

Identificando o potencial de pré-concentração para um minério de zinco silicatado utilizando fotoluminescência

Identifying pre-concentration potential for a silicate zinc ore by photoluminescence

Neto, D. J.¹

Mano, E. S.¹

Bergerman, M. G.¹

Chaves, A. P.¹

¹Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo, Avenida Professor Mello Moraes, 2373, São Paulo – SP, Brasil.
dimasjneto@usp.br



RESUMO

Alguns minerais que apresentam substituições na estrutura cristalina por íons ativadores, como ETR $2+/3+$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} e Cu^{2+} , exibem sinal luminescente quando excitados por radiação ultravioleta. Quando os elétrons destes íons são excitados para um nível de energia mais alto e então relaxam e retornam ao estado fundamental, uma energia é liberada como luz visível (luminescência). A willemite exibe uma forte luminescência verde sob a exposição ao UV de comprimento de onda curto (254 nm), quando o Zn é substituído por Mn^{2+} em coordenações tetraédricas. Por outro lado, calcita e dolomita, principais minerais de ganga que acompanham a willemite, exibem luminescência rosa, vermelha ou azul, dependendo do ativador presente e do comprimento de onda UV incidente. O objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de remoção de ganga grosseira em produto de britagem, para um minério de zinco, que exibe resposta luminescente ao UV. Para isso, determinou-se o grau de liberação da ganga em relação à willemite através da distinção pelo UV aliada a técnicas de análise de imagens com o Image J. Obteve-se um valor da ordem de 86 %, o que indica a existência de ganga livre no produto da britagem, passível de ser removida por algum método de concentração.

Palavras Chave: luminescência, análise de imagens, UV, zinco.

ABSTRACT

Some minerals that present substitutions in the crystalline structure by metallic ions activators such as REE $2+/3+$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} e Cu^{2+} exhibit luminescence signal under ultraviolet radiation (UV). When the electron of these elements is excited by UV source for a higher energy level and then return to ground state, an energy is released as visible light, producing the luminescence. Willemite exhibits a very strong green luminescence at UV short waves (254 nm), when Mn^{2+} is in tetrahedral substitution to Zn^{2+} . On the other hand, calcite and dolomite, principal gangue, exhibits pink, red or blue luminescence depending on the activator and the incident wavelength. The aim of this research was to verify the possibility of barren waste rejection in crusher products from a zinc silicate ore that

exhibit green luminescence under UV. The liberation of the gangue was obtained from image analysis performed after exposure to UV radiation to distinguish willemite from calcite and dolomite gangue using the software Image J. A value of nearly 86 % was obtained, which indicates free gangue in the crush product that can be removed by some concentration method.

Keywords: luminescence, image analysis, UV radiation, zinc.

INTRODUÇÃO

Alguns minerais, quando excitados com determinados tipos de energia, exibem como resposta a luminescência, ou seja, emissão de luz na região visível do espectro eletromagnético [1,2].

O mecanismo gerador de luz envolve a interação da energia incidente com os elétrons da estrutura cristalina fazendo-os saltar para níveis energéticos superiores. Além da excitação do elétron, há ainda outros processos de transferência de energia que podem ocorrer durante o relaxamento ao estado fundamental, que são vibrações de rede e/ou emissão de luz, e são essenciais para a compreensão do fenômeno de luminescência [4,5].

A luminescência também está intimamente relacionada a defeitos na estrutura cristalina, que introduzem níveis discretos de energia dentro do intervalo entre as bandas de valência e de condução. Os defeitos podem ser vacâncias, buracos de elétrons, defeitos de elétrons em ligações quebradas e/ou íons ativadores traços, como $\text{ETR}^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} e Cu^{2+} , que entram na estrutura do mineral [3,5].

Após a absorção de energia o elétron passa do nível energético mais baixo (estado fundamental) para níveis energéticos mais altos. Com o relaxamento, o elétron retorna a sua posição original emitindo fótons de luz visível (luminescência). Entretanto, este processo é mais complexo, pois existem etapas intermediárias entre a absorção e a emissão de luz [3,4,5].

O comprimento de onda da emissão de luminescência para cada elemento ativador varia de mineral para mineral e é específico para a estrutura do cristal hospedeiro.

A willemita que não contém impurezas mostra fraca luminescência. Entretanto, quando ativada com íons Mn^{2+} mostra uma luminescência

verde característica após a excitação por radiação UV de comprimento de onda curto (~254 nm). O Mn^{2+} tem probabilidade pequena de absorção de luz, entretanto nos silicatos, como no caso da willemita, o grupo silicato absorve o UV e transfere a energia para o manganês. Assim, a estrutura dos silicatos funciona como um sensibilizador [4,6].

Sabe-se que o tipo de átomo que cerca o Mn^{2+} e a sua posição na estrutura do mineral hospedeiro determinam em grande parte a cor da emissão. A emissão verde característica da willemita é, portanto, devida a substituição do Zn^{2+} em posições tetraédricas pelo Mn^{2+} [4,6].

As diferentes cores luminescentes dos minerais podem ser usadas para reconhecimento rápido e identificação de certas fases minerais e, também, podem fornecer noções de distribuição de um mineral em uma rocha. Além disso, aquisições de imagens com contraste de cores luminescentes entre as fases podem ser usadas para quantificar a presença de certos minerais por meio de ferramentas de análise de imagem [1,4].

O objetivo deste trabalho foi verificar o potencial de remoção de ganga grosseira em produto de britagem (pré-concentração), para um minério silicatado de zinco que exhibe resposta luminescente ao UV. Para isso, determinou-se o grau de liberação da ganga em relação a willemita (luminescência verde) por meio de tratamento de imagens utilizando o software Image J.

METODOLOGIA

Uma amostra de minério de zinco silicatado foi coletada no circuito de britagem de um empreendimento mineiro brasileiro e já apresentava granulometria passante em 1/2 polegada. A amostra foi homogeneizada em pilha alongada, da qual se retirou aproximadamente 1 kg de material para análise granulométrica nas malhas 6,35; 4,75; 1,18 e 0,85 mm. O restante da pilha foi peneirado em 1,18 mm para remoção da fração fina que representou o *by pass* de uma operação típica de pré-concentração. A partir do material retido (fração -12,7 +1,18 mm) preparou-se uma alíquota para análise mineralógica por meio de difração de raios X, retirou-se aproximadamente 1 kg que foi preparado para medidas de densidade real por picnometria e, também, separou-se outra alíquota de 1 kg para ensaio de afunda/flutua em líquido denso.

Seções polidas foram confeccionadas com as massas retidas da

análise granulométrica. As frações -12,7 +6,35 mm, -6,35 +4,75 mm e -4,75 +1,18 mm foram embutidas em resina epóxi, posteriormente polidas e levadas à excitação por luz UV de comprimento de onda curto (254 nm) para a aquisição de imagens de luminescência com contraste de cor entre as fases minerais. O registro fotográfico foi realizado por meio de uma câmera digital provida com sensor CCD. As fontes de luz UV utilizadas foram lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão, providas com filtros de vidros especiais [7].

As imagens obtidas foram tratadas no Image J (software de domínio público desenvolvido no National Institutes of Health, EUA) [8]. O objetivo do tratamento de imagens envolveu segmentar a área de cada partícula individual, em seguida, segmentar a área de fluorescência verde (willemita), de cada partícula, e, por fim, determinar as proporções de área verde e de área de ganga, que não apresentou resposta verde, para cada partícula. A rotina utilizada no software foi calibração da escala, ajuste de brilho e contraste, separação das partículas que estavam unidas, seleção das regiões de interesse (threshold color), e binarização (make binary).

De posse das proporções de área de willemita e de área de ganga das partículas, procedeu-se a análise modal e o cálculo da liberação da ganga em relação a willemita para as frações consideradas. A liberação foi determinada pelo método de Gaudin [9].

Um ensaio de afunda/flutua em líquidos densos foi adicionalmente realizado a fim de validar os resultados obtidos de liberação através do tratamento das imagens. Foram adotadas quatro densidades de corte diferentes, conforme expresso na Tabela 1. Estas densidades foram escolhidas baseando-se no peso específico dos principais minerais presentes nas amostras, willemita ($\rho = 3,9 \sim 4,2 \text{ g/cm}^3$), dolomita ($\rho = 2,85 \text{ g/cm}^3$) e hematita ($\rho = 4,9 \sim 5,3 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 1. Densidades de corte e respectivos líquidos densos utilizados.

Densidade (g/cm ³)	Líquido denso
2,75	Bromofórmio (CHBr ₃) diluído com álcool
2,85	Bromofórmio levemente diluído com álcool
2,95	Tetrabromoetano puro (CHBr ₂ CHBr ₂)
3,05	Di-iodeto de metileno (CH ₂ I ₂) diluído com acetona

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra inicial está apresentada na Tabela 2 e mostra que 25 % da amostra é passante em 1,18 mm, ou seja, um quarto do material não alimentaria uma possível etapa de pré-concentração e constitui o *by pass* da operação. Em se tratando de pré-concentração por métodos densitários, a prática é remover a fração abaixo de 1 ou 2 mm, pois esta fração altera a reologia e a densidade do meio de separação.

Tabela 2. Distribuição granulométrica da amostra inicial.

Faixa (mm)	Massa Retida		Acumulado	
	(g)	(%)	Retido (%)	Passante (%)
-12,7 +6,35	301,5	29,6	29,6	70,4
-6,35 +4,75	124,5	12,2	41,9	58,1
-4,75 +1,18	333,6	32,8	74,7	25,3
-1,18 +0,85	52,4	5,2	79,8	20,2
-0,85	204,9	20,2	100,0	0,0
Total	1016,9	100,0	-	-

Densidade real e mineralogia

A densidade real do material na faixa -12,7 +1,18 mm foi determinada em triplicata por picnometria [10]. A média foi de 3,11 g/cm³, com desvio padrão de 0,09.

A mineralogia da faixa -12,7 +1,18 mm foi determinada por difração de raios X, tendo fornecido o difratograma mostrado na Figura 1. Observa-se que a mineralogia da amostra é essencialmente composta por willemita (mineral de interesse), dolomita, quartzo, hematita e alguma clorita.

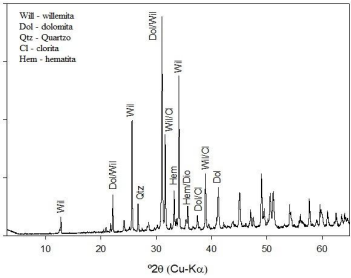


Figura 1. Difratograma do minério de zinco para a faixa -12,7 +1,18 mm.

Tratamento de imagens e liberação da ganga

Determinou-se a liberação da ganga em relação à willemita por análise modal, após o processamento das imagens e quantificação das proporções de área de willemita e de área de ganga das partículas.

A Figura 2 (a) mostra a imagem resposta ao UV obtida para a fração -12,7 +6,35 mm, antes de ser processada no Image J.

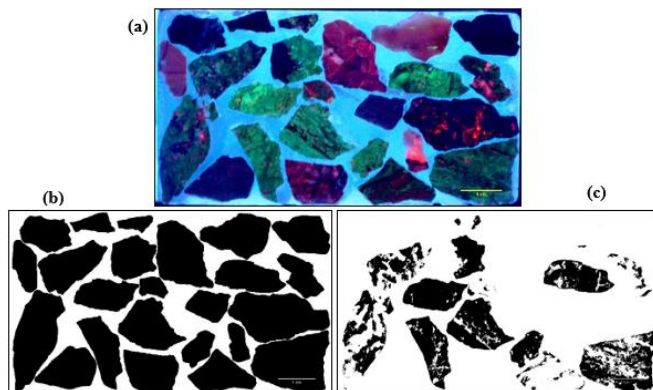


Figura 2. Resposta à excitação por UV de 250 nm em um minério willemítico em (a). Imagem binarizada das partículas individuais em (b) e imagem binarizada para as regiões de willemita (áreas de resposta verde).

Observa-se regiões de luminescência verde, característica da willemita, além, de regiões com luminescência avermelhada atribuída à dolomita e áreas que não exibem nenhuma resposta ao UV. A Figura 2 (b) e (c) mostram as imagens obtidas após o processamento. Em (b) tem-se a individualização dos grãos que permitiu quantificar a área total de cada partícula e em (c), apenas as regiões de luminescência verde foram individualizadas possibilitando a quantificação da área verde (willemita).

Para o cálculo de liberação da ganga, um número razoável de partículas foi contabilizado para as três frações granulométricas analisadas. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 3. Analisando-se as frações individualmente, nota-se que o maior grau de liberação da ganga em relação à willemita foi alcançado na faixa mais fina (-4,75 +1,18 mm). O grau de liberação total foi extremamente alto, quase 86 %, o que indica a existência de ganga livre no produto da

britagem, que pode ser removida por algum método de concentração que consiga tratar partículas na faixa -12,7 +1,18 mm sem grandes perdas de zinco. Desta forma, impede-se que material subeconômico siga no processo, melhorando a eficiência econômica e a produção do concentrador.

Tabela 3. Grau de liberação da ganga e teor de Zn estimado pela análise de imagem.

Faixa (mm)	Retido (%)	N° de partículas analisadas	Will (%)*	Zn (%) **	Grau de Liberação (%)	
					Ganga/will	Will/ganga
-12,7 +6,35	29,6	24	38,01	22,31	58,82	0,0
-6,35 +4,75	12,2	71	22,72	13,33	61,41	0,0
-4,75 +1,18	32,8	632	16,99	9,97	89,15	18,21
Total				15,42	85,73	14,74

*Proporção em peso obtida a partir da análise modal, considerando densidade da willemita como 4,05 g/cm³ e densidade total em cada fração como a densidade real encontrada.

**Teor de Zn = produto entre coluna Will (%) e o zinco contido neste mineral (58,68%).

Ensaio de Afunda/flutua

O ensaio de afunda/flutua foi realizado para confirmar o potencial de pré-concentração encontrado com o tratamento de imagens luminescentes. Os produtos gerados foram pesados e analisados quanto aos teores de zinco e dos principais deletérios. O balanço metalúrgico pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado metalúrgico do ensaio de afunda/flutua.

Fração (mm)	Produto	Massa		Teores				Distribuição (%)			
		(g)	(%)	Zn (%)	Fe (%)	CaO (%)	MgO (%)	Zn	Fe	CaO	MgO
-12,7 +1,18	d > 3,05	585,2	54,9	27,0	20,3	5,99	4,41	94,5	85,27	22,0	21,9
	2,95 < d < 3,05	54,9	5,15	4,54	4,39	23,4	17,4	1,49	1,73	8,07	8,12
	2,85 < d < 2,95	279,0	26,2	2,25	1,46	26,9	20,2	3,75	2,92	47,1	47,9
	2,75 < d < 2,85	140,2	13,1	0,32	9,91	25,5	18,2	0,27	9,97	22,5	21,7
	d < 2,75	6,64	0,62	0,21	2,07	8,03	5,85	0,01	0,10	0,34	0,33
	Total	1.066,0	100	15,7	13,07	14,9	11,1	100	100	100	100

Em termos de menores perdas de zinco para rejeito (flutuado) aliada ao maior descarte de massa, a densidade de corte de 2,95 foi a que proporcionou o melhor desempenho, com um descarte de quase 40 % da massa contendo apenas 1,58 % de teor de zinco. Isto resultou em um pré-concentrado (afundado) com recuperações de 96 % de

zinco e apenas 30 % de carbonatos, considerando o acumulado de flutuados e afundados.

O ensaio de afunda/flutua mostrou que é tecnicamente possível realizar a remoção de uma parcela considerável de material como ganga (40%) sem grandes perdas de zinco, o que corrobora para os resultados de liberação da ganga encontrados.

O teor de zinco estimado pela análise de imagem (15,42 % vide Tabela 3), aproximou do valor calculado no afunda/flutua (15,69%). Isso comprova que a resposta verde realmente se deve a willemita e mostra a veracidade da luminescência como uma técnica que pode ser implementada como sensores para fornecer informações em tempo real sobre o valor do minério de zinco.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que o grau de liberação da ganga em relação a willemita foi da ordem 86% e que existe ganga liberada no produto de britagem passível de ser eliminada antes do concentrador convencional.

O ensaio de afunda/flutua demonstrou que o minério de zinco pode ser pré-concentrado com um descarte prévio de aproximadamente 40% de massa como ganga sem perdas expressivas de Zn.

A luminescência excitada por radiação ultravioleta mostrou-se uma técnica eficiente e barata, além de não destrutiva, em que o contraste de cor entre as fases minerais permite distingui-las de maneira quantitativa, por meio de ferramentas de processamento de imagens como o Image J.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Nexa Resources pela doação das amostras, realização das análises químicas e concessão da bolsa de estudos em parceria com o CNPq (Projeto Inova Talentos), para o primeiro autor. Aos laboratórios LTM e LCT da EPUSP pela infraestrutura e apoio. Agradecemos também ao CNPq (Edital 449932/2014/1 e bolsa produtividade CT2016 – 308767/2016-0). Por fim, agradecemos ao Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP pelo suporte financeiro para participação dos autores no evento.

REFERÊNCIAS

1. J. Götze. “Application of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in geosciences”. *Microscopy and Microanalysis*. 18, 1270-1284. 2012.
2. C. Klein, B. Dutrow. “Manual de ciência dos minerais”. Bookman. 23ª Edição. 2012.
3. L. Nasdala, J. Götze, J. M. Hanchar, M. Gaft, M. R. Krbetschek. “Luminescence techniques in earth sciences”. *EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 6, Chapter 2, 43-91. 2004.
4. J. Rakovan, G. Waychunas. “Luminescence in minerals”. *The Mineralogical Record*. 27, 7-19. 1996.
5. J. Götze. “Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials”. *Anal Bioanal Chem*. 374, 703–708. 2002.
6. R. J. R. S. B. Bhalla, W. White. “Intrinsic cathodoluminescence emission from willemite single crystals”. *Journal of Luminescence*. 4, 194-200. 1971.
7. R. Fosbury. “Fluorescence spectroscopy of minerals: 1 - Using a spectrometer”. *The Fluorescent Mineral Society*. 5 – 17. 2013.
Image J, Image processing and analysis in java. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>. Acessado em 10/01/2018.
8. R. Neumann, C. L. Schneider, A. A. Neto. “Parte II: Caracterização Tecnológica de Minérios”. In: *Tratamento de Minérios*. CETEM/MCT. 5ª Edição. 2010.
8. J. A. Sampaio, F. A. N. G. Silva. “. Determinação das densidades de sólidos e de polpa”. In: *Tratamento de minérios: práticas laboratoriais*. CETEM/MCT. 1ª Edição. 2007.