



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM



FLOTAÇÃO DA SMITHSONITA E DA DOLOMITA UTILIZANDO AMINA: ESTUDOS FUNDAMENTAIS

Autora: **TAMÍRIS FONSECA DE SOUZA**

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. ROSA MALENA FERNANDES LIMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de concentração:

Tratamento de Minérios

Ouro Preto

Janeiro de 2018

S729f

Souza, Tamiris Fonseca de.

Flotação da smithsonita e da dolomita utilizando amina [manuscrito]: estudos fundamentais / Tamiris Fonseca de Souza. - 2018.

107f.: il.: color; graf.; tabs.

Orientador: Profa. Dra. Rosa Malena Fernandes Lima.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral.

Área de Concentração: Engenharia Mineral.

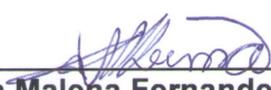
1. Flotação. 2. Smithsonita. 3. Dolomita. I. Lima, Rosa Malena Fernandes. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 622.765

**“FLOTAÇÃO DA SMITHSONITA E DA DOLOMITA UTILIZANDO AMINA:
ESTUDOS FUNDAMENTAIS”**

AUTOR: TAMÍRIS FONSECA DE SOUZA

Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 26 de janeiro de 2018, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:



Prof^a. Dr^a. Rosa Malena Fernandes de Lima (Orientadora) – UFOP



Prof^a. Dr^a. Otávia Martins Silva Rodrigues (Membro) – UFOP



Dr. Adelson Dias de Souza (Membro) – Nexa Resources

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que ao longo desse percurso contribuíram para a elaboração desta dissertação, em especial:

A Deus por luzir meus caminhos e me fortalecer nos momentos mais difíceis.

À professora Rosa Malena Fernandes Lima, que sempre orientou com competência, paciência e dedicação, e pelo exemplo de profissional a ser seguido.

Ao Luiz Sacramento, pela colaboração, disponibilidade nos ensaios efetuados, e principalmente pela amizade sincera, generosa e engrandecedora.

Aos membros das bancas de defesa, professora Otávia Martins Silva Rodrigues e Dr. Adelson Dias de Souza, pela disponibilidade, zelo e contribuições enriquecedoras.

À professora Érica Linhares Reis, que além de contribuir na banca de qualificação disponibilizou o Laboratório de Materiais Cerâmicos para a preparação das amostras minerais.

À Nexa Resources – Unidade Vazante, na pessoa dos Engenheiros Pablo dos Santos Pina e Marina de Menezes Lopes, pela concessão das amostras, realização das análises químicas e fornecimento de informações para a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do PPGEM por compartilharem conhecimento, gargalhadas e lágrimas, especialmente aos amigos Tiany, Geriane e Kennedy que fizeram com que essa jornada fosse mais leve, feliz e produtiva.

Ao técnico dos Laboratório de Difração de Raios X e Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termogravimétrica do DEMIN/UFOP, Flávio Luiz Martins, que realizou prontamente as análises.

Aos demais professores, funcionários e colegas do PPGEM, pela convivência e apoio.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus queridos pais, Helena e Jayr, que sempre me apoiaram e abriram mão dos seus ideais para a que eu pudesse alcançar os meus. À Veri, por entender a minha ausência e me fazer rir nos momentos mais difíceis.

Ao Leandro, meu grande companheiro e amigo, que me impulsionou, colaborou e acompanhou essa jornada.

Às Famílias Fonseca e Souza e aos amigos pelo carinho, orações e torcida.

RESUMO

Flotação catiônica minérios de zinco oxidados, usualmente é efetuada com sulfetização prévia dos minerais de zinco. Na literatura existem diversos estudos de flotação catiônica seletiva entre a smithsonita (ZnCO_3) associada a calcita (CaCO_3). No entanto, existem poucos estudos efetuados com a dolomita, que é o principal mineral de ganga carbonatada do depósito de Ambrósia Norte, localizado em Minas Gerais, Brasil. Neste trabalho foram efetuados estudos fundamentais, através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado e medidas de potencial zeta, da smithsonita e da dolomita, usando o coletor eterdiamina, visando à obtenção de condições de separação seletiva entre os dois minerais. Utilizou-se o silicato de sódio como depressor, o sulfeto de sódio (Na_2S) como agente sulfetizante e os cloretos de magnésio, cálcio e zinco como fonte dos cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} e Zn^{2+} . Verificou-se que as condições ótimas de flotação foi alcançada em pH 11 (flotabilidade da smithsonita = 80,05% e flotabilidade da dolomita = 57,39%). O Na_2S possibilitou aumento acentuado na recuperação da smithsonita, que atingiu 97,36% de flotabilidade para a concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ M de Na_2S , o que implica em menor consumo de amina. O silicato de sódio funcionou como depressor da dolomita, a 6,0 mg/L a flotabilidade desse mineral foi igual a 46,47%. No caso da smithsonita, o silicato de sódio favoreceu a flotabilidade, que foi de 92,39% para a concentração de depressor igual a 9,0 mg/L. Os ensaios na presença dos cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} afetaram a flotabilidade da smithsonita apenas para as concentrações de $5,0 \times 10^{-6}$ M de MgCl_2 e $1,0 \times 10^{-5}$ M de CaCl_2 , que apresentaram flotabilidades iguais a 78,91% e 67,70%, respectivamente. Os cátions Zn^{2+} ativaram a dolomita, que atingiu flotabilidade de 87,33% para a concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ M de ZnCl_2 . De modo geral, verificou-se aumento dos valores de potencial zeta dos minerais após o condicionamento dos mesmos com os cátions em relação aos valores na ausência dos sais.

Palavras chaves: smithsonita, dolomita, microflotação, eterdiamina, silicato de sódio, sulfeto de sódio, cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} e Zn^{2+} .

ABSTRACT

Cationic flotation of oxidized zinc ores is usually carried out with prior sulphidization of the zinc minerals. In the literature there are several studies of selective cationic flotation between smithsonite (ZnCO_3) associated with calcite (CaCO_3). However, there are few studies about dolomite, which is the main carbonated gangue ore at Ambrósia Norte deposit, in Brazil. In this work, fundamental studies (microflotation and zeta potential) of smithsonite and dolomite were conducted using a cationic collector to obtain selective separation conditions between the two minerals. Sodium silicate as depressant, sodium sulfide (Na_2S) as sulphising agent and magnesium, calcium and zinc chlorides as the source of the Mg^{2+} , Ca^{2+} and Zn^{2+} cations were used. It was verified that the optimum flotation condition was reached at pH 11 (smithsonite floatability = 80.05% and dolomite floatability = 57.39%). Na_2S has allowed a significant increase in the recovery of smithsonite, which reached 97.36% of floatability for the 5.0×10^{-3} M Na_2S concentration, which implies a lower amine consumption. Sodium silicate functioned as depressant of dolomite, at 6.0 mg/L the floatability of this mineral was equal to 46.47%. In the case of smithsonite, sodium silicate favored floatability, which was 92.39% for the concentration of depressant equal to 9.0 mg/L. The tests in the presence of Mg^{2+} and Ca^{2+} cations affected the smithsonite floatability only for the concentrations of 5.0×10^{-6} M MgCl_2 and 1.0×10^{-5} M CaCl_2 , which presented floatabilities of 78.91% and 67.70% , respectively. The Zn^{2+} cations activated the dolomite, which achieved floatability of 87.33% for the 1.0×10^{-5} M concentration of ZnCl_2 . In general, there was an increase in the zeta potential values of the minerals after conditioning them with the cations in relation to the values in the absence of the salts.

Keywords: smithsonite, dolomite, microflotation, etheriodine, sodium silicate, sodium sulphide, Mg^{2+} , Ca^{2+} and Zn^{2+} cations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização de Paracatu e Vazante (Adaptado de CIDADES HISTÓRICAS, 2016; PREFEITURA MUNICIPAL DE VAZANTE, 2016)	18
Figura 2: Imagem produzida pelo MEV da amostra de smithsonita apresentando os pontos assinalados sobre as dez partículas analisadas (ARAÚJO, 2016)	22
Figura 3: Diagrama de especiação da smithsonita (SHI et al., 2013)	23
Figura 4: Potencial zeta da smithsonita em função do pH (Adaptado de ARAÚJO, 2016)	24
Figura 5: Imagem produzida pelo MEV da amostra de dolomita apresentando os pontos assinalados sobre as dez partículas analisadas (ARAÚJO, 2016)	25
Figura 6: Diagrama de distribuição de espécies em função do pH para a dolomita em sistema aberto (GENCE; OZBAY, 2006)	27
Figura 7: Potencial Zeta da dolomita em função do pH (Adaptado de CHEN; TAO, 2004)	27
Figura 8: Diagrama de espécies da dodecilamina na concentração total de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ (WANG, 2014) ..	28
Figura 9: Diagrama de distribuição das espécies do ácido sulfídrico em função do pH (HOSSEINI; FORSSBERG, 2006)	30
Figura 10: Diagrama de especiação do silicato de sódio (SJOEBERG; OHMAN, 1985 <i>apud</i> RAO; FORSSBERG, 2007)	31
Figura 11: Flotação da smithsonita para diferentes concentrações de dodecilamina e sulfeto de sódio em pH 11,5, e na ausência de sulfeto de sódio em pH 9,5 (HOSSEINI, 2008)	32
Figura 12: Potencial zeta da smithsonita pura, da smithsonita com sulfeto de zinco na concentração de $2,6 \times 10^{-6} \text{M}$ e do sulfeto de zinco (ZnS) (HOSSEINI, 2008)	33
Figura 13: Potencial zeta da smithsonita em função do pH e na presença de Na_2S ($2,6 \times 10^{-2} \text{M}$) e dodecilamina em diversas concentrações (HOSSEINI, 2008)	34
Figura 14: Modelo de adsorção da dodecilamina sobre a superfície da smithsonita tratada com sulfeto de sódio (HOSSEINI, 2008)	34
Figura 15: Complexação das aminas (EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014)	35
Figura 16: Efeito da temperatura na recuperação de smithsonita (Adaptado de KEQING <i>et. al.</i> , 2005)	35
Figura 17: Recuperação da flotação de zinco utilizando Armac C, Na_2S em pH 11 (EJTEMAEI; IRANNAJAD; GHARABAGHI, 2011)	36
Figura 18: Recuperação dos minerais smithsonita e dolomita condicionados com 5-propilsalicilaldoxima para diferentes valores de pH (KIERSZNICKI; MAJEWSKI; MZYK, 1981) ..	37
Figura 19: Flotação da smithsonita e calcita utilizando Armac C (400 g/t), utilizando os depressores hexametáfosfato (HS) de sódio, silicato de sódio e amido como depressores em diferentes concentrações, em pH 11 (IRANNAJAD; EJTEMAEI; GHARABAGHI, 2009)	37
Figura 20: Fluxograma de preparação da amostra de smithsonita e dos ensaios realizados	38

Figura 21: Frações não magnéticas e magnética do mineral smithsonita.....	39
Figura 22: Fluxograma de preparação da amostra de smithsonita e dos ensaios realizados	40
Figura 23: Amostra de dolomita doada pela Votorantim Metais	40
Figura 24: Montagem utilizada nos ensaios de microflotação	45
Figura 25: Difratoograma de raios X da amostra de smithsonita	56
Figura 26: Difratoograma de raios X da amostra de dolomita	57
Figura 27: Curvas de TGA e DTG da amostra de smithsonita.....	59
Figura 28: Curvas de TGA e DTG da amostra de dolomita	60
Figura 29: Curva de distribuição granulométrica da amostra de smithsonita usada nos ensaios de microflotação.....	61
Figura 30: Curva de distribuição granulométrica da amostra de dolomita usada nos ensaios de microflotação.....	62
Figura 31: Distribuição granulométrica da fração – 37 µm da amostra de smithsonita	63
Figura 32: Distribuição granulométrica da fração – 37 µm da amostra de dolomita	63
Figura 33: Flotabilidade da smithsonita com eterdiamina, na concentração 18,5 mg/L, em função do tempo de condicionamento em pH 11.....	64
Figura 34: Curvas de flotabilidade da smithsonita em função do pH e da concentração do coletor eterdiamina	64
Figura 35: Flotabilidade da dolomita em função do pH e da concentração do coletor eterdiamina.....	65
Figura 36: Diagrama de distribuição de espécies da hexadecidiamina em função do pH (Adaptado de ANANTHAPADMANABHAN; SOMASUNDARAN, 1988; SCOTT; SMITH, 1991).....	66
Figura 37: Flotabilidade da smithsonita condicionada com sulfeto de sódio ($1,0 \times 10^{-2}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em função do tempo de condicionamento do agente sulfetizante e em pH 11.....	67
Figura 38: Flotabilidade da smithsonita para diferentes concentrações de sulfeto de sódio e eterdiamina, em pH 11	67
Figura 39: Flotabilidade da dolomita condicionada com eterdiamina (18,5 mg/L) em função da concentração de sulfeto de sódio em pH 11	69
Figura 40: Flotabilidade da dolomita condicionada com silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L), em função do tempo de condicionamento do depressor e em pH 11	70
Figura 41: Curvas de flotabilidade da smithsonita e da dolomita em função da concentração de silicato de sódio para dosagem de 18,5 mg/L de eterdiamina em pH 11	70
Figura 42: Curvas de flotabilidade da smithsonita em função da concentração de silicato de sódio para dosagem de $5,0 \times 10^{-3}$ M de sulfeto de sódio e 18,5 mg/L de eterdiamina em pH 11	72
Figura 43: Curvas de flotabilidade dolomita em função da concentração de silicato de sódio para dosagem de $5,0 \times 10^{-3}$ M de sulfeto de sódio e 18,5 mg/L de eterdiamina em pH 11	72

Figura 44: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio ($1,0 \times 10^{-5}$ M) ou cloreto de cálcio ($1,0 \times 10^{-5}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em função do tempo de condicionamento dos sais e em pH 11	74
Figura 45: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco ($1,0 \times 10^{-5}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L), em função do tempo de condicionamento do sal e em pH 11	74
Figura 46: Valores de flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio e cloreto de cálcio em diferentes concentrações e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	75
Figura 47: Diagrama de distribuição de espécies do Mg^{2+} na concentração de 10^{-4} M, em função do pH (BUTLER, 1964 <i>apud</i> FUERSTENAU <i>et al.</i> , 1985)	76
Figura 48: Diagrama de distribuição de espécies do Ca^{2+} na concentração de 10^{-4} M, em função do pH (FUERSTENAU e PALMER, 1976).....	77
Figura 49: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	78
Figura 50: Diagrama de distribuição das espécies formadas na dissolução do $Zn(OH)_2$ (ppt), com a variação do pH do meio (LENZI <i>et al.</i> , 2011).....	79
Figura 51: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	80
Figura 52: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de cálcio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	80
Figura 53: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	81
Figura 54: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio em diferentes concentrações, sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	82
Figura 55: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de cálcio em diferentes concentrações, sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	82
Figura 56: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações, sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	83
Figura 57: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH	84
Figura 58: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de cálcio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	84
Figura 59: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações, silicato de sódio (6mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11	85

Figura 60: Potencial zeta da smithsonita em função do pH na presença do eletrólito indiferente ($1,0 \times 10^{-4}$ M) para diferentes tempos de equilíbrio	86
Figura 61: Potencial zeta da dolomita em função do pH na presença do eletrólito indiferente ($1,0 \times 10^{-4}$ M) para diferentes tempos de equilíbrio.....	87
Figura 62: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)	88
Figura 63: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)	88
Figura 64: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M), na presença ou na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)	89
Figura 65: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M), na presença ou na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)	90
Figura 66: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e silicato de sódio (6,0 mg/L), na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)	91
Figura 67: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($1,0 \times 10^{-4}$ M) e silicato de sódio (6,0 mg/L), na presença ou na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L).....	92
Figura 68: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M), $MgCl_2$ ($1,0 \times 10^{-6}$ M) ou $CaCl_2$ ($1,0 \times 10^{-6}$ M) , na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L). 92	
Figura 69: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e cloreto de zinco ($1,0 \times 10^{-6}$ M), na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L).....	93
Figura 70: Potencial zeta da smithsonita e da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) , silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) 94	
Figura 71: Potencial zeta da smithsonita e da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($6,0 \times 10^{-5}$ M) , cloreto de magnésio ou cloreto de cálcio ($1,0 \times 10^{-6}$ M), silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L).....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise química pontual média da smithsonita proveniente de Ambrósia Norte (ARAÚJO, 2016).....	22
Tabela 2: Equações de equilíbrio para a smithsonita em sistema fechado e respectivos dados termodinâmicos (SHI <i>et al.</i> , 2013)	23
Tabela 3: Composição química da dolomita proveniente de Ambrósia Norte (ARAÚJO, 2016).....	26
Tabela 4: Equações de equilíbrio para a smithsonita em sistema fechado e respectivos dados termodinâmicos (CHEN; TAO, 2004).....	26
Tabela 5: Composições químicas e propriedades físicas dos silicatos de sódio (ARANTES, 2012)....	30
Tabela 6: Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta	43
Tabela 7: Parâmetros e condições avaliados nos testes de microflotação	46
Tabela 8: Parâmetros e condições avaliados nos ensaios de determinação do potencial zeta.....	51
Tabela 9: Composição química da amostra de smithsonita	57
Tabela 10: Composição química da amostra de dolomita	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO	18
3. OBJETIVOS.....	20
3.1. Objetivo Geral	20
3.2. Objetivos Específicos	20
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
4.1. Flotação catiônica de minério zinco	21
4.2. Solubilidade e carga superficial de carbonatos presentes em minério de zinco de Ambrósia Norte	21
4.2.1. Smithsonita	21
4.2.2. Dolomita	25
4.3. Reagentes.....	28
4.3.1. Amina	28
4.3.2. Sulfeto de sódio	29
4.3.3. Silicato de sódio.....	30
4.4. Estudos publicados sobre a flotação catiônica de smithsonita e dolomita	32
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
5.1. Preparação das amostras	38
5.1.1. Amostra de smithsonita	38
5.1.2. Amostra de dolomita	40
5.2. Caracterização das amostras minerais	41
5.2.1. Caracterização mineralógica.....	41
5.2.2. Caracterização química.....	41
5.2.3. Determinação da massa específica	42
5.2.4. Análise termogravimétrica	42
5.2.5. Caracterização granulométrica	42
5.3. Preparação dos reagentes.....	43
5.3.1. Preparação de soluções de reagentes em concentração % p/v.....	43
5.3.2. Preparação das soluções de reagentes em concentrações molares.....	44
5.3.3. Preparação das soluções de HCl em concentração % v/v.....	44
5.4. Ensaio de microflotação em tubo de Hallimond modificado.....	45
5.4.1. Ensaio de microflotação com eterdiamina	46
5.4.2. Ensaio de microflotação com sulfeto de sódio ou silicato de sódio e eterdiamina	47

5.4.3.	Ensaio de microflotação com silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina	47
5.4.4.	Ensaio com os sais: cloreto de magnésio ($MgCl_2$) , cloreto de cálcio ($CaCl_2$), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e eterdiamina	48
5.4.5.	Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio e eterdiamina.....	48
5.4.6.	Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), sulfeto de sódio e eterdiamina	49
5.4.7.	Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina	49
5.5.	Determinação do potencial zeta.....	50
5.5.1.	Determinação do potencial zeta sem a adição de reagentes	51
5.5.2.	Determinação de potencial zeta dos minerais condicionados com cada reagente utilizado nos ensaios de microflotação	52
5.5.3.	Determinação do potencial zeta dos minerais condicionados com silicato de sódio, sulfeto de sódio ou sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$) seguido do condicionamento com eterdiamina 53	
5.4.4.	Determinação do potencial zeta dos minerais na presença de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina	54
5.4.5.	Determinação do potencial zeta dos minerais na presença dos sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$), silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina.....	54
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
6.1.	Caracterização das amostras minerais	56
6.1.1.	Caracterização mineralógica, química e física das amostras de smithsonita e dolomita.....	56
6.2.	Ensaio de microflotação.....	64
6.2.1.	Ensaio de microflotação com eterdiamina	64
6.2.2.	Ensaio de microflotação com sulfeto de sódio e eterdiamina	66
6.2.3.	Ensaio de microflotação com silicato de sódio e eterdiamina	69
6.2.4.	Ensaio de microflotação com silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina	71
6.2.5.	Ensaio com os sais cloreto de magnésio ($MgCl_2$) , cloreto de cálcio ($CaCl_2$), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e eterdiamina.....	73
6.2.6.	Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio e amina.....	79
6.2.7.	Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), sulfeto de sódio e amina	81
6.2.8.	Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina 84	
6.3.	Potencial zeta.....	86
6.3.1.	Potencial zeta da smithsonita e da dolomita sem a adição de reagentes.....	86
6.3.2.	Potencial zeta da smithsonita e dolomita condicionados com os reagentes eterdiamina, silicato de sódio, sulfeto de sódio, $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$	88
6.3.3.	Potencial zeta da smithsonita e dolomita com sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais cloreto de magnésio ($MgCl_2$) , cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) na presença ou na ausência de eterdiamina	89

6.3.4. Potencial zeta da smithsonita e dolomita na presença de cátions ($MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$), depressor, ativador, e coletor	94
7. CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
APÊNDICE A: Análises granulométricas das frações flotadas e afundadas das amostras de smithsonita e dolomita, provenientes dos ensaios de microflotação.....	104

1. INTRODUÇÃO

O zinco é um metal de transição de coloração branco azulada e de ocorrência comum. É o 24º elemento químico mais abundante da crosta terrestre e um dos principais metais não-ferrosos. Apresenta-se sob a forma de óxidos, carbonatos, sulfeto, silicatos e hidróxidos. Ocorre associado a sulfetos de chumbo, cobre, prata e outros metais. Pelo fato de combinar-se facilmente com outros metais é utilizado na fabricação de ligas. Entretanto, merece destaque o seu emprego no processo de galvanização, que representa cerca de 50% da sua utilização. (FEIJÓ; SOUZA; CIMINELLI, 2008; ABKHOSHK *et al.*, 2014; INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2016).

Os depósitos de zinco podem ser do tipo sulfetado ou não sulfetado, chamado também de oxidado. O principal mineral-minério sulfetado é a esfalerita (ZnS), conhecida também como blenda. Enquanto a hemimorfita ($Zn_4SiO_7(OH)_2(H_2O)$), a willemita (Zn_2SiO_4), a smithsonita ($ZnCO_3$), a zincita (ZnO), hidrozincita ($Zn(CO_3)_2(OH)_6$) e a franklinita ($(Zn,Mn,Fe)-(Fe,Mn)_2O_4$) são os principais minerais-minérios oxidados.

Até o início do século XX, a obtenção de zinco era proveniente do beneficiamento por métodos gravíticos de minérios não sulfetados. Os minérios sulfetados começaram a ser a principal fonte de zinco após o advento da flotação e o avanço das técnicas de fundição, que ocorreram no final do século XIX (GILG *et al.*, 2008). De acordo com Abkhoshk *et al.* (2014), as técnicas convencionais de flotação para minérios não sulfetados de zinco não propiciavam a separação entre os minerais-minérios e ganga. Estes representavam, em 1996, menos de 5% da produção mundial de zinco.

A flotação de minérios sulfetados de zinco é efetuada de maneira coletiva (flotação *bulk*), pois na natureza os sulfetos de zinco ocorrem frequentemente associados com sulfetos de chumbo e cobre. Costuma-se empregar coletores ânionicos sulfidrilicos, também chamados de tio-coletores, obtendo-se bons resultados na faixa de pH entre 8,5 e 10,5. Como os minerais sulfetados são altamente reativos levando a alteração do estado de oxidação, o controle do potencial eletroquímico é de fundamental importância na flotação (BULATOVIC, 2007; JOSÉ, 2015). Os depósitos sulfetados de zinco estão tornando-se cada vez mais escassos, além do fato das técnicas metalúrgicas para obtenção de zinco metálico emitirem enxofre para o ambiente e consumirem demasiada energia. Dessa maneira, novas técnicas de obtenção de

zinco, provenientes de minérios não sulfetados, estão sendo desenvolvidas, como a extração por solventes e a eletroextração. Tais técnicas são mais vantajosas economicamente e ambientalmente. Assim, os depósitos não sulfetados estão assumindo rapidamente o posto de fonte mais importante de zinco (GILG *et al.*, 2008; NUSPL, 2009; ABKHOSHK *et al.*, 2014).

A flotação também é o método mais utilizado para o beneficiamento de smithsonita e outros minerais oxidados de zinco (CICCU *et al.*, 1979; PEREIRA; PERES, 2005). Segundo Zhao e Stanforth (2000), a obtenção de zinco através de minérios oxidados é mais complexa que a dos minérios sulfetados de zinco, pois nesse último é mais fácil separar o concentrado de zinco da ganga pelas técnicas convencionais de flotação. Além disso, a solubilidade dos minerais oxidados de zinco é alta, aumentando dessa maneira a quantidade de reagentes consumida no processo (MARABINI *et al.*, 2007).

Irannajad, Ejtemaei e Gharabaghi (2009), descreveram várias rotas de flotação para minérios oxidados de zinco, que são:

- i. Flotação catiônica utilizando aminas como coletor com sulfetização prévia, usando sulfeto de sódio, em valores de pH entre 10,5 e 11,5.
- ii. Flotação aniônica utilizando ácidos graxos, tais como oleato de sódio e acetato de laurilamina, com máxima recuperação em pH 10,0.
- iii. Flotação aniônica, usando sulfeto de sódio para sulfetização dos minerais de zinco oxidados, ativação com um íon metálico e xantatos como coletor em pH 10,5.
- iv. Flotação aniônica, em pH 9,0, utilizando outros tipos de tio coletores, como o metil mercaptano, o etil mercaptano e o hexil mercaptano.
- v. Flotação em pH 7,0 utilizando agentes quelantes, como o 8-hidroxiquinolina.
- vi. Flotação utilizando a mistura de coletores aniônicos com catiônicos, como por exemplo, xantatos com aminas, em pH 11,0.

Dentre as técnicas citadas, a rota comercial de flotação mais utilizada para os minérios oxidados de zinco é a catiônica utilizando um sulfeto solúvel e uma amina contendo de 8-18 átomos de carbono (MCKENNA; LESSELS; PETERSSON, 1949). Várias aminas foram testadas, mas a dodecilamina, derivada de óleo vegetais, mostrou-se ser a mais efetiva (BILLI; QUAI, 1963). O agente sulfetizante mais utilizado e mais satisfatório é o sulfeto de

sódio (Na_2S), pois além de ser um reagente de baixo custo em relação aos demais agentes sulfetizantes, mantém o pH em valores elevados e é mais solúvel que outros sulfetos, como o sulfeto de bário e o sulfeto de cálcio (HOSSEINI; TAJI, 2015). A escolha do depressor, de acordo com Ejtemaei, Gharabaghi e Irannajad (2014), está diretamente relacionada com a composição mineralógica da ganga. Por exemplo, o sal metilcarboxílico de sódio pode ser utilizado para deprimir sílica, enquanto o silicato de sódio e amido para deprimir calcita.

2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

De acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos - USGS (2017) as reservas mundiais de zinco são da ordem de 220 milhões de toneladas, distribuídas entre: Austrália (28,6 %), China (18,2 %), Peru (11,4 %), México (7,7 %), Índia (4,5 %) e outros (29,6 %). As reservas brasileiras de zinco representam cerca de 1 % das reservas mundiais, que correspondem a 2,2 milhões de toneladas, localizadas nos municípios de Vazante e Paracatu, no noroeste do estado de Minas Gerais, como mostra a Figura 1 (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015).

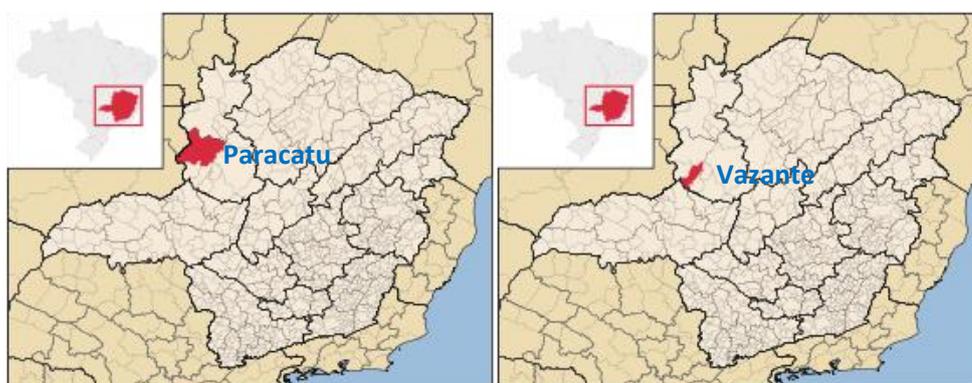


Figura 1: Localização de Paracatu e Vazante (Adaptado de CIDADES HISTÓRICAS, 2016; PREFEITURA MUNICIPAL DE VAZANTE, 2016)

A região dos depósitos de Vazante e Paracatu é a responsável por toda a produção de zinco brasileira que é gerida pela empresa Nexa Resources, antiga Votorantim Metais, que em 2014 produziu 170 mil toneladas de zinco (MONTEIRO *et al.*, 2006; DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015). O depósito da região de Vazante é oxidado, composto por willemita e hemimorfita, apresentando ROM com teores entre 16 e 39% de zinco, ao passo que o minério de Paracatu é sulfetado e constituído de esfalerita, que apresenta teor de zinco em torno de 5% (FEIJÓ; SOUZA; CIMINELLI, 2008).

Nos últimos anos a Nexa Resources estuda um novo depósito chamado Ambrósia Norte, situado entre os municípios de Paracatu e Vazante. Esse projeto visa à continuidade do abastecimento da Unidade Hidrometalúrgica de Três Marias. Nesse depósito, a smithsonita é o principal mineral-minério de zinco, enquanto dolomita, quartzo, micas, óxidos de ferro e sulfetos são os principais minerais de ganga (SOUZA *et al.*, 2013; ARAÚJO, 2016).

Sabe-se que a separação entre os minerais oxidados de zinco e sua ganga dolomítica utilizando a flotação é dificultada devido às similaridades físico-químicas desses minerais, e por ambos serem espécies semi-solúveis em meio aquoso (EJTEMAEI; IRANNAJAD; GHARABAGHI, 2011). Nesse sentido, torna-se necessário a realização de estudos fundamentais para avaliar a interação dos reagentes sobre a superfície dos minerais para definir a melhor rota de beneficiamento do minério oxidado.

Araújo (2016) realizou estudos de separação seletiva por flotação aniônica de smithsonita e de dolomita provenientes de Ambrósia Norte, obtendo flotabilidade de 97,8% de smithsonita para ensaios de microflotação em pH 9,5, utilizando oleato de sódio como coletor e silicato de sódio como depressor. A autora também avaliou a influência dos íons Zn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} na flotação dos minerais smithsonita e dolomita, concluindo que os cátions Zn^{2+} foram mais efetivos na depressão da dolomita em comparação aos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} na depressão da smithsonita. Verificou-se também que o silicato de sódio mostrou-se eficaz para deprimir a dolomita e ineficaz para a smithsonita, possibilitando desta forma, a separação seletiva entre os dois minerais. Porém, tal pesquisa não contempla os estudos fundamentais para coletores catiônicos.

Nesse contexto, este trabalho se propôs a realizar estudos fundamentais de flotação catiônica dos minerais smithsonita e dolomita de Ambrósia Norte, visando à determinação de parâmetros e a compreensão dos mecanismos de adsorção para ensaios futuros de flotação em bancada para amostras de minério da região.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo estudar a flotação catiônica da smithsonita e da dolomita.

3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar as amostras dos minerais smithsonita e dolomita provenientes do depósito de Ambrósia Norte.
- Efetuar ensaios de microflotação em tubo Hallimond modificado, utilizando amostras de smithsonita para diferentes condições de pH e concentrações da amina.
- Avaliar a ação depressora do silicato de sódio, em diferentes concentrações e tempos de condicionamento, sobre os minerais smithsonita e dolomita.
- Estudar a influência do sulfeto de sódio na flotabilidade dos minerais smithsonita e dolomita, em diferentes concentrações e tempos de condicionamento.
- Investigar a influência do cátion Zn^{2+} na flotabilidade da dolomita e dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} na flotabilidade da smithsonita.
- Levantar as curvas de potencial zeta dos minerais na ausência e condicionados com os reagentes estudados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades superficiais dos minerais smithsonita e dolomita. Também serão expostos os principais reagentes utilizados na flotação catiônica de minério de zinco oxidado e estudos publicados que tratam da flotação catiônica de smithsonita e dolomita.

4.1. Flotação catiônica de minério zinco

A rota de flotação catiônica de minério de zinco, que apresenta a smithsonita como mineral minério contendo dolomita na ganga, emprega principalmente a dodecilamina como coletor precedido da sulfetização da smithsonita com sulfeto de sódio (Na_2S). Como a ganga é dolomítica, o depressor comumente utilizado é o silicato de sódio. Estudos de microflotação realizados por Hosseini (2008) obtiveram recuperação máxima de 94% para flotação da smithsonita na presença de dodecilamina e com sulfetização utilizando sulfeto de sódio, em pH 11,5. Wang (2014) e os autores Irannajad, Ejtemaei e Gharabaghi (2009) também alcançaram flotabilidade máxima da smithsonita em pH 11 quando condicionada com amina.

4.2. Solubilidade e carga superficial de carbonatos presentes em minério de zinco de Ambrósia Norte

4.2.1. Smithsonita

A smithsonita é um carbonato de zinco (ZnCO_3). Esse mineral puro apresenta 52,1% do elemento químico zinco. Araújo (2016) realizou análise química pontual de uma amostra de smithsonita, proveniente de Ambrósia Norte, através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDS), dos pontos assinalados na Figura 2. A Tabela 1 apresenta a análise química média das partículas, que possibilita inferir a ocorrência de substituições isomórficas dos cátions Zn^{2+} por Mg^{2+} e Fe^{2+} .

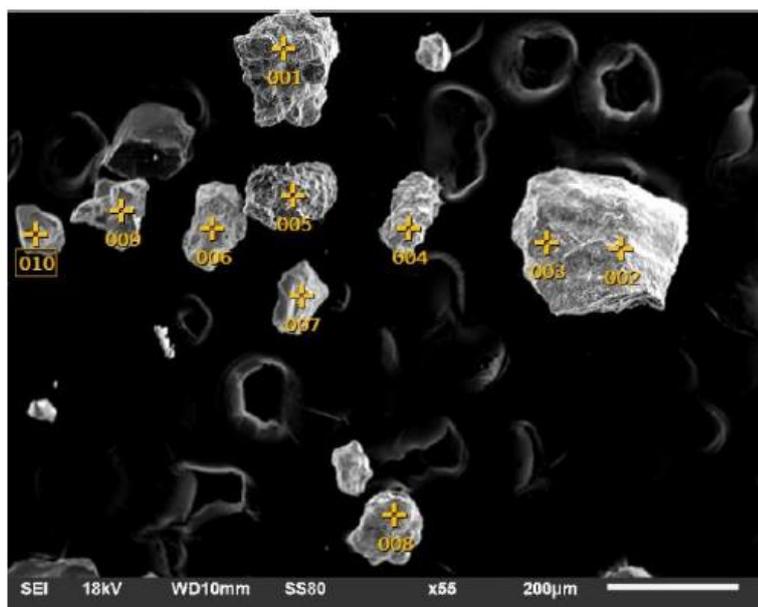


Figura 2: Imagem produzida pelo MEV da amostra de smithsonita apresentando os pontos assinalados sobre as dez partículas analisadas (ARAÚJO, 2016)

Tabela 1: Análise química pontual média da smithsonita proveniente de Ambrósia Norte (ARAÚJO, 2016)

Elementos (%)										
Zn	Mg	Fe	K	Pb	P	Al	Si	S	O	C
48,68	1,10	5,04	2,26	0,77	0,77	2,51	8,88	1,01	22,65	22,46

Em meio aquoso a smithsonita se dissocia gerando as espécies Zn^{2+} e CO_3^{2-} , conforme a Equação 1. Essas espécies podem sofrer hidrólise. Os íons provenientes da dissolução da smithsonita juntamente com as espécies hidrolisadas são capazes de readsorverem na superfície do mineral e determinarem sua carga superficial.



A Figura 3 apresenta o diagrama de distribuição de espécies provenientes da hidrólise de Zn^{2+} e CO_3^{2-} para um sistema fechado. Esse diagrama foi construído baseado nas equações de equilíbrio e nos dados termodinâmicos descritos por Shi *et al.* (2013) que são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Equações de equilíbrio para a smithsonita em sistema fechado e respectivos dados termodinâmicos (SHI *et al.*, 2013)

Equações de equilíbrio da smithsonita	
$Zn^{2+} + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)^+$	pK = 5,00
$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_{2(aq)}$	pK = 11,10
$Zn^{2+} + 3OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_3^-$	pK = 13,60
$Zn^{2+} + 4OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$	pK = 14,80
$Zn(OH)_{2(s)} + 2H^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$	pK = 11,50
$Zn^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow ZnHCO_3^+$	pK = 2,10
$Zn^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow ZnCO_3$	pK = 5,30
$Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} \leftrightarrow Zn(CO_3)_2^{2-}$	pK = 9,63
$Zn^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow ZnCO_{3(s)}$	pK = 10,00
$Zn(CO_3)_{0,4}(OH)_{1,2} \leftrightarrow Zn^{2+} + 0,4CO_3^{2-} + 1,2OH^- ZnCO_{3(s)}$	pK = -14,85
$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$	pK = 10,33
$CO_{2(g)} + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$	pK = 6,18
$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$	pK = 6,35

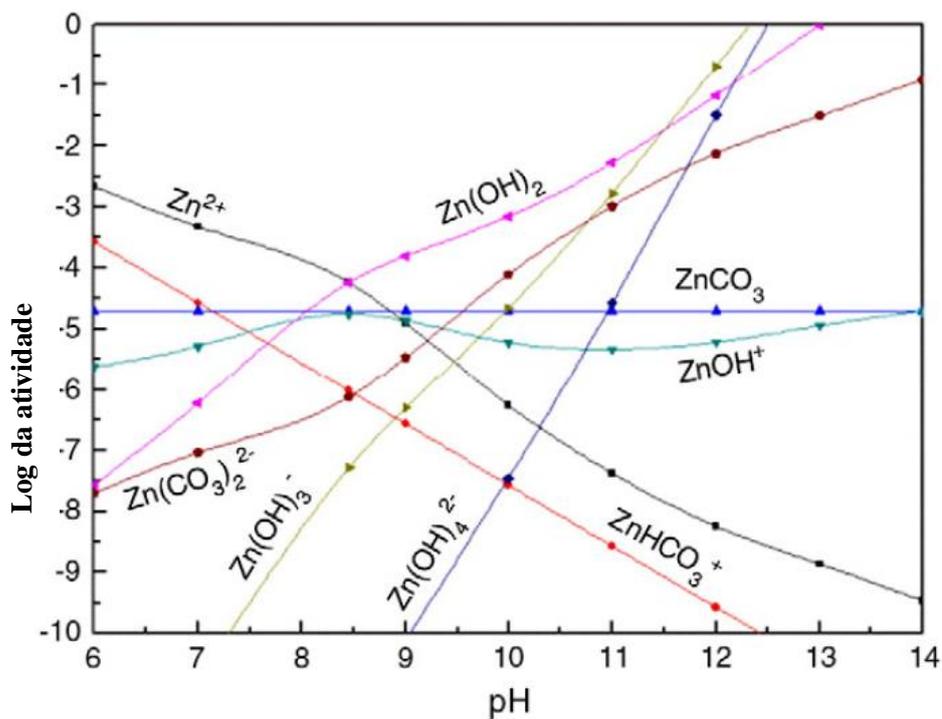


Figura 3: Diagrama de especiação da smithsonita (SHI *et al.*, 2013)

Conforme o diagrama de espécies da smithsonita, Figura 3, a espécie Zn^{2+} predomina até o valor de pH 8,5. A espécie $Zn(OH)_2$ é a que predomina entre os valores de pH 8,5 e 11,5, enquanto que as espécies $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$ predominam para valores de pH acima de 11,5.

A Figura 4 apresenta a curva de potencial zeta da smithsonita, na qual pode ser observado que o ponto isoelétrico (PIE) do mineral ocorre no valor de pH 8. Estudos realizados por Hosseini e Forsberg (2006), também encontraram PIE desse mineral em pH igual a 8.

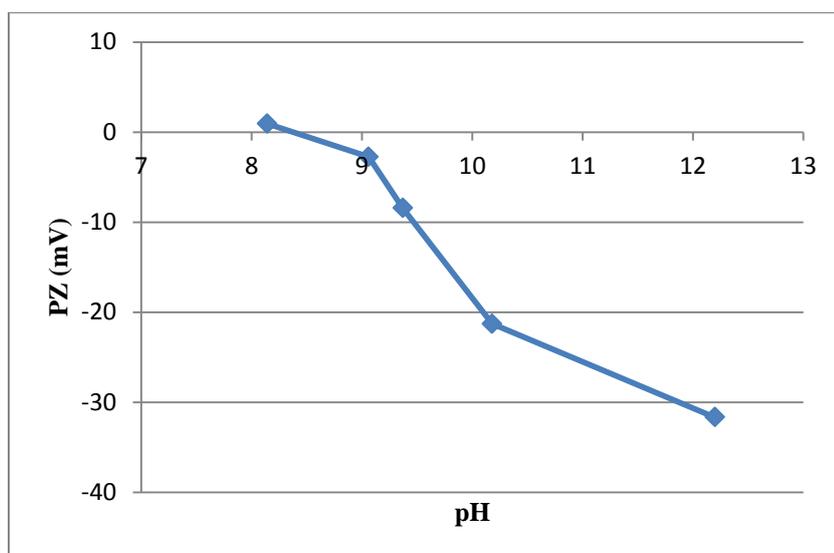


Figura 4: Potencial zeta da smithsonita em função do pH (Adaptado de ARAÚJO, 2016)

Pelas Figuras 3 e 4 observa-se que, para valores de pH menores que 8, o potencial zeta da smithsonita é positivo, isso, segundo Shi et al. (2012), indica adsorção específica das espécies H^+ e Zn^{2+} no plano interno de Helmholtz da dupla camada elétrica do mineral. Entre os valores de pH 8 e 9,5, o potencial zeta da smithsonita é negativo devido a adsorção das espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} . Já para valores de pH acima de 9,5, o potencial zeta negativo da smithsonita se deve a readsorção dos íons hidrolisados. Já os valores mais negativos de potencial zeta da smithsonita podem ser atribuídos a adsorção das espécies $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$.

4.2.2. Dolomita

A dolomita é um carbonato semi-solúvel de cálcio e magnésio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, que é um dos principais minerais de ganga encontrado nas amostras da região de Ambrósia Norte. A Figura 5 exibe a imagem obtida por Araújo (2016) através da análise química pontual da dolomita desse depósito através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDS), como mostra a Tabela 3. O mineral dolomita puro apresenta 21,7 % do elemento cálcio e 13,2 % do elemento Mg. Pela Tabela 3, se todo o cálcio fosse proveniente de dolomita a amostra analisada teria cerca de 91,3% de dolomita, mas considerando o elemento magnésio presente na amostra a mesma teria 64,0 % de dolomita. Segundo Araújo (2016), essa discrepância pode ser associada a ocorrência de substituições isomórficas dos cátions Mg^{2+} por Fe^{2+} na estrutura cristalina nas partículas de dolomita ou pela presença do mineral calcita.

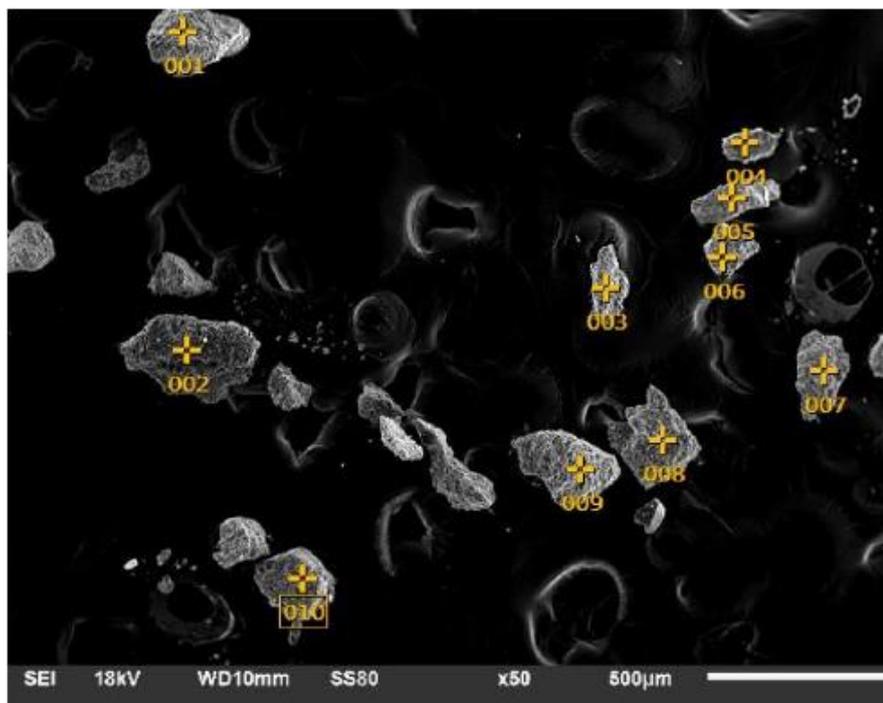


Figura 5: Imagem produzida pelo MEV da amostra de dolomita apresentando os pontos assinalados sobre as dez partículas analisadas (ARAÚJO, 2016)

Tabela 3: Composição química da dolomita proveniente de Ambrósia Norte (ARAÚJO, 2016)

Elementos (%)										
Ca	Mg	Fe	K	P	Al	Si	S	V	O	C
25,02	8,27	3,95	2,96	0,35	3,44	8,84	0,01	0,95	41,36	15,39

A Figura 6 mostra o diagrama de espécies da dolomita, em função do pH para um sistema aberto, que foi construído baseado nas equações e nos dados termodinâmicos descritos por Chen e Tao (2004) e que estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Equações de equilíbrio para a smithsonita em sistema fechado e respectivos dados termodinâmicos (CHEN; TAO, 2004)

Equações de equilíbrio da dolomita	
$MgCO_{3(s)} \leftrightarrow MgCO_{3(aq)}$	pK = 4,51
$MgCO_{3(aq)} \leftrightarrow Mg^{2+} CO_3^{2-}$	pK = 3,40
$Mg^{2+} + OH^- \leftrightarrow MgOH^+$	pK = -2,57
$MgOH^+ + OH^- \leftrightarrow Mg(OH)_{2(aq)}$	pK = -5,81
$Mg(OH)_{2(aq)} \leftrightarrow Mg(OH)_{2(s)}$	pK = -2,67
$Mg^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow MgHCO_3^+$	pK = -1,16
$MgHCO_3^+ \leftrightarrow H^+ + MgCO_{3(aq)}$	pK = 8,09
$H_2CO_3 \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_2O$	pK = -1,43
$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	pK = 6,38
$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	pK = 10,33
$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$	pK = 3,67
$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$	pK = 7,62
$CaMg(CO_3)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + Ca^{2+} + 2CO_3^{2-}$	pK = 19,35
$Ca^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow CaHCO^+$	pK = -0,87
$CaHCO^+ \leftrightarrow CaCO_{3(aq)} + H^+$	pK = 7,99
$Ca^{2+} + OH^- \leftrightarrow CaOH^+$	pK = -1,30
$CaOH^+ + OH^- \leftrightarrow Ca(OH)_{2(aq)}$	pK = 1,30
$Ca(OH)_{2(aq)} \leftrightarrow Ca(OH)_{2(s)}$	pK = 1,30

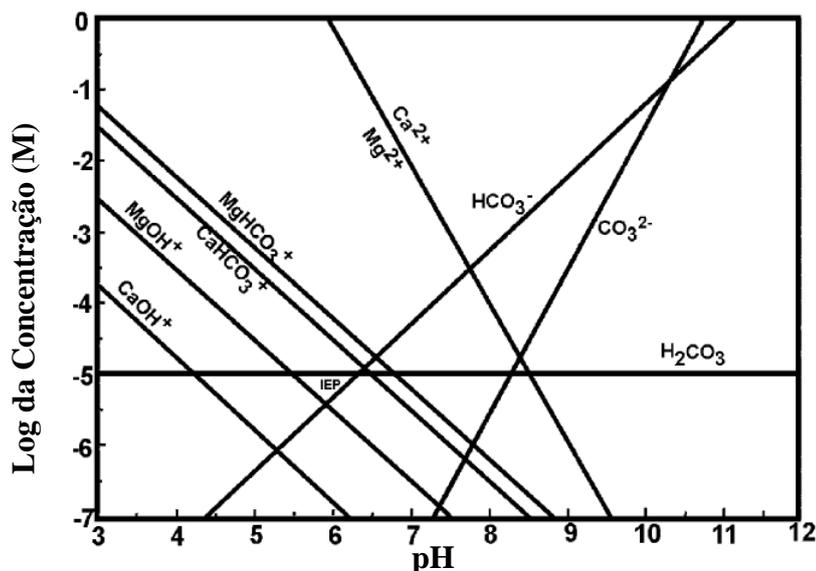


Figura 6: Diagrama de distribuição de espécies em função do pH para a dolomita em sistema aberto (GENCE; OZBAY, 2006)

Pela Figura 6 observa-se que para valores de pH menores que 7,5 predominam as espécies positivas de cálcio e magnésio, enquanto para valores de pH acima de 7,5 as espécies predominantes são HCO_3^- e CO_3^{2-} . Segundo Chen e Tao (2004), os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} e o ânion CO_3^{2-} são continuamente liberados para a solução. Esses íons são hidrolisados formando as espécies HCO_3^- , CaOH^+ e MgOH^+ .

Na Figura 7 está apresentada a curva do potencial zeta da dolomita em função do pH. O PIE da dolomita ocorre em pH 6,3, esse valor também foi encontrado por Gence (2006). Para valores de pH abaixo de 6,0, a carga superficial da dolomita é positiva devido a predominância e consequente adsorção das espécies MgOH^+ e CaOH^+ , já para valores de pH acima de 6,3 a o potencial zeta é negativo, pois as espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} predominam.

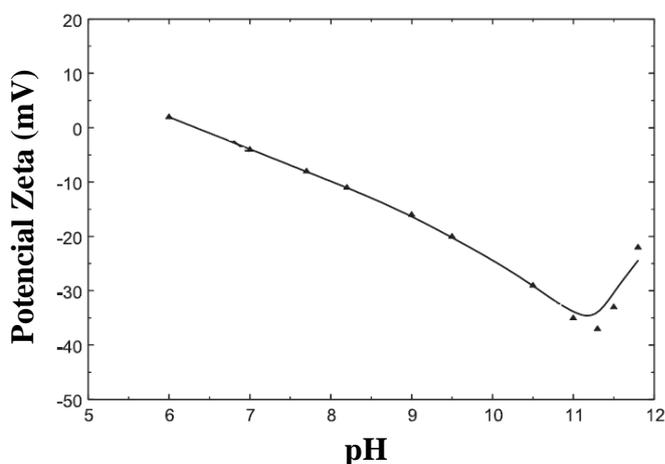


Figura 7: Potencial Zeta da dolomita em função do pH (Adaptado de CHEN; TAO, 2004)

4.3. Reagentes

4.3.1. Amina

As aminas são utilizadas como coletores catiônicos, que sofrem hidrólise em meio aquoso e são muito sensíveis às variações do pH do meio, sendo mais ativas em valores de pH levemente ácidos, e inativas para valores de pH muito ácidos ou muito básicos.

As Equações 2 a 5 mostram as reações de equilíbrio da amina em meio aquoso e seus respectivos valores de pK, sugeridos por Pugh (1986). Tais equações possibilitam a construção do diagrama de especiação que é ilustrado pela Figura 8.

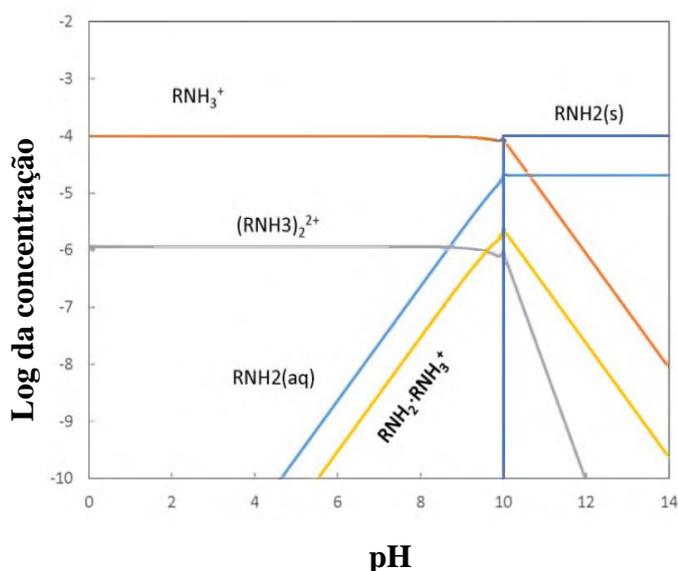
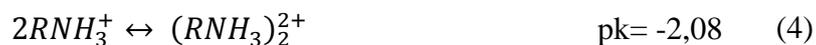


Figura 8: Diagrama de espécies da dodecilamina na concentração total de $1 \times 10^{-4} M$ (WANG, 2014)

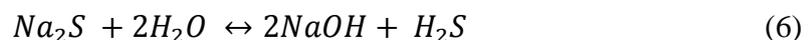
Conforme observado pela Figura 8 a espécie que predomina é função do pH. Para valores de pH muito ácidos e na faixa neutra as espécies catiônica (RNH_3^+ e $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$) predominam. Já a espécie molecular (RNH_2) predomina para valores de pH alcalinos. Em torno do pH 10,3 há um equilíbrio entre as espécies molecular e iônica.

4.3.2. Sulfeto de sódio

O consumo de amina para a flotação de minérios oxidados de zinco é elevado devido à alta hidrofiliabilidade da superfície dos minerais que compõem tais minérios (EJTEMAEI; IRANNAJAD; GHARABAGHI, 2011). Além disso, a similaridade das propriedades superficiais dos minerais de interesse e de ganga faz com que a flotação seja pouco seletiva. Dessa maneira, faz-se necessário a sulfetização que confere menor hidrofiliabilidade à superfície mineral e maior eficiência na flotação, sendo o sulfeto de sódio (Na_2S) um dos agentes sulfetizantes mais empregados.

O sulfeto de sódio é uma substância inorgânica, higroscópica, solúvel em água. É o agente sulfetizante mais adequado e satisfatório para a flotação da smithsonita, pois é mais barato que outros sulfetizantes, como o hidrossulfeto de sódio (NaHS), mais solúvel que outros sulfetos, tais como o sulfetos de bário (BaS), cálcio (CaS) e amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$), além de possibilitar valores de pH elevados (EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014).

As Equações 6 a 9 exemplificam a dissociação do Na_2S e a posterior formação dos íons hidrossulfeto (HS^-) e sulfeto (S^{2-}).



Pelo diagrama de especiação do ácido sulfídrico (H_2S), construído com base nas Equações 6 a 9 e apresentado na Figura 9, a espécie HS^- é a que predomina para valores de pH entre 7 e 13.

Essa faixa engloba os valores ideais de pH para flotação da smithsonita com aminas, que ocorre em torno de 11.

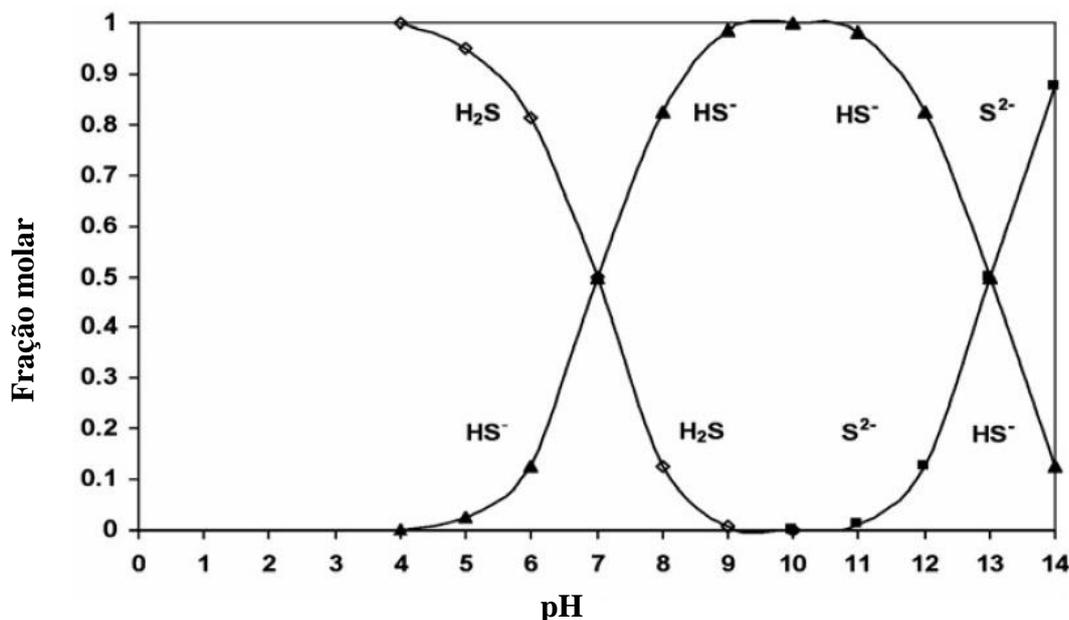


Figura 9: Diagrama de distribuição das espécies do ácido sulfídrico em função do pH (HOSSEINI; FORSSBERG, 2006)

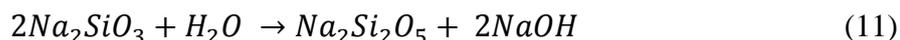
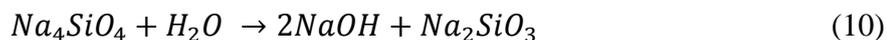
4.3.3. Silicato de sódio

O silicato de sódio é amplamente empregado na flotação de minérios não sulfetados, e pode ser encontrado nas formas líquida ou granulada. Sua composição química pode ser expressa como $m\text{Na}_2\text{O}n\text{SiO}_3$, em que a razão n/m representa a relação ponderal entre os óxidos constituintes, denominada módulo do silicato de sódio. Os silicatos de sódio que apresentam pequenos módulos formam uma polpa bastante alcalina com fraco poder depressor, enquanto os silicatos de sódio com módulo acima de 3,0 são pouco solúveis, sendo que os silicatos de módulo 2,26 e 3,33 são os mais usados na flotação (BULATOVIC, 2007; SILVA, 2011). A Tabela 5 apresenta a composição química e propriedades físicas dos silicatos de sódio, usados por Arantes (2012).

Tabela 5: Composições químicas e propriedades físicas dos silicatos de sódio (ARANTES, 2012).

Módulo do silicato de sódio (n/m)	SiO ₂ (m)	Na ₂ O (n)	Sólidos (%)	H ₂ O (%)	Massa específica (g/L)	Viscosidade (cP)
1	28,76	28,76	57,55	42,45	-	-
2,26	33,28	14,70	47,98	52,02	1,574	1350
3,33	29,80	8,93	38,73	61,27	1,397	540

A dissolução do silicato de sódio é um processo complexo. Primeiramente, ocorre a hidratação com a formação de NaOH, seguida da dissolução e dissociação da sílica (BULATOVIC, 2007). Por fim, ocorre a peptização da sílica residual por uma solução extremamente alcalina. A hidrólise do ortossilicato de sódio está descrita pela Equação 10, e a dissociação do metassilicato de sódio está representada pelas Equações 11 e 12.



Conforme Silva (2011), o silicato de sódio devido a sua estabilidade química, capacidade de polimerização e viscosidade, além de agente depressor também pode ser utilizado como dispersante e regulador de pH. A ação depressora dos silicatos é realizada pelas micelas de ácido de sílica hidratada, mas esse mecanismo ainda não é totalmente compreendido. O silicato de sódio em solução ocorre sob diversas formas, como espécies de sílica monomérica, polimérica e coloidal, como ilustrado pela Figura 10.

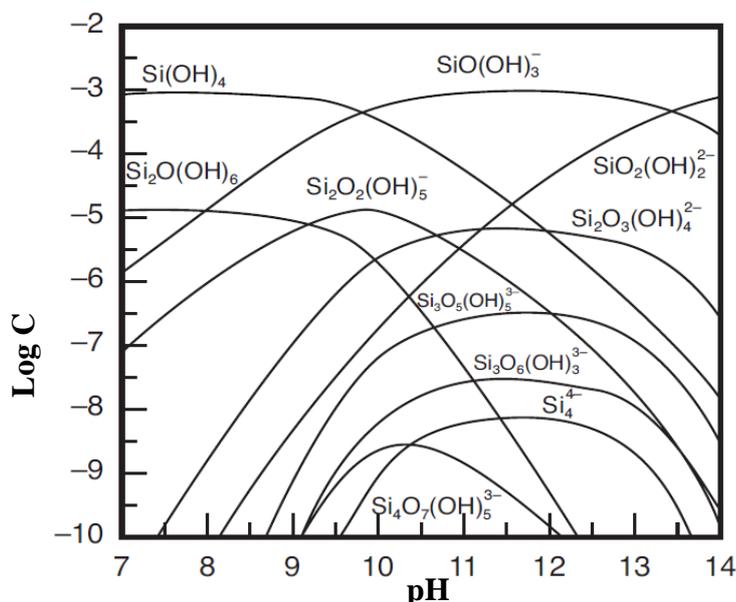


Figura 10: Diagrama de especiação do silicato de sódio (SJOEBERG; OHMAN, 1985 *apud* RAO; FORSSBERG, 2007)

4.4. Estudos publicados sobre a flotação catiônica de smithsonita e dolomita

Wang (2014) realizou ensaios de microflotação com smithsonita variando o pH, utilizando dodecilamina como coletor na concentração de 1×10^{-5} M. O resultado desse estudo mostrou que em pH 11 ocorre a máxima flotabilidade da smithsonita.

Hosseini (2008) também realizou estudos de microflotação com o mineral smithsonita para diferentes concentrações de dodecilamina, na ausência e na presença de sulfeto de sódio em diversas concentrações. Esse autor também efetuou ensaios de potencial zeta da smithsonita pura e desse mineral condicionado com sulfeto de sódio e dodecilamina. A Figura 11 traz os resultados obtidos pelos ensaios de microflotação com a smithsonita que mostram que a recuperação desse mineral aumenta acentuadamente, apresentando recuperação máxima de 94%, com o aumento da concentração de sulfeto de sódio até o valor de $2,6 \times 10^{-2}$ M e para uma concentração de dodecilamina de $1,6 \times 10^{-3}$ M.

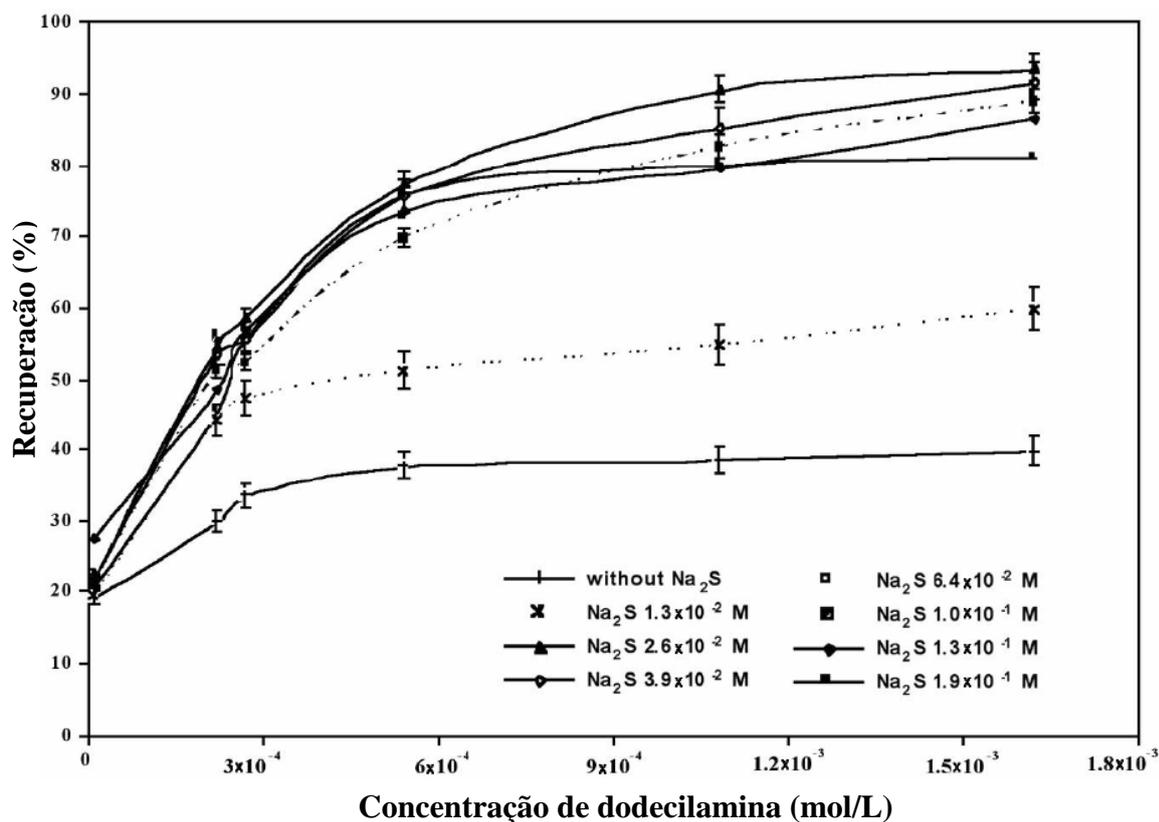


Figura 11: Flotação da smithsonita para diferentes concentrações de dodecilamina e sulfeto de sódio em pH 11,5, e na ausência de sulfeto de sódio em pH 9,5 (HOSSEINI, 2008)

A Figura 12 apresenta as curvas de potencial zeta do sulfeto de zinco (ZnS) e da smithsonita pura na presença de água destilada e sulfeto de sódio (Na₂S), que foram realizados por Hosseini (2008). Observa-se que na presença do sulfeto de sódio (Na₂S) a carga superficial da smithsonita fica mais negativa. O PIE do sulfeto de sódio (ZnS) é em torno de pH 2, enquanto o da smithsonita é próximo ao pH 8. Com a sulfetização da smithsonita o PIE cai de 8 pra 6,3. Segundo Wu *et al.* (2015), a sulfetização transforma a superfície carbonatada da smithsonita (ZnCO₃) em uma superfície sulfetada (ZnS). No decorrer do processo de sulfetização o sulfeto de sódio se dissocia e posteriormente leva a formação das espécies hidrossulfeto (HS⁻) e sulfeto (S²⁻). O íon hidrossulfeto (HS⁻) e o cátion Zn²⁺ presente no mineral formam um filme de sulfeto de zinco na superfície da smithsonita, como descrito pelas Equações 13 e 14. Como a superfície sulfetada apresenta caráter hidrofóbico, as técnicas convencionais de flotação podem ser empregadas para separar o mineral de interesse da ganga, além de reduzir de modo considerável o consumo de coletor (EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014).

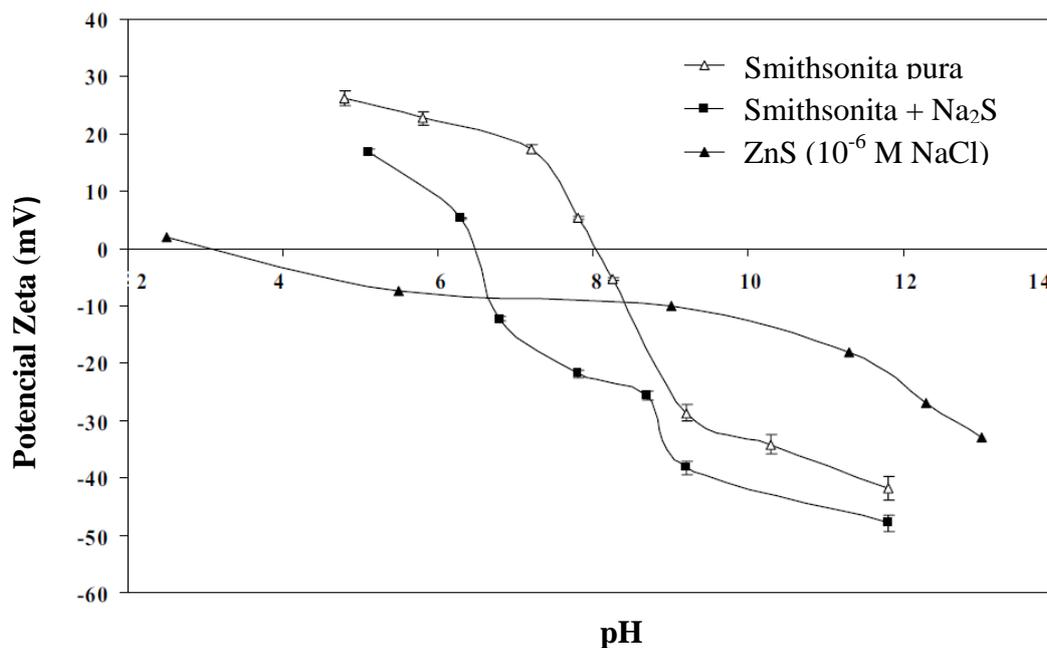


Figura 12: Potencial zeta da smithsonita pura, da smithsonita com sulfeto de zinco na concentração de $2,6 \times 10^{-6}$ M e do sulfeto de zinco (ZnS) (HOSSEINI, 2008)



Na Figura 13 estão apresentadas as curvas de potencial zeta da smithsonita em função do pH na presença do sulfeto de sódio (Na_2S) $2,6 \times 10^{-2}\text{M}$, e na presença da dodecilamina (DDA) em diferentes concentrações. Observa-se que a superfície da smithsonita torna-se menos negativa com o aumento da concentração de dodecilamina, apresentando uma diminuição no módulo do potencial zeta de aproximadamente -48mV para o valor em torno de -27mV . Essa variação do potencial zeta não é de magnitude significativa, mas possibilita inferir que ocorreu adsorção do coletor catiônico dodecilamina sobre sítios negativos da superfície da smithsonita, em valores de pH alcalinos e após a sulfetização com sulfeto de sódio (HOSSEINI, 2008).

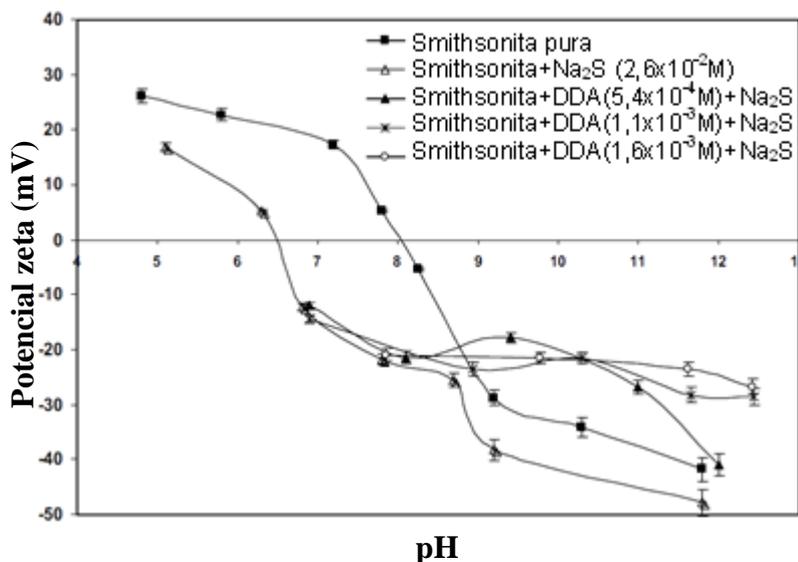


Figura 13: Potencial zeta da smithsonita em função do pH e na presença de Na_2S ($2,6 \times 10^{-2}\text{M}$) e dodecilamina em diversas concentrações (HOSSEINI, 2008)

Na Figura 14 é apresentado o modelo proposto por Hosseini (2008) para a adsorção da dodecilamina sobre a superfície da smithsonita previamente sulfetizada.

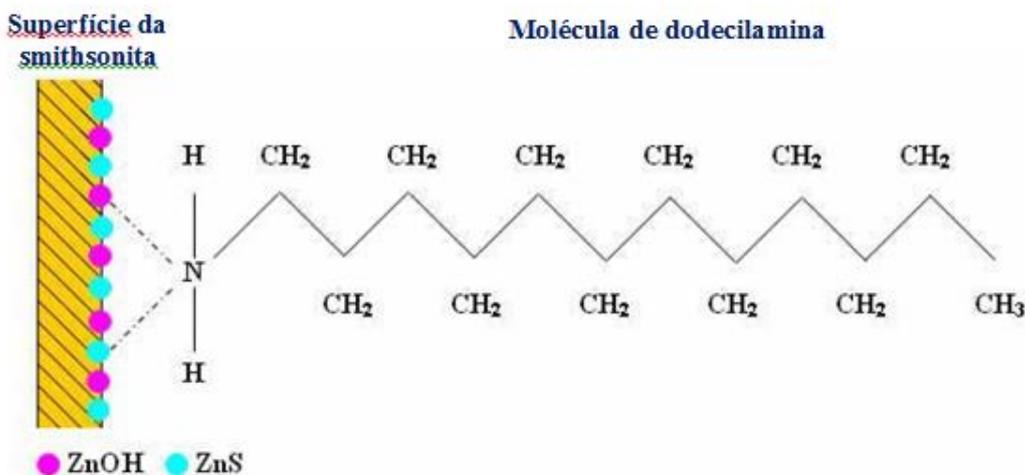


Figura 14: Modelo de adsorção da dodecilamina sobre a superfície da smithsonita tratada com sulfeto de sódio

Ejtemaei, Gharabaghi e Irannajad (2014) também mostraram que os melhores resultados para flotação de minérios oxidados de zinco, utilizando amina, foram para valores de pH entre 10,5 e 11,5. De acordo com Marabini, Alesse e Garbassi (1984), para valores de pH em torno de 11, a espécie RNH_2 interage com o zinco da superfície através de ligações complexas. Essas ligações são formadas entre o coletor e o zinco da superfície, sob a forma $ZnCO_3$ ou ZnS , formando amino-complexos de zinco ou hidróxi-complexos de zinco na superfície da smithsonita, conforme apresentado na Figura 15.

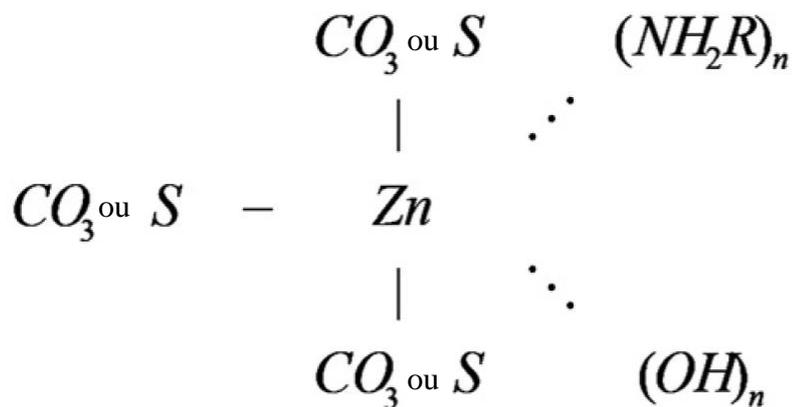


Figura 15: Complexação das aminas (EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014)

Keqing *et. al.* (2005) em estudos de flotação de minérios de zinco oxidado concluíram que a adição de agentes sulfetizantes converte a superfície do mineral oxidado, do tipo MCO_3 , sendo M o elemento metálico, para uma superfície sulfetada MS. Os autores também salientam que o sulfeto de sódio pode ser utilizado como regulador de pH para faixas entre 10,5 e 12. A temperatura apropriada para a flotação da smithsonita está entre 25 °C e 40 °C, como ilustra a Figura 16.

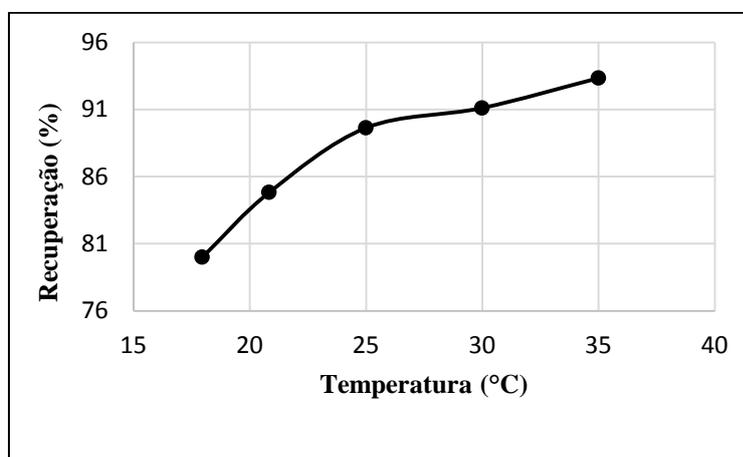


Figura 16: Efeito da temperatura na recuperação de smithsonita (Adaptado de KEQING *et. al.*, 2005)

Ejtemaei, Irannajad e Gharabaghi (2011) estudaram o efeito da concentração do agente sulfetizante na flotação de minérios oxidados de zinco, como retrata a Figura 17. O estudo utilizando o coletor Armac C, que é um derivado da amina, mostrou que a recuperação de zinco aumentou com o aumento da dosagem de sulfeto de sódio até a dosagem de 3000g/t. Para dosagens de sulfeto de sódio acima de 3000g/t, a recuperação de zinco decresceu. Isso ocorre devido a possível depressão da smithsonita proveniente do excesso de adsorção das espécies S^{2-} e HS^- , que leva a um aumento da carga negativa na superfície do mineral, impedindo consequentemente a adsorção do coletor.

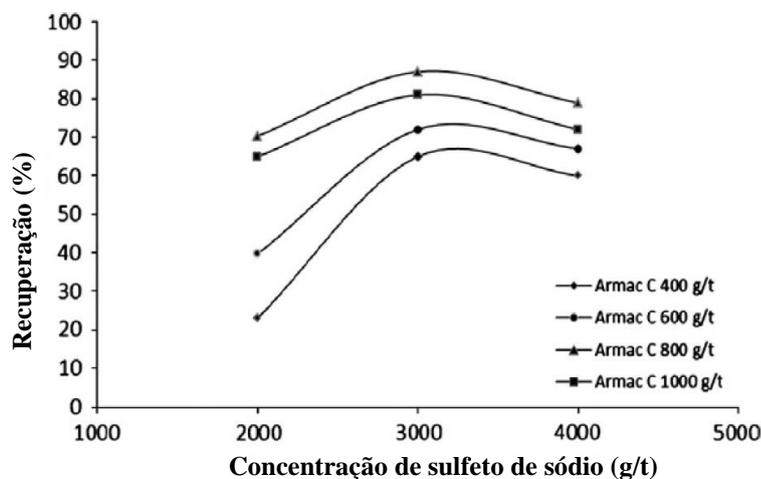


Figura 17: Recuperação da flotação de zinco utilizando Armac C, Na_2S em pH 11 (EJTEMAEI; IRANNAJAD; GHARABAGHI, 2011)

Na Figura 18 estão apresentadas as curvas de flotabilidade dos minerais smithsonita e dolomita com 5-propilsalicilaldoxima em função do tempo de condicionamento, pH e dosagem do reagente, que foram realizadas por Kiersznicki, Majewski e Mzyk (1981). Nota-se que as condições ótimas para a flotabilidade da smithsonita foram: dosagem de 5-propilsalicilaldoxima igual a 125 mg/L, pH 7,5 e tempo de condicionamento de aproximadamente 22 minutos, e que é possível separação seletiva entre a smithsonita e a dolomita em valores de pH 8,5 e 10.

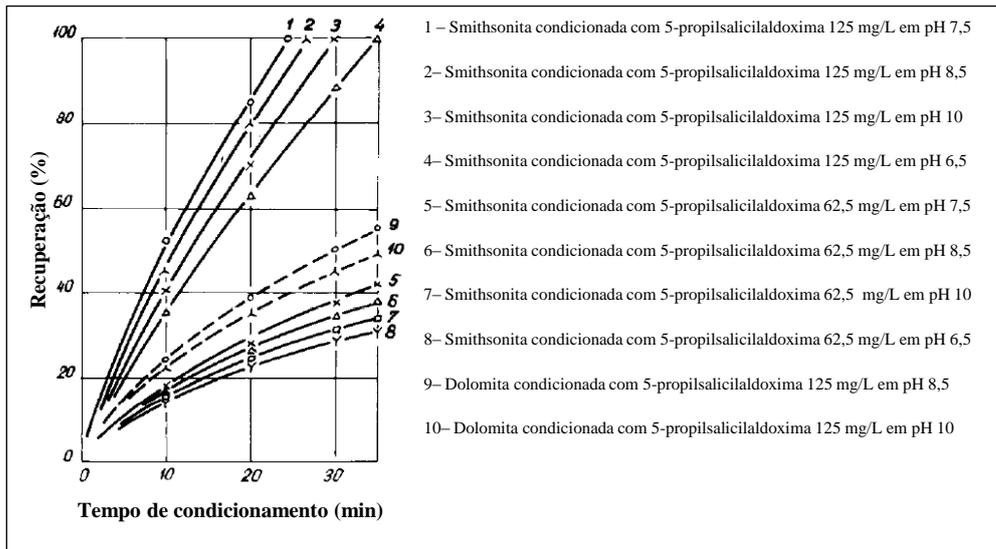


Figura 18: Recuperação dos minerais smithsonita e dolomita condicionados com 5-propilsalicilaldoxima para diferentes valores de pH (KIERSZNICKI; MAJEWSKI; MZYK, 1981)

Irannajad, Ejtemaei e Gharabaghi (2009) realizaram ensaios de flotação com os minerais smithsonita e calcita para avaliarem o desempenho dos depressores hexametáfosfato de sódio (HS), silicato de sódio e amido em diferentes concentrações. Esses ensaios foram realizados em pH 11 utilizando o coletor Armac C (400g/t) e o sulfetizante sulfeto de sódio (500 g/t). Conforme a Figura 19, um aumento na concentração dos três depressores utilizados gera uma diminuição considerável na recuperação da calcita, sendo que o hexametáfosfato de sódio possibilitou o maior poder depressor. Ainda é possível observar que os três depressores pouco influenciaram na recuperação da smithsonita, possibilitando, dessa maneira, a seletividade na separação entre os minerais estudados.

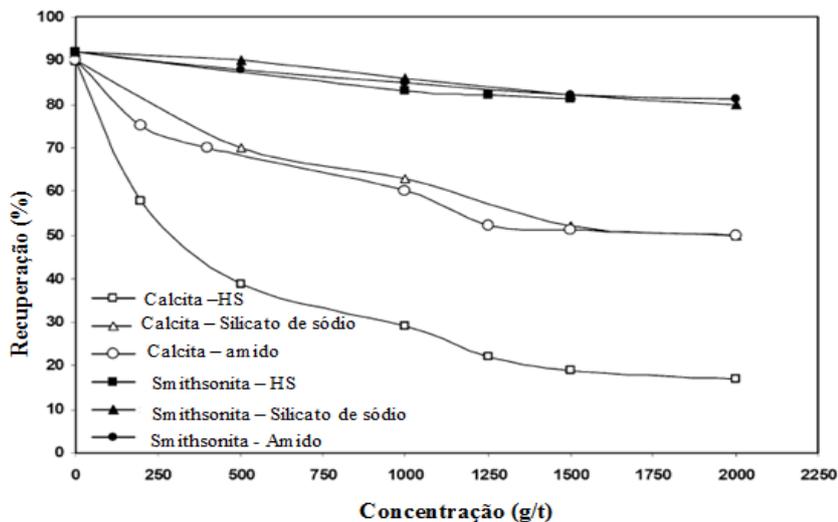


Figura 19: Flotação da smithsonita e calcita utilizando Armac C (400 g/t), utilizando os depressores hexametáfosfato (HS) de sódio, silicato de sódio e amido como depressores em diferentes concentrações, em pH 11 (IRANNAJAD; EJTEMAEI; GHARABAGHI, 2009)

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados a preparação dos minerais e dos reagentes usados nos ensaios. Também serão descritas as metodologias que foram aplicadas na caracterização das amostras dos minerais e na realização dos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta.

5.1. Preparação das amostras

As amostras de smithsonita (8 Kg) e de dolomita (5,5 Kg) utilizadas nos estudos foram gentilmente concedidas pela Nexa Resources. Tais amostras são provenientes dos testemunhos de sondagem realizados na região de Ambrósia Norte. As mesmas foram preparadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (DEMIN/UFOP).

5.1.1. Amostra de smithsonita

A Figura 20 apresenta o fluxograma que contempla as etapas de preparação da amostra de smithsonita utilizadas neste trabalho.

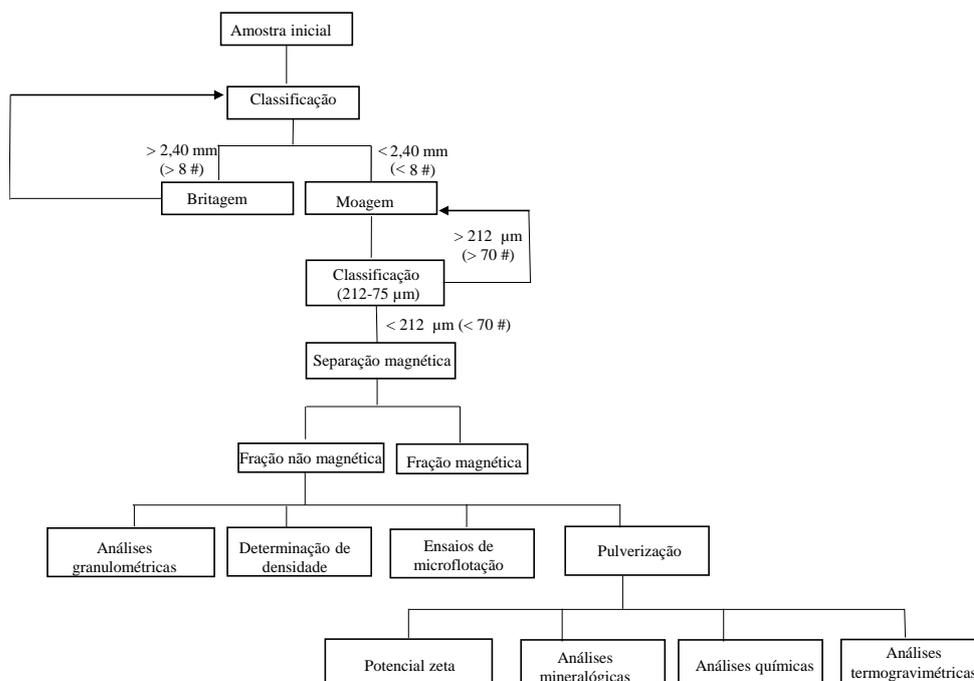


Figura 20: Fluxograma de preparação da amostra de smithsonita e dos ensaios realizados

Como a amostra de smithsonita apresentava fragmentos muito grosseiros realizou-se no Laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFOP a britagem, em britador de mandíbula, dos fragmentos acima de 2,40 mm (8 #). Posteriormente, as amostras de smithsonita foram moídas a seco em moinho de porcelana do Laboratório de Materiais Cerâmicos do DEMIN/UFOP. A opção de moagem a seco foi para minimizar a geração de finos, enquanto a escolha do moinho de porcelana foi para evitar contaminações. Em cada ciclo de moagem era realizado a classificação em peneira de abertura 212 μm (70 #). A fração retida sempre retornava para o moinho.

Após a moagem, a amostra de smithsonita foi classificada a úmido na faixa granulométrica entre 75 μm (200 #) e 212 μm (70 #). Em seguida, realizou-se a separação magnética da mesma em separador magnético isodinâmico Frantz, modelo LB – 1 da marca S.G. Frantz do Laboratório de Propriedades Interficiais do DEMIN/UFOP. Foram realizadas duas etapas de limpeza das amostras de smithsonita com o intuito de retirar minerais magnetizados nos campos aplicados. A primeira etapa foi realizada com campo magnético de 11kG, já na segunda etapa foi aplicado campo magnético de aproximadamente 18 kG. A Figura 21 mostra as frações não magnética e magnética. A fração não magnética proveniente da segunda etapa da separação magnética foi homogeneizada e quarteada para retirada de alíquotas para caracterização física (análise granulométrica, determinação da massa específica e análise termogravimétrica), química e mineralógica, ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta. As alíquotas destinadas aos ensaios de caracterização e determinação de potencial zeta foram pulverizadas em pulverizador de porcelana para adequação granulométrica.



Figura 21: Frações não magnéticas e magnética do mineral smithsonita

5.1.2. Amostra de dolomita

A Figura 22 apresenta o fluxograma que contempla as etapas de preparação da amostra de dolomita para os diversos ensaios efetuados neste trabalho.

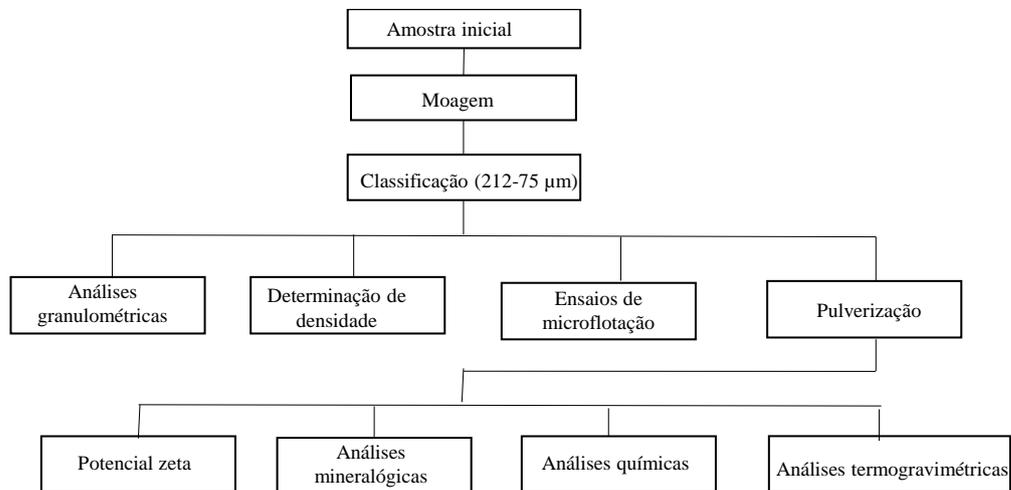


Figura 22: Fluxograma de preparação da amostra de smithsonita e dos ensaios realizados

Como a amostra de dolomita (Figura 23) apresentava granulometria homogênea e abaixo de 5,60 mm, a preparação da mesma constou de moagem a seco em moinho de porcelana do Laboratório de Materiais Cerâmicos do DEMIN/UFOP. Conforme fluxograma apresentado na Figura 22, ao término de cada ciclo de moagem era realizada a classificação em peneira de abertura de 212 µm (70 #). A fração maior que 212 µm sempre retornava para o moinho.



Figura 23: Amostra de dolomita doada pela Votorantim Metais

A amostra de dolomita moída (< 212 µm) foi classificada por peneiramento a úmido na faixa granulométrica entre 75µm (200 #) e 212µm (70 #). Após a secagem desse material, o mesmo foi homogeneizado, quartado e destinado para os ensaios de microflotação, determinação da

massa específica e análise granulométrica. Outra alíquota foi pulverizada em pulverizador de porcelana para adequação granulométrica para os demais ensaios de caracterização e determinação de potencial zeta.

5.2. Caracterização das amostras minerais

A caracterização das amostras minerais de smithsonita e dolomita usadas neste trabalho foram efetuadas através de análises mineralógica, química, de determinação da massa específica, análise termogravimétrica e análise granulométrica.

5.2.1. Caracterização mineralógica

A determinação da composição mineralógica das amostras foi realizada por difração de raios X, através do método do pó total. Para tal foi utilizado o difratômetro de raios X, modelo X'Pert³ Powder da marca PANalytical equipado com tubo de cobre, com radiação Cu-K α de comprimento de onda igual a 1,5406 Å, na condição de varredura em arranjo 2 θ no intervalo de de 5 a 90°, tensão de operação de 45 kV, intensidade de corrente de 40 mA e tempo de coleta igual a 15 minutos, disponível no Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de Raios X do DEMIN/UFOP.

A obtenção dos difratogramas foi realizada pelo *software Data Collector*. A interpretação dos difratogramas obtidos foi efetuada pelo *software HighScorePlus*, utilizando o banco de dados PDF-4 da ASTM para análise qualitativa e quantificação mineralógica pelo método de refinamento de Rietveld.

5.2.2. Caracterização química

As análises químicas dos minerais smithsonita e dolomita foram realizadas pelo Laboratório Químico da Votorantim Metais unidade Vazante utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) modelo 725 da marca Agilent. Foram determinados os teores de Zn, Mg, Ca, Pb, Fe, Ag, Cu, SiO₂ e outros.

5.2.3. Determinação da massa específica

Para determinar as massas específicas das amostras utilizou-se o picnômetro a hélio da marca Quantachrome Instruments, modelo Ultrapyc 1200e, disponível no Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP. Na determinação da massa específica utilizou-se o porta amostra de tamanho médio, pressão alvo igual a 17,0 psi, tempo de purga de 4 minutos e número de varreduras igual a três. A massa específica obtida correspondeu a média das 3 medições.

5.2.4. Análise termogravimétrica

A determinação da perda por calcinação (PPC) e dos termogramas das amostras de smithsonita e dolomita foram efetuadas no equipamento TGA Q50 V20.10 Build 36 da marca TA Instruments, do Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termogravimétrica do DEMIN/UFOP. As condições padrão dos ensaios efetuados foram: temperatura final de 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de gás nitrogênio de 100mL/min, sendo 90mL/min para a amostra e 10mL/min para a balança, e com isoterma de 5 minutos.

5.2.5. Caracterização granulométrica

As distribuições granulométricas das frações flotadas e afundadas, provenientes dos ensaios de microflotação dos minerais smithsonita e dolomita, foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFOP. O peneiramento foi realizado a seco em peneirador vibratório. A série de peneiras utilizada foi a Tyler com aberturas de 300 a 38 µm (48 a 400#). Com as curvas de distribuição granulométrica das frações flotadas e afundadas foi possível fazer a recomposição da distribuição granulométrica da alimentação da microflotação para posteriormente calcular o diâmetro médio da alimentação.

As análises granulométricas das alíquotas dos minerais utilizadas nos testes de potencial zeta foram feitas no granulômetro à laser Cilas, modelo 1064 do Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP. As condições padrão dos ensaios foram: água filtrada sem adição de dispersantes e com agitação por ultrassom durante 60 segundos. O intuito dessa

análise foi determinar a proporção de partículas menores que 10 μm , que foi considerada no cálculo da massa de amostra dos minerais para ensaios de determinação do potencial zeta.

5.3. Preparação dos reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios de microflotação em tudo de Hallimond modificado e determinação de potencial zeta estão apresentados na Tabela 6. As soluções foram preparadas no Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP e conforme a concentração desejada as soluções mãe foram diluídas.

Tabela 6: Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta

Reagente	Função	Fabricante
Eterdiamina Tomamine®	Coletor	Air Products
Silicato de Sódio (Na_2SiO_3) de módulo 3,33	Depressor	Quimidrol
Sulfeto de Sódio (Na_2S)	Sulfetizante	Fornecido pela Votorantim Metais
Cloreto de zinco P.A. (ZnCl_2)	Fonte de íons Zn^{2+}	Vetec
Cloreto de magnésio P.A. (MgCl_2)	Fonte de íons Mg^{2+}	Synth
Cloreto de cálcio P.A. (CaCl_2)	Fonte de íons Ca^{2+}	Synth
Cloreto de sódio P.A. (NaCl)	Manter a força iônica constante	Êxodo
Ácido clorídrico P.A. (HCl)	Regulador de pH	F Maia
Hidróxido de sódio P.A. (NaOH)	Regulador de pH	Synth

5.3.1. Preparação de soluções de reagentes em concentração % p/v

A preparação das soluções mãe de eterdiamina, silicato de sódio, MgCl_2 , CaCl_2 e NaOH necessária para a obtenção da concentração em % p/v foi efetuada da seguinte maneira:

- i. Pesou-se a massa do reagente em um béquer de 100 mL.
- ii. Adicionaram-se cerca de 40 mL de água destilada, sob agitação magnética constante até se obter uma solução límpida.

- iii. Transferiu-se para balão volumétrico com capacidade de 100,0 mL e completou-se o volume com água destilada.
- iv. Homogeneizou-se a solução através de agitação magnética.

As concentrações das soluções mãe de eterdiamina, silicato de sódio, $MgCl_2$ e $CaCl_2$ foram todas de 1 % p/V. Na preparação da solução de silicato de sódio levou-se em conta que a porcentagem de sólidos desse reagente era de 37,8 %. Para o controle de pH na faixa básica foram utilizadas soluções de NaOH de 5, 1 e 0,1 % p/V.

5.3.2. Preparação das soluções de reagentes em concentrações molares

A preparação das soluções em concentrações molares de Na_2S , $ZnCl_2$ e NaCl, usadas nos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta foi efetuada da seguinte maneira:

- i. Pesaram-se as massas necessárias de Na_2S (3,9025 g para a concentração de $(5,0 \times 10^{-1} M)$, ou de $ZnCl_2$ (0,7, 3,4 ou 6,8 mg, para a obtenção das concentrações de $5,0 \times 10^{-1} M$, $5,0 \times 10^{-6} M$, $2,5 \times 10^{-5} M$ e $5,0 \times 10^{-5} M$ respectivamente). No caso da solução de NaCl pesou-se 5,8 mg para a concentração de $1 \times 10^{-4} M$.
- ii. Adicionaram-se cerca de 40 mL de água destilada, sob agitação magnética constante até se obter uma solução límpida.
- iii. Transferiu-se para balão volumétrico com capacidade de 1000,0 mL e completou-se o volume com água destilada.
- iv. Homogeneizou-se a solução através de agitação magnética.

5.3.3. Preparação das soluções de HCl em concentração % v/v

O preparo das soluções de HCl utilizadas para regular o pH das soluções utilizadas nos ensaios de microflotação e determinação de potencial zeta foram efetuadas da seguinte forma:

- i. Pipetaram-se 5,0 mL (5% v/v), 1,0 mL (1% v/v) ou 0,1 mL (0,1% v/v) de ácido clorídrico (HCl) 37,5% em um béquer de 100,0 mL contendo água destilada.

- ii. Transferiu-se para balão volumétrico com capacidade de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.
- iii. Homogeneizou-se a solução através de agitação magnética.

5.4. Ensaio de microflotação em tubo de Hallimond modificado

Os ensaios de microflotação foram realizados em triplicata e admitindo-se desvio padrão máximo de 5%. Os testes foram realizados utilizando tubo de Hallimond modificado de 250,0 mL, conforme montagem apresentada na Figura 24, disponível no Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP.

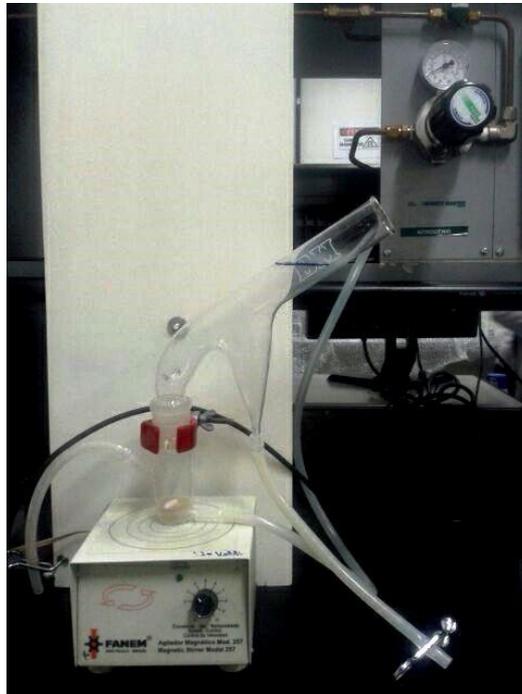


Figura 24: Montagem utilizada nos ensaios de microflotação

A flotabilidade foi calculada conforme a Equação 15. Para determinar o arraste (1,26% para a smithsonita e 6,06% para a dolomita) foi realizado o ensaio de microflotação em triplicata com cada mineral condicionado apenas com água em pH natural. O valor de pH considerado em cada teste foi a média aritmética do pH dos reagentes e da água destilada utilizados.

$$Flotabilidade = \left[\frac{(massa\ de\ flotado)}{(massa\ de\ flotado + massa\ de\ afundado)} \right] - arraste \quad (15)$$

Os testes de microflotação visaram determinar as condições (pH, dosagens e tempos de condicionamento de eterdiamina, sulfeto de sódio e silicato de sódio) para a separação seletiva entre a smithsonita e a dolomita. Posteriormente, foram investigados a influência dos cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} na flotabilidade da smithsonita e do cátion Zn^{2+} na flotabilidade da dolomita para os valores ótimos de pH, dosagem de eterdiamina, sulfeto de sódio, silicato de sódio e respectivos tempos de condicionamento dos reagentes, determinados anteriormente. Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros e condições dos testes de microflotação.

Tabela 7: Parâmetros e condições avaliados nos testes de microflotação

Parâmetro	Condições
Concentração de eterdiamina Tomamine® (mg/L)	1,9 e 18,5
Tempo de condicionamento da dodecilamina (min)	4, 7 e 10
pH da solução	6, 8, 10, 11 e 12
Concentração do sulfeto de sódio (M)	$1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ e $5,0 \times 10^{-2}$
Tempo de condicionamento do sulfeto de sódio (min)	2, 3, 4 e 6
Concentração do silicato de sódio (mg/L)	1,5; 3,0; 6,0 e 9,0
Tempo de condicionamento do silicato de sódio (min)	3, 5 e 7
Concentração de $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$ (M)	$1,0 \times 10^{-6}$, $5,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$
Tempo de condicionamento $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$ (min)	3, 5 e 7

5.4.1. Ensaio de microflotação com eterdiamina

O procedimento experimental dos ensaios de microflotação com a eterdiamina constou de:

- i. Pesou-se 1,0 g de mineral smithsonita ou dolomita e transferiu-se o mineral para o tubo de Hallimond.
- ii. Adicionaram-se 50,0 mL da solução de eterdiamina na concentração e valor pH desejados.
- iii. Ligou-se o agitador magnético, ajustou-se a agitação e acionou-se o cronômetro para marcar o tempo de condicionamento com a solução de amina.
- iv. Passado o tempo de condicionamento, completou-se o volume do tubo de Hallimond com água destilada com valor de pH aproximadamente igual da solução de amina.
- v. Abriu-se o registro para a passagem do gás nitrogênio com vazão média de 60 mL/min e cronometrou-se 1 min para a flotação.
- vi. Fechou-se o registro de gás nitrogênio e cessou-se a agitação magnética.

- vii. Recolheram-se as partículas flotadas e afundadas, que foram filtradas, secadas e pesadas.

5.4.2. Ensaio de microflotação com sulfeto de sódio ou silicato de sódio e eterdiamina

Para os ensaios de microflotação usando sulfeto de sódio ou silicato de sódio procedeu-se da seguinte forma:

- i. Pesou-se 1,0 g do mineral smithsonita ou dolomita e transferiu-se o mineral para o tubo de Hallimond.
- ii. Adicionaram-se 50,0 mL da solução de sulfeto de sódio ou silicato de sódio na concentração desejada e pH 11.
- iii. Ligou-se o agitador magnético, ajustou-se a agitação e acionou-se o cronômetro para marcar o tempo de condicionamento com a solução de sulfeto de sódio ou silicato de sódio.
- iv. Adicionaram-se 2,30 mL da solução de eterdiamina na concentração 2000 mg/L, para obter uma concentração final de 18,5 mg/L, e pH 11.
- v. Cronometrou-se 7 minutos para o condicionamento com o coletor eterdiamina .
- vi. Idênticos as etapas iv a vii do item 5.4.1.

5.4.3. Ensaio de microflotação com silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina

Nessa etapa dos ensaios de microflotação avaliou-se a flotabilidade de ambos os minerais quando condicionados com depressor, agente sulfetizante e coletor para as condições ótimas determinadas nos testes anteriores, sendo que para o depressor foram avaliadas duas dosagens diferentes. Nesses testes também foi avaliado se a ordem de adição do agente sulfetizante e do depressor altera na flotabilidade, ou seja, em alguns testes o sulfetizante foi adicionado primeiro ao sistema, enquanto em outros, o depressor foi o primeiro a ser adicionado. Os testes foram realizados da seguinte maneira:

- i. Pesou-se 1,0 g do mineral smithsonita ou dolomita e transferiu-se o mineral para o tubo de Hallimond.
- ii. Adicionaram-se 50,0 mL da solução de sulfeto de sódio em pH 11 e na concentração $2,5 \times 10^{-2} \text{M}$, para obter uma concentração final no tubo de Hallimond de $5 \times 10^{-3} \text{M}$, ou

50,0 mL da de solução de silicato de sódio na concentração desejada, e ajustada para pH 11.

- iii. Ligou-se o agitador magnético, ajustou-se a agitação, acionou-se o cronômetro e marcou 3 minutos que é o tempo de condicionamento com a solução de sulfeto de sódio ou da solução silicato de sódio.
- iv. Adicionaram-se 1,5 mL ou 6,0 mL da solução de silicato de sódio na concentração 250 mg/L, visando obter uma concentração final no tubo de Hallimond de 1,5mg/L ou 6,0 mg/L, respectivamente, ou 2,50 mL da de solução de sulfeto de sódio na concentração 0,5 M, para obter uma concentração final no tubo de Hallimond de 5×10^{-3} M, e ajustada para pH 11.
- v. Posteriormente, cronometrou-se 3 minutos que é o tempo de condicionamento com a solução de sulfeto de sódio ou com a solução silicato de sódio.
- vi. Idênticos as etapas iv a vi do item 5.4.2.

5.4.4. Ensaio com os sais: cloreto de magnésio ($MgCl_2$), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e eterdiamina

O procedimento experimental adotado pra estes testes foi o seguinte:

- i. Pesou-se 1,0 g do mineral smithsonita ou dolomita e transferiu-se o mineral para o tubo de Hallimond.
- ii. Adicionaram-se 50,0 mL da solução do sal em estudo ($MgCl_2$, $CaCl_2$ ou $ZnCl_2$) na concentração desejada e ajustada para pH 11.
- iii. Ligou-se o agitador magnético, ajustou-se a agitação, acionou-se o cronômetro e marcou 3 minutos, que é o tempo de condicionamento com a solução do sal ($MgCl_2$, $CaCl_2$ ou $ZnCl_2$).
- iv. Idênticos as etapas de iv a vi do item 5.4.2.

5.4.5. Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio e eterdiamina

Os testes foram realizados da seguinte maneira:

- i. Idênticos as etapas i a iii do item 5.4.4.

- ii. Adicionaram-se 2,0 mL da solução de silicato de sódio na concentração 750 mg/L, visando obter uma concentração final no tubo de Hallimond igual a 6,0 mg/L e condicionou por 3 minutos.
- iii. Idênticos as etapas de iv a vi do item 5.4.2.

5.4.6. Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), sulfeto de sódio e eterdiamina

Os procedimentos experimentais foram desenvolvidos da seguinte maneira:

- i. Idênticos as etapas i a iii do item 5.4.4.
- ii. Adicionaram-se 2,5 mL da solução de sulfeto de sódio na concentração 0,5 M, visando obter uma concentração final no tubo de Hallimond igual a $5,0 \times 10^{-3}$ M e condicionou por 3 minutos.
- iii. Idênticos as etapas de iv a vi do item 5.4.2.

5.4.7. Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina

A fim de avaliar a influência dos cátions, do agente sulfetizante, do depressor e do coletor na flotação dos minerais smithsonita e dolomita, foram realizados ensaios para as condições ótimas de tempo de condicionamento e dosagem dos reagentes determinadas anteriormente. Os testes com os cátions que foram realizados para duas dosagens distintas. O procedimento experimental adotado foi o seguinte:

- i. Idênticos as etapas i a iii do item 5.4.4.
- ii. Adicionaram-se 2,0 mL da solução de silicato de sódio na concentração 750 mg/L, visando obter uma concentração final no tubo de Hallimond igual a 6,0 mg/L e condicionou por 3 minutos.
- iii. Em seguida, adicionaram-se 2,50 mL da solução de sulfeto de sódio na concentração 0,5 M, para obter uma concentração final no tubo de Hallimond de 5×10^{-3} M, e ajustada para pH 11 e condicionou por 3 minutos.
- iv. Idêntico as etapas de iv a vi do item 5.4.2.

5.5. Determinação do potencial zeta

Para determinação das curvas de potencial zeta dos minerais smithsonita e dolomita foi utilizado o zetâmetro da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano Z do Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP. Conforme Arantes (2012), o equipamento determina automaticamente a mobilidade eletroforética das partículas, transformando essa medida em potencial zeta (ζ) através da Equação de Smoluchowski.

Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo que cada medida retornava três valores, admitindo-se desvio padrão máximo de 5%. A determinação das massas dos minerais foi feita de modo que a suspensão utilizada para o ensaio apresentasse porcentagem de sólidos, com granulometria menor que 10 μ m, igual a 0,01%. A solução de NaCl foi utilizada como eletrólito indiferente e mantinha a força iônica constante. Essa solução era deixada em equilíbrio por 15 horas com o mineral, conforme determinado por Araújo (2016). Transcorrido o tempo de equilíbrio, a dispersão contida na proveta era agitada por inversão e colocada para decantar a fim de garantir que as partículas presentes na suspensão fossem menores que 10 μ m.

O tempo de sedimentação das partículas de 10 μ m dos minerais foi calculado utilizando a equação de Stokes (Equação 16).

$$V_s = \frac{d^2 \times g \times (\rho_s - \rho_f)}{18 \times \eta} \quad (16)$$

Onde: V_s é a velocidade terminal de sedimentação dada em m/s

ρ_s é o peso específicos do mineral (4374,2 kg/m³ para a smithsonita e 2915,8 kg/m³ para a dolomita).

ρ_f é o peso específico do fluido (1000,0 kg/m³ para a água)

η é a viscosidade do fluido (1,0x10⁻³ kg/m.s para a água)

g é a aceleração da gravidade (9,8 m/s²)

d é o diâmetro da partícula (10 μ m).

Ao se obter o valor de V_s e sabendo que a altura da proveta era de 26,7 cm, foi possível

calcular o tempo de sedimentação para partículas de 10 µm de smithsonita (26 min) e dolomita (47 min).

Transcorrido o tempo de sedimentação foram realizados ensaios na ausência e na presença dos reagentes nas condições ótimas de concentração obtidos pelos testes de microflotação e para diferentes valores de pH, conforme a Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros e condições avaliados nos ensaios de determinação do potencial zeta

Parâmetro	Condições
Concentração da solução de cloreto de sódio (M)	$1,0 \times 10^{-4}$
Concentração da solução de eterdiamina (mg/L)	18,5
Tempo de condicionamento da solução de eterdiamina (min)	7
Concentração da solução de sulfeto de sódio (M)	$5,0 \times 10^{-3}$
Concentração da solução de silicato de sódio (mg/L)	6,0
Concentração das soluções de $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$ (M)	$1,0 \times 10^{-6}$
Tempo de condicionamento das soluções de sulfeto de sódio, silicato de sódio, $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$ (min)	3
Valores de pH avaliados	6, 8, 10, 11 e 12

As condições operacionais padrão do zetâmetro foram: índice de refração igual a 1,718 para a smithsonita e 15,92 para a dolomita, e absorção igual a 0,10 para ambos os minerais. As medidas de potencial zeta foram realizadas a 25°C, com tempo de equilíbrio de 2 minutos e na ausência de dispersantes.

5.5.1. Determinação do potencial zeta sem a adição de reagentes

Em uma primeira fase foram levantadas as curvas de potencial zeta dos minerais na ausência de reagentes para tempo de equilíbrio de 0 e 15 h. Os procedimentos experimentais foram os seguintes:

- i. Pesou-se uma amostra de 0,0444g do mineral smithsonita ou 0,0390g do mineral dolomita e transferiu-se a mesma para uma proveta graduada de 250,0 mL.
- ii. Completou-se o volume da proveta com a solução de NaCl na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ M.
- iii. Cobriu-se a entrada da proveta com filme plástico.
- iv. Deixou-se a suspensão em equilíbrio durante 0 ou 15 horas.

- v. Passado o tempo de repouso, agitou-se a proveta e posteriormente a mesma foi deixada em repouso, por 26 minutos para a smithsonita e 43 minutos para os testes com dolomita, para garantir que as partículas presentes na suspensão eram $<10\ \mu\text{m}$.
- vi. Transcorrido o tempo de sedimentação, retirou-se uma alíquota de 200,0 mL da suspensão que foi distribuída em cinco béqueres (40,0 mL em cada béquer).
- vii. Ajustou-se o valor de pH, sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- viii. Injetou-se, com auxílio de uma seringa, uma alíquota da suspensão na cubeta do zetâmetro, que era cuidadosamente fechada.
- ix. Inseriu-se a cubeta no zetâmetro para a medida do potencial zeta (três leituras).
- x. Removeu-se a cubeta do equipamento. Mediu-se novamente o valor de pH da suspensão remanescente no béquer. Para cada medida do potencial zeta, considerava-se o valor médio de pH, determinados no início e no final do ensaios.
- xi. Realizaram-se os passos de vii a x para todos os valores de pH avaliados que foram descritos na Tabela 8.

Para todos os ensaios subsequentes foi usado a suspensão com $1 \times 10^{-4}\text{M}$ de NaCl que permaneceu em equilíbrio por 15 horas.

5.5.2. Determinação de potencial zeta dos minerais condicionados com cada reagente utilizado nos ensaios de microflotação

A medida do potencial zeta dos minerais condicionados com os reagentes: eterdiamina, sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais (MgCl_2 , CaCl_2 , ZnCl_2) foi realizada para diferentes valores de pH, nas melhores condições de concentrações e tempo de condicionamento descritos na Tabela 8. As soluções de MgCl_2 e CaCl_2 foram utilizadas para os ensaios com o mineral smithsonita, enquanto a solução de ZnCl_2 foi empregada para os testes com o mineral dolomita. O procedimento experimental adotado foi o seguinte:

- i. Idêntico aos passos i a iii do item 5.5.1.
- ii. Deixou-se a suspensão em equilíbrio durante 15 horas.
- iii. Idêntico ao passo v do item 5.5.1.
- iv. Transcorrido o tempo de sedimentação, retirou-se uma alíquota de 175,0 mL da suspensão que foi distribuída em cinco béqueres (35,0 mL em cada béquer).

- v. Adicionaram-se em cada béquer 15,0 mL da solução de eterdiamina, sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$) na concentração desejada.
- vi. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- vii. Cronometraram-se 7 minutos para os ensaios com a solução de eterdiamina ou 3 minutos para os testes com qualquer um dos demais reagentes avaliados.
- viii. Idêntico aos passos viii a x do item 5.5.1.
- ix. Realizaram-se os passos de v a vii para todos os valores de pH avaliados que foram descritos na Tabela 8.

5.5.3. Determinação do potencial zeta dos minerais condicionados com silicato de sódio, sulfeto de sódio ou sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$) seguido do condicionamento com eterdiamina

A medida do potencial zeta dos minerais condicionados com cada um dos seguintes reagentes: sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$) seguido do condicionamento com eterdiamina foi realizada para os valores de pH, concentrações e tempo de condicionamento conforme apresentado pela Tabela 8. As soluções de $MgCl_2$ e $CaCl_2$ foram utilizadas para os ensaios com o mineral smithsonita, enquanto a solução de $ZnCl_2$ foi empregada para os testes com o mineral dolomita. Os testes foram realizados da seguinte maneira:

- i. Idêntico aos passos i a iv do item 5.5.2.
- ii. Adicionaram-se ao béquer 10,0 mL da solução de sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$) na concentração desejada.
- iii. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- iv. Cronometraram-se 3 minutos para o condicionamento das soluções de sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$).
- v. Adicionaram-se em cada béquer 5,0 mL da solução de eterdiamina na concentração de 185,4 mg/L, para obter uma concentração final no béquer de 18,5 mg/L.
- vi. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.

- vii. Cronometraram-se 7 minutos, que era o tempo de condicionamento da solução de amina
- viii. Idêntico aos passos viii e ix do item 5.5.2.

5.4.4. Determinação do potencial zeta dos minerais na presença de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina

A medida do potencial zeta dos minerais condicionados com silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina foi realizada para os valores de pH, concentrações e tempo de condicionamento conforme apresentado na Tabela 8. O procedimento experimental adotado foi o seguinte:

- i. Idêntico aos passos i a iv do item 5.5.2.
- ii. Adicionaram-se ao béquer 5,0 mL da solução de silicato de sódio na concentração 60,0 mg/L, para obter uma concentração no volume final do béquer de 6,0 mg/L.
- iii. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- iv. Cronometraram-se 3 minutos para o condicionamento da solução de silicato de sódio.
- v. Em seguida, adicionaram-se ao béquer 5,0 mL da solução de sulfeto de sódio na concentração $5 \times 10^{-2} \text{M}$, para obter uma concentração no volume final do béquer de $5 \times 10^{-3} \text{M}$.
- vi. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- vii. Cronometraram-se 3 minutos para o condicionamento da solução de sulfeto de sódio.
- viii. Idêntico aos passos v a vii do item 5.5.3.
- ix. Idêntico aos passos viii e ix do item 5.5.2.

5.4.5. Determinação do potencial zeta dos minerais na presença dos sais (MgCl_2 , CaCl_2 e ZnCl_2), silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina

A medida do potencial zeta dos minerais condicionados com os sais (MgCl_2 , CaCl_2 ou ZnCl_2), silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina foi realizada seguinte maneira:

- i. Idêntico aos passos i a iii do item 5.5.2.

- ii. Transcorrido o tempo de sedimentação, retirou-se uma alíquota de 150,0 mL da suspensão e transferiu a mesma para cinco béqueres, distribuindo o volume de 30,0 mL em cada béquer.
- iii. Posteriormente, adicionaram-se ao béquer 5,0 mL da solução de silicato de MgCl_2 , CaCl_2 ou ZnCl_2 na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{M}$, para obter uma concentração no volume final do béquer de $1 \times 10^{-6} \text{M}$. As soluções de MgCl_2 e CaCl_2 foram utilizadas para os ensaios com o mineral smithsonita, enquanto a solução de ZnCl_2 foi empregada para os testes com o mineral dolomita.
- iv. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- v. Cronometraram-se 3 minutos para o condicionamento com a a solução de MgCl_2 , CaCl_2 ou ZnCl_2 .
- vi. Posteriormente, adicionaram-se ao béquer 5,0 mL da solução de silicato de sódio na concentração de 60,0 mg/L, para obter uma concentração no volume final do béquer de 6,0 mg/L.
- vii. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- viii. Cronometraram-se 3 minutos para o condicionamento com a solução de silicato de sódio.
- ix. Em seguida, adicionaram-se ao béquer 5,0 mL da solução de sulfeto de sódio na concentração $5 \times 10^{-2} \text{M}$, para obter uma concentração no volume final do béquer de $5 \times 10^{-3} \text{M}$.
- x. Ajustou-se o valor de pH , sob agitação magnética constante, usando as soluções de NaOH ou HCl.
- xi. Cronometraram-se 3 minutos para o condicionamento com a solução de sulfeto de sódio.
- xii. Idêntico aos passos v a vii do item 5.5.3.
- xiii. Idêntico aos passos viii e ix do item 5.5.2.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das amostras dos minerais, nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta.

6.1. Caracterização das amostras minerais

6.1.1. Caracterização mineralógica, química e física das amostras de smithsonita e dolomita

As composições mineralógicas das amostras dos minerais smithsonita e dolomita estão apresentadas nos difratogramas de raios X das Figuras 25 e 26, respectivamente.

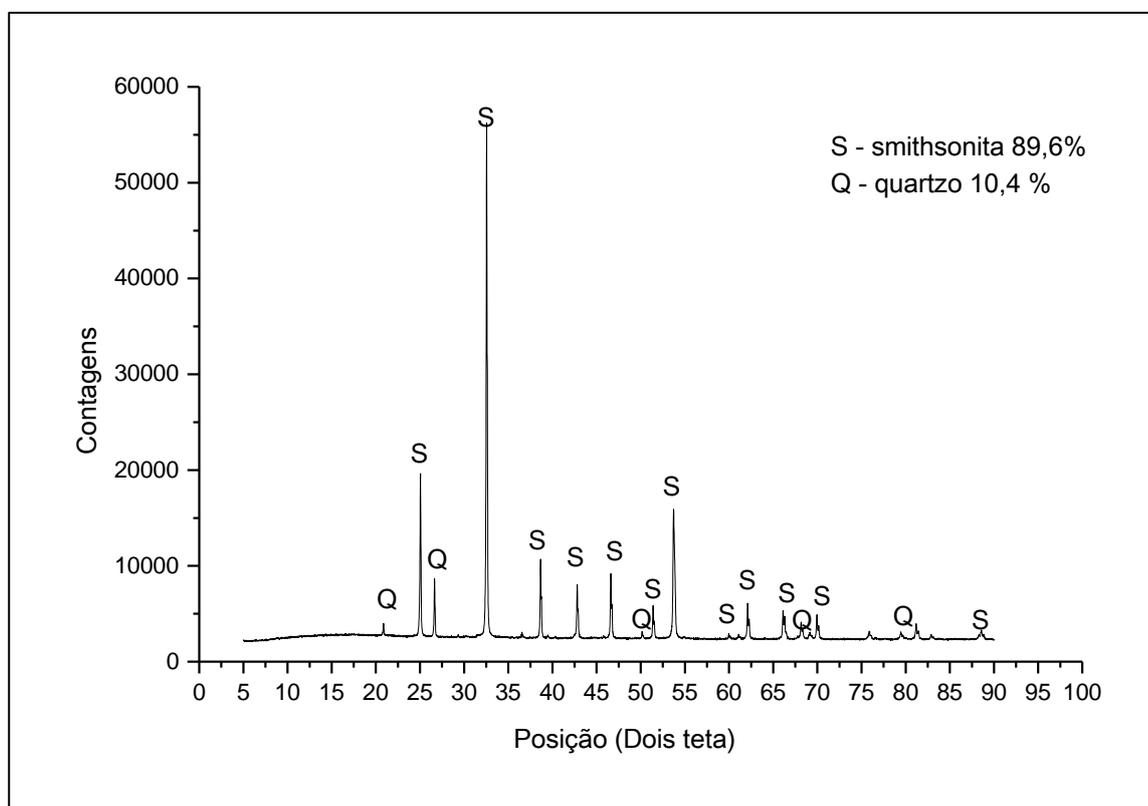


Figura 25: Difratograma de raios X da amostra de smithsonita

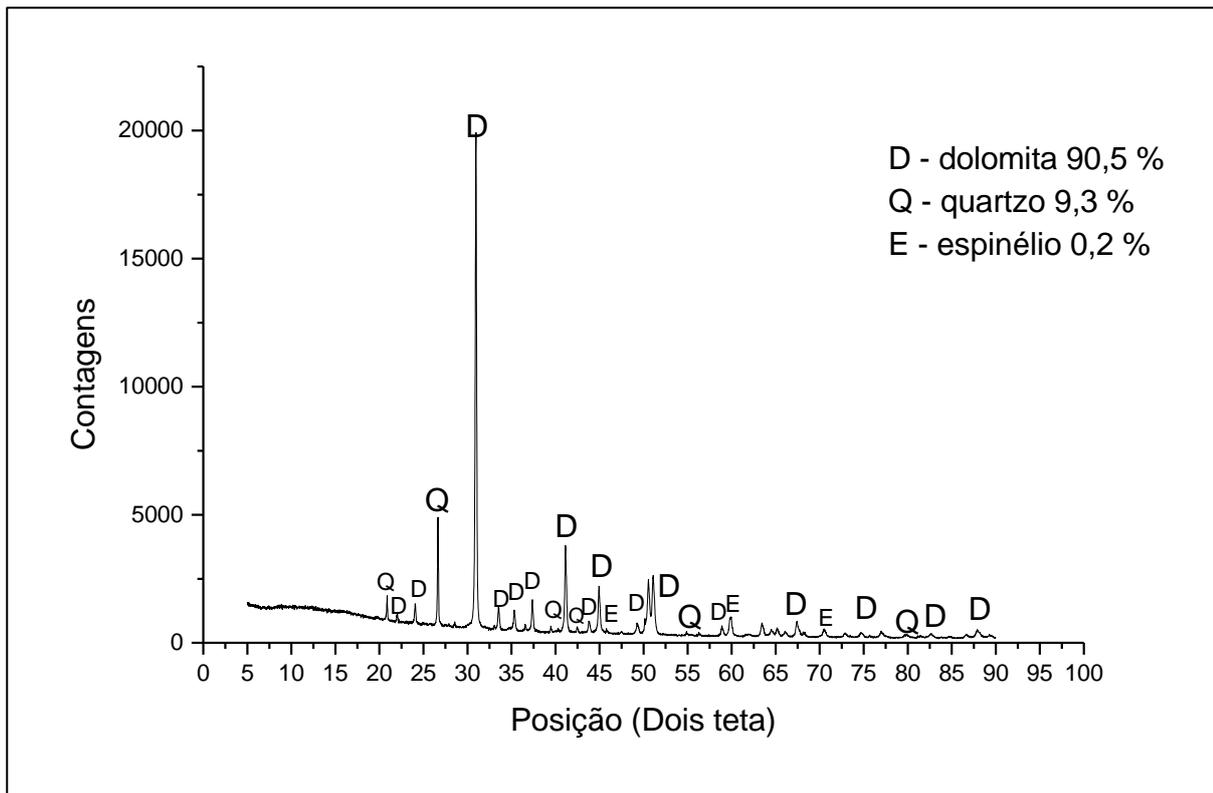


Figura 26: Difratoograma de raios X da amostra de dolomita

Através do difratograma de raios X da amostra de smithsonita (Figura 25) foi possível observar a presença dos minerais smithsonita (89,6 %) e quartzo (10,4 %). Já no difratograma de raios X da amostra de dolomita (Figura 26) identificaram-se os minerais dolomita (90,5 %), quartzo (9,3 %) e traço de espinélio (0,2 %).

A Tabela 9 apresenta a composição química da amostra de smithsonita utilizada no trabalho.

Tabela 9: Composição química da amostra de smithsonita

Composição química da amostra de smithsonita (% em massa)								
Zn	Pb	Ag	Fe	Cu	Ca	Mg	SiO ₂	Outros
44,00	0,50	2,00	0,88	11,53	0,15	0,62	21,93	18,39

Pela estequiometria, o mineral smithsonita puro possui teor máximo de 52,2 % de Zn. Como o teor de Zn da amostra era de 44,00 %, isso corresponde a 84,37% de smithsonita na amostra, que é diferente da proporção do mineral (89,6 %) obtida pelo método de Rietveld, que pode estar relacionado com substituições isomórficas de Zn²⁺ da rede cristalina do mineral por Fe²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺ (Dana, 1984). No entanto, a proporção de smithsonita determinada por microanálise de grãos de smithsonita as região de Ambrósia Norte efetuada por Araújo

(2016) está coerente com os resultados obtidos pela difratometria de raios X utilizando o método de Rietveld (Figura 25).

A Tabela 10 apresenta a composição química do mineral dolomita utilizada neste trabalho.

Tabela 10: Composição química da amostra de dolomita

Composição química da amostra de dolomita (% em massa)					
Zn	Pb	Fe	Ca	Mg	Outros
0,18	0,01	0,78	17,84	11,88	69,31

A dolomita é composta por 21,7% de Ca e 13,2% de Mg. Assumindo que todo o Ca (17,84%) é proveniente da dolomita, pode-se afirmar que a amostra é constituída por 82,10% de dolomita. Fazendo o mesmo raciocínio para o teor de Mg (11,88%) presente na Tabela 10, a proporção de dolomita da amostra usada no trabalho é 90,10%, que está coerente com os valores obtidos na difratometria de raios X (Figura 26).

A discrepância dos valores obtidos através de cálculo estequiométrico levando em consideração os teores de Ca e Mg da dolomita pode estar relacionada com substituições isomórficas do Ca^{2+} pelos cátions Fe^{2+} e Zn^{2+} , na rede cristalina da dolomita.

As massas específicas determinadas para os minerais smithsonita e dolomita foram respectivamente, $4,37 \text{ g/cm}^3$ e $2,92 \text{ g/cm}^3$. Esses resultados estão de acordo com os valores reportados por Dana (1984) e Araújo (2016), que são de 4,35 a $4,44 \text{ g/cm}^3$ para a smithsonita e de 2,85 a $2,91 \text{ g/cm}^3$ para a dolomita.

Na Figura 27 está apresentado o termograma da amostra de smithsonita.

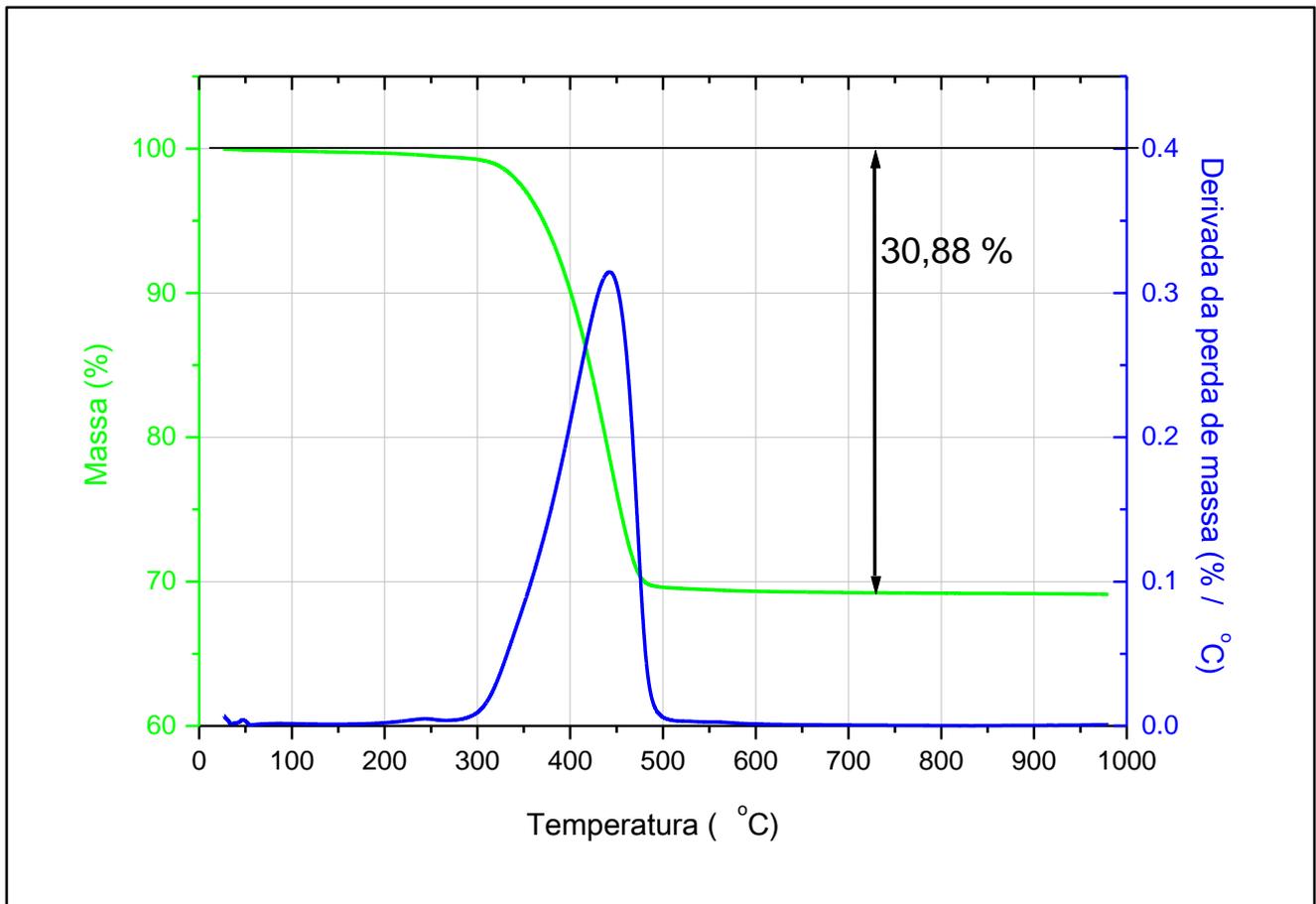


Figura 27: Curvas de TGA e DTG da amostra de smithsonita

Pela análise da Figura 27 é possível observar que a perda de massa da amostra de smithsonita foi de cerca de 30,9%, sendo iniciada em 200 °C e estendendo-se até aproximadamente 600 °C. Nota-se que o pico de decomposição térmica ocorre em torno de 450°C, que está na faixa de temperatura (470 -590°C), que está relacionada com a formação de óxido de zinco (ZnO) e liberação de gás carbônico (CO₂), como descreve a Equação 17 (FÖLDVÁRI, 2011).



Sabendo-se que o mineral smithsonita é composto por 64,9% de ZnO e 35,1% de CO₂, e considerando que perda de massa está relacionada com o gás carbônico liberado exclusivamente desse mineral, pode-se afirmar que essa amostra apresenta 88% de smithsonita, sendo esse valor próximo daqueles determinados por estequiometria (84,37 %) e DRX (89,6 %).

A Figura 28 ilustra as curvas de perda de massa e derivada de perda de massa em função da temperatura obtidas na análise termogravimétrica da amostra de dolomita.

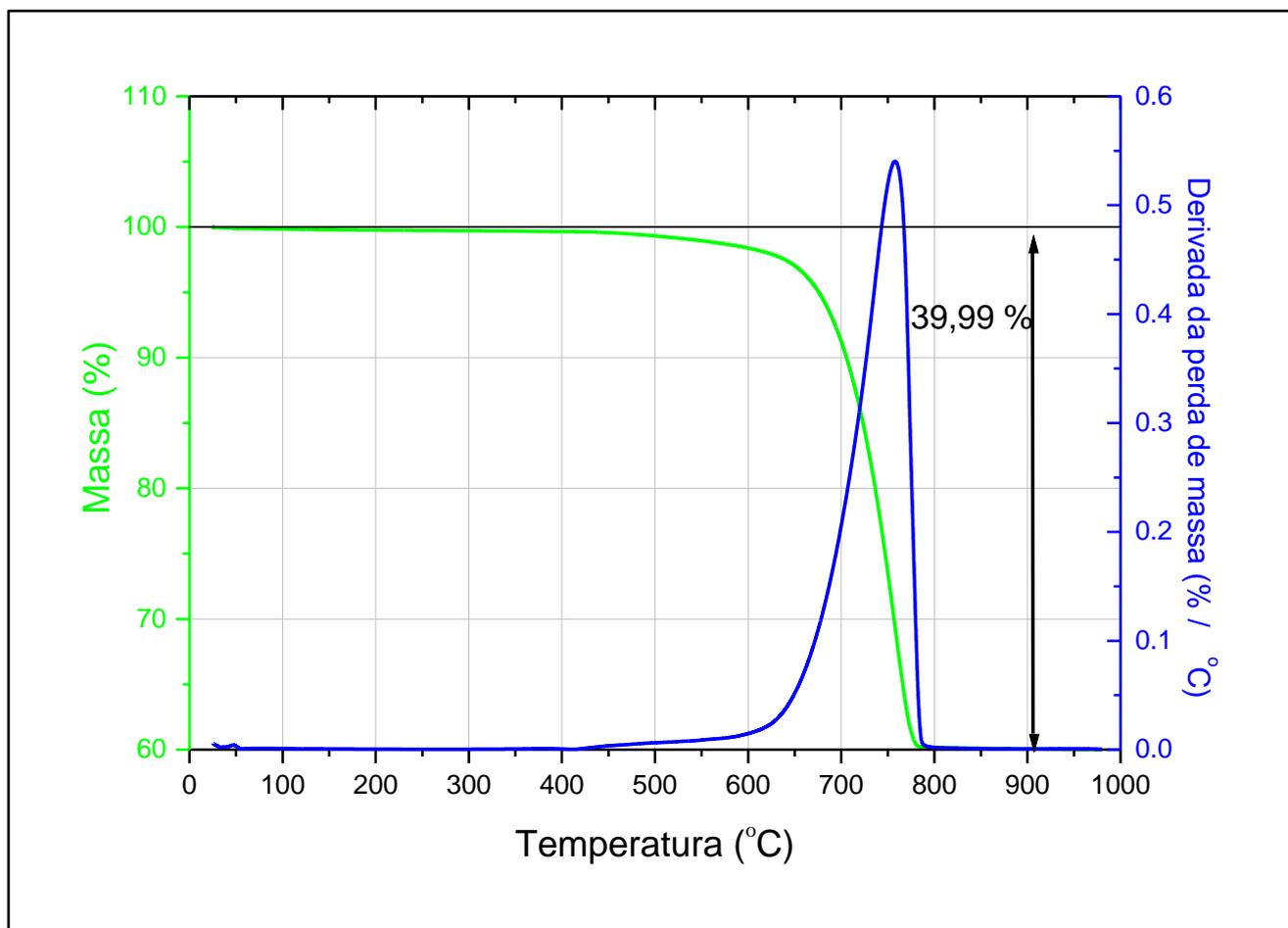
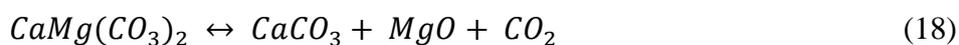


Figura 28: Curvas de TGA e DTG da amostra de dolomita

Pela Figura 28, nota-se que a perda de massa da amostra de dolomita foi de quase 40,0%. Essa perda iniciou-se em 430°C e encerrou-se na temperatura de 800 °C. O pico de decomposição térmica ocorre em torno de 760°C, e está de acordo com a faixa de temperatura de decomposição (750 - 800°C) observada por Földvári (2011). Segundo esse autor, a decomposição da dolomita ocorre em dois estágios, em um primeiro momento formam-se carbonato de cálcio (CaCO_3), óxido de magnésio (MgO) e gás carbônico (CO_2). Em seguida, o carbonato de cálcio (CaCO_3) também se decompõe formando óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO_2), como descrevem as equações 18 e 19.





Sabendo-se que o mineral dolomita é composto por 30,4% de CaO, 21,9% de MgO e 47,7% de CO₂, e levando-se em consideração que a perda de massa da amostra é devido a liberação de gás carbônico proveniente exclusivamente desse mineral, pode-se afirmar que a amostra é constituída por 83,8 % de dolomita . Esse resultado é menor que o valor determinado por DRX (90,5%) e mais próximo do valor obtido por cálculo estequiométrico (82,10 %) quando assumiu-se que todo o Ca (17,84%) era proveniente da dolomita.

Apesar de algumas discrepâncias entre as técnicas de caracterização, por motivos já discutidos, pode-se afirmar que as amostras apresentavam pureza superior à 84% para a smithsonita e 82% para a dolomita, que é satisfatória para a realização dos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta.

As Figuras 29 e 30 apresentam as distribuições granulométricas das amostras dos minerais smithsonita e dolomita, utilizadas na alimentação da microflotação, que foram determinadas a partir da recomposição das distribuições granulométricas das frações flotadas e afundadas dos ensaios de microflotação de ambos os minerais, e que se encontram no Apêndice A.

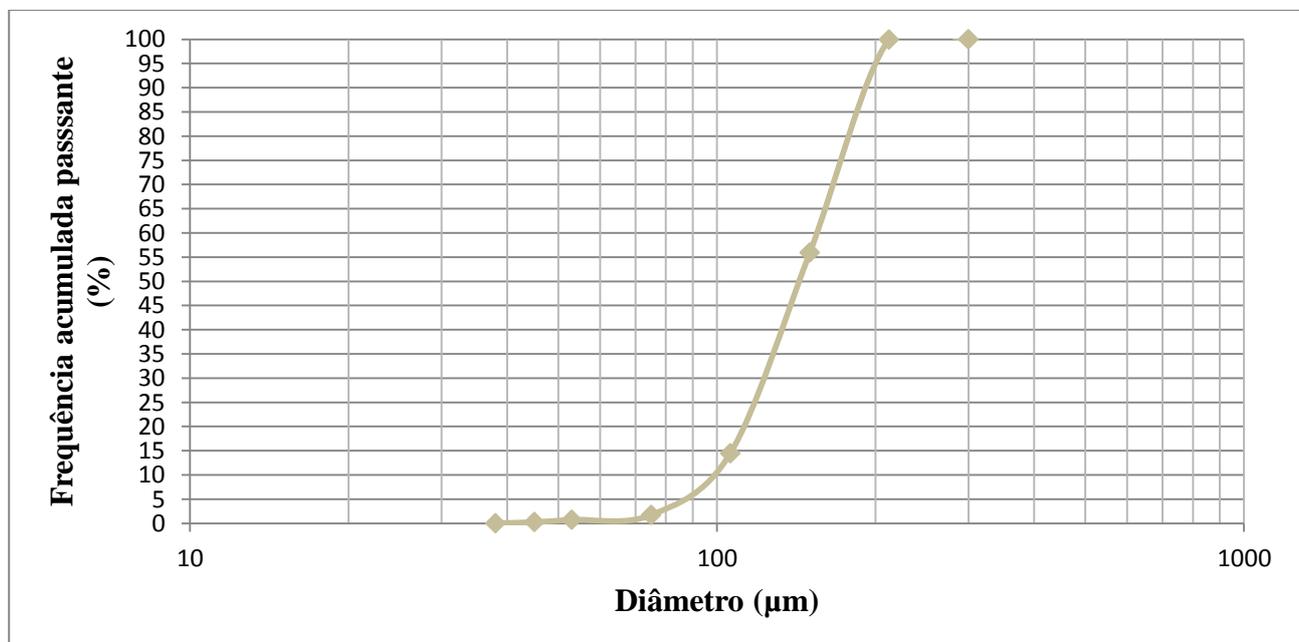


Figura 29: Curva de distribuição granulométrica da amostra de smithsonita usada nos ensaios de microflotação

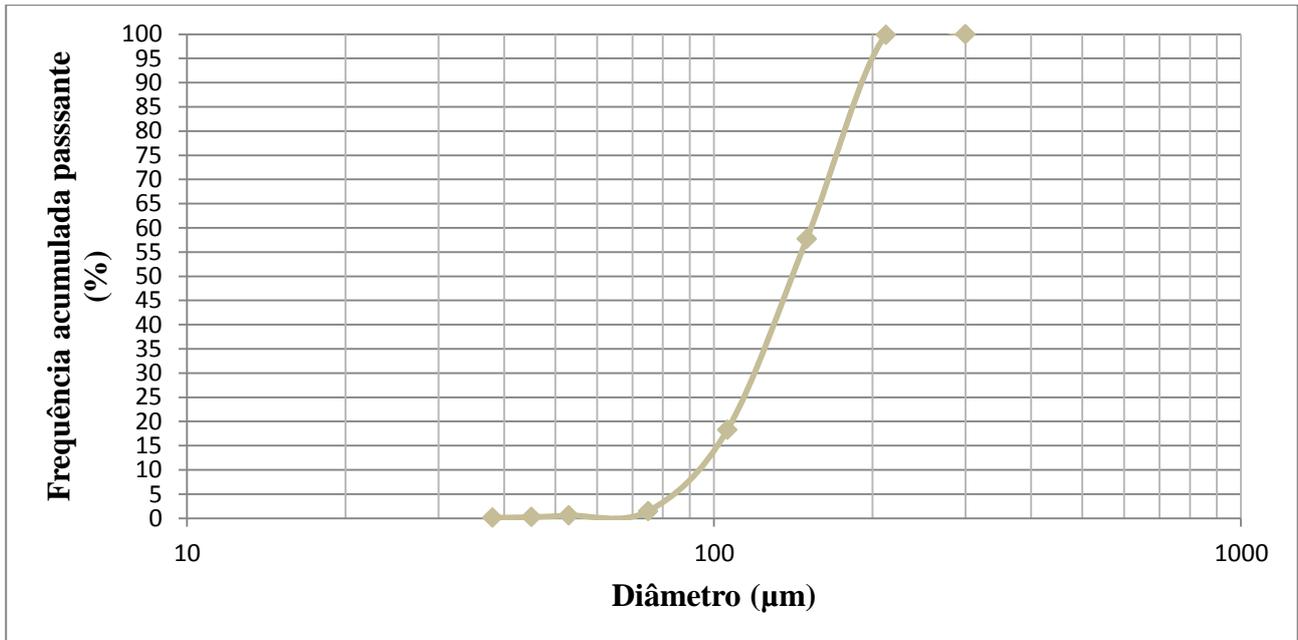


Figura 30: Curva de distribuição granulométrica da amostra de dolomita usada nos ensaios de microflotação

Pela análise das curvas de distribuição granulométrica pode-se observar que 90 % das partículas estão abaixo de 200 µm, e que as distribuições de tamanhos de partículas da smithsonita e dolomita são bastante semelhantes. Já o diâmetro médio de partículas da alimentação da microflotação calculado foi de 145 µm para o mineral smithsonita e 137 µm para a dolomita.

As distribuições granulométricas da fração menor que 37 µm da smithsonita e dolomita, utilizadas nos ensaios de potencial zeta, estão apresentadas nas Figuras 31 e 32, respectivamente. Observa-se que 56,3% das partículas de smithsonita são passantes em 10 µm, enquanto que para a dolomita essa proporção é de 64,1%.

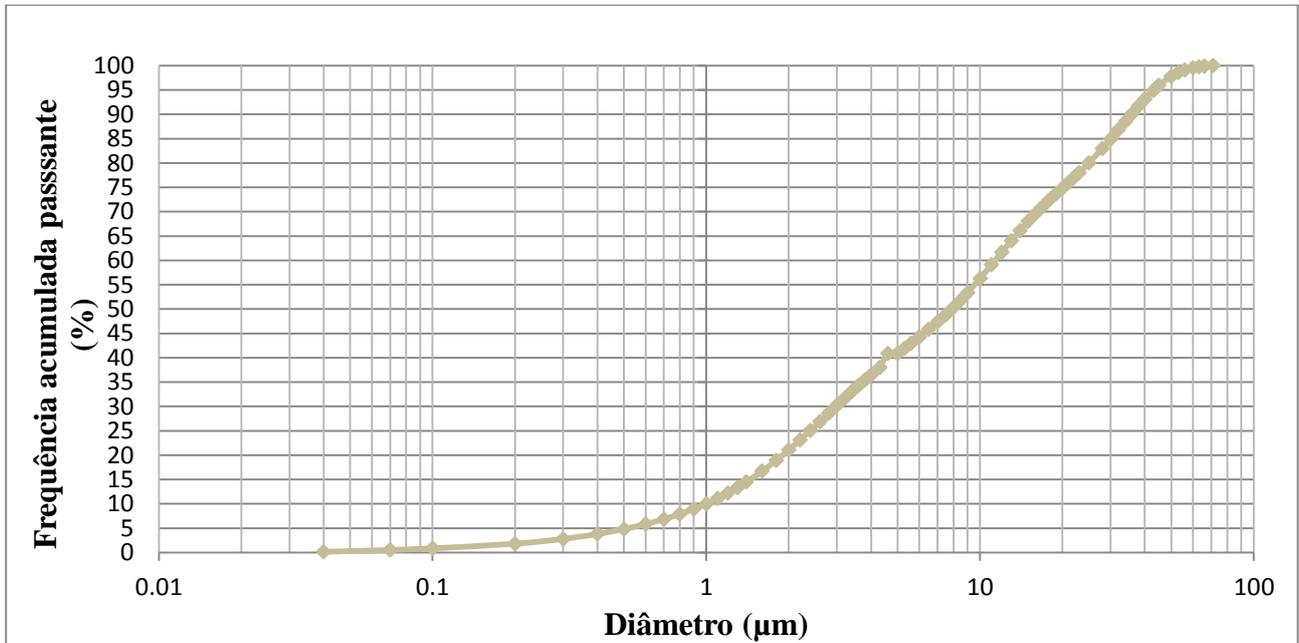


Figura 31: Distribuição granulométrica da fração – 37 µm da amostra de smithsonita

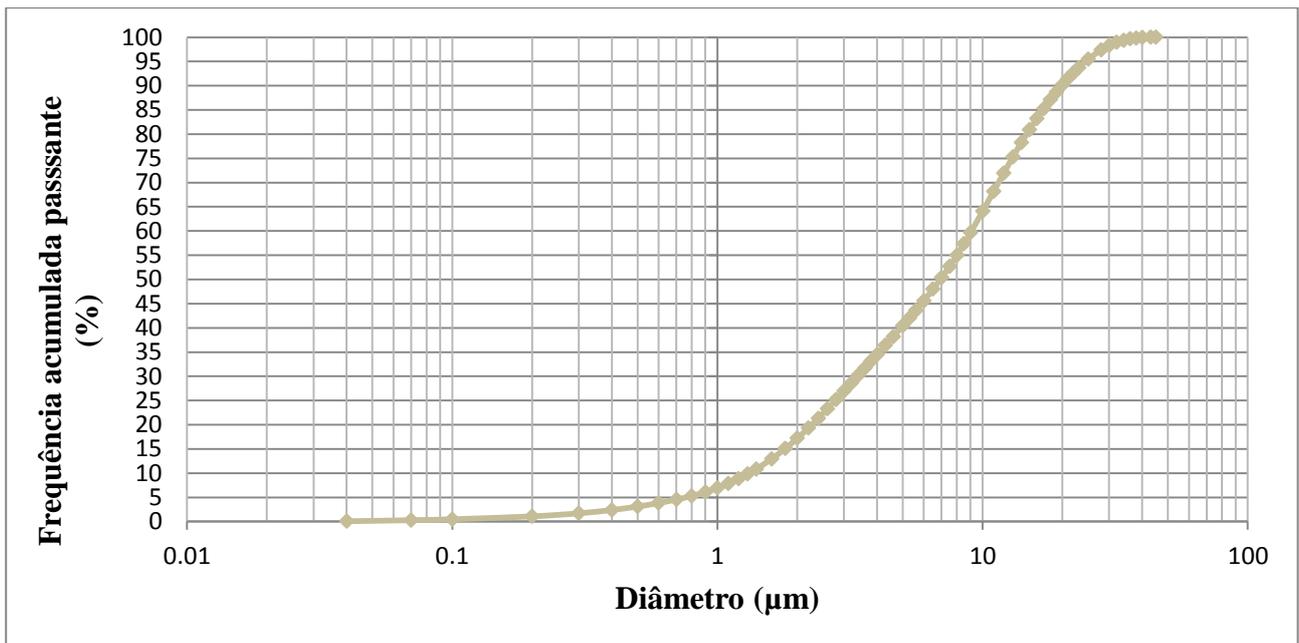


Figura 32: Distribuição granulométrica da fração – 37 µm da amostra de dolomita

6.2. Ensaio de microflotação

6.2.1. Ensaio de microflotação com eterdiamina

A Figura 33 apresenta a flotabilidade da smithsonita condicionada com eterdiamina em função do tempo de condicionamento. Pela análise dessa figura, observa-se que o tempo de 7 minutos foi o que possibilitou a maior flotabilidade (80,05%). Para os demais testes, o tempo de condicionamento tanto da smithsonita quanto da dolomita com a eterdiamina foi fixado em 7 minutos.

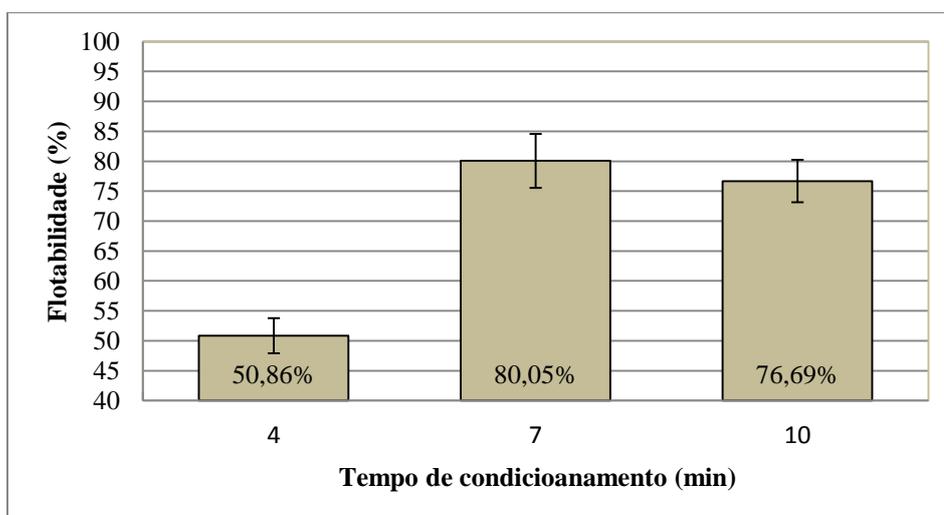


Figura 33: Flotabilidade da smithsonita com eterdiamina, na concentração 18,5 mg/L, em função do tempo de condicionamento em pH 11

A Figura 34 mostra a flotabilidade da smithsonita em função do pH e da concentração do coletor eterdiamina.

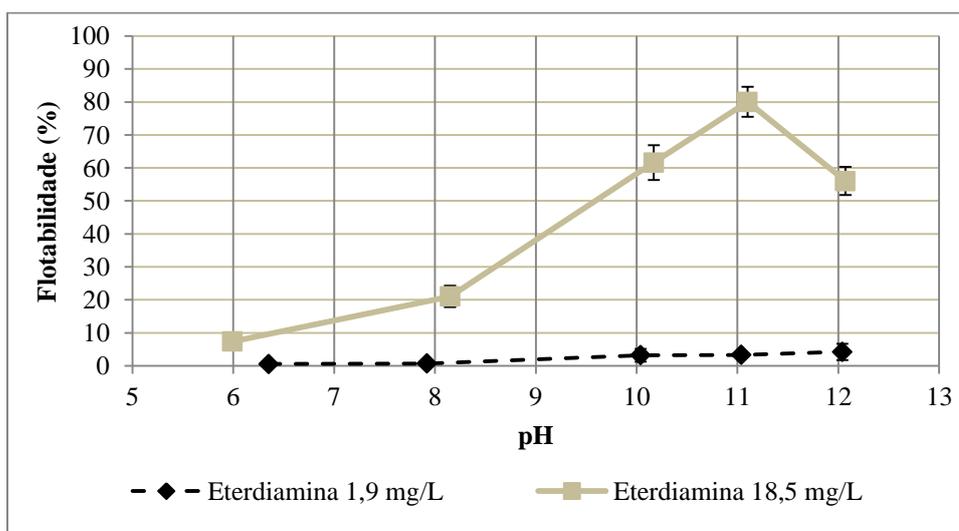


Figura 34: Curvas de flotabilidade da smithsonita em função do pH e da concentração do coletor eterdiamina

De acordo com a Figura 34, observa-se que a flotabilidade da smithsonita aumentou com a concentração da eterdiamina. A flotabilidade máxima alcançada foi de 80,05% para o valor de pH igual a 11,10 e concentração do coletor igual a 18,5 mg/L, que está de acordo com os resultados de Irannajad, Ejtemaei e Gharabaghi (2009), que observaram a máxima flotabilidade da smithsonita igual a 82 % em pH 11, quando condicionada com 500 g/t do acetato de amina Armac C. Hosseini (2008) também obteve máxima flotabilidade da smithsonita neste mesmo valor de pH, quando condicionada com dodecilamina.

Sabe-se que, para valores de pH em torno de 11, as espécies catiônicas e molecular da eterdiamina estão em equilíbrio, tal fato possibilita as melhores condições de coleta desse reagente e ao mesmo tempo garante seu caráter espumante. Para os demais testes de microflotação foi fixada a concentração de 18,5 mg/L de eterdiamina.

Pela análise da Figura 35, que mostra a flotabilidade da dolomita em função do pH e dosagem de eterdiamina, percebe-se que em pH 11 a flotabilidade da dolomita aumentou com concentração do coletor, e que nesse valor de pH ocorreu a máxima flotabilidade (57,39%) para a concentração de 18,5 mg/L do coletor.

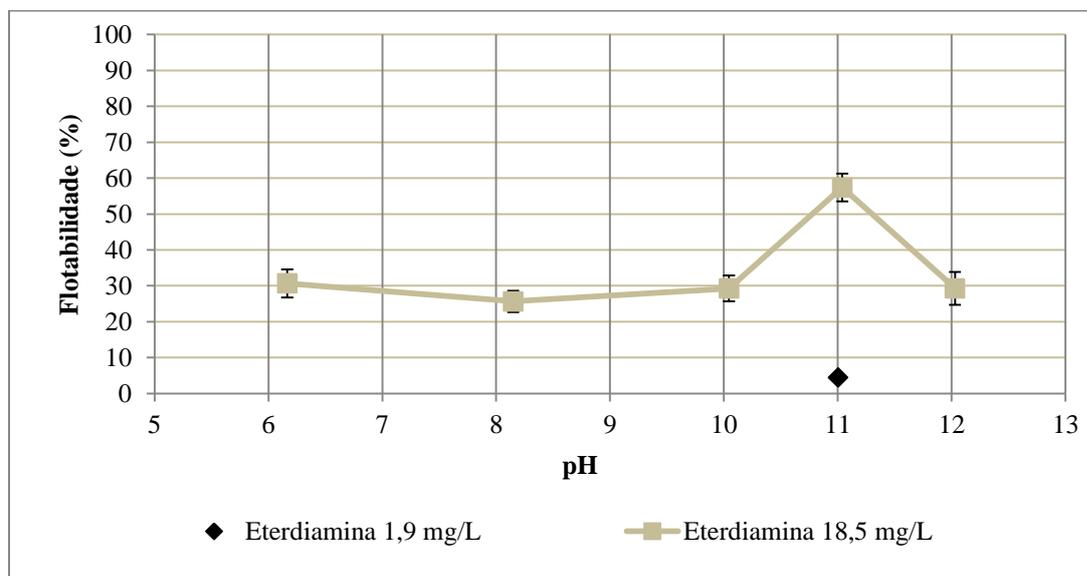


Figura 35: Flotabilidade da dolomita em função do pH e da concentração do coletor eterdiamina

De acordo com as Figura 34 e 35, observa-se que em pH 11 a flotabilidade da smithsonita (80,05%) foi aproximadamente 23 pontos percentuais maior que a flotabilidade da dolomita (57,39%). Apesar dessa diferença entre as flotabilidades é necessário utilizar reagentes para

sulfetizar a superfície da smithsonita e deprimir a dolomita, favorecendo, assim, a seletividade na separação entre os minerais estudados.

A Figura 36 apresenta o diagrama de especiação da hexadecidiamina em função do pH, que mostra que a espécie molecular é a única para valores de pH acima de 11. Segundo Iwasaki (1983), a predominância da espécie molecular para valores de pH em torno de 12 diminui a interação entre o coletor e a superfície mineral, afetando a flotabilidade. Tal fato, pode estar relacionado com a diminuição da flotabilidade dos minerais smithsonita e dolomita para em pH 12.

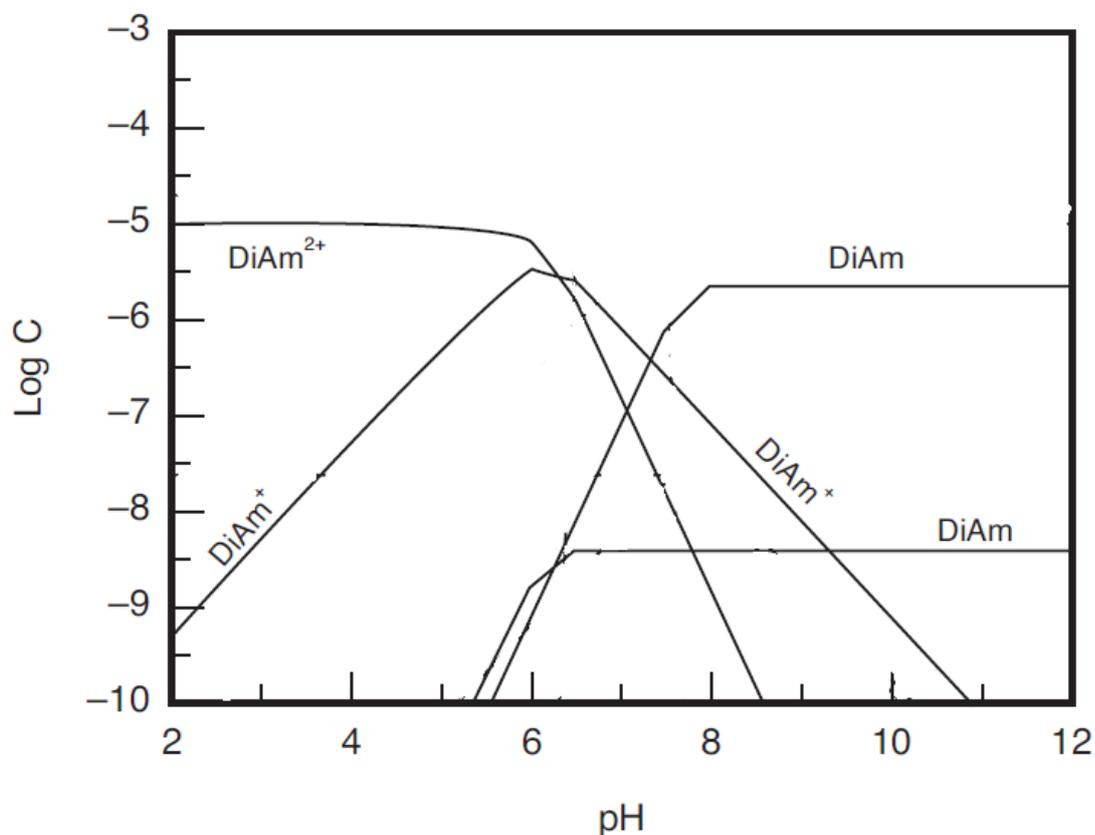


Figura 36: Diagrama de distribuição de espécies da hexadecidiamina em função do pH (Adaptado de ANANTHAPADMANABHAN; SOMASUNDARAN, 1988; SCOTT; SMITH, 1991)

6.2.2. Ensaio de microflotação com sulfeto de sódio e eterdiamina

Pela análise da Figura 37, que apresenta a flotabilidade da smithsonita com sulfeto de sódio em função do tempo de condicionamento, observa-se que a recuperação da smithsonita foi superior a 93,00 % para todos os tempos de condicionamento do agente sulfetizante avaliados.

Nota-se também que não há diferença significativa entre os tempos que apresentaram a menor e a maior flotabilidade, sendo essa diferença de apenas 2,70 pontos percentuais. A partir desses resultados, fixou-se em 3 minutos o tempo de condicionamento da smithsonita com sulfeto de sódio para os demais testes. Hosseini (2008), ao realizar ensaios de microflotação com o mineral smithsonita condicionado com sulfeto de sódio e dodecilamina, também condicionou o agente sulfetizante por tempos que variaram de 2 a 4 minutos.

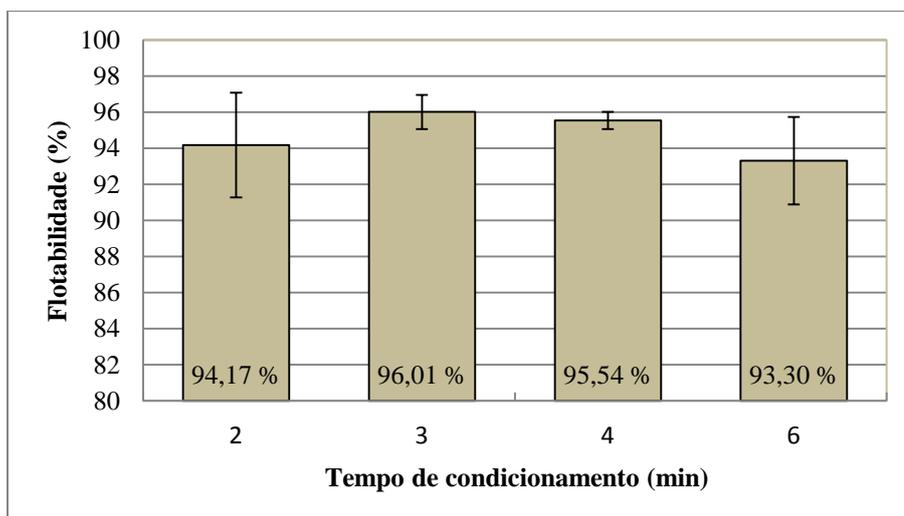


Figura 37: Flotabilidade da smithsonita condicionada com sulfeto de sódio ($1,0 \times 10^{-2} \text{M}$) e eterdiamina (18,5 mg/L) em função do tempo de condicionamento do agente sulfetizante e em pH 11

Na Figura 38 estão apresentadas as flotabilidades da smithsonita para diferentes concentrações do coletor e do agente sulfetizante. A ideia desse ensaio foi verificar se com a sulfetização prévia do mineral, a concentração de coletor eterdiamina poderia ser reduzida de 18,5 mg/L para 1,9 mg/L, reduzindo o consumo desse reagente.

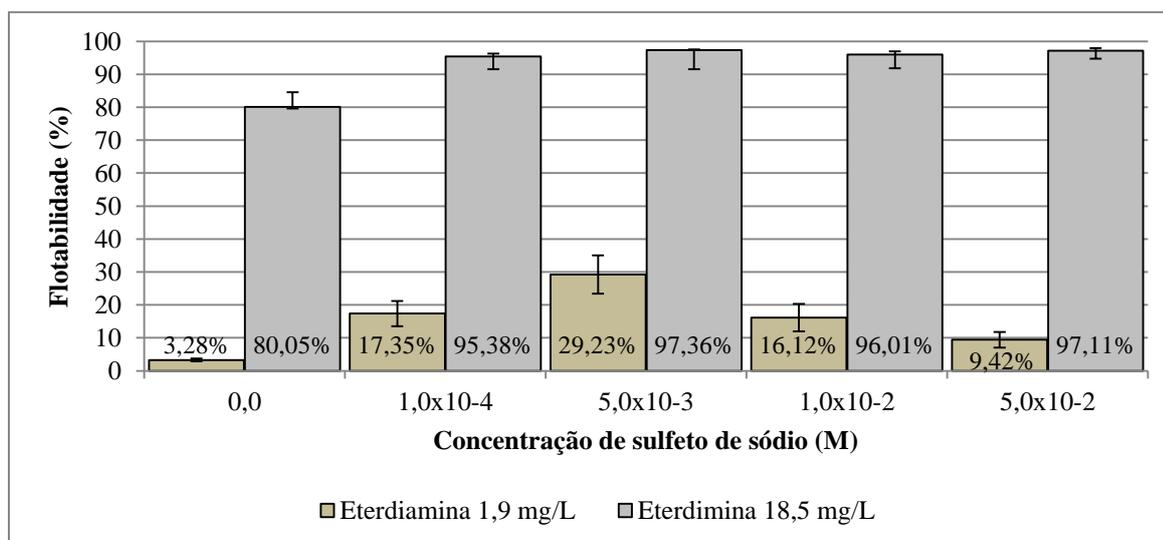


Figura 38: Flotabilidade da smithsonita para diferentes concentrações de sulfeto de sódio e eterdiamina, em pH 11

Comparando-se os resultados ilustrados pela Figura 38, nota-se que a utilização do agente sulfetizante Na_2S possibilita aumento significativo da flotabilidade da smithsonita. Isto é, para a concentração do coletor de 1,9 mg/L a flotabilidade da smithsonita passou de 3,28 % sem adição de Na_2S para até 29,23 % na presença de Na_2S na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$. Já para a concentração de eterdiamina igual a 18,5 mg/L, a flotabilidade do mineral passou de 80,05 % na ausência do agente sulfetizante para 97,36% quando o sulfeto de sódio era adicionado na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$. De acordo com Onal *et al* (2005), isso ocorre pois com sulfetização prévia a superfície do mineral fica menos hidrofílica, possibilitando a flotabilidade mais eficiente.

A diminuição na concentração de eterdiamina (Figura 38), mesmo com sulfetização prévia, não propiciou flotabilidade elevada da smithsonita. Ademais, para os ensaios utilizando eterdiamina na concentração de 1,9 mg/L, observa-se que para concentrações de sulfeto de sódio acima de $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$ ocorre uma diminuição na flotabilidade do mineral, esse mesmo efeito também foi observado por Mehdilo *et al.* (2012) e Wang(2014).

Nota-se ainda pela Figura 38, que para todas as concentrações de sulfeto de sódio avaliadas a flotabilidade da smithsonita foi superior a 95 %, e que a diferença entre o maior (97,35 %) e o menor (95,37%) valor de flotabilidade não foi significativa, ou seja, menor que dois pontos percentuais. Os estudos de Hosseini (2008), Keqing *et. al.* (2005) e Billi e Quai (1963), indicaram que a sulfetização, antes da adição de coletores catiônicos, forma um filme de sulfeto de zinco na superfície da smithsonita favorecendo, dessa maneira, a interação entre o coletor e a superfície do mineral.

A flotabilidade do mineral dolomita para diferentes concentrações de sulfeto de sódio está apresentada na Figura 39.

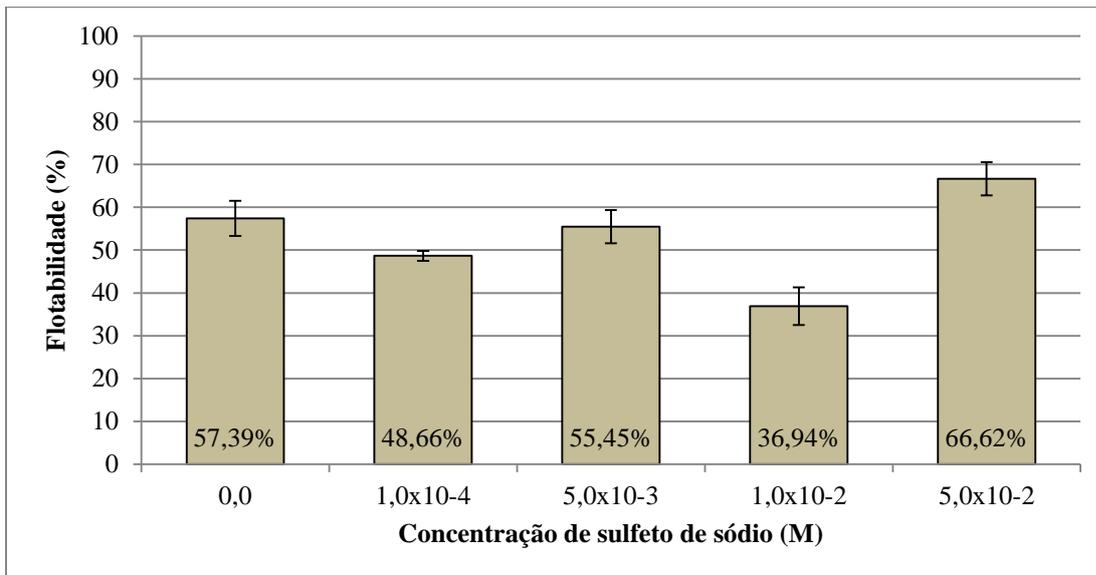


Figura 39: Flotabilidade da dolomita condicionada com eterdiamina (18,5 mg/L) em função da concentração de sulfeto de sódio em pH 11

Pela Figura 39, observa-se a ação depressora do sulfeto de sódio sobre o mineral dolomita. Na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ M, a flotabilidade da dolomita reduziu para 36,94 %, que representa uma queda de aproximadamente de 21 pontos percentuais se comparada com a flotabilidade desse mineral na ausência desse reagente, que era de 57,39%. Tal fato pode ter ocorrido devido a alta estabilidade da espécie CaS formada na superfície da dolomita, reduzindo, assim, o número de sítios vazios para a interação do coletor e conseqüentemente diminuindo a flotabilidade (ARAÚJO, 2016; BROCCHI, SOUZA E WIMMER, 2011).

A partir dos resultados obtidos para ambos os minerais, a concentração de sulfeto de sódio foi fixada em $5,0 \times 10^{-3}$ M para a realização dos demais testes. Essa concentração foi a que propiciou a maior flotabilidade da smithsonita e também garantiu a janela de seletividade entre os minerais de cerca de 32 pontos percentuais (flotabilidade de 97,35% para a smithsonita e 55,45% para a dolomita).

6.2.3. Ensaio de microflotação com silicato de sódio e eterdiamina

A Figura 40 apresenta a flotabilidade da dolomita em função do tempo de condicionamento com silicato de sódio.

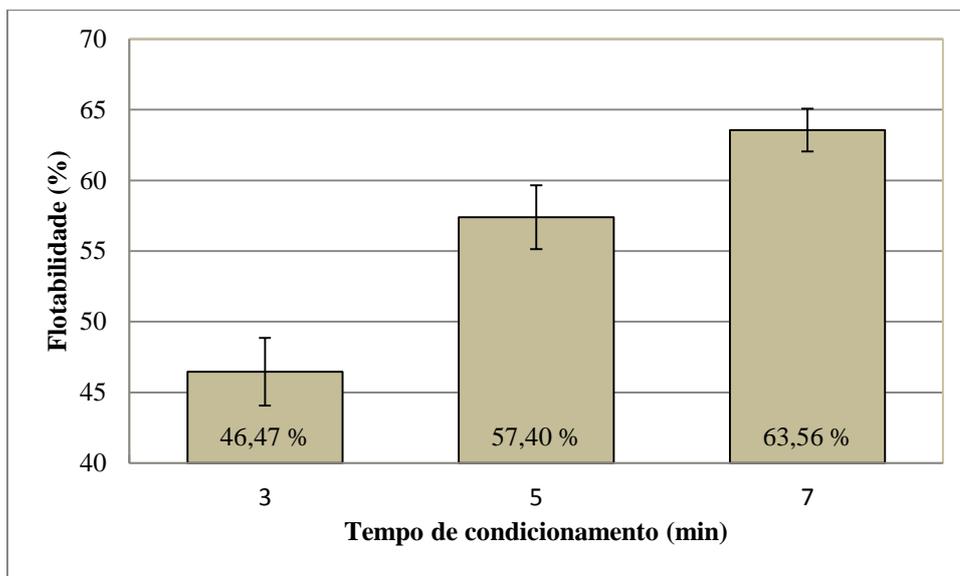


Figura 40: Flotabilidade da dolomita condicionada com silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L), em função do tempo de condicionamento do depressor e em pH 11

De acordo com os resultados apresentados pela Figura 40, nota-se que a menor flotabilidade da dolomita ocorreu para o tempo de condicionamento igual a 3 minutos (46,47%). Dessa maneira, esse tempo foi fixado para a realização dos testes subsequentes.

A Figura 41 mostra as curvas de flotabilidade dos minerais smithsonita e dolomita quando condicionados com silicato de sódio em diferentes concentrações.

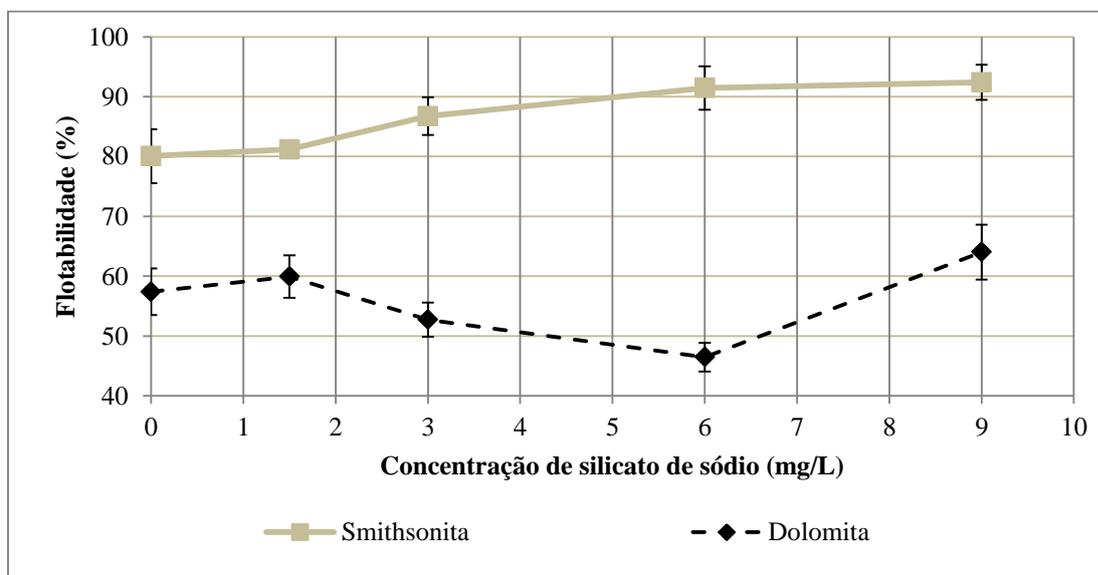


Figura 41: Curvas de flotabilidade da smithsonita e da dolomita em função da concentração de silicato de sódio para dosagem de 18,5 mg/L de eterdiamina em pH 11

Como indicado pela Figura 41, a ação depressora do silicato de sódio é observada apenas para o mineral dolomita. Com o aumento da concentração desse reagente, até o valor de 6,0 mg/L, a flotabilidade da dolomita reduziu de 57,38% para 46,47%. Para concentração de 9,0 mg/L o silicato de sódio favoreceu a flotabilidade da dolomita, que passou de 57,38 % na ausência do depressor, para 64,02 %. Para o mineral smithsonita, a flotabilidade foi favorecida com o aumento da concentração do silicato de sódio (Figura 41), atingindo flotabilidade máxima de 92,39 % para a concentração do depressor igual a 9,0 mg/L. Esse aumento de flotabilidade do mineral, decorrente do aumento da concentração de silicato de sódio, pode estar relacionado com a adsorção das espécies aniônicas do silicato de sódio na superfície do mineral que devido à concentração utilizada, torna a superfície do mineral mais negativa, propiciando a adsorção das espécies catiônicas do coletor.

Segundo Bulatovic (2007), o mecanismo de ação depressora do silicato de sódio não é bem compreendido. Para valores de pH em torno de 11, as espécies predominantes são a sílica coloidal (Si(OH)_4) e o ânion monossilicato (Si(OH)_3^-) (Figura 10). Ademais, a maior diferença de flotabilidade entre os minerais foi pra concentração de silicato de silicato de sódio igual a 6,0 mg/L, e correspondeu uma diferença de aproximadamente 45 pontos percentuais (91,44% para a smithsonita e 46,47 % para a dolomita). Dessa maneira, a concentração do depressor para os demais testes foi fixada em 6,0 mg/L.

6.2.4. Ensaio de microflotação com silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina

As Figuras 42 e 43 apresentam as flotabilidades dos minerais smithsonita e dolomita, respectivamente, quando condicionados com sulfeto de sódio, silicato de sódio e eterdiamina. Esses testes avaliaram a ação de todos os reagentes em conjunto e se a ordem da adição do agente sulfetizante e do depressor influenciam na flotabilidade dos minerais.

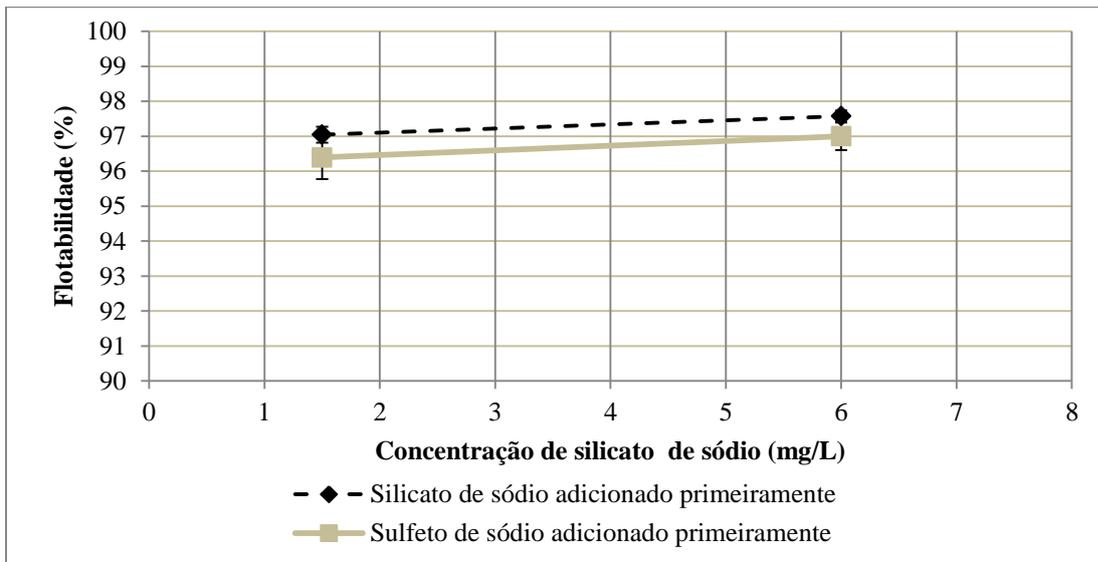


Figura 42: Curvas de flotabilidade da smithsonita em função da concentração de silicato de sódio para dosagem de $5,0 \times 10^{-3}$ M de sulfeto de sódio e 18,5 mg/L de eterdiamina em pH 11

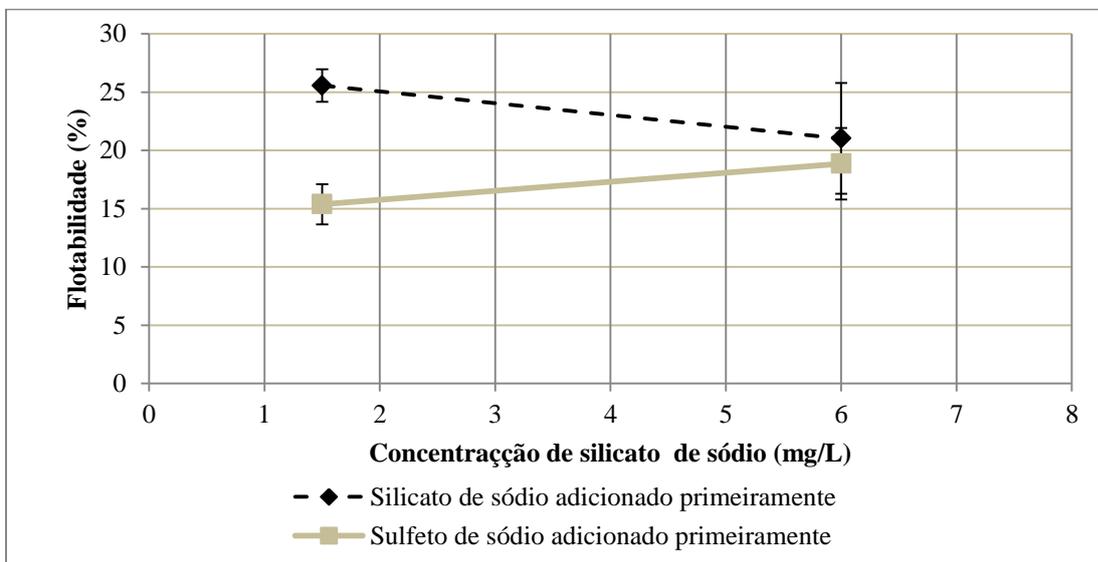


Figura 43: Curvas de flotabilidade dolomita em função da concentração de silicato de sódio para dosagem de $5,0 \times 10^{-3}$ M de sulfeto de sódio e 18,5 mg/L de eterdiamina em pH 11

Analisando as Figura 42, observa-se que a flotabilidade da smithsonita não sofre alterações significativas com a ordem de adição dos reagentes, e que quando o silicato de sódio é adicionado primeiro, a flotabilidade é ligeiramente maior. Nota-se também, que o aumento da concentração de silicato de sódio é acompanhado de um aumento sutil da flotabilidade desse mineral. Para a concentração de 6,0 mg/L de silicato de sódio, a flotabilidade da smithsonita foi de 97,58 %, quando o silicato de sódio foi adicionado primeiro, e de 96,99 % quando o sulfeto de sódio foi o primeiro reagente adicionado, ou seja, apresentou uma diferença menor que 1 ponto percentual.

Pela Figura 43, fica evidenciado que ao adicionar primeiramente o sulfeto de sódio a flotabilidade da dolomita é menor, se comparada com os testes em que o silicato de sódio é adicionado primeiro, ou seja, a ordem de adição do sulfeto de sódio e do silicato de sódio afeta significativamente a flotabilidade do mineral dolomita. Quando o silicato de sódio foi o primeiro reagente a ser adicionado, verificou-se que o aumento da concentração desse reagente propiciou uma diminuição da flotabilidade da dolomita, variando de 25,57% para 21,03%. Por outro lado, quando o sulfeto de sódio foi adicionado primeiramente, o aumento da concentração do silicato de sódio foi acompanhado do aumento da flotabilidade da dolomita, que passa de 15,39% para 18,86%. Ademais, o condicionamento em conjunto do agente sulfetizante e do depressor possibilitaram para a dolomita um poder depressor maior se comparada com a ação desses reagentes separadamente, como mostra as Figuras 39 e 41.

A partir dos resultados obtidos e das metodologias utilizadas por Ejtemaei, Irannajad e Gharabaghi (2011) e Mehdilo *et al.* (2012), optou-se por adicionar o silicato de sódio antes do sulfeto de sódio nos demais testes. Nota-se, através das Figuras 42 e 43, que para a concentração de 6,0 mg/L de silicato de sódio e quando esse reagente é adicionado antes do sulfeto de sódio, a diferença de flotabilidade entre a smithsonita (97,57%) e a dolomita (21,03%) é de mais de 76 pontos percentuais, favorecendo a seletividade na separação desses dois minerais.

6.2.5. Ensaio com os sais cloreto de magnésio ($MgCl_2$), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e eterdiamina

As Figuras 44 e 45 ilustram a flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio e cloreto de cálcio, e da dolomita condicionada com cloreto de zinco, respectivamente, para diferentes tempos de condicionamento desses sais.

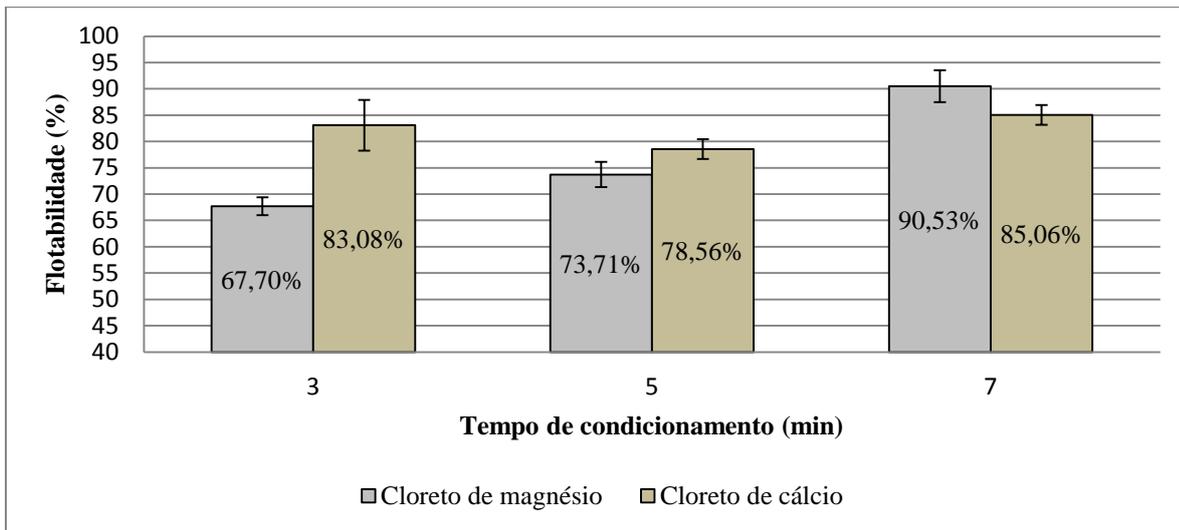


Figura 44: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio ($1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) ou cloreto de cálcio ($1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) e eterdiamina (18,5 mg/L) em função do tempo de condicionamento dos sais e em pH 11

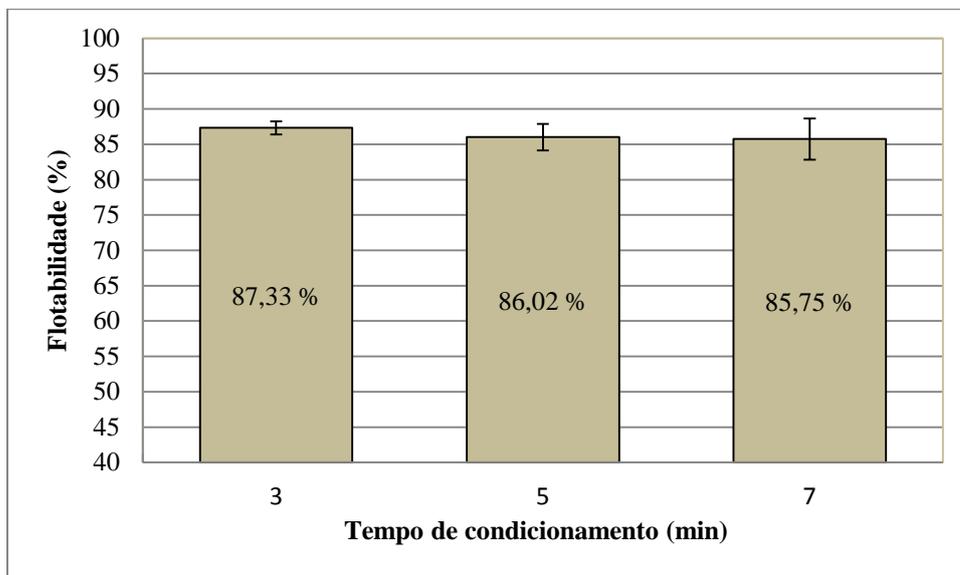


Figura 45: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco ($1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) e eterdiamina (18,5 mg/L), em função do tempo de condicionamento do sal e em pH 11

Como observado pela Figura 44, a flotabilidade da smithsonita, quando condicionada com o MgCl_2 , apresentou o menor valor para o tempo de condicionamento de 3 minutos. Já quando condicionada com o CaCl_2 , o tempo de condicionamento igual a 5 minutos foi o que propiciou a menor flotabilidade da smithsonita. No caso da dolomita (Figura 44), os valores de flotabilidade foram muito similares para os tempos de condicionamento avaliados, sendo que para o tempo de 3 minutos observou-se a maior flotabilidade (87,33%), enquanto o tempo

de condicionamento igual a 7 minutos foi o que possibilitou a menor flotabilidade desse mineral (85,75%).

Analisando os resultados obtidos pelas Figuras 44 e 45, nota-se que o $ZnCl_2$ foi o que mais influenciou a flotabilidade da dolomita, se comparado com os efeitos dos $MgCl_2$ e $CaCl_2$ sobre a superfície da smithsonita. Dessa maneira, o tempo que mais afetou a flotabilidade foi o de 3 minutos, para os testes com $ZnCl_2$ com a dolomita, que foi fixado para os demais testes com a utilização de sais.

Na Figura 46 encontram-se os valores de flotabilidade da smithsonita quando condicionada com $MgCl_2$ e $CaCl_2$ a diferentes concentrações.

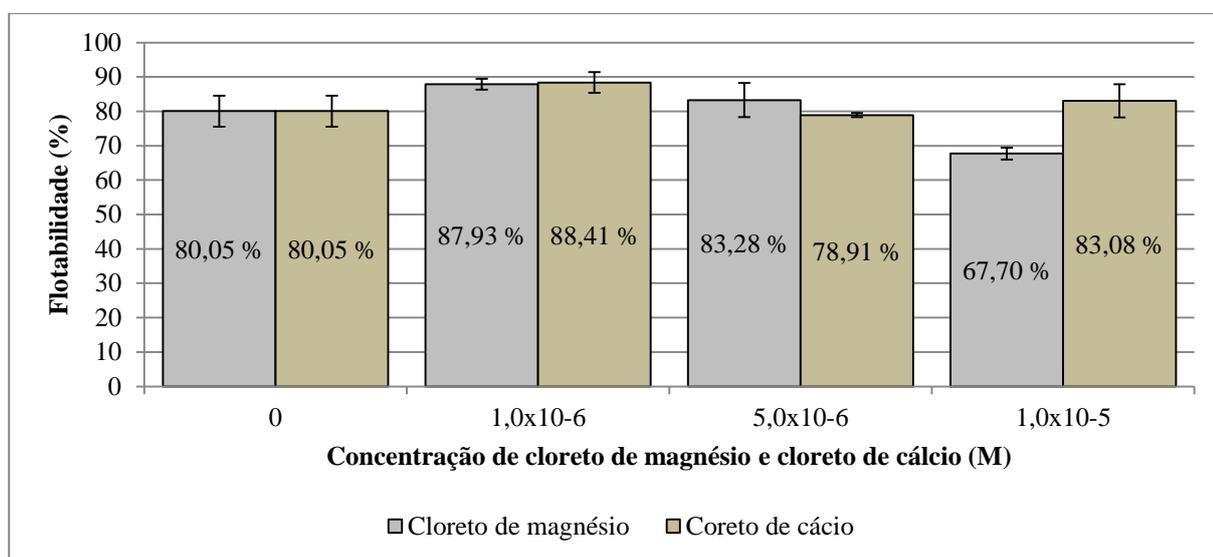


Figura 46: Valores de flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio e cloreto de cálcio em diferentes concentrações e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

Através da Figura 46, observa-se que a flotabilidade da smithsonita diminuiu com o aumento da concentração do $MgCl_2$. Para as concentrações de $MgCl_2$ iguais a $1,0 \times 10^{-6}$ M e $5,0 \times 10^{-6}$ M, a flotabilidade da smithsonita foi 87,93% e 83,28%, respectivamente, que são valores superiores se comparados com os testes na ausência desse sal, 80,05%. Já para a maior concentração $MgCl_2$, $1,0 \times 10^{-5}$ M, a flotabilidade da smithsonita caiu 13 pontos percentuais. Nota-se então que apenas para a concentração mais elevada foi constatado o efeito depressor do $MgCl_2$.

Pela Figura 46, é possível observar que a flotabilidade da smithsonita para as concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ M e $1,0 \times 10^{-5}$ M de cloreto de cálcio correspondeu a 88,41% e 83,08%,

respectivamente, e foi maior que a flotabilidade desse mineral na ausência do CaCl_2 , 80,05%. Já para a concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ M de CaCl_2 , a flotabilidade da smithsonita foi ligeiramente menor (78,91%) que na ausência desse reagente.

Conforme o diagrama da distribuição de espécies do Mg^{2+} , apresentado na Figura 47, observa-se que para o valor de pH 11, a espécie predominante é $\text{Mg}(\text{OH})_2$, seguida do cátion Mg^{2+} . A redução da flotabilidade da smithsonita quando condicionada com MgCl_2 , na concentração $1,0 \times 10^{-5}$ M, pode estar relacionada com a competição entre o cátion Mg^{2+} e o coletor catiônico, que são atraídos eletrostaticamente pela superfície do mineral. Próximo ao pH 11, inicia-se a formação da espécie $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$, que pode precipitar na superfície da smithsonita, afetando a adsorção do coletor para a maior concentração de MgCl_2 . Fuerstenau *et al.*(1985), em estudos realizados com óxidos e silicatos em pH 10,5, evidenciou que o hidroxicomplexo MgOH^+ e o cátion Mg^{2+} foram atraídos eletrostaticamente pela superfície dos minerais carregados negativamente reduzindo-se assim a adsorção dos cátions RNH_3^+ da dodecilamina sobre a superfície dos mesmos.

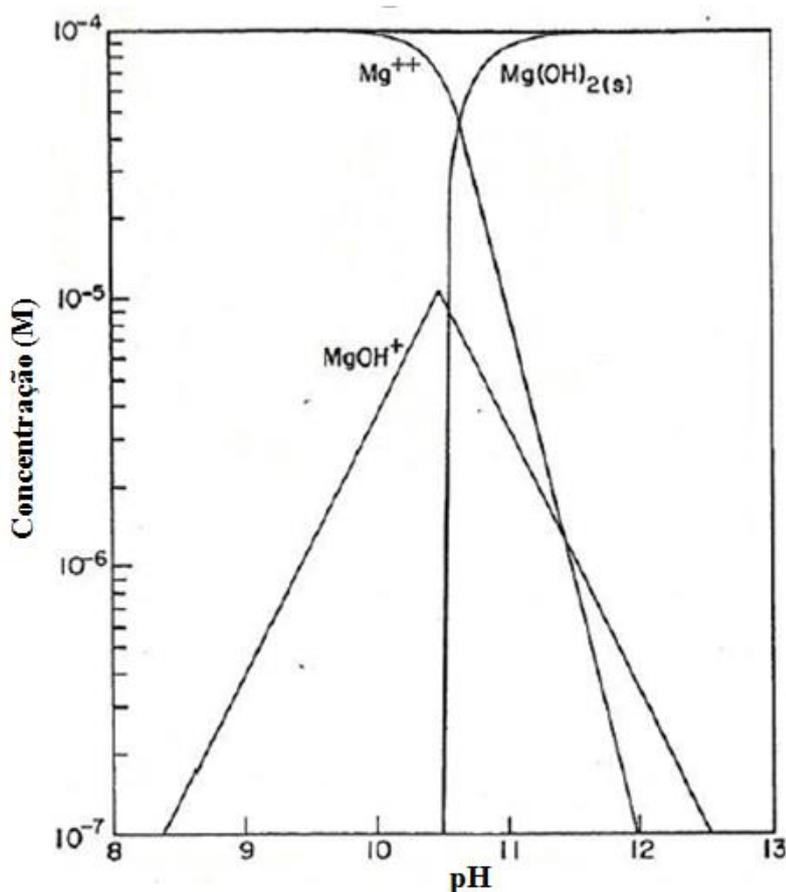


Figura 47: Diagrama de distribuição de espécies do Mg^{2+} na concentração de 10^{-4} M, em função do pH (BUTLER, 1964 *apud* FUERSTENAU *et al.*, 1985)

Como indicado na Figura 48, que apresenta o diagrama de especiação do Ca^{2+} , a espécie predominante em pH 11 é o cátion Ca^{2+} seguida do hidroxicomplexo CaOH^+ . O aumento da flotabilidade da smithsonita quando condicionada com CaCl_2 e MgCl_2 nas menores concentrações (Figura 46), pode estar relacionada com a interação do ânion Cl^- com os sítios Fe^{2+} , pois verificou-se pelas análises químicas, tanto da smithsonita quanto da dolomita (Tabelas 9 e 10), a possível substituição isomórfica do Zn^{2+} da smithsonita e do cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} na dolomita pelo Fe^{2+} , afetando a interação dos minerais com o coletor e conseqüentemente a flotabilidade. Sherfold *et al.* (1968) *apud* Rao (2004), ao realizarem estudos de flotação com a hematita condicionada com dodecilamina em pH 1,5 observaram a formação de sítios negativos pela complexação do Fe^{3+} com o Cl^- , aumentando a flotabilidade devido a formação do complexo aniônico.

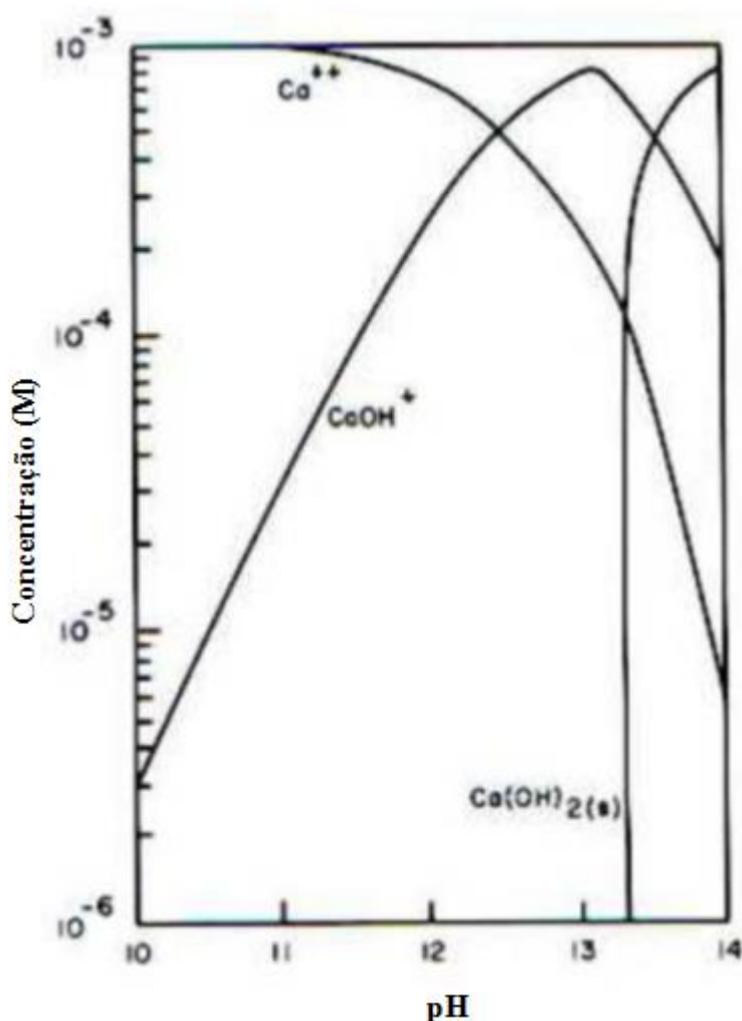


Figura 48: Diagrama de distribuição de espécies do Ca^{2+} na concentração de 10^{-4} M, em função do pH (FUERSTENAU e PALMER, 1976)

A Figura 49 apresenta a flotabilidade da dolomita em função da concentração de ZnCl_2 .

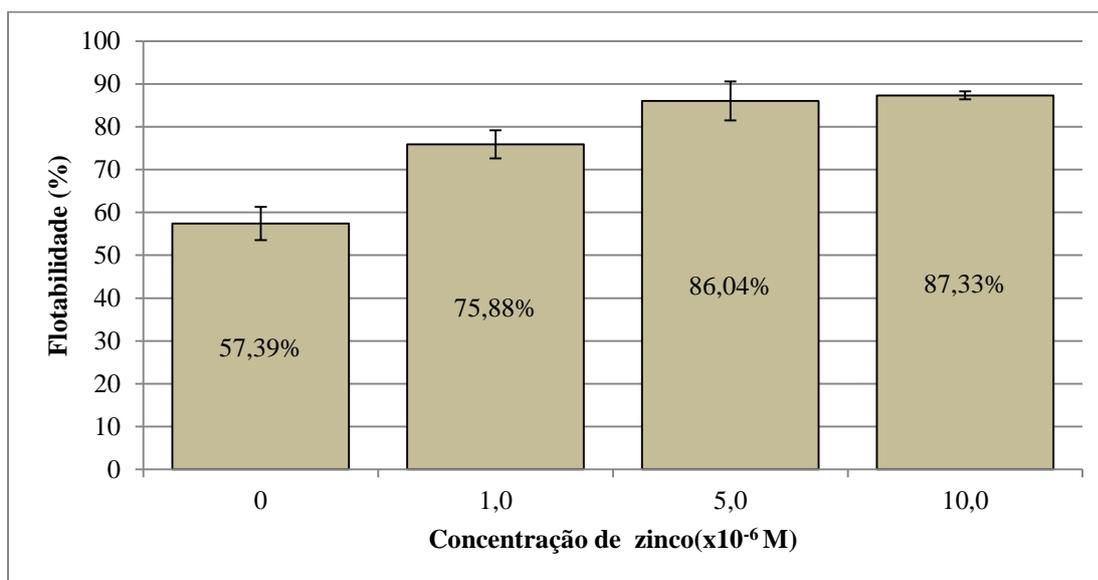


Figura 49: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

Pela Figura 49, nota-se que a flotabilidade da dolomita aumenta com a elevação da concentração do ZnCl_2 . Para concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ M foi observada a maior flotabilidade do mineral que correspondeu a 87,33 %, que foi cerca de 30 pontos percentuais maior, comparando-se com a flotabilidade obtida na ausência desse reagente, 57,39 %. Isso demonstra que a presença dos cátions de zinco ativa a superfície da dolomita, favorecendo a interação com o coletor e consequentemente aumenta a flotabilidade do mesmo, o que prejudica a flotabilidade.

De acordo com a Figura 50, que apresenta o diagrama de espécies do Zn(OH)_2 , no pH 11 as espécies predominantes são a Zn(OH)_2 seguida do ânion Zn(OH)_3^- . Possivelmente, a dolomita foi ativada por essas espécies que servem como sítios ativos para o coletor, e consequentemente, aumentam a flotabilidade desse mineral.

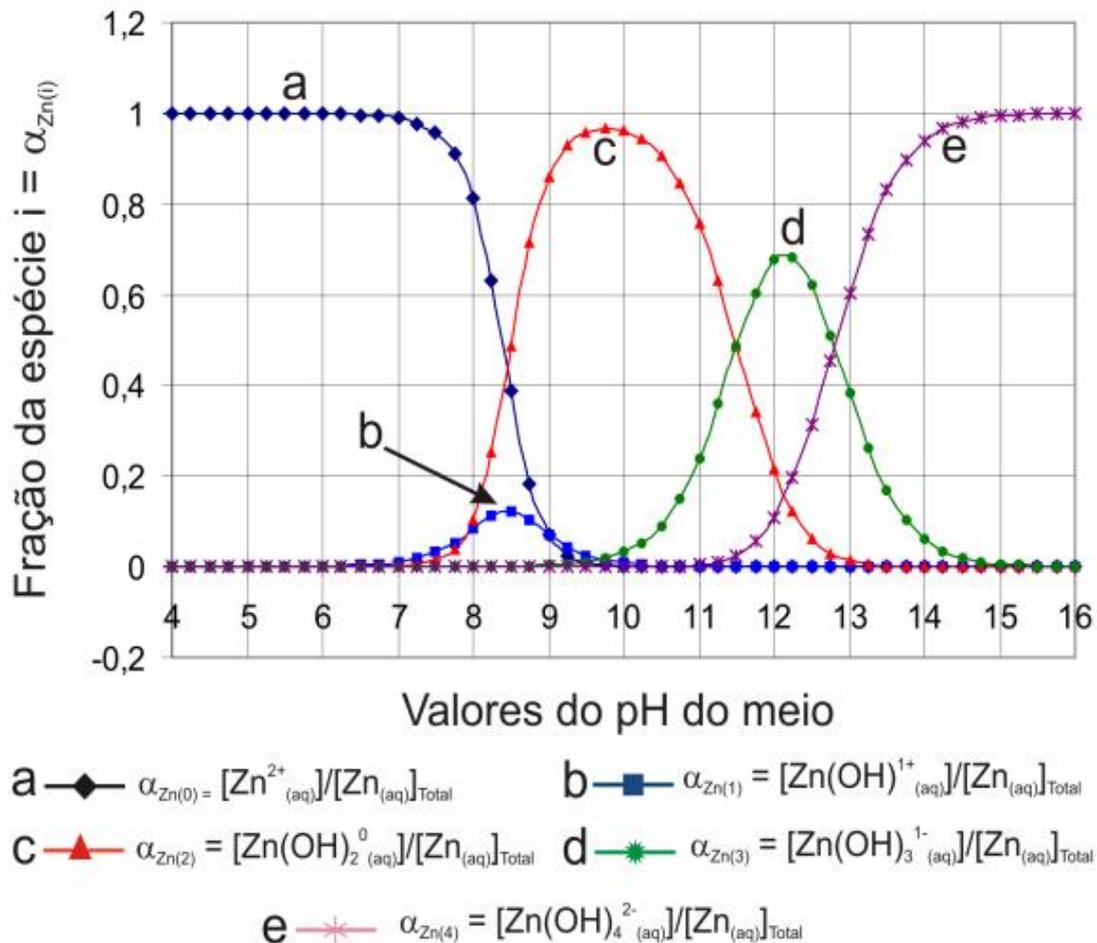


Figura 50: Diagrama de distribuição das espécies formadas na dissolução do $Zn(OH)_2(ppt)$, com a variação do pH do meio (LENZI *et al.*, 2011)

O aumento da flotabilidade da dolomita na presença do zinco (Figura 49) está coerente com o estudo realizado por Ejtemaei, Irannajad, Gharabaghi (2012), que mostra que minerais como a smithsonita e a calcita são semi-solúveis e em solução liberam espécies que podem influenciar no processo de flotação. Somasundaran e Dianzuo (2006), também destacam que as espécies dissolvidas podem alterar quimicamente a superfície dos minerais, conduzindo, dessa maneira, à perda de seletividade na flotação.

6.2.6. Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio e eterdiamina

Nas Figuras 51 e 52 encontram-se as curvas comparativas com as porcentagens flotadas da smithsonita quando condicionada com $MgCl_2$, $CaCl_2$, silicato de sódio e eterdiamina.

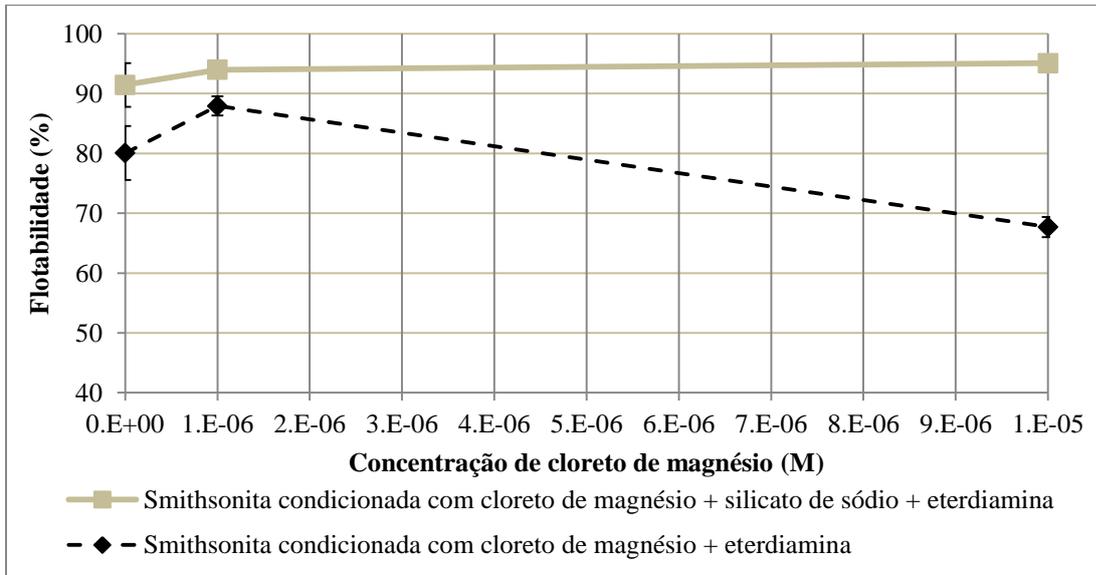


Figura 51: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

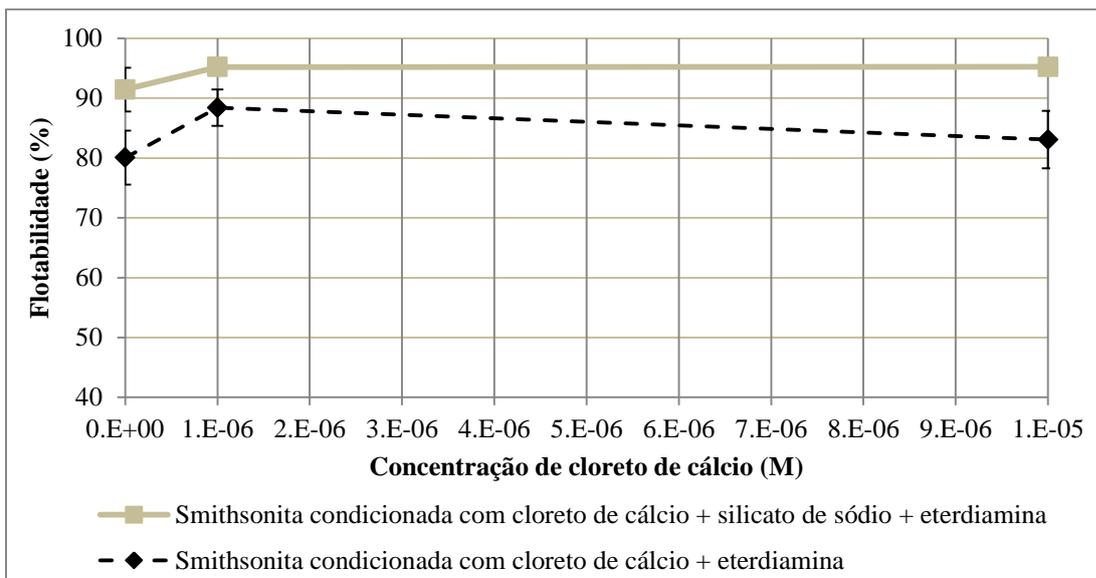


Figura 52: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de cálcio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

Como observado nas Figuras 51 e 52, a flotabilidade da smithsonita condicionada com o sais de magnésio e cálcio, silicato de sódio e eterdiamina foi superior, se comparada com os testes empregando-se apenas o sal e o coletor, alcançando recuperação de 95,08% e 95,24% para a maior concentração dos sais $MgCl_2$ e $CaCl_2$, respectivamente. Ademais, esses valores foram superiores a 90 %, estando de acordo com o resultado obtido nos testes na presença de silicato de sódio e eterdiamina que apresentou flotabilidade de 91,44 %, ou seja, a presença do

depressor, juntamente com os sais de magnésio e cálcio, continuou favorecendo a recuperação da smithsonita.

A Figura 53 apresenta as curvas de flotabilidade comparativas da dolomita na presença de $ZnCl_2$, silicato de sódio e eterdiamina.

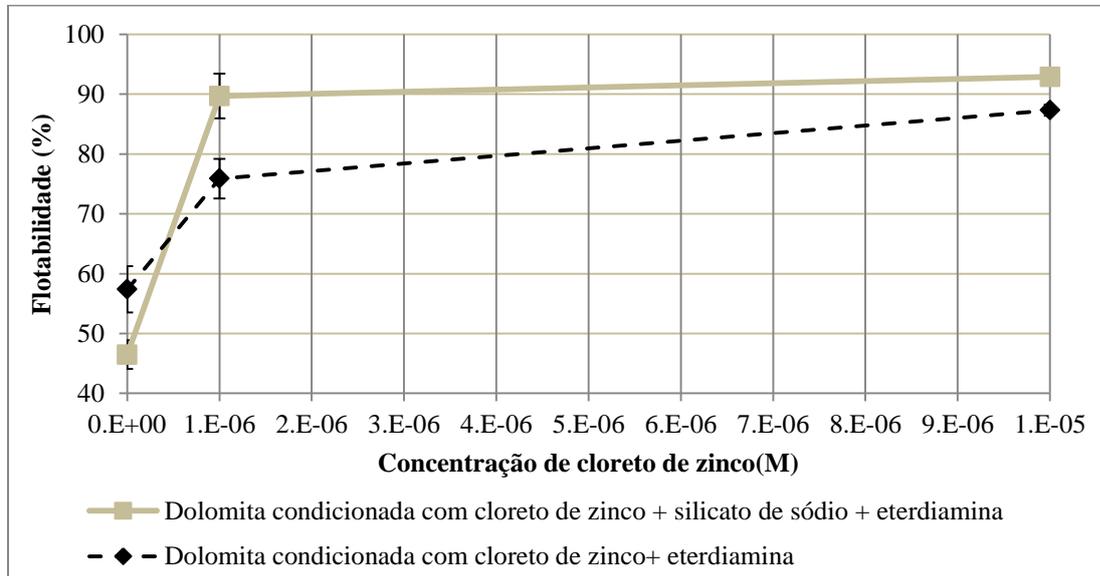


Figura 53: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

Pela Figura 53, nota-se que na ausência do sal de zinco, o silicato de sódio deprime a dolomita de 57,39 % para 46,47% de flotabilidade. O condicionamento com cloreto de zinco e depressor aumentou a flotabilidade da dolomita em aproximadamente 46 pontos percentuais atingindo recuperação de 92,88 %.

6.2.7. Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), sulfeto de sódio e amina

As Figuras 54 e 55 exibem as curvas de flotabilidade para a smithsonita condicionada com $MgCl_2$, $CaCl_2$, sulfeto de sódio e eterdiamina.

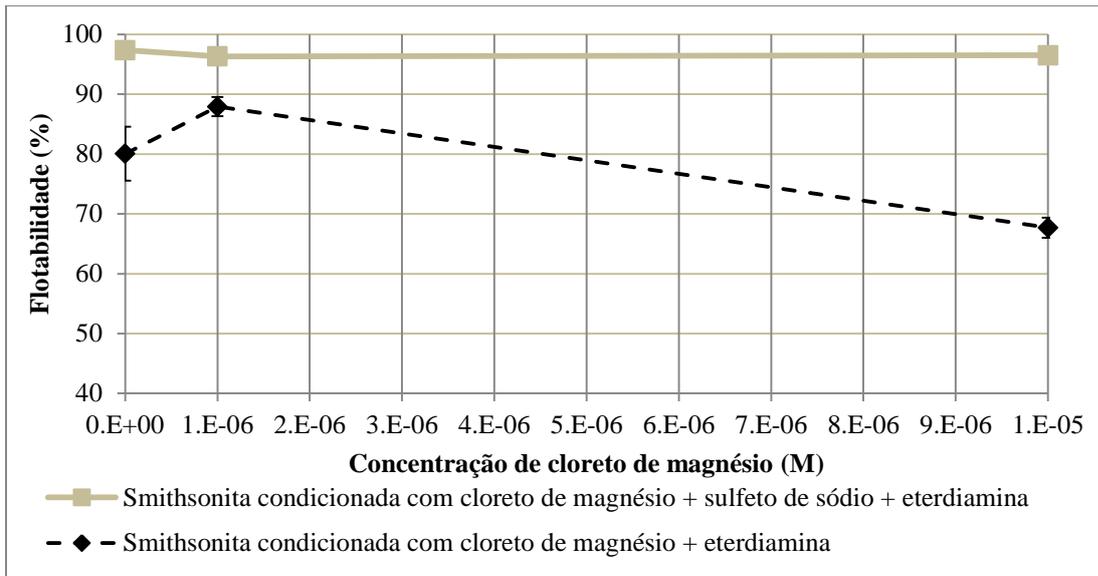


Figura 54: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio em diferentes concentrações, sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

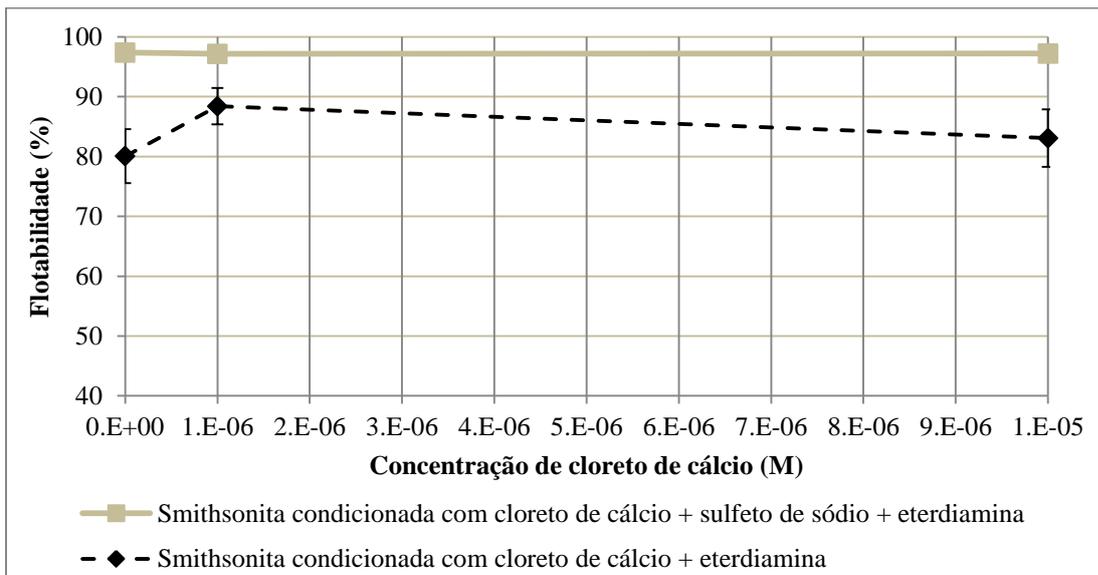


Figura 55: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de cálcio em diferentes concentrações, sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

Analisando-se as Figuras 54 e 55, os valores da flotabilidade do mineral smithsonita para o condicionamento com os reagentes cloreto de magnésio ou cloreto de cálcio, sulfeto de sódio e eterdiamina, foram acima de 96,00 % e superiores quando comparados com os resultados obtidos para os testes que utilizaram apenas os sais e o coletor.

Para as concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ M e $1,0 \times 10^{-5}$ M dos sais, os valores de flotabilidade foram de 96,34 % e 96,53 %, respectivamente, nos testes com cloreto de magnésio, e 97,15 % e 97,21%, respectivamente, para os ensaios empregando cloreto de cálcio. Como observado, esses valores de flotabilidade são muito próximos quando comparados com o valor obtido para o teste que avaliou a ação do sulfeto de sódio separadamente, que correspondeu a 97,36 %.

A Figura 56 traz as curvas comparativas de flotabilidade da dolomita condicionada com $ZnCl_2$, sulfeto de sódio e eterdiamina.

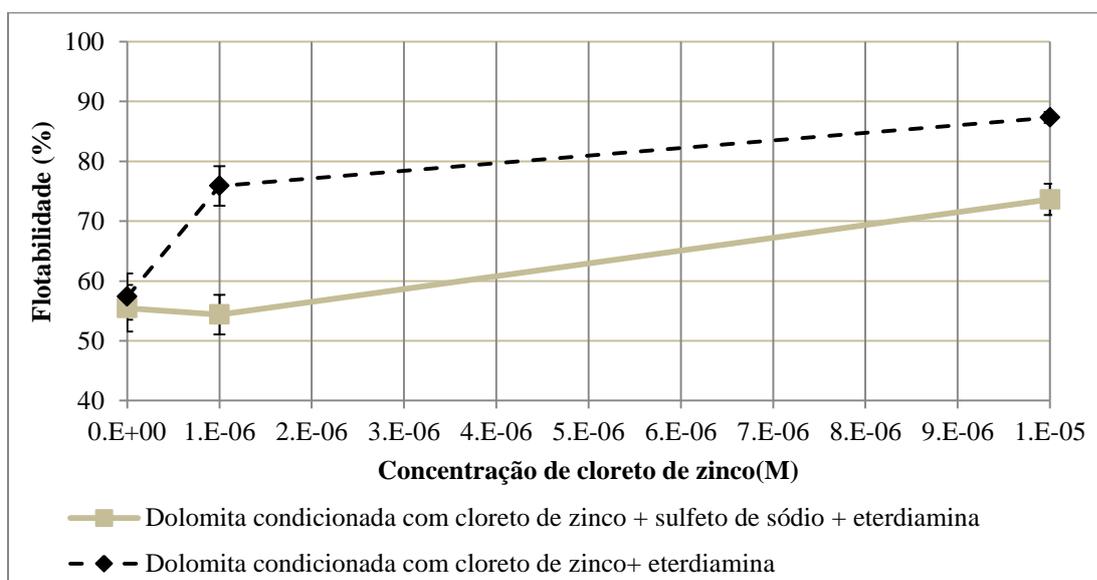


Figura 56: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações, sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

De acordo com a Figura 56, observa-se que o agente sulfetizante deprimiu a dolomita se comparado com os testes realizados na ausência desse reagente. Para a concentração do sal de zinco igual a $1,0 \times 10^{-6}$ M, a flotabilidade da smithsonita reduziu de 75,88% para 54,38% na presença do sulfeto de sódio. Entretanto, o aumento da concentração do cloreto de zinco propiciou o aumento da flotabilidade da dolomita de 75,88 %, na concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ M, para 87,32 %, na concentração de 1×10^{-5} M .

Tais resultados demonstram que o sulfeto de sódio apresentou maior poder depressor para a dolomita que o silicato de sódio, pois ao analisar as Figuras 53 e 56, para a concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ M do $ZnCl_2$, nota-se que a flotabilidade da dolomita foi de 92,88 %, na presença do depressor, e de 73,63%, na presença do agente sulfetizante.

6.2.8. Ensaio com os sais ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina

Nas Figuras 57 e 58 estão apresentadas as curvas de flotabilidade para a smithsonita condicionada com $MgCl_2$ ou $CaCl_2$, silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina.

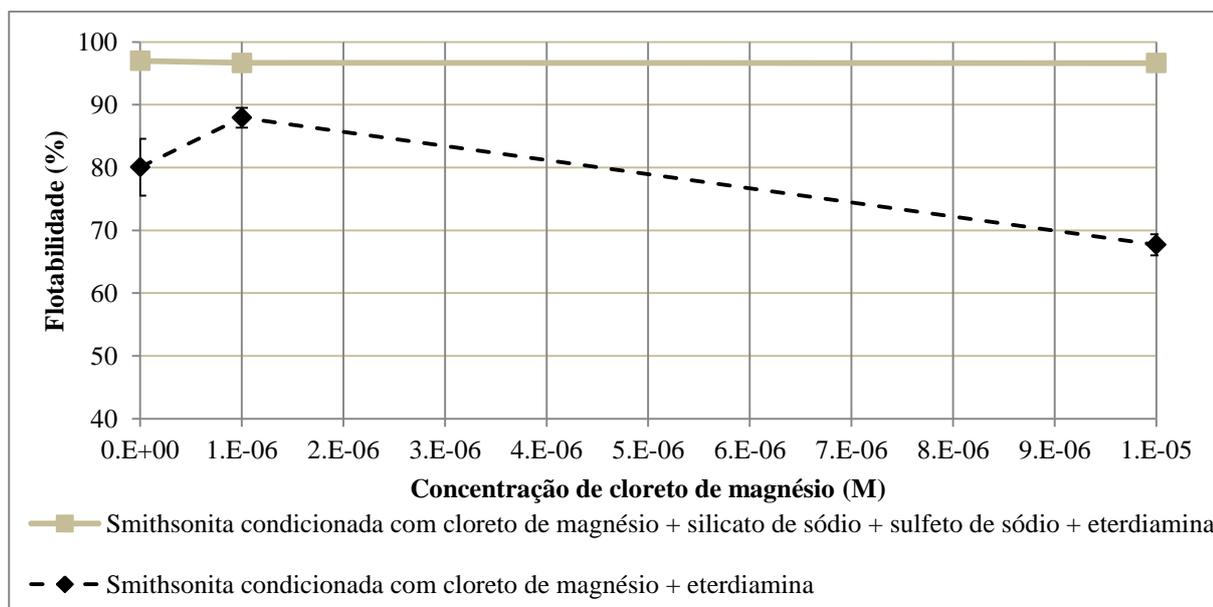


Figura 57: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH

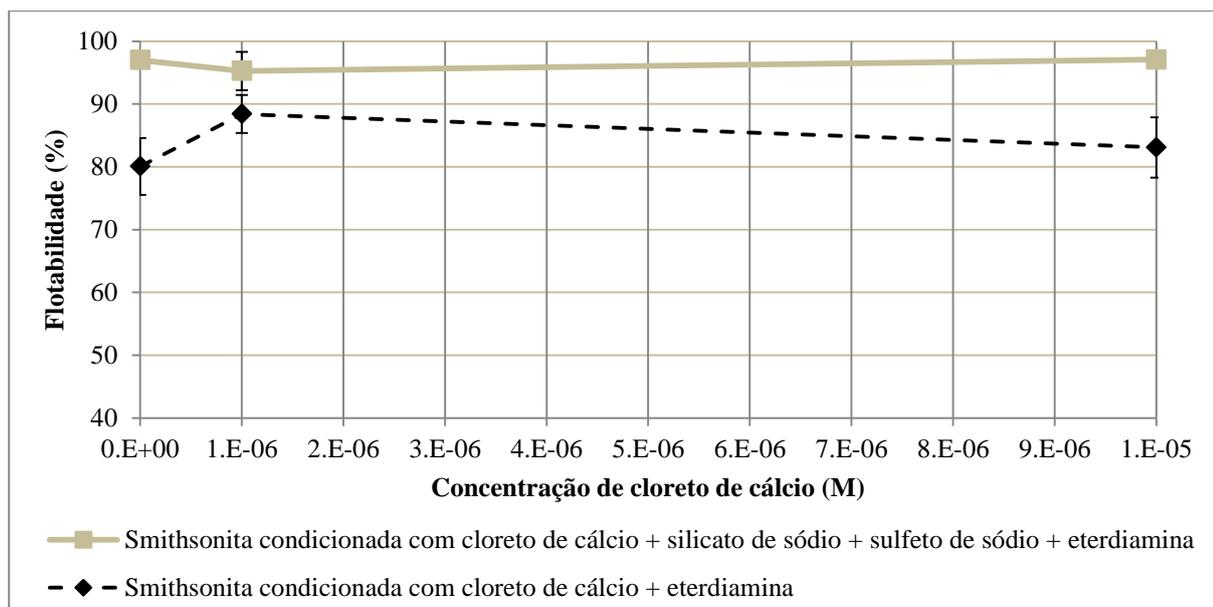


Figura 58: Flotabilidade da smithsonita condicionada com cloreto de cálcio em diferentes concentrações, silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

Pela análise das Figuras 57 e 58, nota-se que os valores de flotabilidade da smithsonita, no sistema de reagentes contendo cloreto de magnésio ou cloreto de cálcio, silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina, foram iguais a 96,66% e 95,25%, respectivamente, para a concentração de sais igual a $1,0 \times 10^{-6} \text{M}$, enquanto para a concentração desses sais igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{M}$, a recuperações foram, respectivamente, 96,63% e 97,08%. Esses valores são superiores quando comparados àqueles que utilizaram apenas os sais e o coletor. Ademais a flotabilidade da smithsonita não variou significativamente quando comparada aos os testes que empregaram os reagentes separadamente.

Apenas nos ensaios realizados com o coletor na ausência e na presença dos sais, a flotabilidade da smithsonita foi inferior a 90%. Dentre esses, merece destaque o teste com MgCl_2 , na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{M}$, e eterdiamina que apresentou a menor recuperação da smithsonita, que foi de 67,70% (Figura 46).

A Figuras 59 apresenta as curvas de flotabilidade para a dolomita condicionada com ZnCl_2 , silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina.

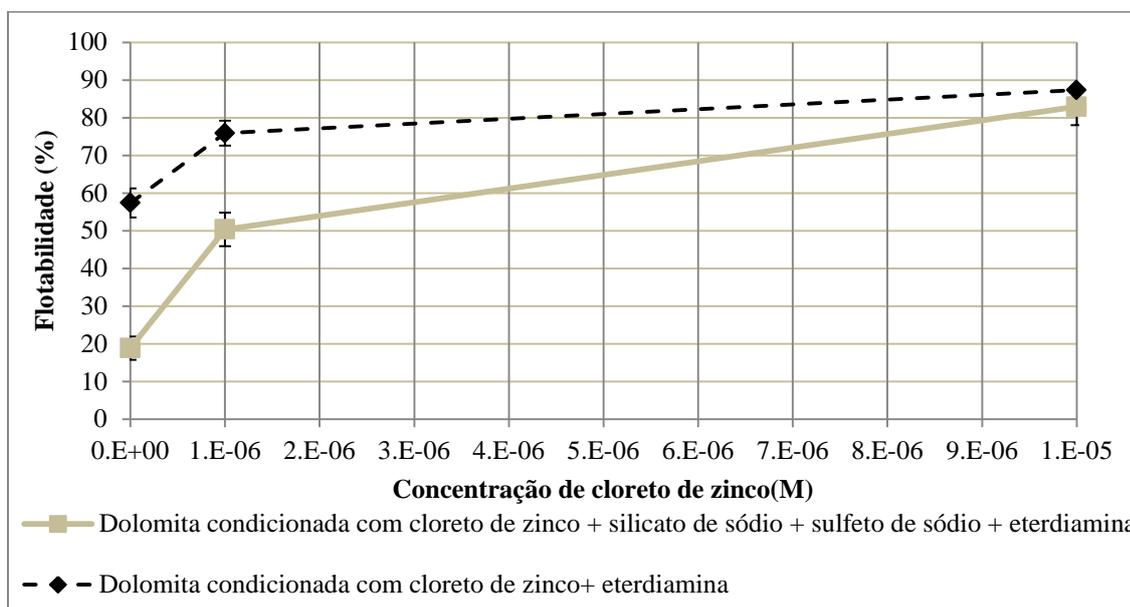


Figura 59: Flotabilidade da dolomita condicionada com cloreto de zinco em diferentes concentrações, silicato de sódio (6mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3} \text{M}$) e eterdiamina (18,5 mg/L) em pH 11

Pela Figura 59, observa-se que a flotabilidade da dolomita para o sistema de reagentes empregado aumentou com o aumento da concentração do cloreto de zinco, atingindo 87,33%

para a concentração igual a $1,0 \times 10^{-5}$ M. Ao analisar as curvas de flotabilidade, nota-se que para os ensaios na presença do cloreto de zinco e eterdiamina, a flotabilidade foi superior se comparada com a curva da flotabilidade que empregou sal, depressor, agente sulfetizante e coletor. Nota-se que os ensaios que empregaram cloreto de zinco e sulfeto de sódio, Figuras 56 e 59, apresentaram flotabilidade inferior se comparado com os testes que empregaram cloreto de zinco e outros reagentes (depressor e /ou coletor), mostrando que o agente sulfetizante atua como depressor da dolomita para os testes com os cátions Zn^{2+} .

6.3. Potencial zeta

6.3.1. Potencial zeta da smithsonita e da dolomita sem a adição de reagentes

As Figuras 60 e 61 apresentam as curvas de potencial zeta da smithsonita e dolomita, respectivamente, na presença do eletrólito indiferente em função do pH e do tempo de equilíbrio.

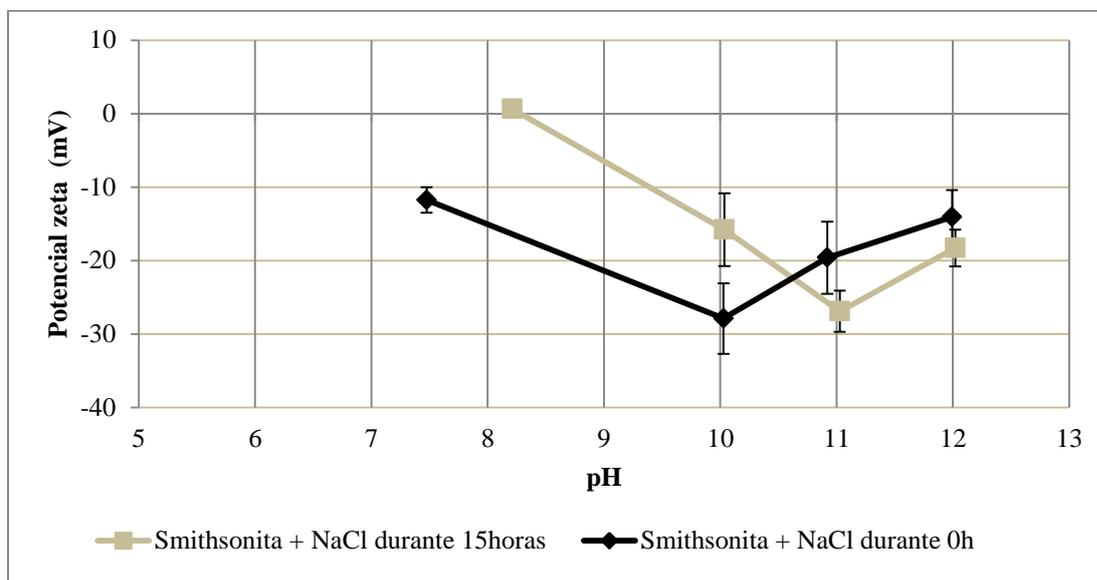


Figura 60: Potencial zeta da smithsonita em função do pH na presença do eletrólito indiferente ($1,0 \times 10^{-4}$ M) para diferentes tempos de equilíbrio

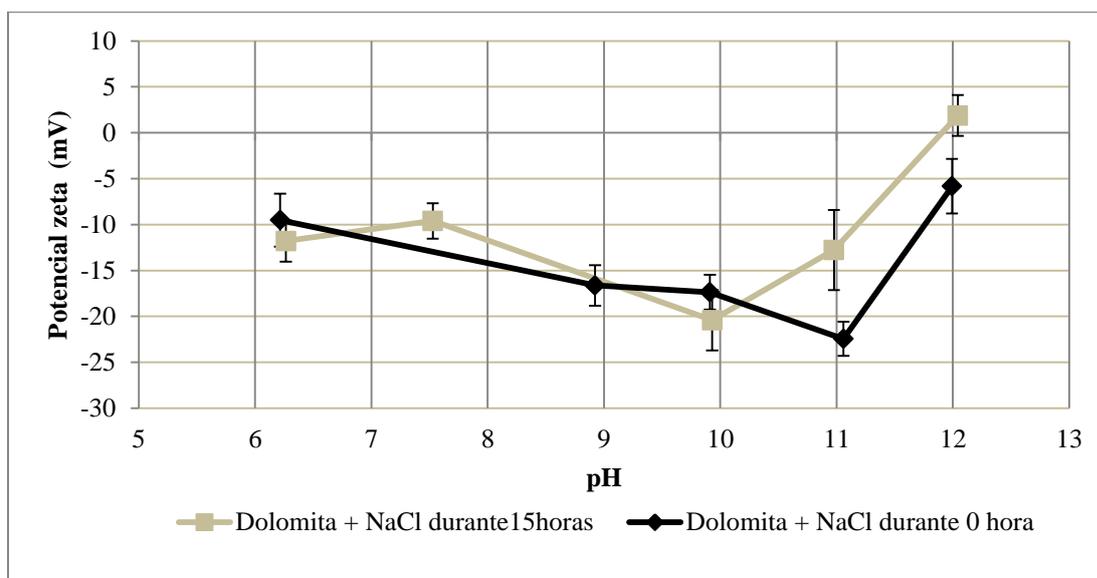


Figura 61: Potencial zeta da dolomita em função do pH na presença do eletrólito indifferente ($1,0 \times 10^{-4}$ M) para diferentes tempos de equilíbrio

Como observado nas Figuras 60 e 61, os valores de potencial zeta, para ambos minerais, não apresentaram diferenças significativas nos diferentes tempos de equilíbrio da dispersão. Os valores encontrados estão coerentes com os valores determinados por Araújo (2016), que realizou medidas de potencial zeta desses minerais para os tempos de equilíbrio iguais a 0, 15 e 24 horas, que mostraram não existir grandes variações entre os valores obtidos para os tempos avaliados. Logo, a mesma fixou o tempo de 15 horas para a realização dos ensaios subsequentes. Por essa razão, este tempo foi fixado para os demais ensaios de potencial zeta do presente estudo.

Pela análise da Figura 60, nota-se que para a curva de 15 horas de equilíbrio, o potencial zeta da smithsonita diminui até o valor de pH 11, já para a curva de 0 hora essa tendência do decréscimo ocorreu até o pH 10. Ademais o PIE obtido foi em torno do pH 8,2, que está de acordo com outros autores (HOSSEINI; FORSSBERG, 2006; SHI *et al.*, 2012), que encontraram o valor do PIE desse mineral igual em pH 8,0. Segundo os estudos de Araújo (2016), que realizou ensaios com o mineral de Ambrósia do Norte, o valor do PIE estava compreendido entre o pH 8,3 e pH 8,9.

As curvas de potencial zeta da dolomita, apresentadas na Figura 61, mostram que os valores de potencial zeta se tornaram mais negativos até o valor de pH em torno de 10. Observa-se, que não foi possível determinar o PIE do mineral dolomita para os valores de pH avaliados. As curvas obtidas seguem a tendência de curvas determinadas por Chen e Tao (2004), que observaram que o PIE da dolomita ocorre em pH 6,3, valor esse próximo ao obtido por Gence

(2006), que foi de 6,3. Segundo Wang e Hu (1988) *apud* Chen e Tao (2004), o potencial zeta da dolomita para valores de pH em torno de 11 aumenta devido a formação de $Mg(OH)_2$, que precipita e apresenta PIE em pH 12.

6.3.2. Potencial zeta da smithsonita e dolomita condicionados com os reagentes eterdiamina, silicato de sódio, sulfeto de sódio, $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $ZnCl_2$

Nas Figuras 62 e 63 estão apresentadas as curvas de potencial zeta para os minerais smithsonita e dolomita, quando condicionados com o eletrólito indiferente na presença e na ausência do coletor.

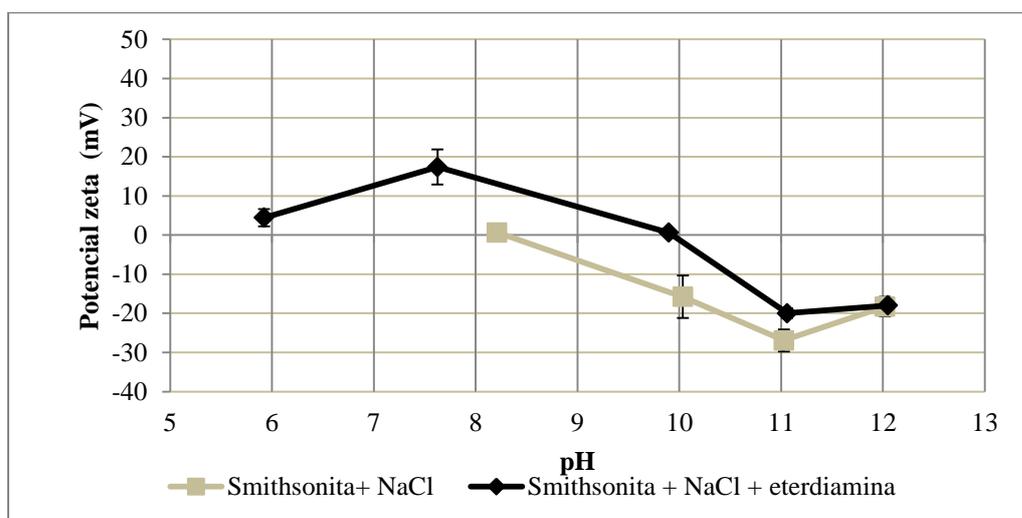


Figura 62: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

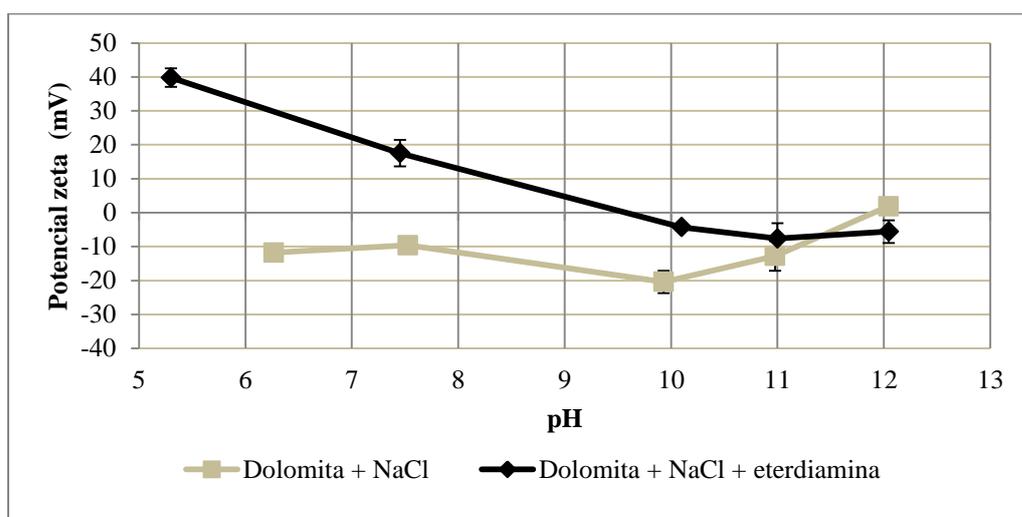


Figura 63: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

Analisando-se as Figuras 62 e 63, os valores de potencial zeta na presença da eterdiamina são menos negativos quando comparadas com aqueles obtidos na presença do eletrólito indiferente. Para o valor de pH 11, o potencial zeta da smithsonita varia de -26,92 mV, apenas na presença do eletrólito, para -19,97 mV, na presença do coletor, enquanto o potencial zeta da dolomita varia de -12,77 mV para -7,67 mV, nota-se que essa variação não é de grande magnitude, mas indica que ocorreu a adsorção do coletor catiônico na superfície dos minerais.

6.3.3. Potencial zeta da smithsonita e dolomita com sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais cloreto de magnésio (MgCl₂), cloreto de cálcio (CaCl₂) e cloreto de zinco (ZnCl₂) na presença ou na ausência de eterdiamina

Na Figura 64 estão apresentadas as curvas de potencial zeta da smithsonita condicionada com sulfeto de sódio.

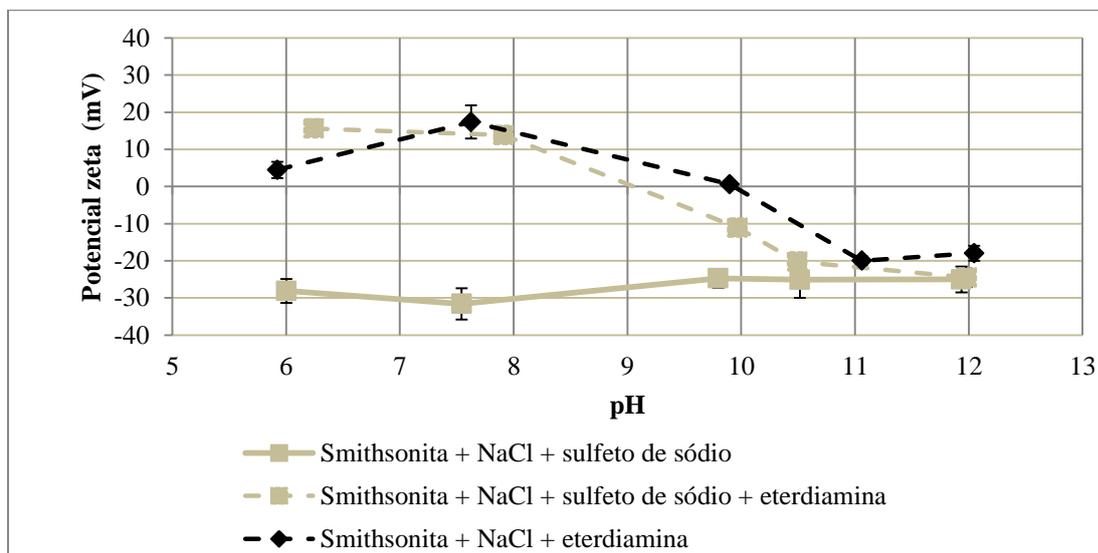


Figura 64: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M), na presença ou na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

De acordo com a Figura 64, observa-se que a superfície da smithsonita torna-se mais negativa na presença do sulfeto de sódio. Hosseini (2008) e Ejtemaei, Gharabghi e Irannjad (2014) atribuíram essa diminuição do valor do potencial zeta a interação entre os ânions HS⁻, que é a espécie predominante do Na₂S na faixa de pH entre 7 e 13, e os cátions Zn²⁺ da superfície do mineral formando um filme de ZnS. Conforme os resultados obtidos por Hosseini (2008), que estão representados na Figura 12, o potencial zeta do ZnS é mais negativo se comparado com os resultados obtidos para a smithsonita pura.

A elevada flotabilidade da smithsonita (97,36 %) na presença do agente sulfetizante e do coletor em pH 11 pode ser atribuída a maior adsorção do coletor catiônico sobre os sítios negativos da superfície da smithsonita quando condicionada com o sulfeto de sódio.

A Figura 65 apresenta as curvas das medidas de potencial zeta da dolomita condicionada com sulfeto de sódio.

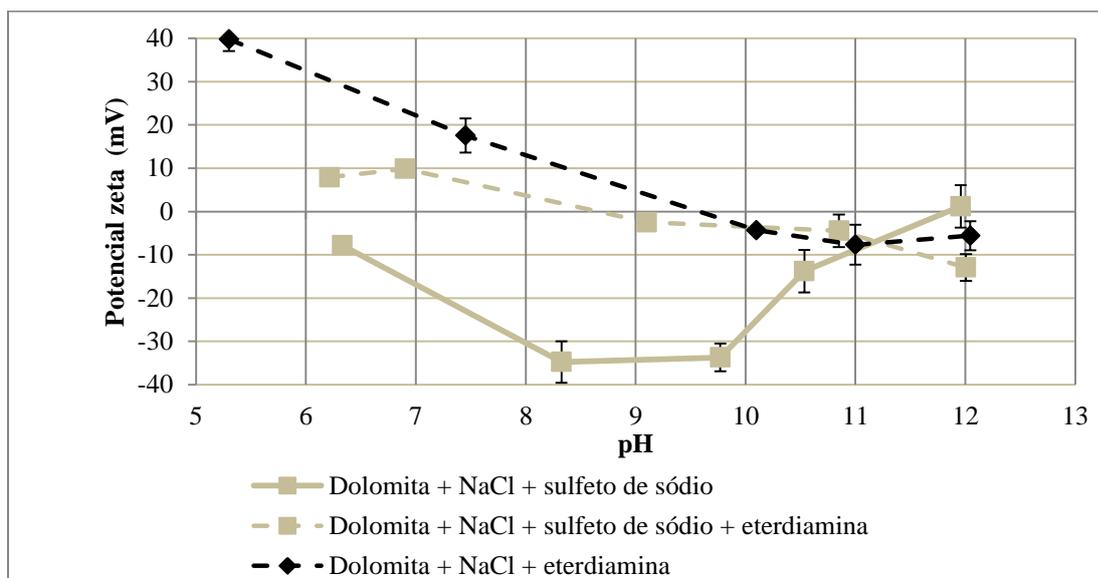


Figura 65: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M), na presença ou na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

Pela Figura 65, nota-se que em valores de pH 8 e 10 as medidas de potencial zeta da dolomita na presença de sulfeto de sódio tornaram-se mais negativos se comparados com os valores obtidos na ausência desse reagente. Assim como acontece com a smithsonita, na presença do agente sulfetizante possivelmente ocorre interação entre os ânions HS^- e os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} da superfície da dolomita, o que torna o potencial zeta mais negativo. Os valores de potencial zeta da dolomita na presença do agente sulfetizante e coletor são maiores que os valores do potencial zeta do mineral condicionado apenas com o sulfeto de sódio, isso indica que após a sulfetização ocorreu adsorção do coletor sobre a superfície mineral.

As medidas de potencial zeta da smithsonita na presença do silicato de sódio estão apresentadas na Figura 66.

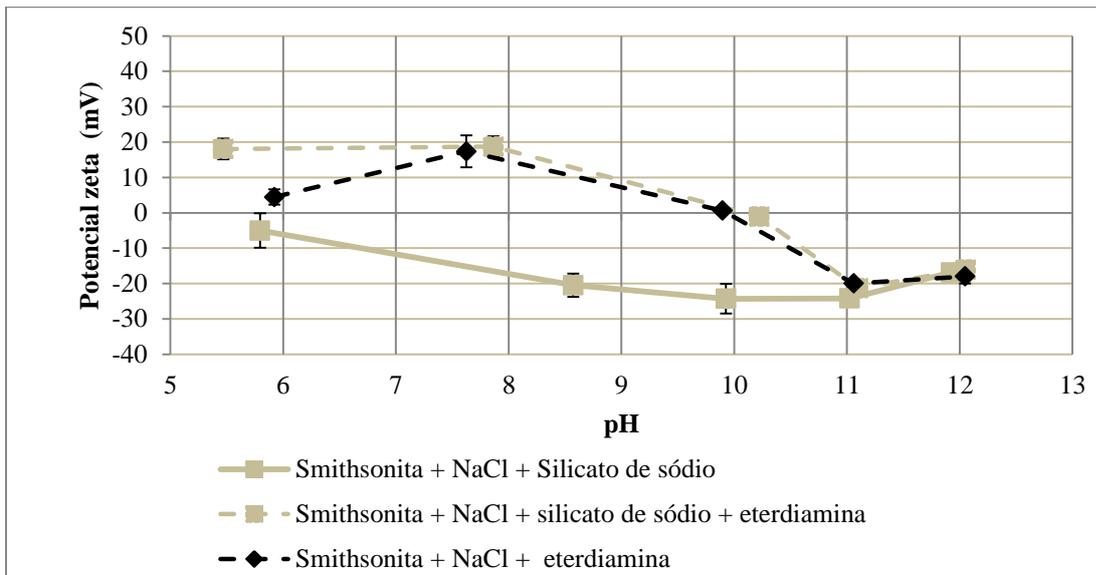


Figura 66: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e silicato de sódio (6,0 mg/L), na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

Analisando a Figura 66, observa-se que a curva de potencial zeta do mineral smithsonita condicionado com eletrólito indiferente e silicato apresenta valores mais negativos se comparada com os valores encontrados apenas na presença do eletrólito indiferente (Figura 60). Tal fato pode estar relacionado com a adsorção das espécies aniônicas de silicato de sódio $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ (Figura 10) sobre a superfície da smithsonita. Já a curva do potencial zeta na presença do depressor e do coletor apresenta valores menos negativos que a curva do mineral condicionado apenas com o depressor, indicando que mesmo na presença do depressor ocorre elevada adsorção da eterdiamina.

Nota-se também que para o pH em torno de 11 não há variação significativa para os valores de potencial zeta, pois a partir desse valor de pH a espécie molecular do coletor predomina (Figura 8). Ademais, a adsorção do depressor sobre a superfície da smithsonita não afeta a flotabilidade desse mineral como mostrado pela Figura 41.

A Figura 67 traz as curvas comparativas do potencial zeta da dolomita quando condicionada com silicato de sódio.

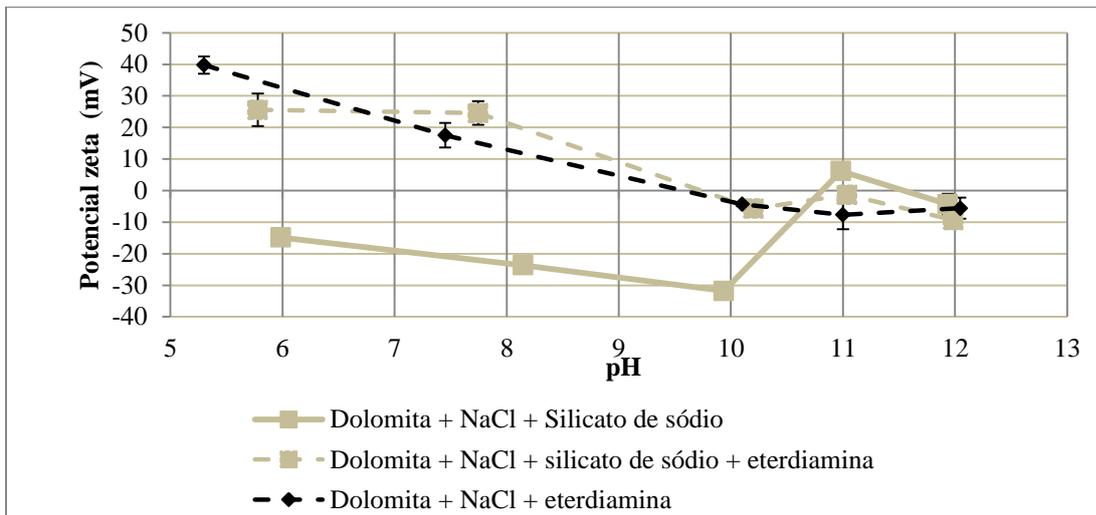


Figura 67: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($1,0 \times 10^{-4}$ M) e silicato de sódio (6,0 mg/L), na presença ou na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

De acordo com a Figura 67, verifica-se que em pH 11 e 12 os valores de potencial zeta da dolomita condicionado com silicato de sódio foram positivos e menos negativos, respectivamente, se comparado com as demais curvas, indicando que a adsorção do depressor sobre a superfície da dolomita ocorreu principalmente pela espécie polimérica do silicato de sódio ($\text{Si}(\text{OH})_4$), mesmo assim, as espécies adsorvida promoveram a depressão desse mineral (Figura 41).

Na Figura 68 estão apresentadas as curvas de potencial zeta da smithsonita condicionada com cloreto de magnésio e cloreto de cálcio.

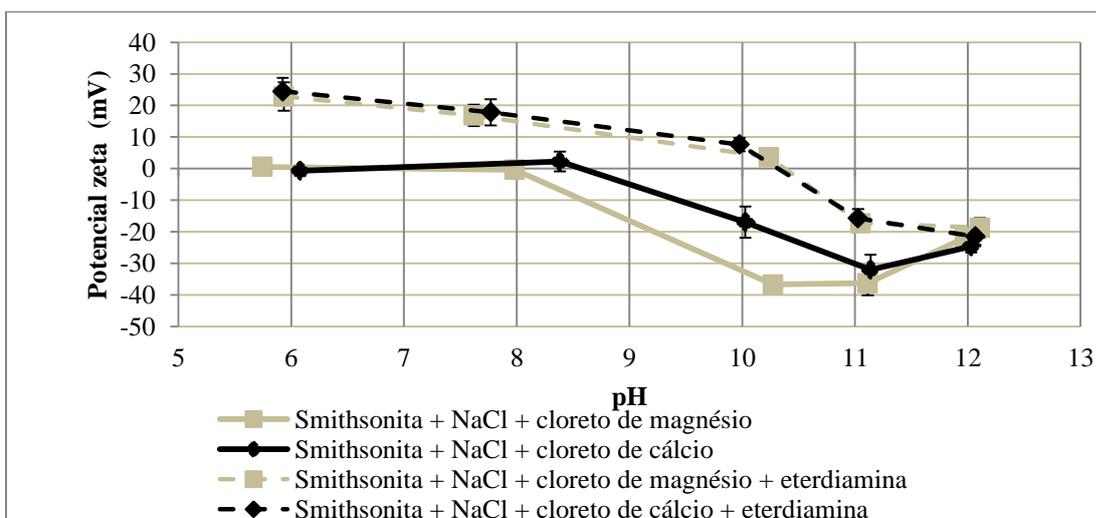


Figura 68: Potencial zeta da smithsonita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M), MgCl_2 ($1,0 \times 10^{-6}$ M) ou CaCl_2 ($1,0 \times 10^{-6}$ M), na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

Pela Figura 68, os valores de potencial zeta da smithsonita quando condicionada apenas com o eletrólito indiferente e com os sais de magnésio e cálcio não apresentaram variações significativas entre si, com exceção do valor encontrado em torno de pH 10 na curva do mineral na presença do cloreto de magnésio, que apresentou potencial zeta mais negativo.

No valor de pH 11, o potencial zeta da smithsonita medido apenas na presença do eletrólito indiferente foi igual a -26,92 mV, que é menos negativo que o valores encontrados na presença dos sais, que foram de -36,30 mV com cloreto de magnésio e -32,03 mV com cloreto de cálcio, isso mostra que a variação nas medidas de potencial zeta da smithsonita na presença e na ausência dos sais não foi significativa. Tal fato, possibilita inferir que a interação dos sais de magnésio e cálcio sobre a superfície mineral foi através da precipitação das espécies $Mg(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$ (Figuras 47 e 48).

Os valores de potencial zeta da smithsonita na presença de $MgCl_2$ e $CaCl_2$ e do coletor apresentaram valores mais positivos se comparado com os resultados obtidos na ausência do coletor. Tal fato indica que mesmo na presença dos sais ocorreu a adsorção do coletor na superfície do mineral não afetando a flotabilidade do mesmo para a concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ M dos sais de magnésio e cálcio, como indicado na Figura 46.

A Figura 69 apresenta as curvas comparativas de potencial zeta da dolomita condicionada com cloreto de zinco e eterdiamina.

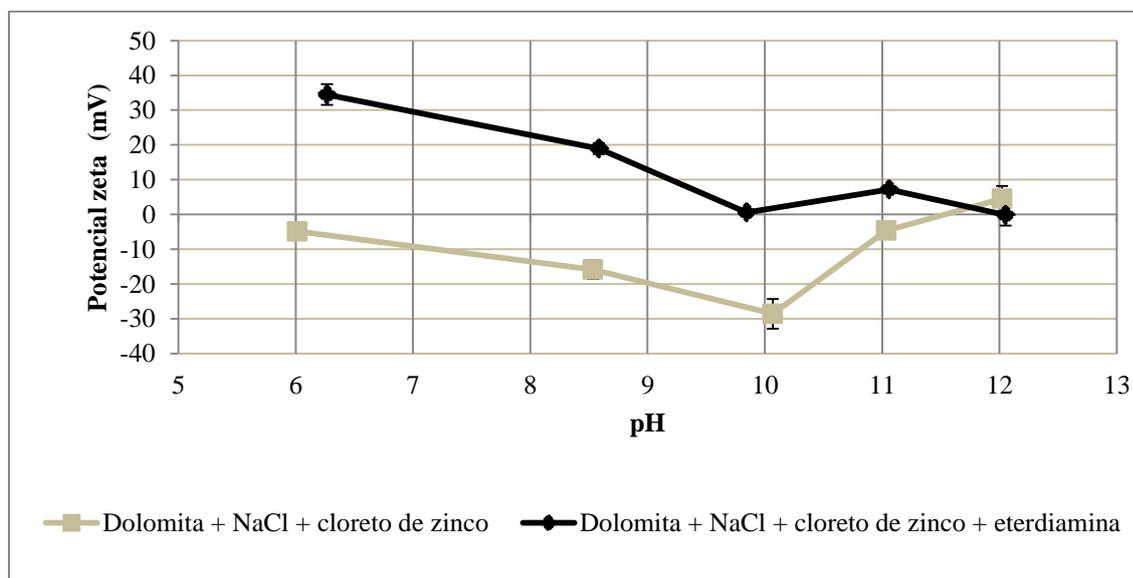


Figura 69: Potencial zeta da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M) e cloreto de zinco ($1,0 \times 10^{-6}$ M), na presença e na ausência de eterdiamina (18,5 mg/L)

A Figura 69 mostra que para o valor de pH 11, o potencial zeta da dolomita na presença do ZnCl_2 é superior ao valor encontrado na ausência desse reagente (Figura 61), fato que pode ser atribuído a ativação da dolomita através da adsorção dos cátions Zn^{2+} na superfície mineral. Além disso, a curva da dolomita condicionada com ZnCl_2 e eterdiamina apresentou valores de potencial zeta menos negativos, indicando que a espécie catiônica do coletor se adsorveu na superfície do mineral e favoreceu a flotabilidade, como mostrado pela Figura 49.

6.3.4. Potencial zeta da smithsonita e dolomita na presença de cátions (MgCl_2 , CaCl_2 e ZnCl_2), depressor, ativador e coletor

Na Figura 70 estão apresentadas as curvas de potencial zeta da smithsonita e da dolomita quando condicionadas com silicato de sódio, sulfeto de sódio e eterdiamina.

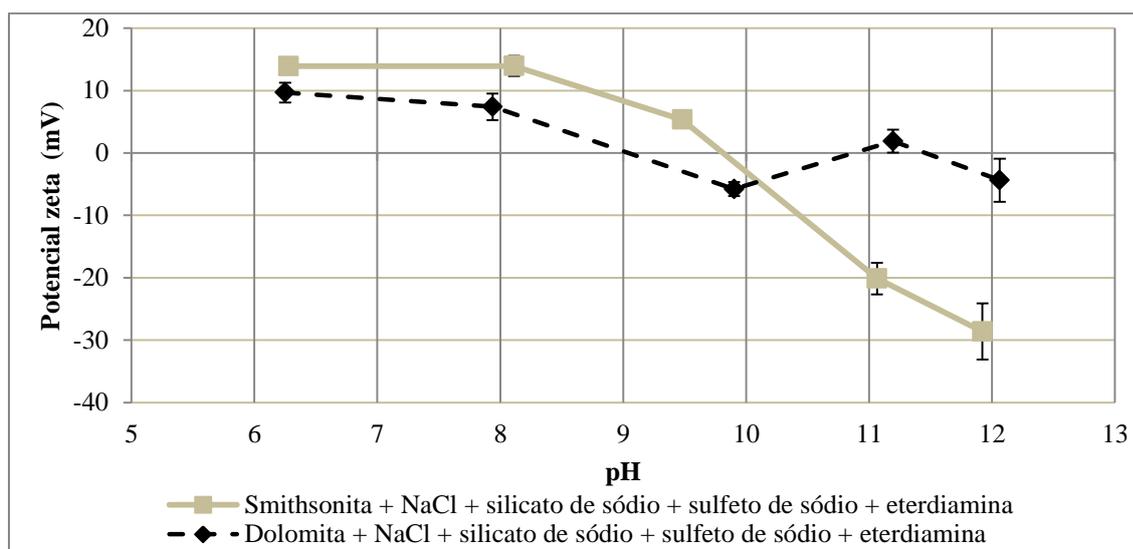


Figura 70: Potencial zeta da smithsonita e da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($7,0 \times 10^{-5}$ M), silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L)

Pela Figura 70, os valores de potencial zeta da smithsonita, até o pH 10, foram menos negativos que os valores de potencial zeta da dolomita, após esse valor de pH os valores de potencial zeta da dolomita são superiores ao da smithsonita. Para o pH 11, o potencial zeta de ambos os minerais na presença desses reagentes é superior aos valores de potencial zeta na presença do eletrólito indiferente e amina (Figuras 62 e 63).

As curvas de potencial zeta da smithsonita e dolomita na presença do eletrólito indiferente, cátions, depressor, agente sulfetizante e coletor estão apresentadas na Figura 71.

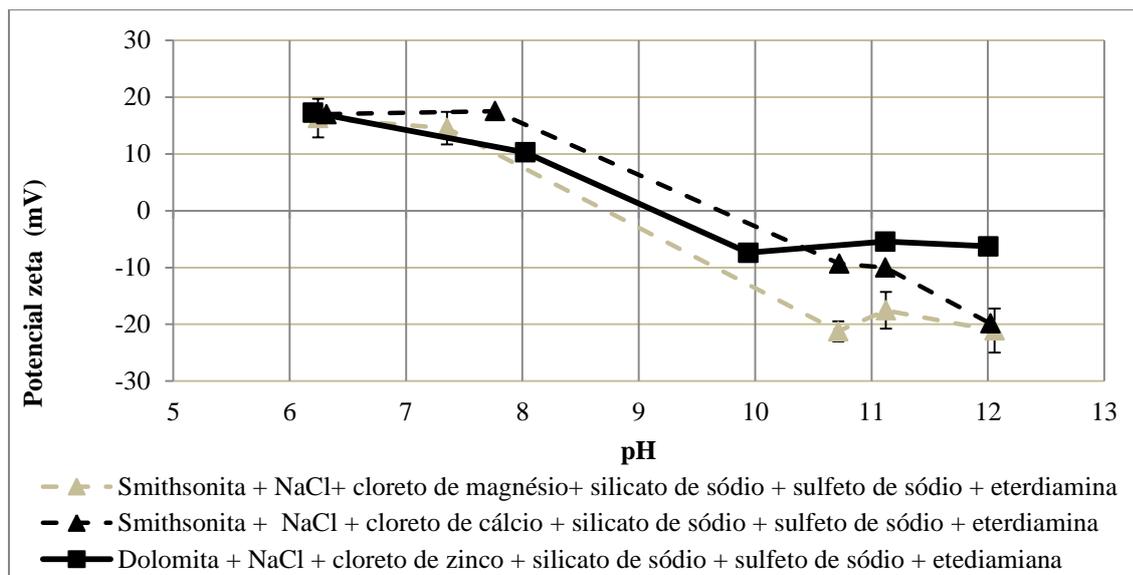


Figura 71: Potencial zeta da smithsonita e da dolomita em função do pH com o eletrólito indiferente ($6,0 \times 10^{-5}$ M), cloreto de magnésio ou cloreto de cálcio ($1,0 \times 10^{-6}$ M), silicato de sódio (6,0 mg/L), sulfeto de sódio ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e eterdiamina (18,5 mg/L)

Através da Figura 71 observa-se que os valores de potencial zeta da smithsonita na presença dos sais, depressor, agente sulfetizante e coletor diminuíram até o valor de pH 11, e apresentam valores de potencial zeta intermediários quando comparadas com as curvas apenas na presença do eletrólito com sais e eletrólito com sal e coletor (Figura 68). Próximo ao valor de pH 11 nota-se o aumento dos valores de potencial zeta, que possibilita inferir a adsorção da eterdiamina na superfície da smithsonita, possibilitando elevada flotabilidade desse mineral, como indicado nas Figuras 57 e 58.

Os valores de potencial zeta da dolomita diminuíram até o pH 10, e apresentam valores intermediários quando comparadas com as curvas de potencial zeta do mineral apenas na presença do eletrólito com sal e eletrólito com sal e coletor. Para o valor de pH 11, nota-se os valores de potencial zeta na presença do eletrólito indiferente com o sal e do eletrólito indiferente com os demais reagentes é muito semelhante (Figura 69), levando a inferir que a adsorção dos cátions Zn^{2+} que favoreceram a flotabilidade da dolomita, conforme ilustrado na Figura 59.

Ademais, as curvas de potencial zeta de ambos os minerais (Figura 71) permitem inferir que a presença dos cátions possibilitou a adsorção das espécies aniônicas do depressor e do agente sulfetizante, presentes em solução, propiciando maior atração eletrostática da amina pela superfície desses minerais.

7. CONCLUSÕES

A partir da caracterização das amostras minerais nota-se que a pureza da smithsonita e da dolomita foi superior a 82%, que foi satisfatória para a realização dos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta.

Os ensaios de microflotação na presença do coletor mostraram que a máxima flotabilidade da smithsonita ocorreu para o tempo de condicionamento de 7 minutos, concentração de 18,5 mg/L de eterdiamina, pH 11 e correspondeu a 80,05% de flotabilidade para o mineral. Nessas mesmas condições a flotabilidade da dolomita foi de 57,39%.

O agente sulfetizante (Na_2S) favoreceu significativamente a flotabilidade da smithsonita para todas as concentrações avaliadas, atingindo a maior flotabilidade (97,36%) para a concentração de Na_2S igual a $5,0 \times 10^{-3}$ M quando condicionado por 3 minutos.

O silicato de sódio deprimiu a dolomita até concentrações de 6,0 mg/L, para concentrações superiores, esse reagente ativou a superfície da dolomita, propiciando a sua flotabilidade. O silicato de sódio não apresentou ação depressora sobre a smithsonita.

Os estudos de microflotação na presença do depressor, do agente sulfetizante e do coletor mostraram que há uma diferença de flotabilidade entre a smithsonita e a dolomita de mais de 76 pontos percentuais, tal fato favorece a seletividade entre os minerais.

A presença de MgCl_2 e CaCl_2 favoreceu a flotabilidade da smithsonita que apresentou valores de flotabilidade acima de 80%, com exceção do MgCl_2 para a concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ M.

O cloreto de zinco ativou a superfície da dolomita, favorecendo a flotabilidade desse mineral mesmo na presença do depressor. Essa fato demonstra que a presença de íons em solução pode afetar a seletividade.

O ponto isoelétrico da smithsonita ocorreu em pH 8,2.

O potencial zeta da dolomita foi negativo para todos os valores de pH, exceto para pH 12 para o tempo de equilíbrio de 15 h, que pode ser atribuído à precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Observou-se valores de potencial zeta da smithsonita e dolomita menos negativos na presença da eterdiamina, exceto para pH 12, que pode estar associado à diminuição das espécies dieteramoniun na solução.

Os valores de potencial zeta da smithsonita condicionada com Na_2S , foram mais negativos que os valores de potencial zeta do mineral na ausência de reagente para todos os valores de pH. No caso da dolomita, observou-se aumento dos valores negativos de zeta somente para pH 8 e 10.

Os valores de potencial zeta da smithsonita condicionada com silicato de sódio foram mais negativos em relação aos valores de potencial zeta do mineral na ausência de reagente, o mesmo comportamento foi observado para a dolomita até o pH 10. Em pH 11 e 12 observou-se valores de potencial zeta positivo e menos negativo, respectivamente, em relação aos valores observados para o mineral na ausência do depressor.

Tanto para a smithsonita quanto para dolomita verificou-se diminuição dos valores negativos de potencial zeta após o condicionamento dos mesmos com os cátions (Ca^{2+} e Mg^{2+} para a smithsonita e Zn^{2+} para a dolomita) e amina em relação aos minerais condicionados somente com os cátions.

Os valores de potencial zeta da smithsonita, quando condicionada com MgCl_2 , CaCl_2 e os demais reagentes, possibilitam inferir que na presença dos íons houve adsorção das espécies aniônicas do silicato de sódio e Na_2S , presentes na solução, o que levou maior atração eletrostática da amina pela superfície mineral. O mesmo efeito foi observado para a dolomita na presença de ZnCl_2 e os demais reagentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABKHOSHK, E.; JORJANI, E.; AL-HARAHSEH, M.S.; RASHCHI, F.; NAAZERI, M. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 153–167. 2014.

ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. Role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation. **Miner. Metall. Process.** 1:36, 1984.

ARANTES, R.S. **Influência de Silicatos de Sódio de Diferentes Módulos e Fluorsilicatos de Sódio na Flotação Direta de Minério de Ferro.** 2012. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, 2012.

ARAÚJO, A. C. A. **Flotação da Smithsonita e Dolomita com Oleato de Sódio/Silicato de Sódio: Estudos Fundamentais.** 2016. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, 2016.

BILLI, M.; QUAI, V. Development and results obtained in the treatment of zinc oxide ores at AMMI mines. **IMPC**, London, paper 43, 1963.

BROCCHI, E. A.; SOUZA, R. F. M. DE; WIMMER, A. C. S. Comportamento termoquímico de sulfetos metálicos em processos pirometalúrgicos de extração. In: **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, 24, Salvador, p. 1310–1320, 2011.

BULATOVIC, Srdjan M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice – flotation of sulfide ores.** Elsevier, v.1, p. 53-79; 153-187. 2007

CIDADES HISTÓRICAS, **Paracatu.** Disponível em: < <http://thymonhy-cidadeshistoricas.blogspot.com.br/2012/12/paracatu-mg-rica-em-cultura-e.htm>>. Acesso: em 14 de setembro de 2016.

CHEN, G.; TAO, D. Effect of solution chemistry on floatability of magnesite and dolomite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, p. 343–357, 2004.

CICCU, R.; CURRELI, L.; GHIANI, M. The beneficiation of lean semi oxidized lead–zinc ores. **Proc. 13th Int. Minerals Process. Cong., Processing of Oxidized and Mixed Oxide–Sulfide Lead–Zinc Ores**, Warsaw, p. 125–145, 1979

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1984.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário mineral**. 2015. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>> . Acesso em: 18 de outubro de 2017.

EJTEMAEI, M.; IRANNAJAD, M.; GHARABAGHI, M. Influence of important factors on flotation of zinc oxide mineral using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 1402 – 1408, 2011.

EJTEMAEI, M.; IRANNAJAD, M.; GHARABAGHI, M. Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector. **International Journal of Mineral Processing**, v. 114–117 p. 40–47. 2012.

EJTEMAEI, M.; GHARABAGHI, M.; IRANNAJAD, M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 206, p.68–78, 2014.

FEIJÓ, F.; SOUZA, A.D.; CIMINELLI, V.S. Metalurgia extrativa: tecnologias e tendências. **Brasil Mineral**, (Parte I) V. 275, p. 52-59; (Parte Final). v. 276, p. 36-43, 2008.

FÖLDEVÁRI, M. **Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and its Use in Geological Practice**. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, v. 213. 180p. Hungria, 2011.

FUERSTENAU, M. C., PALMER, B. R. **Anionic flotation of oxides and silicates**. In: Fuerstenau, M. C. Flotation, A. M. Gaudin Memorial. New York: Ed. AIME, v. 1, p. 148-196. 1976.

FUERSTENAU, M. C.; MILLER, J. D.; KUHN, M. C. **Chemistry of Flotation**. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. New York, 177p. 1985.

GENCE, N. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 3744–3750, 2006.

GENCE, N.; OZBAY, N. pH dependence of electrokinetic behavior of dolomite and magnesite in aqueous electrolyte solutions. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 8057–8061, 2006.

GILG, H. A.; BONI, M.; COOK, N. J. A Special Issue devoted to Nonsulfide Zn–Pb Deposits. **Ore Geology Reviews**, v. 33, p.115–116, 2008.

HOSSEINI, S. H.; FORSSBERG, E. Adsorption Studies of Smithsonite Flotation Using Dodecylamine and Oleic acid. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 23, p. 87 – 96, 2006.

HOSSEINI, S. H. **Physicochemical studies of oxide zinc mineral flotation**. 2008. 81 p. Tese (Doutorado) - Luleå University of Technology: Department of Chemical Engineering and Geosciences, Lulea, Sweden, 2008.

HOSSEINI, S. H.; TAJI, M. Flotation Behavior of Iranian Oxidized Zinc Ore Using Different Types of Collectors (Cationic, Anionic and Mixed (Cationic/Anionic)). **International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing** 2015, p. 18-27, 2015

INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP. **Background info 2016**. Disponível em <<http://www.ilzsg.org/static/backgroundinfo.aspx?from=2>>. Acesso em: 03 de outubro de 2016.

IRANNAJAD, M; EJTEMAEI, M; GHARABAGHI, M. The effect of reagentes on selective flotation of smithsonita-clcrite-quartz. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 766–771, 2009.

IWASAAKI, I. Iron Ore Flotation, Theory and Practice. **Mining Engineering**, p.622-631, 1983.

JOSÉ, F. S. **Estudo da Flotação Coletiva de Sulfetos de Zinco-Chumbo**. 2015. 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, 2015.

KEQING, F.A.; MILLER, J.D.; TAO, J.; GUANG-HUI, LI. Sulphidization flotation for recovery of lead and zinc from oxide–sulfide ores. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.15, n.5, p. 1138–1145, 2005.

KIERSZNICKI, T.; MAJEWSKI, J. J.; MZYK, J. **5-alkylsalicylaldoximes as collectors in flotation of sphalerite, smithsonite and dolomite in a Hallimond tube. International Journal of Mineral Processing**, v.7, p.311-318, 1981.

LENZI, Ervim; ALMEIDA, Vitor de Cinque; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti; BECKER, Fernando Juliano. Detalhes da utilização do íon hidróxido, HO-, no tratamento de efluentes contaminados com metal pesado zinco. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33 n.3 p. 313-322. 2011.

MARABINI, A. M.; ALESSE, V.; GARBASSI, F. Role of sodium sulphide, xanthate and amine in flotation of lead–zinc oxidized ores. Reagents in the mineral industry. **The Institute of Mining and Metallurgy**, p. 125, 1984.

MARABINI, A. M., CIRIACHI, M., PLESCIA, P., BARBARO, M. Chelating reagents for flotation. **Minerals Engineering**, v. 20, p.1014-1025, 2007.

MEHDILO, A.; ZAREI, H.; IRANNAJAD; M.; ARIJMANDFAR, H. Flotation of zinc oxide ores by cationic and mixed collectors. **Minerals Engineering**, v.36-38, p. 331-334, 2012.

MENDONÇA, G. M. **Manual de normalização para apresentação de trabalhos acadêmicos**. Salvador: UNIFACS. 2009. 83 p.

MCKENNA, W. J.; LESSELS, V.; PETERSSON, E. C.; **United States patent: 2482859**, 1949.

MONTEIRO, L. V. S.; BETTENCOURT, J. S.; JULIANI, C.; OLIVEIRA, T. F. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia Norte and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn–(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. **Ore Geology Reviews**, v. 28, p. 201–234, 2006.

NUSPL, A. **Genesis of nonsulfide zinc deposits and their future utilization**. 12p. Lehrstuhl für Lagerstättenlehre und Petrologie. Freiberg, Germany: Institut für Mineralogie, 2009.

ONAL, G., BULUT, G., GUL, A., PEREK, K.T., ARSLAN, F. Flotation of Alada Oxid Lead zinc Ores. **Minerals Engineering** 18:279-282, 2005.

PEREIRA, C.A., PERES, A.E.C. Reagents in calamine zinc ores flotation. **Minerals Engineering**, v.18, p. 275–277, 2005.

PREFEITURA MUNICIPAL DE VAZANTE, **Dados gerais**. 2016. Disponível em: <<http://www.vazante.mg.gov.br/a-cidade/dados-gerais>>. Acesso: em 14 de setembro de 2016.

PUGH, R.J. The role of the solution chemistry of Dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite. **Colloids and Surfaces**, v. 18, p.19-41,1986.

RAO, S.R. **Surface Chemistry of Froth flotation**. 2ª edição. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 744 p.

RAO, K.H.; FORSSBERG, K.H. **Chemistry of iron oxide flotation**. In: FUERSTENAU, Maurice C.; JAMESON, G.; YOON, R., H. Froth flotation – a century of innovation. Colorado: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, cap. 3, 2007.

SCOTT, J.L.; SMITH, R.W. Diamine flotation of quartz. **Minerals. Engineering**. 4:141, 1991.

SHI Q.; FENG, Q.; ZHANG, G.; DENG, H. Electrokinetic properties of smithsonite and its floatability with anionic collector. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 410, p. 178–183, 2012.

SHI, Q.; ZHANG, G.; FENG, Q.; DENG, H. Effect of solution chemistry on the flotation system of smithsonite and calcite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 119, p. 34–39, 2013.

SILVA, J. P. P.da. **Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação**. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Recife, 2011.

SJOEBERG; OHMAN, 1985 *apud* RAO, K.H.; FORSSBERG, K.H. **Chemistry of iron oxide flotation**. In: FUERSTENAU, Maurice C.; JAMESON, G.; YOON, R., H. Froth

flotation – a century of innovation. Colorado: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, cap. 3, 2007.

SOMASUNDARAN, P., DIANZUO, W., 2006. Solution Chemistry: Minerals and Reagents. Elsevier Science Ltd. Oxford, United Kingdom. 228 p., 2006

SOUZA, A. D; OLIVEIRA, C A M; NASARIO, D. M; CASTRO, E, L; LEMOS, M. G; METSAVAHT, V. **Estudo de rota tecnológica projeto Ambrósia Norte relatório preliminar. Votorantim Metais Zinco Tecnologia Zinco.** 2013.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2017. *Zinc* Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2017-zinc.pdf>> Acesso em: 18 de outubro de 2017.

WANG, Z. **Physicochemical Aspects of Smithsonite Flotation.** 2014. 80p. Dissertação (Mestrado) - The University of Utah: Department of Metallurgical Engineering, Salt Lake City, United States, 2014.

WANG, D.Z., HU, Y.H. Solution Chemistry of Flotation. **Hunan Science and Technology Press**, Beijing, China, pp. 235– 238, 1988.

WU, D; WEN, S; DENG, J; LIU, J; MAO, Y. Study on the sulfidation behavior of smithsonite. **Applied Surface Science**, v. 329 p. 315-320. 2015.

ZHAO, Y.; STANFORTH, R. Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores. **Hydrometallurgy**, v.56, p.237-238, 2000.

APÊNDICE A: Análises granulométricas das frações flotadas e afundadas das amostras de smithsonita e dolomita, provenientes dos ensaios de microflotação

Flotado Smithsonita						
Tamanho (µm)	Tamanho (µm)	Tamanho (#)	Retido simples (g)	Retido simples (%)	Retido acumulado (%)	Passante (%)
+300	300	48	0.02	0.01	0.01	99.99
-300 +212	212	-48 + 65	0.06	0.04	0.05	99.95
-212 +150	150	-65+100	66.34	43.60	43.65	56.35
-150 +106	106	-100 +150	63.74	41.89	85.54	14.46
-106 +75	75	-150 +200	19.43	12.77	98.31	1.69
-75 +53	53	-200 +270	1.56	1.03	99.34	0.66
-53 +45	45	-270 + 325	0.72	0.47	99.81	0.19
-45 +38	38	-325 +400	0.28	0.18	99.99	0.01
-38	-	-400	0.01	0.01	100.00	0.00
Soma			152.16	100		
Alimentação (g)	152.72		Perda de massa (g)	0.56	Perda de massa (%)	0.37

Afundado Smithsonita						
Tamanho (µm)	Tamanho (µm)	Tamanho (#)	Retido simples (g)	Retido simples (%)	Retido acumulado (%)	Passante (%)
+300	300	48	0.03	0.05	0.05	99.95
-300 +212	212	-48 + 65	0.01	0.02	0.07	99.93
-212 +150	150	-65+100	25.17	45.20	45.27	54.73
-150 +106	106	-100 +150	22.37	40.17	85.44	14.56
-106 +75	75	-150 +200	7.09	12.73	98.17	1.83
-75 +53	53	-200 +270	0.47	0.84	99.01	0.99
-53 +45	45	-270 + 325	0.31	0.56	99.57	0.43
-45 +38	38	-325 +400	0.16	0.29	99.86	0.14
-38	-	-400	0.08	0.14	100.00	0.00
Soma			55.69	100.00	-	-
Alimentação (g)	56.06		Perda de massa (g)	0.37	Perda de massa (%)	0.66

Flotado Dolomita						
Tamanho (µm)	Tamanho (µm)	Tamanho (#)	Retido simples (g)	Retido simples (%)	Retido acumulado (%)	Passante (%)
+300	300	48	0.02	0.02	0.02	99.98
-300 +212	212	-48 + 65	0.08	0.07	0.09	99.91
-212 +150	150	-65+100	39.65	34.45	34.53	65.47
-150 +106	106	-100 +150	49.03	42.59	77.13	22.87
-106 +75	75	-150 +200	24.23	21.05	98.18	1.82
-75 +53	53	-200 +270	1.28	1.11	99.29	0.71
-53 +45	45	-270 + 325	0.49	0.43	99.71	0.29
-45 +38	38	-325 +400	0.15	0.13	99.84	0.16
-38	-	-400	0.18	0.16	100.00	0.00
Soma			115.11	100.00		
Alimentação (g)	115.65		Perda de massa (g)	0.54	Perda de massa (%)	0.47

Afundado Dolomita						
Tamanho (µm)	Tamanho (µm)	Tamanho (#)	Retido simples (g)	Retido simples (%)	Retido acumulado (%)	Passante (%)
+300	300	48	0.04	0.05	0.05	99.95
-300 +212	212	-48 + 65	0.06	0.07	0.12	99.88
-212 +150	150	-65+100	45.39	52.45	52.57	47.43
-150 +106	106	-100 +150	30.56	35.31	87.88	12.12
-106 +75	75	-150 +200	9.60	11.09	98.97	1.03
-75 +53	53	-200 +270	0.52	0.60	99.57	0.43
-53 +45	45	-270 + 325	0.19	0.22	99.79	0.21
-45 +38	38	-325 +400	0.11	0.13	99.92	0.08
-38	-	-400	0.07	0.08	100.00	0.00
Soma			86.54	100.00		
Alimentação (g)	86.83		Perda de massa (g)	0.29	Perda de massa (%)	0.33

