



CARACTERIZAÇÃO DE REJEITO PROVENIENTE DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DO MINÉRIO WILLEMÍTICO

Vinhal, J.T.¹, Húngaro, R.C.², Espinosa, D.C.R.³, Tenório, J.A.S.⁴

¹ Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química, Laboratório de reciclagem, tratamento de resíduo e extração (LAREX). e-mail: jonathanvinhal@usp.br

² Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química, Laboratório de reciclagem, tratamento de resíduo e extração (LAREX). e-mail: rhungarocosta@usp.br

³ Universidade de São Paulo (USP), professora associada do Departamento de Engenharia Química, Laboratório de reciclagem, tratamento de resíduo e extração (LAREX). e-mail: espinosa@usp.br

⁴ Universidade de São Paulo (USP), professor titular do Departamento de Engenharia Química, Laboratório de reciclagem, tratamento de resíduo e extração (LAREX). e-mail: jtenorio@usp.br

RESUMO

Devido à crescente demanda nacional pelo metal zinco as mineradoras têm expandido a produção e conseqüentemente aumentado o volume de rejeito depositados em barragens controladas. A fim de reduzir esse volume, o seguinte trabalho propõe caracterizar o material com intuito de investigar as possíveis aplicações e seu retorno para o ciclo econômico. Para a caracterização do material utilizou-se análise de FRX, MEV-EDS e DRX. A FRX mostrou que os principais constituintes da amostra são Ca 18,5%, Mg 13,2% e Fe 6,9%. Pelo MEV-EDS pôde-se notar a possível presença de partículas com fases distintas de minérios relacionados aos principais constituintes. O DRX evidenciou as fases dolomita 90,4% hematita 6,5% e quartzo 3,1%. Com os resultados pontuais de MEV-EDS foi possível notar que as partículas possuem elementos que compõe fases sugeridas pelo DRX. Essas partículas estão desaglomeradas, o que possibilita no futuro através da separação magnética concentrar os minerais hematita e dolomita. As frações da separação magnética podem ter como destino a indústria siderúrgica com o propósito de recuperar o ferro presente na hematita, e a indústria de fertilizante, a fim de aproveitar a fração concentrada de dolomita como fonte de matéria-prima.

PALAVRAS-CHAVE: Caracterização de rejeito, Mineração de zinco, Dolomita, Hematita.

ABSTRACT

Due to the growing national demand for zinc metal, the mining industry has expanded production and consequently increased the tailings volume deposited in controlled ponds. In order to reduce this volume, this study proposes to characterize the material to investigate the possible applications and their return to the economic cycle. To characterize the material was used XRF, SEM-EDS, and XRD. The FRX showed the main constituents Ca 18.5%, Mg 13.2%, and Fe 6.9%. From the MEV-EDS was observed the possibility of different phases particles related to the main tailing constituents. The DRX showed the phases dolomite 90.4%, hematite 6.5%, and quartz 3.1%. From the point results of SEM-EDS it was possible to notice that the particles have elements that compose phases suggested by the XRD. These particles are deagglomerated, which makes it possible in the future through magnetic separation to concentrate the hematite and dolomite ores. Fractions of magnetic separation may be sent to the steel industry in order to recover iron on hematite and to fertilizer industry in order to use the concentrated fraction of dolomite as raw material source.

KEYWORDS: Tailing characterization, Zinc mining, Dolomite, Hematite.

1. INTRODUÇÃO

O zinco possui inúmeras aplicações em diferentes setores, o que ocasiona a otimização de alguns processos e movimentação da economia de diversos países. O zinco é utilizado na produção de tintas brancas e amarelas quando combinado com outros metais. Ele pode ainda ser encontrado em produtos que utilizamos no nosso dia-a-dia como: shampoos, sabonetes, vitaminas, cereais, desodorantes, cremes para assaduras e produtos para tratamento contra acne. Esse metal está presente tanto em protetores solares responsáveis por bloquear raios prejudiciais à saúde, como na galvanização de ferro e aço para protegê-los contra a corrosão e ferrugem (LEW, 2008).

Historicamente a demanda do zinco no Brasil apresentou-se em ascensão o que em determinado momento superou a taxa de crescimento da economia nacional. Sendo assim, tem-se importado concentrado de zinco para a produção primária do metal e utilizado rotas de reciclagem de sucatas a fim de suprir essa demanda. As expansões da metalurgia do zinco no país visam particularmente atender as necessidades do consumo nacional. (SANTOS, 2009)

Em 2018 a estimativa para produção mundial do zinco foi de 13 milhões de toneladas, tendo um aumento quando comparada com a estimativa em 2017 de 12,5 milhões de toneladas. É possível visualizar ainda um déficit no mercado global de zinco quando o consumo estimado apresenta valor igual a 13,74 milhões de toneladas (THOMAS, 2019).

Estudos mostram que as jazidas de zinco com elevados teores apresentam por volta de 10% de ferro e entre 40% e 50% de zinco. Os principais minerais encontrados no Brasil e seus respectivos teores de zinco são willemita (Zn_2SiO_4) 58,5%, blenda ou esfalerita ($ZnFeS$) 67% e calamina ($2ZnO.SiO_2.H_2O$) 54% (SANTOS, 2009).

As mineradoras Zn/Pb com suas operações produzem rejeitos de minério com alto nível de acidez além de conter elevados teores de metais tóxicos como Pb, Zn, e Cd. Permanentemente esses rejeitos são dispostos em barragens de rejeitos. A mina Lechang Pb/Zn na China, localizada na região norte de Guangdong com suas operações produzem cerca de 30000 toneladas de rejeito anualmente com uma área de 60000m², o qual é armazenado em barragem (YE, 2002).

Segundo a Agência Nacional de Mineração – ANM (2019) no Brasil as barragens de rejeito proveniente do beneficiamento do minério de zinco estão localizadas no estado de MG. Duas dessas grandes barragens possuem capacidades de 11,2 milhões de m³ e 1,8 milhões de m³, necessárias devido ao volume de produção de rejeito. Elas apresentam baixo risco e alto dano potencial associado.

Este estudo tem como intuito caracterizar o rejeito proveniente do processo de flotação do minério willemítico de uma empresa Brasileira mineradora de zinco; e investigar os resultados a fim de propor possíveis rotas e aplicações para esse material.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O material caracterizado nesse estudo é um rejeito proveniente da flotação do minério willemítico de uma mineradora Brasileira. Esse material foi previamente secado e quarteadado a fim de homogeneizar a amostra e obter uma maior representação nas análises de fluorescência de raios-X, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química do rejeito foi determinada pela técnica de análise de fluorescência de raios-X, utilizando o equipamento da marca PANalytical, modelo Epsilon 3-XL no módulo de análise Omnic. Previamente foi realizado a perda ao fogo da amostra a 1000°C.

2.2 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia dispersiva de energia (MEV –EDS)

Para a microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o aparelho Phenom modelo ProX para a geração de imagens ampliadas, e o aparelho EDS acoplado para identificar e quantificar as partículas.

2.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Utilizou-se difração de raios-X para analisar a composição mineralógica da amostra. A varredura da amostra foi feita com o difratômetro de raios-X da marca Rigaku modelo MiniFlex 300, com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), configurado de 3 a 100° com passo de 0,02° a velocidade de 4°/min no modo step. O método utilizado para a quantificação química dos cristais presentes na amostra foi o de Rietveld.

O preparo da amostra para essa etapa exigiu que a granulometria do material fosse reduzida para facilitar sua compactação na lâmina (holder), atendendo assim as especificações do equipamento. Dessa forma, realizou-se a cominuição da amostra com o auxílio de almofariz de ágata, indicado para esse tipo de procedimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

Os resultados para as amostras sólidas e secas do rejeito estudado encontram-se na Tabela 1, onde é possível observar que o Ca, Fe e Mg são os principais elementos que compõe esse material. Foi identificado também a presença de Zn, o que era esperado por se tratar de um rejeito do processo de flotação da willemita, e ainda a presença de Pb com teor de 0,2%, baixo quando comparado aos principais elementos. Alguns estudos mostram o Pb associado ao minério willemítico, como Mondillo (2018), que apresenta a análise química por espectroscopia dispersiva do comprimento de onda (WDS) da willemita, minério proveniente do depósito de Kabwe, localizado na região central de Zambia, com teor de Pb abaixo de 2%.

Tabela 1. Composição elementar do rejeito

Concentração %	Al	Si	Ca	Cd	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn	Perda ao fogo
	0,5	1,5	18,5	0,05	6,9	13,2	0,08	0,2	1,9	38%

3.2 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia dispersiva de energia (MEV –EDS)

A Figura 1 apresenta a imagem do MEV e EDS para uma microrregião. Na imagem de elétrons retroespalhados é notável partículas com granulometria variada e diferença no brilho.

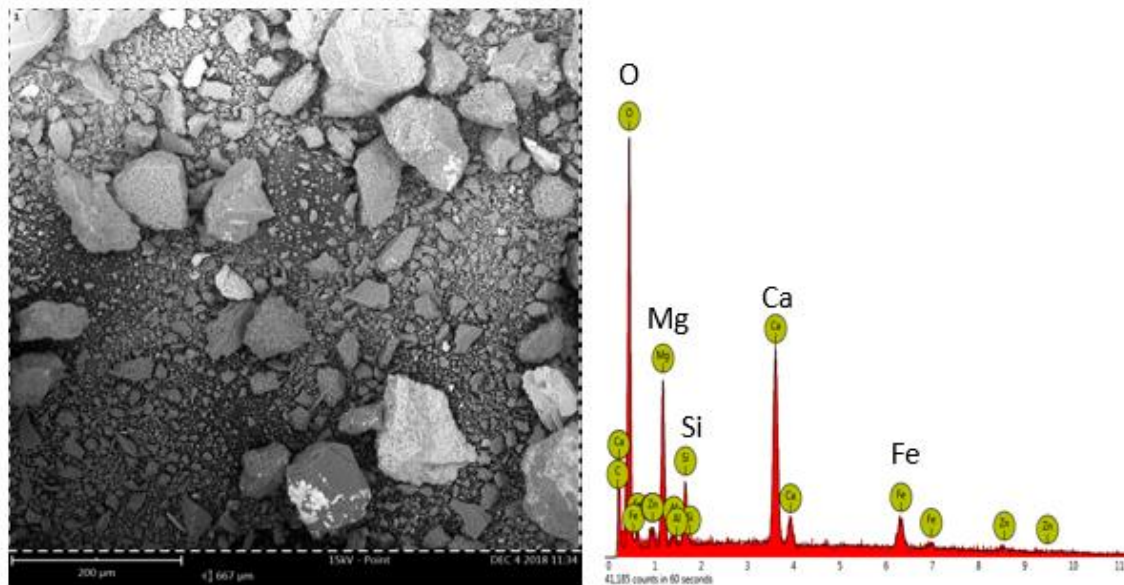


Figura 1. Imagem de elétrons retroespalhados da amostragem de rejeito e EDS de microrregião.

Na Tabela 2 abaixo encontra-se a composição química e os teores dos elementos na microrregião. Comparando esses resultados com o FRX apresentado anteriormente percebe-se que os elementos com maiores concentrações continuam sendo Ca, Mg e Fe. Os teores de Ca e Mg apresentam variação quando comparado, contudo, para o Fe esse teor permanece praticamente inalterado, mesmo o EDS sendo uma técnica de análise semiquantitativo.

Tabela 2. Composição da amostra obtida por EDS, microrregião.

Concentração	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Zn
%	14,4	49,9	1,3	8,6	0,6	2,4	13	7	2,71

A Figura 2 apresenta o espectro do ponto 1 fornecido pelo EDS em uma partícula com granulometria próxima a 150 μ m. Os elementos Fe e O se destacam por possuírem maiores teores, Tabela 3, o que evidencia a possível presença de óxidos de ferro como hematita, goethita e/ou magnetita.

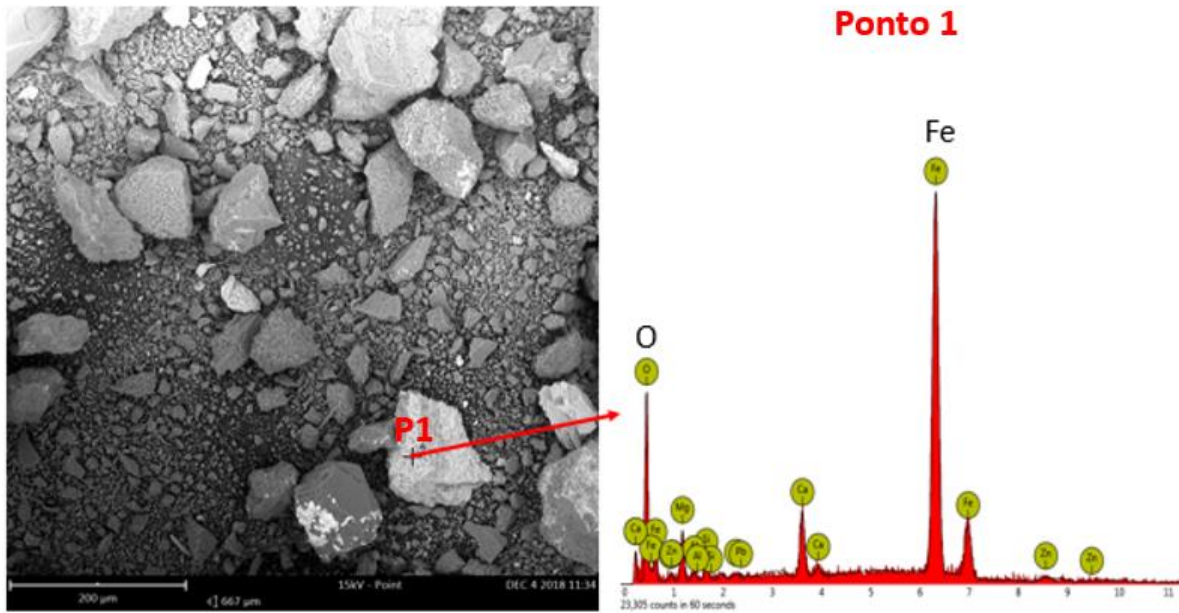


Figura 2. Imagem de elétrons retroespalhados e EDS do ponto 1.

Tabela 3. Composição da amostra obtida por EDS, partícula de hematita.

Concentração	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Zn	Pb
%	11,14	0,8	3,5	0,6	0,8	3,7	75,9	2,2	1,4

Observa-se na Figura 3 o EDS do ponto 2 em uma partícula com granulometria próximo a 90µm.

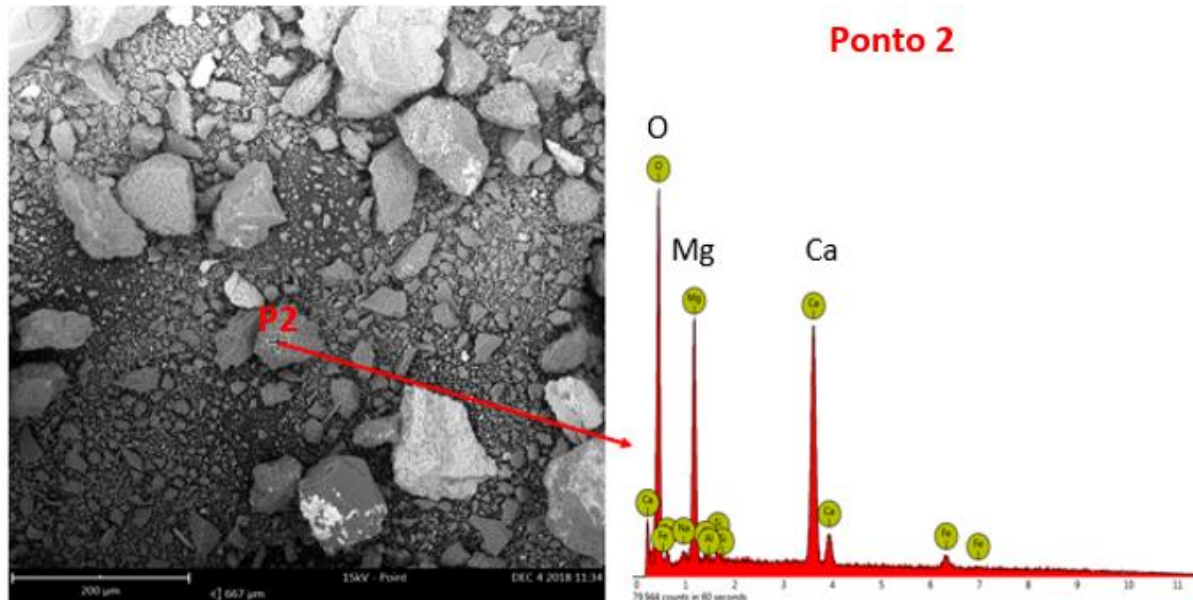


Figura 3. Imagem de elétrons retroespalhados e EDS do ponto 2.

A tabela 4 mostra que os elementos em maiores concentrações são O, Mg e Ca, apontando uma possível presença de óxido de cálcio e óxido de magnésio. Apesar do ponto 2

não apresentar C, no EDS da microrregião o teor de C é 14,4% o que possibilita ainda a presença de carbonatos de cálcio e carbonato de magnésio.

Tabela 4. Composição da amostra obtida por EDS, partícula de dolomita.

Concentração	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
%	57,8	1	15,5	0,6	0,9	20,7	3,6

A Figura 4 mostra o espectro de EDS do ponto 3 em uma partícula com granulometria próxima a 110µm. Dentre os elementos apresentados pelo EDS tem-se o Si e O com maiores concentrações, Tabela 5, o que possibilita a existência de silicatos no material em estudo.

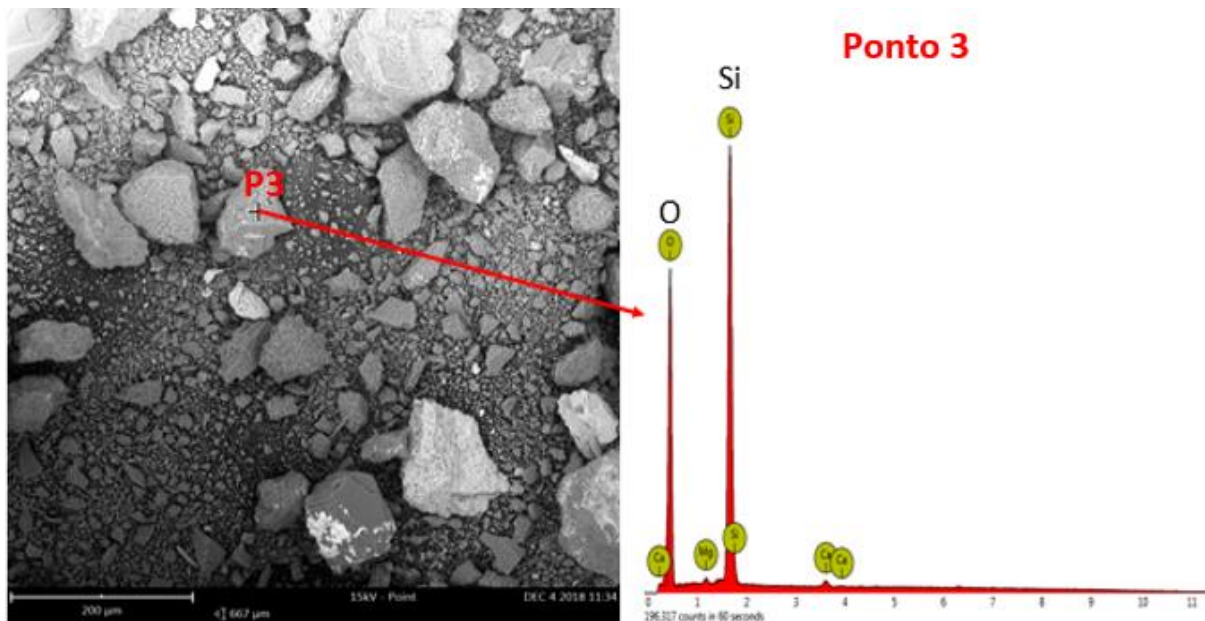


Figura 4. Imagem de elétrons retroespalhados e EDS do ponto 3.

Tabela 5. Composição da amostra obtida por EDS, partícula de sílica.

Concentração	O	Mg	Si	Ca
%	63,7	0,6	34,6	1

3.3 Difractometria de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X, Figura 5, apresentou picos característicos que possibilitaram verificar a presença de hematita [Fe₂O₃]. Foi identificado ainda a presença do carbonato de cálcio e magnésio, mineral conhecido como dolomita [CaMg(CO₃)₂,] e a fase quartzo [SiO₂]. O estudo de Choulet Et al (2016), através do DRX mostra que o mineral willemita encontra-se associado a dolomita e sílica em rochas no depósito de Bou Arhous, localizado em High Atlas, Marrocos. Já, segundo Monteiro (2006), em seu estudo, além da dolomita e sílica, é encontrado também a hematita associado a willemita. Portanto, tendo em vista que o material se trata de um rejeito de flotação do minério willemítico, é possível inferir que a ganga desse minério é composta por dolomita, sílica e hematita, que representa o material em estudo.

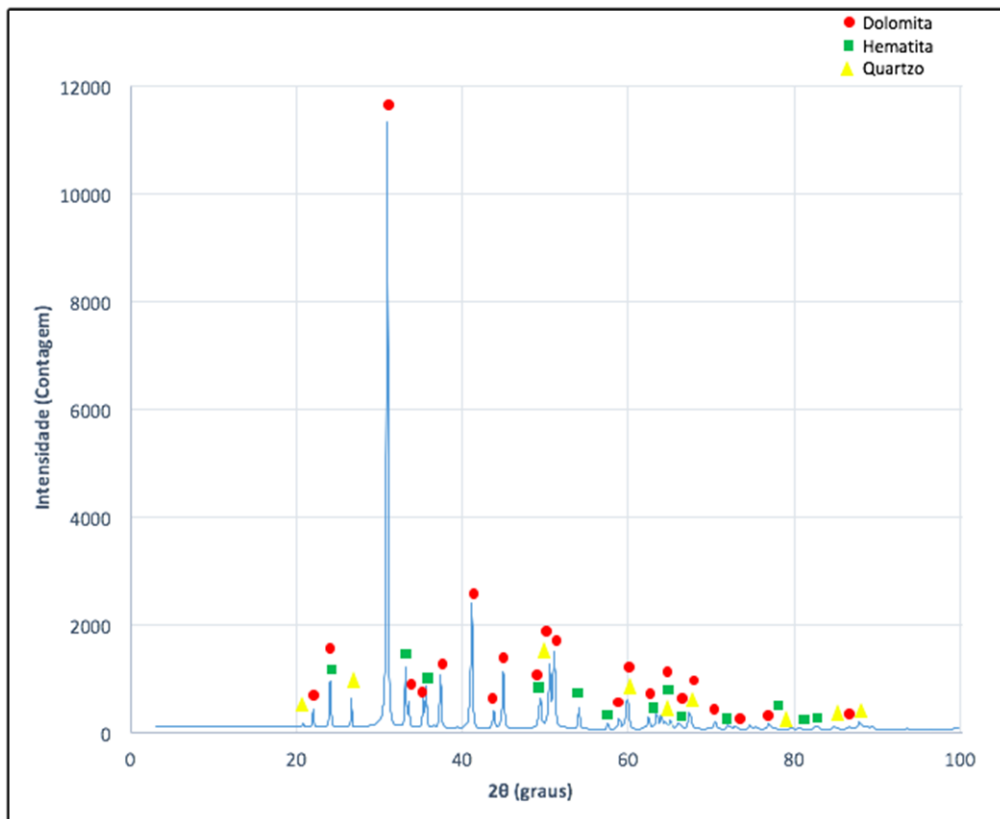


Figura 5. Difratograma de raios-X da amostragem de rejeito.

Pela difratometria de raios-X é possível visualizar ainda que a dolomita é parte predominante na composição da amostra, conforme Tabela 6. Na análise DRX não foi identificadas fases mineralógicas relacionadas ao zinco, visto que a técnica apresenta limitação para fases inferiores a 5%.

Tabela 6. Composição mineralógica da amostra

Mineral	Teor
Dolomita	90,4%
Hematita	6,5%
Quartzo	3,1%

Com os resultados de EDS e difratometria de raios-X identificou-se que as partículas do rejeito possuem fases distintas e não associadas, o que permite uma separação física do material. Sendo assim, esse trabalho propõe como próximos passos a separação magnética do material com o intuito de concentrar a hematita e dolomita. Separando esses dois minerais é possível conduzir a fração concentrada de hematita para indústria siderúrgica e utilizar a fração concentrada de dolomita como matéria-prima para produção de fertilizantes.

4. CONCLUSÕES

O rejeito de flotação da willemita é composto pelos minerais dolomita, hematita e quartzo. A maior parte do rejeito é o mineral dolomita. Os resultados de MEV-EDS e DRX mostram partículas com diferentes granulometrias e bem separadas em fases, possibilitando a separação e concentração da fase hematita e dolomita. Esse material que antes era depositado em barragens que exigem um monitoramento periódico, com elevados custos, agora poderá retornar ao ciclo econômico sendo reprocessado.

A indústria siderúrgica pode adquirir a fração do material rica em hematita aplicando-a em seus processos. Já o concentrado de dolomita pode ser destinado a indústria de fertilizantes como fonte de matéria-prima.

6. REFERÊNCIAS

ANM – Agência Nacional de Mineração, Classificação das barragens de mineração brasileiras - Data base Fev/2019. Disponível em: < <http://www.anm.gov.br>>.

Choulet, F., Barbanson, L., Buatier, M., Richard, J., Vennemann, T., Ennaciri, A., Zouhair, M., n.d. Characterization and origin of low-T willemitite (Zn_2SiO_4) mineralization: the case of the Bou Arhous deposit (High Atlas, Morocco). *Mineralium deposita* 2016; Besançon, France. doi: <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0675-7>

Lew, K. Understanding the elements of the Periodic Table – Zinc. 1 a. ed. The Rosen Publisher Group, New York, 2008.

Mondillo, N., Herrington, R., Boyce, A.J., Wilkinson, C., Santoro, L., Rumsey, M., 2017. Critical elements in non-sulfide Zn deposits: a reanalysis of the Kabwe Zn-Pb ores (central Zambia). *Mineralogical Magazine* 2018; vol. 8, p.89–114. doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.038>

Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C., de Oliveira, T.F., 2006. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits. *Science Direct* 2005; Minas Gerais, Brazil. vol. 28, p. 201-304. doi:<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.03.005>

Santos, J. F. dos MME – Ministério de Minas e Energia, Mineral. Perfil do Minério de Zinco, 2010. Disponível em:<<http://www.mme.gov.br>>.

Thomas, C. L. USGS – Science for a changing world, Mineral Commodity Summaries – ZINC, 2019 Disponível em:<www.usgs.gov>.

Ye, Z.H., Shu, W.S., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y., Wong, M.H. Evaluation of major constraints to revegetation of lead/zinc.2002. v.47, p.1103–1111.