quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg são satisfeitas (GOMES, 1984). Na caracterização de minerais, a difração de raios-X é aplicada com maior ênfase na identificação e quantificação de espécies minerais.

Outra técnica utilizada para a caracterização é a espectrometria de fluorescência de raios-X, cuja finalidade pode ser qualitativa ou quantitativa. Essa técnica se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando estimulada por partículas como prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, esse processo é mais usado através de tubos de raios-X (MELO JÚNIOR, 2007).

A fluorescência de raios-X é muito utilizada para analisar elementos principais em rochas onde são toleradas incertezas nas faixas de 0,2 a 4% (2σ) no fechamento, sendo capaz de determinar uma larga faixa de elementos traços até limites de detecção na ordem de ppm, o que não ocorre em outras técnicas analíticas com a mesma rapidez.

Essas técnicas descritas anteriormente foram utilizadas para o conhecimento das principais propriedades do mineral molibdenita, de tal maneira que possibilite aplicações industriais e também estabelecer uma sequencia lógica de operações visando o processamento mineral.

2.4 Flotação

O processo de flotação é um dos métodos físico - químico mais importantes e largamente utilizados para separação de minerais valiosos.

A flotação é um método de concentração mineral que utiliza a diferença entre as propriedades de superfície, das partículas minerais como meio de separação. A

separação é feita numa suspensão em água (polpa), quando as bolhas de ar são introduzidas em uma polpa de minério. A diferenciação entre as espécies minerais é dado pela capacidade de suas partículas se prenderem ou não as bolhas de ar.

Quando as bolhas de ar são introduzidas em uma polpa de minério, fragmentado e classificado, a partícula de certos minerais irá anexar e aderir às bolhas, enquanto outras partículas minerais ficarão em suspensão na polpa. As bolhas com partículas de minerais anexadas sobem para o tanque de flotação como espuma (concentrado), que transborda do sistema por gravidade ou pode ser removida por escumadeiras mecânica. As partículas minerais não flotáveis (rejeito) são descarregadas no final do processo através de aberturas previstas para o efeito. Esse processo é chamado de flotação direta, as partículas que permanecem na superfície da polpa são alguns minerais valiosos, enquanto as partículas que fica na polpa são minerais não valiosos (ganga). A Figura 2.3 mostra o princípio simplificado do processo de flotação.

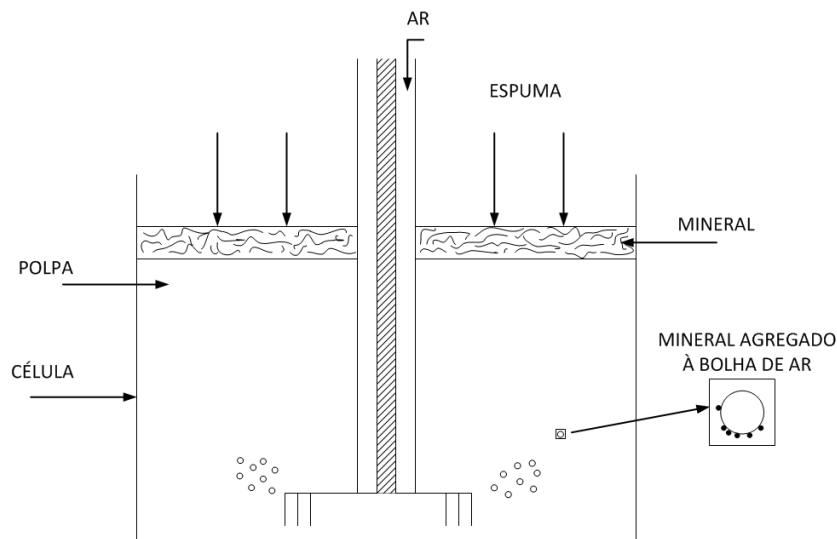


Figura 2.3: Processo de flotação.

Uma partícula pode ser hidrofóbica ou hidrofílica a depender da sua afinidade pela água. Existem poucos minerais encontrados na natureza hidrofóbicos como a molibdenita. Por esse motivo, na maioria das vezes faz-se necessário a utilização de reagentes, coletores e depressores, que tem como função aumentar a seletividade na separação do mineral e, também é utilizado outros regentes como os espumantes, que tem como finalidade reduzir a tensão superficial e produzir uma espuma estável criando uma interface líquido - gasosa.

2.5 Reagentes

Existem uma grande variedade de compostos químicos utilizados na flotação. Uma classificação moderna dos reagentes de flotação é baseada em sua função específica no processo de flotação, sendo assim, são divididos em grupos de: coletores, espumantes e reagentes modificadores (depressores, ativadores, reguladores de pH e agentes dispersantes).

Coletores

A aplicação da flotação para minerais hidrofílicos pode ser realizada através de uma substância capaz de adsorver-se na superfície do mineral e torná-lo hidrofóbica, denominada de coletor. Os coletores para serem eficazes, eles devem compreender duas partes, uma parte não polar e outra apolar, e ser capaz de aderir por forças de adsorção ou reação química nas superfícies dos minerais especificados (GUPTA, 1992).

Os coletores são utilizados em pequenas quantidades e são controlados, tais que eles possam formar uma camada monomolecular na superfície das partículas. A utilização elevada do coletor aumenta o custo da flotação de minerais, sendo esta situação indesejada na medida em que a seletividade é prejudicada. É sempre difícil eliminar um coletor já adsorvido. Uma concentração excessiva de um coletor pode também ter feito prejudicial na recuperação de minerais valiosos.

A utilização em excesso dos coletores, tendem a formar multicamadas em vez de camadas monomoleculares sobre as partículas minerais, provocando a redução na proporção das espécies não polar ou parte da espécie polar do coletor, promovendo assim a redução da hidrofobicidade das partículas e conseqüentemente da flotabilidade.

Depressores

Existem coletores que são muito energéticos e não seletivos, ou seja, eles recobrem indiferentemente as partículas de todas as espécies minerais. Para tornar los seletivos é necessário uma substancia chamada de depressor.

Existem vários tipos de depressores. Suas ações são complexas e variadas e, na maioria dos casos pouco entendida, isto faz com que a depressão seja difícil de

controlar. Segundo Prasad (1992) os depressores são classificados como orgânico e inorgânico. O amido, dextrina e quebracho são considerados compostos orgânicos e são muito utilizados como depressores na flotação.

A dextrina é um polímero solúvel em água, não iônico, o qual é obtido a partir do amido. Este polímero possui fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e o seu peso molecular pode variar entre 800 e 79.000. Segundo Rao (2004), a dextrina possui semelhança estrutural com os agentes surfactantes com ação de coletores, mas difere na multipolaridade em toda sua cadeia, que na adsorção seletiva de um sólido, transforma-o em hidrofílico, expondo os grupos polares de sua cadeia para o meio aquoso.

Os depressores inorgânicos são utilizados na flotação para manter a superfície de um ou mais minerais hidrofílico, como por exemplo, o cianeto alcalino ($NaCN$ que deprime os minerais de sulfetos), ácido fluorídrico que deprime as micas, quartzo entre outros e silicato de sódio que deprime o cobre e ferro (PRASAD, 1992).

O silicato de sódio é uma mistura de sais, consiste geralmente de metassilicato ($Na_2Si_2O_5$), dimetassilicato ($Na_2Si_2O_5$) ortossilicato ($Na_4Si_2O_4$). A composição química pode ser expressa pela fórmula geral $mNa_2O.nSiO_2$, na qual a relação n/m se refere ao módulo do silicato (BULATOVIC, 2007; RAO, 2004). O silicato de sódio é utilizado como depressor na flotação para separar talco da molibdenita (HE et al., 2011).

Na flotação da molibdenita os depressores mais utilizados são: amido, dextrina, vários corantes orgânicos, formaldeído. Estes reagentes orgânicos não ionizam em solução, mas formam partículas coloidais na polpa, que cobrem a superfície dos minerais, semelhante ao revestimento das lamelas.

Espumantes

A separação das partículas hidrofóbicas entre as partículas hidrofílicas é feita passando um fluxo de ar através de uma solução aquosa que possuem as duas espécies. Isso acarretaria na suspensão de partículas hidrofílicas e a captura pelo ar de partículas hidrofóbicas, porém somente a passagem do fluxo de ar não é suficiente para a separação das partículas. Precisa-se de uma espuma estável, que é possível através da ação de reagentes, chamados de espumantes (GUPTA, 1992).

Os espumantes são substâncias tensoativas heteropolares, que se concentram

na interface líquido/ gás, reduzindo a tensão superficial na interface líquido/ar e ainda atuam na cinética de interação partículas/bolhas provocando a ruptura e o afinamento do filme líquido, no tempo de colisão (DUDENKOV et al., 1980).

Na flotação, a produção de espuma é necessária para a seletividade e duração da coleta. O espumante é efetivo quando o ar é introduzido formando bolhas através de um líquido, produzindo uma variação pequena, mas imensuravelmente rápida da tensão de superfície ar – líquido. Um espumante eficiente deve realizar mudança rápida, e também ser capaz de passar facilmente da interface líquida para gasosa, de modo que uma parte seja hidrofóbica e outra parte seja parcialmente hidrofílica, sendo um pouco solúvel no líquido. Além disso, para assegurar a seletividade na flotação, o espumante não deve ionizar.

Os espumantes mais eficazes incluem na sua composição os seguintes grupos: hidróxi, carboxílico, amina e carbonilo. Os ácidos, amina e álcool são os mais solúveis dos espumantes, este último é amplamente utilizado por não possuir propriedades de coletor. Dentre os espumantes do grupo dos álcoois o mais utilizado é o metil isobutil carbinol (MIBIC), que é muito eficiente na flotação de metais não-ferrosos e minerais não metálicos (BULATOVIC, 2007).

No início da flotação, o óleo eucalipto foi popularmente utilizado entre os espumantes, mais tarde o óleo de pinho tornou-se o espumante mais utilizado, na flotação. Em minerais de molibdênio, óleo de pinho provou ser um eficiente espumante. É um produto natural contendo diversos compostos, muitos dos quais não identificados, com predominância de terpinóis ($C_{10}H_{17}OH$), alfa, beta e gama. É compatível com a maioria dos coletores e tem baixo preço, além disso, possui caráter ligeiramente alcalino, por isso usado, preferencialmente, em circuitos alcalinos.

Reguladores

Os reguladores (modificadores) tem a função de controlar a alcalinidade da polpa, além de neutralizar os efeitos inerentes das lamas, coloides e dos sais solúveis. Na flotação atual, são utilizados os circuitos com pH maior que 7 quase exclusivamente para o processamento de minérios de sulfeto e minérios metálicos.

Para qualquer tipo de minério, há uma gama de reguladores de pH. Um controle adequado da alcalinidade é, portanto de importância considerável.

Capítulo 3

Revisão da Literatura

Este tópico apresenta considerações sobre os aspectos físico-químicos da molibdenita quanto às suas propriedades de superfície, algumas formas de recuperação da molibdenita. Além do tratamento da molibdenita por lixiviação com o uso de ácido fluorídrico.

3.1 Processo de concentração da molibdenita

A molibdenita foi concentrada pela primeira vez por flotação em 1933, como subproduto do minério de cobre, na *Greene Cananea Consolidated Cooper Co.*, (em Sonora, México), uma subsidiária da *Anaconda* (GUPTA, 1992). A Figura 3.1, mostra o fluxograma com as etapas do processo utilizado pela empresa. O minério com 7% de cobre e 0,25% de molibdênio é submetido há uma flotação utilizando xantato como coletor e óleo de pinho de como espumante para separar os minerais. O rejeito desta flotação passa por uma flotação de desbaste, para separar a molibdenita de outros minerais. A flotação de desbaste da molibdenita resulta em um concentrado com teor de 10% de molibdênio. Após é realizada uma flotação de limpeza do concentrado. O concentrado da flotação de limpeza é submetido à lixiviação com cianeto produzindo um concentrado final com teor de 57% de molibdênio. (GUPTA, 1992).

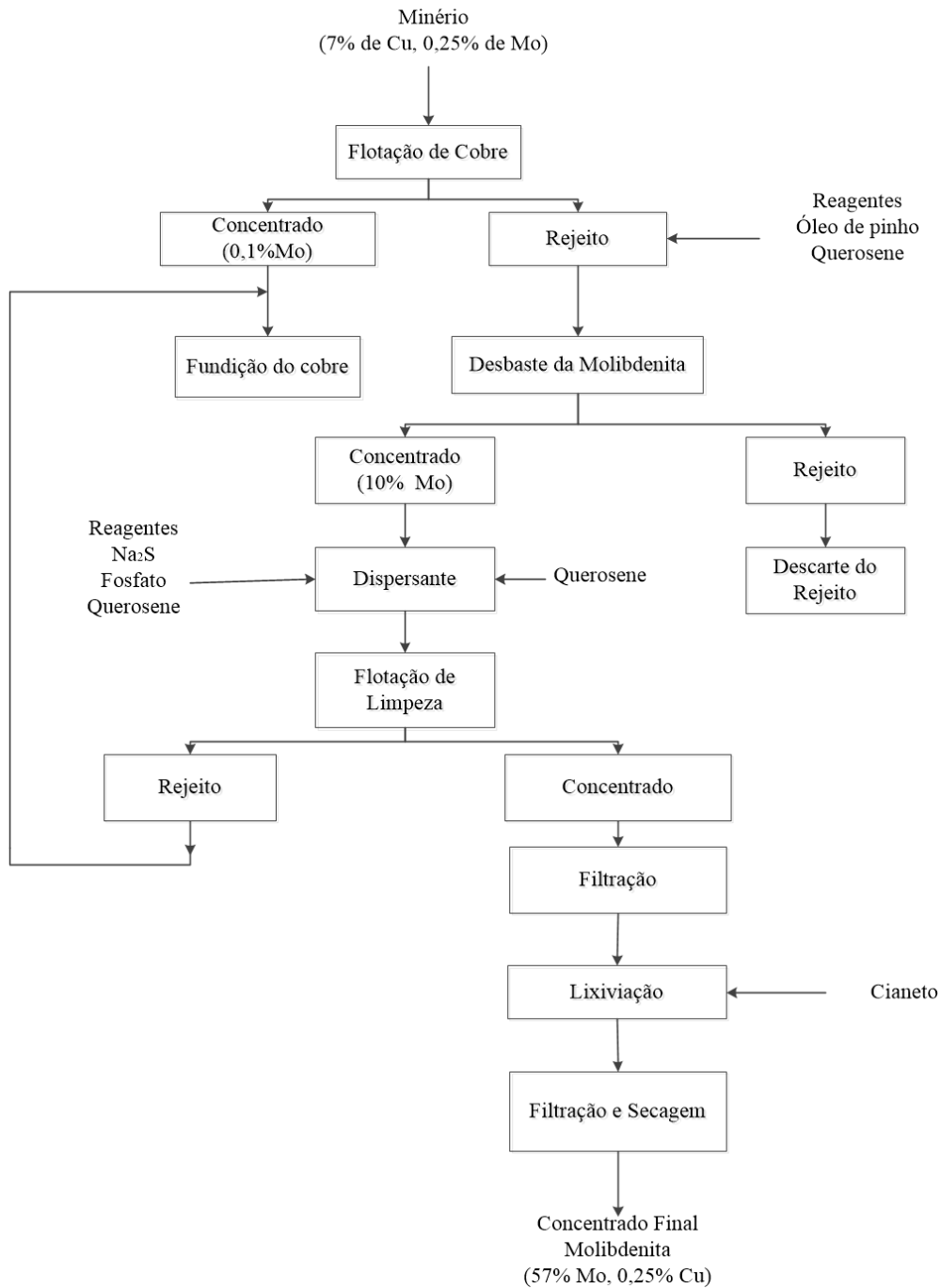


Figura 3.1: Fluxograma de *Cannea*, adaptado de Gupta (1992).

3.1.1 Recuperação primária da molibdenita

Os concentrados da molibdenita obtidos pela recuperação primária são praticamente 50% do molibdênio utilizado no mundo, o restante são obtidos pela recuperação secundária, em depósitos de minérios de cobre, tungstênio e urânio (KUMAR et al., 2007). A Figura 3.2 ilustra o fluxograma do processo de concentração de molibdenita com teor de 2 a 5% de molibdênio.

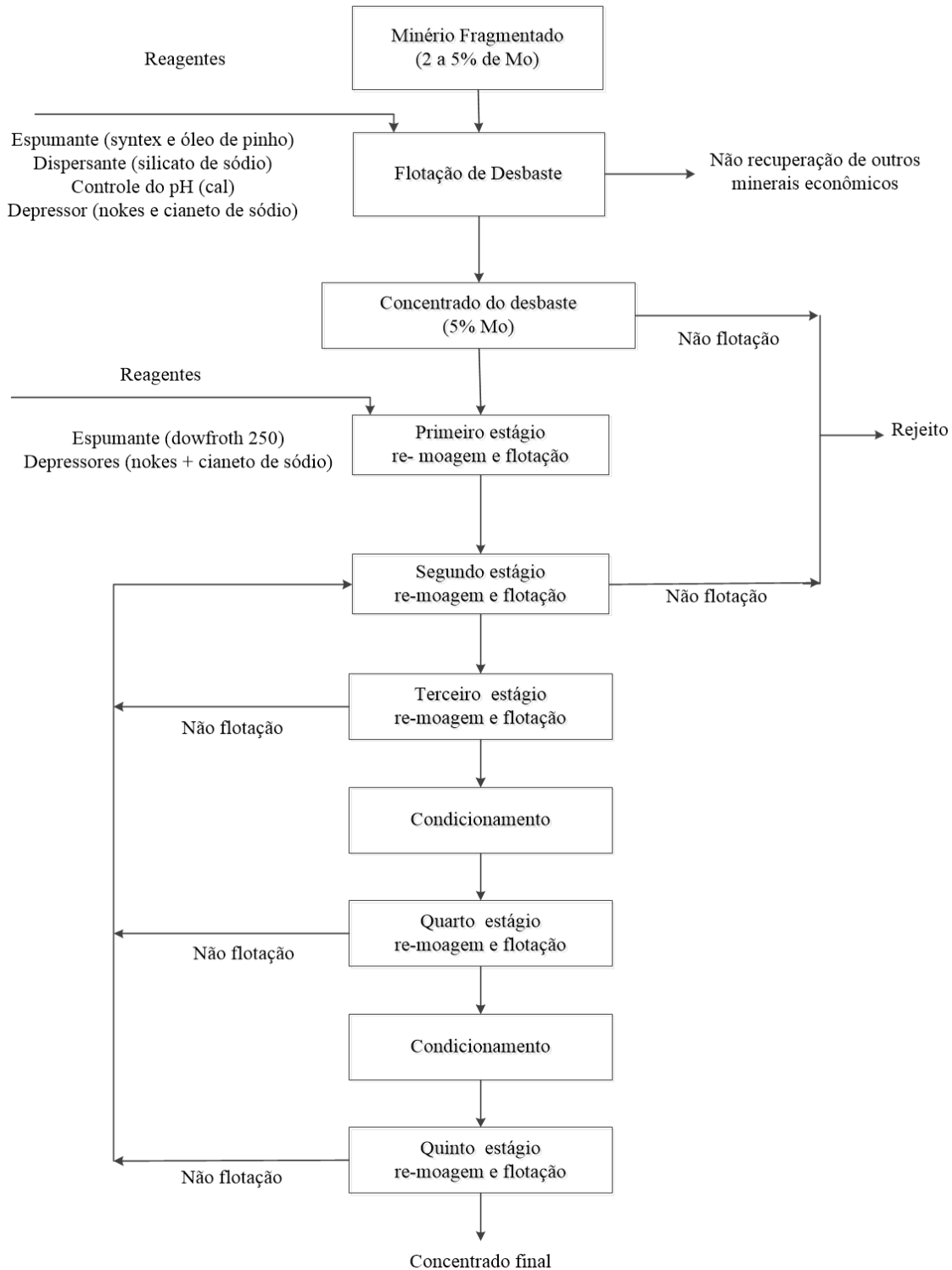


Figura 3.2: Fluxograma básico da recuperação primária do minério molibdenita, adaptado de Gupta (1992)

A fragmentação ocorre com 40% da amostra, abaixo de $74\mu\text{m}$ e, em seguida é realizada uma flotação de desbaste, que produz um concentrado com cerca de 5% de molibdênio. Então, o concentrado passa por uma remoagem e, em seguida por quatro

flotação de limpeza e o material não flotado é retornado para as fases anteriores da flotação. O condicionamento é feito nas etapas de desbaste e na etapa de remoagem. O quinto estágio de flotação obtêm-se o concentrado final da molibdenita.

3.1.2 Recuperação secundária da molibdenita

A recuperação secundária da molibdenita ocorre principalmente através do minério de cobre pórfiro e como subproduto de minérios tungstênio que podem ser encontrados na Rússia, China, Austrália e nos Estados Unidos (GUPTA, 1992). Antigamente corpos de minério primário de molibdenita ocupavam uma posição de destaque, para extração de molibdênio, atualmente o molibdênio é extraído principalmente dessas fontes secundárias.

A Figura 3.3 mostra um fluxograma básico da recuperação da molibdenita como subproduto do minério cobre porfirítico. Inicialmente é feita a fragmentação com 50 a 70% da amostra, abaixo de $74 \mu\text{m}$ e, em seguida, flotação de desbaste utilizando amil xantato de potássio ou xantato de sódio isopropílico e metil isobutil carbinol como espumante e, logo depois é realizada a flotação de limpeza com o concentrado da flotação de desbaste. As operações são ajustadas principalmente para a recuperação da calcopirita/bornita, que são os principais minerais. Os reagentes usados na flotação de limpeza é óleo de pinho, éteres glicólicos e ácido cresílicos. A flotação de limpeza produz um concentrado com 28 a 35% de cobre e simultaneamente promove um aumento do molibdênio de 0,2 a 2%, no teor do concentrado. O concentrado da flotação de limpeza é submetido a um tratamento térmico, seguido de flotação de desbaste, aumentando o teor para 4% de molibdênio. O concentrado final da molibdenita é obtido através de novas etapas de flotação e, em seguida lixiviação.

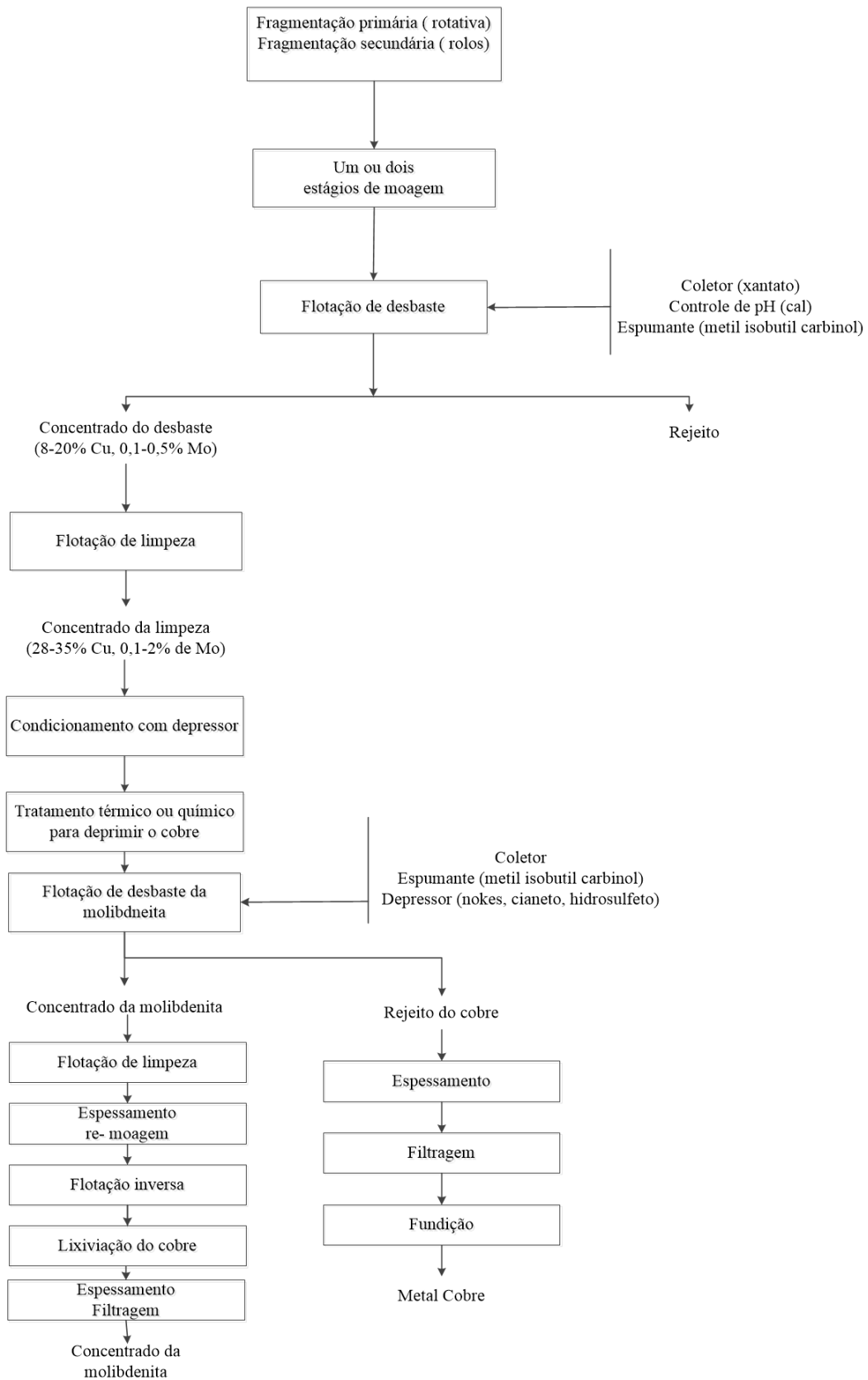


Figura 3.3: Fluxograma de recuperação do molibdênio como subproduto do minério cobre porfirítico, adaptado de Gupta (1992)

3.2 Flotação da molibdenita

A molibdenita é um mineral hidrofóbico e, o que faz com que tenha flotabilidade natural (RAGHAVAN e HSU, 1984). Essa característica pode ser explicada através de estudos de fragmentação. A molibdenita ao ser fragmentada expõe dois tipos de regiões diferentes na superfície das suas partículas: uma região não polar, criada pela ruptura das ligações de Van der Waals, denominada “*face*”, e outra região polar, criada pela ruptura de ligações covalentes entre o enxofre e o molibdênio (S-Mo), denominada “*extremidades*” (JARA e CASTRO, 2006). A ruptura na *face* cria regiões não polares que têm um caráter eletricamente neutro e baixa energia de superfície, com pouca atração por moléculas como a água, e possui baixa energia superficial. A *extremidade*, por sua vez são regiões quimicamente ativas, possui caráter iônico e, ao entrarem em contato com a água, forma rapidamente compostos óxidos, e.g., tiomolibdato (HUI et al., 2008).

Na prática, é difícil determinar a relação entre as regiões de *face* e *extremidade* de uma única partícula mineral. As regiões de *face*, na superfície da molibdenita são predominantes quando a molibdenita é pouco fragmentada. Isso explica por que a molibdenita possui baixa afinidade com a água, ou seja, a sua hidrofobicidade.

Assim como a molibdenita, outros minerais são conhecidos por serem naturalmente hidrofóbico, e.g., talco, grafite, enxofre nativo, carvão entre outros. Os minerais hidrofóbicos flutam facilmente com o uso de reagentes e até mesmo sem o uso deles (BULATOVIC, 2007) e a molibdenita possui altas taxas de flotabilidade com qualquer tipo de coletor, como hidrocarbonetos.

Os óleos de hidrocarboneto não polares são os “coletores” mais aplicáveis para a flotação de molibdenita, como querosene e o óleo diesel. O querosene já foi largamente utilizado no processo de flotação, porém está sendo substituído pelo óleo diesel por ser mais barato, por necessitar de uma quantidade menor e por ser mais fácil de obter uma composição estável (HE et al., 2011).

He et al. (2011) testaram diferentes tipos de óleo diesel como substituto do querosene e mostraram que a recuperação do molibdênio aumenta com o aumento da dosagem de óleo diesel mas, quando a dosagem atinge 160 g/t de óleo diesel, a curva torna-se plana, indicando que esse valor é uma dosagem ótima, neste estudo, como pode ser verificado na Figura 3.4.

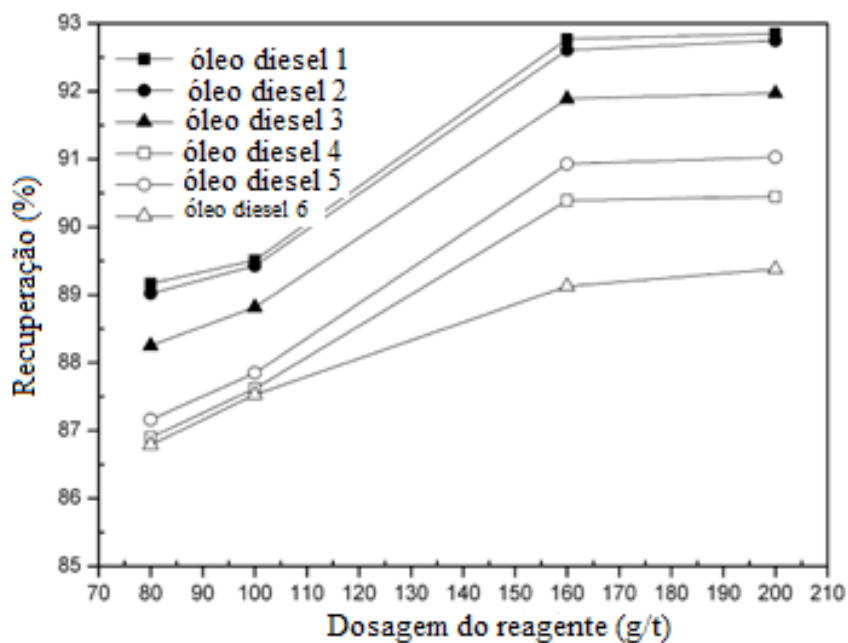


Figura 3.4: Influência do óleo diesel (de diferentes fabricantes) na flotação da molibdenita com temperatura da polpa a 20°C, adaptado de He et al. (2011).

He et al. (2011) também fizeram testes para observar a influencia da temperatura na flotação da molibdenita, como mostra a Figura 3.5.

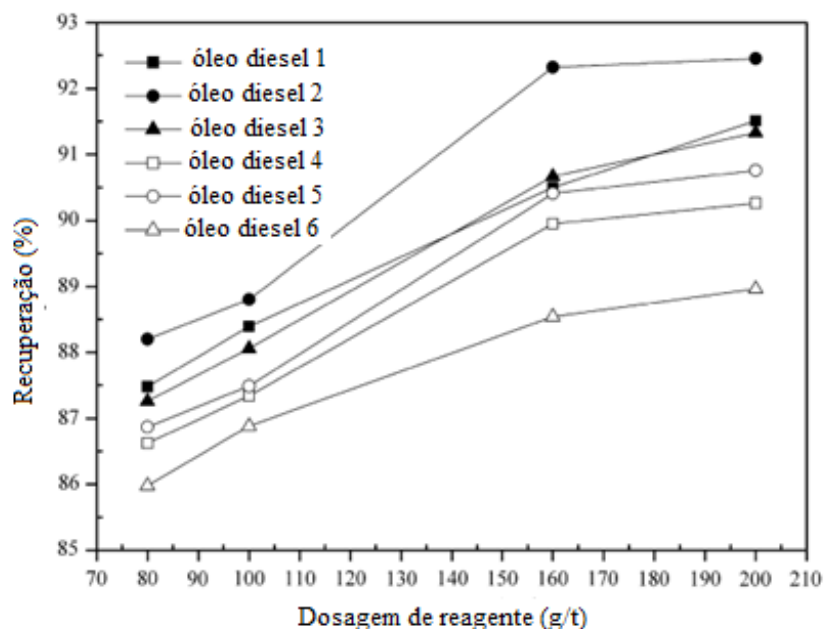


Figura 3.5: Influencia do óleo diesel (de diferentes fabricantes) na flotação da molibdenita com temperatura da polpa a 5 °C, adaptado de He et al. (2011).

A recuperação da molibdenita diminui com a temperatura da polpa a 5°C em comparação com a polpa a 20°C. Isto significa que a redução da temperatura provoca

um efeito negativo na flotação da molibdenita. Além disso, a eficiência dos óleos foram afetados de maneiras diferente, e portanto deve-se realizar um estudo para determinar qual o óleo diesel é mais adequado às propriedades do minério e as condições do processo.

Na flotação da molibdenita, os depressores mais utilizados são: amido e dextrina, além do silicato de sódio (HE et al., 2011). Wie e Fuerstenau (1974) investigaram o efeito do reagente dextrina na superfície da molibdenita através de medições do potencial zeta, densidade de adsorção, ângulo de contato e teste de flotação com o tubo de Hallimond. Neste estudo foram utilizadas amostras obtidas pela empresa Minerals Unlimited, em Ridgecrest, Califórnia e a outra amostra pela empresa americana Climax Corporation. Essa última amostra foi lixiviada primeiro com ácido fluorídrico para remover sílica e depois com iso-octano para remover impurezas orgânicas, antes de sofrer fragmentação a úmido.

Os resultados mostram que a quantidade de dextrina que é adsorvida na molibdenita não varia em função do pH, mesmo com concentrações diversas, como apresentado na Figura 3.6. Os autores também mostram que a concentração de dextrina só impacta até 50 mg/L, mantendo-se constante acima desse valor.

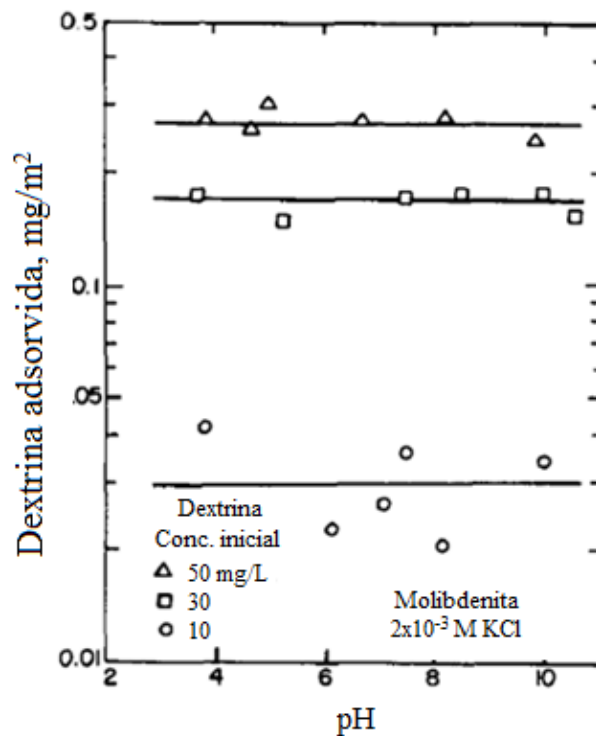


Figura 3.6: Adsorção da dextrina na molibdenita em função do pH, adaptado de Wie e Fuerstenau (1974)

Park e Jeon (2010) investigaram uma forma de separar a molibdenita de Dongwon (Coréia) dos minerais de ganga, cujo objetivo era atingir teor de 52% e recuperação de 90% de molibdênio. O estudo foi focado nas variáveis modificador de pH e quantidade de coletor que afetam na flotação da molibdenita, para isso utilizaram silicato de sódio como depressor, cal como modificador de pH e querosene como coletor. Os resultados obtidos mostram que ocorre uma redução do teor e recuperação do molibdênio devido a redução do pH, no teste realizado com 1,25kg/t de querosene, 75g/t de AF65 (espumante) e pH natural da polpa de 8,7, seguido de dois testes de limpeza, como mostra a Figura 3.7.

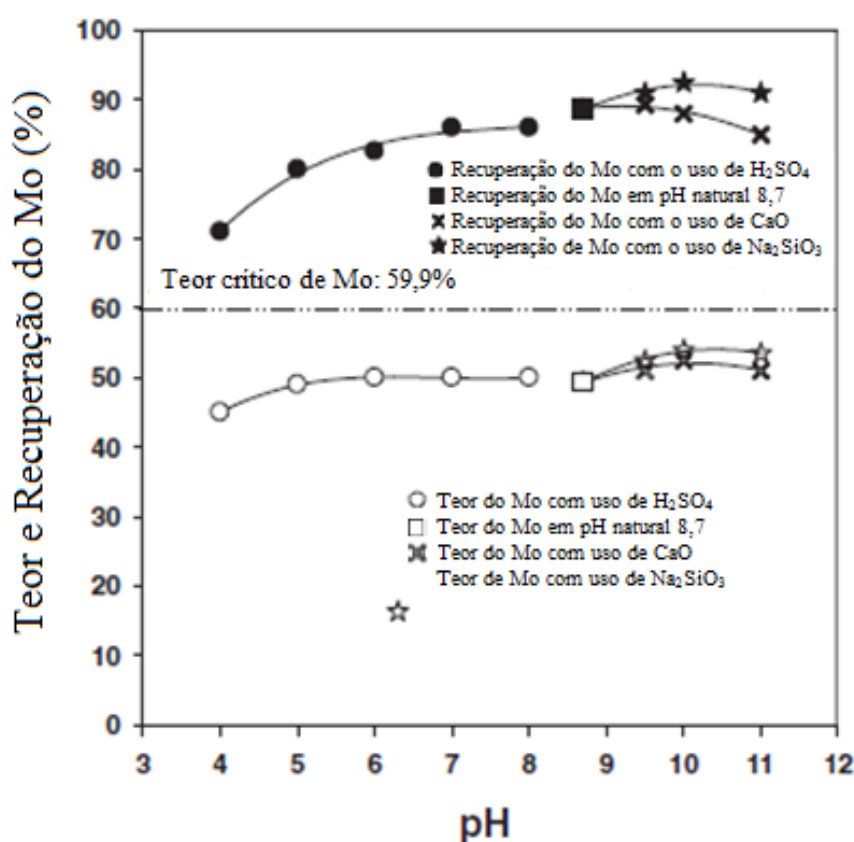


Figura 3.7: O efeito do pH na recuperação e teor na flotação da molibdenita, adaptado de Park e Jeon (2010)

A redução do teor e recuperação do molibdênio, nos estudo de Park e Jeon (2010) pode ser atribuída á aglomeração entre os minerais, devido a uma redução da repulsão eletrostática entre os minerais de ganga carregados negativamente ou por causa do material fino que reveste a superfície da molibdenita. Segundo Hernlund (1961) uma camada de lama (material fino) evita a adsorção do coletor na superfície e, em seguida destrói a flotação da molibdenita. Os autores concluíram que a flotação da

molibdenita foi eficaz nas seguintes condições: 75g/t de querosene, silicato de sódio 125g/t e em pH 10. Nessas condições obteve um teor de 54,1% e uma recuperação de 92,5% de molibdênio.

Yin et al. (2010) estudaram a possibilidade de substituir o silicato de sódio por sulfeto de sódio como modificado na flotação da molibdenita de Xinhua, em várias condições experimentais. O efeito do consumo de silicato de sódio, no processo de flotação foi analisado, os testes de flotação foram realizados com uma adição de 0 a 1900g/t de silicato de sódio, como mostra na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Resultados da flotação da molibdenita de Xingua em condições variadas de silicato de sódio, adaptado de (YIN et al., 2010)

Silicato de sódio (g/t)	Lama (pH)	Lama Eh (SHE)/mv	Recuperação (%) Mo	Teor (%) Mo
0	11,14	-152	87,1	11
480	11,69	-149	86,2	11
960	11,52	-144	81,2	10,9
1450	11,35	-145	85	13,1
1900	11,5	-150	84,1	11,9

Os resultados mostram que a recuperação e o teor de molibdênio apresentam tendências semelhantes quando ocorre variação dos níveis de silicato de sódio. Entretanto embora a recuperação e o teor de molibdênio sejam elevados de 85% e 13,1% respectivamente com uma dosagem de 1450 g/t de silicato de sódio e, em caso da ausência de adição de silicato de sódio, a recuperação é de 87,1% de molibdênio. Os autores concluem que com o uso de sulfeto de sódio de 1 a 6kg/t, alcança uma recuperação de 83% em comparação com o silicato de sódio que necessita de 1450g/t para obter uma recuperação de 85% e além disso, o processo é mais aceitável ambientalmente, pois a água do rejeito pode ser reciclada.

Braga (2013) traçou um perfil analítico do molibdênio e avaliou as características de separabilidade da molibdenita e também do talco, da Serra da Carnaíba. O estudo foi realizado em escala de laboratório, sobre a separação molibdenita/talco por flotação, com uso de diferentes depressores, entre eles a dextrina e o quebracho, obtendo recuperação de 63% e 68% respectivamente. Nos testes de flotação, em escala de bancada, com a célula *Denver*, os melhores resultados foram obtidos com o uso da dextrina como depressor da molibdenita na dosagem de 100g/t.

Outro estudo realizado por Braga et al. (2014) avaliou o uso da dextrina como depressor na purificação de concentrados da molibdenita por flotação. Os resultados mostram a eficiência da dextrina como depressor na separação da molibdenita em diferentes variações de pH. Neste estudo também foram avaliados diferentes concentrações de dextrina e como resultado, obteve-se recuperação 12% de molibdenita com uma concentração de dextrina de 100 ppm. Os autores concluem, que cinco estágios de limpeza utilizando dextrina com concentração de 100 g/t é possível a obtenção de um concentrado com 93,4% de molibdenita, como é apresentado na Figura 3.8.

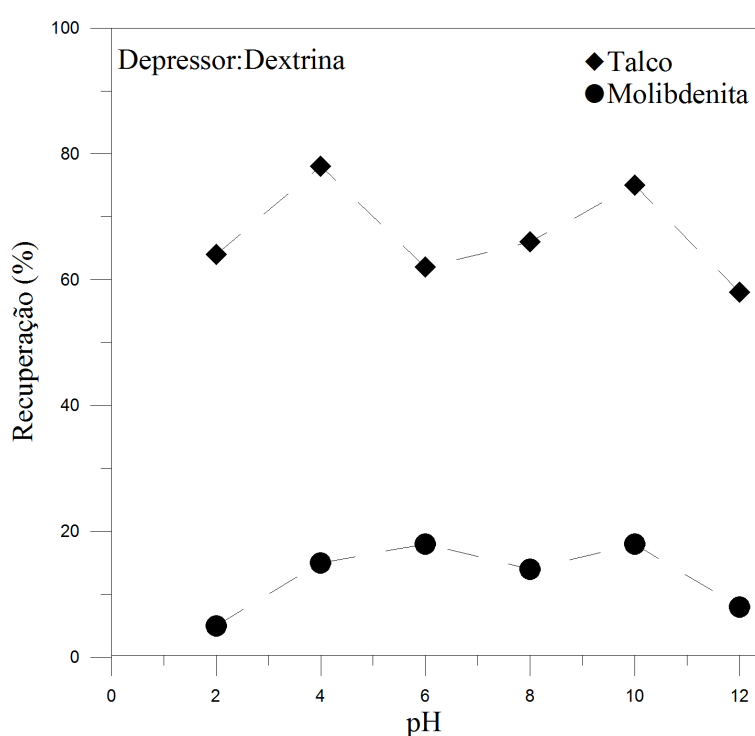


Figura 3.8: Influência do pH na flotação da molibdenita e talco na presença de dextrina a 100 ppm, adaptado de Braga et al. (2014)

Braga et al. (2014) mostram que a recuperação da molibdenita é afetada na ausência de depressor, devido a sua superfície de oxidação (MoO_3). A Figura 3.9 mostra a recuperação da molibdenita e do talco em função do pH na ausência de depressor. Nota-se que há uma redução na recuperação da molibdenita, na região de pH alcalino, devido à presença de cargas elétricas que se originam a partir da hidrólise de MoO_3 , HMoO_4^- e MoO_4^{2-} (CHANDER e FUERSTENAU, 1972).

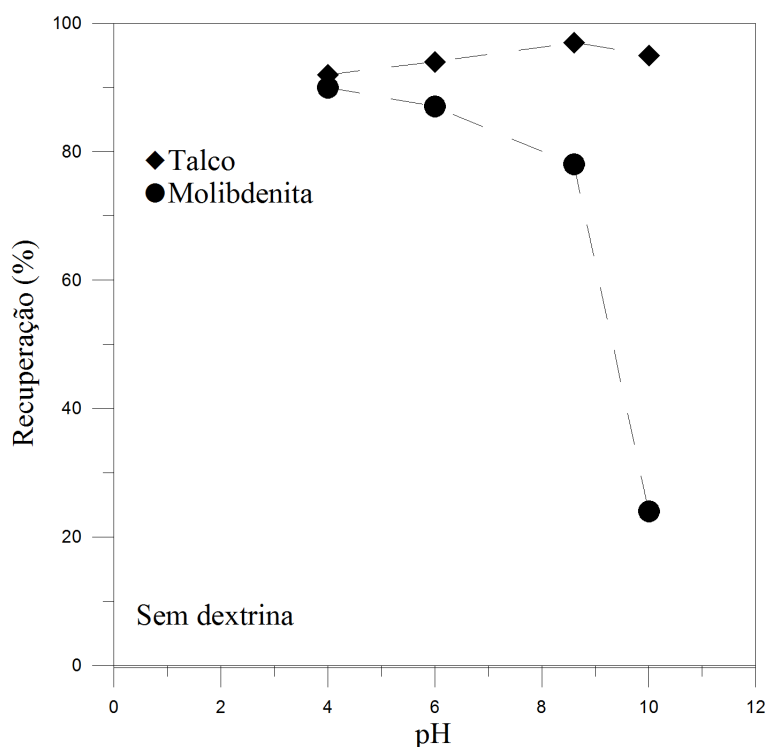


Figura 3.9: Influência do pH na recuperação da molibdenita e talco, adaptado de Braga et al. (2014)

3.2.1 O uso de modificador da força iônica, na flotação da molibdenita

O uso de aditivos químicos podem afetar as forças iônicas, das soluções aquosas modificando as suas propriedades. Além disso, a força iônica afeta diretamente as interações partícula - partícula (coagulação/floculação) e as interações de partícula - bolha na flotação (LASKOWSKI e CASTRO, 2008).

Estudos realizados por Scott e Smith (1991,1992) sobre o efeito da força iônica na flotação do quartzo com o uso de diamina, concluíram que com 0,6mol/L de NaCl e 1×10^{-5} mol/L de amina deprime fortemente o quartzo e com 1×10^{-4} mol/L de amina reduz sua depressão. O cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado com sucesso na separação de albita e ortoclase, na função de modificador da força iônica da albita, por ser quimicamente simples e barato (GÜLSOY et al., 2005).

Resultados semelhantes foram encontrados por Demirq et al. (2001) que estabelece a concentração ótima dos sais cloreto de sódio e cloreto de potássio adicionados na flotação da albita com microlina igual a 5×10^{-2} mol/L, além disso, o NaCl teve melhor desempenho frente ao KCl.

Testes realizados por (LASKOWSKI e CASTRO, 2008) com xantato e MIBIC revelaram que a flotação da molibdenita com altas concentrações de NaCl e com pH regulado por cal podem modificar a força iônica da molibdenita, porém sua recuperação não é fortemente afetada em concentrações baixas de NaCl ($<0,01\text{mol/L}$). Um exemplo do efeito da concentração do NaCl pode ser visto na Figura 3.10, que mostra uma flotação de molibdenita na presença de xantato e MIBIC e em pH natural da polpa.

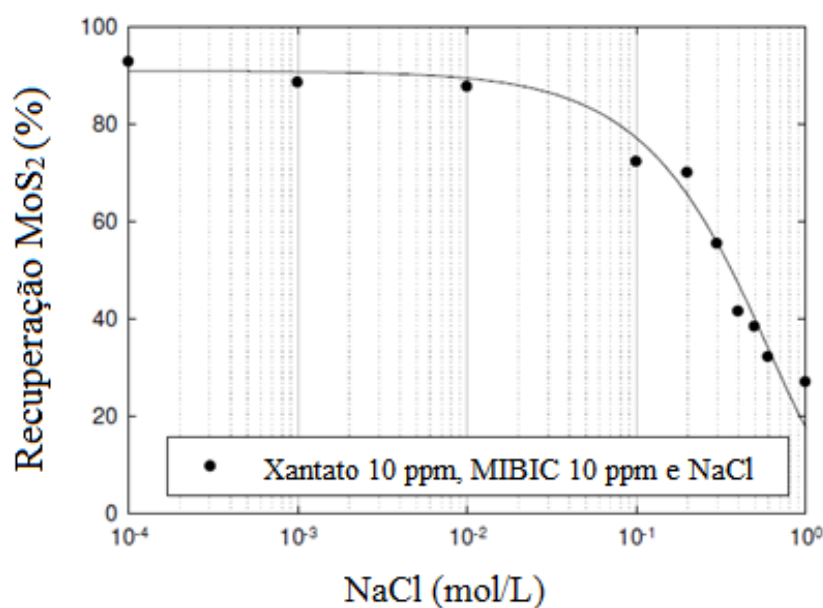


Figura 3.10: Efeito da concentração de NaCl na flotação da molibdenita em pH natural, 5.3 (Xantato = 10 mg/L; MIBIC = 10 mg/L). Adaptado de Laskowski e Castro (2008).

Ramos et al. (2013) também fizeram testes trocando água fresca por água do mar e mostraram que a substituição da água não afeta a flotabilidade da molibdenita em pH entre 7 e 9,5, acima destes valores a molibdenita deprimi. Os autores mostraram que em água fresca a mudança de pH não afeta a flotabilidade da molibdenita, como mostram a Figura 3.11.

Os possíveis mecanismos do efeito das forças iônicas, na flotação de minerais causadas pela adição de sal em água, podem ser encontrados de forma detalhada no trabalho de Wang e Peng (2014).

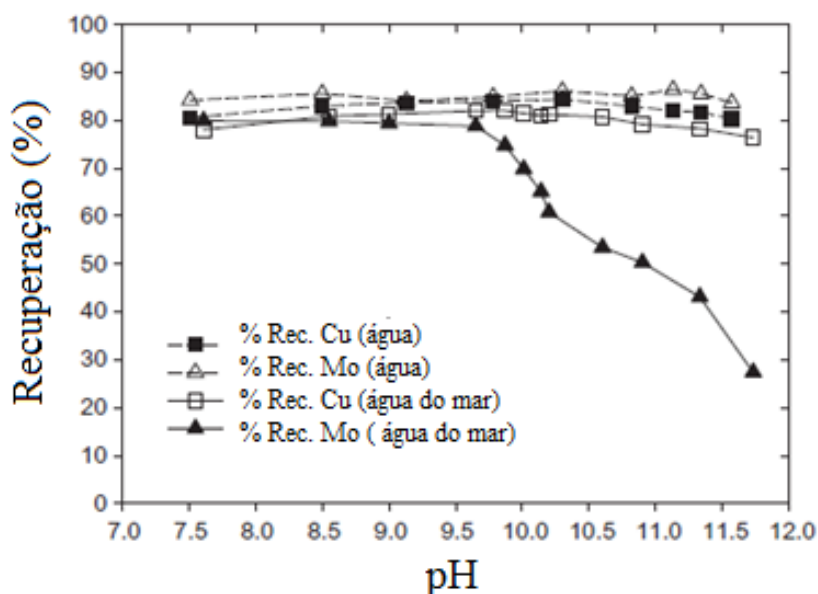


Figura 3.11: Recuperação do cobre (Cu) e molibdênio (Mo), na flotação de desbaste, em escala de laboratório, com água e água do mar em função do pH. Adaptado de Ramos et al. (2013).

3.3 Caracterização tecnológica de minérios

A caracterização tecnológica, abrange estudos desenvolvidos para o conhecimento das principais propriedades de um mineral, de tal forma que se possa avaliar a possibilidade de aplicações industriais e estabelecer uma sequência lógica de operações visando o processamento industrial. Além das informações química e mineralógica, é possível obter informações sobre o comportamento dos minerais, nos processos de beneficiamento, como por exemplo, investigando os índices tecnológicos, e.g., granulometria de liberação do mineral, qualidade do concentrado (recuperação/teor) e outros parâmetros.

A flotação convencional, muitas vezes, inclui sucessivas etapas limpeza, para à produção do concentrado de molibdenita, de alto teor (RUIZ e PADILLA, 1998). Os vários passos envolvidos na flotação limpeza do concentrado, resulta em uma baixa recuperação no molibdênio. Além disso, na maioria dos casos há necessidade de utilização de um passo final, ou seja, purificação química, para concentração da molibdenita. O método mais comum de purificação é a lixiviação que pode ser feita utilizando cianeto, ácido clorídrico, entre outros (YOUCAI et al., 2011).

Tschudi et al. (1963) desenvolveram um método para remover os silicatos, presentes na ganga do minério. No passado, realizava-se a fragmentação do material e, em seguida, a separação por flotação. Essa flotação produzia um concentrado de

molibdenita com teor abaixo de 12%. Quando se desejava obter um concentrado de alto teor, como no caso da molibdenita utilizada para lubrificante, reduzia a sílica presente mediante fragmentação e vários estágios de flotação de limpeza. Esse processo geralmente não era viável economicamente.

No processo proposto por Tschudi et al. (1963), o minério é submetido á flotação convencional, produzindo um teor de sílica inferior a 8%, e o produto gerado pela flotação em óleo é filtrado. O material da flotação com cerca de 0,3 a 8% de sílica é submetido a lixiviação com ácido fluorídrico. Durante este processo o hexafluorossilicico (H_2SiF_6) é formado e também outros produtos solúveis em ácido e água. Estes produtos gerados são eliminados com água de lavagem e filtração. O tempo do processo depende da temperatura, concentração de ácido fluorídrico, quantidade de sílica e outros ácidos presentes no minério.

Kumar et al. (2007) estudaram a possibilidade de aumentar o teor do concentrado de molibdenita, para concentrações aceitáveis pela indústria utilizando ácido clorídrico ou ácido fluorídrico para remover óxidos, ganga de silicato e impurezas de sulfetos presentes no minério. A lixiviação com ácido clorídrico removeu 17% da ganga, do concentrado de molibdenita, já com o uso de ácido fluorídrico ácido retirou 36%. Os autores concluem que a lixiviação mista, com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, nas condições de 5 a 10% HF e HCl, com temperatura variando de 110 a 120°C, em um autoclave durante duas horas sob agitação permite a obtenção de um concentrado com 97,5% de molibdenita.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Este capítulo aborda os aspectos experimentais deste trabalho, bem como a metodologia de preparação e caracterização das amostras. Serão descritos os ensaios tecnológicos tais como: flotação em bancada e *cleaner*, separação em meio denso (ensaio afunda-flutua e ensaio de elutriação) e lixiviação.

4.1 Preparação das Amostras

Os materiais utilizados nos ensaios de flotação foram duas amostras de molibdenita disseminada: com quartzo, amostra A e com quartzo e muitas micas, amostra B. Essas amostras são provenientes da Serra de Carnaíba, município de Pindobaçu, Bahia.

4.1.1 Molibdenita disseminada/quartzo, Amostra A.

Para a realização deste estudo foram coletadas 30 kg de molibdenita e 10 kg do rejeito da flotação, de molibdenita. A amostra A, molibdenita disseminada foi cominuída em um britador de rolos e, em seguida no moinho de bolas por 10 minutos. No estágio seguinte, realizou-se uma homogeneização numa pilha prismática e desta foram retiradas alíquotas de 1kg. Essas alíquotas foram quarteadas (quarteador tipo Jones), em alíquotas menores de 400 g e, em seguida classificadas numa peneira vibratória (ro-tap), nas faixas granulométricas 35/48, 48/60, 60/100 e 100/150 mesh. Após as alíquotas foram enviadas para análises e ensaios. O mesmo procedimento foi realizado, na preparação do rejeito da flotação da amostra A sendo classificada nas faixas granulométricas 60/100 e 100/200 mesh. Essas etapas estão ilustradas na Figura 4.1.

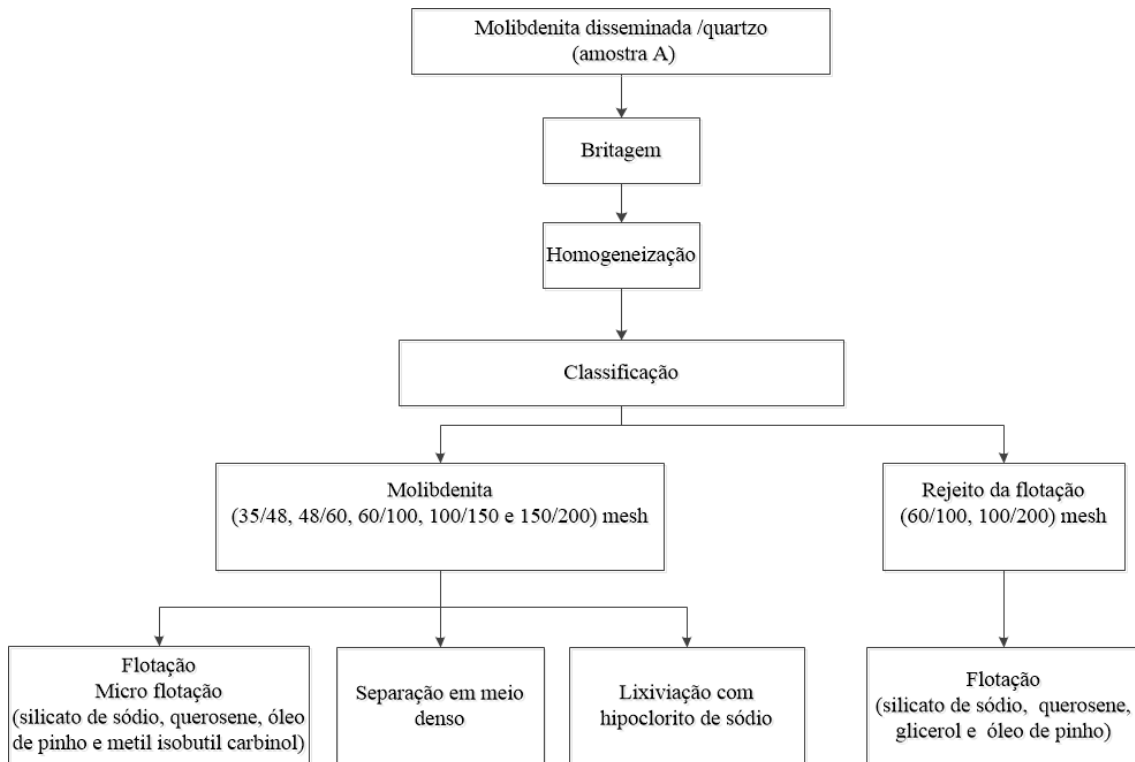


Figura 4.1: Diagrama de blocos do processo de preparação da amostra A.

4.1.2 Molibdenita disseminada/ quartzo/micas, Amostra B.

A preparação da amostra B, molibdenita disseminada (80 kg) incluiu as seguintes etapas: cominuição no britador de rolos com abertura abaixo de 2 mm e, logo depois fragmentação, no moinho de bolas. Na etapa seguinte, a amostra foi homogeneizada numa pilha alongada e desta foram extraídas alíquotas. Após as alíquotas foram quarteada no (quarteador Jones) e classificadas no Ro- tap, nas faixas granulométricas (< 20 , 20/35, 35/48, 48/60 mesh). O material retido (< 60 mesh) foi colocado no moinho por 20 minutos e, depois quarteado em alíquotas menores de 400g e classificado nas faixas granulométricas (60/100, 100/150, 150/200 e 200/325 mesh). Por fim, foram enviadas para análises e ensaios. Essas etapas estão ilustradas na Figura 4.2.

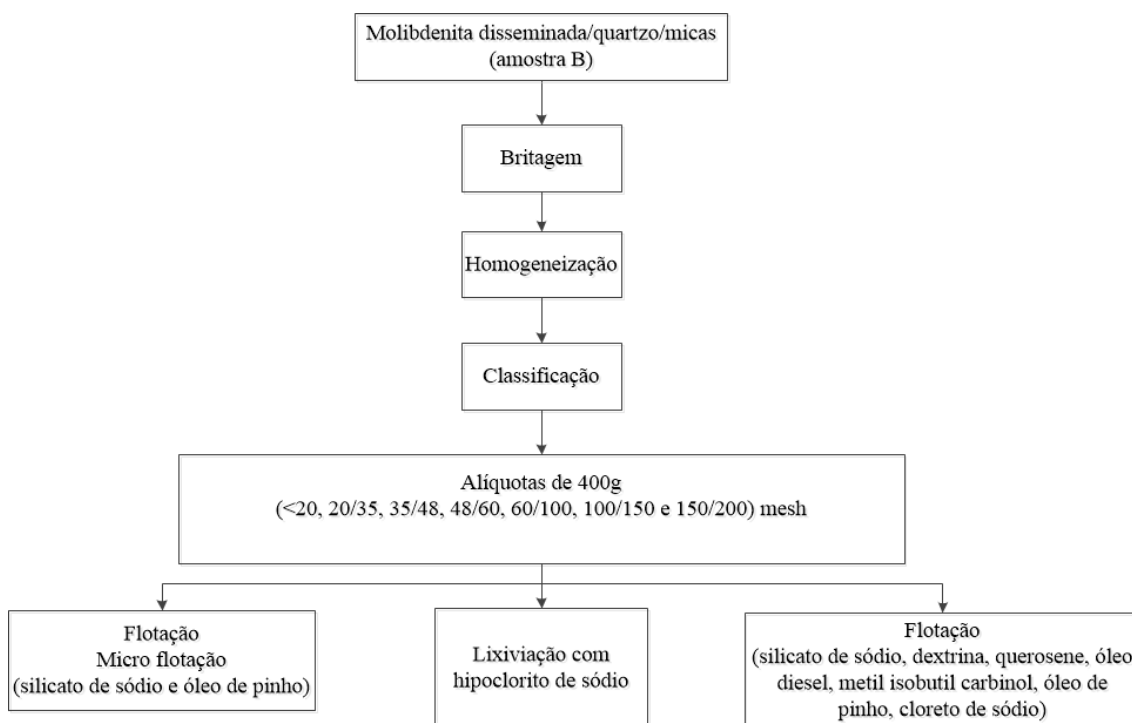


Figura 4.2: Diagrama de blocos do processo de preparação da amostra B.

4.2 Caracterização química e mineralógica

A caracterização química e mineralógica das amostras A e B foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal da Bahia (UFBA), por meio de técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) para análise química, difratometria de raios-X para análise mineralógica, análise com auxílio de microscópio óptico e microscopia de varredura (MEV). A composição química e a mineralógica das amostras A e B foram obtidas através dos seguintes equipamentos:

- i) Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF): o equipamento NILTON XL3T (Figura 4.3) foi utilizado para verificar a quantidade de teor do molibdênio e também de outros elementos químicos, das amostras A e B, do minério, na calibração em solo e na calibração em rocha.
- ii) Microscopia óptica lupa (Olympus SZX7 SC 30): foi utilizado para realizar uma análise preliminar dos minerais comuns presentes nas amostras A e B e também fazer uma estimativa visual da liberação do tamanho das amostras. A Figura 4.4 mostra o equipamento utilizado para realizar a análise preliminar das amostras.



Figura 4.3: Equipamento de fluorescência de raios – X, NILTON XL3T.



Figura 4.4: Lupa Olympus SZX7 SC 30.

- iii)** Difração de raios-X (DRX): foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD-6000. Através, deste equipamento foi possível identificar e quantificar os minerais presentes nas amostras da molibdenita de Carnaíba.
- iv)** Microscopia eletrônica de varredura: as análises pelo MEV foram efetuadas num equipamento JEOL 6610-LV JSM, equipado com detector de elétrons retro - difundidos para obter informações das amostras A e B.

4.3 Reagentes

Após a revisão da literatura foram selecionados os seguintes reagentes : silicato de sódio e dextrina como depressores, as moléculas neutras, como óleo diesel e querosene foram empregadas como "coletor". Utilizou-se como espumante metil isobutil carbinol (MIBIC) e óleo de pinho e para regular o pH da polpa usou ácido clorídrico e hidróxido de sódio, além do modificador da força iônica, cloreto de sódio. Esses reagentes foram empregados nos estudos de flotabilidade das amostras A e B. As tabelas 4.1 e 4.2 resumizam as condições e os reagentes utilizados nos ensaios de flotação com a amostra A. Já a Tabela 4.3 mostra os mesmos elementos para amostra B.

No ensaio de separação em meio denso da amostra A foi utilizado tetrabrometano (bromofórmio) com densidade de 2,79 e no teste exploratório de lixiviação foi feito com ácido fluorídrico. Já para amostra B, o teste exploratório de lixiviação foi feito com hipoclorito de sódio.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados no processo e suas condições operacionais, amostra A, rejeito da flotação

Faixa Granulométrica (#)	Silicato de sódio (g/t)	Querosene (g/t)	Glicerol (g/t)	Óleo de pinho (g/t)
60/100 e 100/200	-	-	-	100
60/100 e 100/200	330	-	-	100
60/100	330	-	200	-
60/100	330	200	-	100
100/200	330	-	200	100

Tabela 4.2: Reagentes utilizados na flotação da molibdenita, amostra A

Faixa Granulométrica (#)	Silicato de sódio (g/t)	Querosene (g/t)	MIBIC (g/t)	Óleo de pinho (g/t)
35/48,48/60,60/100,100/150 e 150/200	330	-	-	100
35/48,48/60,60/100,100/150 e 150/200	330	200	-	100
48/60,60/100 e 100/150	330	-	100	-

Tabela 4.3: Reagentes utilizados no processo de flotação da amostra B, da molibdenita

Faixa Granulométrica (#)	Silicato de sódio (g/t)	Dextrina (g/t)	Óleo diesel (g/t)	Querosene (g/t)	MIBIC (g/t)	Óleo de pinho (g/t)	cloreto de sódio (g/t)
48/60, 60/100, 100/150, 150/200 e 200/325	330	-	-	-	-	100	-
100/150	-	-	-	100	-	100	-
100/150	330	-	-	200	-	100	-
100/150	330	-	200	-	-	100	-
100/150	330	-	-	-	100	-	-
60/100	-	330	-	-	100	-	-
100/150	-	330	-	-	100	-	-
100/150	200	-	-	-	-	100	100
100/150	-	-	-	-	-	100	100
100/150	100/200/300 e 400	-	-	-	-	100	200
100/150	200	-	-	-	-	100	400/500
100/150	-	-	-	100	-	100	200
60/100, 100/150 e 150/200	300	-	-	-	-	100	200

4.4 Ensaios de flotação

Os ensaios de flotação foram feitos em uma máquina de flotação “Denver” de laboratório e, em uma cuba de flotação quadrada em inox com capacidade de 1,5 litro (Figura 4.5), dotada de um raspador manual de espuma para remoção do material flotado. O sistema de condicionamento foi a própria célula de flotação. Para todos os ensaios, as condições operacionais do processo de flotação em bancada das amostras A e B foi de: percentagem de sólidos 30% a 35%, rotação 900 rpm, pH natural da polpa (7,5-8,0), condicionamento de 2 minutos para espumantes, 3 minutos para coletores, 3 a 5 minutos para modificador da força iônica e depressores.

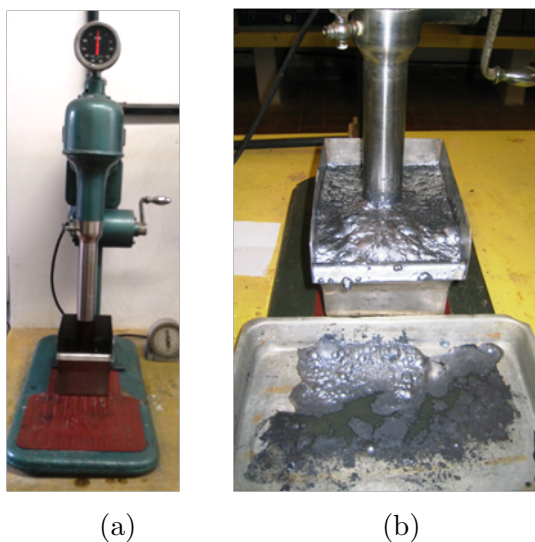


Figura 4.5: Sistema para estudos de flotação: (a) foto da célula de flotação e (b) detalhe da formação da camada de espuma nos estudos com a molibdenita

4.4.1 Procedimentos dos ensaios de flotação

Os ensaios de flotação em bancada, estágio inicial, teve a função de promover a primeira separação entre a molibdenita e os minerais de ganga presentes na amostras A e B. O procedimento padrão dos ensaios de flotação em bancada foi o seguinte:

- Adicionou-se a molibdenita;
- Adicionou-se o volume de água necessário para obtenção da polpa com percentagem de sólidos, descontando-se o volume dos reagentes;
- Ajustou-se o rotor em 900 RPM;
- Adicionou-se o depressor;

- Condicionamento;
- Adicionou-se o coletor;
- Condicionamento;
- Adicionou-se o espumante;
- Condicionamento;
- Retirou-se os produtos: i) concentrados e ii) rejeito, secou-se e pesou-se.

4.4.2 Procedimentos dos ensaios de micro flotação

Os ensaios de flotação *cleanner*, em tubo de Hallimond modificado tiveram a função de promover a limpeza do concentrado da flotação com o objetivo de aumentar o teor do concentrado final. Verifica-se na Figura 4.6 o tubo de Hallimond modificado, a bomba e o medidor de vazão utilizado neste trabalho para o ensaio de flotação de *cleanner*. Os ensaios de flotação *cleanner* foram realizados com os mesmos reagentes da flotação em bancada e, em triplicata para obter uma quantidade necessária para serem posteriormente analisados. O procedimento dos ensaios de flotação *cleanner*, a seguir:

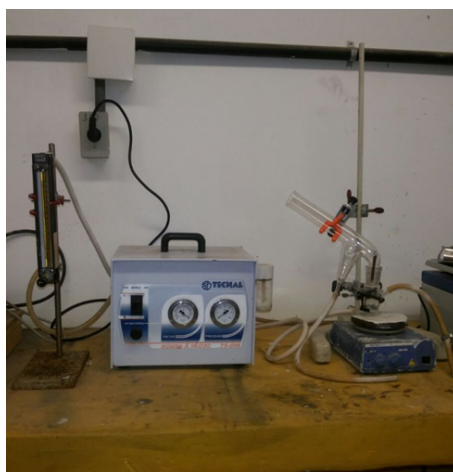


Figura 4.6: Tubo de Hallimond modificado.

- Pesou-se um grama da amostra (1^o concentrado da flotação em célula) e transferiu-se para o tubo de Hallimond;
- Adicionou-se 270 ml de água;

- Adicionou-se depressor e condicionou-se por cinco minutos;
- Adicionou-se coletor e condicionou-se por dois minutos;
- Adicionou-se espumante e condicionou-se por mais dois minutos;
- pH natural da polpa;
- Flotou-se por um minuto;
- Cessou-se a agitação e recolheram-se as frações do flotado (concentrado) e afundado (rejeito), separadamente;
- Secou-se cada fração que posteriormente foram analisadas por fluorescência de raios-X.

4.5 Procedimento dos ensaios de lixiviação

O concentrado da flotação, amostra A foi submetido a um ensaio exploratório de lixiviação fluorídrica para eliminar os silicatos presentes no concentrado da molibdenita. O ensaio foi conduzido, em escala de bancada, em temperatura ambiente utilizando ácido fluorídrico. O tempo total da lixiviação foi de oito horas, com o material na faixa granulométrica 35/48 malhas Tyler.

Os rejeitos da flotação da amostra B, dos ensaios de flotação com o uso de silicato de sódio como depressor e óleo de pinho como espumante foram submetidos a lixiviação com hipoclorito de sódio, para verificar se a molibdenita nas amostras estava exposta ou oclusa. Os rejeito foram colocados num béquer com alíquotas de dez gramas cada com hipoclorito de sódio formando uma solução com percentagem de sólidos de 30%. Após a solução foi submetida a um agitador magnético com rotação de 60 rpm, durante três dias e em seguida foi feita uma filtragem a vácuo. Por último o material foi secado na estufa.

4.6 Procedimento dos ensaios de concentração gravimétrica

O ensaio afunda-flutua foi feito com o concentrado da flotação da amostra B, com o objetivo de retirar os silicatos presentes na amostra. O líquido orgânico utilizado neste ensaio foi o tetrabrometano (bromofórmio) com densidade relativa igual a 2,79. Neste teste foram utilizados os seguintes materiais: bastão de vidro, béquer de vidro, papel filtro e funil.

Duas gramas da amostra foram imersa num recipiente em meio denso e, em seguida foi utilizado um bastão de vidro para auxiliar na separação e liberar as partículas presas na parede do béquer. A parcela que flutuou foi removida através de uma escumadeira e colocada para secar em papel filtro. O líquido denso foi passado num funil revestido de papel filtro (para retirar resíduos) e armazenado. A fração afundada foi retirada através de uma escumadeira e colocada num funil com papel filtro e, o líquido deixado escorrer através de um novo filtro. Ambas as frações flutuada e afundada foram secas em temperatura ambiente para evaporação do líquido bromofórmio e posteriormente avaliadas.

O ensaios de elutriação foi realizado com a amostra B. Uma porção com 460,87 gramas foi inserida num elutriador (Figura 4.7), que consistia de uma válvula de fluido (água) a uma vazão constante. A separação no elutriador, iniciou com abertura da válvula de fluido e a inserção lentamente da amostra. As partículas leves com velocidade menor de fluidização foram arrastadas pelo fluido sendo transbordada no topo da coluna formando assim o produto leve e as partículas com maiores densidade foram produzidas pelo processamento do produto afundado. Após o material flutuado e o afundado foram secos e pesados para serem posteriormente analisados.



Figura 4.7: Elutriador.

4.7 Cálculos

Os dados de teor de molibdênio e massa das amostras A e B foram reconciliados (ver anexo), essa reconciliação foi feita para não ter discrepâncias dos dados obtidos, devido aos equipamentos utilizados na medição. Para as amostras A e B, os cálculos de porcentagem de sólidos, recuperação e eficiência foram feitos de acordo com estas fórmulas respectivamente:

Porcentagem dos sólidos:

$$\%c = \frac{m_s}{m_s - m_l} \times 100 \quad (4.1)$$

em que $\%c$ é a porcentagem dos sólidos, m_s a massa do sólido em (g) e m_l a massa do líquido em (g).

Recuperação:

$$\alpha_i = \frac{m_{c_1} \times c_i}{m_a \times c_a} \times 100 \quad (4.2)$$

em que α_i é a recuperação (%), m_a a massa da alimentação em (g), c_a o teor da alimentação em (%), m_{c_i} a massa do concentrado (primeiro ou segundo) ou rejeito em (g) e c_i o teor do concentrado (primeiro ou segundo) ou rejeito em (%).

Eficiência:

$$\alpha_{\text{lix}} \approx \left(1 - \frac{t_f}{t_i} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

em que α_{lix} é a eficiência da lixiviação, t_i o teor inicial em (%) e t_f o teor final em (%)

Razão de concentração:

$$R = \frac{t_c}{t_a} \times 100 \quad (4.4)$$

em que R é a razão de concentração, t_c o teor do concentrado em (%) e t_a o teor da alimentação em (%).

4.7.1 Reconciliação de dados

É intrínseco do processo de flotação ter perdas, principalmente de massa das amostras, como na bandeja de recolhimento entre outros. Além disso, a variabilidade nos valores de teores pode ser grande se a amostra não for completamente homogenizada.

Os resultados apresentados neste trabalho passaram por uma reconciliação de dados, procedimento que visa tornar os dados consistentes, através da minimização de uma função objetiva. Foi utilizado o formato de mínimos quadrados ponderados para encontrar os valores reconciliados, como mostra a Equação (4.5):

$$J = \sum_{i=1}^{n_v} w_i (V_i - \hat{V}_i)^2 \quad (4.5)$$

$$w_i = \frac{1}{V_i \cdot \sigma_i} \quad (4.6)$$

em que V_i são os valores medidos, \hat{V}_i são os valores reconciliados, w_i é a ponderação que cada variável terá na reconciliação dos dados e σ_i é a variação estimada da variável. Os valores ponderados são apresentados no Apêndice D, para realizar a reconciliação de dados foi utilizado o *software* Matlab®.

Na reconciliação, a soma dos desvios quadráticos deve ser minimizada e sujeita às restrições de balanço de massa da molibdenita (ϕ_1) e do minério (ϕ_2), ver Figure 4.8:

$$\begin{cases} \phi_1 & : \hat{m}_a - \hat{m}_{c_1} - \hat{m}_{c_2} - \hat{m}_r = 0 \\ \phi_2 & : \hat{m}_a \cdot \hat{c}_a - \hat{m}_{c_1} \cdot \hat{c}_{c_1} - \hat{m}_{c_2} \cdot \hat{c}_{c_2} - \hat{m}_r \cdot \hat{c}_r = 0 \end{cases} \quad (4.7)$$

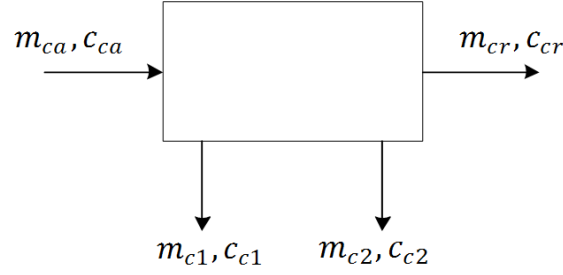


Figura 4.8: Processo simplificado para o balanço de massa da flotação

Neste caso é usado o método dos multiplicadores de Lagrange, que integra as restrições á função.

$$\min_{\substack{\hat{V}_i, \lambda_1, \lambda_2, \\ s.t. \phi_1, \phi_2}} \left[\Psi(\hat{V}_i, \lambda_1, \lambda_2) = J(\hat{V}_i) + \lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 \phi_2 \right] \quad (4.8)$$

Este problema é resolvido através do sistema de equação da solicitação numérica não lineares:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{m}_a} = -2(m_a - \hat{m}_a) + \lambda_1 + \lambda_2 \cdot \hat{c}_a = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{m}_{c1}} = -2(m_{c1} - \hat{m}_{c1}) - \lambda_1 - \lambda_2 \cdot \hat{c}_{c1} = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{m}_{c2}} = -2(m_{c2} - \hat{m}_{c2}) - \lambda_1 - \lambda_2 \cdot \hat{c}_{c2} = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{m}_r} = -2(m_r - \hat{m}_r) - \lambda_1 - \lambda_2 \cdot \hat{c}_r = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{c}_a} = -2(c_a - \hat{c}_a) + \lambda_2 \cdot \hat{m}_a = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{c}_{c1}} = -2(c_{c1} - \hat{c}_{c1}) - \lambda_2 \cdot \hat{m}_{c1} = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{c}_{c2}} = -2(c_{c2} - \hat{c}_{c2}) - \lambda_2 \cdot \hat{m}_{c2} = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{c}_r} = -2(c_r - \hat{c}_r) - \lambda_2 \cdot \hat{m}_r = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} = \hat{m}_a - \hat{m}_{c1} - \hat{m}_{c2} - \hat{m}_r = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_2} = \hat{m}_a \cdot \hat{c}_a - \hat{m}_{c1} \cdot \hat{c}_{c1} - \hat{m}_{c2} \cdot \hat{c}_{c2} - \hat{m}_r \cdot \hat{c}_r = 0 \end{array} \right. \quad (4.9)$$

Para o sistema não gerar um segundo concentrado, basta retirar esse termo nas equações anteriores, e o sistema perde duas equações $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \hat{c}_{c2}} \text{ e } \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{m}_{c2}} \right)$. Ambos os algoritmos podem ser visualizados no Apêndice D, e os valores medidos originalmente (sem reconciliação) podem ser visualizados no Apêndice E.

4.7.2 Índice de desempenho

Existem diversos índices de desempenho para análise de flotação. Um dos mais conhecidos é índice de seletividade de Gaudin, que relaciona a recuperação de duas espécies (GAUDIN et al., 1931). Neste estudo foi utilizado indicador de desempenho por Bazin e Houdouin (1997). Para tornar o indicador de desempenho em uma lógica quanto maior melhor, foi utilizado o indicador modificado:

$$ID = \left[\sqrt{\lambda_c (c_{c1} - c_{alvo})^2 + (100 - \alpha_{c1})^2} \right]^{-1} \times 100 \quad (4.10)$$

em que c_{c1} é o teor do concentrado 1 em (%), c_{alvo} o teor máximo desejado em (%), α_1 a recuperação no concentrado 1 em (%) e o λ_c o ponderador para o termo do teor.

O indicador é melhor quanto menor o seu valor. O valor máximo da recuperação é igual 100%, enquanto o valor máximo para o teor será adotado em 54%, que é um valor aceitável pela indústria.

4.7.3 Análise de agrupamento

A análise de agrupamento (*cluster analysis*) busca agrupar elementos de dados baseando-se na similaridade entre eles, ou seja, dentro dos grupos devem estar elemento com a maior homogeneidade possível e entre os grupos deve prevalecer a heterogeneidade (DONI, 2004).

Será utilizado gráfico dendrograma para demonstrar as medidas de similaridade. Ele tem um formato de árvore em que pode-se observar alterações dos níveis de similaridade para as sucessivas etapas do agrupamento. O eixo horizontal mostra o nível de similaridade e o eixo vertical os diversos fatores analisados (reagentes, teor, recuperação e índice de desempenho). As linhas horizontais partindo dos indivíduos agrupados tem altura correspondente ao nível que os indivíduos são considerados semelhantes. A Figura 4.9 mostra um exemplo de dendrograma:

A técnica utilizada para gerar os agrupamentos chama-se *Weighted pair-group average* ou Médias ponderadas de grupos pareados, que calcula a distância entre dois grupos pela média entre todos os pares de elementos pertencentes aos grupos que serão formados. A distância entre os grupos será calculada pela medida de

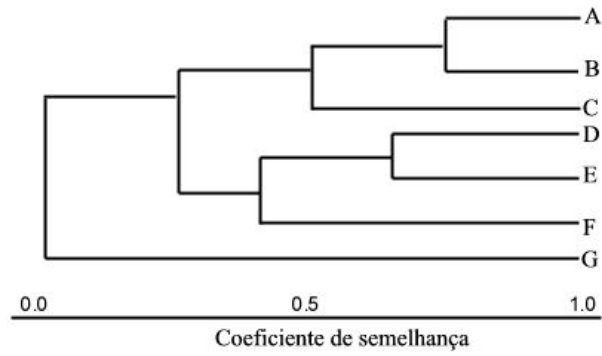


Figura 4.9: Exemplo de dendrograma horizontal.

dissimilaridade, utilizando o coeficiente de Pearson (ρ), como mostra a Equação (4.11):

$$d_{x,y} = 1 - \rho = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.11)$$

O coeficiente de Pearson (ρ) varia de -1 a 1, então a distância ($d_{x,y}$) entre os elementos analisados irá variar de 0 a 2, quanto mais próximo de 0, mais similar são os elementos.

4.8 Técnicas de beneficiamento empregadas neste estudo

As técnicas de beneficiamento empregadas na concentração da molibdenita foram: gravimetria através de ensaios de meio denso e elutriação; lixiviação; flotação. Esta última, possibilitou a produção do minério de elevada pureza, minério de Carnaíba e também um alto teor de molibdênio com o uso de cloreto de sódio em comparação com outros reagentes utilizados. A flotação foi a principal técnica abordada neste estudo.

A caracterização tecnológica deste estudo se divide em realizar um levantamento das principais características física, química e mineralógica e ainda, indicar possíveis rotas de beneficiamento para concentração da molibdenita disseminada de Carnaíba.

Na caracterização química foram empregadas: técnica de fluorescência de raios-X para obter informações sobre os teores dos elementos químicos e seus compostos contidos no minério; técnicas INAA (Análise por ativação com nêutrons instrumental) e ICP (Espectrofotometria de emissão por plasma de argônio) foram utilizadas para confirmar os valores obtidos na fluorescência. A caracterização mineralógica da molibdenita foi realizada através da microscopia óptica e de varredura eletrônica (MEV) e da difração de raios-X, detectando assim, os minerais contidos na amostra.

Um resumo das principais técnicas de caracterização tecnológicas empregadas neste estudo estão apresentadas na Figura 4.10.

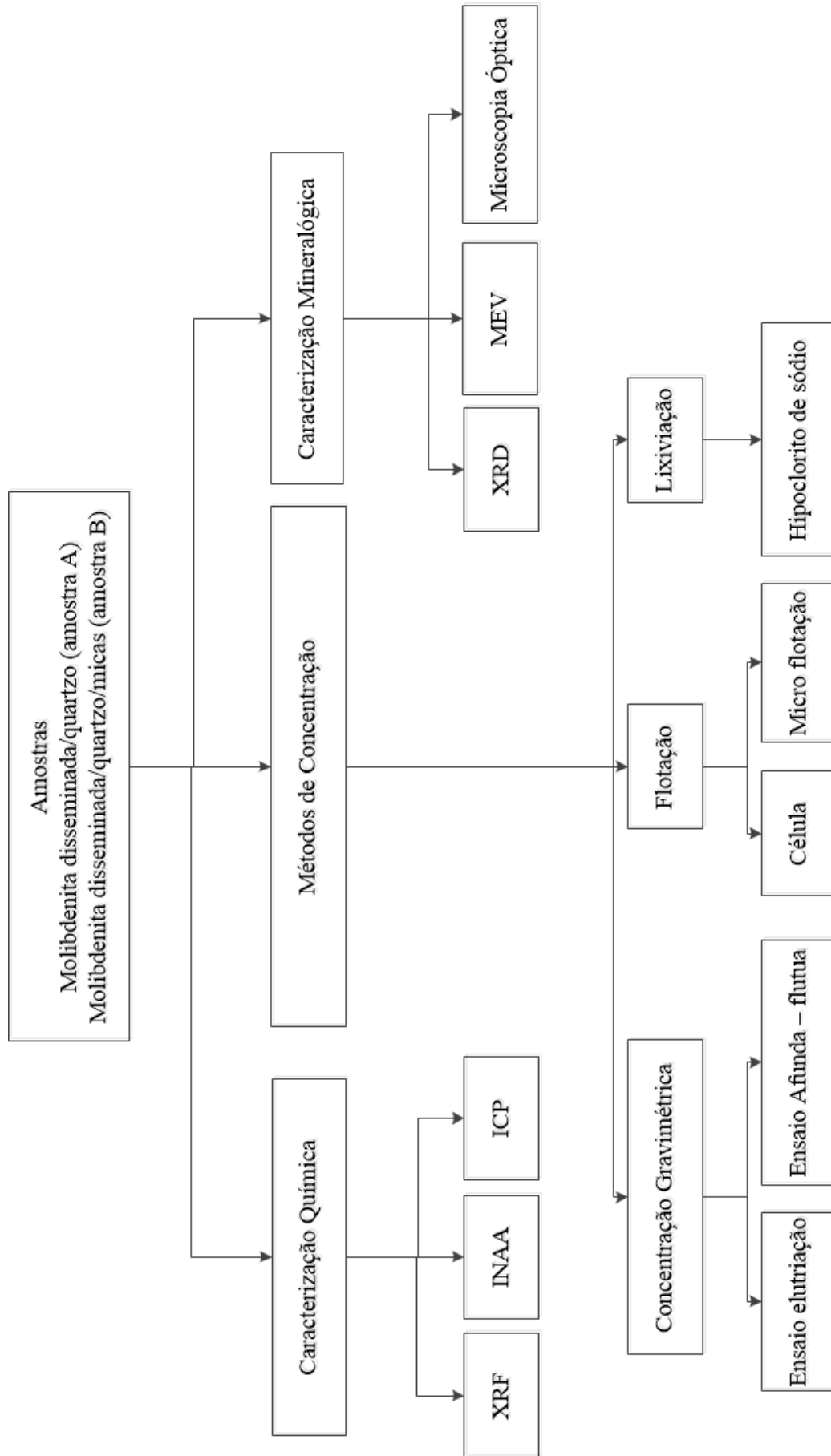


Figura 4.10: Fluxograma das técnicas de caracterização tecnológica utilizada neste estudo.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e a discussão dos mesmos. Os ensaios utilizaram as seguintes amostras: i) rejeito da flotação, amostra A, ii) molibdenita disseminada/quartzo, amostra A e iii) molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B. Essas amostras foram submetidas aos seguintes procedimentos: análise química e mineralógica; e ensaios de flotação (desbaste e limpeza); ensaio gravimétrico; e de lixiviação para realizar a caracterização tecnológica da molibdenita de Carnaíba.

5.1 Caracterização Química e Mineralógica

5.1.1 Caracterização da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A

Na Tabela 5.1 podem ser observado os resultados da análise química, da molibdenita disseminada, amostra A. Verifica-se a grande presença de óxido férrico e óxido de potássio, isto ocorre provavelmente pela presença de micas (biotita e muscovita) na amostra, o que corroboram com os resultados obtidos pela difração de raios-X, como pode ser visto, na Figura 5.1 do difratograma, da amostra A, em que os minerais mais abundantes são as micas, como a flogopita $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$, muscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, biotita $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{Al},\text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2)$.

Tabela 5.1: Composição dos constituintes da molibdenita (maiores elemento), amostra A.

	Teor (%)
Fe_2O_3	8,23
K_2O	3,85
MoS_2	2,32
CaO	1,54

No difratograma, as micas (biotita, muscovita e flogopita) encontram-se em $2\theta = 8,68^\circ$ e $24,67^\circ$. Nota-se também neste difratograma a presença de outros minerais como a albita ($\text{Na}_{1.0-0.9}\text{Ca}_{0.0-0.1}\text{Al}_{1.0-1.1}\text{Si}_{3.0-2.9}\text{O}_8$), molibdenita (MoS_2), quartzo e clinocloro ($5\text{MgO} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

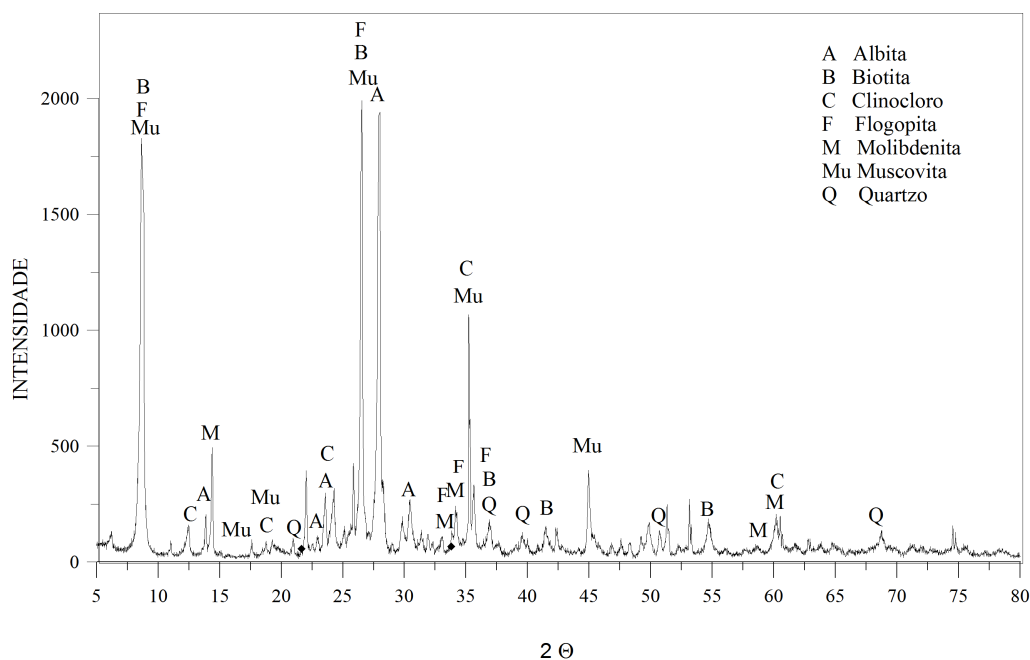


Figura 5.1: Difratograma da amostra A.

A análise feita com microscópio óptico, mostrou que a molibdenita, amostra A, está liberada com tamanho inferior a 60 mesh. A Figura 5.2 mostra a partícula de molibdenita, liberada entre os outros minerais.

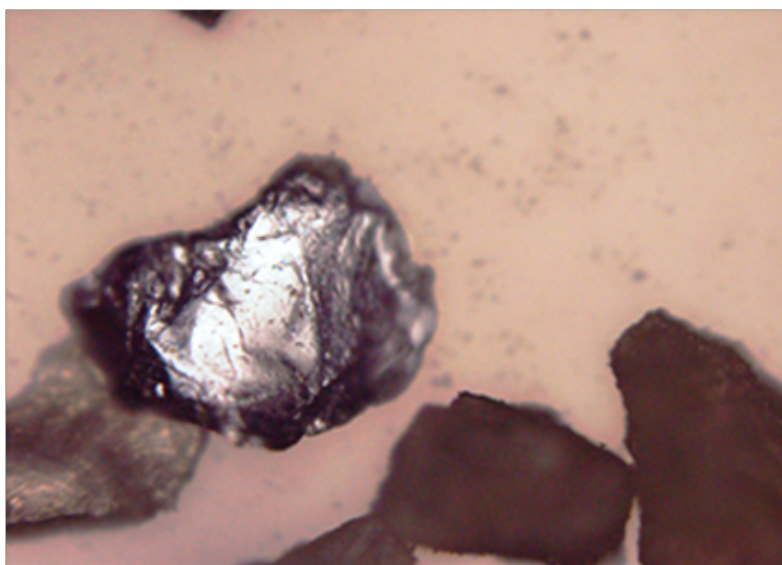


Figura 5.2: Avaliação da liberação da molibdenita, amostra A

5.1.2 Caracterização da molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.

Inicialmente foi realizada a caracterização química, da amostra B. A Tabela 5.2 apresenta os resultados da caracterização química e nota-se que o quartzo está em maior quantidade entre os constituintes da amostra e, em menor proporção encontra-se o óxido de manganês. A grande presença de quartzo e a pequena concentração de fuschite (cromo) são decorrentes das zonas de cisalhamento ativa, durante a formação da bacia de Jacobina. Na Tabela 5.2 também é possível perceber a molibdenita disseminada está presente em 0,75%, enquanto que nos cristais, visto na literatura, a molibdenita está presente em 63,5%.

A Tabela 5.3 apresenta os elementos traços presente na molibdenita, nota-se a grandes proporções de rubídio, berílio, estrôncio, cézio, níquel, bário, zinco, tântalo, vanádio, bismuto e cobalto. A presença de rubídio pode ser explicada pela substituição do íon do alumínio devido ao raio atômico do rubídio ser próximo ao do alumínio e a pequena presença de ouro são indícios de vestígios, do conglomerado aurífero que se encontra na Serra de Jacobina, atualmente sendo explorado industrialmente, e extraído por veios de quartzo.

Tabela 5.2: Caracterização dos constituintes principais do mineral em (%), amostra B.

	Teor (%)
SiO ₂	50,29
Al ₂ O ₃	19,06
MgO	8,19
K ₂ O	5,32
Fe ₂ O ₃	5,31
Na ₂ O	3,83
CaO	2,99
P ₂ O ₅	1,12
MoS ₂	0,75
S	0,35
TiO ₂	0,16
CrO ₃	0,15
MnO	0,11
Total	97,63

Tabela 5.3: Elementos traços da molibdenita, amostra B

Elementos traços	Teor (mg/kg)
Rb	1100
Be	667
Sr	555
Cs	438
Ni	351
Ba	299
Zn	189
Ta	60
V	43
Bi	42
Co	36
Zr	16
Cu	16
Y	9
Sc	6,5
Sb	6,2
Ce	6
La	3,3
U	2,6
Th	1,8
Yb	1
Sm	0,6
Eu	0,5
Lu	0,05
Au	0,02

A avaliação da liberação da molibdenita, com o microscópio óptico (lupa), mostrou que a molibdenita, amostra B, está liberada abaixo a 100 mesh, ver Figura 5.3.

Na Figura 5.4, do difratograma, amostra B, nota-se que a amostra é constituída predominantemente por quartzo (SiO_2) e minerais do grupo das micas como a flogopita $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$, biotita $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{Al},\text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2)$, muscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ e pela série dos feldspato plagioclásio, observa -se a presença da albita $(\text{Na}_{1,0-0,9}\text{Ca}_{0,0-0,1}\text{Al}_{1,0-1,1}\text{Si}_{3,0-2,9}\text{O}_8)$. Nota-se também a presença do grupo da clorita com o mineral clinocloro $(5\text{MgO} \cdot (\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_{3,3}\text{SiO}_{2,4}\text{H}_2\text{O})$ e pequenas porções molibdenita (MoS_2). Os picos de maior intensidade e frequência da amostra B estão relacionados à muscovita, biotita e flogopita. A albita e o clinocloro possui menor frequência, apesar de estar relacionadas ao pico de maior



Figura 5.3: Avaliação da liberação da molibdenita, amostra B

intensidade. Os picos maiores da muscovita encontram-se em $2\theta = 8,69^\circ$ e $24,06^\circ$ sendo os mesmo picos que se encontram a biotita e flogopita.

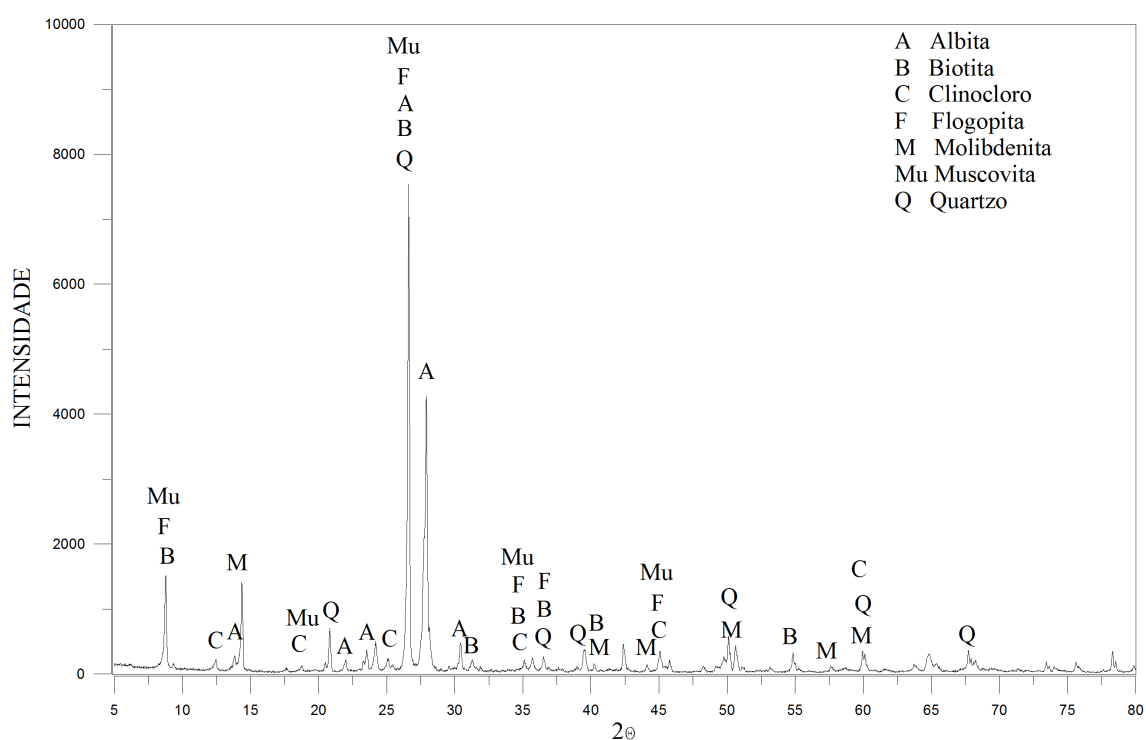


Figura 5.4: Amostra B, molibdenita.

As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam imagens de elétrons secundários da amostra B. Na Figura 5.5 é possível perceber fragmentos variados de molibdenita numa formação rugosa. A análise com o MEV mostra uma grande quantidade de Si, Ca, Al, K, Mg e O, que corrobora com a presença de micas (biotita muscovita) encontrada nas

análises de DRX. Na Figura 5.6 nota-se uma estrutura fibrosa e sua análise possui os mesmos elementos químicos da Figura 5.5 reafirmando a grande quantidade de micas presente na amostra.

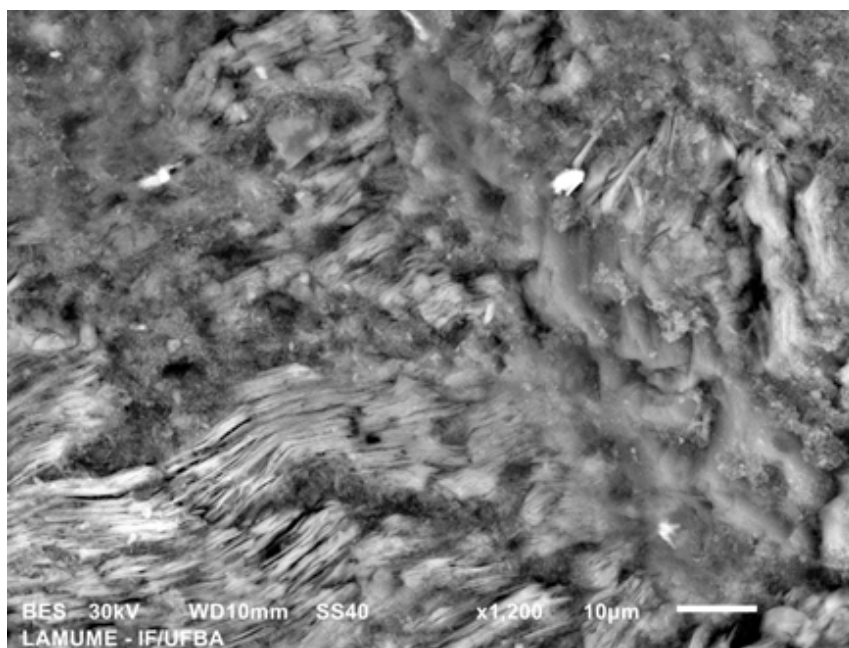


Figura 5.5: Imagem em elétron secundários da molibdenita, amostra B (posição 1).

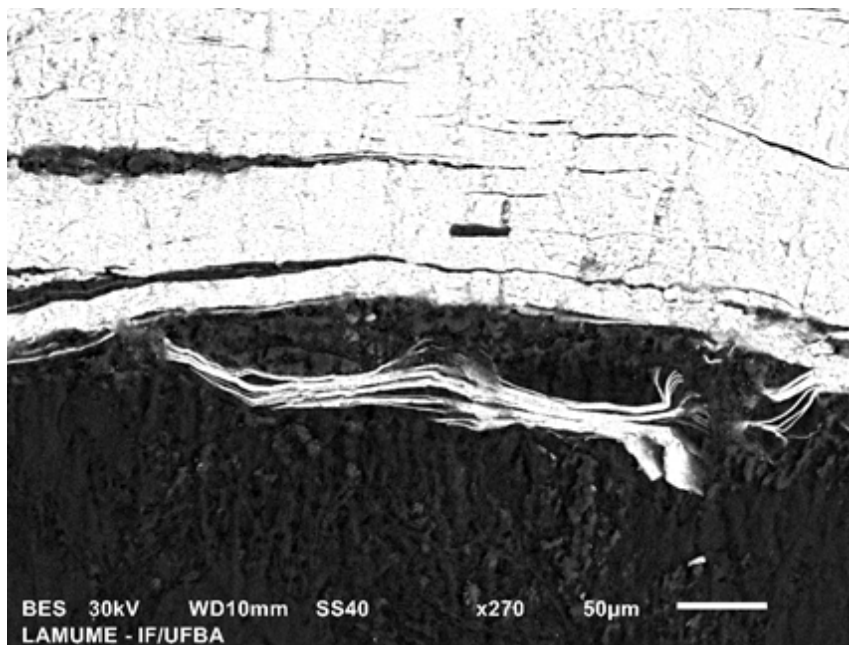


Figura 5.6: Imagem em elétron secundários da molibdenita, amostra B (posição 2)

As análises das imagens de elétrons secundários das as Figuras 5.7 e 5.8 mostram quantidades significativa de Si, S, Mo, O, Al, Ca, Fe, Mg e Na (ver Apêndice B), o que confirma a presença dos minerais do grupo do flossilicatos (muscovita, biotita e

albita) encontrados nas análises de DRX. Nessas análises, ainda é possível perceber a presença de placas na superfície com distintas orientações, formatos alongados e tamanhos variados.

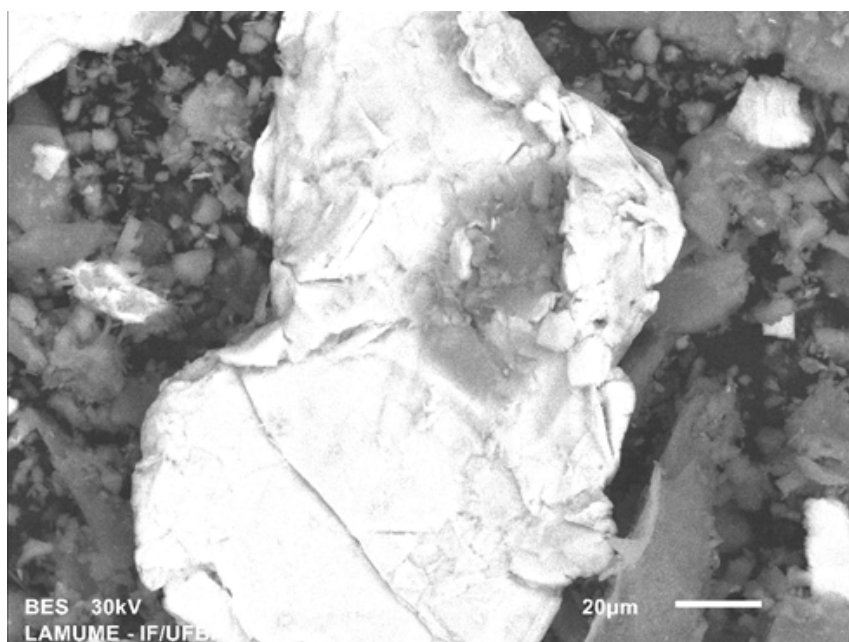


Figura 5.7: Imagem em elétron secundários, do concentrado da flotação, amostra B (posição 1).

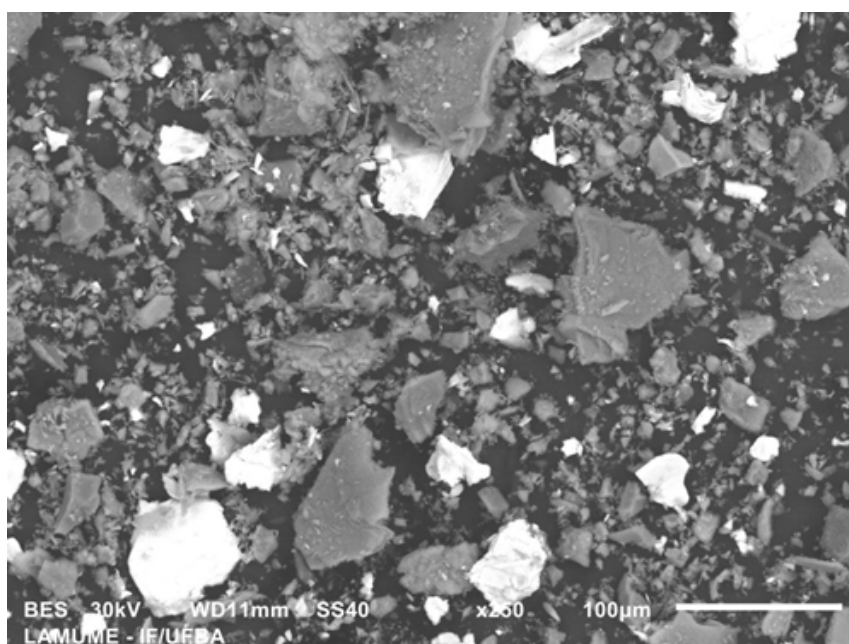


Figura 5.8: Imagem em elétron secundários, do concentrado da flotação, amostra B (posição 2)

5.2 Ensaios de Flotação da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A.

5.2.1 Rejeito da flotação, molibdenita disseminada/quartzo, amostra A

Esse tópico apresenta os resultados da amostra do rejeito da flotação, da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A. Neste estudo foram utilizados diversos reagentes (detalhado na Tabela 5.4), com a intenção de proporcionar um sistema adequado para a flotação da molibdenita. Nota-se que o melhor resultado foi o ensaio com óleo de pinho e silicato de sódio, faixa granulométrica 60/100 mesh, que gerou um concentrado com teor de molibdênio de 4,293% e recuperação de 80,80%.

Tabela 5.4: Resultados da flotação do rejeito da flotação, amostra A.

Ensaio	Reagentes	F.G. (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
1	Oléo de pinho	60/100	Alimentação	430,9	0,125	0,539	0
			1º Concentrado	27,49	0,568	0,156	28,99
			2º Concentrado	69,33	0,289	0,2	37,22
			Rejeito	334,08	0,054	0,182	33,79
2	Oléo de pinho Silicato de sódio	60/100	Alimentação	440,3	0,13	0,574	0
			1º Concentrado	10,81	4,293	0,464	80,8
			2º Concentrado	30,79	0,181	0,056	9,68
			Rejeito	398,71	0,014	0,055	9,52
3	Glicerol Silicato de sódio	60/100	Alimentação	378,24	0,104	0,39	0
			1º Concentrado	51,6	0,079	0,04	10,41
			2º Concentrado	49,28	0,238	0,12	29,89
			Rejeito	277,36	0,084	0,23	59,70
4	Oléo de pinho Silicato de sódio Querosene	60/100	Alimentação	433,91	0,112	0,521	0,00
			1º Concentrado	21,31	1,917	0,409	83,70
			2º Concentrado	31,49	0,151	0,047	9,72
			Rejeito	381,11	0,008	0,032	6,58
5	Oléo de pinho	100/200	Alimentação	437,18	0,230	1,01	0
			1º Concentrado	149,31	0,570	0,85	84,58
			2º Concentrado	44,34	0,240	0,11	10,58
			Rejeito	243,52	0,020	0,05	4,84
6	Oléo de pinho Silicato de sódio	100/200	Alimentação	441,4	0,197	0,87	0
			1º Concentrado	68,28	1,140	0,78	89,46
			2º Concentrado	20,64	0,180	0,04	4,28
			Rejeito	352,48	0,015	0,05	6,26
7	Oléo de pinho Glicerol Silicato de sódio	100/200	Alimentação	439,65	0,143	0,63	0
			1º Concentrado	69,27	0,781	0,54	85,79
			2º Concentrado	28,57	0,191	0,05	8,63
			Rejeito	341,81	0,010	0,04	5,58

A utilização de querosene e glicerol, como coletores, não influenciou positiva-

mente no desempenho da flotação devido à alta concentração de micas no rejeito.

A flotação dos ensaios utilizando somente óleo de pinho produziram teores baixo em relação ao outros ensaios de flotação, porém na faixa granulométrica 100/200 mesh produziu uma recuperação de 84,58% de molibdênio, provavelmente devido o material estar totalmente liberado, na Figura 5.9 encontra-se esses resultados.

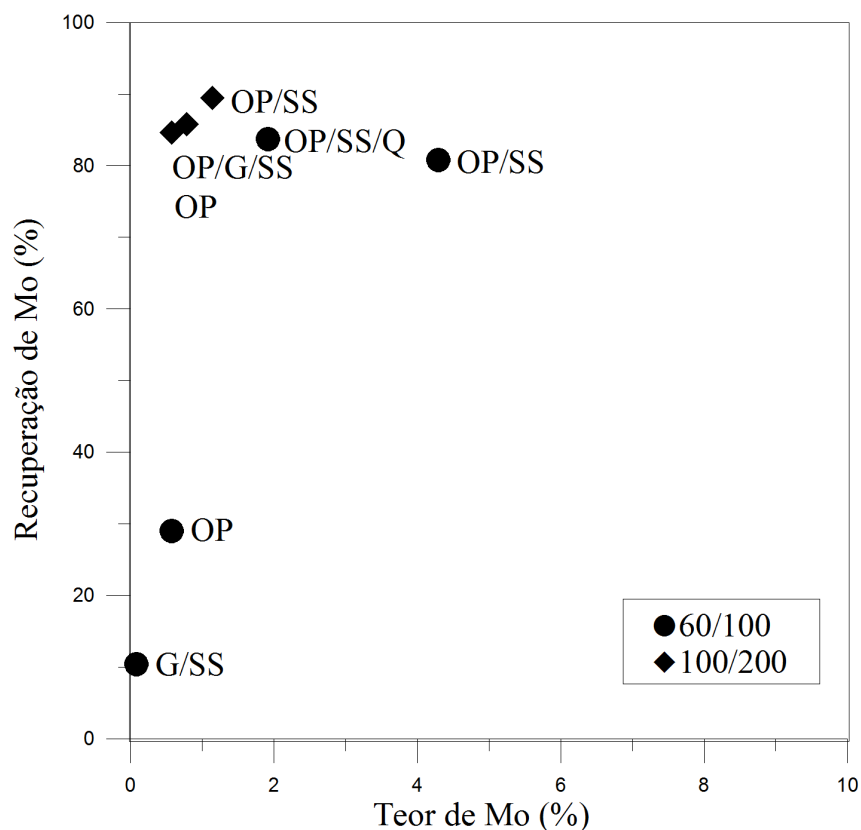


Figura 5.9: Recuperação versus Teor da flotação, do rejeito da molibdenita, amostra A, à legenda significa respectivamente : (G) glicerol, (OP) óleo de pinho, (Q) querosene e (SS) silicato de sódio.

A Figura 5.10 mostra que as razões de concentração de molibdênio variam de (1,0 a 32,07) para a faixa 60/100 mesh ($193,65\mu\text{m}$). Entretanto, para faixa a 100/200 mesh ($106,07\mu\text{m}$) não há uma variação significativa sendo assim pode-se afirmar que a redução do tamanho da amostra, abaixo do necessário para a liberação da molibdenita reduz a seletividade na flotação da molibdenita, independente do esquema de reagentes utilizados.

A Tabela 5.5 mostra o índice de desempenho para os experimentos realizados, com foco nos valores do concentrado 1, e corrobora que os melhores resultados são utilizando silicato de sódio, óleo de pinho e querosene, pois tem o maior valor do índice.

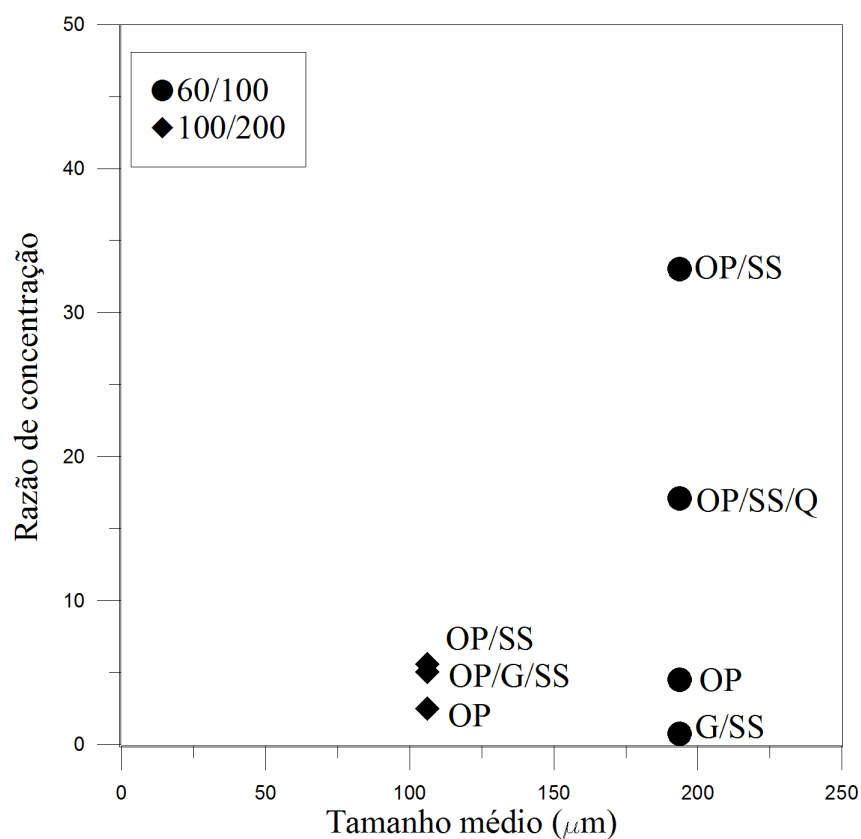


Figura 5.10: Razão de concentração, do rejeito da flotação, nas faixas granulométricas 60/100 e 100/200 mesh

Estes resultados são suportados através da análise de agrupamento (ver Figura 5.11), que mostra a variável que mais influencia o índice é o óleo de pinho.

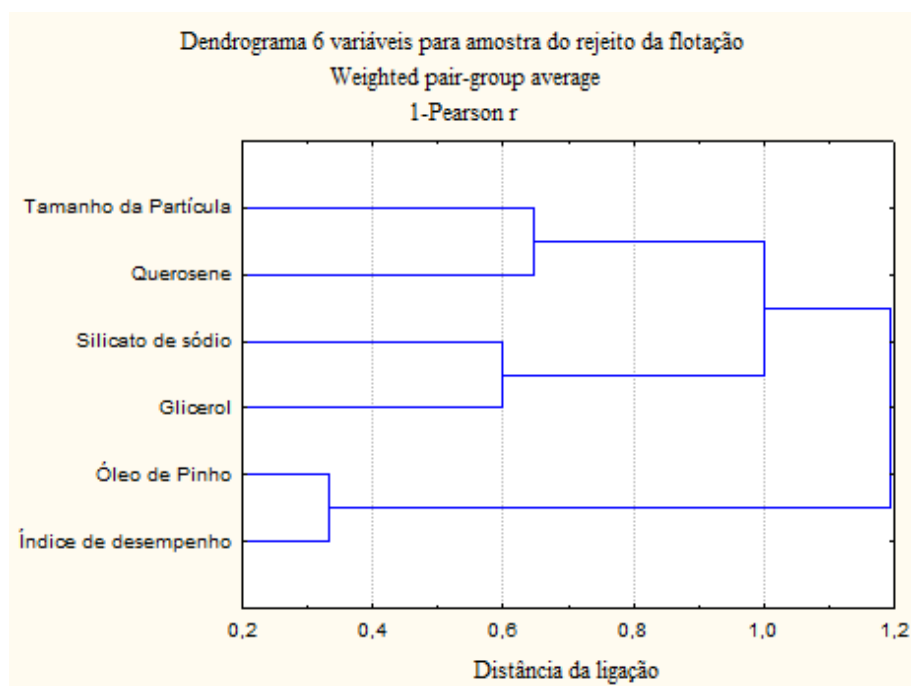


Figura 5.11: Análise de agrupamento, amostra rejeito da flotação

Tabela 5.5: Resultados dos experimento com índice de desempenho

Tamanho das partículas (μm)	Óleo de Pinho (mg/L)	Silicato de Sódio (mg/L)	Glicerol (mg/L)	Querosene (mg/L)	Teor da alimentação	Teor do concentrado	Recuperação (%)	ID
193,65	100	0	0	0	0,125	0,568	28,99	1,374
193,65	100	330	0	0	0,13	4,293	80,80	4,128
193,65	0	330	200	0	0,104	0,079	10,41	1,099
193,65	100	330	0	200	0,112	1,917	83,70	4,449
106,07	100	0	0	0	0,23	0,570	84,58	4,518
106,07	100	330	0	0	0,197	1,140	89,46	5,287
106,07	100	330	200	0	0,143	0,781	85,79	4,704

5.2.2 Flotação da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A.

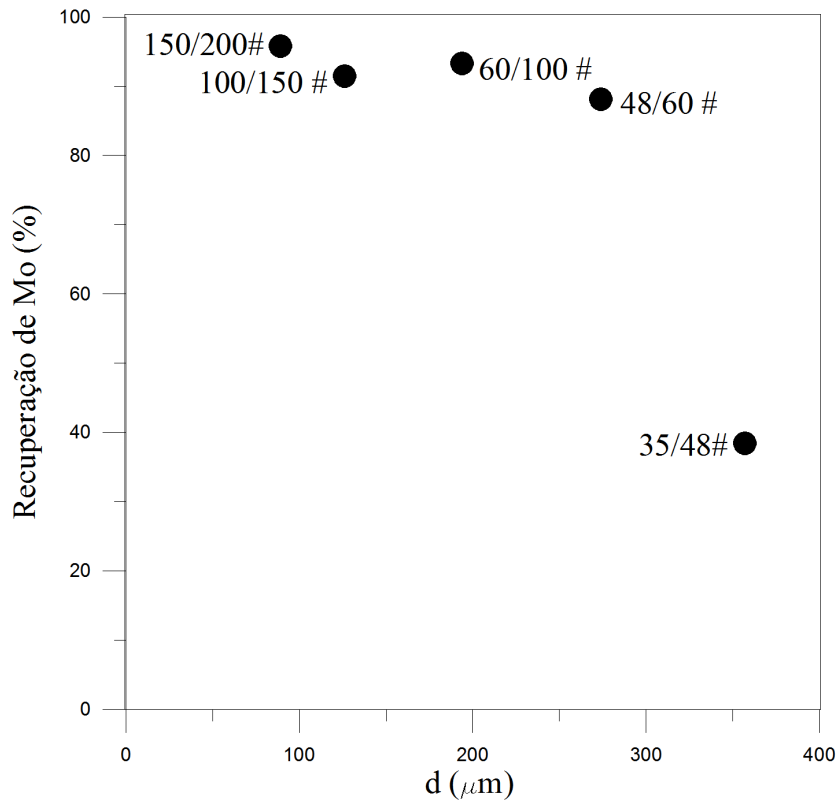
A flotabilidade da molibdenita foi primeiramente avaliada através da combinação dos reagentes silicato de sódio e óleo de pinho. O silicato de sódio foi usado como depressor em consequência dos resultados obtidos na flotação, com amostra rejeito da flotação e também por ser usado nas separações da molibdenita por flotação. Além disso, foi utilizado óleo de pinho como espumante eficiente.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados da flotação com silicato de sódio e óleo de pinho realizado com a amostra A, da molibdenita, onde também foi avaliado o efeito da granulometria. Na Tabela 5.6, nota-se que redução da faixa granulométrica aumenta a recuperação e diminui o teor de molibdênio.

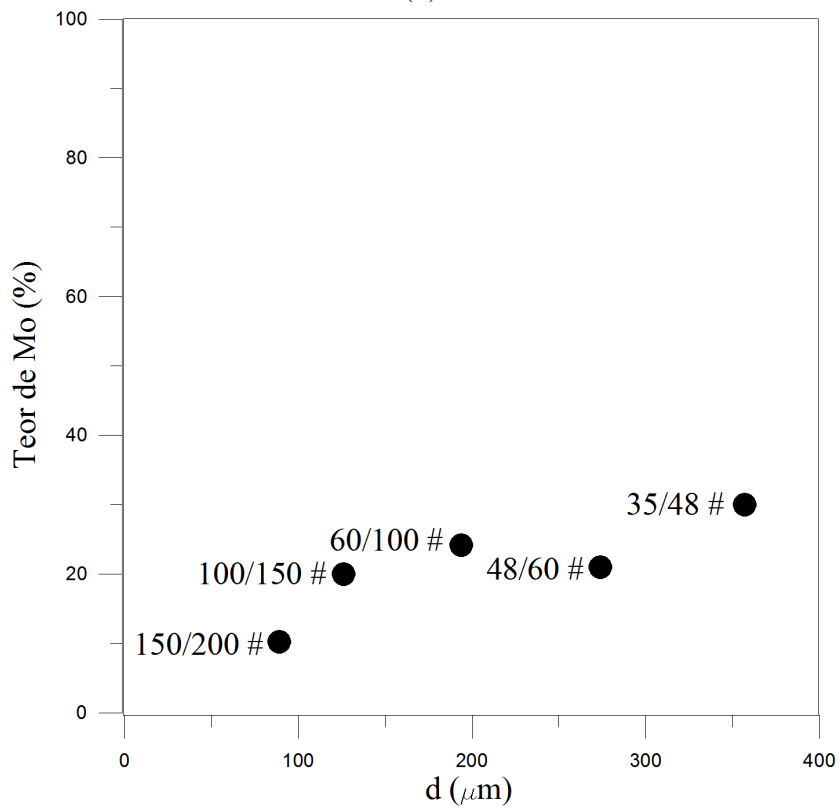
Tabela 5.6: Resultados da flotação, amostra A utilizando os reagentes, óleo de pinho e silicato de sódio.

Ensaio	Faixa Granulométrica (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
8	35/48	Alimentação	315,22	0,48	1,52	0
		1 ^o Concentrado	1,94	30,02	0,58	38,38
		Rejeito	313,27	0,30	0,94	61,62
9	48/60	Alimentação	318,90	0,80	2,55	0
		1 ^o Concentrado	10,68	21,04	2,25	88,10
		2 ^o Concentrado	2,50	2,83	0,07	2,77
		Rejeito	305,72	0,08	0,23	9,13
10	60/100	Alimentação	360,18	1,00	3,59	0
		1 ^o Concentrado	13,87	24,14	3,35	93,30
		2 ^o Concentrado	8,62	1,62	0,14	3,89
		Rejeito	337,69	0,03	0,10	2,81
11	100/150	Alimentação	344,33	1,30	4,48	0
		1 ^o Concentrado	20,51	19,97	4,10	91,44
		2 ^o Concentrado	20,22	1,44	0,29	6,51
		Rejeito	303,60	0,03	0,09	2,05
12	150/200	Alimentação	413,98	1,66	6,85	0
		1 ^o Concentrado	64,22	10,22	6,57	95,78
		2 ^o Concentrado	35,84	0,63	0,23	3,30
		Rejeito	313,92	0,02	0,06	0,92

Na Figura 5.12a e Figura 5.12b, nota-se que a recuperação é menor na faixa granulométrica 35/48 mesh (357,07 μ m), pois nesta faixa, o material, não está totalmente liberado. Entretanto, para a faixa 60/100 mesh (193,65 μ m) possui recuperação de 93,30 %, pois nesta faixa a molibdenita está liberada e possui um teor de 24,14 % de molibdênio. Nas faixas 100/150 mesh (126,07 μ m) e 150/200 mesh (89,16 μ m) tem uma redução do teor de molibdênio, pois a ganga flota por arraste.



(a)



(b)

Figura 5.12: Recuperação (a) e teor (b) do molibdênio versus o tamanho por flotação, amostra A.

A Tabela 5.7 mostra os resultados obtidos com a micro flotação, pode-se observar, que a recuperação na micro flotação foi cerca de 100% para as faixas 60/100, 100/150 e 150/200 *mesh* e para a faixa granulométrica 48/60 *mesh*, a recuperação foi de 85,80% de molibdênio. A redução do tamanho, da amostra provocou uma redução do teor de molibdênio, na flotação *cleaner* e também uma redução do teor de molibdênio, na flotação *rougher*, provavelmente devido a ganga ser arrastada nas frações finas.

Tabela 5.7: Resultados da flotação *cleaner*, com o uso de silicato de sódio e óleo de pinho, amostra A.

Ensaio	Faixa granulométrica (#)	Flotação <i>rougher</i>		Flotação <i>cleaner</i>		Recuperação (%)	
		Teor Mo (%)	Massa (g)	Teor Mo (%)	Massa (g)	Flotação <i>cleaner</i>	Flotação <i>cleaner</i>
13	48/60	21,04	10,68	32,11	2,42	99,98	99,98
14	60/100	24,14	13,87	30,58	2,40	99,99	99,99
15	100/150	19,97	20,51	24,45	2,32	94,68	94,68
16	150/200	10,22	64,22	11,59	2,27	85,80	85,80

A flotação possibilitou a obtenção de um concentrado com teor de molibdênio cerca de 24,14% e recuperação de 93,30%, na faixa 60/100 mesh, como mostra a Figura 5.13. Os ensaios produzidos por flotação (*cleanner*) propiciou um aumento do teor de molibdênio, em todas as faixas granulométricas, isso indica que sucessivos estágios de limpeza irão alcançar um teor de molibdênio de 54% aceitável pela indústria.

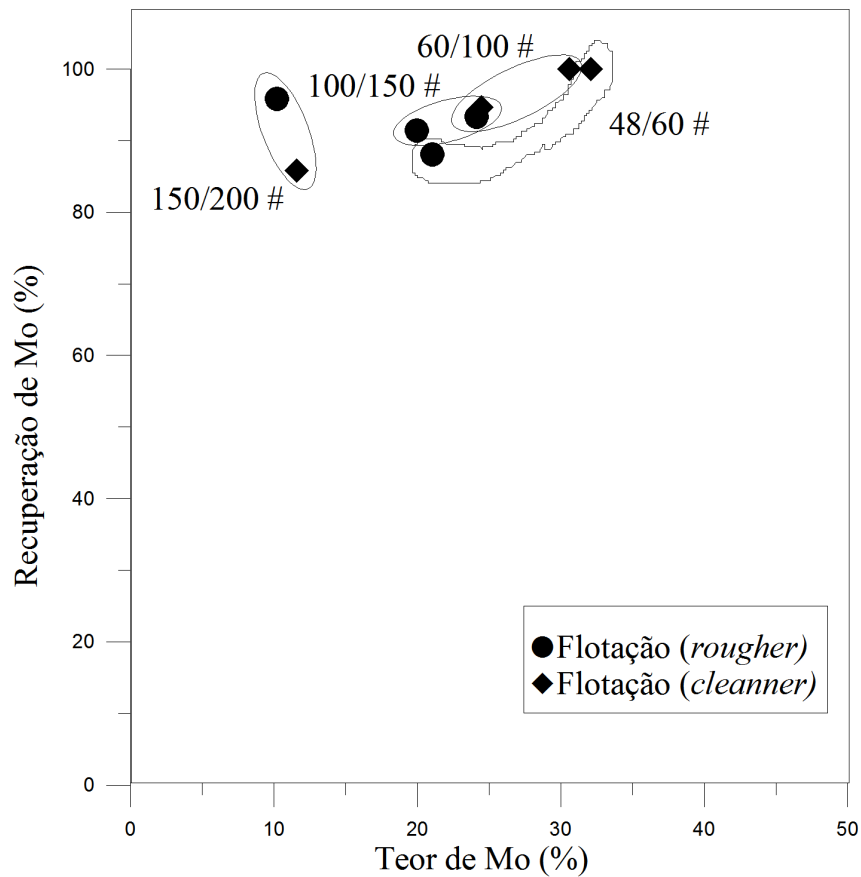
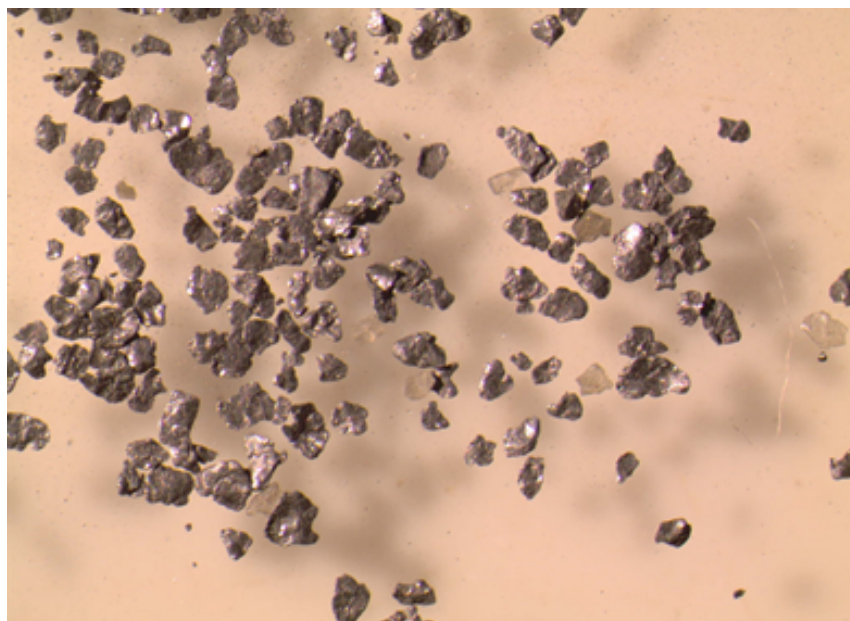
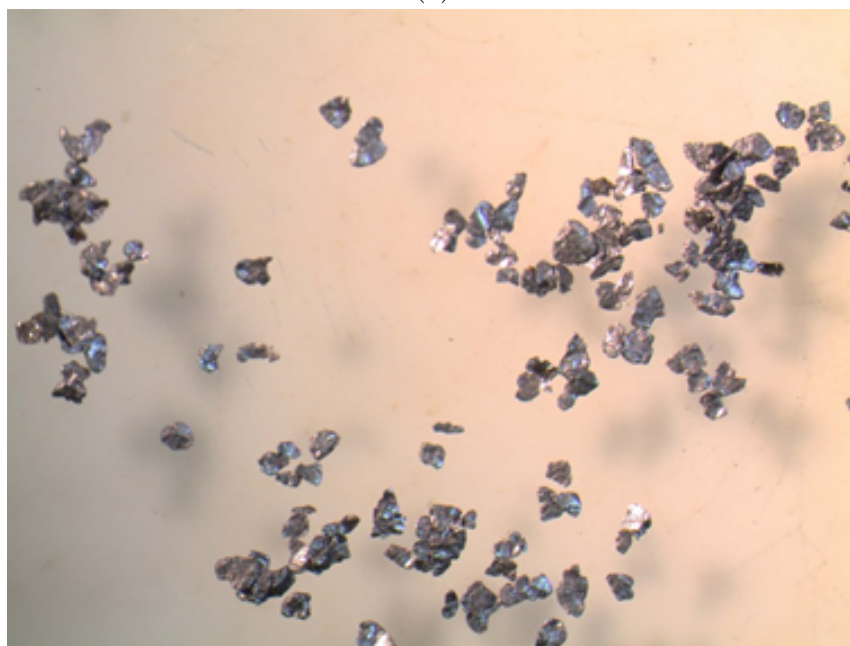


Figura 5.13: Recuperação versus Teor da flotação *rougher* e *cleanner*, amostra A, utilizando silicato de sódio e óleo de pinho

Para eliminar os silicatos presentes na amostra, após a flotação da molibdenita foi realizado a separação em meio denso (ensaio afunda - flutua) com a amostra A, do concentrado da flotação *cleanner*, na faixa granulométrica 48/60 mesh. O líquido denso utilizado neste ensaio foi o bromofórmio, como resultado é possível perceber uma redução dos silicatos presentes na amostra, ver Figura 5.14.



(a)



(b)

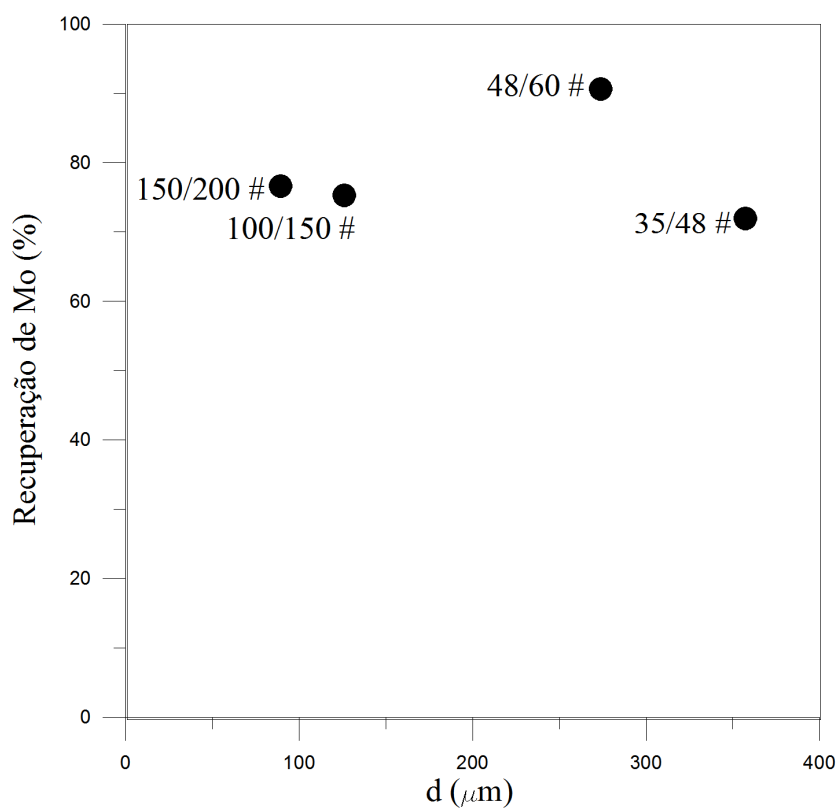
Figura 5.14: Amostra A, do concentrado da molibdenita por flotação : (a) antes do bromofórmio (b) após o bromofórmio.

Na Tabela 5.8 nota-se os resultados da flotação da molibdenita, amostra A utilizando silicato de sódio como depressor, óleo de pinho como espumante e querosene como coletor. Os ensaios nas faixas granulométricas 35/48 e 48/60 *mesh*, frações grossas possuem os melhores resultados entre os outros ensaios, com teor de molibdênio respectivamente de 55,74% e 42,97% e recuperação de 71,94% e 90,67%.

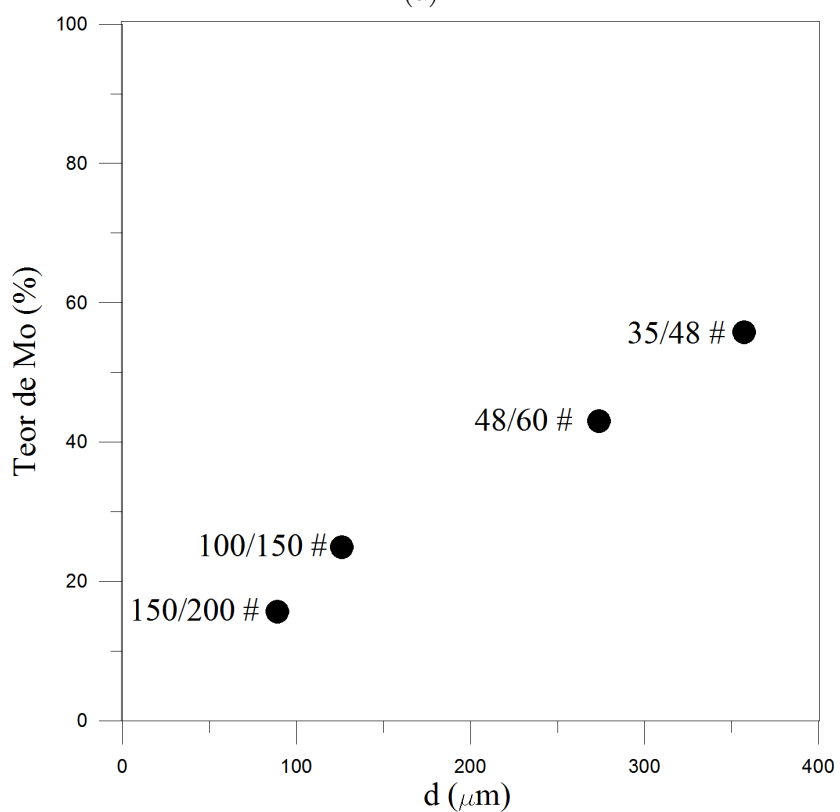
Tabela 5.8: Resultados da flotação da molibdenita, amostra A, com uso de óleo de pinho, silicato de sódio e querosene

Ensaio	Faixa Granulométrica (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
17	35/48	Alimentação	318,41	0,62	1,96	0
		1 ^o Concentrado	2,53	55,74	1,41	71,94
		Rejeito	315,88	0,17	0,55	28,06
18	48/60	Alimentação	288,96	0,86	2,48	0
		1 ^o Concentrado	5,23	42,97	2,25	90,67
		2 ^o Concentrado	1,20	8,26	0,10	3,99
		Rejeito	282,54	0,05	0,13	5,34
19	100/150	Alimentação	321,82	1,61	5,19	0
		1 ^o Concentrado	15,65	24,95	3,90	75,25
		2 ^o Concentrado	11,11	2,43	0,27	5,21
		Rejeito	295,06	0,34	1,01	19,54
20	150/200	Alimentação	408,24	1,97	8,05	0
		1 ^o Concentrado	39,48	15,62	6,17	76,59
		2 ^o Concentrado	10,11	16,54	1,67	20,77
		Rejeito	358,66	0,06	0,21	2,64

A recuperação do ensaio, na faixa granulométrica 48/60 *mesh* foi alta em comparação com os outros ensaios análogos, com diferentes granulometria, isto certamente deve-se ao fato do material, nesta faixa, está totalmente liberado. Nas faixas 100/150 e 150/200 *mesh* há uma redução da recuperação, provavelmente devido o material estar fino e ser arrastado com ganga. O teor de molibdênio nos ensaios reduz, a medida que reduz, a faixa granulométrica. O ensaio da faixa granulométrica 150/200 *mesh* obteve um concentrado com teor de 15,62% de molibdênio, isso ocorreu devido à ganga ser arrastada, na fração fina. A Figura 5.15(a) e Figura 5.15(b) resumiram esses resultados.



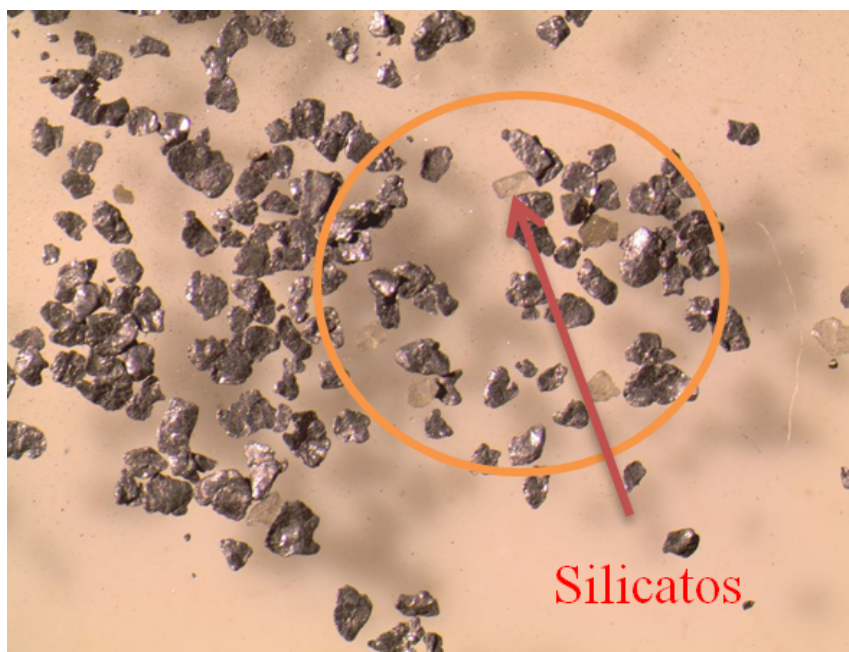
(a)



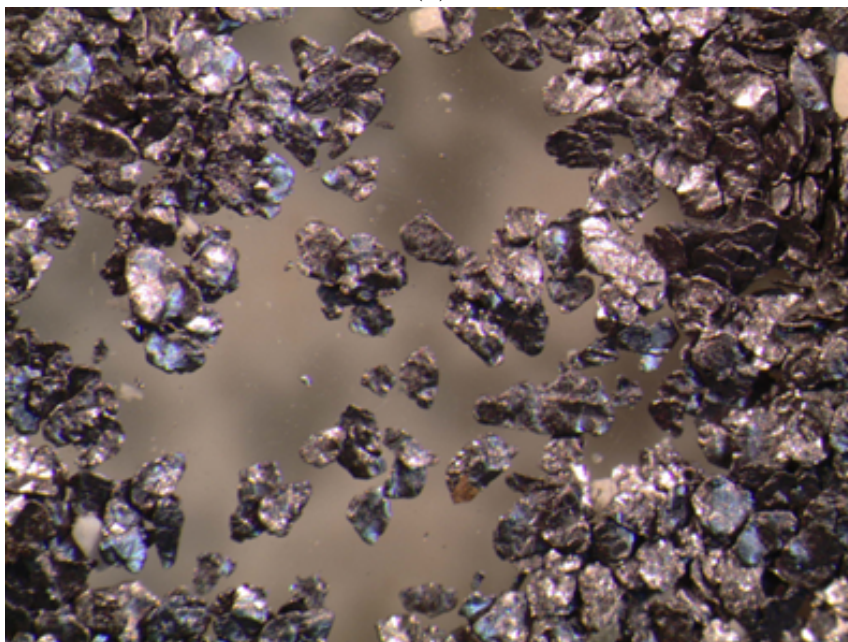
(b)

Figura 5.15: Recuperação (a) e teor (b) do molibdênio versus tamanho da flotação da molibdenita, amostra A com o uso de óleo de pinho, silicato de sódio e querosene.

O concentrado de maior teor da flotação da molibdenita utilizando silicato de sódio, óleo de pinho e querosene, ensaio 17, na faixa granulométrica 35/48 *mesh* foi submetido a uma lixiviação fluorídrica, para verificar, a possibilidade de redução dos silicatos presente na amostra, como resultado foi produzido um concentrado de molibdênio, de alta pureza com teor 59%. Verifica-se na Figura 5.16 a redução dos silicatos presente na amostra do concentrado, (maiores detalhes, ver Apêndice C).



(a)



(b)

Figura 5.16: Amostra do concentrado da molibdenita por flotação: (a) antes do ácido fluorídrico (b) após o ácido fluorídrico.

A Tabela 5.9 mostra os resultados da flotação *cleanner* da molibdenita, amostra A, condicionadas com silicato de sódio, óleo de pinho e querosene, nesses ensaios obtiveram um teor cerca de 52,44% e recuperação cerca de 100% de molibdênio. A através da flotação *rougher*, o teor de molibdênio foi cerca de 43%, com a flotação *cleanner* percebe-se um aumento do teor de molibdênio, em todas as faixas granulométricas como mostra a Figura 5.17.

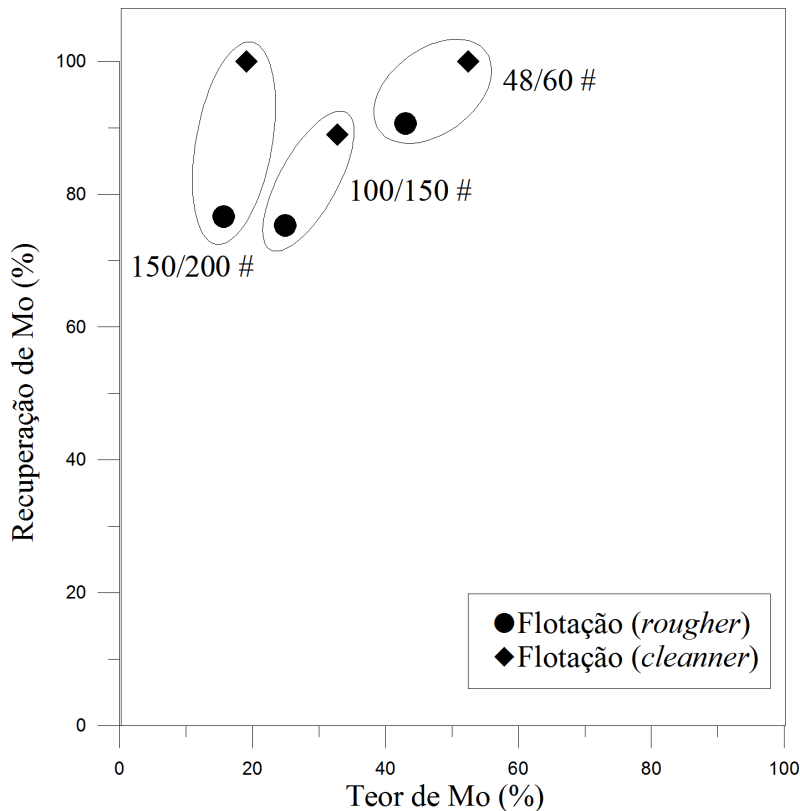


Figura 5.17: Recuperação versus teor da flotação *rougher* e *cleanner*, da molibdenita, amostra A com o uso de querosene, silicato de sódio e óleo de pinho

A amostra A foi submetida à flotação com silicato de sódio como depressor e MIBIC como espumante, em pH natural da polpa. A Tabela 5.10 mostra que a recuperação de molibdênio aumenta com a redução da granulometria. O ensaio, na faixa granulométrica 60/100 *mesh* apresentou melhor resultado em comparação aos ensaios análogos em faixas granulométricas diferentes.

Tabela 5.9: Resultados da flotação *cleanner*, da molibdenita, amostra A com uso de querosene, silicato de sódio e óleo de pinho.

Ensaio	Faixa granulométrica (#)	Flotação <i>rougher</i>		Flotação <i>cleanner</i>		Flotação <i>cleanner</i>		Recuperação (%)
		Teor Mo (%)	Massa (g)	Teor Mo (%)	Massa (g)	Teor Mo (%)	Massa (g)	
21	48/60	42,97	5,23	52,44	2,98	52,44	2,98	99,99
22	100/150	24,94	15,65	32,79	2,03	32,79	2,03	88,96
23	150/200	15,61	39,48	19,08	2,62	19,08	2,62	99,99

A flotação neste ensaio produziu um concentrado com teor molibdênio de 47,59% e recuperação cerca de 86,52%, nesta faixa granulométrica a molibdenita está totalmente liberada. No ensaio, na faixa 100/150 *mesh* ocorre uma redução no teor do concentrado de molibdênio, devido a ganga ser arrastada, nas frações finas. Na faixa 48/60 *mesh*, o material não está totalmente liberado com recuperação do molibdênio de 71,74%.

Tabela 5.10: Resultados da flotação da molibdenita, amostra A com uso de silicato de sódio e MIBIC.

Ensaio	F. G. (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
24	48/60	Alimentação	288,83	0,80	2,74	0
		1 ^o Concentrado	3,49	47,28	1,65	71,74
		Rejeito	285,34	0,23	0,65	28,26
25	60/100	Alimentação	360,27	1,20	4,85	0
		1 ^o Concentrado	7,88	47,59	3,75	86,52
		Rejeito	352,38	0,17	0,59	13,48
26	100/150	Alimentação	318,44	1,37	4,35	0
		1 ^o Concentrado	33,96	11,60	3,94	90,65
		2 ^o Concentrado	15,25	1,43	0,22	5,02
		Rejeito	269,23	0,07	0,19	4,33

A Figura 5.18 apresenta o efeito do espumante MIBIC, na flotação da molibdenita, amostra A, com o uso de silicato de sódio, é possível observar que na faixa granulométrica 60/100 *mesh* utilizando como espumante MIBIC tem-se um concentrado de molibdênio com teor 47,59% e recuperação de 86,52 % e para ensaio análogo com o espumante óleo de pinho teve um concentrado de molibdênio com teor de 24,14% e recuperação de 88,10%, mostrando assim que o uso de MIBIC contribui para o aumento do teor de molibdênio no concentrado, em relação ao uso do espumante óleo de pinho. Nas frações mais grossas, há uma redução da recuperação de molibdênio, nos ensaios utilizando óleo de pinho e MIBIC, devido o material não está totalmente liberado e uma redução do teor nas frações finas, devido a ganga ser arrastada, na flotação.

O indicador de desempenho aponta que os melhores resultados foram utilizando silicato de sódio, óleo de pinho e querosene e também a combinação de reagentes silicato de sódio e MIBIC ver Tabela 5.11.

A análise de agrupamento (ver Figura 5.19) mostra que o tamanho da partícula

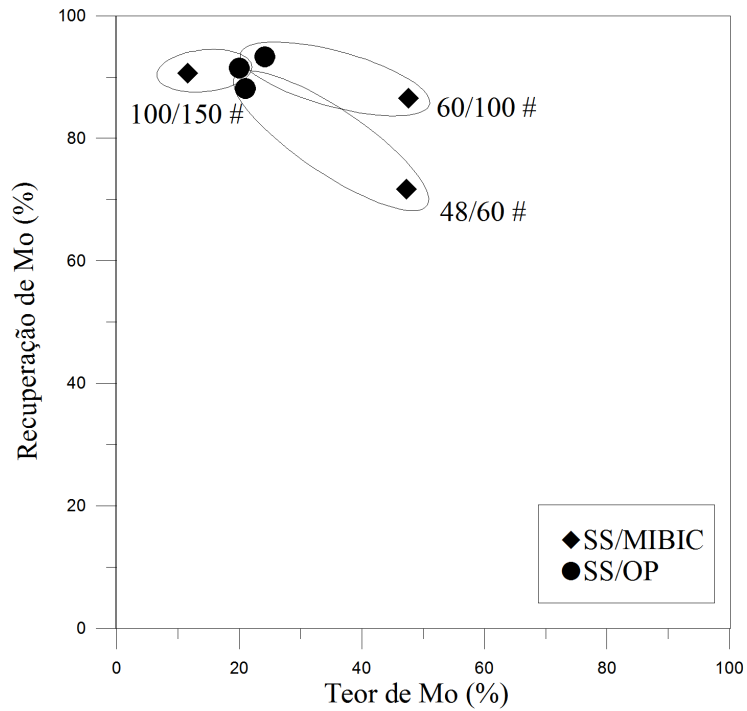


Figura 5.18: Recuperação versus teor da flotação da molibdenita, amostra A, efeito dos espumantes i) (OP) óleo de pinho e ii) (MIBIC) metil isobutil carbinol com o uso de (SS) silicato do sódio.

e o MIBIC influenciam fortemente no índice de desempenho.

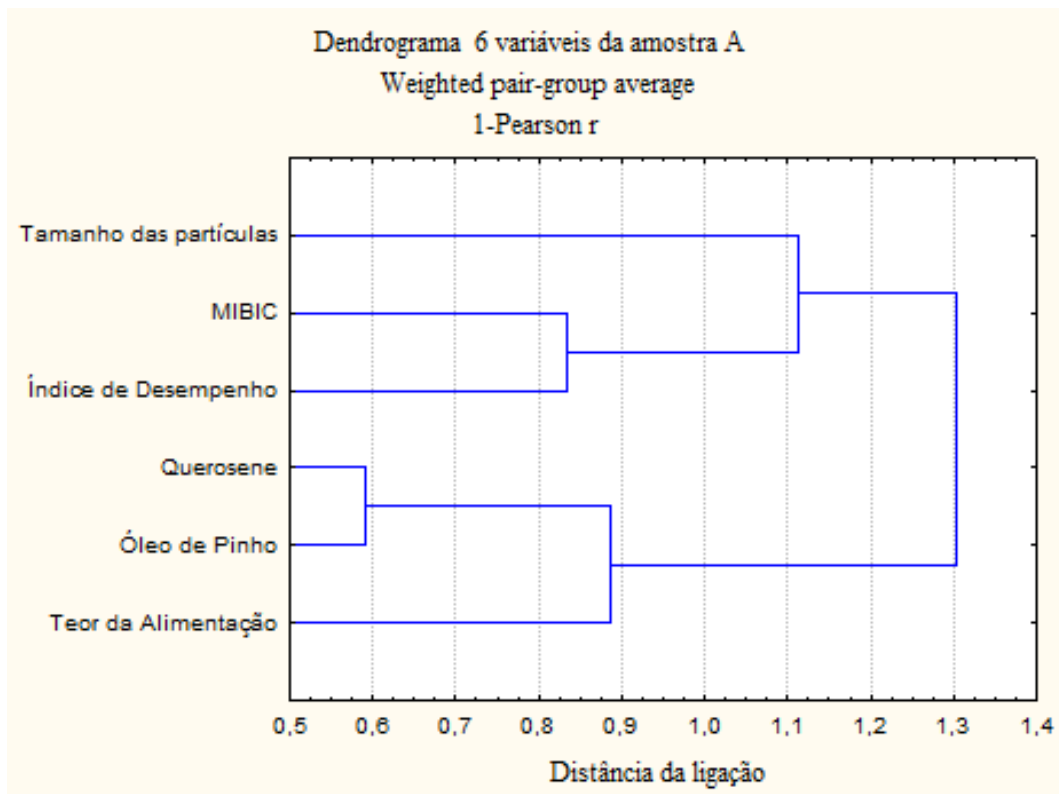


Figura 5.19: Análise de agrupamento, amostra A

Tabela 5.11: Análise de agrupamento para a amostra A, todas as amostras utilizaram 330mg/L de silicato de sódio.

Tamanho das partículas (μm)	Querosene (mg/L)	MIBIC (mg/L)	Óleo de Pinho (mg/L)	Teor da alimentação	Teor do concentrado (%)	Recuperação (%)	ID
357,07	0	0	100	0,48	30,023	38,38	1,591
273,86	0	0	100	0,8	21,044	88,1	0,621
193,65	0	0	100	1	24,137	93,3	5,969
126,09	0	0	100	1,3	19,965	91,44	5,133
89,16	0	0	100	1,66	10,224	95,78	4,366
273,86	0	100	0	0,8	47,28	71,74	3,512
193,65	0	100	0	1,2	47,593	86,52	7,206
126,09	0	100	0	1,37	11,601	90,65	4,215
357,07	200	0	100	0,62	55,74	71,94	3,562
273,86	200	0	100	0,86	42,972	90,67	9,159
126,09	200	0	100	1,61	24,946	75,25	3,459
89,16	200	0	100	1,97	15,619	76,59	3,266

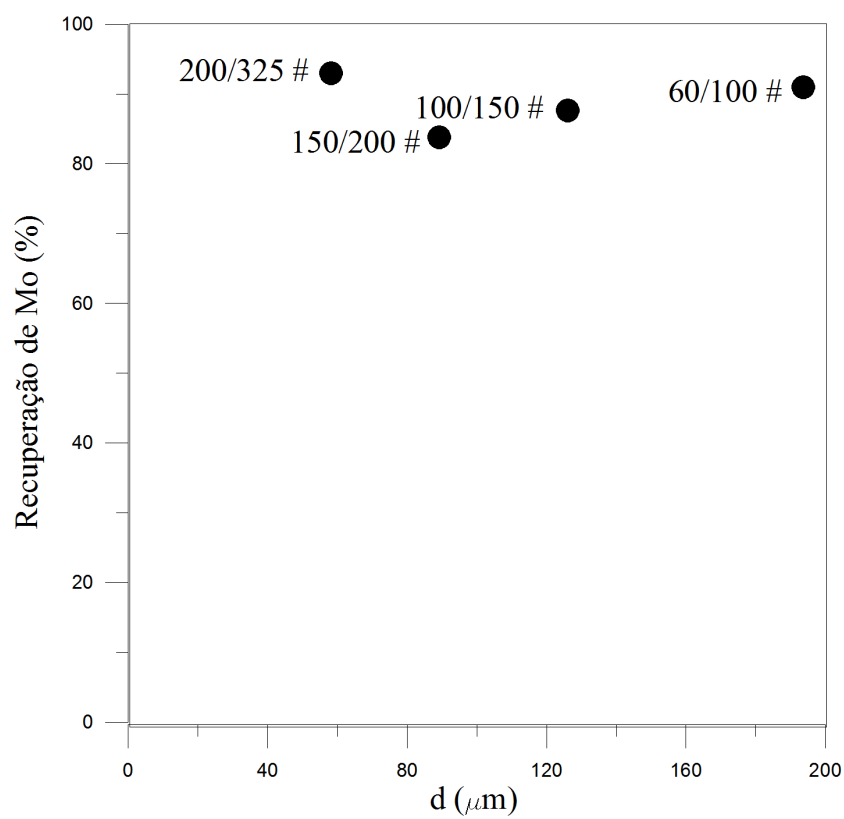
5.3 Ensaios de Flotação da molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.

Na amostra B foi avaliado, o efeito da granulometria como mostra a Tabela 5.12. Verifica-se que no ensaio 1, na faixa granulométrica 48/60 *mesh*, não foi possível flotar a molibdenita, pois a mesma não encontrava-se liberada.

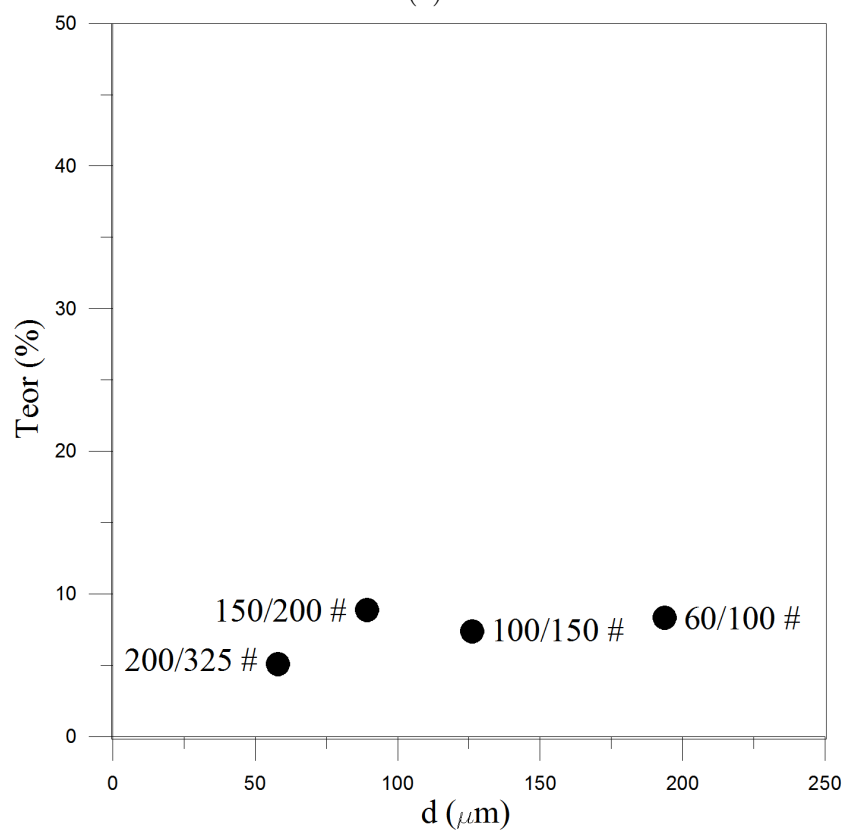
Em relação, aos outros ensaios da amostra B, com o uso de silicato de sódio e óleo de pinho, o melhor desempenho foi o ensaio na faixa granulométrica 60/100 *mesh* com recuperação de 90,98 % e teor de 8,33% de molibdênio, devido a grande quantidade de micas presentes na amostra. Na faixa granulométrica 200/325 *mesh*, o teor foi de 5,07% e a recuperação de 92,99% de molibdênio, provavelmente pela ganga ser arrastada, nas frações finas. A Figura 5.20, mostra esses resultados.

Tabela 5.12: Resultados da flotação da molibdenita, amostra B, com óleo de pinho e silicato de sódio.

Ensaio	Faixa Granulométrica (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
1	48/60	Alimentação	335,68	0,30	1,01	0
		Rejeito	335,68	0,30	1,01	100,00
2	60/100	Alimentação	331,62	0,31	1,04	0
		1º Concentrado	11,33	8,33	0,94	90,98
		2º Concentrado	12,51	0,26	0,03	3,14
		Rejeito	307,78	0,02	0,06	5,88
3	100/150	Alimentação	334,03	0,41	1,35	0
		1º Concentrado	16,11	7,35	1,18	87,64
		2º Concentrado	11,89	0,37	0,04	3,26
		Rejeito	306,03	0,04	0,12	9,10
4	150/200	Alimentação	331,49	0,50	1,65	0
		1º Concentrado	15,55	8,88	1,38	83,76
		2º Concentrado	20,46	0,73	0,15	9,06
		Rejeito	295,48	0,04	0,12	7,18
5	200/325	Alimentação	332,83	0,57	1,97	0
		1º Concentrado	34,86	5,07	1,77	92,99
		2º Concentrado	25,22	0,31	0,08	4,12
		Rejeito	272,75	0,02	0,06	2,89



(a)



(b)

Figura 5.20: Recuperação (a) e teor (b) do molibdênio versus o tamanho da flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de óleo de pinho e silicato de sódio.

Na Tabela 5.13, nota-se que os teores de molibdênio, da flotação *rougher* são inferiores a 9%. Com o objetivo de eliminar as impurezas presentes na amostra foi realizada uma flotação *cleanner*, o que possibilitou um aumento no teor de molibdênio, entretanto não foi suficiente para atingir um teor de molibdênio 54%, aceitável pela indústria, como mostra a Figura 5.21.

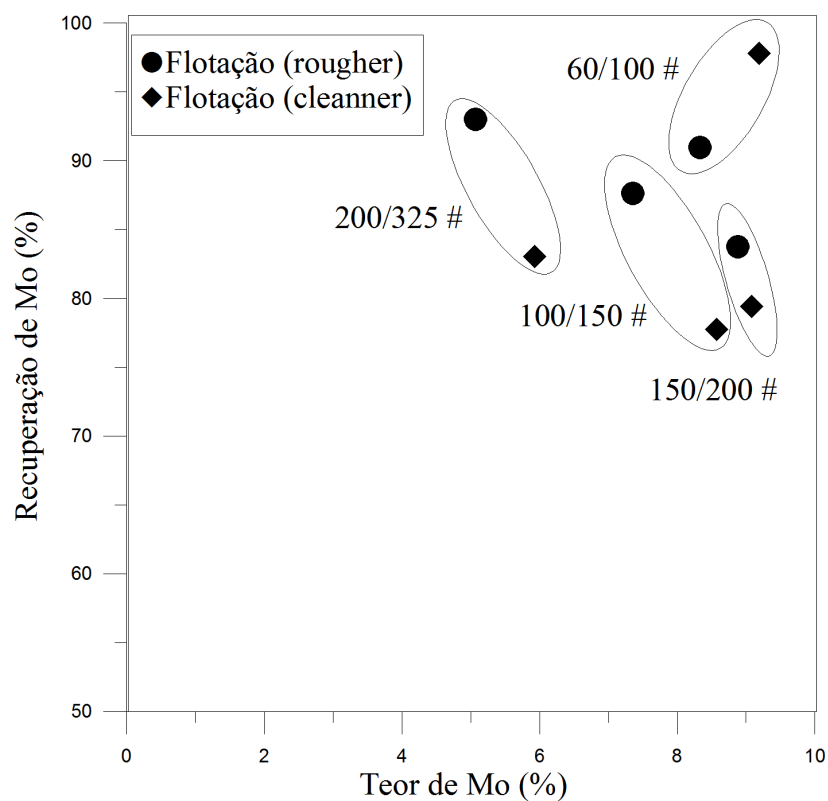


Figura 5.21: Recuperação versus teor, flotação da molibdenita *rougher e cleaner*, amostra B, com uso de silicato de sódio e óleo de pinho

Tabela 5.13: Resultados da flotação *cleaner* com silicato de sódio e óleo de pinho, amostra B.

Ensaio	Faixa granulométrica (#)	Flotação <i>rougher</i>		Flotação <i>cleaner</i>		Flotação <i>cleaner</i>		Recuperação (%)
		Teor Mo (%)	Massa (g)	Teor Mo (%)	Massa (g)	Teor Mo (%)	Massa (g)	
6	60/100	8,33	11,33	9,19	2,66	97,82		97,82
7	100/150	7,35	16,11	8,57	2,00	77,73		77,73
8	150/200	8,88	15,55	9,08	2,33	79,41		79,41
9	200/325	5,07	34,86	5,93	2,13	83,04		83,04

Os ensaios de lixiviação com hipoclorito de sódio, do rejeito da flotação da molibdenita, amostra B com o uso de silicato de sódio e óleo de pinho estão apresentados na Tabela 5.14. Verifica-se que, através da lixiviação dos rejeitos, a molibdenita encontra-se parcialmente exposta e também que foi possível ter uma eficiência de 94,24%, isso mostra que a lixiviação com hipoclorito de sódio neste caso obteve uma extração alta e uma perda baixa. O ensaio de lixiviação promoveu o aumento do teor (ppm) de molibdênio em todas as faixas granulométricas como ocorreu com a flotação. Na Figura 5.22 verifica-se que à medida que reduz o tamanho da partícula, aumenta-se o teor (ppm) do molibdênio no rejeito.

Tabela 5.14: Resultados da lixiviação, com hipoclorito de sódio, amostra B, do rejeito da flotação com o uso de óleo de pinho e silicato de sódio.

Faixa Granulométrica (#)	Teor Mo (ppm)	Massa (g)	Lixiviação Teor Mo (ppm)	Lixiviação Massa (g)	Lixiviação Eficiência (%)
60/100	144	303,17	<9,0	9,5	93,75
100/150	305	300,74	42	9,8	86,23
150/200	365	286,08	21	8,31	94,24
200/325	222	267,34	43	9,9	80,63

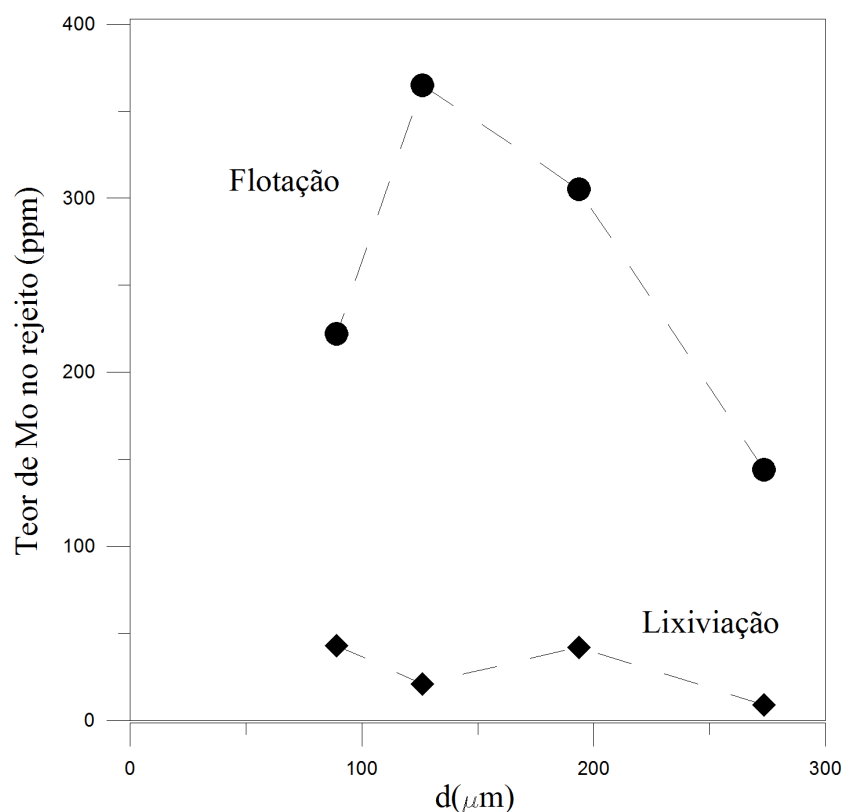


Figura 5.22: Teor de Mo versus tamanho, flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de óleo de pinho e silicato de sódio e lixiviação com hipoclorito de sódio.

A flotabilidade da molibdenita, amostra B, foi testada com diferentes tipos de reagentes, como mostra a Tabela 5.15. O ensaio 6, análogo ao ensaio 3, adicionou-se querosene, o qual produziu concentrado com teor de 6,30% e recuperação de 90,56% de molibdênio, porém a adição de querosene como "coletor", não influenciou na seletividade, o mesmo ocorre quando substitui querosene por óleo diesel, que produz recuperação com 89,83% e teor de 2,42% de molibdênio. A separação não é eficiente, provavelmente pelo tipo de óleo diesel utilizado e pela temperatura da polpa.

Na Tabela 5.15, também pode ser visto, que o uso de silicato de sódio como depressor e MIBIC, como espumante, na flotação da molibdenita, amostra B, produz um concentrado com teor de 8,00% e recuperação de 95,12% de molibdênio, abaixo do teor aceitável pela indústria mineral. Entretanto, o MIBIC é muito utilizado como espumante na flotação da molibdenita com a dextrina, como depressor. Então foi realizado, um ensaio de dextrina e MIBIC, mas o teor foi para 1,04% e recuperação de 49,61% de molibdênio, mostrando assim que a seletividade não melhorou.

Tabela 5.15: Resultados da flotação da molibdenita, amostra B, utilizando diferentes combinações de reagentes.

Ensaio	Reagentes	Faixa Granulométrica (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
6	Óleo de pinho Silicato de sódio Querosene	100/150	Alimentação	402,60	0,483	1,946	0,00
			1º Concentrado	27,98	6,300	1,763	90,56
			2º Concentrado	12,12	0,620	0,075	3,86
			Rejeito	362,50	0,030	0,109	5,58
7	Óleo de pinho Silicato de sódio Diesel	100/150	Alimentação	342	0,391	1,34	0
			1º Concentrado	49,6	2,423	1,20	89,83
			2º Concentrado	35,12	0,24	0,08	6,30
			Rejeito	257,28	0,02	0,05	3,87
8	Silicato de sódio MIBIC	100/150	Alimentação	395,77	0,332	1,31	0
			1º Concentrado	15,60	8,008	1,25	95,12
			2º Concentrado	20,56	0,14	0,03	2,19
			Rejeito	359,62	0,01	0,04	2,69
9	Dextrina MIBIC (pH = 3)	100/150	Alimentação	388,67	0,495	1,91	0
			1º Concentrado	91,53	1,044	0,96	49,61
			Rejeito	297,14	0,327	0,97	50,39

O uso de silicato de sódio na flotação da molibdenita mostra uma recuperação alta porém com teor abaixo do aceitável pela indústria, possivelmente pela alta concentração de micas presente na amostra, como pode ser visto na Figura 5.23. A amostra B, foi submetida a um ensaio exploratório de elutriação, porém este ensaio, não foi efetivo, na faixa granulométrica 150/200 *mesh*, devido a flotabilidade natural da molibdenita, prejudicar a separação por este método.

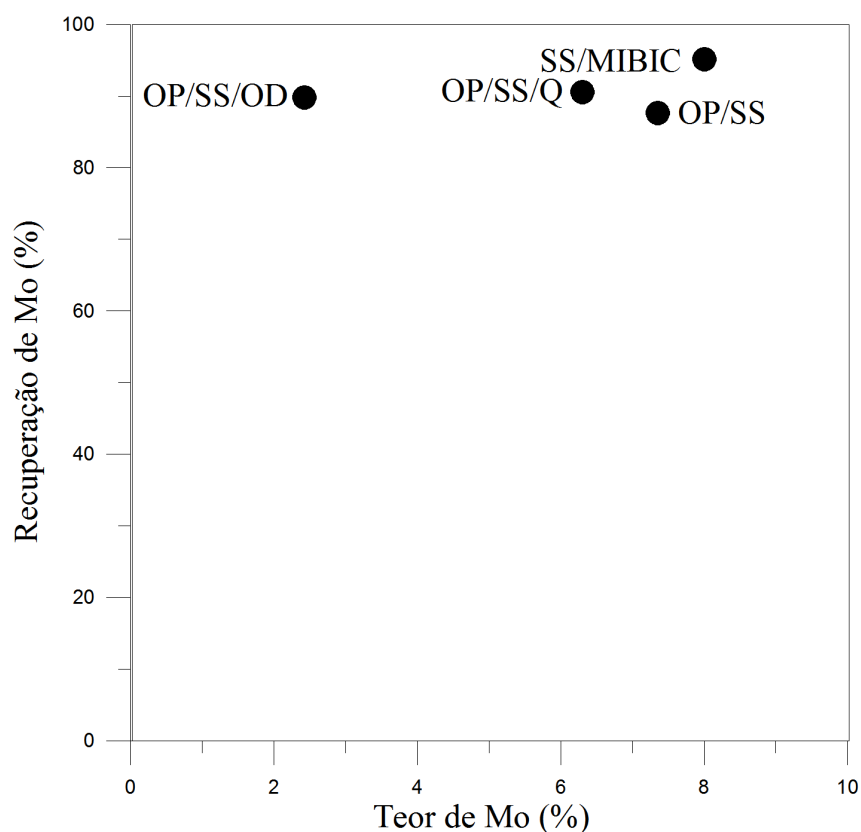


Figura 5.23: Flotação da molibdenita, amostra rica em micas: efeito do silicato de sódio e dextrina.

O uso do cloreto de sódio na flotação da molibdenita, amostra B.

Além dos ensaios citados anteriormente foram feitos vários ensaios utilizando cloreto de sódio (NaCl) como modificador da força iônica, como mostra a Tabela 5.16. Primeiramente foi avaliado, o efeito da concentração de cloreto de sódio, na flotação da molibdenita, com valores variando de 100 a 500 mg/L e mantendo constante a concentração de silicato de sódio e óleo de pinho, com concentrações respectivamente de 200 mg/L e 100 mg/L. O melhor resultado entre os ensaios foi com concentração NaCl de 200 mg/L, que produziu um teor de 15,32% de molibdênio e recuperação de 89,26% de molibdênio. O ensaio realizado, nas mesmas condições sem adição de NaCl, foi obtido o teor de 7,35%.

O ensaio feito com cloreto de sódio em concentração 400 mg/L produziu um teor de 6,97 % de molibdênio, o que mostra que um excesso na força iônica provoca uma redução no teor obtido, como mostra a Figura 5.24.

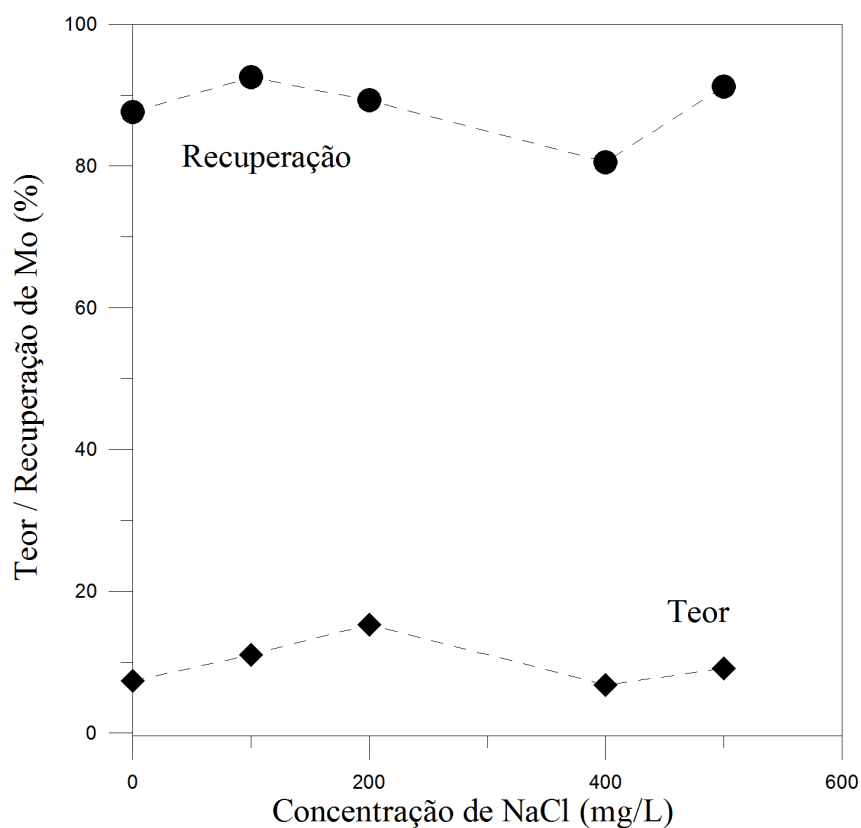


Figura 5.24: Flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de cloreto de sódio, silicato de sódio 200 mg/L e óleo de pinho 100 mg/L, na faixa granulométrica 100/150 *mesh*: efeito da concentração de cloreto de sódio.

Após os ensaios feitos variando a concentração de NaCl, foram feitos ensaios variando a concentração de silicato de sódio e mantendo constante as concentrações de NaCl (200 mg/L) e óleo de pinho (100 mg/L). Nestes ensaios obteve-se um teor de molibdênio 27,45% e recuperação de 86,56%, melhor resultado encontrado em comparação com os outros ensaios com adição de cloreto de sódio. O ensaio realizado com cloreto de sódio sem adição de silicato de sódio, produziu um teor de 9,04% de molibdênio, isso mostra que o aumento da concentração de silicato de sódio, possibilitou o aumento do teor de molibdênio, na amostra B, ver Figura 5.25.

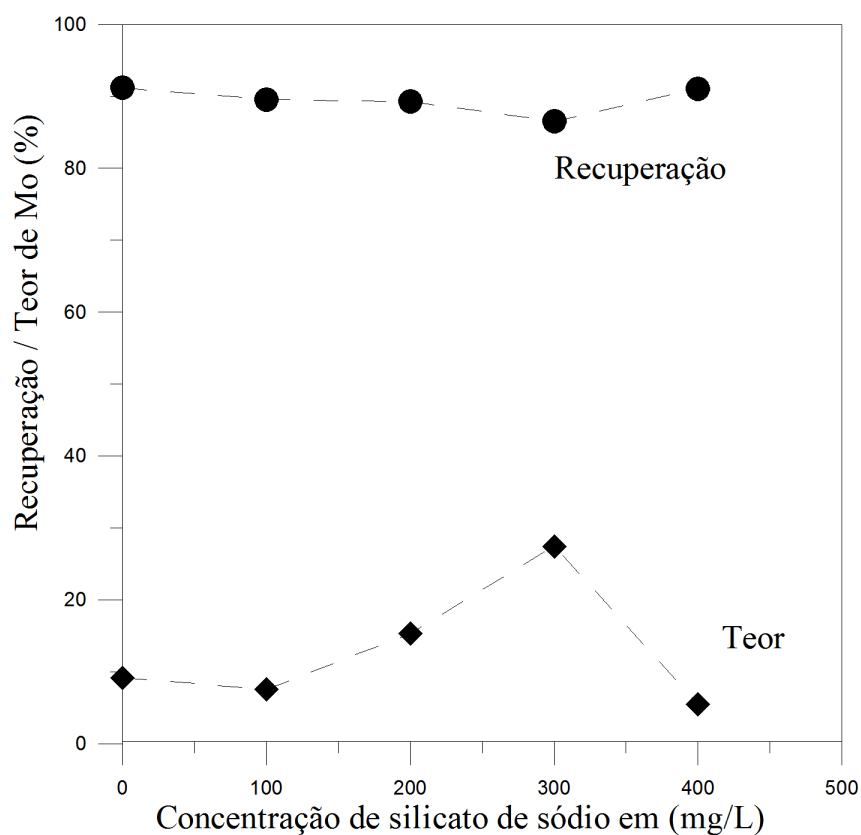


Figura 5.25: Flotação da molibdenita, amostra B, com uso de cloreto de sódio (200 mg/L), óleo de pinho (100 mg/L), na faixa granulométrica 100/150 *mesh* e, em pH 10: efeito da concentração de silicato de sódio.

Pode-se observar na Tabela 5.16 que os ensaios feitos com querosene, como coletor, com concentração 100 mg/L, cloreto de sódio, com concentração de 200 mg/L e óleo de pinho, com concentração 100 mg/L, produziu um teor e recuperação de 4,10% e 84,78% de molibdênio respectivamente, sem a adição de cloreto de sódio o teor foi de 3,90% e a recuperação de 88,68% de molibdênio. Sem a adição deste coletor, nas mesmas condições experimentais, o teor de molibdênio foi de 9,041%. O querosene não influenciou positivamente na flotabilidade da molibdenita, na amostra B, como mostra a Figura 5.26.

Tabela 5.16: Resultados da flotação da molibdenita, amostra B, com cloreto de sódio

Ensaio	Reagentes	Concentração (mg/L)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
10	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	100 200 100	Alimentação	399,11	0,35	1,41	0
			1º Concentrado	11,83	11,05	1,31	92,53
			2º Concentrado	14,31	0,48	0,07	4,86
			Rejeito	372,97	0,01	0,04	2,61
11	Cloreto de Sódio Óleo de Pinho	200 100	Alimentação	399,48	0,34	1,37	0
			1º Concentrado	13,85	9,04	1,25	91,18
			2º Concentrado	17,54	0,48	0,08	6,14
			Rejeito	368,10	0,01	0,04	2,68
12	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 100 100	Alimentação	398,54	0,37	1,47	0
			1º Concentrado	17,39	7,56	1,31	89,57
			2º Concentrado	5,36	1,47	0,08	5,36
			Rejeito	375,79	0,02	0,07	5,07
13	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 200 100	Alimentação	401,74	0,57	2,29	0
			1º Concentrado	13,34	15,32	2,05	89,26
			2º Concentrado	10,05	1,73	0,17	7,59
			Rejeito	378,34	0,02	0,07	3,15
14	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 300 100	Alimentação	399,49	0,41	1,63	0
			1º Concentrado	5,13	27,45	1,41	86,56
			2º Concentrado	12,70	1,15	0,15	9,00
			Rejeito	381,66	0,02	0,07	4,44
15	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 400 100	Alimentação	400,52	0,30	1,21	0
			1º Concentrado	20,09	5,50	1,11	91,09
			2º Concentrado	5,75	0,56	0,03	2,66
			Rejeito	374,67	0,02	0,08	6,25
16	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	400 200 100	Alimentação	397,20	0,33	1,30	0
			1º Concentrado	15,09	6,97	1,05	80,57
			2º Concentrado	17,93	0,76	0,14	10,50
			Rejeito	364,18	0,03	0,12	8,93
17	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	500 200 100	Alimentação	398,10	0,37	1,48	0
			1º Concentrado	14,74	9,14	1,35	91,23
			2º Concentrado	11,89	0,78	0,09	6,27
			Rejeito	371,47	0,01	0,04	2,50
18	Querosene Óleo de Pinho	100 100	Alimentação	398,85	0,33	1,33	0
			1º Concentrado	30,21	3,90	1,18	88,68
			2º Concentrado	17,48	0,46	0,08	6,05
			Rejeito	351,17	0,02	0,07	5,27
19	Cloreto de Sódio Querosene Óleo de Pinho	200 100 100	Alimentação	399,25	0,44	1,77	0
			1º Concentrado	36,55	4,10	1,50	84,78
			2º Concentrado	15,43	0,84	0,13	7,33
			Rejeito	347,27	0,04	0,14	7,89

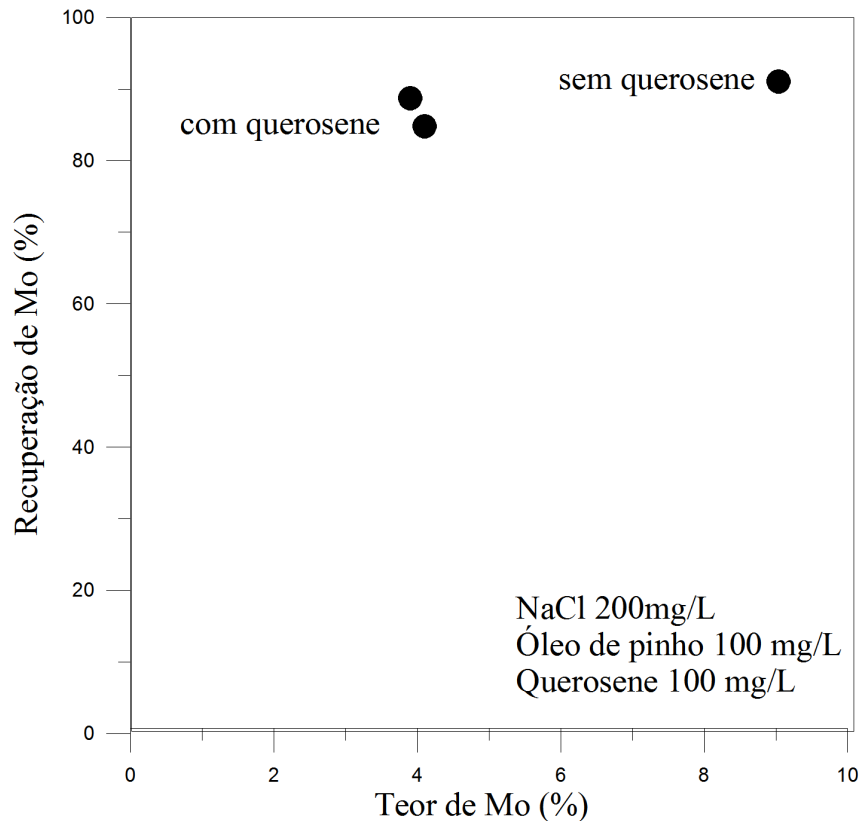


Figura 5.26: Flotação da molibdenita, amostra B, na faixa granulométrica 100/150 *mesh* e, em pH 10: efeito da presença de querosene.

A Tabela 5.17 mostra a flotação da molibdenita, amostra B, em função da faixa granulométrica. A flotabilidade da molibdenita permanece quase inalterada na fração grossa e fina, isto ocorre devido a ganga ser arrastada, na fração fina, e o material não está totalmente liberado na fração grossa, possuindo seu ponto ótimo na fração intermediária de 100/150 *mesh*, onde o material encontra-se totalmente liberado.

O tempo de coleta influencia nos resultados da flotação da molibdenita, amostra B. Os ensaios realizados com o tempo de 30 segundos, nas faixas granulométricas 60/100 e 150/200 *mesh* são melhores em comparação com os testes feitos com 60 segundos, isso ocorre porque a quantidade de ganga arrastada para o concentrado é menor. A flotação da molibdenita, amostra B, na faixa 100/150 *mesh* produziu um teor com 27,45% de molibdênio, a Figura 5.27 sumariza esses resultados.

Tabela 5.17: Resultados da flotação da molibdenita, amostra B utilizando cloreto de sódio, silicato de sódio e óleo de pinho com concentrações respectivamente de 200 mg/L, 300 mg/L e 100 mg/L.

Ensaio	Faixa Granulométrica (#)	Tempo de Coleta (s)		Massa (g)	Teor (%)	Massa de Mo (g)	Recuperação (%)
20	60/100	30	Alimentação	400,27	0,24	0,98	0
			1º Concentrado	4,73	17,20	0,81	83,24
			2º Concentrado	4,79	2,66	0,13	13,00
			Rejeito	390,75	0,01	0,04	3,76
21	60/100	60	Alimentação	398,75	0,23	0,91	0
			1º Concentrado	9,27	9,10	0,84	92,50
			2º Concentrado	2,52	1,25	0,03	3,44
			Rejeito	386,96	0,01	0,04	4,06
22	100/150	30	Alimentação	398,88	0,40	1,59	0
			1º Concentrado	9,88	14,20	1,40	88,28
			2º Concentrado	3,03	1,22	0,04	2,32
			Rejeito	385,97	0,04	0,15	9,40
23	100/150	60	Alimentação	399,49	0,41	1,63	0
			1º Concentrado	5,13	27,45	1,41	86,56
			2º Concentrado	12,70	1,15	0,15	9,00
			Rejeito	381,66	0,02	0,07	4,44
24	150/200	30	Alimentação	399,01	0,57	2,28	0
			1º Concentrado	19,42	10,29	2,00	87,67
			2º Concentrado	13,98	1,49	0,21	9,13
			Rejeito	365,61	0,02	0,07	3,20
25	150/200	60	Alimentação	398,05	0,59	2,36	0
			1º Concentrado	21,87	9,82	2,15	91,04
			2º Concentrado	22,06	0,64	0,14	5,98
			Rejeito	354,12	0,02	0,07	2,98

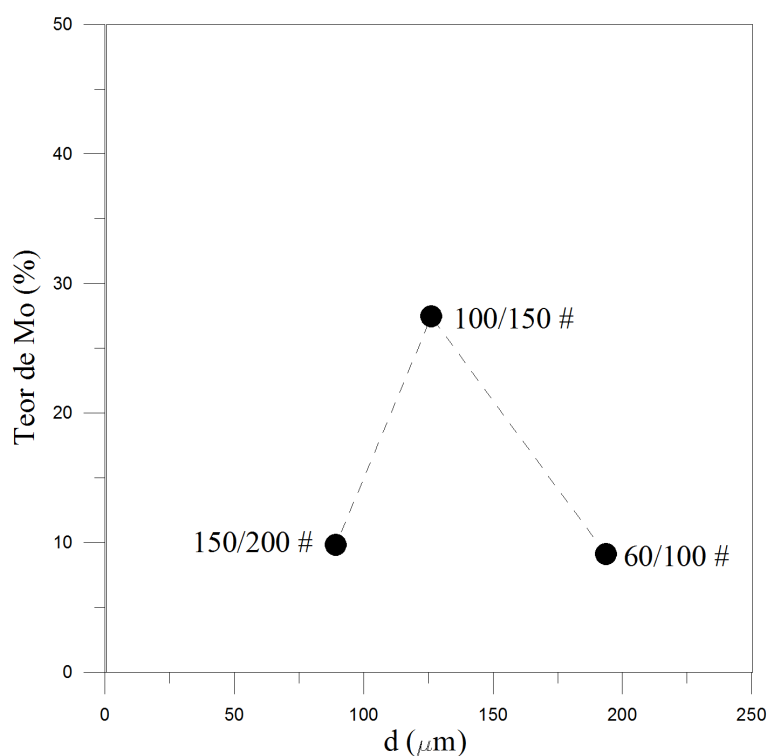


Figura 5.27: Flotação da molibdenita, amostra B, condições experimentais em pH 10: efeito do tamanho da partícula.

A Tabela 5.18 apresenta um resumo dos ensaios realizados com a amostra B, e pode-se observar que o indicador aponta como melhores ensaio utilizando o tamanho da partícula de 126,09 (μm). Estes resultados são corroborados pela análise de agrupamento, mostram influencia fortemente das variáveis silicato de sódio, cloreto de sódio, óleo de pinho, pH seguido do tamanho da partícula. As variáveis teor da alimentação, querosene e tempo de coleta influenciam pouco na análise de agrupamento da amostra B, ver Figura 5.28 .

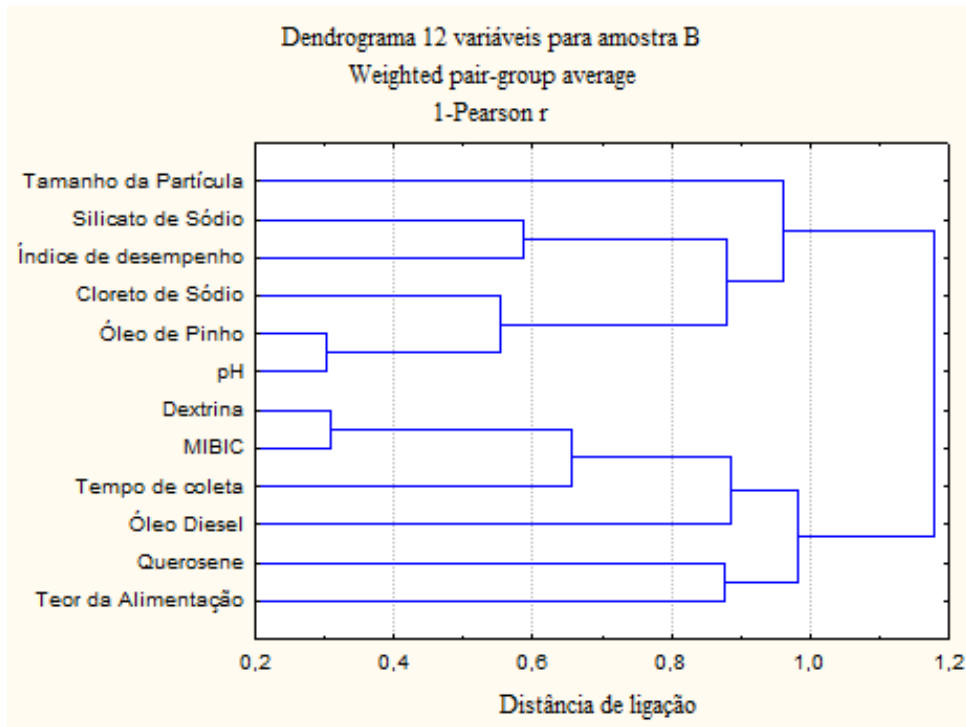


Figura 5.28: Análise de agrupamento, amostra B.

Tabela 5.18: Compilado dos dados dos experimento com a amostra B

Tamanho das partículas (μm)	Silicato de Sódio (mg/L)	Dextrina (mg/L)	Cloreto de Sódio (mg/L)	Óleo Diesel (mg/L)	Querosene (mg/L)	MIBIC (mg/L)	Óleo de Pinho (mg/L)	pH	Tempo de coleta (s)	Teor da alimentação	Teor do concentrado	Recuperação (%)	ID
193,65	330	0	0	0	0	0	100	8	120	0,31	8,326	90,98	7,241
126,09	330	0	0	0	0	0	100	8	120	0,41	7,351	87,64	6,121
89,19	330	0	0	0	0	0	100	8	120	0,50	8,88	83,76	5,195
58,09	330	0	0	0	0	0	100	8	120	0,57	5,069	92,99	7,566
126,09	330	0	0	0	330	0	100	8	120	0,48	6,300	90,56	6,927
126,09	330	0	0	330	0	0	100	8	120	0,39	2,423	89,83	6,416
126,09	330	0	0	0	0	100	0	8	120	0,33	8,008	95,12	8,615
126,09	0	330	0	0	0	100	0	3	120	0,49	1,044	49,61	1,929
126,09	200	0	100	0	0	0	100	10	60	0,35	11,052	92,53	8,097
126,09	0	0	200	0	0	0	100	10	60	0,34	9,037	91,18	7,376
126,09	200	0	100	0	0	0	100	10	60	0,37	7,555	89,57	6,713
126,09	200	0	200	0	0	0	100	10	60	0,57	15,324	89,26	7,184
126,09	300	0	200	0	0	0	100	10	60	0,41	27,447	86,56	6,779
126,09	400	0	200	0	0	0	100	10	60	0,3	5,502	91,09	7,023
126,09	200	0	400	0	0	0	100	10	60	0,33	6,967	80,57	4,501
126,09	200	0	500	0	0	0	100	10	60	0,37	9,142	91,23	7,404
126,09	0	0	0	0	100	0	100	10	60	0,33	3,902	88,68	6,205
126,09	0	0	200	0	100	0	100	10	60	0,44	4,103	84,78	5,254
193,65	300	0	200	0	0	0	100	10	60	0,24	17,20	83,24	5,331
193,65	300	0	200	0	0	0	100	10	60	0,23	9,10	92,5	7,858
126,09	300	0	200	0	0	0	100	10	30	0,4	14,20	88,28	6,736
89,19	300	0	200	0	0	0	100	10	30	0,57	10,29	87,67	6,297
89,19	300	0	200	0	0	0	100	10	60	0,59	9,82	91,04	7,400

Capítulo 6

Conclusão

Neste estudo foram utilizadas duas amostras: i) molibdenita disseminada/quartzo, amostra A sendo dividida em duas amostras (rejeito da flotação e molibdenita) e ii) molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B, ambas da região da Serra de Carnaíba (Bahia) visando sua caracterização tecnológica e obtenção de um concentrado de alto teor.

Na caracterização química, amostra A foi identificado uma concentração de óxido de potássio e férrico, devido a presença de micas (muscovita e biotita), porém as micas, nesta amostra, não interferiram fortemente na separação da molibdenita. Na caracterização mineralógica, amostra A, além das micas (biotita, muscovita e flogopita) foram identificados, albita, clinocloro, quartzo e molibdenita.

Na caracterização mineralógica, amostra B foram identificados os mesmos minerais presentes, na amostra A. Entretanto, a presença de micas (biotita, muscovita e flogopita) e quartzo ocorreram em proporções maiores. Na amostra B, também foram encontrados altos índices de MgO e Al₂O₃, devido a presença do clinocloro/-clorita. Essa amostra possui 0,75% de MoS₂, enquanto, na amostra A possui 2,32% de MoS₂.

Quanto a avaliação da liberação da molibdenita foi identificado que o minério, amostra A possui liberação na faixa granulométrica 48/60 *mesh*. Contudo, o minério, amostra B possui liberação na faixa 60/100 *mesh*.

No beneficiamento da molibdenita foram realizados os processos de concentração gravimétrica, lixiviação e flotação (*rougher e cleaner*). Na amostra A, rejeito da flotação foi utilizado somente flotação.

Nos ensaios com o rejeito da flotação foram feitos em duas faixas granulométrica 60/100 e 100/200 *mesh*, a flotação foi feita utilizando os reagentes: querosene,

glicerol, silicato de sódio e óleo de pinho. A flotação utilizando silicato de sódio e óleo de pinho, na faixa granulométrica 60/100 *mesh* obteve o melhor resultados entre os ensaios com teor de 4,293% e recuperação de 80,80% de molibdênio. Na faixa granulométrica 100/200 *mesh*, nas mesmas condições experimentais o foi de teor de 1,14% e recuperação de 89,46% de molibdênio. Isso mostra, que na faixa fina, reduz-se a seletividade da molibdenita pois a ganga é arrastada.

A amostra A, da molibdenita foi concentrada por flotação com uso de combinações de reagentes (silicato de sódio e óleo de pinho), (querosene, silicato de sódio e óleo de pinho) e (silicato de sódio e metil isobutil carbinol), para avaliação do efeito da granulometria. Os ensaios realizados com silicato de sódio e óleo de pinho obteve um teor de 24,14% e recuperação de 93,30%, na faixa granulométrica 60/100 *mesh*. Já os ensaios feito com querosene, óleo de pinho e silicato de sódio obteve um concentrado com teor de 55,74% de molibdênio, na faixa granulométrica 35/48 *mesh*. O concentrado desde ensaio foi submetido a lixiviação fluorídrica, que possibilitou um concentrado molibdênio de alta pureza com teor 59%. Os ensaios de flotação *cleanner* possibilitaram um aumento do teor de molibdênio, nos concentrados, em todas as faixas granulométricas. Os ensaios com uso de silicato de sódio e metil isobutil carbinol (MIBIC) possibilitaram, o melhor resultado entre os ensaios feitos com amostra A, produziu um concentrado com teor de 47,59% e recuperação de 86,52% de molibdênio, na faixa granulométrica 60/100 *mesh*.

Os ensaios com amostra B, por flotação feitos com silicato de sódio e óleo de pinho, para avaliação do efeito da granulometria, possibilitaram um teor de 8,33% e recuperação de 90,98% de molibdênio, na faixa granulométrica 60/100 *mesh*, esses resultados deve-se a grande quantidade micas presente, na amostra. Os ensaios de flotação *cleanner*, proporcionaram teores de molibdênio abaixo de 10%. Além desses, ensaios foram feitos, outros ensaios de flotação com o uso de dextrina, óleo diesel, querosene e metil isobutil carbinol, entretanto, não aumentaram a flotabilidade da molibdenita, provavelmente pela quantidade de micas, contida na amostra.

O ensaios de lixiviação com hipoclorito de sódio, amostra B mostraram que o molibdênio estava parcialmente exposto, a extração era ala ea perda baixa. O teste exploratório feito por elutriação não foi efetivo, pois a molibdenita é naturalmente hidrofóbica, prejudicial na separação por este método.

Outros ensaios de flotação foram feitos com a amostra B, utilizando cloreto de sódio, silicato de sódio e óleo de pinho em diferentes concentrações. Os ensaios de flotação com cloreto de sódio (200 mg/L), silicato de sódio (300 mg/L) e óleo de pinho (100 mg/L) possibilitaram o teor com 27,45% de molibdênio, melhor resultados entre os ensaios realizados com a amostra B. O cloreto de sódio age como modificador da força iônica, o que possibilitou um teor elevado, na flotação da amostra B. Além disso, é provável que etapas de flotação *cleaner*, possibilite alcançar um teor, aceitável pela indústria mineral.

Referências Bibliográficas

- BARBOSA, R. L. d. M. e GUSMÃO, A. d. M. *Perfil analítico do molibdênio. Boletim n.52*. Brasília -DF, 1980. 26 p.
- BAZIN, C. e HOUDOUIN, D. Tuning flotation circuit operation as a function of metal prices. In: *Proceedings of the 29th Annual Meeting of Canadian Minerals Processors*. Ottawa: CMP div. of the CIM, 1997. p. 1–17.
- BRAGA, P. F. A. *Caracterização e beneficiamento da molibdenita da Região de Campo Formoso - BA*. 144 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2013.
- BRAGA, P. F. A.; CHAVES, A. P.; LUZ, A. B. DA; FRANCA, S. C. A. International Journal of Mineral Processing The use of dextrin in purification by flotation of molybdenite concentrates. v. 127, p. 23–27, 2014.
- BULATOVIC, S. M. *Handbook of flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- CALKINS, F. *Molybdenite near Ramona, San Diego Country California*. San Diego, California, Estados Unidos, 1917. 73 – 82 p.
- CAO, T.; WANG, G.; HAN, W.; YE, H.; ZHU, C.; SHI, J.; NIU, Q.; TAN, P.; WANG, E.; LIU, B. e FENG, J., Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 3, n. May, p. 887, jan. 2012. ISSN 2041-1723.
- CHANDER, S. e FUERSTENAU, D. W. One the natural flotability of molybdenite. *Trans AIME*, v. 62, p. 252, 1972.
- DANA, J. A. *Manual de Mineralogia*. Volume 1e. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A, 1978. 641 p.
- DA LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A. e FRANCA, S. C. A. *Tratamento de minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 963 p.
- DE SOUZA, A. C. S. de. *Produção de molibdênio metálico a partir da molibdenita*. 120 p. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, 2014.
- DEMIRQ, C.; ABRAMOV, A. A. e CELIK, M. S. Flotation separation of Na-feldspar from K - feldspar by monovalent salts. v. 14, n. I, p. 733–740, 2001.
- DONI, M. V. *Análise de Cluster: Métodos hierárquicos e de particionamento*. 93 p. Tese (Dissertação de Mestrado) — Faculdade de Computação e Informática da Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2004.

-
- DUDENKOV, S. V.; SHUBOV, L. Y. e. e GLAZUNOV, L. A. *Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación*. [S.l.]: Trad. URSS: MIR, 1980.
- EPDSHTEYN, Y. e RISDON, t. J. *Molybdenum disulfide in lubricant applications - a review*. Phoenix , Arizona, USA, 2010. 28–30 p.
- GAUDIN, A. M.; GROH, J. O.; HENDERSON, H. B. *Effect of particle size on flotation*. American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, 1931. 414 p.
- GEOLOGICAL, U. *Mineral Commodity Summaries 2015*. [S.l.], 2015. 196 p.
- GOMES, C. *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas á geologia*. Blucher, e. São Paulo: Vol.1, 1984. 251 p.
- GORDON, S. G. *The mineralogy of Pensylvania: Philadelphia*. Washington: 1, 1922. 255 p.
- GRIFFON, J. C.; KRENER, M. e MISI, A. *Estudo estrutural e génético da jazida de esmeralda de Carnaíba (Bahia)*. Anais da a. Rio de Janeiro: Vol. 39 n.4, 1967.
- GÜLSOY, O. Y.; CAN, N. M.; BAYRAKTAR, I. Production of potassium feldspar concentrate from a low-grade pegmatitic ore in Turkey. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v. 114, n. 2, p. 80–86, 2005.
- GUPTA, C. K. *Extractive Metallurgy of Molybdenum*. CRC Press: Boca Raton, 1992.
- HE, T.; WAN, H.; SONG, N. e GUO, L. The influence of composition of nonpolar oil on flotation of molybdenite. *Minerals Engineering*, Elsevier Ltd, v. 24, n. 13, p. 1513–1516, 2011.
- HENLEY, K. J. Ore-dressing mineralogy - A review of techniques, applications and recent developments. *Mineral Dressing*, v. 7, p. 175–2000, 1983.
- HERNLUND, R. Extraction of molybdenite from copper flotation products. *Colo. Sch. Mines*, p. 179–196, 1961.
- HUI, W.; GUO-HUA, G. U.; JIAN-GANG, F. U.; LI, C.; YE, H. A. O. Study of the interfacial interactions in the molybdenite floatation system. *Journal of China University of Mining & Technology*, v. 18, n. October 2007, p. 82–87, 2008.
- JARA, C. e CASTRO, S. Depresión de Molibdenita por Reactivos Floculantes. In: *IV International Mineral Processing Water*. Santiago, Chile: [s.n.], 2006.
- KUMAR, M.; MANKHAND, T. R.; MURTHY, D. S. R.; MUKHOPADHYAY, R.; PRASAD, P. M. Refining of a low-grade molybdenite concentrate. *Hydrometallurgy*, v. 86, n. 1-2, p. 56–62, 2007.
- LASKOWSKI, J. S. e CASTRO, S. Flotation in concentrated aqueous electrolyte solutions. In: *Proceedings of the 11th International Mineral Processing Symposium*. [S.l.: s.n.], 2008. p. 281–290.
-

MASCARENHAS, J. d. F. e SILVA, E. F. A. da. Greenstone Belt de Mundo Novo: caracterização e implicações metalogenéticas e geotectônicas no Cráton do São Francisco. CPRM - Série Arquivos Abertos 5, Salvador - BA, 1994.

MELO JÚNIOR, A. S. *Análise quantitativa do material na região de Campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-x e reflexão total usando radiação síncrotron*. Tese (Doutorado) — Unicamp, Campinas, São paulo, 2007.

MILESI, J. P.; LEDRU, P.; MARCOUX, E.; MOUGEOT, R.; JOHAN, V.; LEROUGE, C.; SABATÉ, P.; BAILLY, L.; RESPAUT, J. P. e SKIPWITH, P. The Jacobina Paleoproterozoic gold-bearing conglomerates, Bahia, Brazil: a “hydrothermal shear-reservoir” model. *Ore Geology Reviews*, v. 19, n. 1-2, p. 95–136, 2002.

MOREIRA, M. D. e SILVA, R. W. S. *Esmeralda de Carnaíba, Bahia: Geologia e desenvolvimento do Garimpo*. 1. ed. Salvador - BA: CPRM - Série Arquivos Abertos 25, 2006. 56 p.

PARK, C.-H.; JEON, H.-S. The effect of sodium silicate as pH modifier and depressant in the froth flotation of molybdenite ores. *Materials Transactions*, v. 51, n. 7, p. 1367–1369, 2010.

PRASAD, M. S. Reagents in the mineral industry-recent trends and applications. *Engineering, Minerals*, v. 5, p. 279–294, 1992.

RAGHAVAN, S. e 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.

RAMOS, O.; CASTRO, S. e LASKOWSKI, J. S. Copper–molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability. *Minerals Engineering*, Elsevier Ltd, v. 53, p. 108–112, 2013.

RAO, S. R. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. 2. ed. New York: Eluwer academic Plenum Publishers, 2004.

RUIZ, M. e PADILLA, R. Copper removal from molybdenite concentrate by sodium dichromate leaching. *Hydrometallurgy*, v. 48, n. 3, p. 313–325, 1998.

SANTANA, A. J.; MOREIRA, M. D. e COUTO, P. A. d. A. *Esmeralda de Carnaíba, Bahia: geologia e potencialidade econômica*. Salvador: CPRM - Série Arquivos Abertos 9, 1995. 35 p.

SCOTT, J. L. e SMITH, R. W. Diamine flotation of quartz. *Minerals Engineering*, v. 4, n. 2, p. 141–150, 1991.

SCOTT, J. L. e SMITH, R. W. Ionic strength effects in diamine flotation of quartz and magnetite. *Minerals Engineering*, v. 5, p. 1287–1294, 1992.

TSCHUDI, W. J. e BURGESS; MADERA, J. *Molybdenum disulfide treating process*. 1963. 1–4 p.

ULIANA, D. *Caracterização tecnológica do minério de fosfato do complexo alcalino de Salitre, MG – área Fosfertil*. 210 p. Tese (Dissertação), São Paulo, 2010.

WANG, B. e PENG, Y. The effect of saline water on mineral flotation – A critical review. *Minerals Engineering*, Elsevier Ltd, v. 66-68, p. 13–24, 2014.

WIE, J. M. e FUERSTENAU, D. W. The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite. *International Journal of Processing*, v. 1, p. 17–32, 1974.

YIN, W.; ZHANG, L. e XIE, F. Flotation of Xinhua molybdenite using sodium sulfide as modifier. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, The Nonferrous Metals Society of China, v. 20, n. 4, p. 702–706, 2010.

YOUCAI, L.; HONG, Z. e ZHANFANG, C. Molybdenum removal from copper ore concentrate by sodium hypochlorite leaching. *Mining Science and Technology (China)*, Elsevier Ltd, v. 21, n. 1, p. 61–64, 2011.

ZANIN, M.; AMETOV, I.; GRANO, S.; ZHOU, L. e SKINNER, W. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *International Journal of Mineral Processing*, Elsevier B.V., v. 93, n. 3-4, p. 256–266, 2009.

Anexo A

Análise química da molibdenita
disseminada/quartzo/micas,
amostra B.

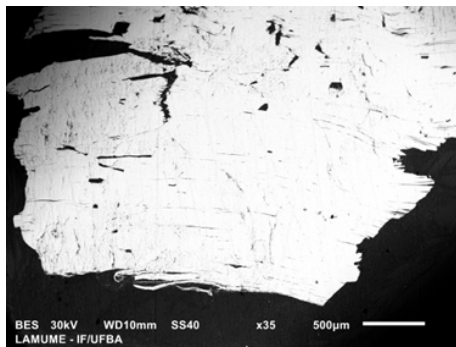
Figura A.1: Análise Química feita com amostra B, da molibdenita disseminada/quartzo/-micas.

Analyte Symbol	Package Code	Detection Limit	Unit Symbol	Analysis Method	CAR-LUIZA
SiO2	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	50,29
Al2O3	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	19,06
MgO	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	8,19
K2O	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	5,32
Fe2O3(T)	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	5,31
Na2O	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	3,83
CaO	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	2,99
LOI	4E-Expl (1-10)		%	FUS-ICP	2,93
P2O5	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	1,12
TiO2	4E-Expl (1-10)	0.005	%	FUS-ICP	0,64
MnO	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	0,11
Total	4E-Expl (1-10)	0.01	%	FUS-ICP	99,32
S	4E-Expl (1-10)	0.001	%	TD-ICP	0,367
Mo	4E-Expl (1-10)	2	ppm	TD-ICP	4490
Cr	4E-Expl (1-10)	1	ppm	INAA	160
Rb	4E-Expl (1-10)	20	ppm	INAA	100
Be	4E-Expl (1-10)	1	ppm	FUS-ICP	667
Sr	4E-Expl (1-10)	2	ppm	FUS-ICP	555
Cs	4E-Expl (1-10)	0.5	ppm	INAA	438
Ni	4E-Expl (1-10)	1	ppm	TD-ICP	351
Ba	4E-Expl (1-10)	3	ppm	MULT INAA/FUSICP	299
Zn	4E-Expl (1-10)	1	ppm	TD-ICP	189
Ta	4E-Expl (1-10)	1	ppm	INAA	60
V	4E-Expl (1-10)	5	ppm	FUS-ICP	43
Bi	4E-Expl (1-10)	2	ppm	TD-ICP	42
Co	4E-Expl (1-10)	1	ppm	INAA	36
Zr	4E-Expl (1-10)	2	ppm	FUS-ICP	16
Cu	4E-Expl (1-10)	1	ppm	TD-ICP	16
Y	4E-Expl (1-10)	1	ppm	FUS-ICP	9
Sc	4E-Expl (1-10)	0.1	ppm	INAA	6,5
Sb	4E-Expl (1-10)	0.2	ppm	INAA	6,2
Ce	4E-Expl (1-10)	3	ppm	INAA	6
Nd	4E-Expl (1-10)	5	ppm	INAA	<5
Pb	4E-Expl (1-10)	5	ppm	TD-ICP	<5
La	4E-Expl (1-10)	0.2	ppm	INAA	3,3
Se	4E-Expl (1-10)	3	ppm	INAA	<3
W	4E-Expl (1-10)	3	ppm	INAA	<3
U	4E-Expl (1-10)	0.5	ppm	INAA	2,6
As	4E-Expl (1-10)	2	ppm	INAA	<2
Th	4E-Expl (1-10)	0.5	ppm	INAA	18
Yb	4E-Expl (1-10)	0.1	ppm	INAA	1
Hg	4E-Expl (1-10)	1	ppm	INAA	<1
Br	4E-Expl (1-10)	1	ppm	INAA	<1
Sm	4E-Expl (1-10)	0.1	ppm	INAA	0,6
Eu	4E-Expl (1-10)	0.1	ppm	INAA	0,5
Ag	4E-Expl (1-10)	0.5	ppm	MULT INAA / TD-ICP	<0,5
Tb	4E-Expl (1-10)	0.5	ppm	INAA	<0,5
Cd	4E-Expl (1-10)	0.5	ppm	TD-ICP	<0,5
Hf	4E-Expl (1-10)	0.5	ppm	INAA	<0,5
Lu	4E-Expl (1-10)	0.05	ppm	INAA	0,05
Au	4E-Expl (1-10)	5	ppm	INAA	0,015
Ir	4E-Expl (1-10)	5	ppm	INAA	<0,05
Mass	4E-Expl (1-10)		g	INAA	1409

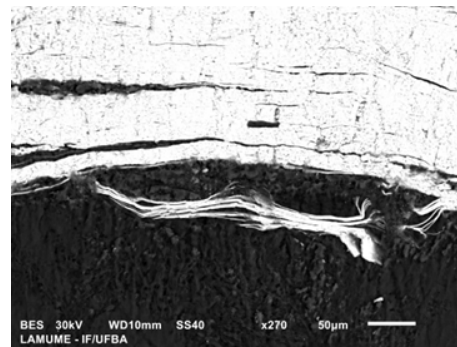
Anexo B

Imagens do MEV da molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.

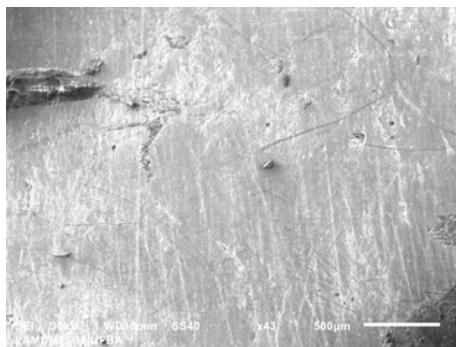
Figura B.1: Molibdenita disseminada/quartzo/micas, amostra B.



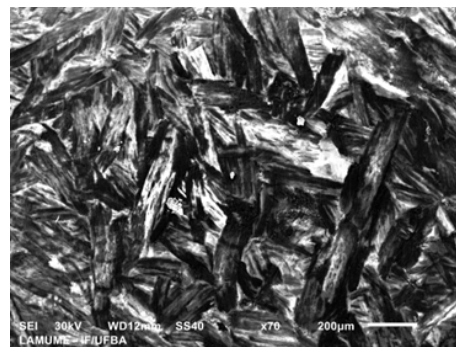
(a)



(b)

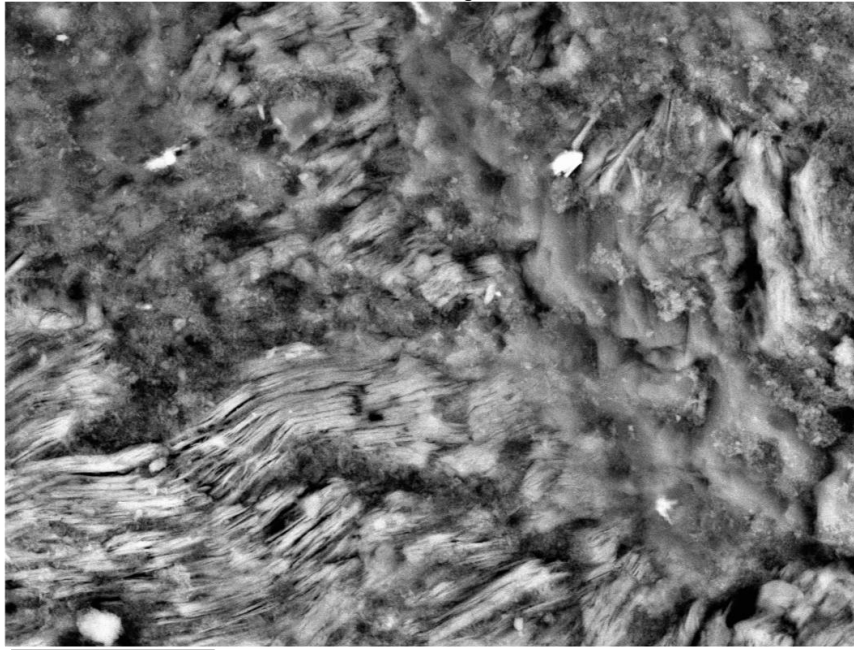


(c)

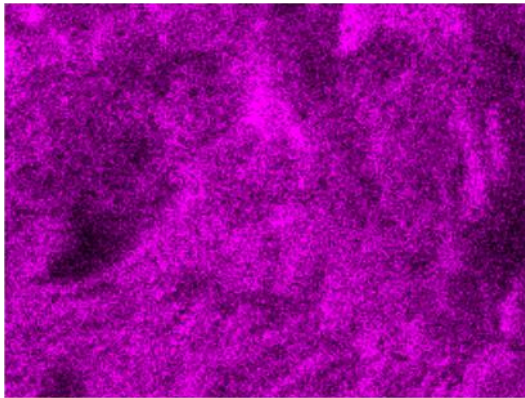


(d)

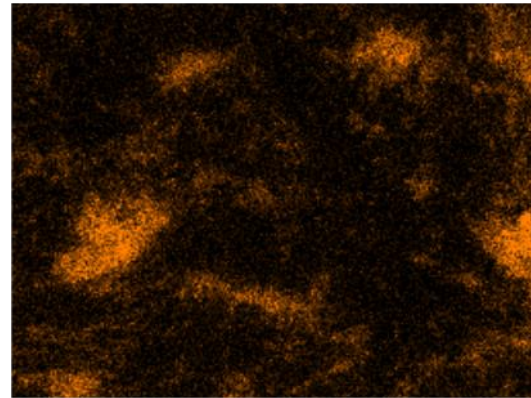
Electron Image 62



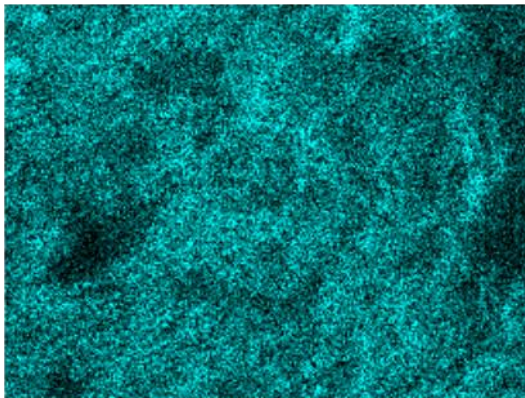
Si K α 1



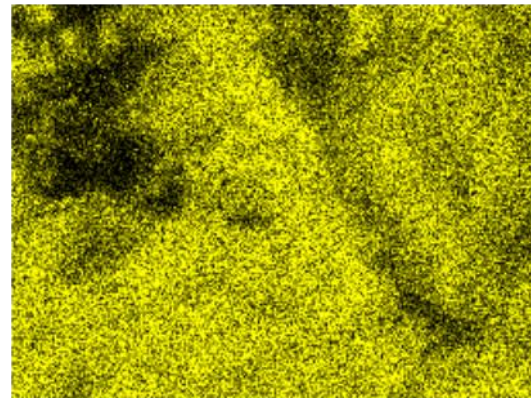
Ca K α 1



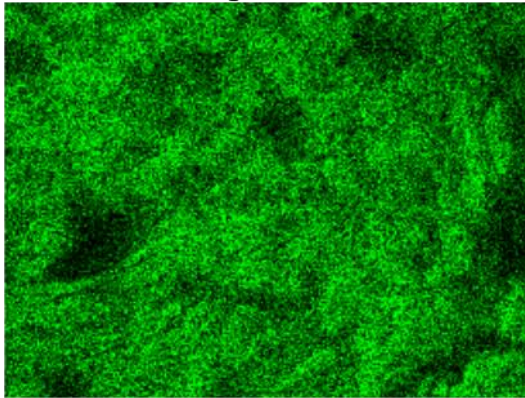
Al K α 1



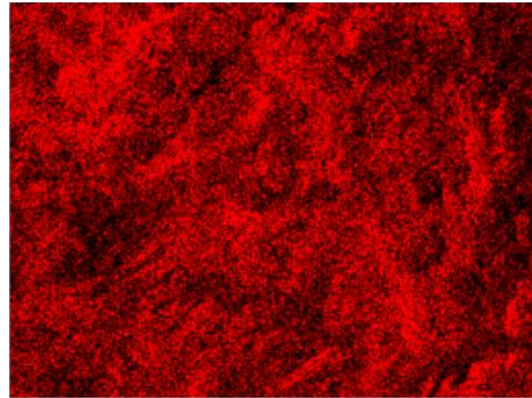
K K α 1



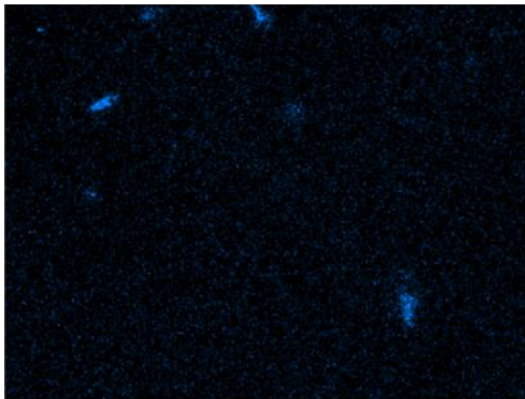
Mg K α 1_2



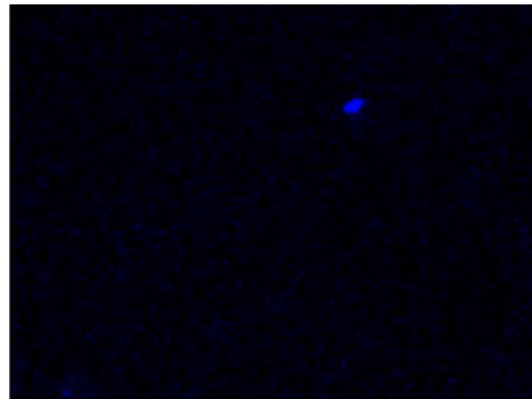
O K α 1



Ti K α 1



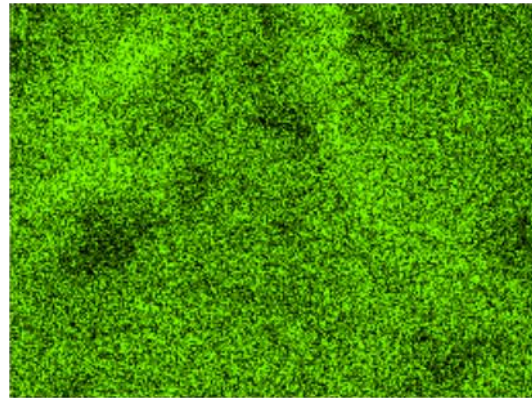
Mo L α 1



S K α 1



Fe K α 1



C K α 1_2

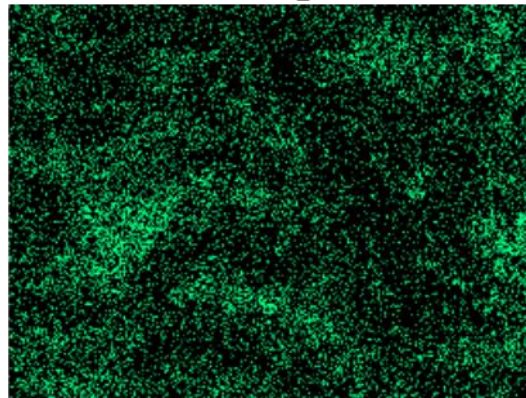
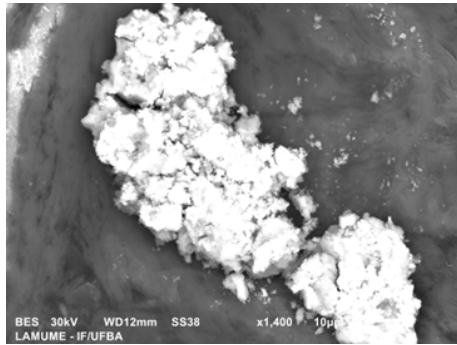
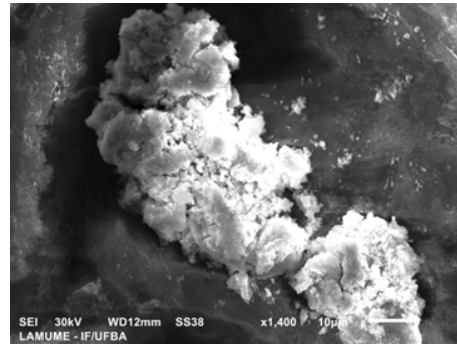


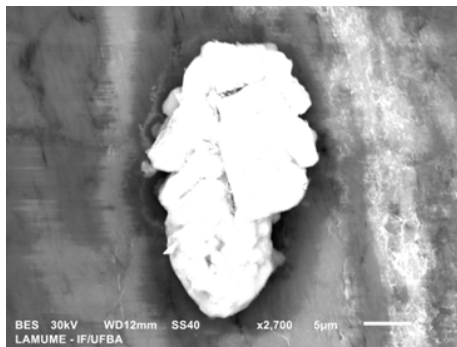
Figura B.2: Molibdenita, amostra B.



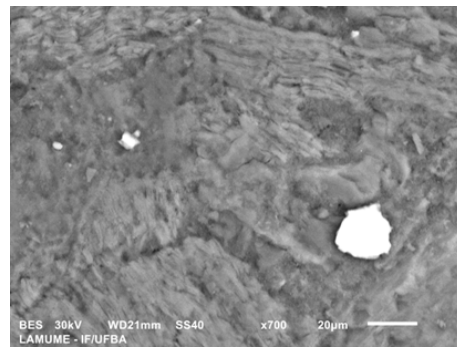
(a)



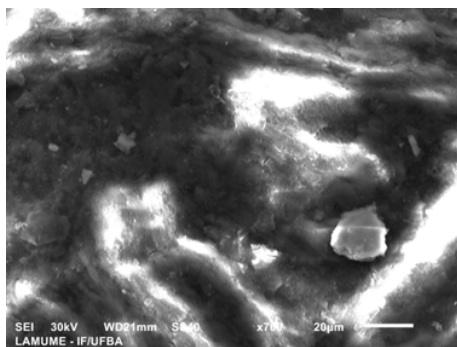
(b)



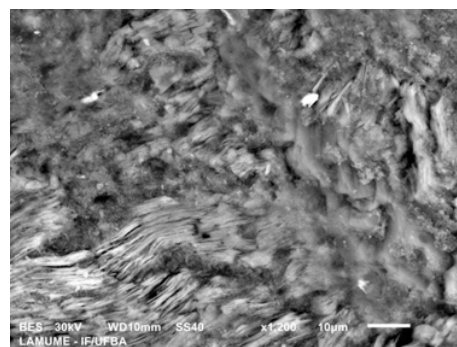
(c)



(d)

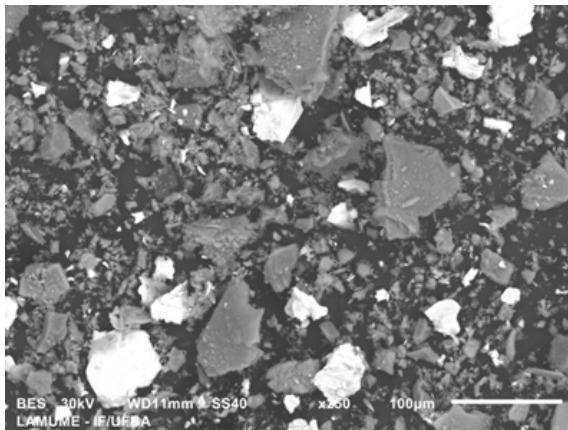


(e)

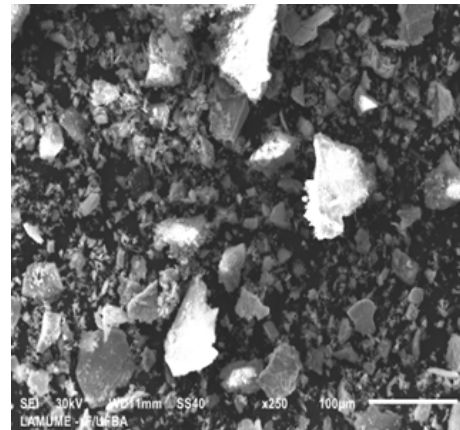


(f)

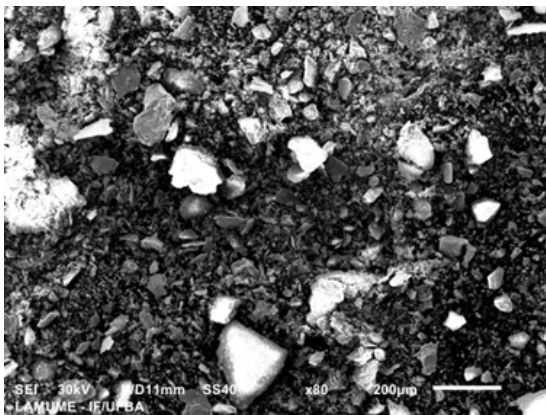
Figura B.3: Concentrado da molibdenita, amostra B.



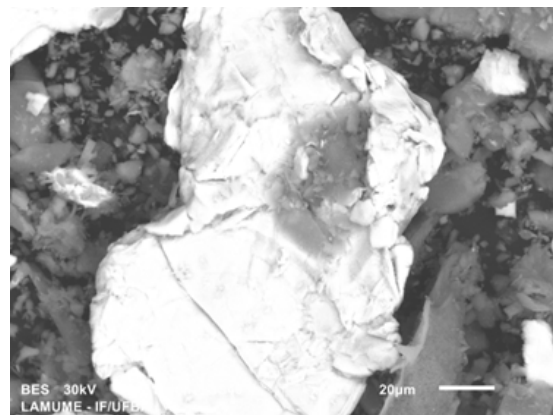
(a)



(b)



(c)

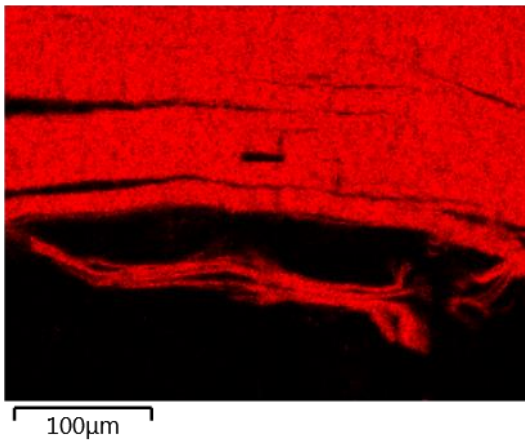


(d)

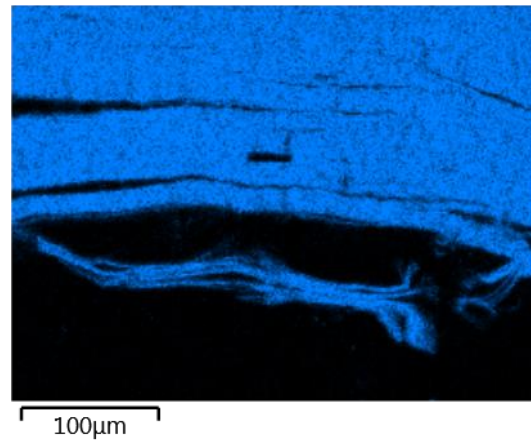
Electron Image 56



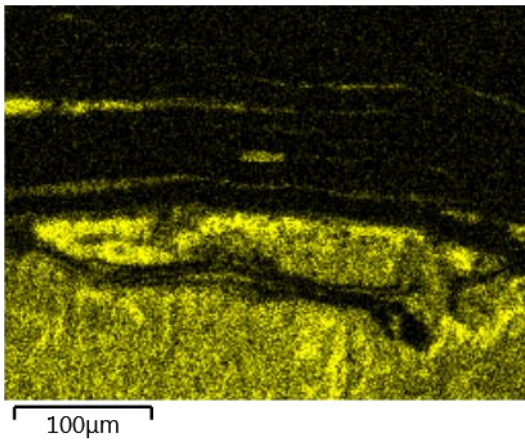
S K α 1



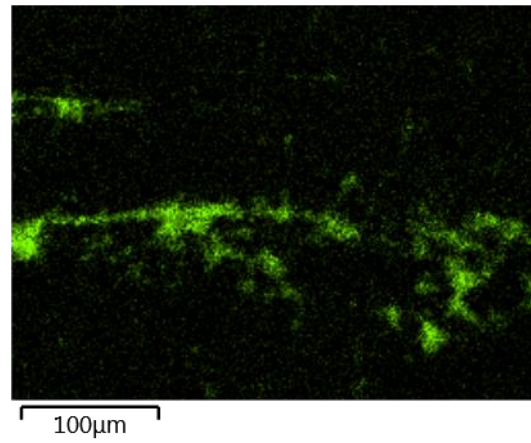
Mo L α 1



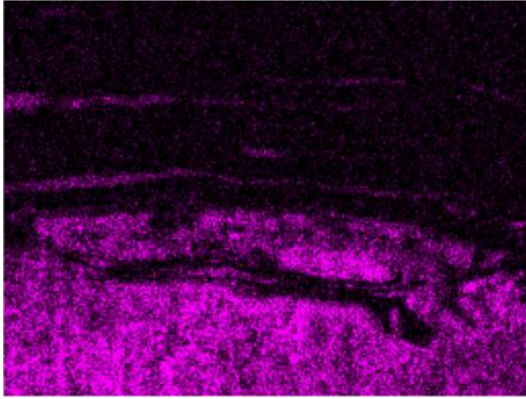
Si K α 1



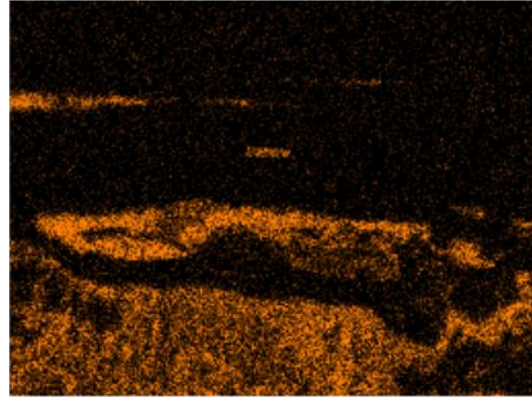
Ca K α 1



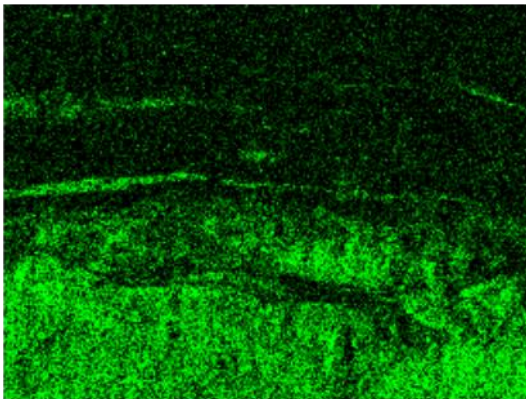
Al K α 1



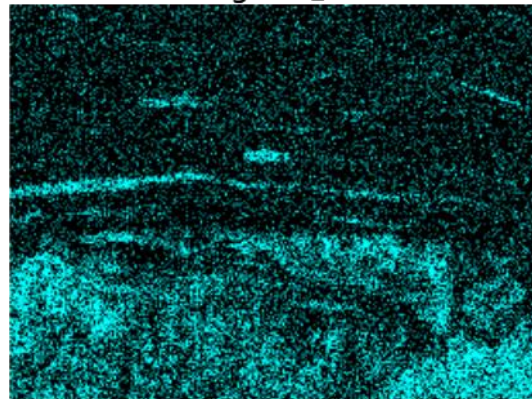
K K α 1



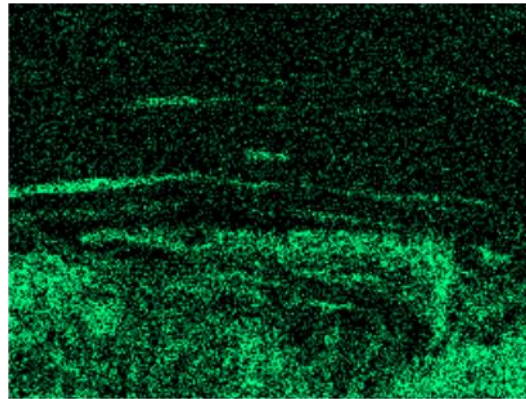
O K α 1



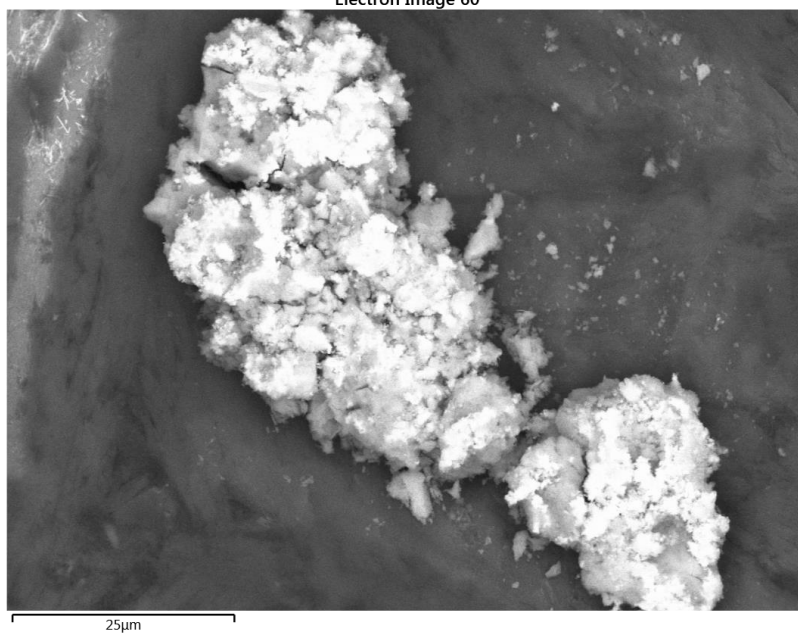
Mg K α 1_2



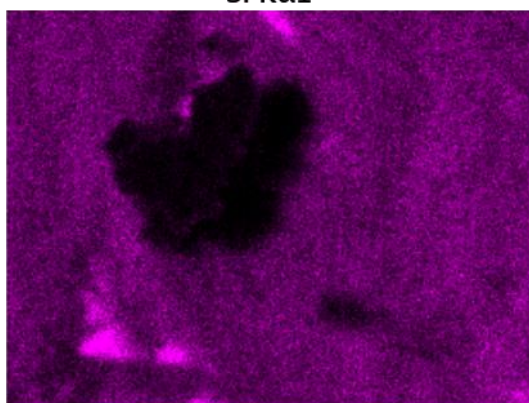
Fe K α 1



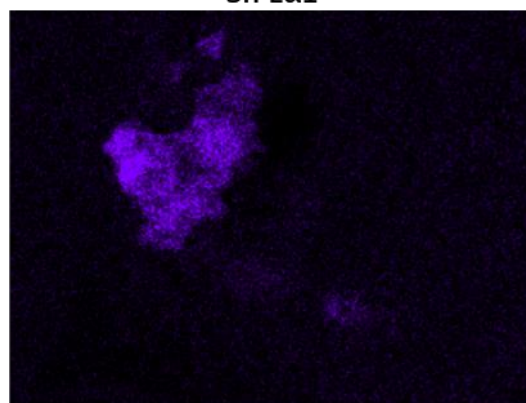
Electron Image 60



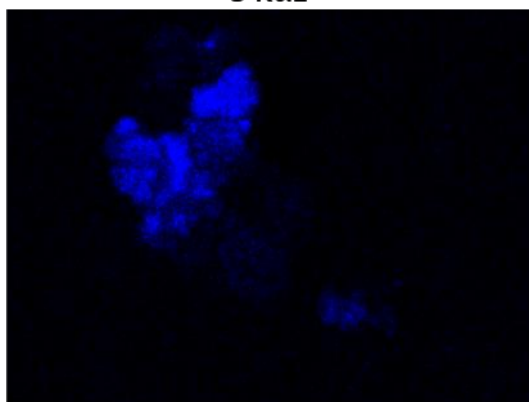
Si K α 1



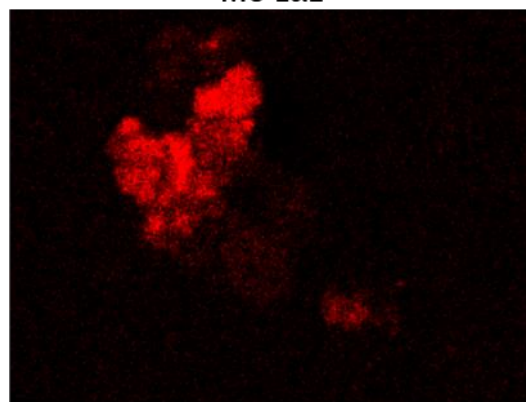
Sn L α 1



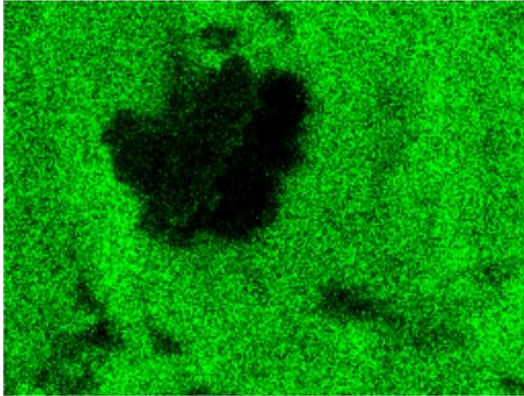
S K α 1



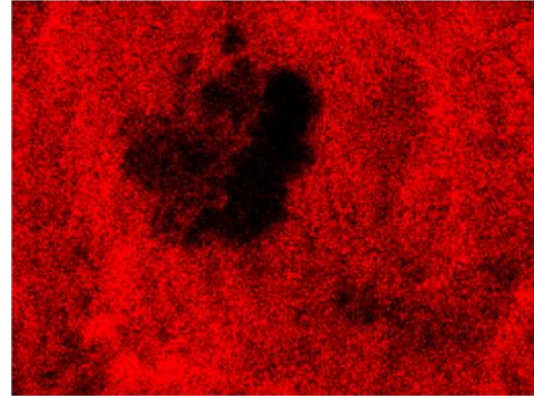
Mo L α 1



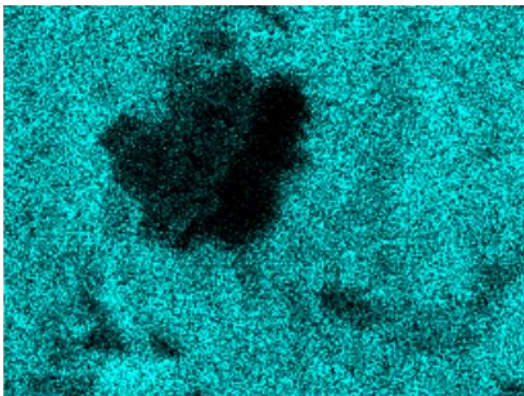
Mg K α 1_2



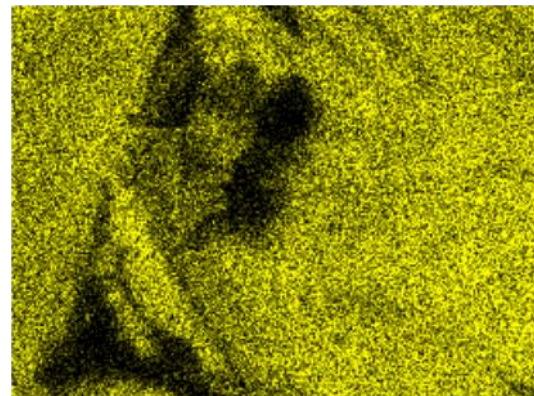
O K α 1



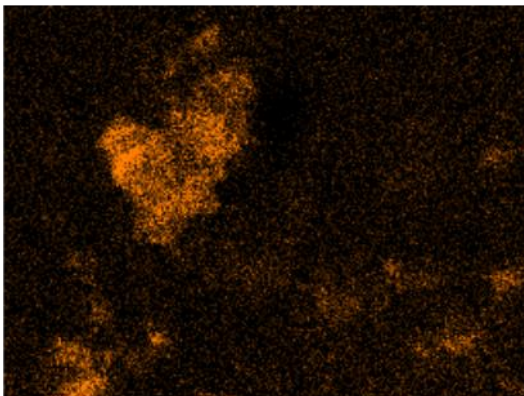
Al K α 1



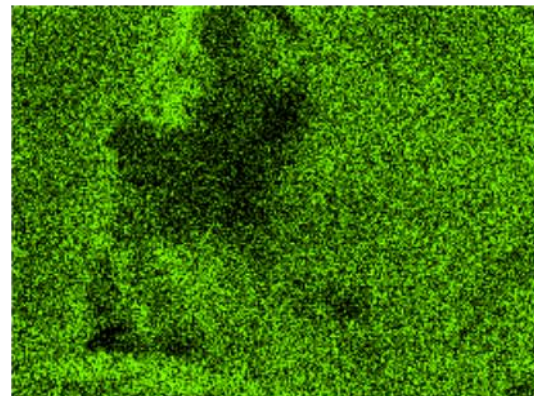
K K α 1



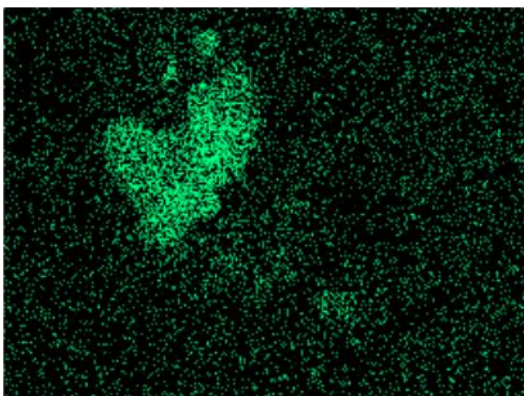
Ca K α 1



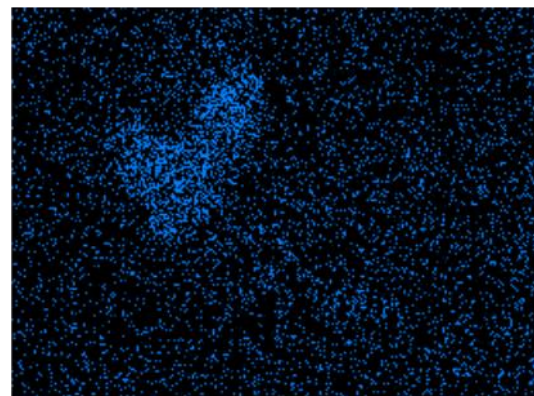
Fe K α 1



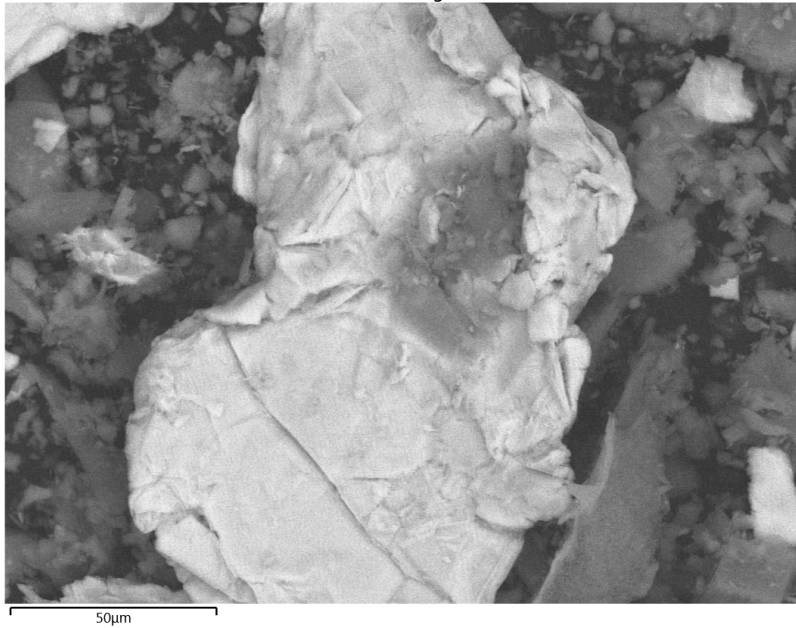
Zn K α 1



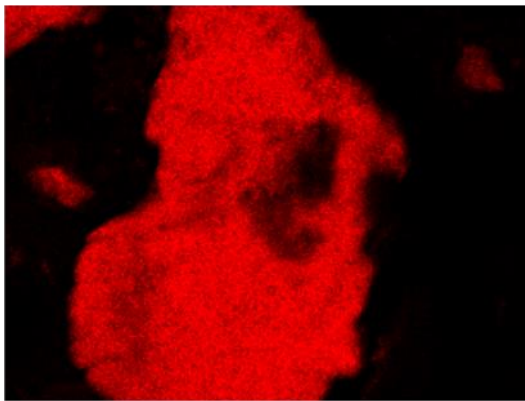
Ge K α 1



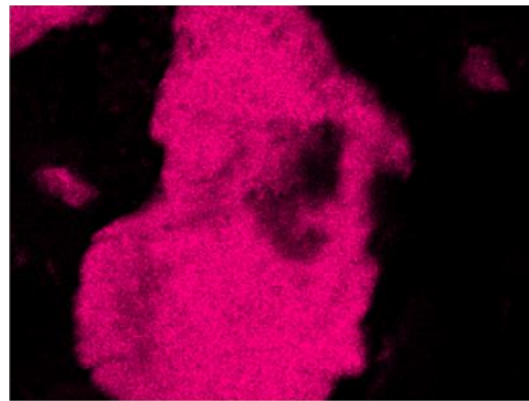
Electron Image 65



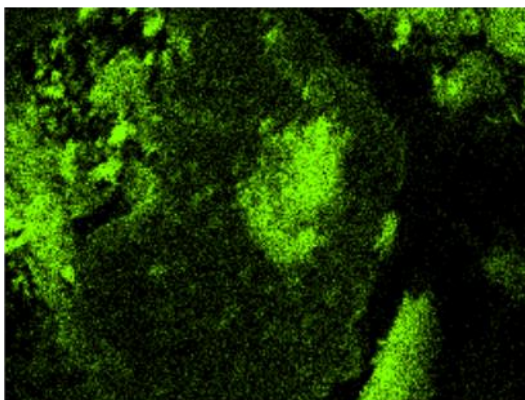
S K α 1



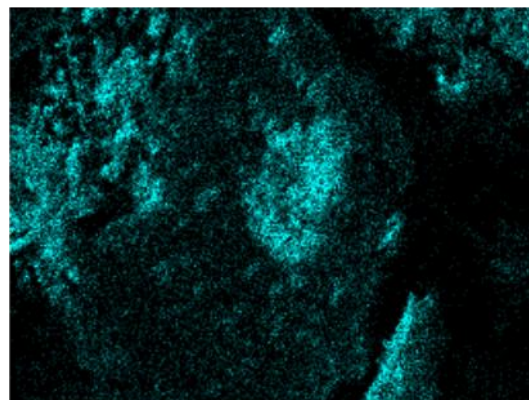
Mo L α 1



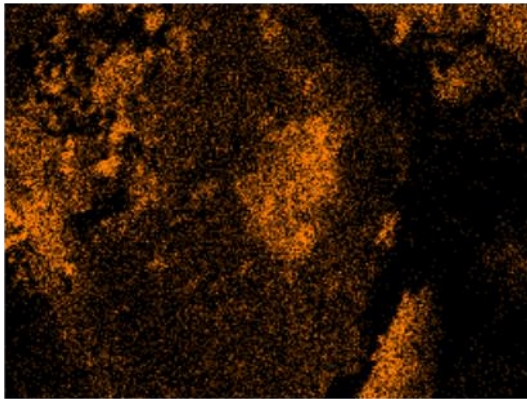
Si K α 1



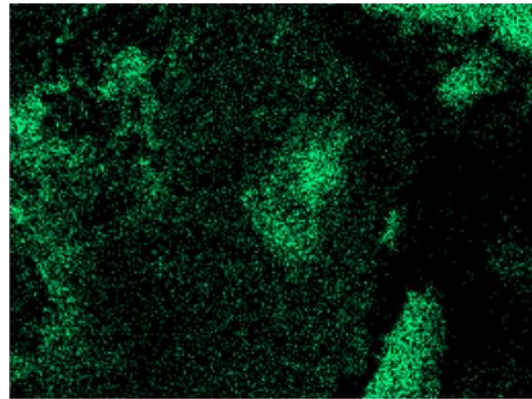
O K α 1



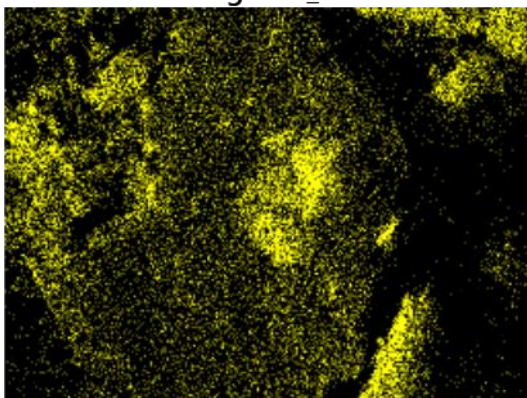
Al K α 1



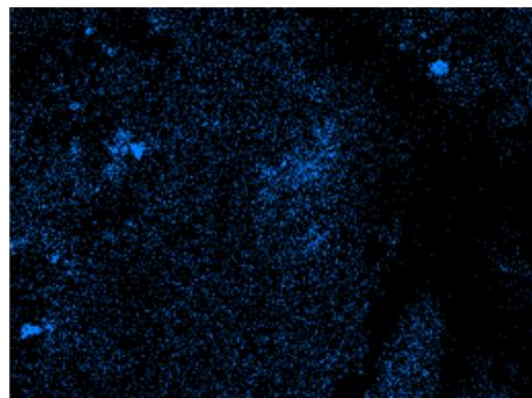
K K α 1



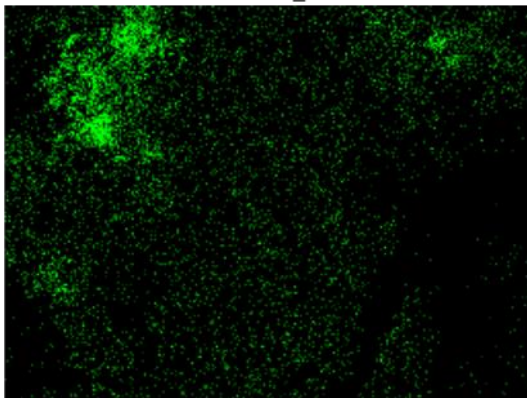
Mg K α 1_2



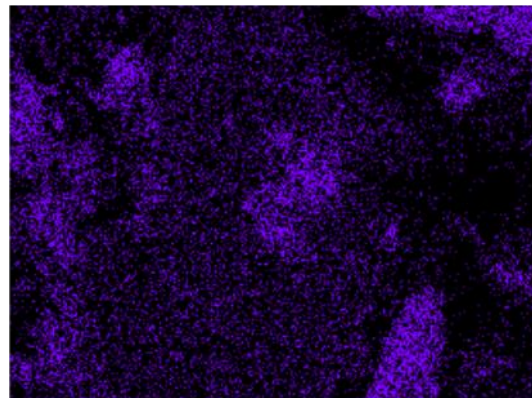
Ca K α 1



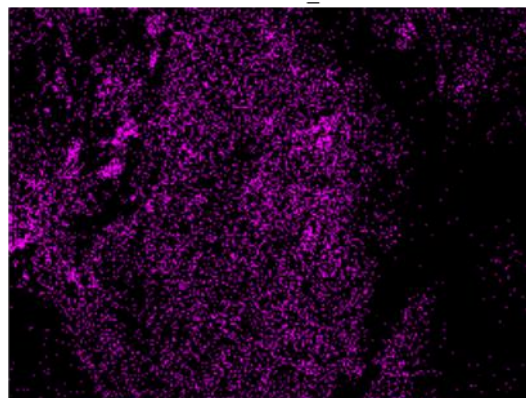
C K α 1_2



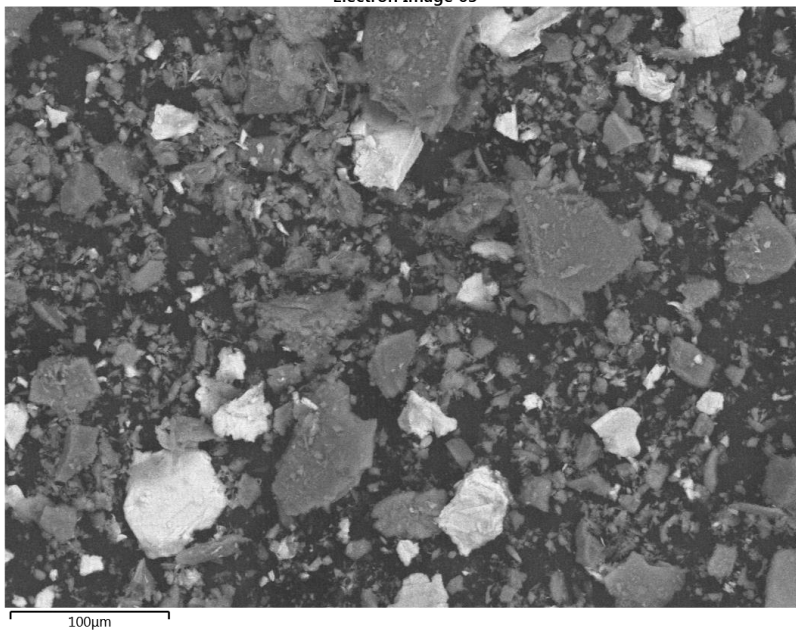
Fe K α 1



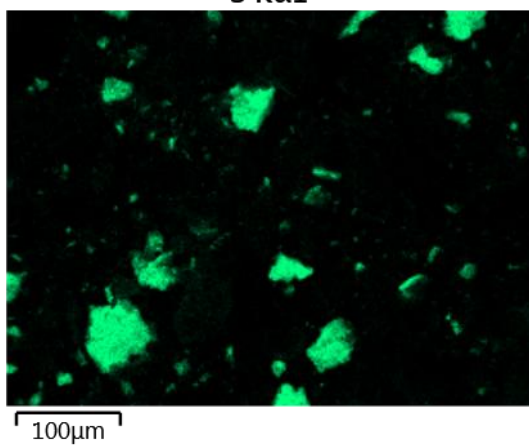
Na K α 1_2



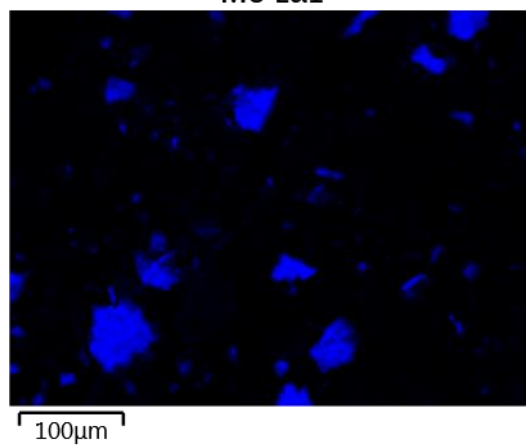
Electron Image 63



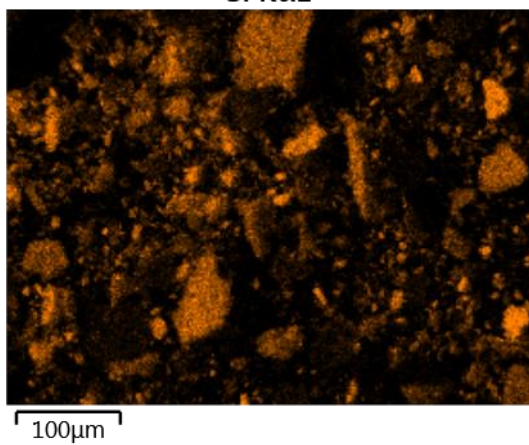
S Kα1



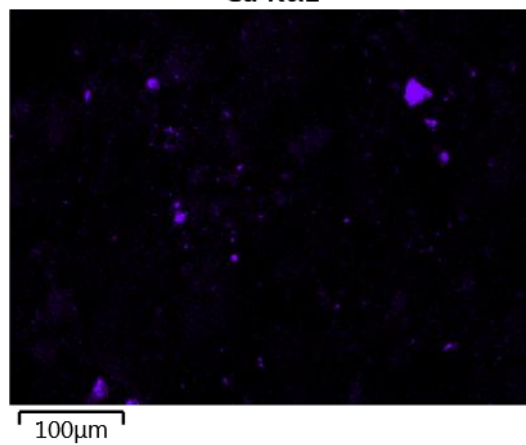
Mo Lα1



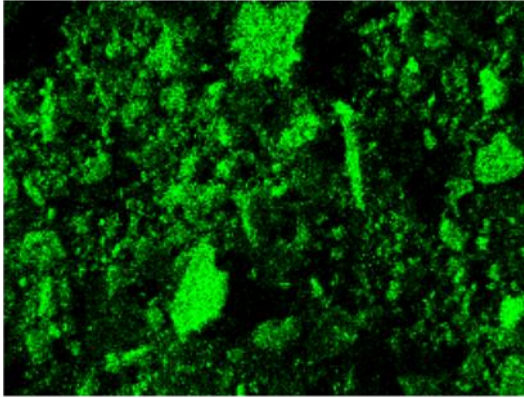
Si Kα1



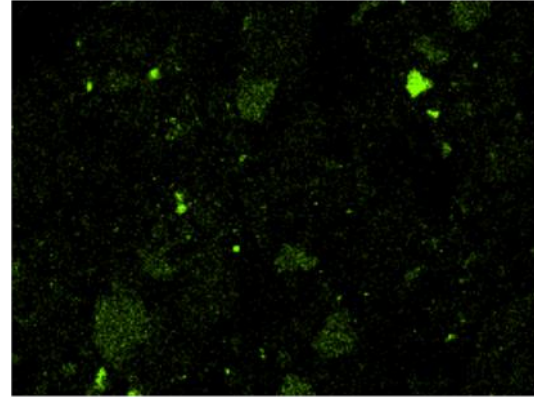
Ca Kα1



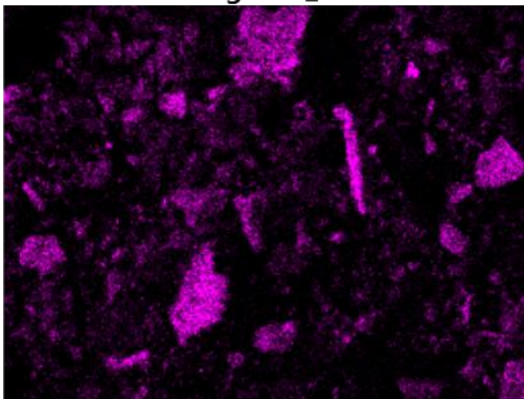
O K α 1



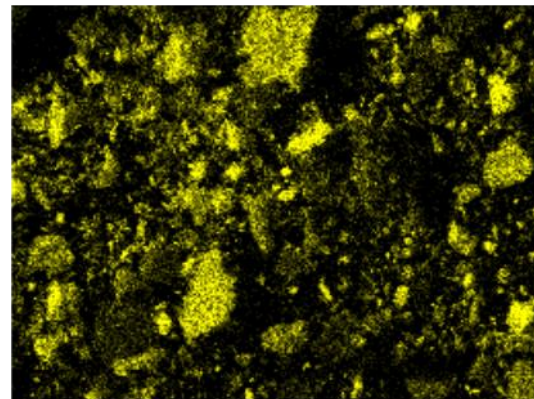
P K α 1



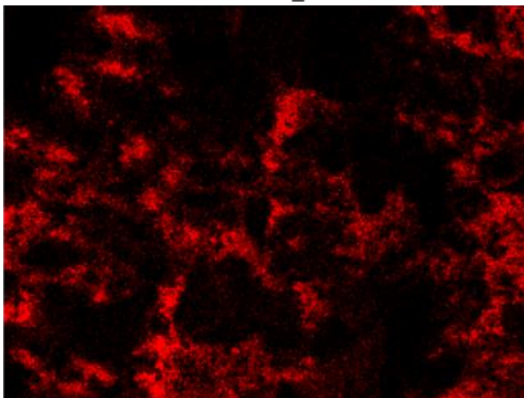
Mg K α 1_2



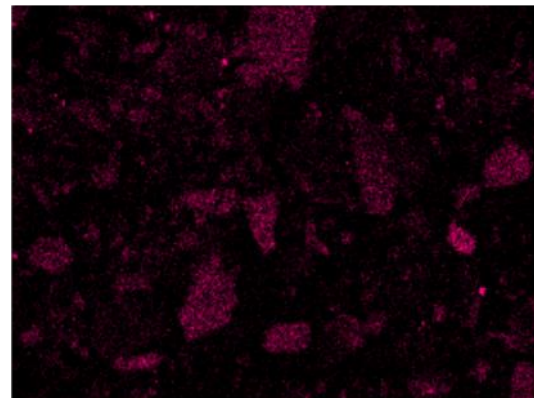
Al K α 1



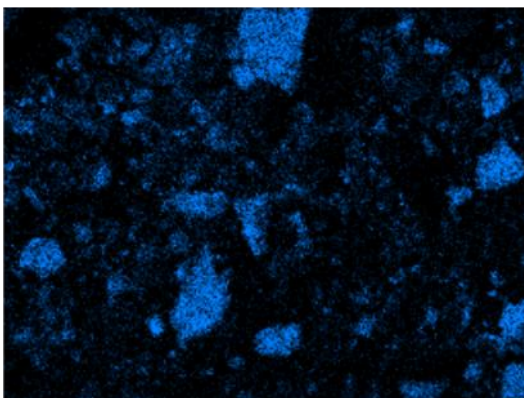
C K α 1_2



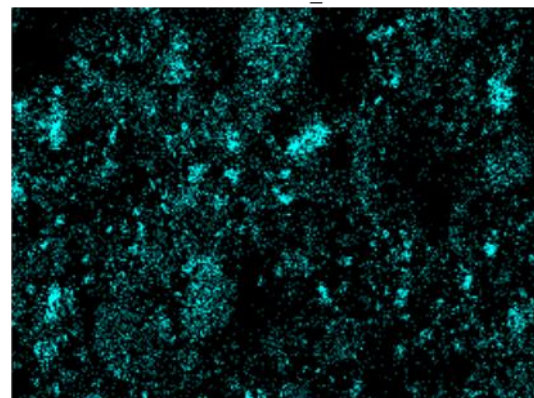
Fe K α 1



K K α 1



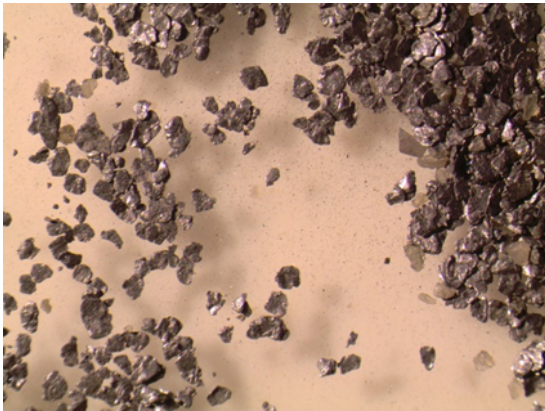
Na K α 1_2



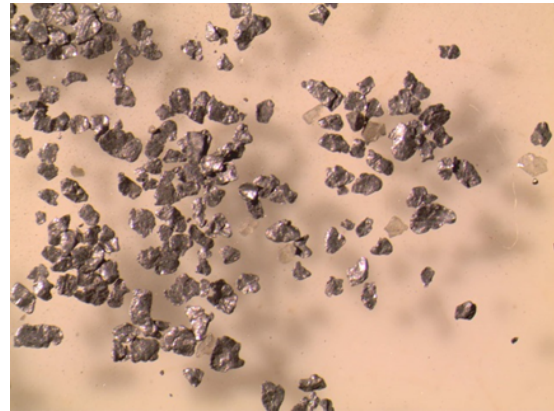
Anexo C

Imagens de microscopia óptica da molibdenita disseminada/quartzo, amostra A.

Figura C.1: Imagens do concentrado da molibdenita, amostra A, antes de HF

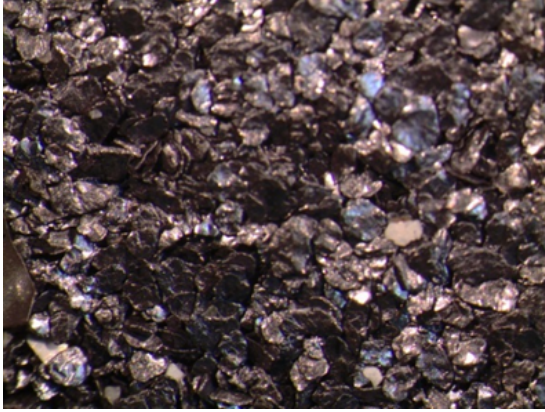


(a)

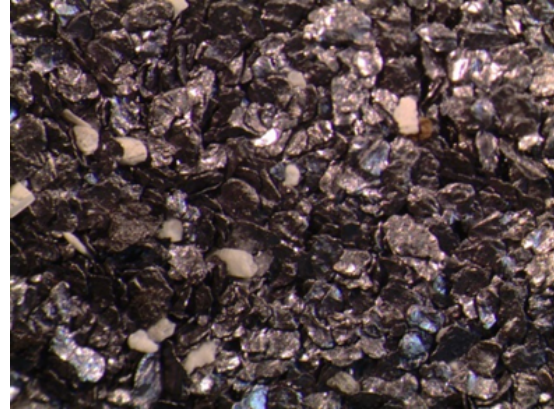


(b)

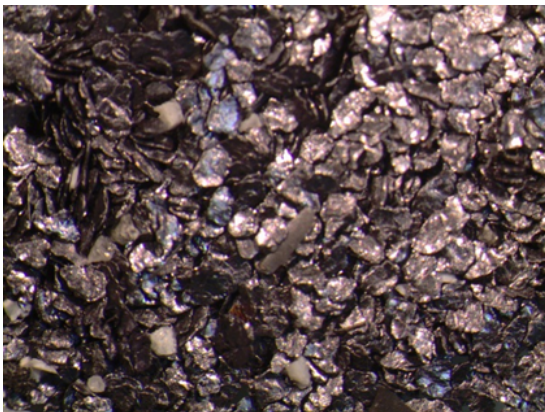
Figura C.2: Imagens do concentrado da molibdenita, amostra A, depois do HF - parte 1



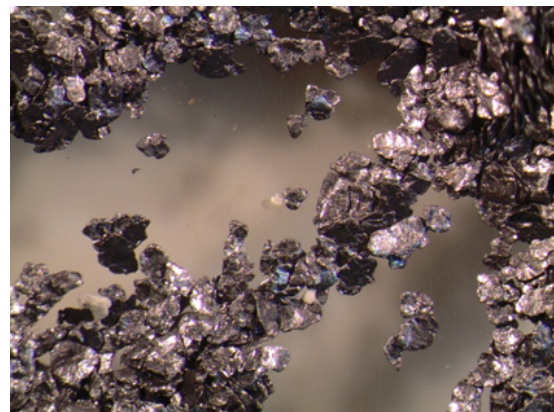
(a)



(b)



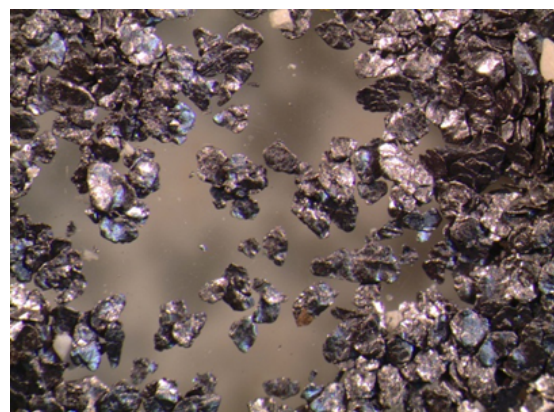
(c)



(d)

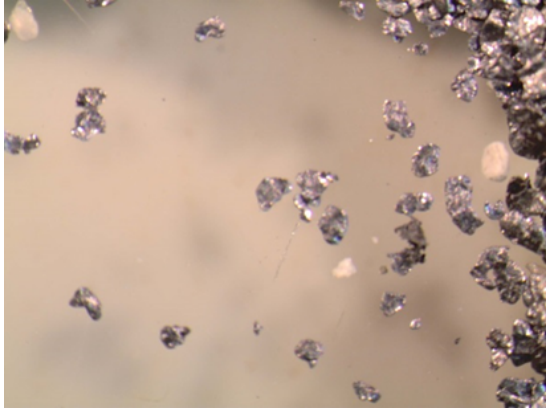


(e)

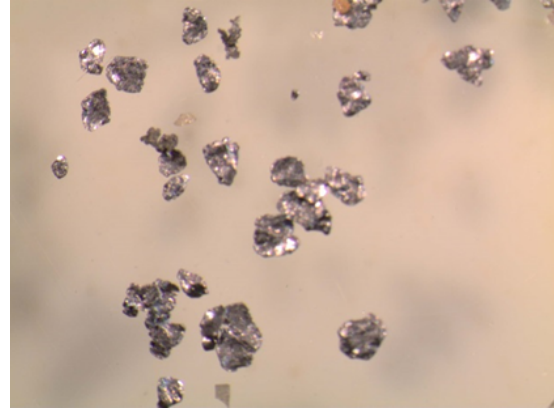


(f)

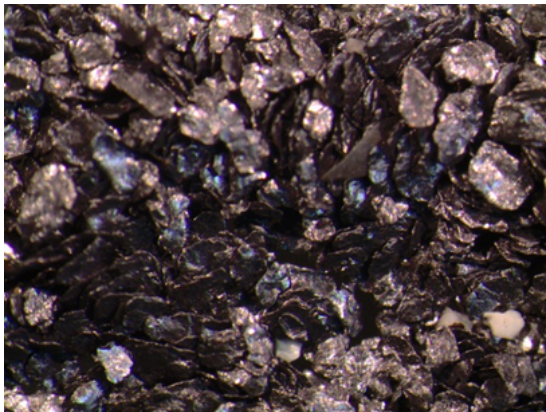
Figura C.3: Imagens do concentrado da molibdenita, amostra A, depois do HF - parte 2



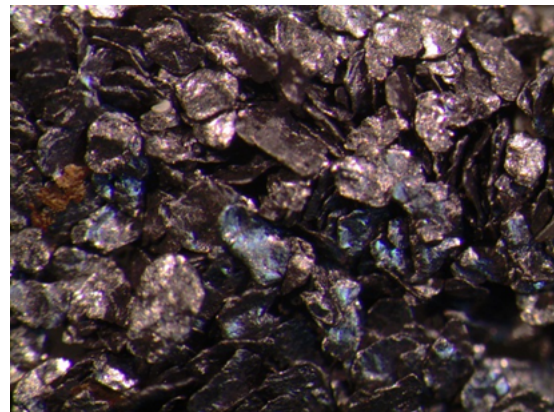
(a)



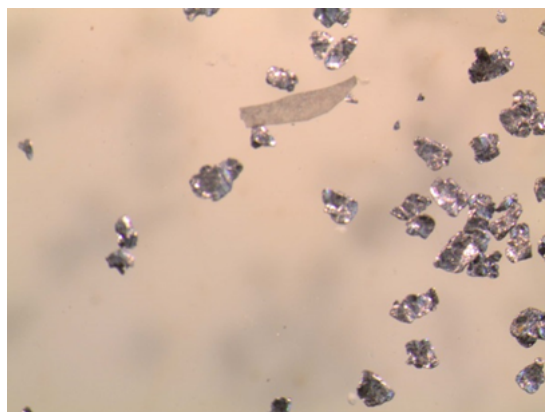
(b)



(c)



(d)



(e)

Anexo D

Reconciliação de dados dos testes de flotação das amostras A e B.

D.1 Sistema com um concentrado

```
1 clear all
2 %-----
3 %           RECONCILIACAO DE DADOS
4 %-----
5 % Grafo referente ao circuito analisado
6 %           ^4
7 %           |
8 %           |
9 %           | |
10 % 1 ---->| I |---->2
11 %           | |
12 %
13 % Balanco de massa do solido:
14 %           Ms1 - Ms2 - Ms4 =0
15 %
16 % Balanco do Molibdenio:
17 %           Ms1*Cs1 - Ms2*Cs2 - Ms4*Cs4 =0
18 %-----
19
20 global Ms1 Ms2 Ms4  Cs1 Cs2 Cs4 wMs1 wMs2 wMs3 wMs4 wCs1 wCs2 wCs4
21
22 Ms1=399.16;
23 Ms2= 5.49;
```

```
24 Ms4=378.90;
25
26 Cs1= 0.33/100;
27 Cs2=29.41/100;
28 Cs4= 0.02/100;
29
30 wMs1=1/(1*Ms1)^2;
31 wMs2=1/(5*Ms2)^2;
32 wMs4=1/(2*Ms4)^2;
33
34 wCs1=1/(10*Cs1)^2;
35 wCs2=1/( 5*Cs2)^2;;
36 wCs4=1/(20*Cs4)^2;
37
38 x0=[Ms1 Ms2 Ms4 Cs1 Cs2 Cs4 0 0];
39
40 options(14)=1e9;
41 options(2)=1e-15;
42 options(3)=1e-15;
43
44 % Solucao do sistema de equacoes nao lineares
45
46 x=fsolve('Mosistemab',x0',options);
47
48 format short
49
50 Ms1c=x( 1);
51 Ms2c=x( 2);
52 Ms4c=x( 3);
53 Cs1c=x( 4);
54 Cs2c=x( 5);
55 Cs4c=x( 6);
56 lam1=x( 7);
57 lam2=x( 8);
58
59 R(1)= Ms1c          - Ms2c          - Ms4c          ;
60 R(2)= Ms1c*Cs1c - Ms2c*Cs2c - Ms4c*Cs4c ;
61
62 R'
```

Programa com as restrições.

```
1 function p=Mosistemab(x)
2
3 global Ms1 Ms2 Ms4 Cs1 Cs2 Cs4 wMs1 wMs2 wMs4 wCs1 wCs2 wCs4
4
5 p=zeros(8,1);
6
7 Ms1c=x(1);
8 Ms2c=x(2);
9 Ms4c=x(3);
10 Cs1c=x(4);
11 Cs2c=x(5);
12 Cs4c=x(6);
13 lam1=x(7);
14 lam2=x(8);
15
16 p(1) = -2*(Ms1-Ms1c)*wMs1 + lam1 + lam2*Cs1c;
17 p(2) = -2*(Ms2-Ms2c)*wMs2 - lam1 - lam2*Cs2c;
18 p(3) = -2*(Ms4-Ms4c)*wMs4 - lam1 - lam2*Cs4c;
19
20 p(4) = -2*(Cs1-Cs1c)*wCs1 + lam2*Ms1c;
21 p(5) = -2*(Cs2-Cs2c)*wCs2 - lam2*Ms2c;
22 p(6) = -2*(Cs4-Cs4c)*wCs4 - lam2*Ms4c;
23
24 p(7) = Ms1c - Ms2c - Ms4c ;
25 p(8) = Ms1c*Cs1c - Ms2c*Cs2c - Ms4c*Cs4c ;
```

D.2 Sistema com dois concentrados

```

1 clear all
2 %-----
3 %           RECONCILIACAO DE DADOS
4 %-----
5 % Grafo referente ao circuito analisado
6 %           ^4
7 %           |
8 %           |
9 %           | |
10 % 1 ---->| I |---->2
11 %           | |---->3
12 %
13 % Balanco de massa do solido:
14 %      Ms1 - Ms2 - Ms3 - Ms4 =0
15 %
16 % Balanco do Molibdenio:
17 %      Ms1*Cs1 - Ms2*Cs2 - Ms3*Cs3 - Ms4*Cs4 =0
18 %-----
19
20 global Ms1 Ms2 Ms3 Ms4  Cs1 Cs2 Cs3 Cs4 wMs1 wMs2 wMs3 wMs4 wCs1 ...
      wCs2 wCs3 wCs4
21
22 Ms1=399.16;
23 Ms2=  5.49;
24 Ms3= 12.76;
25 Ms4=378.90;
26
27 Cs1= 0.33/100;
28 Cs2=29.41/100;
29 Cs3= 1.16/100;
30 Cs4= 0.02/100;
31
32 wMs1=1/(1*Ms1)^2;
33 wMs2=1/(5*Ms2)^2;
34 wMs3=1/(5*Ms3)^2;

```

```
35 wMs4=1/(2*Ms4)^2;
36
37 wCs1=1/(10*Cs1)^2;
38 wCs2=1/( 5*Cs2)^2;
39 wCs3=1/( 5*Cs3)^2;
40 wCs4=1/(20*Cs4)^2;
41
42 x0=[Ms1 Ms2 Ms3 Ms4 Cs1 Cs2 Cs3 Cs4 0 0];
43
44 options(14)=1e9;
45 options(2)=1e-15;
46 options(3)=1e-15;
47
48 % Solucao do sistema de equacoes nao lineares
49
50 x=fsolve('Mosistemab',x0',options);
51
52 format short
53
54 Ms1c=x( 1);
55 Ms2c=x( 2);
56 Ms3c=x( 3);
57 Ms4c=x( 4);
58 Cs1c=x( 5);
59 Cs2c=x( 6);
60 Cs3c=x( 7);
61 Cs4c=x( 8);
62 lam1=x( 9);
63 lam2=x(10);
64
65 R(1)= Ms1c      - Ms2c      - Ms3c      - Ms4c      ;
66 R(2)= Ms1c*Cs1c - Ms2c*Cs2c - Ms3c*Cs3c - Ms4c*Cs4c ;
67
68 R'
```

Programa com as restrições.

```

1 function p=Mosistemab(x)
2
3 global Ms1 Ms2 Ms3 Ms4  Cs1 Cs2 Cs3 Cs4 wMs1 wMs2 wMs3 wMs4 wCs1 ...
   wCs2 wCs3 wCs4
4
5 p=zeros(10,1);
6
7 Ms1c=x( 1);
8 Ms2c=x( 2);
9 Ms3c=x( 3);
10 Ms4c=x( 4);
11 Cs1c=x( 5);
12 Cs2c=x( 6);
13 Cs3c=x( 7);
14 Cs4c=x( 8);
15 lam1=x( 9);
16 lam2=x(10);
17
18 p(1) = -2*(Ms1-Ms1c)*wMs1 + lam1 + lam2*Cs1c;
19 p(2) = -2*(Ms2-Ms2c)*wMs2 - lam1 - lam2*Cs2c;
20 p(3) = -2*(Ms3-Ms3c)*wMs3 - lam1 - lam2*Cs3c;
21 p(4) = -2*(Ms4-Ms4c)*wMs4 - lam1 - lam2*Cs4c;
22
23 p(5) = -2*(Cs1-Cs1c)*wCs1 + lam2*Ms1c;
24 p(6) = -2*(Cs2-Cs2c)*wCs2 - lam2*Ms2c;
25 p(7) = -2*(Cs3-Cs3c)*wCs3 - lam2*Ms3c;
26 p(8) = -2*(Cs4-Cs4c)*wCs4 - lam2*Ms4c;
27
28 p(9) = Ms1c          - Ms2c          - Ms3c          - Ms4c          ;
29 p(10) = Ms1c*Cs1c - Ms2c*Cs2c - Ms3c*Cs3c - Ms4c*Cs4c ;

```

Anexo E

Medições obtidas antes da
reconciliação de dados dos testes
de flotação das amostras A e B.

Tabela E.1: Resultados da flotação, amostra A, rejeito da flotação.

Ensaio	Reagentes	F. G. (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa Reconciliado (g)	Teor Reconciliado (%)
1	Oléo de pinho	60/100	Alimentação	443,57	0,150	430,90	0,125
			1º Concentrado	23,46	0,471	27,49	0,568
			2º Concentrado	59,37	0,230	69,33	0,289
			Rejeito	353,21	0,021	334,08	0,054
			Soma das massas (conc. + rej.)	436,04		430,90	
			Desvio (%)	1,70		0,00	
2	Oléo de pinho Silicato de sódio	60/100	Alimentação	444,76	0,160	440,3	0,131
			1º Concentrado	10,45	4,172	10,81	4,293
			2º Concentrado	30,24	0,180	30,79	0,181
			Rejeito	387,04	0,013	398,71	0,014
			Soma das massas (conc. + rej.)	427,73		440,31	
			Desvio (%)	3,83		0,00	
3	Glicerol Silicato de sódio	60/100	Alimentação	391,35	0,160	378,24	0,390
			1º Concentrado	53,47	0,071	51,60	0,079
			2º Concentrado	40,78	0,181	49,28	0,023
			Rejeito	283,3	0,020	277,36	0,084
			Soma das massas (conc. + rej.)	377,55		378,24	
			Desvio (%)	3,53		0,00	
4	Oléo de pinho Silicato de sódio Querosene	60/100	Alimentação	442,06	0,160	433,91	0,112
			1º Concentrado	20,11	1,840	21,31	1,917
			2º Concentrado	30,48	0,151	31,49	0,151
			Rejeito	361,63	0,008	381,11	0,008
			Soma das massas (conc. + rej.)	412,22		433,91	
			Desvio (%)	6,75		0,00	
5	Oléo de pinho	100/200	Alimentação	440,85	0,230	437,18	0,230
			1º Concentrado	145,71	0,571	149,31	0,570
			2º Concentrado	43,45	0,240	44,34	0,240
			Rejeito	239,2	0,020	243,52	0,020
			Soma das massas (conc. + rej.)	428,36		437,17	
			Desvio (%)	2,83		0,00	
6	Oléo de pinho Silicato de sódio	100/200	Alimentação	444,38	0,230	441,4	0,197
			1º Concentrado	65,26	1,110	68,28	1,140
			2º Concentrado	20,48	0,181	20,64	0,180
			Rejeito	346,46	0,015	352,48	0,015
			Soma das massas (conc. + rej.)	432,20		441,40	
			Desvio (%)	2,74		0,00	
7	Oléo de pinho Glicerol Silicato de sódio	100/200	Alimentação	448,8	0,170	439,65	0,143
			1º Concentrado	63,37	0,760	69,27	0,781
			2º Concentrado	27,68	0,190	28,57	0,191
			Rejeito	323,91	0,010	341,81	0,010
			Soma das massas (conc. + rej.)	414,96		439,65	
			Desvio (%)	7,54		0,00	

Tabela E.2: Resultados da flotação com óleo de pinho e silicato de sódio, amostra A.

Ensaio	FG (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa Reconciliada (g)	Teor Reconciliado (%)
8	35/48	Alimentação	317,97	0,46	315,22	0,48
		1º Concentrado	1,95	30,17	1,94	30,02
		Rejeito	303,05	0,35	313,27	0,30
		Soma das massas (conc. + rej.)	305,00		315,21	
		Desvio (%)	4,08		0,00	
9	48/60	Alimentação	320,09	0,72	318,90	0,80
		1º Concentrado	10,94	21,65	10,68	21,04
		2º Concentrado	2,50	2,83	2,50	2,83
		Rejeito	300,27	0,08	305,72	0,08
		Soma das massas (conc. + rej.)	313,71		318,90	
Desvio (%)	1,99		0,00			
10	60/100	Alimentação	362,56	0,96	360,18	1,00
		1º Concentrado	13,90	24,36	13,87	24,14
		2º Concentrado	8,59	1,62	8,62	1,62
		Rejeito	329,38	0,03	337,69	0,03
		Soma das massas (conc. + rej.)	351,87		360,18	
Desvio (%)	2,95		0,00			
11	100/200	Alimentação	346,03	1,46	344,33	1,30
		1º Concentrado	19,97	19,54	20,51	19,97
		2º Concentrado	20,07	1,44	20,22	1,44
		Rejeito	299,50	0,03	303,60	0,03
		Soma das massas (conc. + rej.)	339,54		344,33	
Desvio (%)	1,88		0,00			
12	150/200	Alimentação	415,62	1,82	413,98	1,65
		1º Concentrado	62,30	10,03	64,22	10,22
		2º Concentrado	35,58	0,63	35,84	0,63
		Rejeito	311,00	0,02	313,92	0,02
		Soma das massas (conc. + rej.)	408,88		413,98	
Desvio (%)	1,62		0,00			

Tabela E.3: Resultados da flotação com silicato de sódio, óleo de pinho e querosene, amostra A.

Ensaio	F.G. (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa Reconciliado (g)	Teor Reconciliado (%)
17	48/60	Alimentação	320,00	0,52	318,41	0,62
		1º Concentrado	2,64	58,15	2,53	55,74
		Rejeito	308,11	0,32	315,88	0,17
		Soma das massas (conc. + rej.)	310,75		318,41	
		Desvio (%)	2,89		0,00	
18	100/150	Alimentação	289,54	0,70	288,96	0,86
		1º Concentrado	5,59	46,06	5,23	42,97
		2º Concentrado	1,20	8,28	1,20	8,26
		Rejeito	277,63	0,05	282,54	0,05
		Soma das massas (conc. + rej.)	284,42		288,97	
		Desvio (%)	1,77		0,00	
19	100/150	Alimentação	323,61	1,36	321,82	1,61
		1º Concentrado	16,18	26,07	15,65	24,95
		2º Concentrado	11,07	2,44	11,11	2,43
		Rejeito	287,64	0,44	295,06	0,34
		Soma das massas (conc. + rej.)	314,89		321,82	
		Desvio (%)	2,69		0,00	
20	100/150	Alimentação	412,17	1,82	408,24	1,97
		1º Concentrado	39,18	15,90	39,48	15,62
		2º Concentrado	19,09	16,62	10,11	16,54
		Rejeito	346,52	0,06	358,66	0,06
		Soma das massas (conc. + rej.)	404,79		408,25	
		Desvio (%)	1,79		0,00	

Tabela E.4: Resultados da flotação da molibdenita com silicato de sódio e MIBIC, amostra A.

Ensaio	F.G. (#)		Massa (g)	Teor (%)	Massa Reconciliado (g)	Teor Reconciliado (%)
24	48/60	Alimentação	289,81	0,72	288,83	0,80
		1º Concentrado	3,56	48,31	3,49	47,28
		Rejeito	280,77	0,27	285,34	0,23
		Soma das massas (conc. + rej.)	284,33		288,83	
		Desvio (%)	1,89		0,00	
25	60/100	Alimentação	361,15	0,99	360,27	1,20
		1º Concentrado	8,36	50,65	7,88	47,59
		Rejeito	346,13	0,20	352,38	0,17
		Soma das massas (conc. + rej.)	354,49		360,26	
		Desvio (%)	1,84		0,00	
26	100/150	Alimentação	321,00	1,36	318,44	1,37
		1º Concentrado	33,29	11,61	33,96	11,60
		2º Concentrado	15,11	1,43	15,25	1,43
		Rejeito	262,37	0,07	269,23	0,07
		Soma das massas (conc. + rej.)	310,77		318,44	
		Desvio (%)	3,19		0,00	

Tabela E.7: Flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de NaCl.

Ensaio	Reagentes	Concentração (mg/L)		Massa (g)	Teor (%)	Massa Reconciliado (g)	Teor Reconciliado (%)
10	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	100 200 100	Alimentação	399,11	0,35	399,11	0,354
			1º Concentrado	11,83	11,1	11,83	11,052
			2º Concentrado	14,31	0,48	14,31	0,48
			Rejeito	372,97	0,01	372,97	0,01
			Soma das massas (conc. + rej.)	399,11		399,11	
			Desvio (%)	0,00		0,00	
11	Cloreto de Sódio Óleo de Pinho	200 100	Alimentação	399,48	0,34	399,48	0,344
			1º Concentrado	13,85	9,04	13,85	9,037
			2º Concentrado	17,54	0,48	17,54	0,48
			Rejeito	368,1	0,01	368,1	0,01
			Soma das massas (conc. + rej.)	399,49		399,49	
			Desvio (%)	0,00		0,00	
12	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 100 100	Alimentação	398,54	0,37	398,54	0,368
			1º Concentrado	17,39	7,56	17,39	7,555
			2º Concentrado	5,36	1,47	5,36	1,469
			Rejeito	375,79	0,02	375,79	0,02
			Soma das massas (conc. + rej.)	398,54		398,54	
			Desvio (%)	0,00		0,00	
13	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 200 100	Alimentação	401,74	0,57	401,74	0,57
			1º Concentrado	13,34	15,3	13,34	15,324
			2º Concentrado	10,05	1,73	10,05	1,729
			Rejeito	378,34	0,02	378,34	0,019
			Soma das massas (conc. + rej.)	401,73		401,73	
			Desvio (%)	0,00		0,00	
14	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 300 100	Alimentação	399,49	0,41	399,49	0,407
			1º Concentrado	5,13	27,4	5,13	27,447
			2º Concentrado	12,7	1,15	12,7	1,152
			Rejeito	381,66	0,02	381,66	0,019
			Soma das massas (conc. + rej.)	399,49		399,49	
			Desvio (%)	0,00		0,00	
15	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	200 400 100	Alimentação	400,52	0,3	400,52	0,303
			1º Concentrado	20,09	5,5	20,09	5,502
			2º Concentrado	5,75	0,56	5,75	0,56
			Rejeito	374,67	0,02	374,67	0,02
			Soma das massas (conc. + rej.)	400,51		400,51	
			Desvio (%)	0,00		0,00	
16	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	400 200 100	Alimentação	400,66	0,45	397,2	0,328
			1º Concentrado	14,45	6,71	15,09	6,967
			2º Concentrado	17,71	0,76	17,93	0,764
			Rejeito	355,54	0,03	364,18	0,032
			Soma das massas (conc. + rej.)	387,70		397,20	
			Desvio (%)	3,23		0,00	
17	Cloreto de Sódio Silicato de Sódio Óleo de Pinho	500 200 100	Alimentação	398,83	0,35	398,1	0,371
			1º Concentrado	14,93	9,28	14,74	9,142
			2º Concentrado	11,88	0,78	11,89	0,779
			Rejeito	368,14	0,01	371,47	0,01
			Soma das massas (conc. + rej.)	394,95		398,10	
			Desvio (%)	0,97		0,00	
18	Querosene Óleo de Pinho	100 100	Alimentação	399,45	0,33	398,85	0,333
			1º Concentrado	30,18	3,91	30,21	3,902
			2º Concentrado	17,45	0,46	17,48	0,46
			Rejeito	349,22	0,02	351,17	0,02
			Soma das massas (conc. + rej.)	396,85		398,86	
			Desvio (%)	0,65		0,00	
19	Cloreto de Sódio Querosene Óleo de Pinho	200 100 100	Alimentação	399,91	0,45	399,25	0,443
			1º Concentrado	36,31	4,09	36,55	4,103
			2º Concentrado	15,4	0,84	15,43	0,84
			Rejeito	345,46	0,04	347,27	0,04
			Soma das massas (conc. + rej.)	397,17		399,25	
			Desvio (%)	0,69		0,00	

Tabela E.8: Flotação da molibdenita, amostra B, com o uso de NaCl: efeito do tamanho.

Ensaio	F.G. (#)	Tempo de Coleta (min)		Massa (g)	Teor (%)	Massa Reconciliada (g)	Teor Reconciliado (%)
20	60/100	30	Alimentação	399,9	0,191	400,27	0,244
			1º Concentrado	5,16	18,77	4,730	17,201
			2º Concentrado	4,84	2,690	4,790	2,657
			Rejeito	386,86	0,010	390,75	0,009
			Soma das massas (conc. + rej.)	396,86		400,27	
			Desvio (%)	0,76		0,00	
21	60/100	60	Alimentação	398,67	0,190	398,75	0,229
			1º Concentrado	9,85	9,690	9,27	9,104
			2º Concentrado	2,52	1,251	2,52	1,247
			Rejeito	383,77	0,010	386,96	0,010
			Soma das massas (conc. + rej.)	396,14		398,75	
			Desvio (%)	0,63		0,00	
22	100/150	30	Alimentação	399,6	0,370	398,88	0,398
			1º Concentrado	10,051	14,470	9,88	14,201
			2º Concentrado	3,03	1,222	3,030	1,219
			Rejeito	382,25	0,040	385,97	0,039
			Soma das massas (conc. + rej.)	395,33		398,88	
			Desvio (%)	1,07		0,00	
23	100/150	60	Alimentação	399,16	0,331	399,49	0,407
			1º Concentrado	5,49	29,410	5,13	27,447
			2º Concentrado	12,76	1,160	12,7	1,152
			Rejeito	378,9	0,021	381,66	0,019
			Soma das massas (conc. + rej.)	397,15		399,49	
			Desvio (%)	0,50		0,00	
24	150/200	30	Alimentação	399,16	0,330	399,01	0,571
			1º Concentrado	5,49	29,410	19,42	10,293
			2º Concentrado	12,76	1,160	13,98	1,489
			Rejeito	378,9	0,02	365,61	0,0201
			Soma das massas (conc. + rej.)	397,15		399,01	
			Desvio (%)	0,50		0,00	
25	150/200	60	Alimentação	399,36	0,560	398,05	0,593
			1º Concentrado	19,48	10,341	21,87	9,819
			2º Concentrado	13,97	1,490	22,06	0,639
			Rejeito	364,17	0,02	354,12	0,0201
			Soma das massas (conc. + rej.)	397,62		398,05	
			Desvio (%)	0,44		0,00	

Anexo F

Produção Científica

Ao longo do período de confecção deste trabalho, foram produzidos os seguintes artigos:

- Revista Tecnológica
 - SANTANA, L. Z.; DE ANDRADE LIMA, L. R. P. Concentração de Molibdenita por flotação: Avaliação de Patentes. Cadernos de Prospecção, v. 7, p. 221–226, 2014. Salvador - BA.

 - Congressos
 - SANTANA, L. Z.; DE ANDRADE LIMA, L. R. P. Flotação da molibdenita disseminada de carnaíba (Bahia): Efeito da granulometria. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Anais... p.171–178, 2013. Goiânia - GO.
 - SANTANA, L. Z.; DE ANDRADE LIMA, L. R. P. Produção de sulfeto de molibdênio de alta pureza. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais... p.1–8, 2014. Florianópolis - SC.
-

Anexo G

Sumário da geologia da Serra de Carnaíba, Bahia (MOREIRA e SILVA, 2006).

As evidências da ocorrência de esmeralda em Jacobina teve início no final do ano de 1963. Essas ocorrências aconteceram por consequência das atividades agrícola que existia naquela região (SANTANA et al., 1995). Elas se distribuem-se em duas áreas distintas: garimpo de Carnaíba, município de Pindobaçu, localizada na parte média da região serrana, onde a esmeralda encontra-se associada à molibdenita e a do garimpo de Socotó, município de Campo Formoso localizado ao norte, ambas as áreas encontra-se ao lado oeste da serra.

Mascarenhas e Silva (1994) relatam sobre a evolução das concepções do grupo Jacobina e seu embasamento e define como Greenstone Belt do Novo Mundo, além dessa sequencia as mais importantes nesta região são granito intrusivo de Campo Formoso e Carnaíba como mostra a Figura G1 e também Grupo Jacobina e o seu embasamento.

O processo de formação da jazida de esmeralda, em Carnaíba, pode ser atribuído às etapas de pegmatito e pneumatolítica, em geofases correspondente a algum intervalo de temperatura entre 600°C e 800°C (GRIFFON et al., 1967). Os elementos químicos Mo, S e W provavelmente não tenha origem do resíduo pegmatito, mas de uma ação pneumatolítica de ocorrência simultânea ou posterior á ação pegmatítica, esta ação pode ser confirmada pela presença de scheelita, constata no garimpo de Bode (MOREIRA e SILVA, 2006).

A Companhia Brasileira de Produção Mineral (CBPM) em 2000 iniciou o Pro-

jeto para avaliação das mineralizações de esmeralda em Carnaíba. As atividades constataram de pesquisa e exploração com sondagem rotativa e levantamentos aero geofísicos em duas etapas distintas, no ano de 2000 (primeira etapa) e a no ano de 2005 (segunda etapa). Em 2000 foi feito 10 furos que totalizaram 2.824 metros de perfuração, em Carnaíba de cima.

Na etapa de 2005 foi realizada uma programação complementar das sondagens com 9 furos em Carnaíba de Cima e mais 4 furos na faixa Braúlia-Maroto, os 13 furos totalizaram 3.484 metros de perfuração. As zonas de enriquecimento da esmeralda em Carnaíba de cima encontram-se na faixa de serpentinitos, com cerca de 180 metros de espessura aparente, balizada por dois pacotes de quartzito da Formação Rio de Ouro. O serpentinito é injetado por inúmeros pegmatitos de espessura de 2 metros. Os pegmatitos apresentam-se ora concordante (foliação de rochas encaixantes) e ora discordantes que ocupam (fraturas oblíquas ou transversais a foliação).

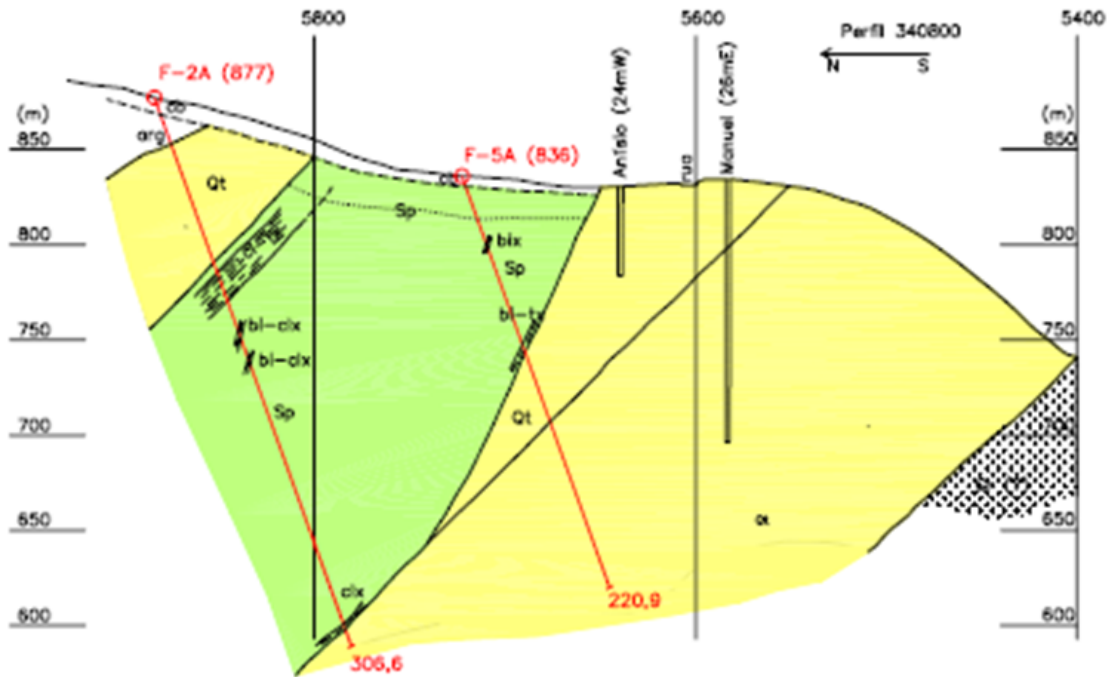
As condições favoráveis á ocorrência de esmeralda e berílio verde, em Carnaíba de Cima foi detectado a partir dos 23 furos de sondagem como mostra a figura G2 a localização dos furos de sondagens. Estes perfis mostram que os filões ou veios de flogopita, biotitaxisto, cloriataxistoe biotita-talcoxisto, potencialmente portadores de esmeralda, situam-se dentro de um pacote de rochas serpentiniticas, alojadas entre dois quartzitos, situados na capa e lapa da rocha ultramáfica, como exemplo, podem serem vistos nos perfis G3 e G4.

Os 23 furos de sondagem executados atravessaram os veios da camada superior e os veios das camadas inferiores das rochas ultramáfica, além desses veios outros veios intermediários. Os veios mineralizados em Carnaíba são garimpados ate a profundidade de 250 metros (MOREIRA e SILVA, 2006).

No trecho Braúlia e Marota-Arozal forma pouco explorada, sendo realizados 4 furos. Neste trecho mostram que todos os furos foram detectados intercalações de gnaiss e vários níveis delgados de biotitaxisto. Novas pesquisas com intervalos menores de furos podem definir a geometria dos veios mineralizados deste trecho.

A região da Serra de Carnaíba necessita de investimento, pesquisas geológicas, desenvolvimento de melhores técnicas de extração, segurança e melhor recuperação dos veios da gema e subproduto com destaque para molibdenita para viabilizar as

Figura G.3: Furos (2A e 5A), adaptado de (MOREIRA e SILVA, 2006).



LEGENDA








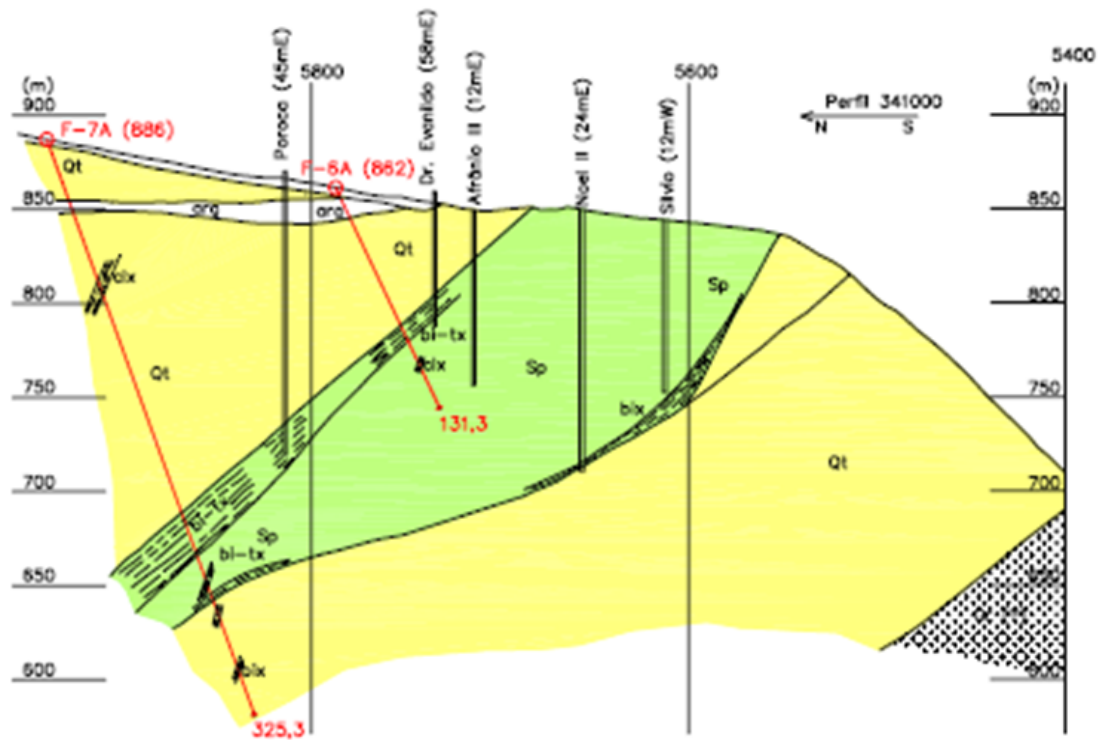







- | | | |
|---|------------|--|
|  | Qt | QUARTZITOS (QUARTZITOS VERDES OU BRANCOS) |
|  | Sp | SERPENTINITOS |
|  | bl-clx | BIOTITA, CLORITA E/OU TALCOXISTOS (VEIOS DE ESMERALDA) |
|  | Gr | GRANITO |
|  | arg/cb | ARGILA OU COBERTURA SUPERFICIAL |
|  | F-2A (877) | FURO 2A (COLAR = 877m) |
|  | | SERVIÇO DE GARIMPO |

Figura G.4: Furos (7A e 6A), adaptado de (MOREIRA e SILVA, 2006).



LEGENDA

- | | | |
|---|------------|--|
|  | Qt | QUARTZITOS (QUARTZITOS VERDES OU BRANCOS) |
|  | Sp | SERPENTINITOS |
|  | bi-tx | BIOTITA, CLORITA E/OU TALCOXISTOS (VEIOS DE ESMERALDA) |
|  | | GRANITO |
|  | org | ARGILA OU COBERTURA SUPERFICIAL |
|  | F-7A (886) | - FURO 7A (COLAR = 886m) |
|  | | SERVIÇO DE GARIMPO |