

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MINAS

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DA DISPERSÃO E CONCENTRAÇÃO DE  
MINÉRIO CALAMÍNICO.

Autor: Carlos Alberto Pereira

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte, janeiro de 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Carlos Alberto Pereira

ESTUDO DA DISPERSÃO E CONCENTRAÇÃO DE  
MINÉRIO CALAMÍNICO

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-  
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de  
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral  
Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2004

À minha esposa, Silvânia,  
aos meus filhos Letícia e Júlio  
e a meus pais Juca e Ilda

O orgulho de fazer as coisas com perfeição, o entusiasmo de sentir-se satisfeito, de querer o que lhe pertence é a recompensa saudável dos que têm coração robusto e limpo o espírito.

No cômputo sagrado da natureza, nenhum trabalho bem feito vale menos, nenhum vale mais. Todos somos algo de absolutamente necessário e valioso na marcha do desenvolvimento do mundo. Um simples pedaço de pão salva ou destrói uma vida; uma gota de água faz murchar ou reverdecer um arbusto. Ninguém se sinta diminuído; ninguém maldiga a ninguém; ninguém desdenhe a ninguém. O auge espiritual do homem consiste no retorno às coisas humildes.

Anônimo

## **AGRADECIMENTOS:**

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho, em particular a:

Antônio Peres pela orientação, parceria e amizade.

Afonso Martins pelo apoio no desenvolvimento das análises usando ferramentas estatísticas.

Aloísio Borges pelo apoio e amizade.

Tiago, Wellington, Adriano e Heloisa, Antonio, Jesus e Luis (laboratório UFOP) pelo apoio na realização dos ensaios e amizade.

José Aury pelo estabelecimento os primeiros contatos com a Votorantim Metais, e disponibilização dos laboratórios do CDTN para realização dos trabalhos.

Antônio Furquim, Francisco, Rodrigo e Luiz pelo apoio nos trabalhos no CDTN

Júlio Bittencourt, Biava, Carlos Magno, Marcelo, Max pelo apoio na realização dos trabalhos na Votorantim Metais.

Lemyr, Geraldo, Marcelino, Carlos Oliveira, César, Edvânia pelo carinho e apoio que recebi em Vazante.

Ilda, João, Andréia e Isabel pelo apoio na execução dos trabalhos na UFMG.

Roberto Neves pela disponibilidade e atenção.

Paulo Viana pela disponibilidade e atenção nos trabalhos de medida de potencial zeta.

Francisco José dos Santos, pelo apoio e disponibilidade na operação do equipamento de potencial zeta da Micromeritics.

Amilton (Clariant) pelo apoio no fornecimento de reagentes.

José Aurélio e Rosa pelo apoio e amizade.

Lúcia pelo apoio e atenção.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	06
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	07
3.1 Propriedades interfaciais.....	08
3.2 Formação da dupla camada elétrica.....	08
3.3 Dispersão .....	12
3.3.1 Teoria DLVO .....	12
3.3.2 Tipos de dispersante.....	13
3.3.3 Influência de íons na dispersão.....	15
3.4 Ativação.....	15
3.4.1 Efeito da oxidação.....	18
3.4.2 Adsorção de sulfetos sobre minerais oxidados.....	18
3.4.3 Tempo de condicionamento.....	19
3.4.4 Técnicas de sulfetização.....	20
3.4.5 O efeito da aeração e da temperatura.....	21
3.5 Flotação de minérios oxidados de zinco.....	22
3.5.1 Efeito do valor do pH .....	24
3.5.2 Agentes quelantes na flotação de minérios oxidados de zinco.....	25
3.5.3 Emulsão.....	28
3.5.4 Flotação de minério oxidado no Brasil.....	31
3.6 Flotabilidade de partículas muito finas.....	32
3.6.1 Efeito do tamanho de partícula sobre a probabilidade de adesão.....	33
3.6.1.1 Tempo de indução.....	33
3.6.1.2 Ângulo de contato .....	35
3.6.1.3 Momento.....	35
3.6.2 Energia de superfície das lamelas.....	35
3.6.3 Solubilidade .....	36
3.6.4 Qualidade da água.....	36
3.6.5 Efeito do tamanho da partícula na taxa de destacamento.....	37
3.6.6 Efeito da lama sobre a flotação catiônica.....	38

3.6.7	Transporte de partículas e bolhas entre a polpa e a espuma.....	39
3.6.8	Melhoria do desempenho da flotação.....	40
3.6.8.1	Óleos neutros.....	40
3.6.8.2	Redução do tamanho da bolha.....	41
3.6.8.3	Uso da coluna de flotação.....	44
3.6.9	Recuperação de lamas de calamina.....	48
<b>CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA</b>		
4.1	Caracterização da amostra.....	51
4.2	Ensaio de dispersão.....	52
4.3	Ensaio de flotação do minério calamínico.....	58
4.4	Mobilidade eletroforética.....	61
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>		
5.1	Caracterização do minério calamínico não deslamado.....	66
5.2	Dispersão.....	71
5.3	Flotação.....	73
5.3.1	Sulfetização.....	73
5.3.2	Depressor.....	76
5.3.3	Rotação.....	77
5.3.4	Efeito do dispersante na flotação.....	78
5.3.5	Emulsão.....	79
5.3.6	Separação magnética.....	81
5.3.7	Granuloquímica.....	82
5.4	Condição de carga zero e mobilidade eletroforética.....	85
CONCLUSÕES.....		88
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....		90
RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....		91
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		93
APÊNDICES.....		100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Consumo mundial per capita de zinco metálico.....	03
Figura 3.1: Dissolução de (a) smithsonita e (b) willemita em diferentes valores de pH como uma função do tempo.....	9
Figura 3.2: Dissolução de smithsonita sulfetizada em valores de pH diferentes como uma função do tempo (valor final de pH depois de 10 dias).....	9
Figura 3.3: Mobilidade eletroforética de hemimorfita, smithsonita e willemita como função de pH: (a) sem sulfetização; (b) sulfetizado.....	11
Figura 3.4: Diagrama de concentração logarítmica versus pH para sistema smithsonita-hidrozinco-hidróxido de zinco em ambiente fechado.....	11
Figura 3.5: Ionização de soluções de sulfeto de sódio.....	17
Figura 3.6: Valores de potencial de sulfetização (Es), pH e concentração de oxigênio durante sulfetização com potencial controlado em três estágios, seguido pela flotação de minerais oxidados de chumbo....	21
Figura 3.7: Estrutura molecular de coletores aminotiofenóis usados para testes de flotação.....	26
Figura 3.8: Influência da inércia das partículas sobre a sua trajetória nas proximidades de uma bolha.....	35
Figura 3.9: Célula de contato.....	44
Figura 3.10: Ilustração da coluna de flotação.....	45
Figura 4.1: Tubo de sedimentação com agitador magnético para ensaios de dispersão.....	53
Figura 4.2: Coluna de flotação tipo batelada do CDTN.....	59
Figura 4.3: Agitador da célula outokumpu utilizado no ensaios de flotação em bancada.....	60
Figura 4.4: <i>Zeta Potential Analyzer</i> – modelo 1202 – da Micromeritics.....	63
Figura 5.1: Análise granulométrica do minério não deslamado.....	68
Figura 5.2: Volume de poros para willemita.....	68
Figura 5.3: Volume de poros para calamina.....	69
Figura 5.4: Avaliação do grau de dispersão da lama do minério calamínico sem adição de reagentes.....	71

Figura 5.5: Diagrama Eh×pH para o sistema Zn-S-H <sub>2</sub> O, a 25°C, com um grama de cada espécie.....	74
Figura 5.6: Resultados de flotação da calamina em função da concentração de sulfeto mais barrilha.....	75
Figura 5.7: Avaliação de depressores para flotação de minério calamínico deslamado.....	76
Figura 5.8: Flotação de minério de zinco deslamado, variando a concentração de carboximetilcelulose (depressor), mantida a concentração de sulfeto em 1000g/t, 300g/t de dispersol (dispersante) e uma emulsão de amina/diesel e MIBIC na seguinte proporção 1:0,25:1 na concentração de 300g/t.....	77
Figura 5.9: Efeito da rotação na flotação do minério calamínico não deslamado, mantendo-se 300g/t de dispersol, 1000g/t de sulfeto com barrilha e 500g/t de emulsão (amina/diesel/MIBIC).....	78
Figura 5.10: Efeito da concentração do reagente dispersante na flotação de calamina.....	78
Figura 5.11: Efeito da concentração da emulsão amina/diesel/MIBIC nas proporções 1:0,16:0,4, na presença de 3000g/t de sulfeto, 1000g/t de dispersol, 40g/t de CMC e 1500rpm de rotação no condicionamento.....	80
Figura 5.12: Comparação entre o uso de Genamin 10/30N, emulsão de Genamin e emulsão de dodecilamina.....	81
Figura 5.13: Condição de carga zero da hemimorfita na presença do eletrólito suporte KCl variando de 1 para 2 molar.....	85
Figura 5.14: Condição de carga zero da hemimorfita na presença do eletrólito suporte NaCl variando de 1 para 2 molar.....	85
Figura 5.15: Mobilidade eletroforética da hemimorfita nas presenças de cloreto de potássio, sulfeto de sódio e barrilha.....	86
Figura 5.16: Comparativo da mobilidade eletroforética medida na célula Rank Brothers e no Micrometics.....	86
Figura 5.17: Mobilidade eletroforética da hemimorfita de Vazante na presença de 0,26g/L de silicato, dispersol, hexametáfosfato, sem reagente e como eletrólito suporte NaCl a 3 molar.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Efeito de sulfeto de sódio ou íons cálcio sobre a flotabilidade do quartzo, na presença de 5mg/L da amina Noramac C.....	23
Tabela III.2: Molhabilidade de diferentes quelatos de zinco determinada pelo processo de flotação em dois líquidos.....	28
Tabela III.3: Recuperação obtida em laboratório com alimentação contendo 16,5% de Zn, 5% de argila, na presença de 2kg/t de sulfeto de sódio, 100g/t de amina.....	30
Tabela III.4: Composição química da água da mina de San Giovanni .....	37
Tabela III.5: Proporção em peso de finos rejeitados na classificação do <i>overflow</i> .....	49
Tabela III.6: Evolução do teor de alimentação e dos resultados da flotação do minério oxidado de zinco.....	50
Tabela III.7: Evolução do consumo de reagentes (g/t) na flotação da calamina.....	50
Tabela IV.1: Variáveis e níveis escolhidos para planejamento fatorial.....	54
Tabela IV.2: Distribuição dos experimentos.....	55
Tabela V.1: Minerais presentes na amostra global.....	66
Tabela V.2: Difração de raios-X do material magnético.....	66
Tabela V.3: Difração de raios X do material não magnético.....	66
Tabela V.4: Minerais presentes por faixa granulométrica.....	67
Tabela V.5: Análise granulométrica do minério calamínico não deslamado.....	67
Tabela V.6: Análise granuloquímica do minério calamínico não deslamado.....	70
Tabela V.7: Resultados de flotação do minério calamínico, variando a proporção de barrilha.....	75
Tabela V.8: Efeito das variações nas proporções amina/diesel/MIBIC na presença de 3000g/t de sulfeto, 1000g/t de dispersol, 300g/t de CMC e 1500rpm de rotação no condicionamento.....	80
Tabela V.9: Efeito da separação do material magnético do minério calamínico sobre a flotação.....	82
Tabela V.10: Distribuição no rejeito e no concentrado utilizando 3500g/t de silicato e 5000g/t de sulfeto.....	83
Tabela V.11: Distribuição no rejeito e no concentrado utilizando 3000g/t de silicato e 3000g/t de sulfeto.....	84

Tabela A.1: Planejamento fatorial.....	100
Tabela A.2: Algoritmo de Yates.....	104
Tabela A.3: Avaliação do passo.....	111
Tabela A.4: Otimização pelo método do passo ascendente.....	111
Tabela A.5: dados do planejamento fatorial e comparação com o valor da distribuição F.....	113
Tabela A.6: Testes dos coeficientes com análises para $T_{95\%, 8, 128} = 1,96$ .....	119
Tabela A.7: Flotação de calamina sem sulfeto.....	123
Tabela A.8: Flotação de calamina com 625g/t de sulfeto.....	124
Tabela A.9: Flotação de calamina com 2420g/t de sulfeto.....	125
Tabela A.10: Flotação de calamina com 3576g/t de sulfeto.....	126
Tabela A.11: Preparação do sulfeto com 14,5% de barrilha.....	127
Tabela A.12: Preparação do sulfeto com 32% de barrilha.....	128
Tabela A.13: Flotação na presença de dextrina.....	129
Tabela A.14: Flotação na presença de silicato.....	130
Tabela A.15: Flotação na presença de dicromato.....	131
Tabela A.16: Flotação na presença de carboximetilcelulose.....	132
Tabela A.17: Flotação na presença de amido.....	133
Tabela A.18: Flotação do minério calamínico na presença de dicromato na concentração de 40g/t.....	134
Tabela A.19: Flotação do minério calamínico na presença de dicromato na concentração de 100g/t.....	135
Tabela A.20: Flotação do minério calamínico na presença de dicromato na concentração de 200g/t.....	136
Tabela A.21: Flotação do minério calamínico na presença de dicromato na concentração de 300g/t.....	136
Tabela A.22: Ensaios de flotação utilizando 1000rpm.....	137
Tabela A.23: Ensaios de flotação utilizando 1200rpm.....	138
Tabela A.24: Flotação do minério calamínico na presença de 200g/t de dispersante...	139
Tabela A.25: Flotação do minério calamínico na presença de 300g/t de dispersante...	139
Tabela A.26: Flotação do minério calamínico na presença de 300g/t de dispersante...	140
Tabela A.27: Flotação do minério calamínico na presença de 3000g/t de dispersante.	141
Tabela A.28: Flotação do minério calamínico na presença de 300g/t de emulsão.....	142

Tabela A.29: Flotação do minério calamínico na presença de 500g/t de emulsão.....	143
Tabela A.30: Flotação do minério calamínico na presença de 1000g/t de emulsão.....	144
Tabela A.31: Flotação do minério calamínico na presença de 300g/t de emulsão na proporção 1:0:1 de amina/diesel/mibic. ....	145
Tabela A.32: Flotação do minério calamínico na presença de 300g/t de emulsão na proporção 4:1:4 de amina/diesel/mibic. ....	146
Tabela A.33: Flotação do minério calamínico na presença de 300g/t de emulsão na proporção 1:1:1 de amina/diesel/MIBC. ....	147
Tabela A.34: Flotação do minério calamínico na presença de 500g/t de emulsão na proporção 3:3:1 de amina/diesel/ MIBC.....	148
Tabela A.35: Flotação do minério calamínico na presença de 500g/t de emulsão na proporção 2:10:1 de amina/diesel/ MIBC.....	149
Tabela A.36: Flotação do minério calamínico na presença de 500g/t de emulsão na proporção 2:10:1 de amina/diesel/ MIBC.....	150
Tabela A.37: Flotação do minério calamínico na presença da emulsão de dodecilamina.....	151
Tabela A.38: Flotação do minério calamínico na presença da emulsão de genamin....	152
Tabela A.39: Flotação do minério sem separação magnética.....	153
Tabela A.40: Flotação do minério com separação magnética.....	154
Tabela A.41: Flotação do minério com separação magnética na presença 250g/t de emulsão.....	155
Tabela A.42: Análise granulométrica do produto da flotação na presença de 4581g/t de sulfeto e 3500g/t de silicato de sódio.....	156
Tabela A.43: Análise granulométrica do produto da flotação na presença de 2423g/t de sulfeto e 3000g/t de silicato de sódio.....	158

## RESUMO

O Brasil dispõe de uma das poucas reservas mundiais de minério calamínico, proveniente da mina a céu aberto da Votorantim Metais – VM. A demanda por zinco no Brasil vem crescendo a cada ano. Esta investigação, em escala de laboratório, visou contribuir para incrementar a recuperação de zinco do minério calamínico através de dispersão mais efetiva e do uso de reagentes alternativos para flotação da lama do minério calamínico. A dispersão das partículas minerais na polpa é de fundamental importância para aumentar a seletividade na flotação desses minérios. A presente investigação envolveu estudos de dispersão e flotação precedidos de uma etapa de caracterização. A caracterização mostrou que o minério calamínico possui uma área de superfície específica aproximadamente três vezes maior que o minério willemítico, proveniente da mina subterrânea. Foi detectada por difração de raios-X a presença de outros minerais portadores de zinco em menor proporção. No estudo de dispersão foram usadas as ferramentas estatísticas de planejamento fatorial completo em dois níveis com uma réplica e otimização através do método do passo ascendente. Essas ferramentas permitiram a avaliação de interações entre as diversas variáveis. Investigou-se a ação dos reagentes dispersantes, do sulfeto de sódio e das variáveis: valor do pH e ordem de adição de reagentes. Os dispersantes testados foram calgon, hexametáfosfato de sódio, poliacrilato de sódio (dispersol 589) e carboximetilcelulose (CMC). Os resultados obtidos mostraram que o hexametáfosfato de sódio levou ao melhor nível de dispersão das partículas minerais na polpa. Na etapa de flotação ficou definida uma proporção ótima de sulfeto de sódio e barrilha para sulfetização. Quanto a reagentes de flotação, a emulsão de amina/diesel/MIBIC na proporção de 1:0,16:0,4 mostrou-se eficiente, bem como tornou possível a flotação em valores de pH abaixo de 11,5. Uma amina de coco, possibilitou a flotação em valores de pH menos alcalinos. O silicato na flotação mostrou ser mais efetivo, aliando as suas características de dispersão com a de depressor de dolomita, salientando-se que deve ser dosado em torno de 3000g/t. A separação magnética antecedendo a flotação aumentou a recuperação e o teor de zinco no concentrado. A condição de carga zero da hemimorfita foi obtida para o valor de pH 7 através do método de Mular e Roberts. Como resultado desenvolveu-se um processo para o aproveitamento econômico dos finos descartados, minimizando o impacto

ambiental e reduzindo as perdas e os custos da deposição desse material. Aprimorou-se um novo sistema de reagentes que possibilitou flotar o minério calamínico em valor de pH mais baixo, melhorou-se a dispersão do minério calamínico, otimizou-se a sulfetização com adequação da proporção do par sulfeto/barrilha.

## ABSTRACT

Brazil holds one of the few world reserves of calamine ore. The technological development for processing this ore occurred after the second world war and until the seventies Italy and France lead the investigations on this subject. after the depletion of their reserves research work on this field slowed down. The demand for zinc in Brazil is increasing steadily. In order to reduce the production deficit, this laboratory scale investigation aims at contributing to enhance zinc recovery by means of a more effective dispersion and the use of alternative reagents for the flotation of calamine ore slimes. The dispersion of the mineral particles in the pulp is crucial for increasing the flotation selectivity of these ores. The present investigation included characterization, dispersion and flotation studies. The characterization stage showed that the calamine ore presents specific surface area three times larger than the willemite ore. X-ray diffraction detected the minor presence of other zinc bearing minerals. Statistic tools of two levels replicate complete factorial design and optimization by means of the ascending path method. These tools rendered it feasible to evaluate the interactions among several variables: dispersing agents, sodium sulfide, pH, and reagents addition sequence. Calgon, sodium hexametaphosphate, sodium polyacrylate (dispersol 589) and carboxymethyl cellulose (CMC) were used as dispersants. The results showed that the best level of dispersion of the particles in pulp was achieved with sodium hexametaphosphate. The best sodium sulfide : sodium carbonate ratio, required for sulfidization, was defined in the flotation stage. Regarding flotation reagents, the amine/fuel oil/MIBC emulsion at the 1:0.16:0.4 rendered the flotation feasible for pH values lower than 11.5. Flotation with Genamin, a coconut amine, could be performed in the less alkaline pH range. Sodium silicate was effective in flotation either as dispersant or as dolomite depressant. A high dosage of 3000g/t is required. Magnetic separation, previous to flotation, increased zinc recovery and grade in the concentrate. The zero charge condition of hemimorphite was determined by the Mular & Roberts method at pH 7, confirming the results achieved in the dispersion studies.

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O zinco é um metal aplicado principalmente nos processos de galvanização para acabamento e proteção anticorrosiva de peças metálicas, o que representa 47% de seu consumo mundial, fundição de peças para construção civil e para indústria automobilística e nos segmentos de linha branca e ferragens. O zinco é utilizado na forma de óxido para fabricação de pneus, tintas, ração animal, segundo Jesus (2003). A humanidade utiliza o zinco há mais de 5.000 anos. Segundo Jolly (1997), os babilônios foram os primeiros a fabricarem ligas de cobre, estanho e zinco.

A seguir está apresentada a história resumida do zinco no cenário internacional, descrita por Jolly (1997) e Barone (1973):

Ano	História
• 400 aC:	Aristóteles menciona uma liga de zinco “mossinoecian” obtida com material das margens do Mar Negro
• 110 aC:	Uma ânfora grega é encontrada em Caria apresentando um teor de Zn de 20,7%
• 1541:	Paracelsus foi considerado o primeiro europeu a publicar informações sobre o metal zinco e pode ter sido o primeiro a chamá-lo por esse nome
• 1721:	Henchel afirma que o zinco pode ser obtido a partir da calamina
• 1740:	Giovanni Champion foi responsável pela produção industrial do zinco em Bristol, Inglaterra, utilizando minérios da China e Índia
• 1741:	A galvanização do ferro foi registrada na França
• 1743:	Maggraf publicou um método de fundir a calamina para produzir o zinco metálico
• 1786:	É concedida a patente britânica a John Atkinson para fabricação de tinta branca usando zinco como pigmento
• 1799:	Ruhberg elaborou o método no qual se baseiam os atuais processos de fusão do zinco

- 1800: Volta inventa a pilha voltaica, a primeira bateria na qual a energia química é convertida em energia elétrica, utilizando eletrodos de zinco
- 1895: Sylvester e Robson realizaram a laminação do zinco
- 1881: Leon LeStrange foi o primeiro a experimentar a recuperação eletrolítica de zinco a partir de minérios
- 1891: Operação do primeiro concentrador gravítico em Oltre il Colle e duas outras plantas construídas em Oneta e Gorno (Itália), com recuperação de 40% do zinco total
- 1892: Início da utilização do gás natural na produção do zinco nos Estados Unidos, em Marion
- 1925: Início da aplicação de flotação seletiva de minérios de zinco em larga escala
- 1932: Utilização de elevadas concentrações de pó de zinco em tintas
- 1945: Foi desenvolvido o primeiro antibiótico a base de zinco, bacracin
- 1950: Início de operação da planta de flotação de calamina nas minas de San Giovanni e Buggeru (Itália).

Após a segunda guerra mundial houve um aumento de consumo de zinco, levando ao desenvolvimento de novas técnicas para o aproveitamento desse metal a partir do minério oxidado. A figura 1.1 mostra a evolução do consumo per capita de zinco metálico no mundo, no período de 1800 a 2000.

Os maiores produtores mundiais de concentrado de zinco são a China, a Austrália, o Canadá e o Peru. No Brasil existe uma empresa produtora, Votorantim Metais, que em 2001 produziu 136.430 toneladas, sendo a produção mundial de zinco de 9,021 milhões de toneladas, Jesus (2003).

A Votorantim Metais (VM), foi fundada em 1956 e iniciou sua produção em 1969, com 5 mil t/ano de zinco metálico. Explora as únicas duas minas de zinco do país, quais sejam, a de Vazante (minério oxidado), e a de Morro Agudo (minério sulfetado), ambas

localizadas em Minas Gerais. A VM é a única produtora de zinco do país sendo líder mundial na produção de zinco a partir de minério silicatado.

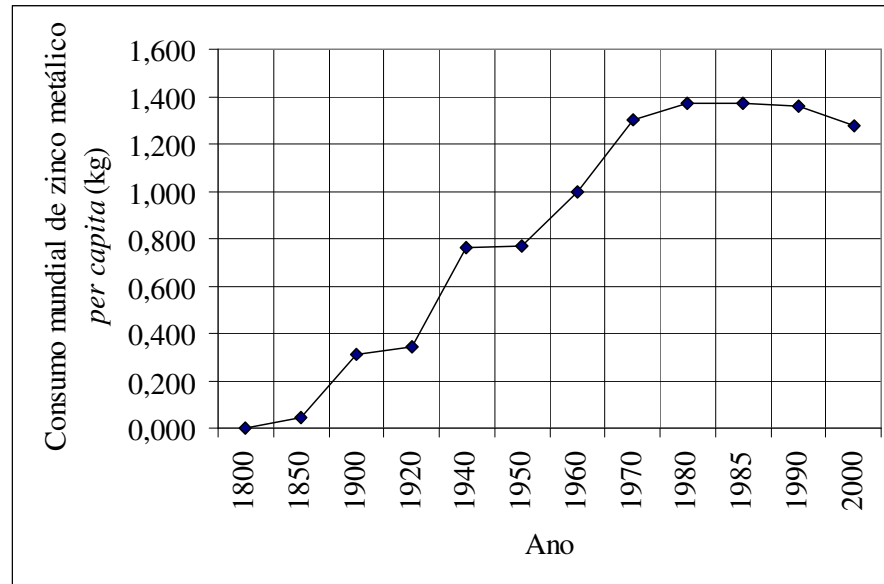


Figura 1.1: Consumo mundial *per capita* de zinco metálico (Jolly, 1997).

Os concentrados sulfetado e oxidado de zinco produzidos nas unidades industriais de concentração da Votorantim Metais são processados na planta hidrometalúrgica localizada em Três Marias, para produção de zinco metálico e outros subprodutos de zinco.

A unidade de Vazante possui a maior reserva brasileira de zinco (2 milhões de toneladas com teor de 15% de Zn). O complexo mínero-metalúrgico é constituído por uma mina a céu aberto, em exaustão, uma mina subterrânea, de onde são extraídos os minérios denominados calamínico e willemítico, e a planta de concentração. Essa planta consiste das etapas de britagem, moagem e flotação, produzindo o concentrado silicatado que alimenta a planta metalúrgica de Três Marias. A preparação desse material para flotação envolve as etapas de dispersão dos sólidos, sulfetização e adição do coletor e dos agentes espumantes (Rey et alii, 1962).

Nas etapas de britagem, moagem e classificação do minério oxidado calamínico rejeita-se, em média, 30% da massa na forma de finos com teor de 12% de Zn. Esses finos são constituídos pelos seguintes minerais portadores de zinco: hemimorfita, smithsonita, willemita; e os de ganga quartzo, dolomita, clorita, calcita e moscovita (Baldoíno, 2000).

Considerando que o consumo de zinco no Brasil estimado para o ano 2010 é de 403 mil toneladas, indicando a necessidade de suprimento adicional de 173 mil toneladas em relação à produção de 2000, torna-se de fundamental importância o desenvolvimento de novas técnicas e/ou processos para aumentar a produção desse metal na próxima década. Parte desse aumento poderá ser obtida através do aproveitamento dos finos descartados. Um aumento na eficiência dos processos produtivos poderá levar a um aumento das reservas brasileiras de zinco e, conseqüentemente, a uma redução nos níveis de importação desse metal.

Nesse sentido foi desenvolvido esse projeto de pesquisa, visando à recuperação do zinco contido nos finos do minério calamínico da Votoratim Metais, que vêm sendo descartados em bacias de rejeito, e a melhoria no sistema de reagentes. Os trabalhos de pesquisa compreenderam o estudo, em escala de laboratório, das seguintes etapas: dispersão, sulfetização e flotação de finos, precedidas por estágios de caracterização.

Os efeitos das variáveis operacionais e dos diversos tipos de reagentes sobre a dispersão da lama foram estudados através de um método estatístico de planejamento e análise de experimentos que permitiu avaliar o efeito da interação entre variáveis. O efeito sinérgico da interação entre reagentes é particularmente importante tendo sido comprovado por Shijie (1984), que associou hexametáfosfato e silicato de sódio na dispersão de lamas. Na etapa de sulfetização foi necessário estabelecer novos parâmetros tais como a dosagem do sulfeto de sódio e o tempo de condicionamento, visto que aumentando a área superficial aumenta-se também o consumo de reagentes.

Na etapa de flotação foram estudadas as emulsões de óleos neutros e o emprego de novos reagentes para diminuir o efeito nocivo das lamas. Além disso, para compreender

os mecanismos de adsorção, foi estudada a mobilidade eletroforética da hemimorfita na presença e ausência de reagentes.

## CAPÍTULO II – OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- i) estudar o comportamento das lamas do minério calamínico na presença de dispersantes químicos, utilizando ferramentas estatísticas;
- ii) estudar a influência de dispersantes químicos, depressores e emulsões na recuperação do zinco das lamas do minério calamínico.

Para eu esses objetivos fossem atingidos, além da execução de ensaios de dispersão e de flotação, fizeram-se necessários etapas de caracterização física, química e mineralógica, bem como a determinação da mobilidade eletroforética da hemimorfita na presença de reagentes

## CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Propriedades interfaciais

A reação entre água e um mineral pode conduzir à dissolução desse, produzindo moléculas e íons que estão presentes normalmente na fase líquida de uma polpa na flotação. Os íons que passam para a solução podem ser complexos e de composição variada. A reação direta das moléculas de água sobre o mineral na polpa pode quebrar o cristal e produzir íons hidratados, os quais formam uma solução molecular ou iônica. Esses íons ou moléculas provenientes de minerais afetam fortemente o processo de flotação, podem reagir com a superfície de partículas minerais e com reagentes de flotação (Glembotski, 1972).

Quando o mineral se dissolve na água, a energia do cristal é absorvida pela solução. Ao mesmo tempo, energia de íons hidratados é perdida. A diferença entre a energia absorvida e a energia perdida é o calor de dissolução do mineral na água. O mineral dissolve em água se a energia de hidratação é maior que a energia do cristal. A energia de hidratação do íon aumenta com o aumento da valência do íon e se reduz com a diminuição do raio iônico. Sob essas condições a energia do cristal aumenta. Porém, o aumento da energia de hidratação ocorre muito mais lentamente que o aumento da energia do cristal, portanto um aumento na valência é acompanhado por uma grande redução na solubilidade, razão pela qual os sulfetos e óxidos de metais divalentes são relativamente insolúveis em água, muito menos solúveis que o correspondente composto metálico monovalente. Para o mesmo cátion, a solubilidade de um composto será inversamente proporcional ao raio do ânion (Glembotski, 1972).

A reação química entre minerais sulfetados e oxigênio dissolvido na água é extremamente importante. O oxigênio afeta a molhabilidade dos minerais, podendo causar mudanças na composição da superfície mineral pela ação química. Em pressão normal, um litro de água contém aproximadamente 9mg de oxigênio dissolvido. Um litro de água de chuva, que pode ser considerada como saturada de ar, contém 25-30cm<sup>3</sup> de gás composto de 30% de oxigênio, 10% de dióxido de carbono e 60% de nitrogênio.

Desse modo o ar dissolvido em água é muito mais rico em oxigênio e dióxido de carbono que o ar atmosférico. Oxigênio dissolvido em água tem maior atividade que oxigênio na fase gasosa, devido à presença de formas atômicas e iônicas de oxigênio O e O<sup>-2</sup> (Glembotski, 1972).

Bustamante e Shergold (1983) determinaram a solubilidade de minerais oxidados de zinco. Utilizaram 1g de amostra moída, agitada em 100mL de água, para diversos valores de pH. As amostras foram centrifugadas e o sobrenadante analisado para zinco por absorção atômica. O equilíbrio da solução foi estabelecido depois de um dia e os valores de pH obtidos para a solução foram: na presença de smithsonita pH 7,6; hemimorfita pH 8,7 e willemita pH 9,0. Esses minerais de zinco apresentaram solubilidade decrescente com o aumento do pH para valores acima do valor de pH de equilíbrio. A sulfetização diminui a solubilidade da hemimorfita e da willemita (figuras 3.1 e 3.2). Salum (1983) obteve resultados diferentes dos acima mencionados para os minerais hemimorfita e willemita, que atingiram o equilíbrio para valores de pH em torno de 7,5.

### **3.2 Formação da dupla camada elétrica**

As reações da água, e os íons nela presentes, com o mineral podem causar mudanças na composição e estado elétrico da superfície mineral. Um aspecto importante dessa reação é a formação da dupla camada elétrica na interface mineral-água. A reação entre moléculas de água e vários íons da superfície mineral não é energeticamente uniforme. Como resultado, alguns íons minerais passam para solução em maior quantidade que outros e a neutralidade da superfície é prejudicada. Sob essas condições a superfície adquire uma carga oposta em sinal aos íons que tenham passado para solução. O aumento na carga elétrica de superfície impede a passagem de íons de sinal oposto para a solução.

Bustamante e Shergold (1983) determinaram a mobilidade eletroforética da smithsonita e da hemimorfita, utilizando a célula Rank Brothers Mk II, variando o valor de pH na presença de dodecilamina, com e sem sulfetização. A smithsonita apresentou

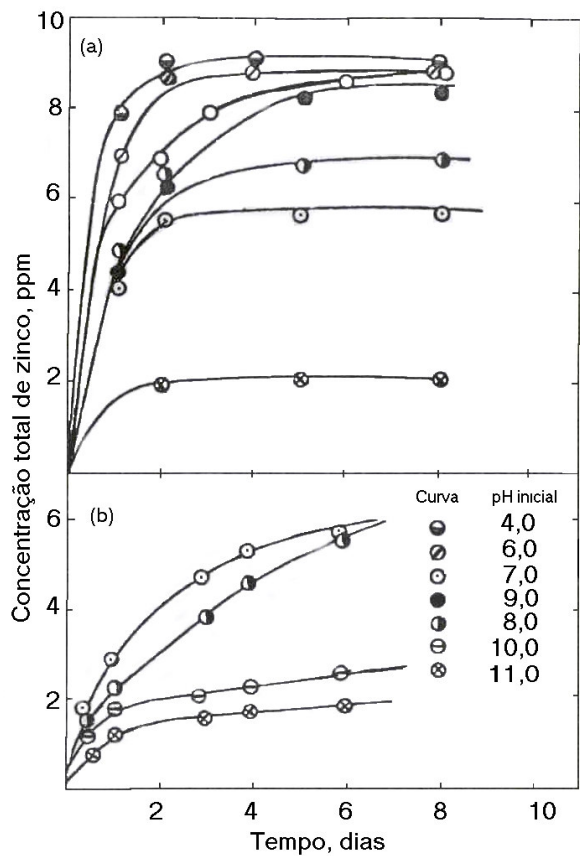


Figura 3.1 Dissolução de (a) smithsonita e (b) willemita em diferentes valores de pH como uma função do tempo (Bustamante e Sergold, 1986).

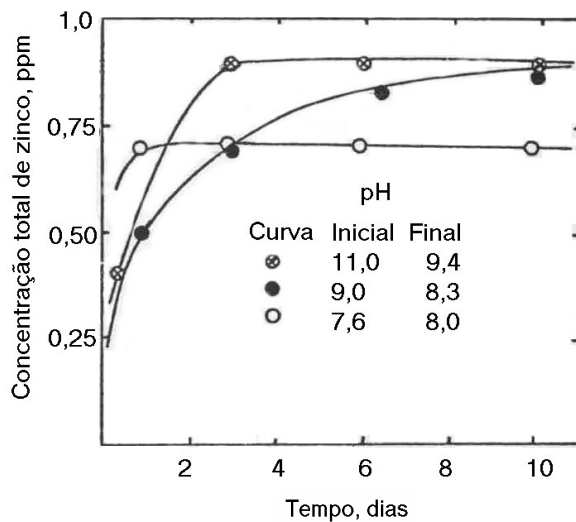


Figura 3.2: Dissolução de smithsonita sulfetizada em diferentes valores de pH como uma função do tempo (valor final de pH depois de 10 dias) (Bustamante e Sergold, 1986).

mobilidade eletroforética negativa e dependente do pH entre 5 e 9 e em valores mais altos tornou-se mais negativa (figura 3.3 a). Verificou-se o mesmo comportamento com a willemita. A hemimorfita também apresentou crescimento negativo da mobilidade eletroforética para valores mais altos de pH, porém apresentou valores absolutos menores que a smithsonita e a willemita. A sulfetização teve efeito marcante na mobilidade eletroforética da smithsonita, a qual apresentou valores muito negativos para pH maior que 7. O mesmo aconteceu com hemimorfita e willemita em pH maior que 7. Aumentando a concentração do sulfeto de sódio acima de  $10^{-4}\text{M}$  a mobilidade eletroforética dos minerais não foi aumentada (Bustamante e Shergold, 1983).

Salum (1983) concluiu que a carga de superfície da smithsonita e da willemita torna-se mais negativa na presença de sulfeto de sódio. Para a suspensão de smithsonita, íons determinadores de potencial serão dependentes do valor do pH e da estabilidade da fase sólida. A solubilidade dos minerais willemita e hemimorfita cresce com a redução do pH, o que impossibilitou a determinação do ponto isoelétrico (PIE).

A análise do diagrama de concentração logarítmica versus pH é de fundamental importância para verificar as espécies presentes nas diversas faixas de pH e facilitar a identificação de íons complexos na flotação. Bustamante e Shergold (1986) analisaram o diagrama de concentração logarítmica versus pH para o sistema smithsonita-hidrozincolita-hidróxido de zinco em ambiente fechado. A smithsonita é estável termodinamicamente em valor de pH menor que 7,0. Entre pH 7 e 8 é parcialmente hidroxilada para hidrozincolita ( $3\text{ZnCO}_3 \cdot 5\text{Zn(OH)}_2$ ). O limite de transição entre smithsonita, hidrozincolita e hidróxido de zinco situa-se em pH 7,6. Para pH inicial 11, a hidroxilação da smithsonita para formar hidrozincolita reduz o pH a 7,6 (figura 3.4). Para valores de pH menores que 7, em que predomina  $\text{ZnCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{-2}$  serão determinadores de potencial e o sólido se tornará um mineral semi-solúvel. Para valores de pH mais altos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  são determinadores de potencial para hidróxido de zinco e hidrozincolita, juntamente com íons  $\text{Zn}^{2+}$  e no último caso  $\text{CO}_3^{-2}$ .

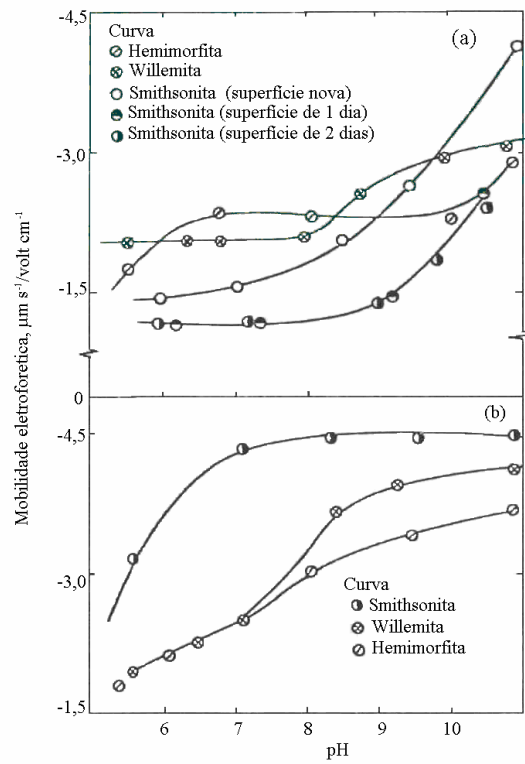


Figura 3.3: Mobilidade eletroforética de hemimorfita, smithsonita e willemita como função do pH: (a) sem sulfetização; (b) sulfetizado (Bustamante e Shergold, 1983).

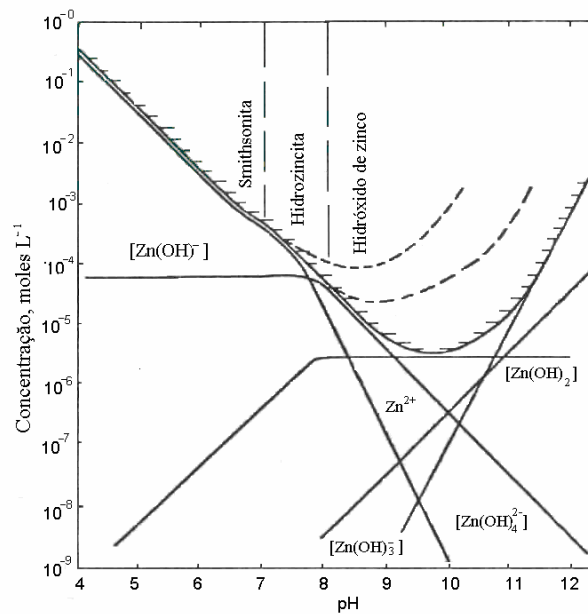


Figura 3.4: Diagrama de concentração logarítmica versus pH para sistema smithsonita-hidrozincita-hidróxido de zinco em ambiente fechado (Bustamante e Shergold, 1983).

### 3.3 Dispersão

A dispersão é uma etapa básica para concentração de minérios oxidados de zinco. Bogdanov et alii (1980) correlacionam a baixa seletividade na flotação de partículas finas aos maus resultados e chamam a atenção para a importância da escolha do dispersante eficiente para aumentar a recuperação.

Partículas finas suspensas em meio líquido estão sujeitas a duas forças principais: força atrativa de London-van der Waals e a força repulsiva da dupla camada elétrica (Lu et alii, 1997). Quando a força de repulsão predomina sobre a força de atração, diz-se que as partículas tenderão para dispersão e o sistema é considerado estável. Na maioria dos casos há necessidade de se utilizar um produto químico para otimizar a dispersão. A principal função do dispersante é induzir e aumentar a interação repulsiva entre as partículas, considerando:

- i. aumento do valor absoluto do potencial de superfície das partículas, aumentando a repulsão da dupla camada elétrica;
- ii. fortalecimento da repulsão estérica através da adsorção de macromoléculas sobre a superfície da partícula;
- iii. repulsão entre as películas de hidratação em torno da partícula em solução aquosa.

#### 3.3.1 Teoria DLVO (Hiemenz, 1986)

No período de 1945 a 1950, Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek desenvolveram a teoria DLVO de grande importância para a compreensão dos mecanismos de dispersão. Essa teoria unificou uma série de estudos em uma linguagem coerente e pode ser sumariada conforme abaixo:

- i. potencial mais alto na superfície de uma partícula aumentará a repulsão entre as partículas;
- ii. para menor concentração de eletrólitos indiferentes, maior será a distância da superfície antes da queda significativa da repulsão;
- iii. para maior constante de Hamaker, maior será a atração entre corpos macroscópicos.

### 3.3.2 Tipos de dispersante

No tratamento de minérios é necessário utilizar dispersantes químicos para manter a estabilidade das suspensões. Esses reagentes podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Os reagentes inorgânicos atuam principalmente aumentando a carga da dupla camada elétrica, adsorvendo na superfície das partículas através de pontes de hidrogênio ou adsorção química. Os reagentes inorgânicos mais comuns utilizados na dispersão de minério oxidado de zinco são:

- i. hexametafosfato de sódio: é um inibidor dos efeitos nocivos da lama e dos sais solúveis. Shijie (1984) pesquisou a ação do hexametafosfato de sódio, uma mistura de polifosfatos  $(\text{NaPO}_3)_n$ , na flotação de um minério oxidado de zinco e recuperou 76,57% de Zn, resultado superior em relação aos outros reagentes testados;
- ii. calgon: é uma mistura comercial de piro e hexametafosfato de sódio. Na dispersão do minério oxidado de zinco o calgon levou a maior recuperação de zinco e menor recuperação de cálcio e magnésio (Vidal et alii, 1987);
- iii. silicato de sódio: apresenta diversas relações entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . A combinação com hexametafosfato de sódio mostrou ser efetiva na depressão de quartzo (Shijie 1984); atuando isoladamente não foi eficiente na dispersão de minério oxidado de zinco (Galery, 1985);
- iv. moduladores de pH, como NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  e HCl: atuam aumentando o módulo da carga da dupla camada elétrica em razão da presença dos íons determinadores de potencial  $H^+$  e  $OH^-$ . Galery (1985) mostrou que NaOH e  $\text{Na}_2\text{S}$  agem como dispersantes para willemita.

Reagentes orgânicos podem ser poliméricos, monoméricos e oligoméricos. No caso de dispersantes serão abordados apenas os reagentes poliméricos.

A ação dispersante dos polímeros está associada ao número de grupos polares presentes, tais como  $-\text{COOH}$ . Os polímeros podem desenvolver o papel de floculante, dispersante e depressor, havendo uma diferença na estrutura de cada um deles (Shijie,

1984). Esses reagentes podem atuar aumentando a carga da dupla camada elétrica, por solvatação ou por estabilização estérica. Solvatação se refere àquelas interações que podem acontecer na superfície da partícula que aumentam o caráter liofílico do sistema sem aumentar a carga elétrica. Nesse caso o volume da molécula é desprezível. A estabilização estérica depende da configuração espacial e a molécula tem um volume considerável.

Os seguintes reagentes poliméricos mostraram-se mais eficazes na dispersão de minerais portadores de zinco:

- i. poliacrilato de sódio: atua aumentando e mantendo a carga negativa da dupla camada elétrica. Os polímeros acrilato de baixo peso molecular, quando utilizados como modificadores para minérios associados principalmente à ganga dolomítica, apresentam maior recuperação metálica, melhor seletividade, menor perda de finos e diminuição no consumo de modificadores. Borges (1993) comprovou a ação dispersante do poliacrilato de baixo peso molecular SPA20 em amostras da bacia de rejeitos de usina de tratamento de minério de zinco em Vazante (Mineração Areiense S.A). Galery (1985) realizou ensaios de dispersão com a willemita na presença do polímero acrilato cataflot – P40, encontrando uma variação de 47% a 51% de grau de dispersão para valores de pH de 8 e 11,5, respectivamente. Acima de 11,5 seu poder de dispersão diminuiu para 15%;
- ii. carboximetilcelulose (reagente do tipo polissacarídeo): atua por solvatação e estabilização estérica. Vidal et alii (1987) pesquisaram a dispersão de minério oxidado de zinco na presença da carboximetilcelulose, concluindo que há um aumento da seletividade.

Outra opção para otimizar a dispersão seria a associação de reagentes. Baltar e Vilas Boas (1980) associaram o dispersante Calgon com o modificador 23 da Steetley e obtiveram resultados significativos, utilizando 500g/t de cada um dos reagentes.

### 3.3.3 Influência dos íons na dispersão

A presença de íons, mais comumente provenientes da dissolução dos minerais e dos reagentes químicos, afeta a dispersão. Lierde (1976) verificou que a presença de íons cálcio em concentração acima de 50mg/L afeta a recuperação do quartzo. A difração de raios-X da amostra dos finos do processo da CMM mostrou que o quartzo está presente em maior proporção que os outros minerais, portanto pode ser viável utilizar os íons cálcio para aumentar a seletividade.

Lu et alii (1997) observaram a influência dos íons cálcio e magnésio sobre o quartzo. Na presença de 47,2mg/L de cálcio e 19,1mg/L de magnésio, o quartzo tende a coagular, à medida que cresce o valor do pH, alcançando 75% de sedimentação em torno de pH 12.

### 3.4 Ativação

A sulfetização é considerada uma condição essencial para se obter o efeito coletor na flotação de minérios oxidados de zinco. A função do sulfeto, além de criar uma película de sulfeto de zinco sobre a superfície mineral, é bloquear os íons zinco na superfície do mineral e atuar como modulador da polpa.

Os ativadores são eletrólitos solúveis em água. Sua ação provoca mudança na composição química da camada da superfície mineral, devido à formação de um composto superficial ou da passagem de íons reguladores (usualmente cátions) para o retículo cristalino do mineral. Nos primeiros trabalhos sobre flotação de minérios oxidados de zinco, a ativação era realizada com sulfeto de bário. A mina de Pertusola na Itália utilizava o sulfeto de bário e o carbonato de sódio para a flotação de calamina. A sulfetização era feita diretamente pelo sulfeto de bário e em parte pelo sulfeto de sódio, conforme equação 3.1.



Posteriormente as pesquisas mostraram que o sulfeto de sódio apresentava maior eficiência que o sulfeto de bário (Billi e Quai, 1963).

O sulfeto de sódio apresenta as seguintes características: fórmulas químicas  $\text{Na}_2\text{S}$  (peso molecular 78,04; cristais estáveis a temperatura ambiente) e  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (peso molecular 240,18, comercialmente disponível em flocos, os quais normalmente contêm 50% em peso de  $\text{Na}_2\text{S}$  com uma densidade aproximada de 1,75). A ionização como função do pH ocorre em três estágios:

Primeiro estágio:



Segundo estágio:



$$\text{constante de equilíbrio } K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HS}^-)}{(\text{H}_2\text{S})} = 9,1 \times 10^{-8} \quad ; \quad pK = 7,04 \quad (3.5)$$



$$\text{constante de equilíbrio } K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{S}^{2-})}{(\text{HS}^-)} = 1,1 \times 10^{-12}; \quad pK = 11,96 \quad (3.7)$$

Essas constantes de equilíbrio indicam que, em base molar, abaixo de pH 11 não há íons sulfeto presentes, conforme ilustrado na figura 3.5 (Crozier, 1992).

As constantes de dissociação de  $\text{SH}^-$  e  $\text{H}_2\text{S}$  são extremamente baixas e a dissociação de  $\text{NaOH}$  é alta. A solução aquosa de sulfeto de sódio sempre dá uma reação alcalina. A dissociação e hidrólise de  $\text{Na}_2\text{S}$  mostram que seu uso como regulador leva à introdução de íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  na polpa. Esses íons reagirão com os minerais. Experimentos mostram que íons  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{SH}^-$  têm ação mais forte sobre minerais. A figura 3.5 mostra a ionização de soluções de sulfeto de sódio. Segundo Raffinot (1970), para o bloqueio de íons zinco na superfície do mineral deve-se ter sempre poucos íons  $\text{S}^{2-}$  em solução. Além disso, alerta sobre a necessidade de diversos estágios de adição de sulfeto de sódio e amina. Galery (1985) atribui ao sulfeto de sódio o efeito de ativação sobre a willemita em razão da presença do ânion  $\text{HS}^-$ , predominante na faixa de valores de pH 7,5 a 12.

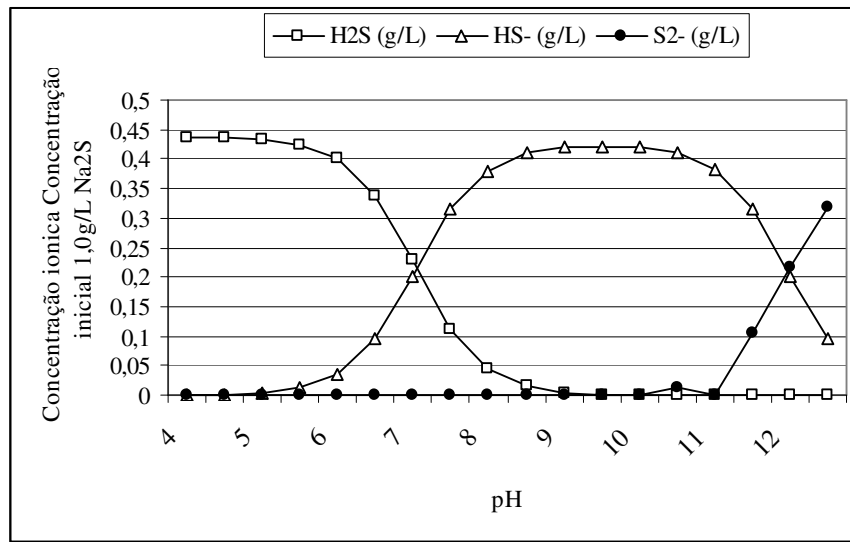


Figura 3.5: Ionização de soluções de sulfeto de sódio (Crozier, 1992)

Salum et alii (1992) investigaram a função do sulfeto de sódio na flotação dos minerais oxidados de zinco, willemita e hemimorfita, e verificaram que:

- i. na presença do sulfeto de sódio os íons  $Zn^{2+}$  adsorvem sobre a superfície dos minerais, observando que esse efeito é mais forte sobre a willemita, provavelmente por ser mais solúvel que a hemimorfita;
- ii. o íon  $HS^-$  é a espécie responsável pela ativação da superfície dos minerais em questão, tornando-a mais negativa, diminuindo a solubilidade das superfícies e produzindo espécies  $ZnS$  sobre a superfície;
- iii. a pré-sulfetização proporciona melhor flotabilidade dos minerais, se comparada com a adição de sulfeto estagiada durante a etapa de flotação.

Luz e Baltar (1982) observaram que para o minério calamínico o teor de zinco no concentrado aumentou linearmente com a concentração do sulfeto de sódio, enquanto a recuperação variou linearmente com a concentração do coletor. A seletividade aumentou até certo ponto com o aumento do pH e da concentração de sulfeto sódio. Na prática trabalha-se entre pH10 e 11 (Rey, 1965). É importante lembrar que no Brasil a flotação ocorre em valores de pH acima de 11,5.

### 3.4.1 Efeito da oxidação

Nas empresas que beneficiam o minério calamínico o intervalo entre a preparação e a utilização do  $\text{Na}_2\text{S}$  é de 24 horas normalmente. Durante esse período observa-se uma alteração na cor da solução, passando de verde amarelado para verde escuro, deixando a dúvida se há degradação do  $\text{Na}_2\text{S}$ . No entanto, a literatura diz que a oxidação do sulfeto de sódio em meio aquoso é lenta, podendo ser acelerada na presença de minerais. Malghan (1986) observou que os metais de transição têm efeito catalítico sobre a oxidação de sulfeto e apresenta a seguinte seqüência:  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . A oxidação do sulfeto de sódio na presença de ganga silicosa será mais rápida que a das superfícies dos minerais sulfetados, porque a ganga se constitui de vários óxidos e pode conter cátions de diferentes valências. Malghan (1986) concluiu que apesar da mudança de cor da solução de  $\text{Na}_2\text{S}$  não há degradação marcante do  $\text{Na}_2\text{S}$  para um curto espaço de tempo.

### 3.4.2 Adsorção de sulfeto sobre minerais oxidados

A adsorção do sulfeto é função da afinidade do íon metálico do mineral pelo enxofre. Segundo Shurmann *opus cit.* Baltar e Vilas Boas (1980), os metais formam a série: Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Ca e Na por ordem decrescente de afinidade pelo enxofre e crescente de facilidade de oxidação e de solubilidade de seus sulfetos. Buscando entender a influência da sulfetização na química de superfície da smithsonita, Cases et alii (1979) utilizaram ESCA (*Electron Spectroscopy of Chemical Analysis*) para estudar a composição da superfície mineral. A presença do sulfeto é evidenciada no pico  $E_1 = 161\text{eV}$ . Concluíram que a fixação do enxofre acontece sobre os átomos de zinco.

Marabini et alii (1984) realizaram estudos sobre a interação da smithsonita da mina de Buggeru – Caitas na Itália com o sulfeto de sódio, utilizando espectrofotometria infravermelha e espectroscopia foto-eletrônica de raios-X (XPS). A smithsonita tratada com sulfeto apresentou um pequeno aumento nas formas hidróxido e hidróxi-carbonato, fato observado pelos picos em  $1625\text{cm}^{-1}$  e diminuição das bandas em  $2920 - 2850\text{cm}^{-1}$ .

Quanto às bandas de ZnS e ZnCO<sub>3</sub> não há diferenças significativas, provavelmente por serem elas similares. A análise por XPS mostrou a presença de S na smithsonita sulfetizada, havendo indicações da transformação do ZnCO<sub>3</sub> em ZnS. As concentrações das espécies de carbonato foram reduzidas e não foram detectadas para concentrações acima de 16g/L de sulfeto. Ocorreu adsorção principalmente química com a formação de uma camada (ou um pouco mais) de ZnS. Temperaturas altas prejudicam o processo. Após reação da smithsonita com água as seguintes espécies foram observadas na superfície: carbonato, hidróxi-carbonato e água. O sulfeto de sódio reduz a presença de água e transforma a superfície do mineral em sulfeto. O aumento da concentração de sulfeto de sódio resultou no aumento da adsorção do coletor.

Massacci et alii (1984) estudaram a reação do sistema smithsonita-amina-sulfeto em meio aquoso, medindo o calor liberado ou absorvido, usando um calorímetro modificado 8700 LKB. Quando o sistema amina-smithsonita é alterado para sulfeto-amina-smithsonita, a reação passa de exotérmica para endotérmica. O sulfeto deve estar presente para uma reação significativa entre amina e a interface sólido-líquido, havendo uma adsorção de íons S<sup>-2</sup> sobre a superfície. Porém, quando o valor de pH excede ao limite 8,5 – 9,0 há uma diminuição marcante no calor envolvido.

#### **3.4.4 Tempo de condicionamento**

O tempo de condicionamento é um fator de fundamental importância para a sulfetização e recuperação do minério calamínico (Billi e Quai, 1963). Esse tempo para o minério de hemimorfita deve ser o dobro do requerido para o minério de willemita. Isso é justificado pela estrutura cristalina da willemita, que disponibiliza maior exposição de cátions Zn<sup>2+</sup> na superfície fragmentada. Porém, quanto maior for o tempo de condicionamento menor será a camada de sulfeto adsorvida em razão da oxidação do sulfeto. Adotou-se na prática a adição estagiada de sulfeto de sódio para solucionar a questão (Baltar e Vilas Boas, 1980).

Luz e Baltar (1982) determinaram que o tempo de condicionamento ideal para o minério calamínico deslamado está compreendido entre 6 e 8 minutos e o

condicionamento deve ser realizado com uma polpa mais densa, que posteriormente será diluída para flotação, favorecendo assim a recuperação metalúrgica de Zn e o meio ambiente com a redução da quantidade de reagentes (Massacci et alii, 1984).

#### **3.4.4 Técnicas de sulfetização**

As técnicas de sulfetização são o método convencional e o método estagiado. O método estagiado foi desenvolvido para minimizar os efeitos da oxidação e perda de eficiência do sulfeto, quando os tempos de condicionamento são longos.

Jones e Woodcock (1979) pesquisaram em laboratório técnicas e o controle da sulfetização na flotação de minérios oxidados de chumbo e zinco, utilizando o eletrodo íon-seletivo para sulfeto para controlar a concentração residual de  $S^{2-}$ . Esse controle foi feito medindo o potencial da polpa. Foram aplicadas duas técnicas de sulfetização, uma utilizando três etapas de adição de reagentes e outra o processo convencional em apenas uma etapa. A cada etapa de sulfetização seguiu-se uma etapa de flotação de 5 ou 10 minutos, com a presença de altos níveis de oxigênio. O potencial ótimo de sulfetização encontrado foi  $-600\text{mV}$  para um período de condicionamento na faixa de 1 a 5 minutos. Para potencial de  $-700\text{mV}$  parte do sulfeto de sódio reage formando polissulfeto, deixando a solução instável. Essa solução decompõe-se durante a flotação formando enxofre elementar, que é flotado com o óxido de chumbo e afeta a espuma.

Os ensaios de controle de sulfetização foram realizados em três estágios de sulfetização de 3 minutos cada em  $-600\text{mV}$ , cada estágio seguido por um período de flotação de 5 minutos (figura 3.6). Observou-se um pequeno aumento do potencial nos primeiros minutos da sulfetização, devido à alta taxa de consumo de sulfeto, causada pela presença dos íons zinco e manganês em solução, posteriormente precipitados como sulfetos insolúveis. O nível de oxigênio cai consideravelmente durante a sulfetização, aumentando até próximo à saturação na etapa de flotação. A comparação entre os dois procedimentos mostrou que a técnica de sulfetização com potencial controlado apresenta teor de concentrado e recuperação mais elevados, no entanto há um aumento de consumo de  $\text{Na}_2\text{S}$  (Jones e Woodcock, 1979).

Além disso, estudo realizado com minério de cobre mostra que há um aumento na recuperação, quando aplica-se a adição estagiada de sulfeto (Castro et alii, 1976).

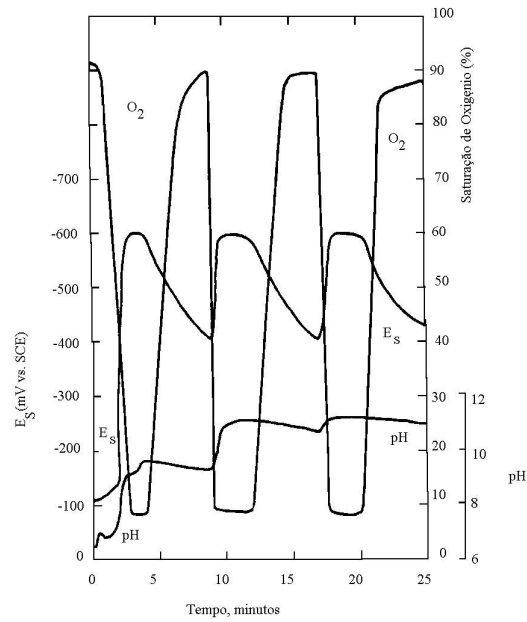


Figura 3.6: Valores de potencial de sulfetização ( $E_s$ ), pH e concentração de oxigênio durante sulfetização com potencial controlado em três estágios, seguida pela flotação de minerais oxidados de chumbo e zinco (Jones and Woodcock, 1979).

### 3.4.5 Efeito da aeração e da temperatura

A aeração apresenta um efeito significativo nos resultados da sulfetização. O exemplo ocorrido na mina de Arenas, na Sardenha (Itália), mostra bem a importância da aeração. O consumo de sulfeto de sódio era muito grande e a aeração das células de flotação antigas não era suficiente. Resolveu-se o problema trocando-se as células e aumentando-se a aeração (Rey, 1979).

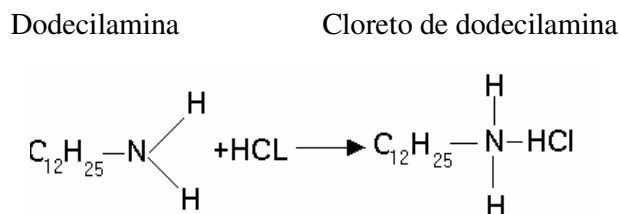
Os ensaios realizados por Baltar e Vilas Boas (1980) mostraram que o aumento de temperatura da polpa afeta os resultados negativamente. Um exemplo com minério de chumbo, em Mibladen (Marrocos), mostra que havia uma diferença de consumo de reagentes na planta de 5 a 6 vezes em relação ao laboratório. Os resultados da pesquisa mostraram que a temperatura elevada da água (25 a 30°C) acelerava a sulfetização e o

tanque muito grande aumentava o tempo de condicionamento. A solução veio com a proteção da tubulação da bomba e a substituição do tanque condicionador por dois em série. Outra modificação importante foi a troca da hélice do condicionador pelo agitador de barra, que promove uma reação rápida e uniforme. Com essas medidas houve uma queda significativa no consumo de sulfeto, aproximando-se aos valores consumidos em laboratório. Apesar de ser um minério de chumbo, estes resultados chamam a atenção em razão do valor da temperatura da polpa ser muito próximo dos valores da Votorantim Metais (VM).

### 3.5 Flotação de minérios oxidados de zinco

As aminas podem ser de origem animal ou vegetal. Billi e Quai (1963) pesquisaram sobre tipos de amina mais efetivas na flotação de minerais oxidados. As aminas de origem vegetal foram mais ativas e mais seletivas que as de origem animal, sendo que o consumo variou com o tipo de solvente empregado.

O tipo de reagente mais comum usado em flotação catiônica é a amina primária (ou éter amina primária) contendo de 12 a 18 átomos de carbono. O mais citado nos artigos de flotação de minério de zinco oxidado é a dodecilamina ( $C_{12}H_{25}NH_2$ ). A dodecilamina é geralmente insolúvel em água, sendo convertida em cloretos e acetatos para ser usada na flotação.



A ação da amina ocorre pela formação de um complexo com os íons zinco na superfície mineral. A estabilidade do complexo diminui na seguinte ordem: amônia>amina primária>amina secundária>amina terciária. Isto explica a razão de somente amina primária atuar como coletor. A amônia e sais de amônia atuam como depressores (Rey et alii, 1962). A influência do número de grupamentos  $CH_2$  (metileno) na cadeia alquil

na recuperação metalúrgica é devida à sua dependência, principalmente em relação ao grau de recobrimento, descrito na equação:

$$\ln C = -n \frac{\Delta\omega CH_2}{2KT} + cte \quad (3.8)$$

Onde: C representa a concentração de equilíbrio do adsorvato-adsorvente;

$\Delta\omega CH_2$  representa a variação de energia livre de um grupo de metileno adsorvido à fase aquosa.

Os íons, principalmente de cálcio, magnésio e ferro, têm sido utilizados para aumentar a seletividade do coletor. Lierde (1976) investigou o efeito de íons cálcio e sulfeto sobre a flotabilidade catiônica do quartzo na presença de um poliacrilato de cadeia curta. Os resultados são apresentados na Tabela III.1.

Tabela III.1: Efeito de sulfeto de sódio ou íons cálcio sobre a flotabilidade do quartzo, na presença de 5mg/L da amina Noramac C (Lierde, 1976).

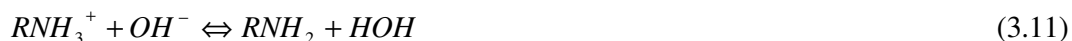
Na <sub>2</sub> S (mg/L)	Ca <sup>++</sup> (mg/L)	pH	Flotabilidade (%)
20,0	0	10,4	99
37,5	0	10,7	99
50	0	10,8	96
62,5	0	10,9	90
125	0	11,3	74
0	0	10,6	100
0	5	10,6	98
0	10	10,6	93
0	20	10,6	87
0	50	10,6	70

Na ausência de íons Ca<sup>++</sup> a cadeia polimérica muito negativa não pode ser adsorvida sobre a superfície do quartzo, o polímero permanece portanto em solução, onde adsorverá preferencialmente em íons contrários de Na<sup>+</sup>, que são mais numerosos que íons RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>. A concentração de cátions RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> permanece suficiente para permitir a

flotação do quartzo. Se a concentração do polímero aumenta, o número de  $RNH_3^+$  adsorvidos na dupla camada elétrica do polímero também aumenta e não há íons  $RNH_3^+$  disponíveis na solução para coletar o quartzo. Quando íons  $Ca^{++}$  são adicionados ao sistema, as partículas de quartzo adsorvem fortemente o polímero, conferindo uma hidratação estérica sobre a superfície mineral. O mesmo ocorre com a dolomita. Em valores de pH 10 e 11,5 essa adsorção é tão grande que cada sítio ativo ( $Ca^{++}$  ou  $Mg^{++}$ ) é praticamente ocupado por um grupo  $COO^-$ . É importante salientar que o efeito na depressão do quartzo obtido com 50g/mL de íons cálcio foi superior ao obtido com 125g/mL de  $Na_2S$ .

### 3.5.1 Efeito do valor do pH

A amina hidratada, em solução aquosa, libera cátions, cuja concentração depende do pH da solução. Em solução ácida predominam os cátions amina que prejudicam a flotação, entretanto uma polpa com valores de pH da polpa em torno de 11,5 favorece a flotação (Shijie, 1984).



Para concentração de dodecilamina abaixo de 100mg/L e pH acima de 8,5 há uma diminuição da concentração de íons  $RNH_3^+$ . A concentração dos íons  $RNH_3^+$  tende a zero entre os valores 9 e 11. Para valores de pH entre 9 e 10 há um rápido crescimento de  $RNH_2$  insolúvel. O máximo de energia de interação entre o coletor e interface sólido-líquido foi observado para valores de pH menores que 9,0 onde a forma iônica da amina predomina (Danilova, 1952 *opus cit.* Massacci et alii, 1984). Essa afirmação também é verdadeira para amina primária alifática em superfícies de smithsonita sulfetizada. (Massacci et alii, 1984)

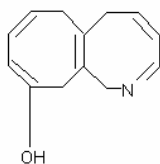
Cases et alii (1979) estudaram a flotabilidade da smithsonita em tubo de Haliimond modificado na presença de cloreto de dodecilamina mostrando que a recuperação máxima é atingida para o valor de pH 9,8 e uma concentração de  $10^{-4}$ M/L.

Formanek (1967) , *opus cit* Rey (1979), pesquisou diversos tipos de amina e concluiu que as tioaminas (contêm enxofre na molécula) podem ser usadas em valores de pH entre 8,0 e 8,5, enquanto as amidaminas são menos sensíveis às lamas que as aminas graxas.

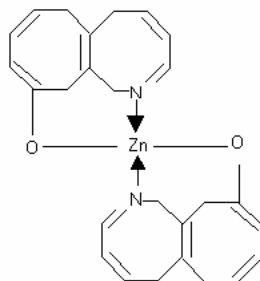
### 3.5.2. Agentes quelantes na flotação de minérios oxidados de zinco

Pesquisadores italianos pesquisaram o efeito de agentes quelantes associados a óleos neutros na flotação de minérios oxidados de zinco. Dentre eles destacam-se Rinelli e Marabini (1973), que estudaram a utilização do sistema agente quelante (piridina e oxina) e um óleo neutro. O agente quelante reage com os cátions da superfície mineral para formar quelato de metal insolúvel sobre o qual as cadeias hidrocarbônicas do óleo aderem por adsorção física. A ligação entre o agente quelante e o cátion do retículo do mineral é consequência da reação química resultante da afinidade específica do agente quelante para o metal.

O agente quelante 8-hidroxiquinolina (oxina) apresenta a fórmula:



Esse agente reage com  $Zn^{++}$  para formar um composto insolúvel e altamente estável:



Quando a reação acontece em solução, a precipitação é completa entre os limites de pH 4,6 e 13,4.

Ressalta-se associação da oxina (0,17g/L) e *fuel oil* (0,1g/L) que resultou em uma recuperação total de smithsonita em ampla faixa de pH (2 a 11). Verificou-se que o *fuel oil* tem a função de reforçar o poder coletor da oxina. A flotabilidade máxima conseguida com oxina pura não passou de 30%. A combinação oxina-*fuel oil* levou a recuperação total em ampla faixa de misturas.

Barbaro e Piga (1999) utilizaram reagentes modificados (aminotiofenóis), buscando aumentar a seletividade na flotação de oxidados de zinco, empregando planejamento fatorial para medir o efeito. A estrutura do aminotiofenol é mostrada na figura 3.7. O reagente foi fabricado pela adição de radicais alcoxil, aumentando o número de átomos de carbono de 2 para 6. Então o grupo  $C_6H_{13}O$  (coletor 5) foi substituído pelo grupo  $C_6H_{13}$  (coletor 6), a fim de comparar a eficiência dos grupos alcoxil e alquil (figura 3.7).

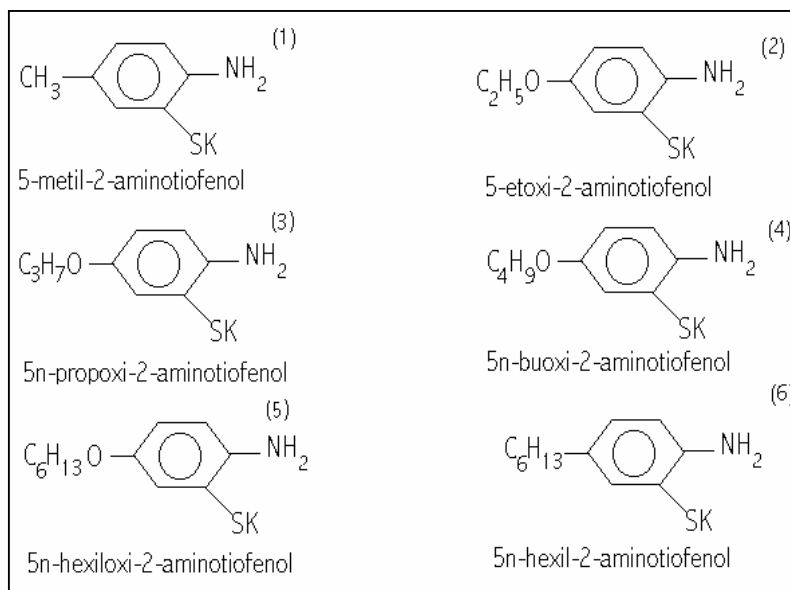
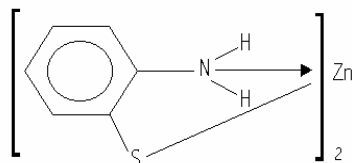


Figura 3.7: Estrutura molecular de coletores aminotiofenóis usados para testes de flotação (Barbaro e Piga, 1999).

Os autores sugerem que a ligação entre o zinco e o coletor ocorre da seguinte forma:



Os ensaios de flotação foram realizados com amostra da mina de Buggeru (Sardenha), contendo: 5,5% de zinco como smithsonita; 1,1% de zinco como esfalerita e 1,3% de chumbo como cerussita. Utilizaram-se 400g de amostra de minério, moído a  $-159\mu\text{m}$  e deslamado a  $-10\mu\text{m}$ , em uma célula Humboldt-Wedag. O coletor aminotiofenol (1220g/t) foi condicionado durante cinco minutos com carboximetilcelulose em pH 7,7. O pH da polpa antes da flotação foi ajustado para 11,4. Os reagentes foram avaliados através da relação Zn/Pb. Os resultados mostraram que os coletores 3 e 4 da figura 3.7 aumentaram a taxa Zn/Pb, enquanto os coletores 5 e 6 da figura 3.7 foram mais seletivos. Concluiu-se que para um grupo quelante aromático uma cadeia alifática é necessária para melhorar a condição hidrofóbica e aumentar a força do coletor. A seletividade é aumentada pela inserção de oxigênio na cadeia e também pelo aumento do comprimento da cadeia. O efeito da cadeia alquil sobre o grupo funcional aromático é muito mais marcante, permitindo a modulação da seletividade.

Bustamante e Sergold (1983) pesquisaram a aplicação de reagentes quelantes na flotação de minérios oxidados de zinco. A reação dos reagentes quelantes com minerais de zinco produziu multicamadas pouco estáveis de quelato de zinco, tornando-se necessário encontrar um caminho para aumentar a sua estabilidade e diminuir o consumo. Os reagentes foram escolhidos com base na tabela III.2 que apresenta a molhabilidade de diferentes quelatos de zinco determinada pelo processo de flotação em dois líquidos.

A ditizona apresentou o melhor resultado, sendo obtido o máximo de flotação entre os valores de pH 9 e 5,5. A pré-sulfetização deslocou a curva de recuperação versus pH para menores valores de pH. A estrutura da ditizona é:

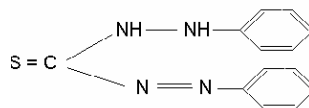


Tabela III.2: Molhabilidade de diferentes quelatos de zinco determinada pelo processo de flotação em dois líquidos (Bustamante e Sergold, 1983).

Agente quelante	Precipitação pH	Molhabilidade
Ácido antranílico	4,7 – 7	Hidrofílico
Ácido quináldico	2,3 – 6,5	Hidrofílico
salicilaldoxima	7,0 – 8,0	Hidrofílico
8-hidroxiquinolina (8HQ)	4,4 – 11,0	Concentração completa na interface água – óleo
2 – metil – 8-hidroxiquinolina (2MHQ)	4,4 – 11,0	Hidrofóbico Extração completa no óleo
difenil tiocarbazona (ditizona)	3,0 – 11,0	Muito hidrofóbico
LIX 65N	3,0 – 10,0	Muito hidrofóbico Muito hidrofóbico

Foram realizados ensaios em escala de bancada, apresentando uma recuperação de 52% com teor de 34,9% de Zn, utilizando emulsão de querosene (1kg/t) e ditizona.

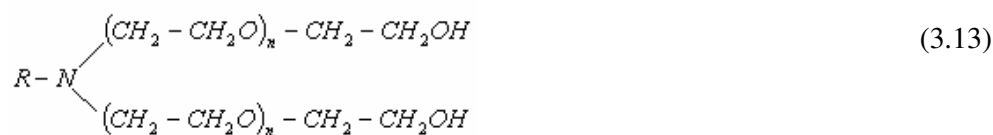
O agente quelante pode ser uma opção para flotar finos de minério calamínico. Dentre eles destacam-se: oxina associada ao *fuel oil*, aminatiofenóis e emulsão de ditizona e querosene.

### 3.5.3. Emulsão

A proporção de emulsificante mais favorável está compreendida entre 5 e 10% em peso de amina. Os emulsificantes iônicos ou aniônicos têm apresentado resultados mais significativos. O primeiro grupo é obtido pela condensação do óxido de etileno sobre o álcool de cadeia longa.



O segundo tipo é obtido pela condensação de óxido de etileno sobre a amina primária:



O mais utilizado tem  $n = 5$  ou  $10$ , ou sob forma de acetato  $n = 2$  ou  $3$ .

A emulsão da amina e óleo diesel, dispersa com 500g/t de carboximetilcelulose, sofre menos efeito nocivo da água dura, como bem mostram os ensaios realizados por Rey et alii (1962), os quais obtiveram uma recuperação de 82,60% com teor de 38,95% de Zn. A amina emulsificada apresentou maior ação de coleta (teor de Zn 35,08% e recuperação 80,28%) em relação à não emulsificada com deslamagem (teor de zinco 34,94% e recuperação 64,50%). A mina Tyunagh, situada na Irlanda, explotava minérios de zinco do tipo sulfetado e oxidado com 20 a 25% de partículas abaixo de 43 $\mu$ m. O coletor utilizado era a dodecilamina, adicionada no processo na forma de emulsão contendo 40% de amina (Armeen C), 50% de *fuel oil*, 5,5 % de óleo de pinho e 4,5 % de uma amina etoxilada (Ethomeen C25, produzida pela Armour Hess Chemical Ltd.). Na mina de AMMI na Sardenha, Itália, utilizava-se uma emulsão de amina (coco), *fuel oil* e óleo de pinho como coletor (Ferrara, 1970).

Rey (1965) salientou a necessidade do equilíbrio entre as quantidades dos diversos reagentes utilizados e concluiu que as células pneumáticas apresentaram melhor rendimento que as mecânicas. Três formas de neutralizar os efeitos nocivos da lama e da argila são:

- i. dispersar a lama e a argila utilizando silicato (ácido silícico coloidal 1 a 3kg/t), polifosfatos eficientes para deprimir lamas ferruginosas, lignossulfonatos (centenas de g/t), carboximetilcelulose (200 a 400 g/t);
- ii. modificar a amina tornando-a menos sensível à ação das argilas e lamas;
- iii. atuar sobre a espuma modificando a película da interface ar-água. Esse efeito pode ser conseguido utilizando hidrocarbonetos, certos álcoois e outros compostos graxos, como fosfatos orgânicos.

Os resultados utilizando água dura foram melhorados adicionando-se: carboximetilcelulose; emulsão gás-óleo; xantato de cadeia longa ou substituindo a amina por uma amidamina. Os resultados dos ensaios realizados em laboratório são mostrados na tabela III.3.

Billi e Quai (1963) desenvolveram uma emulsão constituída de (em partes por peso) 12 partes de amina, 4 de óleo, 2 de petróleo e 73 de água. Os resultados, se comparados àqueles com amina comum, apresentaram maior estabilidade, maior atividade, melhor seletividade e menor consumo. Rey e Formanek (1967), *opus cit* Billi e Quai (1963), observaram as qualidades da laurilamina como coletor, sua ação sobre as lamelas e chamaram atenção para a utilização do espumante (óleo de pinho) e o antiespumante (petróleo) na emulsão, como reguladores das características da espuma de acordo com os minerais e as células de flotação.

Tabela III.3: Recuperação obtida em laboratório com alimentação contendo 16,5% de Zn, 5% de argila, na presença de 2kg de Na<sub>2</sub>S, 100g/t de amina (Rey, 1965).

Tipos de reagentes	Água reciclada	Água dura	Água Sat. em CaSO <sub>4</sub>
Acetato de estearilamina	40,0 *	10	10
Emulsão de amina Noram SR (Prochiner)+10% acetato de Noramax	59,6 – 82,0	10,6 – 19,0	7,7 **
Emulsão amina cataflot (Prochiner)	49,9 *	37,9	10
Emulsão amidamina (4 ensaios com Casa 27 B e 3 com Casa 12, (Thos Swan and Co) com diversos emulsificantes)	85,1	38 a 63	23,8
Emulsão de amina + 50g/t de CMC de baixa viscosidade	78,7	61,4	
Emulsão de amina + 50g/t de CMC + 500g/t de <i>fuel oil</i>	89,2	82,6	
Emulsão de amina + 500g/t de xantato oléico			44,8
Emulsão de amina + 500g/t de xantato de celanol			65,0
emulsão de amidamina +100 g/t de xantato de celanol			64,6
emulsão de amidamina + 250g/t de xantato de celanol			78,9

Tipos de reagentes	Água reciclada	Água dura	Água Sat. em CaSO <sub>4</sub>
emulsão de amidamina + 500g/t de xantato de celanol			82,2

\* recuperação alcançada 22% com 300g/t de coletor

\*\* recuperação baixa

Foi observado que a maior recuperação metálica verificou-se na faixa granulométrica de material fino entre  $-38\mu\text{m}$  e  $+10\mu\text{m}$ . Na faixa  $-10\mu\text{m}$  o valor recuperado foi superior ao da faixa  $+75\mu\text{m}$ . Os autores sugerem tratar a fração  $-10$   $+5\mu\text{m}$  separadamente da fração  $+10\mu\text{m}$ .

Outros fatores que também podem afetar os resultados foram abordados por diversos pesquisadores. Entre eles pode-se citar:

- i. Falconer (1949) pesquisou sobre condicionamento de um minério de chumbo e zinco, concluindo que aumentando-se a aeração e a agitação da polpa durante o condicionamento há um enriquecimento do concentrado;
- ii. desenvolveu-se um agitador feito de uma cesta de barras cruzadas, que atravessa a polpa e não requer estator (Rey, 1979);
- iii. Ciccu et alii (1979) pesquisaram a flotação de zinco oxidado, utilizando células Minerais et Metaux de 5L, com agitação mecânica. Obtiveram, com uma alimentação não deslamada, recuperação de 71,6% com teor de 40% de zinco.
- iv. Cases et alii (1979) demonstraram que a recuperação de zinco oxidado é afetada pela granulometria do minério, obtendo maior seletividade para  $d_{80}$  de  $40\mu\text{m}$  em relação a  $d_{80}$  de  $120\mu\text{m}$ . Em Broken Hill a recuperação da ganga durante a flotação de chumbo e zinco foi aumentada com a diminuição do tamanho das partículas, particularmente abaixo de  $10\mu\text{m}$  (Kelsall et alii, 1974).

### 3.5.4. Flotação de minério oxidado no Brasil

No início da exploração das reservas de zinco oxidado de Vazante, grande parte do tratamento era por gravimetria. Depois, em razão dos resultados, foi implantada a flotação, com grande dificuldade, devido à diversidade das características do minério. Muitos pesquisadores trabalharam para viabilizar a ocorrência e para otimizar o processo. No início das pesquisas Peres e Coelho (1974) utilizaram concentração gravimétrica e flotação da calamina da MASA. Alcançaram resultados significativos (31,9% de Zn), trabalhando em etapas: adição do dispersante (5 minutos de condicionamento), ativador e depressor (2 minutos), coletor e espumante (2 minutos), flotação (8 minutos).

Baltar e Vilas Boas (1980) selecionaram quatro aminas de doze testadas Hoe F 2792, Arosurf MG83A, Armac C e Flotigan CA para o minério da CMM. Selecionaram também três tipos de células. A do tipo Galigher LA 500 apresentou melhor resultado que a Wemco 5224 e a Denver D-12, provavelmente devido à maior facilidade de se controlar a vazão de ar. A recuperação diminuiu para valores de aeração acima de 7,2L/min devido à oxidação mais rápida das películas de sulfeto. Não foi detectada grande influência da qualidade da água nos resultados e o tempo de flotação situou-se entre dois e três minutos. Luz e Baltar (1982) obtiveram bons resultados, flotando o minério de zinco na faixa granulométrica entre 159 $\mu$ m e 37 $\mu$ m, na presença do dispersante Calgon, de sulfeto de sódio e do coletor amina primária Hoe F 2792.

Salum (1983) determinou as condições de flotabilidade para willemita e hemimorfita em tubo de Haliimond na presença de amina, encontrando uma recuperação ótima para o valor de pH em torno de 10, onde a n-alkilamina está 50% dissociada.

Vidal et alii (1987) pesquisaram minérios de zinco da empresa MASA, utilizando um minério calamínico (smithsonita e hemimorfita). Obtiveram resultados significativos com os reagentes: carboximetilcelulose, Na<sub>2</sub>S, amina Hoe F 2835, espumante D-14 e querosene. Em ensaios realizados na empresa CMM com minério willemítico (>15% de Zn), com o concentrado do tratamento em meio denso (afundado), rejeito do meio denso

(flutuado) e rejeito da deslamagem, obtiveram-se concentrados com 46% de Zn com 61% de recuperação para lama, para o afundado 48% de Zn e 90% de recuperação, com o material flutuado 36% de Zn e 66% de recuperação.

### **3.6. Flotabilidade de partículas muito finas**

A importância da recuperação de finos no minério de zinco pode ser observada no trabalho de Peres e Galery (1980). Pesquisando o minério willemítico da empresa CMM, observaram que a lama descartada representava 43% (em peso) da alimentação. Verificaram também que a presença de zinco na rede cristalina da dolomita, bem como da argila, afeta a recuperação. Para o minério calamínico, 25% em peso da alimentação estava abaixo de 37 $\mu$ m, sendo descartado. As perdas são significativas e há pouca perspectiva de descoberta de novas reservas, portanto a solução é desenvolver tecnologia para o aproveitamento dos finos.

Segundo Fuerstenau (1980), os maiores desenvolvimentos nas técnicas de flotação de partículas finas podem ser classificados em duas categorias:

- i. processos baseados no aumento da probabilidade de colisão entre as partículas. Aglomerados de partículas proporcionam o aumento da probabilidade de colisão partícula-bolha (processo *carrier*). A aglomeração é aumentada com coletores quimissorvidos e óleos neutros;
- ii. processos baseados em mudança favorável no contato energético bolha-partícula.

A produção de bolhas pequenas por eletrólise aumenta a recuperação de partículas finas, em virtude do aumento aparente do tempo de residência na célula. No processo de flotação em coluna há também um aumento do tempo de residência.

Coletores fisicamente adsorvidos têm a tendência de adsorver não seletivamente, por causa da energia de superfície elevada das partículas finas e impossibilidade do contato partícula-bolha em razão da elevada carga resultante da sua ionização. Óleos neutros e

coletores de cadeia longa atuam como agente emulsificante e podem criar uma elevada área interfacial óleo-água.

### 3.6.1 Efeito do tamanho de partícula sobre a probabilidade de adesão.

Mecanismos físicos, de colisão e de adesão, são considerados subprocessos seqüenciais distintos, embora ocorram juntos, e denominados adesão.

O contato entre bolha e partícula é realizado considerando-se três etapas distintas: a partícula se aproxima da superfície da bolha, ocorre o afinamento da película delgada de líquido que separa a bolha e a superfície da partícula, e a película se rompe. O tempo requerido para que as duas últimas etapas ocorram é chamado de tempo de indução. Se o tempo de contato entre a bolha e a partícula ( $t_c$ ) é muito maior que o tempo de indução ( $t_i$ ), então a ligação acontece. A eficiência de coleta ( $E_k$ ) pode ser expressa pela equação (Tortorelli et alii, 1997):

$$E_k = E_C \times E_A \quad (3.14)$$

onde  $E_C$  é a eficiência de colisão e  $E_A$  de ligação.

Pesquisas de Klassen e Mokrousov (1963), *opus cit* Trahar e Warren (1976), mostraram que partículas maiores requerem tempo de indução mais longo para estabelecer contato, que partículas menores, isto é, partículas maiores têm menor probabilidade de adesão. No entanto, cálculos de Sutherland (1948), *opus cit* Trahar e Warren (1976), mostram que o tamanho não tem efeito no tempo de indução.

Há pouca informação quantitativa sobre a relação entre hidrofobicidade e tempo de indução. O tempo de indução pode também ser definido como o tempo que a partícula leva para romper a película em torno da bolha, geralmente em torno de  $10^{-3}$ s (Jowet, 1980). As partículas finas têm pouca massa e muito pouca inércia, conseqüentemente as forças hidrodinâmicas controlam a aproximação entre a partícula e a bolha (figura 3.8).

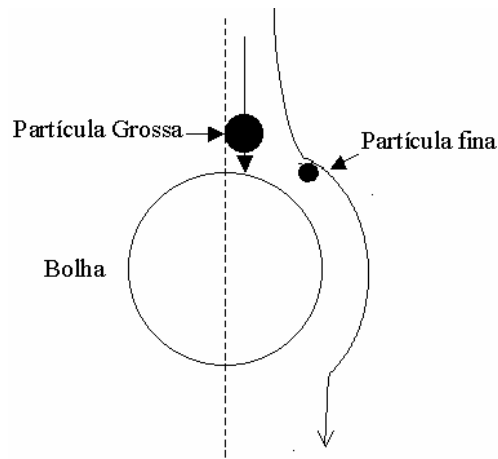


Figura 3.8: Influência da inércia das partículas sobre a sua trajetória nas proximidades de uma bolha (Jowet, 1980).

A função do impacto torna-se importante quando a inércia da colisão das partículas não é desprezível e o impacto deforma a superfície da bolha. Ao recuperar sua forma, há a tendência de ricochetear, a menos que tenha ocorrido a adesão durante o tempo de contato. Philippoff (1952), *opus cit* Trahar e Warren (1976), calculou o ângulo de contato dinâmico  $\theta_d$  requerido para estabelecer adesão durante o tempo de impacto. Verificou-se que  $\theta_d$  requerido para partículas de galena aumenta de  $0,7^\circ$  ( $200\mu\text{m}$ ) para  $1,7^\circ$  ( $1\mu\text{m}$ ). Sugeriu-se que o aumento do  $\theta_d$  com a diminuição do tamanho não seria razão para piorar a flotação de lamas.

Klassen e Mokrousov (1963) e Collins e Read (1971), *opus cit* Trahar e Warren (1976), propuseram que, quanto mais alto o momento das partículas, mais fácil é afinar e romper a película que separa a bolha e a partícula.

### 3.6.2 Energia de superfície das lamas

A elevada energia de superfície das lamas tem um efeito poderoso na flotação porque produz um aumento na solubilidade, aumentando a hidratação, a rapidez da reação da superfície e a adsorção específica de reagentes (Klassen e Mokrousov, 1963, Collins e Read, 1971, *opus cit* Trahar e Warren, 1976). Porém, a energia livre interfacial por unidade de área,  $\sigma_{LS}$ , de cristais perfeitos não varia com o tamanho das partículas.

Como a maioria das partículas não é um cristal perfeito há uma possibilidade de  $\sigma_{LS}$  poder mudar com o tamanho da partícula devido à diferença proporcional de imperfeições. Se a adsorção do coletor for aumentada pela presença de sítios de alta energia gerados durante a moagem, então a recuperação de ambos, finos do mineral útil e possivelmente ganga, será aumentada. Partículas maiores têm sítios de energia mais altos que pequenas por terem sido sujeitas a impactos os quais não resultaram em quebra.

### 3.6.3 Solubilidade

A energia interfacial por unidade de massa aumenta quando o tamanho diminui abaixo de  $1\mu\text{m}$ . A mudança em energia de interface torna-se parte significativa do total da energia livre. Mudança é observada quando um sólido dissolve. A solubilidade termodinâmica será aumentada de acordo com a equação 3.15 (Berner, 1971, *opus cit* Trahar e Warren, 1976):

$$RT \ln(S_r/S_\infty) = 2\sigma_{LS} v/r \quad (3.15)$$

Onde:

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta;

$S_r$  = solubilidade de partículas de raio r;

$S_\infty$  = solubilidade de partículas muito grandes, isto é, solubilidade do *bulk*;

v = volume molar.

O tamanho exato no qual o aumento da solubilidade torna-se significativo depende da magnitude de  $\sigma_{LS}$ . Partículas com  $\sigma_{LS}$  de aproximadamente  $0,1\text{j/m}^2$  precisam ser mais finas que  $0,1\mu\text{m}$  para exibir um significativo aumento de solubilidade, conseqüentemente lamas (levemente flotáveis) no tamanho entre  $0,5$  e  $10\mu\text{m}$  têm substancialmente a mesma solubilidade que as maiores e mais flotáveis. Para polpa de flotação o tamanho crítico calculado é aproximadamente  $0,1\mu\text{m}$ , desde que  $S_r/S_\infty \cong 1$ .

### 3.6.4. Qualidade da água

Na mina de San Giovanni utilizava-se água de origem subterrânea, apresentando composição conforme a tabela III.4.

Tabela III.4 : Composição química da água da mina de San Giovanni (Caproni et alii, 1979).

Água	Íons					pH
	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	
Água leve	1,3	0,7	0,003	0,12	3,1	7,2
Água dura	4,7	0,17	0,19	0,62	9,1	7,5

O efeito da qualidade da água foi um fator significativo nos resultados da flotação da calamina onde, usando-se a água deionizada recuperou-se 82% de zinco com teor de 34%; com o *overflow* do espessador recuperou-se 81,8% com teor de 31,4% e com a água dura recuperou-se 59,1% com teor de 34,2% (Caproni et alii, 1979).

Na mina de cobre oxidado em Katanga, África, a água de processo era bombeada do rio e possuía cálcio e magnésio em sua composição. Observou-se que condicionando-se a água com carbonato de sódio, o carbonato de cálcio precipitou-se e o magnésio permaneceu em solução, aumentando a seletividade entre a canga silicatada e o mineral minério de cobre. Pesquisadores sugerem que o magnésio tenha impedido a ativação da sílica pelos íons cobre, ou pode ter acentuado o efeito do silicato de sódio, ou reduziu a ação coletora dos ácidos graxos, ou ocorreram todos três efeitos (Rey, 1979).

### 3.6.5. Efeito do tamanho da partícula na taxa de destacamento

Para assegurar contato entre partículas e bolhas em um sistema estático, a força de adesão gerada sobre a área finita de contato não deve exceder a força disruptiva associada com o peso da partícula. O balanço entre forças determina o tamanho máximo flotável (Gaudin, 1957) e também governa o menor ângulo estático o qual permite a levitação de um dado tamanho de partícula (Morris, 1950, *opus cit* Trahar e Warren, 1976). Concluiu-se dessa análise que partículas menores são mais difíceis de serem

destacadas da bolha. Em condições turbulentas de uma célula de flotação outras forças disruptivas podem tornar-se importantes. Partículas menores permanecem mais fixadas à bolha, embora o tamanho máximo flotável seja menor. Mika e Fuerstenau (1968), *opus cit* Trahar e Warren (1976), aplicaram uma teoria completa de turbulência ao problema e concluíram que a constante cinética para o processo de destacamento foi proporcional a uma potência de 7/3 do tamanho de partícula. Outra teoria de destacamento proposta por Woodburn et alii (1971) diz que a parede das bolhas se desfaz sob tensão, se o sistema partícula bolha for sujeito a uma aceleração de magnitude suficiente. A probabilidade de destacamento  $(1-\theta)$  depende do diâmetro da partícula ( $L$ ):

$$1 - \theta = \begin{cases} [L/L_{\max}]^{1.5} & \text{para } L \leq L_{\max} \\ = 1 & \text{para } L > L_{\max} \end{cases} \quad (3.16)$$

Onde  $L_{\max}$  é o tamanho máximo de partícula que permanece fixada à bolha. Como Woodburn et alii (1971) consideraram que  $400\mu\text{m}$  foi um valor razoável para  $L_{\max}$ ,  $(1-\theta)$  para partículas de  $1\mu\text{m}$  é aproximadamente  $10^{-4}$ . Ultrafinos terão pequenas probabilidades de escapar da superfície da bolha.

No modelo de Woodburn et alii (1961), a rápida diminuição na probabilidade de captura diminui a probabilidade de adesão e causa uma queda na flotabilidade de partículas menores que  $60\mu\text{m}$ . Na prática essa ação não é observada, a flotabilidade aumenta atingindo um máximo para partículas de 20 a  $30\mu\text{m}$ , diminuindo abaixo de  $10\mu\text{m}$ .

### 3.6.6. Efeito da lama sobre a flotação catiônica

Uma das peculiaridades da flotação com coletor catiônico é a freqüente presença de lamas. Acredita-se comumente que as lamas consomem desproporcionalmente grande quantidade de amina durante o condicionamento, reduzindo a disponibilidade de coletor para partículas maiores na polpa. Iwasaki et alii (1962) verificaram que, para adições similares de cloreto de dodecilamônia a minério de ferro fino, a concentração de amina residual foi similar para minérios deslamado e não deslamado, respectivamente. O pior

desempenho na flotação foi causado por algum outro fator e não pelo maior consumo de reagente pela polpa não deslamada.

Para coletores catiônicos o mecanismo de adsorção é predominantemente eletrostático. Para alguns carboxilatos a quimissorção está envolvida e para xantatos o mecanismo é principalmente eletroquímico. O problema causado pelas lamas pode estar relacionado com o mecanismo de adsorção, porém não há dados experimentais suficientemente conclusivos. Coletores que adsorvem na interface ar-água podem também afetar a flotação através de sua interação com bolhas de ar (Gaudin, 1957), as quais normalmente possuem carga negativa, a qual, entretanto, pode tornar-se positiva pela adsorção de amina. Hemmings (1974) sugeriu que o *slimes coating* sobre uma bolha dificulta a adesão de partículas grandes, reduzindo a recuperação.

O caráter nocivo das lamas depende da proporção de argilas presentes, da natureza das argilas e da dureza da água. Os ensaios realizados por Rey et alii (1962) mostraram que, normalmente, conseguem-se melhores resultados utilizando-se água desmineralizada. As aminas são adsorvidas pelas argilas através de mecanismos simultâneos. Há uma adsorção de permutação do cátion orgânico com a solução do cátion metálico, mas há uma adsorção suplementar sem permutação. O emprego de uma base orgânica não salina reduz o consumo de reagentes. Na presença de argila as emulsões são mais eficazes que as soluções de amina. Aminas especiais, desenvolvidas para flotação de carbonato de zinco com sulfeto de sódio, são menos afetados pela combinação de argila e água dura que as aminas alifáticas. As aminas secundárias ( $R-NH-R'$ ) não possuem poder coletor, inerente às aminas primárias ( $R-NH_2$ ). As amidas não são eficazes, mas as amidaminas ( $R-NH-R'-CO-NH-R''$ ) o são.

### **3.6.7. Transporte de partículas e bolhas entre a polpa e a espuma**

As partículas são transportadas para camada de espuma na flotação através da bolha, pelo fluxo de polpa e parte drena da espuma para a polpa, sendo as três fases dependentes do tamanho da partícula. Isso foi sugerido por causa da carga levada pelas bolhas ser uma função do tamanho das partículas. A carga de uma bolha de raio  $R$  com

uma monocamada de partículas de raio  $r$  e densidade  $\rho$  é dada por:

$$Carga \ da \ bolha = 4,84\pi\rho(R + r)^2 r \quad 3.17$$

Como  $R \gg r$ , a carga da bolha será diretamente proporcional ao tamanho da bolha. Desse modo, menor massa da lama do que das partículas maiores será removida por unidade de tempo por um fluxo de bolhas completamente mineralizado.

O último passo no processo de flotação direta é a remoção de sólidos na espuma na forma de um concentrado e, em operação contínua, a retirada do afundado em um fluxo de rejeito, sendo que suas taxas podem variar muito com o tamanho da partícula, devido ao fato de que um ou mais subprocessos que precedem a flotação pode depender do tamanho.

### **3.6.8. Melhoria do desempenho da flotação**

#### **3.6.8.1 Óleos neutros**

Os óleos neutros, tais como óleo diesel ou querosene, têm sido usados para aumentar a recuperação na flotação de minérios não sulfetados não deslamados. O procedimento consiste na substituição do coletor usual por uma emulsão óleo-coletor. O condicionamento com óleo diesel e coletor é realizado a 70 % de sólidos. O óleo pode atuar aumentando a taxa de flotação de lamas ou reduzindo algum efeito, como o efeito nocivo das lamas sobre a flotação das partículas maiores. Parte da vantagem do uso da emulsão provém do maior momento das gotas de óleo, se comparado com bolhas de ar, uma propriedade a qual favoreceria a fixação das partículas a gotas de óleo e auxiliaria na formação de aglomerados de partículas finas. Porém, o efeito do óleo não pode ser explicado em termos de colisão entre bolhas discretas, gotas de óleo e partículas. O mecanismo é complexo e envolve a formação de um filme “quase contínuo” de reagentes entre as partículas, sob condição de alta densidade de polpa, durante o condicionamento.

### 3.6.8.2. Redução do tamanho da bolha

Klassen e Mokrousov (1963), *opus cit* Trahar e Warren (1976), afirmam que partículas finas são flotadas melhor por bolhas pequenas e partículas maiores por bolhas grandes. Isso não é consistente com a equação dada para taxa de colisão entre partículas e bolhas. Ao contrário, sugeriu-se que as taxas de colisão aumentam com o aumento da bolha (Sutherland, 1948; Flint e Howath, 1971) ou seria independente do tamanho da bolha (Reay e Ractcliff, 1973). Na prática, é difícil reduzir o tamanho da bolha sem afetar outras variáveis do sistema.

Jameson et alii (1977) resumiram os dados disponíveis sobre a velocidade terminal das partículas finas (<100µm) em relação ao tamanho das bolhas em uma polpa sem agitação:

$$4\mu\text{m} < d_p < 30 \mu\text{m} ; d_b < 100\mu\text{m} \quad k \propto d_p^{1.5} / d_b^3$$

$d_p$  – diâmetro da partícula

$d_b$  – diâmetro da bolha

Ahmed e Jameson (1985) estudaram o efeito do tamanho das bolhas na taxa de flotação para partículas de quartzo ( $d = 2,65$ ), látex de poliestireno ( $d = 1,05$ ) e zircão ( $d = 4,56$ ), utilizando uma célula de flotação agitada. Concluíram que a taxa de flotação de finos foi acelerada para bolhas menores que 100µm de diâmetro. Partículas de densidade mais alta requereram bolhas menores que 100µm, além de um controle de velocidade suficiente para permitir sua suspensão. Os ensaios mostraram uma taxa constante para diversos tamanhos de partículas de quartzo com uma velocidade mínima de 100rpm para flotá-lo e fração limite entre 5µm a 41µm. O expoente  $n$  em  $k \propto d_p^n$  foi menor que a unidade, diminuindo com o aumento da agitação. A velocidade mínima para completa suspensão do zircão foi de 300rpm, ficando a fração limite entre 4µm a 32µm. O aumento na velocidade de agitação para bolhas de 75 a 165µm implica em queda na taxa, pequeno aumento na taxa para 360µm e um substancial aumento para bolhas de 655µm (Ahmed e Jameson, 1985). Bolhas menores implicam em queda da taxa para partículas maiores e para partículas <15µm a taxa permanece mais ou menos constante. A taxa de flotação total é consequência de um número de fenômenos entre eles:

- i. colisão entre partículas e bolhas;
- ii. adesão de partículas às bolhas;
- iii. descoleta de partículas das bolhas;
- iv. partículas que acompanham o fluxo da espuma.

Jameson et alii (1977) resumiram a relação de diâmetro de bolha e de partículas de poliestireno para a flotação, sem agitação:

- i.  $4\mu\text{m} < d_p < 30\mu\text{m}; d_b < 100\mu\text{m} : k \propto d_p^{1.5} / d_b^3$
- ii.  $10\mu\text{m} < d_p < 50\mu\text{m}; 600\mu\text{m} < d_b < 100\mu\text{m}; k \propto d_p^2 / d_b^{2.67}$

Na flotação com agitação de partículas de poliestireno, os aumentos do tamanho das bolhas e do nível da agitação acarretaram um aumento da taxa, devido à maior energia de colisão partícula-bolha. Por causa da baixa densidade é provável que as forças de destacamento não foram ativas, mesmo para 600rpm. No caso do quartzo e zircão os benefícios de bolhas menores diminuem com a agitação, em razão das forças de descoleta preponderarem. Os seguintes pontos são importantes:

- i. bolhas pequenas são mais eficientes na flotação de finos, mas a constante cinética,  $k$ , não é tão fortemente dependente do tamanho de bolha como sugerido ( $k \propto d_b^{-3}$ );
- ii. sob agitação constante, a dependência da constante cinética em relação ao tamanho das bolhas parece ser uma função complexa do tamanho da partícula e da densidade.

Resumindo:

- i. densidade da partícula – densidade alta aumentará a taxa de captura das partículas, porque elas têm mais inércia e são menos influenciadas pelo fluido na região em torno da bolha, mas a força de descoleta sobre um agregado bolha-partícula na região do agitador aumentará com o aumento da densidade;
- ii. tamanho da bolha – para o mesmo fluxo de ar, o número de bolhas em suspensão (a superfície disponível para contato com partículas) aumentará

com a diminuição do tamanho das bolhas, tal que a força de descoleta também aumentará;

- iii. velocidade do agitador – na região do agitador, onde a intensidade de turbulência é maior, os agregados partícula-bolha tendem à ruptura, em razão da ação de forças centrífugas.

Recentemente, pesquisadores têm mostrado que a análise da estrutura da espuma na célula de flotação pode ser usada para avaliar o desempenho da célula, indicando que há uma relação entre a distribuição do tamanho de bolhas na polpa e na fase espuma. Aldrich e Feng (2000) usaram um sistema de tubo capilar para medir a distribuição de tamanho de bolhas na polpa e análise de imagem digital para determinar a distribuição do tamanho na fase espuma. Dois parâmetros foram computados, a distribuição da área superficial da bolha e a estabilidade da espuma. Foram utilizados os espumantes DIBK, 41G, MIBC e DOW200. O melhor desempenho foi do DOW200. Foi observada a diminuição do tamanho das bolhas com o aumento da dosagem para todos espumantes. Sob pressão constante, a pressão interna das bolhas é constante, portanto a tensão superficial é menor (associada com concentração de espumante mais alta), resultando em tamanhos de bolhas menores. Foram obtidas bolhas menores com o MIBC que com o DOW200, embora o DOW200 leve a tensões superficiais consideravelmente menores que o MIBC. A espuma foi mais densa com DOW200, comparado com o MIBC, possivelmente porque as moléculas de DOW200 são transportadas para a zona de espuma mais facilmente, enquanto as moléculas do MIBC são concentradas na superfície líquida. As estabilidades dos espumantes aumentaram com o aumento de suas dosagens, principalmente para MIBC e DOW200.

Nos últimos anos têm sido pesquisadas novas técnicas de geração de bolhas, dentre elas destaca-se o aparato onde os contatos das partículas com as bolhas acontecem na parte externa da coluna, permitindo uma elevada energia de colisão partícula/bolha. Esse aparato é instalado na parte externa da coluna no tubo de retorno da polpa. Após a aeração a polpa retorna à coluna para separação. A velocidade do fluxo do retorno da polpa, teoricamente, determinará o tamanho das bolhas que serão formadas, e o fluxo mais rápido da polpa rompe as bolhas, tornando-as menores. Precisa-se de bolhas

menores para flotar partículas finas, o que acontece à medida que se aumenta a velocidade do retorno da polpa (Dias-Penafiel e Dobby, 1994). O termo  $E_c$  depende do tamanho da partícula ( $d_p$ ) e da bolha ( $d_b$ ) e pode ser expresso pela equação:  $E_c \propto d_p^m / d_b^{n-1}$  onde  $m$  está entre 1 e 2 e  $n$  entre 2,5 e 3, com  $n$  sendo menor para bolhas menores. A célula de contato é apresentada na figura 3.9.

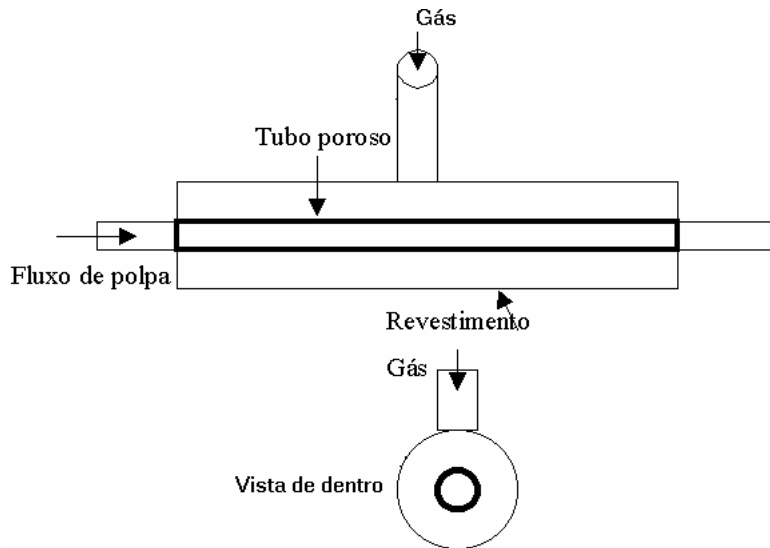


Figura 3.9: Célula de contacto (Dias-Penafiel e Dobby, 1994).

### 3.6.8.3. Uso de coluna de flotação

A coluna de flotação apresenta características que permitem o melhor desempenho para flotação de finos. Difere da célula mecânica devido à adição da água de lavagem. Outras características básicas que distinguem a coluna da célula mecânica convencional são: relação altura/diâmetro efetivo elevada, ausência de agitação mecânica e sistema de geração de bolhas. A figura 3.10 apresenta uma ilustração da coluna de flotação.

Definição de alguns termos usados na flotação em coluna (Finch et alii, 1989):

- i. *bias* – fração residual de água de lavagem que flui pela coluna; quando essa fração da água de lavagem tem sentido descendente é chamada de *bias* positivo;

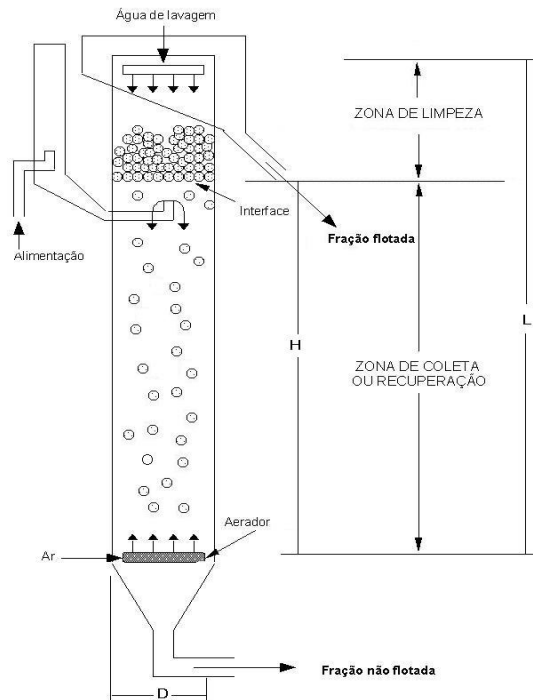
- ii. *hold up* de ar – fração volumétrica de ar contida em uma determinada zona da coluna ( $\epsilon_g$ );
- iii. regime de fluxo de uma coluna – a relação entre o *hold up* e a velocidade superficial de ar. Há dois tipos de regime de fluxo: pistão apresenta velocidade superficial de ar  $J_g < 3 \text{ cm/s}$ , *hold up* de ar  $< 20\%$ ; mistura perfeita apresenta velocidade superficial de ar  $J_g > 3 \text{ cm/s}$ , *hold up* de ar  $> 20\%$ . As colunas piloto operam em regime de fluxo pistão, que apresenta uma distribuição homogênea de bolhas de tamanho uniforme com velocidade ascendente constante.

Segue-se uma discussão sobre as principais variáveis que influenciam a concentração em coluna de flotação, segundo Finch et alii (1989).

Camada de espuma da coluna – A água de lavagem atua na camada de espuma repondo a água drenada da espuma (*bias* positivo), promovendo a estabilidade da espuma, diminuindo o *hold up* de gás e aumentando a altura da espuma em relação às células convencionais. As colunas de flotação piloto operam com alturas das camadas de espuma de 0,4 a 1,0m. As medidas do *hold up* de gás, tamanho da bolha e detalhes da estrutura da espuma permitiram estabelecer três seções distintas na camada de espuma:

- i. camada de bolhas expandidas – é formada acima da interface polpa espuma, resultado das colisões entre as bolhas com a interface. Essas colisões geram uma onda de choque, causando a coalescência das bolhas. Essa seção é formada por bolhas pequenas, homogêneas e esféricas e apresenta um conteúdo fracional de líquido alto ( $(1 - \epsilon_g) > 0,26$ );
- ii. camada de bolhas empacotadas – estende-se do topo da primeira seção até o ponto de introdução da água de lavagem. Caracteriza-se pelo conteúdo de líquido fracional menor que 0,26, as bolhas são maiores e permanecem relativamente esféricas;

- iii. camada de espuma de drenagem convencional – identificada quando é utilizado distribuidor de água de lavagem interno. Situa-se acima do ponto de introdução da água de lavagem. Apresenta uma drenagem natural de espuma convencional, o conteúdo fracional de líquido é inferior a 20% e as



bolhas apresentam uma forma hexagonal.

Figura 3.10: Ilustração da coluna de flotação (Finch et alii, 1989).

A velocidade superficial do ar é definida pela equação 3.18:

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} \quad 3.18$$

onde:  $Q_g$  – vazão de ar em CNTP;

$A_c$  – área da seção transversal da coluna

A velocidade superficial ( $J_g$ ) afeta significativamente a recuperação do mineral flotado. Observado o limite de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da vazão de ar, no entanto esse acréscimo pode provocar turbulência ou formação de espuma na zona de recuperação da coluna.

Quando a velocidade superficial do ar cresce, cresce também o *hold up* de ar na zona de coleta, por conseqüência, há uma diminuição do mesmo na zona de espuma, podendo até igualar nas duas seções, nesse caso verifica-se a presença de espuma ao longo da coluna. Normalmente a velocidade superficial de ar situa-se entre 1cm/s e 3cm/s. Aumentando  $J_g$  também aumentará o tamanho de bolha  $d_b$  na zona de coleta e na zona de espuma. Na zona de coleta a relação é dada por:  $d_b \propto j_g^{0,25}$ . A velocidade superficial de ar é uma variável importante na ação de limpeza da coluna. Para uma mesma altura de espuma, aumentando-se a velocidade superficial de ar ( $J_g$ ), aumenta-se a concentração de água de alimentação na espuma e diminui-se a ação de limpeza. Valores de  $J_g$  acima de 2,5cm/s ocasionam a contaminação da fração flotada com água de alimentação e perda de *bias* positivo. Nas plantas piloto e aplicações industriais a taxa de gás varia de 3 a 4cm/s. Quanto maior a velocidade superficial de ar, maiores deverão ser a altura da camada de espuma e a velocidade superficial de *bias*, para reduzir a entrada de água de processo na espuma..

Aumentando-se a dosagem do espumante obtêm-se bolhas menores. As bolhas menores têm velocidade de ascensão menor, por outro lado aumentam o *hold up* na zona de coleta, efeito similar ao da velocidade superficial do ar. Para uma dada vazão de gás, bolhas menores significam maior área superficial para atravessar a interface polpa-espuma por unidade de tempo, conseqüentemente mais água é aprisionada na zona de espuma. Os valores de *hold up* nas duas zonas tendem a igualar-se, perdendo a interface.

O aumento da velocidade superficial de *bias* acarreta uma diminuição no *hold up* de ar, aumentando o grau de mistura, comprometendo a ação de limpeza. Finch et alii (1989) sugerem utilizar-se velocidade superficial de água de lavagem ( $J_w$ ) mínima, a fim de proporcionar uma velocidade superficial de *bias* para limpeza.

Nas células mecânicas convencionais o arraste de partículas é proporcional à água de alimentação recuperada. Nas colunas esse percentual de arraste pode ser minimizado, controlando-se os níveis das variáveis operacionais velocidade superficial de ar e de *bias*, dosagem de espumante e altura da camada de espuma.

A velocidade superficial de *bias* ( $J_b$ ) é de grande importância na limpeza, atuando na redução do arraste de água da alimentação. Um aumento nessa variável até 0,4cm/s favorece a limpeza, a partir desse valor há um aumento da mistura na zona de espuma, redução do tempo de residência na zona de coleta e diminuição de percentagem de sólidos na fração flotada.

A altura da camada de espuma também apresenta grande efeito sobre a limpeza. A espessura da espuma recomendada é de 100cm. Essa espessura tem a vantagem prática de diminuir o arraste causado pela taxa de gás elevada. Nas colunas industriais a altura varia de 50 a 150cm.

### **3.6.9. Recuperação de lamas de calamina**

Pesquisadores iniciaram em 1967, na cidade de Campo, Itália, a recuperação da lama de calamina associada com óxidos de ferro, com teor de 4 a 6% de zinco. Caproni et alii, 1979 optaram por produzir um concentrado de baixo teor, 20% de Zn, utilizando separação por meios densos, seguido de tratamento em forno Waelz do produto afundado, buscando obter um teor de óxidos adequado para extração de zinco por eletrólise. A seção de meio denso consistiu da combinação de um separador de tambor estático (-35 a +6mm) com um ciclone (-6 a +0,5mm). Os finos nesse material representavam 30% em peso de todo o minério, necessitando, portanto, de um estudo para recuperá-los. Os pesquisadores optaram por utilizar a flotação com uma pré-sulfetização com  $\text{Na}_2\text{S}$ , seguida da adição do coletor, uma amina primária de cadeia longa (18 átomos de C). O principal problema consistiu em limitar o tamanho das partículas.

A alimentação foi dividida em quatro classes de tamanho, +15 $\mu\text{m}$ , -15 + 7 $\mu\text{m}$ , -7 + 2 $\mu\text{m}$  e -2 $\mu\text{m}$ . A célula mais adequada para material grosso deve apresentar um fluxo intenso de polpa através do impelidor e propiciar uma mistura íntima do ar com a polpa. Resultados obtidos na planta mostraram uma recuperação de 40,4 % com teor de 30,63% de zinco para a fração -15 +7 $\mu\text{m}$  e para fração -15 +2 $\mu\text{m}$  teor de 28,98% e

recuperação de 48,8%, nesse caso utilizando-se 4500g/t de  $\text{Na}_2\text{S}$ , 130g/t de amina, 20g/t M23, 95% de óleo de pinho e 1300g/t de silicato de sódio.

Na mina de San Giovanni foram definidas, para estudos em laboratório, as seguintes frações +10 $\mu\text{m}$  e -10 + 5 $\mu\text{m}$ . Os resultados segundo Caproni et alii, 1979 foram positivos, concluindo-se também pela possibilidade de se trabalhar em apenas uma fração + 5 $\mu\text{m}$ . A aplicação em escala industrial utilizou duas etapas de ciclonagem com o tamanho de separação  $d_{50} = 20$  e 7 $\mu\text{m}$ , respectivamente. O melhor resultado foi obtido acrescentando 10% em peso do *underflow* do primeiro estágio de ciclonagem à fração - 20 + 7 $\mu\text{m}$ . Os reagentes empregados foram os mesmos, com pequenos ajustes na composição da amina do tipo:  $C_{12} = 1\%$ ,  $C_{14} = 4\%$ ,  $C_{15} = 5\%$ ,  $C_{16} = 30\%$ ,  $C_{17} = 1,5\%$ ,  $C_{18} = 60\%$ , 3% não saturada. A importância do aproveitamento de finos pode ser verificada na tabela III.5

Tabela III.5: Proporção em peso de finos rejeitados na classificação do *overflow* (Caproni et alii, 1979)

Ano	1958	1961	1964	1966	1972	1974
%Peso	21,9	15,4	15,0	12,9	13,6	14,9

As tabelas III.6 e III.7 apresentam a evolução dos resultados de flotação de zinco oxidado e consumo de reagentes na flotação da calamina. Houve um súbito aumento no consumo de reagentes a partir de 1970, segundo os autores devido à qualidade da água.

Tabela III.6: Evolução do teor de zinco de alimentação e dos resultados da flotação do minério oxidado de zinco (Caproni et alii, 1979)

Ano	Alimentação	Concentrado	Recuperação
1958	6,00	39,83	57,1
1959	5,59	39,84	58,1
1960	5,01	39,39	54,5
1961	5,74	39,00	66,1
1962	5,21	39,64	68,1
1963	5,48	38,91	67,9
1964	4,31	39,31	67,2
1965	3,75	38,37	65,0
1966	4,16	37,34	66,6
1967	3,81	38,88	62,7
1970	3,33	39,80	57,4
1971	5,05	40,82	60,7
1972	4,18	40,17	63,7
1973	4,48	39,90	58,2
1974	3,86	37,90	57,0
1975	3,51	36,81	53,8

Tabela III.7: Evolução do consumo de reagentes (g/t) na flotação da calamina (Caproni et alii, 1979).

Ano	Óleo de pinho	Silicato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	BaS	Na <sub>2</sub> S	Amina
1958	71	1470	1879	4185	-	105
1959	66	1356	1710	3476	-	91
1960	45	1020	2147	-	4010	89
1961	25	325	2325	-	2511	102
1962	25	546	2130	-	2612	105
1963	31	702	2441	-	2826	107
1964	16	582	2109	-	2766	100
1965	17	540	2169	-	2264	77
1966	15	600	1961	-	2317	89
1972	89	1912	1793	-	3521	161
1973	79	2284	2216	-	3976	169
1974	152	3518	2020	-	4166	167

## CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

Os trabalhos consistiram na realização de testes de dispersão, sulfetização e flotação dos finos do minério calamínico, que vêm sendo descartados, ao longo do tempo, em bacias de rejeito. Para isso utilizaram-se os laboratórios dos Departamentos de Engenharia de Minas das Universidades Federais de Minas Gerais (DEMIN/UFMG) e de Ouro Preto (DEMIN/UFOP), do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e o laboratório da VM. A Votorantim Metais (VM) fez a coleta da amostra e forneceu o apoio analítico necessários para a condução dos trabalhos. No CDTN foram realizados ensaios em coluna *batch* e respectivas análises químicas quantitativas e qualitativas. Trabalhou-se com duas amostras, uma de lama coletada no *overflow* do sistema de ciclonagem do tratamento do minério oxidado calamínico e o minério sem deslamar coletado na saída do moinho e do lavador. A difratometria de raios-X, análise granulométrica de finos, medida de área de superfície, porosidade e determinação de densidade foram realizadas na UFMG.

### 4.1 Caracterização da amostra

A caracterização da amostra dos finos do minério calamínico e do minério sem deslamar da VM consistiu basicamente na determinação da densidade, na análise mineralógica semi-quantitativa e na caracterização granulométrica. Para isso utilizaram-se os seguintes métodos analíticos nos laboratórios da UFMG:

Análise	Equipamentos
Densidade	Picnômetro a gás
Mineralógica	Difratometria de Raios-X
Granulométrica	Sympatec
Separação magnética	Separador magnético a úmido de alta intensidade CARPCO
Medida da área de superfície e porosidade	<i>Nova Model Quantachrome Instruments</i>

## 4.2 Ensaios de dispersão

Considerando que a literatura mostra a importância de um maior grau de dispersão dos finos do minério calamínico para obtenção de melhores condições de flotação, realizaram-se testes de dispersão. Nesses testes foram avaliados os efeitos da dosagem do sulfeto de sódio; do valor do pH; da presença de íons em solução, do tempo de condicionamento, do tipo e dosagem dos dispersantes e da interação entre eles. Os dispersantes testados foram: dextrina, carboximetilcelulose, sulfeto de sódio, hexametáfosfato, calgon, poliacrilato.

Para avaliação do efeito das variáveis estudadas foi calculado o grau de dispersão (GD) conforme definido a seguir:

$$GD(\%) = \left( \frac{m_{over}}{m_{over} + m_{under}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:  $m_{over}$  – fração da amostra em suspensão após 5 minutos de sedimentação;

$m_{under}$  – fração da amostra afundada após 5 minutos de sedimentação.

Após a definição da melhor condição de dispersão foi realizado um ensaio final no qual analisaram-se os íons tais como:  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

O condicionamento dos reagentes e os testes de sedimentação foram realizados no aparelho apresentado na figura 4.1. Esse aparelho consta de um tubo de vidro de 4,5cm de diâmetro e 16,3cm de altura, com uma saída (0,5cm de diâmetro) para o sobrenadante a 1,5cm do fundo do tubo. O tubo é instalado sobre um agitador magnético que realiza a agitação da polpa mediante uma barra magnética.

Os experimentos foram realizados conforme descrição abaixo:

- adicionaram-se 5g de minério calamínico em um tubo de sedimentação de 200mL, apresentado na figura 4.1;
- adicionaram-se 14,75 ou 13,5mL de água com o pH ajustado para 10,5 ou 11,5, utilizando NaOH (5%);
- adicionou-se  $Na_2S$  nas concentrações 500g/t ou 3000g/t) e condicionou-se por 6 minutos;

- adicionaram-se dispersantes nas concentrações 0 ou 5000g/t. Quando o volume do dispersante foi 0 (zero), substituiu-se o volume correspondente por água ajustada com o pH trabalhado;
- após 3 minutos de condicionamento do dispersante, completou-se o volume para 200mL e ajustou-se o pH (utilizando água preparada com NaOH) para o valor desejado e condicionou-se por mais 3 minutos;
- desligou-se o agitador, aguardou-se 5 minutos e colheram-se separadamente as frações dispersa e afundada que foram secadas na estufa a 100°C;
- pesaram-se os produtos e calculou-se o grau de dispersão.

Considerando o elevado número de variáveis estudadas e a importância de avaliar o efeito da interação entre os diversos dispersantes testados utilizou-se a técnica estatística de planejamento fatorial  $2^k$ .

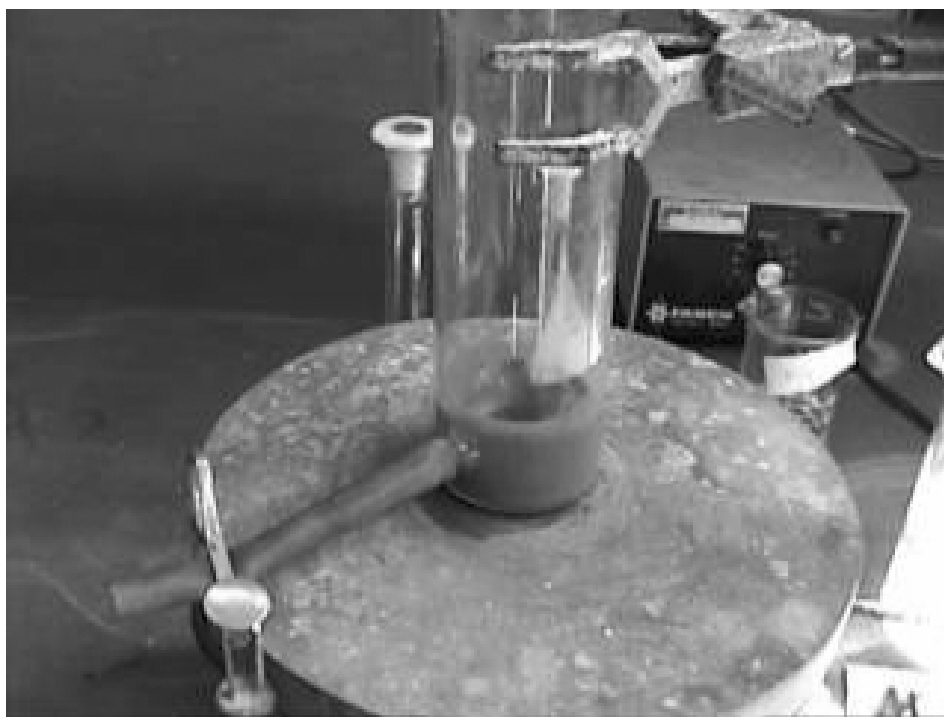


Figura 4.1: Tubo de sedimentação com agitador magnético para ensaios de dispersão.

A partir de testes exploratórios foram definidas as variáveis e níveis apresentados na tabela IV.1. Considerando as 7 variáveis estudadas em dois níveis tem-se que o número

total de experimentos foi igual a 128. ( $N = 2^n = 2^7 = 128$ ). Para avaliação do erro experimental esses 128 experimentos foram realizados com réplica.

Tabela IV.1: Variáveis e níveis escolhidos para planejamento fatorial

N <sup>o</sup>	Código	Variáveis	Níveis	
			-	+
a	NS	Sulfeto de sódio(g/t)	500	3000
b	PH	Valor do pH	10,5	11,5
c	OA	Ordem de adição	NS-DI*	DI-NS**
d	HM	Hexametáfosfato de sódio (g/t)	0	5000
e	PA	Poliacrilato (g/t)	0	5000
f	CM	Carboximetilcelulose (g/t)	0	5000
g	CG	Calgon (g/t)	0	5000

\*NS – DI adicionar primeiro o Na<sub>2</sub>S seguido do dispersante

\*\*DI – NS adicionar primeiro dispersante seguido pelo Na<sub>2</sub>S

O planejamento dos experimentos está apresentado na Tabela IV.2. A ordem de execução dos testes foi aleatorizada através de sorteio. As colunas da tabela IV.2 têm os seguintes significados:

- experimentos: indica a numeração dos ensaios;
- ordem: mostra a ordem de execução de cada experimento, definida através de sorteio;
- variáveis: mostram a interação entre as variáveis, referentes a seus respectivos níveis;
- variáveis A, B, C, D, E, F e G: indicam as condições e níveis operacionais de cada variável, sendo (-) o nível inferior e (+) o nível superior;
- variáveis R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>: são as variáveis resposta, ou seja grau de dispersão, referentes a cada ensaio e sua respectiva réplica.

Tabela IV.2 : Distribuição dos experimentos

Exper.	Ord.	Variáveis							GD 1	GD
		pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.		
		A	B	C	D	E	F	G		
1	124	-	-	-	-	-	-	-		
2	26	+	-	-	-	-	-	-		
3	18	-	+	-	-	-	-	-		
4	73	+	+	-	-	-	-	-		
5	117	-	-	+	-	-	-	-		
6	59	+	-	+	-	-	-	-		
7	9	-	+	+	-	-	-	-		
8	91	+	+	+	-	-	-	-		
9	88	-	-	-	+	-	-	-		
10	12	+	-	-	+	-	-	-		
11	65	-	+	-	+	-	-	-		
12	82	+	+	-	+	-	-	-		
13	13	-	-	+	+	-	-	-		
14	44	+	-	+	+	-	-	-		
15	122	-	+	+	+	-	-	-		
16	3	+	+	+	+	-	-	-		
17	52	-	-	-	-	+	-	-		
18	89	+	-	-	-	+	-	-		
19	15	-	+	-	-	+	-	-		
20	87	+	+	-	-	+	-	-		
21	79	-	-	+	-	+	-	-		
22	27	+	-	+	-	+	-	-		
23	90	-	+	+	-	+	-	-		
24	96	+	+	+	-	+	-	-		
25	94	-	-	-	+	+	-	-		
26	128	+	-	-	+	+	-	-		
27	114	-	+	-	+	+	-	-		
28	105	+	+	-	+	+	-	-		
29	72	-	-	+	+	+	-	-		
30	71	+	-	+	+	+	-	-		
31	33	-	+	+	+	+	-	-		
32	121	+	+	+	+	+	-	-		
33	107	-	-	-	-	-	+	-		
34	17	+	-	-	-	-	+	-		
35	37	-	+	-	-	-	+	-		
36	39	+	+	-	-	-	+	-		

Exper.	ord	pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.	GD 1	GD
		A	B	C	D	E	F	G		
39	68	-	+	+	-	-	+	-		
40	97	+	+	+	-	-	+	-		
41	76	-	-	-	+	-	+	-		
42	120	+	-	-	+	-	+	-		
43	113	-	+	-	+	-	+	-		
44	49	+	+	-	+	-	+	-		
45	22	-	-	+	+	-	+	-		
46	25	+	-	+	+	-	+	-		
47	110	-	+	+	+	-	+	-		
48	48	+	+	+	+	-	+	-		
49	74	-	-	-	-	+	+	-		
50	2	+	-	-	-	+	+	-		
51	19	-	+	-	-	+	+	-		
52	92	+	+	-	-	+	+	-		
53	67	-	-	+	-	+	+	-		
54	16	+	-	+	-	+	+	-		
55	43	-	+	+	-	+	+	-		
56	77	+	+	+	-	+	+	-		
57	98	-	-	-	+	+	+	-		
58	104	+	-	-	+	+	+	-		
59	112	-	+	-	+	+	+	-		
60	8	+	+	-	+	+	+	-		
61	36	-	-	+	+	+	+	-		
62	54	+	-	+	+	+	+	-		
63	102	-	+	+	+	+	+	-		
64	80	+	+	+	+	+	-	-		
65	75	-	-	-	-	-	-	+		
66	100	+	-	-	-	-	-	+		
67	127	-	+	-	-	-	-	+		
68	58	+	+	-	-	-	-	+		
69	7	-	-	+	-	-	-	+		
70	6	+	-	+	-	-	-	+		
71	116	-	+	+	-	-	-	+		
72	1	+	+	+	-	-	-	+		
73	86	-	-	-	+	-	-	+		
74	63	+	-	-	+	-	-	+		
75	50	-	+	-	+	-	-	+		
76	106	+	+	-	+	-	-	+		

Exper.	ord	pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.	GD 1	GD
		A	B	C	D	E	F	G		
77	125	-	-	+	+	-	-	+		
78	51	+	-	+	+	-	-	+		
79	46	-	+	+	+	-	-	+		
80	53	+	+	+	+	-	-	+		
81	70	-	-	-	-	+	-	+		
82	23	+	-	-	-	+	-	+		
83	95	-	+	-	-	+	-	+		
84	93	+	+	-	-	+	-	+		
85	119	-	-	+	-	+	-	+		
86	29	+	-	+	-	+	-	+		
87	64	-	+	+	-	+	-	+		
88	31	+	+	+	-	+	-	+		
89	38	-	-	-	+	+	-	+		
90	60	+	-	-	+	+	-	+		
91	26	-	+	-	+	+	-	+		
92	126	+	+	-	+	+	-	+		
93	81	-	-	+	+	+	-	+		
94	83	+	-	+	+	+	-	+		
95	109	-	+	+	+	+	-	+		
96	30	+	+	+	+	+	-	+		
97	42	-	-	-	-	-	+	+		
98	45	+	-	-	-	-	+	+		
99	66	-	+	-	-	-	+	+		
100	28	+	+	-	-	-	+	+		
101	56	-	-	+	-	-	+	+		
102	103	+	-	+	-	-	+	+		
103	20	-	+	+	-	-	+	+		
104	85	+	+	+	-	-	+	+		
105	99	-	-	-	+	-	+	+		
106	78	+	-	-	+	-	+	+		
107	61	-	+	-	+	-	+	+		
108	123	+	+	-	+	-	+	+		
109	41	-	-	+	+	-	+	+		
110	118	+	-	+	+	-	+	+		
111	62	-	+	+	+	-	+	+		
112	5	+	+	+	+	-	+	+		
113	47	-	-	-	-	+	+	+		
114	24	+	-	-	-	+	+	+		

Exper.	ord	pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.	GD 1	GD
		A	B	C	D	E	F	G		
115	11	-	+	-	-	+	+	+		
116	57	+	+	-	-	+	+	+		
117	111	-	-	+	-	+	+	+		
118	69	+	-	+	-	+	+	+		
119	84	-	+	+	-	+	+	+		
120	35	+	+	+	-	+	+	+		
121	21	-	-	-	+	+	+	+		
122	101	+	-	-	+	+	+	+		
123	40	-	+	-	+	+	+	+		
124	4	+	+	-	+	+	+	+		
125	14	-	-	+	+	+	+	+		
126	108	+	-	+	+	+	+	+		
127	32	-	+	+	+	+	+	+		
128	10	+	+	+	+	+	+	+		

Os resultados obtidos nessa etapa foram utilizados no método do passo ascendente para otimização do grau de dispersão.

#### 4.3 Ensaio de flotação do minério calamínico

Foram realizados ensaios de flotação dos finos do minério calamínico e com minério sem deslamar com os seguintes objetivos:

- definir o tipo de coletor mais efetivo;
- otimizar a dosagem dos reagentes;
- estabelecer as condições otimizadas de sulfetização.

A coluna de flotação tipo batelada, figura 4.2, utilizada apresentou as seguintes características:

- altura total = 4.233mm;
- altura da camada de espuma = 1,1 a 1,0 m;
- pressão de ar = 1,5kgf/cm<sup>2</sup>;
- velocidade da água = 0,78cm/s;

- v. escala de recirculação da bomba peristáltica = 5,5 (correspondente a 1,89L/min);
- vi. volume da polpa da coluna = 7L ;
- vii. % de sólidos = 13.



Figura 4.2: Coluna de flotação tipo batelada do CDTN.

Os testes foram realizados com amostras representativas de 1kg de finos do minério calamínico.

A seguir estão apresentados os reagentes que foram pesquisados e suas respectivas concentrações na solução:

- i. coletor: aminas da Clariant (Flotigan 2835-2L, Genamin 3119) solução 1%p/p;
- ii. espumante: MIBCOL solução a 1%p/p;
- iii. agente ativador e modificador do pH: sulfeto de sódio a 10%p/p;
- iv. agente dispersante: dispersol, hexametáfosfato e silicato 1%p/p;

- v. modificador de pH: NaOH 5%p/p;
- vi. emulsão de óleo diesel, coletor e espumante.

A seqüência da operação foi:

- i. adição de NaOH para modular o valor do pH na faixa de 10,5 a 11,0;
- ii. adição de Na<sub>2</sub>S e condicionamento por 6 minutos em uma cuba com 30% de sólidos;
- iii. adição do dispersante e condicionamento por 3 minutos;
- iv. adição do coletor ou emulsão, espumante e condicionamento por 2 minutos;
- v. alimentação da coluna de flotação, esperando-se por aproximadamente 1 minuto para estabilização e coleta do flotado e do afundado.

A amostra de minério calamínico sem deslamar foi trabalhada em uma célula Outokumpu com controle de ar com agitador de palhetas, mostrado na figura 4.3.

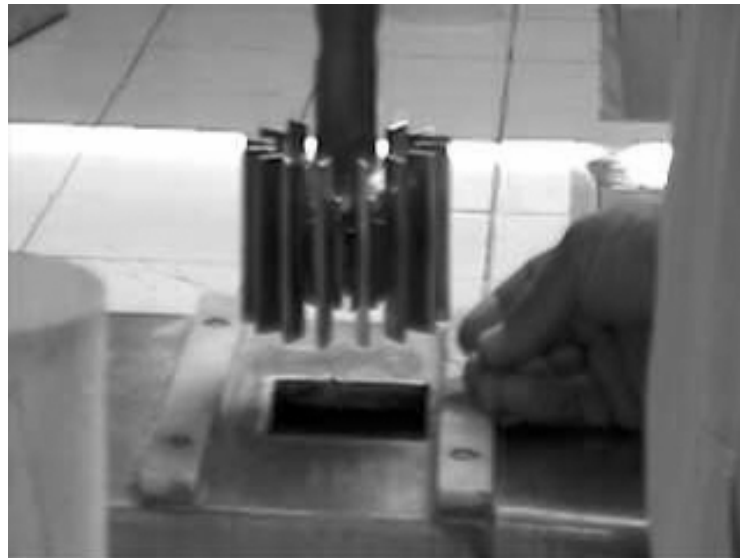


Figura 4.3: Agitador da célula Outokumpu utilizado nos ensaios de flotação em bancada.

Os ensaios realizados na célula Outokumpu seguiram os seguintes procedimentos:

- i. adicionou-se depressor e condicionou-se por 2 minutos;
- ii. adicionou-se dispersante e condicionou-se por 2 minutos, mediu-se o valor do pH e o potencial redox;

- iii. adicionou-se Na<sub>2</sub>S na concentração desejada, mediu-se o valor do pH e condicionou-se por 3 minutos;
- iv. adicionaram-se coletor ou emulsão e espumante, condicionou-se por 2 minutos;
- v. flotou-se por 2 minutos, coletaram-se afundado e flotado.
- vi. repetiu-se a seqüência mais duas vezes, obtendo-se três concentrados.

#### 4.4 Mobilidade eletroforética

O objetivo da medida da mobilidade eletroforética foi verificar a variação da carga superficial da hemimorfita, para diferentes tipos de reagentes e valores de pH. Os ensaios foram realizados nas células microeletroforética Rank Brothers II, em montagem de célula plana, e equipamento *Zeta Potential Analyzer* – modelo 1202 – da Micromeritics. Os eletrólitos suporte utilizados foram o KCL e NaCL em concentrações  $1 \times 10^{-2}$  e  $1 \times 10^{-3}$  molar e para o ajuste do pH foram empregados Na<sub>2</sub>S e HCl.

Procedimento:

- i. adicionaram-se 40mL de solução do eletrólito suporte, na concentração desejada, em um béquer de 50mL;
- ii. ajustou-se o valor do pH, mantendo-se a agitação mecânica;
- iii. adicionaram-se 4,0mg do mineral à solução e condicionou-se durante 3 minutos;
- iv. logo após a suspensão foi deixada em repouso durante 2 minutos;
- v. determinou-se a velocidade de movimento da cada partícula na célula microeletroforética, tomando-se a média aritmética de 20 medidas, alternando-se a polaridade da célula a cada medida.

Cálculos:

- i. velocidade média é dada pela fórmula  $V_m = \frac{500}{T_m}$ , tal que 500 é a distância percorrida em micrometros (correspondente a 9 quadros do retículo observados no microscópio). Em algumas regiões onde ocorre o fenômeno

da polarização foram observados 5 quadros (nesse caso a distância considerada foi proporcional e igual a 278).  $T_m$  é o tempo médio em segundos obtido pela média aritmética das leituras;

- ii. o campo elétrico aplicado é dado por  $C = \frac{V}{D}$ , onde D, para a célula em questão, vale 7,943cm e V é a diferença de potencial aplicada;
- iii. a mobilidade eletroforética ( M ) é dada por  $M = \frac{V_m}{C}$ . A fórmula proposta por Helmholtz-Smoluchovski para o caso particular da temperatura 25°C é dada por  $\zeta = 12,83 \times 10^5 \times M$  (em Volts). Considerando a fórmula  $\zeta = \frac{\mu \times M}{\epsilon}$  onde  $\mu$  para água a 25°C é igual a  $8,903 \times 10^{-4} \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$  e a permissividade elétrica  $\epsilon$  é igual a  $6,93 \times 10^{-10}$ .

Os ensaios foram também realizados no equipamento *Zeta Potential Analyzer* – modelo 1202 – da Micromeritics, figura 5.4, conforme se segue:

Ajuste do Valor Estabelecido de Corrente

- i. ligou-se o *switch* de função na posição corrente (*Current Preset*);
- ii. ajustou-se o potenciômetro até a corrente desejada de 3,0 $\mu$ A.

Ajustou-se o *TIMER* para a duração de 5 minutos (300 segundos).

Calibragem da Sonda:

- i. mergulhou-se a sonda, garantindo a imersão completa dos dois eletrodos, em uma solução de  $10^{-2}$  molar de KCl;
- ii. colocou-se o botão do *Meter Multiplier* na posição X100;
- iii. colocou-se o *switch* na posição *Resistance* e ligou-se o equipamento (posição ON);
- iv. girou-se o potenciômetro até se obter uma deflexão mínima do ponteiro do amperímetro (mais próximo de zero). Quando não foi conseguida uma deflexão mínima, diminuiu-se sucessivamente o *Resistance Multiplier* por fatores de 10 até atingir-se o balanceamento. Quando o amperímetro acusou um balanceamento inferior a 10% da amplitude da escala, aumentou-se a

sensibilidade reduzindo o botão do *Meter Multiplier* de fatores de 10 até alcançar-se a deflexão mínima;

- v. leu-se o valor da resistência no potenciômetro, multiplicada pelo valor final lido no *Resistance Multiplier* ( $R_c$ ).

OBS.: A condutividade específica da sonda é expressa pela razão entre  $R_c$  e a resistência específica da solução de KCl ( $R_s$ ), na temperatura correspondente (obtida no catálogo).



Figura 4.4: *Zeta Potential Analyzer* – modelo 1202 – da Micromeritics

#### Resistência da Solução:

A medida da resistência da amostra seguiu os mesmos passos de i a iv, para a calibragem da sonda, porém a sonda foi mergulhada na amostra depois de calibrada e leu-se o valor da resistência no potenciômetro.

Adição da Amostra: foram realizados vários ensaios com diversas percentagens de sólidos sendo os ensaios definitivos realizados com 4,76% e 20%.

- i. utilizando-se uma pipeta adicionou-se a polpa dentro da célula até que a mesma transbordasse;
- ii. apertou-se a haste contra o orifício da célula; secou-se a célula;
- iii. pesou-se a célula juntamente com a haste em uma balança analítica;

- iv. removeu-se a haste e introduziu-se a célula no orifício de encaixe da câmara de transporte de massa, fechando-se a célula;
- v. completou-se a câmara de transporte de massa com o restante da polpa;
- vi. fechou-se a câmara de transporte de massa.

• Início da Análise

- i. colocou-se o conjunto câmara / célula na unidade de rotação;
- ii. posicionou-se o botão *Power* na posição *Rotate*;
- iii. após 10 rotações, ajustou-se o botão *Power* na posição *ON*;
- iv. abriu-se o compartimento da câmara e em seguida destampou-se o orifício da célula;
- v. escolheu-se a polaridade do eletrodo, positivo ou negativo, no *switch* de função;
- vi. colocou-se o botão *Power* na posição *Rotate* e apertou-se o botão *timer Start* no painel, para iniciar o teste;
- vii. decorrido o tempo pré-determinado, ajustou-se o botão *Power* para a posição *ON* e rapidamente fechou-se o orifício da célula que estava em contato com a polpa;
- viii. removeu-se o conjunto câmara / célula da unidade de rotação, retirou-se a célula da câmara de transporte de massa;
- ix. introduziu-se a haste no orifício da célula, que foi pesada, anotando-se o seu valor.

Cálculo do potencial zeta através do analisador modelo 1202

$$\zeta = \frac{[(36 \times 10^4) \times (V_\epsilon \times \eta)]}{D} \quad (4.3)$$

Onde:

$\zeta$  – potencial zeta em volts;

$\eta$  – viscosidade da solução em poise;

$V_\epsilon$  – mobilidade eletroforética em cm/s/volt/cm;

D – constante dielétrica da célula

Cálculo da Mobilidade eletroforética  $V_\varepsilon$

$$V_\varepsilon = \frac{\nabla w \times \text{const de cond. celula}}{\text{Re sistencia polpa} \times t \times I \times \vartheta \times (1 - \vartheta) \times (\rho_p - \rho_L)} \quad (4.4)$$

Onde:  $\nabla w$  – variação do peso da célula em g;

$t$  – duração do ensaio em segundos;

$\rho_p$  – densidade da polpa em  $\text{g/cm}^3$ ;

$\rho_L$  – densidade do líquido em  $\text{g/cm}^3$ ;

$\vartheta$  – fração volumétrica de sólidos;

$$\vartheta = \frac{\left[ \frac{\text{fração em peso sólidos}}{\rho_p} \right]}{\left[ \left( \frac{\text{fração peso sólidos}}{\rho_p} \right) + \left( \frac{\text{fração peso líquido}}{\rho_L} \right) \right]}$$

## CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos.

### 5.1 Caracterização do minério calamínico não deslamado.

As tabelas V.1, V.2, V.3 e V.4 apresentam os minerais presentes detectados por difração de raios-X na amostra do minério calamínico não deslamado. Na fração abaixo de 400# observa-se a presença de outros minerais portadores de zinco como zincita, esfalerita, além da presença daqueles normais da região, willemita e smithsonita.

Tabela V.1: Minerais presentes na amostra global.

<b>Predominante</b>	<b>maior &lt;35%</b>	<b>menor (&lt;10%)</b>	<b>Minoritário &lt;3%</b>	
quartzo	dolomita	goethita	whiterita	siderita
hemimorfita	biotita	clorita	cerussita	apatita
		calcita	esfalerita	feldspato
			tremolita	magnesita
			smithsonita	zincita
			hematita	

Tabela V.2: Difração de raios-X do material magnético

<b>Predominante</b>	<b>maior &lt;35%</b>	<b>menor (&lt;10%)</b>	<b>Minoritário &lt;3%</b>	
hematita	magnetita	quartzo	hemimorfita	clorita
		magnesita	willemita	smithsonita
		dolomita	anortita	albita
		moscovita	calcita	aragonita

Tabela V.3: Difração de raios X do material não magnético

<b>Predominante</b>	<b>maior &lt;35%</b>	<b>menor (&lt;10%)</b>	<b>Minoritário &lt;3%</b>	
quartzo	moscovita	clorita	smithsonita	aragonita
hemimorfita	dolomita	magnesita	willemita	albita
		calcita	magnetita	hematita

Tabela V.4: Minerais presentes por faixa granulométrica

Média dos extremos da faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	Minerais identificadas Majoritários (>10%)	Minoritários (<10%)
252	quartzo, <b>hemimorfita</b> , moscovita,	microclínio, biotita, apatita, <b>smithsonita</b> , magnesita, willemita, aragonita, witherita, goethita hematita.
178	hematita, <b>hemimorfita</b> , quartzo, dolomita, moscovita,	magnetita, calcita, microclínio, goethita, <b>smithsonita</b> , <b>willemita</b> , aragonita, albita, anortita, clinocloro, cerussita, biotita.
75	hematita, <b>hemimorfita</b> , dolomita, moscovita,	magnesita, calcita, <b>cerussita</b> , biotita, <b>willemita</b> , aragonita, albita, anortita, clinocloro, witherita, microclínio, goethita.
18	hematita, <b>hemimorfita</b> , quartzo, dolomita, moscovita,	magnetita, <b>zincita</b> , siderita, <b>esfalerita</b> , biotita, apatita, <b>smithsonita</b> , <b>willemita</b> , aragonita, albita, anortita, clinocloro, tremolita, calcita, witherita, microclínio, goethita.

A análise granulométrica do minério calamínico não deslamado mostra uma proporção de finos elevada, conforme tabela V.5 e figura 5.1.

Tabela V.5: Análise granulométrica do minério calamínico não deslamado.

Média dos extremos da faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	Peso Retido (g)	% Retida	Retido Acumulado %	Passante Acumulado %
252	46,1	3,44	3,44	96,56
178	110,4	8,24	11,69	88,31
126	208,7	15,58	27,27	72,73
89	154,9	11,57	38,84	61,16
63	141,9	10,60	49,43	50,57
48	27,2	2,03	51,46	48,54
41	48,7	3,64	55,10	44,90
18	601,3	44,90	100,00	0,00
Total	1339,2	100,00		

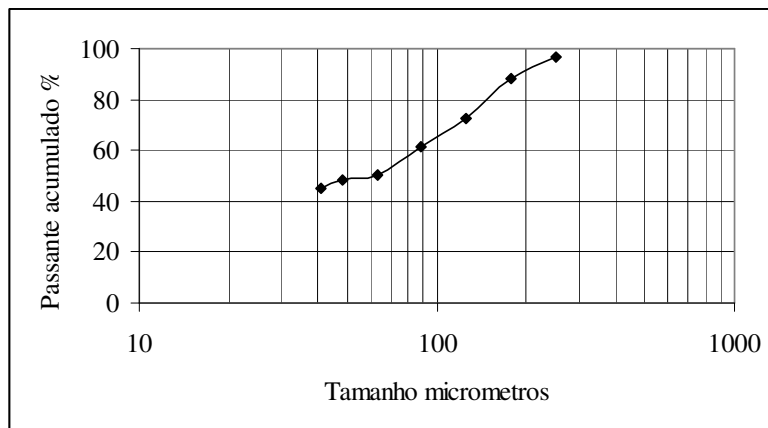


Figura 5.1: Análise granulométrica do minério não deslamado.

O minério willemítico apresenta densidade 3,3, diâmetro médio dos poros de 115,342Å, área de superfície externa 2,1610m<sup>2</sup>/g e área de microporos 0,2534m<sup>2</sup>/g (figura 5.2).

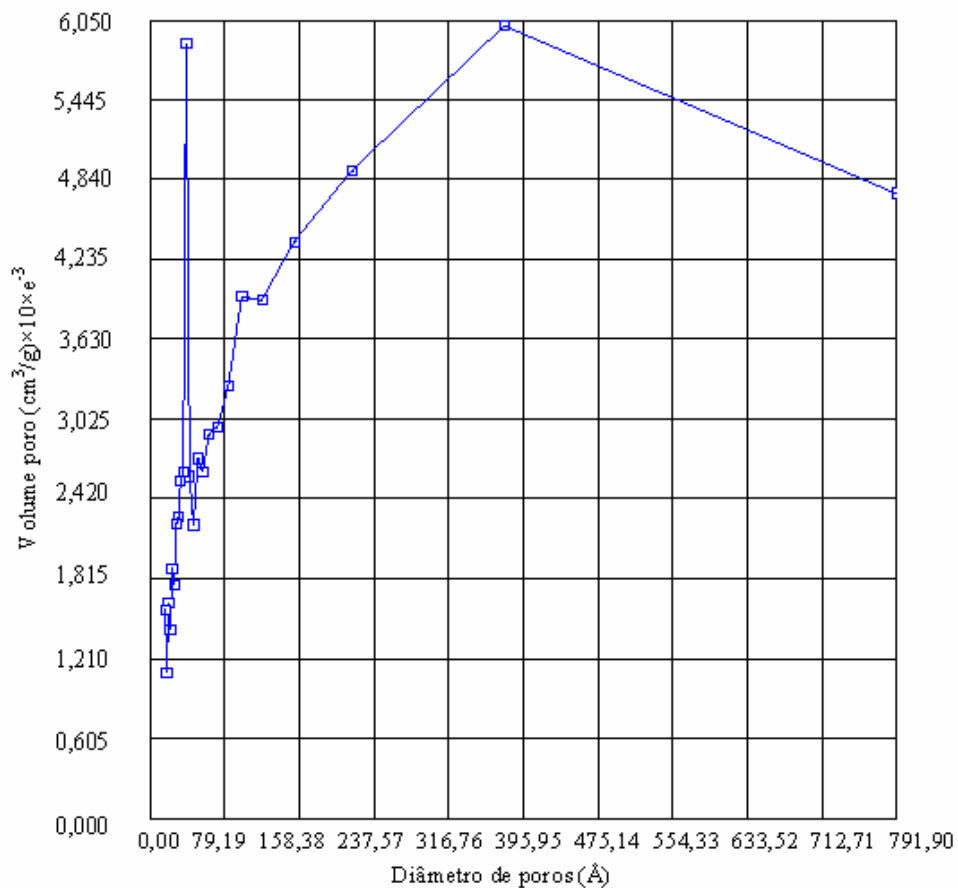


Figura 5.2: Volume de poros para o minério willemítico.

O minério calamínico apresenta densidade de 3,0, diâmetro médio dos poros 96,065Å, superfície externa 7,7421m<sup>2</sup>/g, microporos 0,5068m<sup>2</sup>/g (figura 5.3). Possivelmente o número grande de poros afeta o consumo de reagentes na flotação da calamina.

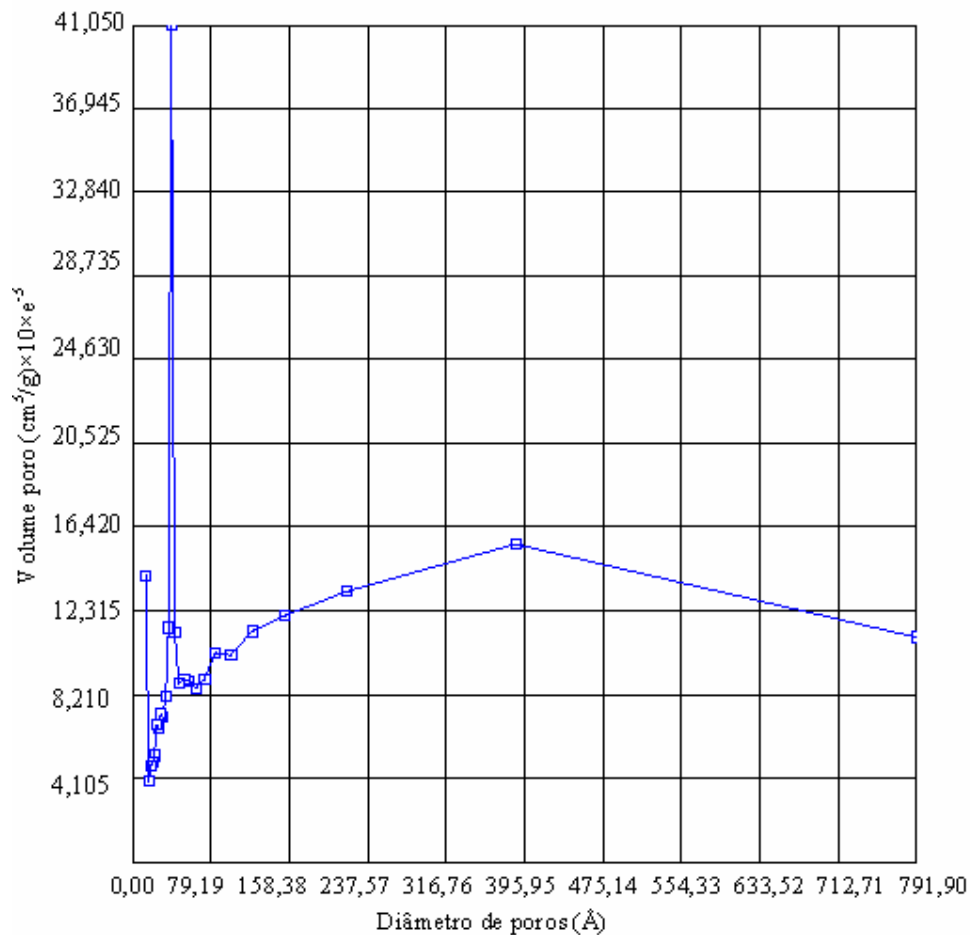


Figura 5.3: Volume de poros para o minério calamínico.

Billi e Quai, (1963) e Luz e Baltar (1982) determinaram que o tempo de condicionamento para hemimorfita é o dobro do tempo para willemita. Essa diferença pode ser explicada pelo fato da área de superfície da hemimorfita ser o triplo da área de superfície da willemita. A tabela V.6 apresenta a análise granuloquímica do minério calamínico, evidenciando a maior distribuição de zinco nas frações de granulometria abaixo de 100 $\mu\text{m}$ .



## 5.2 Dispersão

Foram realizados ensaios preliminares para definir os níveis adequados das variáveis importantes no processo de dispersão de forma a subsidiar o planejamento fatorial. Nesses ensaios verificou-se que a faixa de valores de pH onde ocorre o grau mais elevado de dispersão da polpa, sem adição de reagentes, situa-se entre 8,5 e 12,0, conforme apresentado na figura 5.4. Além disso, foi também observado que a utilização de silicato de sódio com diferentes relações  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  não acarretou um aumento significativo do grau de dispersão (GD). Em função disso, esse reagente não foi utilizado no planejamento fatorial. Esse desempenho está de acordo com os resultados obtidos por (Galery, 1985).

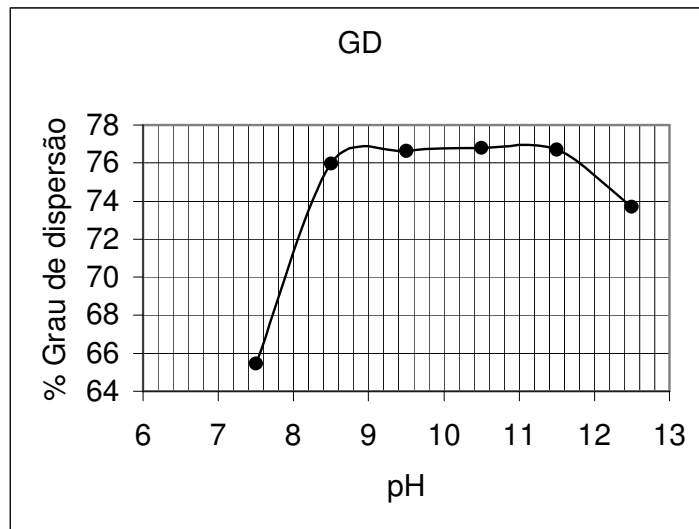


Figura 5.4: Avaliação do grau de dispersão da lama do minério calamínico sem adição de reagentes.

Os resultados obtidos no planejamento fatorial relativo às concentrações de sulfeto de sódio, hexametáfosfato, dispersol, carboximetil celulose e calgon, o valor do pH e a ordem de adição foram tratados através do algoritmo de Yates, e, em seguida, otimizados pelo método do passo ascendente. A partir dessas análises o seguinte modelo de regressão foi obtido:

$$\begin{aligned}
GD = & 89,52 + 0,69X_B + 1,66X_D - 0,69X_B X_D + 0,80X_E - 0,73X_D X_E - 0,14X_A X_B X_D X_E + \\
& + 0,26X_F - 0,19X_A X_F - 0,14X_B X_F - 0,18X_C X_F - 0,23X_D X_F - 0,14X_C X_E X_F - 0,18X_A X_B X_D X_E X_F + \quad (5.1) \\
& + 1,51X_G - 0,55X_B X_G - 1,42X_D X_G + 0,51X_B X_D X_G - 0,15X_C X_D X_G - 0,74X_E X_G - 0,20X_C X_E X_G + \\
& 0,63X_D X_E X_G + 0,23X_C X_D X_E X_G - 0,17X_B X_C X_D X_E X_G - 0,22X_F X_G + 0,22X_D X_F X_G - \\
& - 0,16X_A X_D X_F X_G - 0,17X_B X_D X_F X_G + 0,20X_B X_C X_D X_F X_G - 0,15X_D X_E X_F X_G \pm \varepsilon
\end{aligned}$$

Definindo uma variável  $X_i$  por:

$$X_i = \frac{\text{Valor}_{real} - \text{Valor}_{m\u00e9dio}}{\text{Valor}_{sup\ erior} - \text{valor}_{m\u00e9dio}} \quad \text{onde} \quad -1 \leq X_i \leq +1 \quad (5.2)$$

Onde:  $X_A$  – sulfeto de s\u00f3dio

$X_B$  – valor de pH

$X_C$  – ordem de adi\u00e7\u00e3o

$X_D$  – hexametfosfato de s\u00f3dio

$X_E$  – poliacrilato de s\u00f3dio

$X_F$  – carboximetil celulose

$X_G$  – calgon

A an\u00e1lise dos resultados e das intera\u00e7\u00f5es que se mostraram significativas permite as seguintes observa\u00e7\u00f5es:

- i. a dispers\u00e3o da lama de min\u00e9rio de zinco aumenta significativamente quando a concentra\u00e7\u00e3o de sulfeto de s\u00f3dio passa do n\u00edvel inferior (250g/t) para o superior (3000g/t);
- ii. o hexametfosfato \u00e9 o reagente que apresentou o efeito mais significativo na resposta indicando que a eleva\u00e7\u00e3o da concentra\u00e7\u00e3o desse reagente acarreta um aumento na dispers\u00e3o;
- iii. o poliacrilato de s\u00f3dio acarretou um aumento na dispers\u00e3o da lama, por\u00e9m menos acentuada que a do hexametfosfato de s\u00f3dio;
- iv. intera\u00e7\u00e3o da ordem de adi\u00e7\u00e3o com as dosagens dos reagentes poliacrilato e carboximetilcelulose mostrou ser significativa, apresentando uma redu\u00e7\u00e3o na dispers\u00e3o quando essas vari\u00e1veis passam do n\u00edvel inferior ao superior;
- v. o calgon apresentou bom resultado, mostrando um aumento no grau de dispers\u00e3o quando sua concentra\u00e7\u00e3o varia do n\u00edvel inferior para o superior;

- vi. a interação do hexametáfosfato com calgon, ao contrário do esperado, acarretou uma redução no grau de dispersão quando as variáveis passam de seu nível inferior para o superior;
- vii. a associação do poliacrilato com o calgon tende a diminuir o grau de dispersão com o aumento da concentração desses reagentes.

Através do procedimento de otimização do passo ascendente foi possível determinar os valores ótimos das variáveis para se obter o máximo de dispersão, ou seja: dosagem de  $\text{Na}_2\text{S} = 250\text{g/t}$ ;  $\text{pH} = 10,5$  e dosagem de hexametáfosfato de sódio =  $3000\text{g/t}$ . Nessas condições foram obtidos os níveis mais elevados de dispersão dos sólidos na polpa.

### 5.3 Flotação

Foram realizados testes com minério calamínico não deslamado e com os finos do minério deslamado. Os trabalhos com os finos do minério calamínico não apresentaram resultados significativos, tanto que se abandonou a pesquisa com a lama e passou-se a estudar o minério não deslamado. Nesse caso mostrou-se que é possível tratar o minério calamínico não deslamado, eliminando as perdas na classificação.

#### 5.3.1 Sulfetização

O primeiro passo foi estudar a sulfetização, visto que o sulfeto de sódio tem um papel importante na seletividade. Na faixa estudada do valor de  $\text{pH}$  de 8 a 11,5 predomina o  $\text{HS}^-$  (figura 5.5), que segundo Salum et alii (1992) e Raffinot (1970) adsorve-se na superfície da calamina aumentando a carga superficial negativa. Há também a formação de uma película de  $\text{ZnS}$  sobre a superfície do mineral silicatado, possibilitando a adsorção da amina de maneira seletiva. Sem sulfeto é possível flotar, mas ocorre apenas uma partição de massas como pode ser visto na figura 5.5. Por outro lado, quando a quantidade de sulfeto atinge valores elevados não há um ganho significativo na recuperação e no teor de  $\text{Zn}$ , perdendo-se também em seletividade.

Salum et alii (1992) compararam a adsorção do sulfeto de sódio sobre a willemita e a hemimorfita, justificando a diferença em função da solubilidade. Deve-se acrescentar a questão da diferença de área de superfície e conseqüentemente do volume de poros.

A figura 5.6 mostra ensaio de flotação de minério de zinco não deslamado, variando a concentração de sulfeto e utilizando 40g/t de carboximetilcelulose (depressor), 1000g/t de dispersol (dispersante) e uma emulsão de amina/diesel e MIBIC na seguinte proporção 1:0,25:0,1.

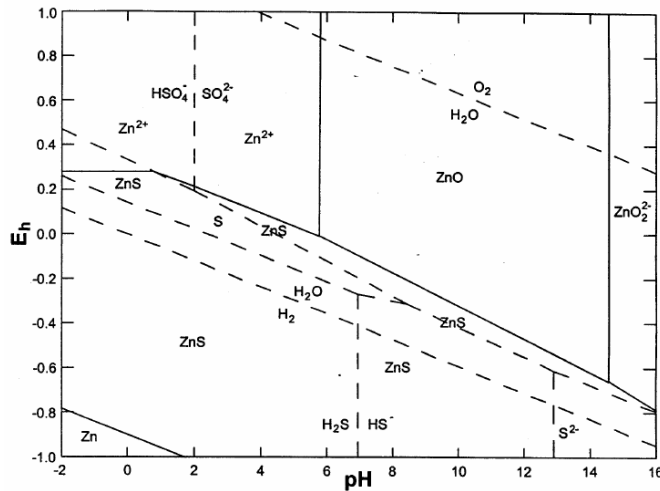


Figura 5.5: Diagrama Eh x pH para o sistema Zn-S-H<sub>2</sub>O, a 25°C, com um grama de cada espécie (Brookins, 1988)

Durante o ensaio de flotação observou-se o aumento da viscosidade da polpa à medida que o valor de pH se aproxima de 12. No diagrama de fases do sulfeto observa-se que neste ponto tem-se a predominância da espécie S<sup>2-</sup>, percebida também pelo odor mais forte em razão de sua volatilidade.

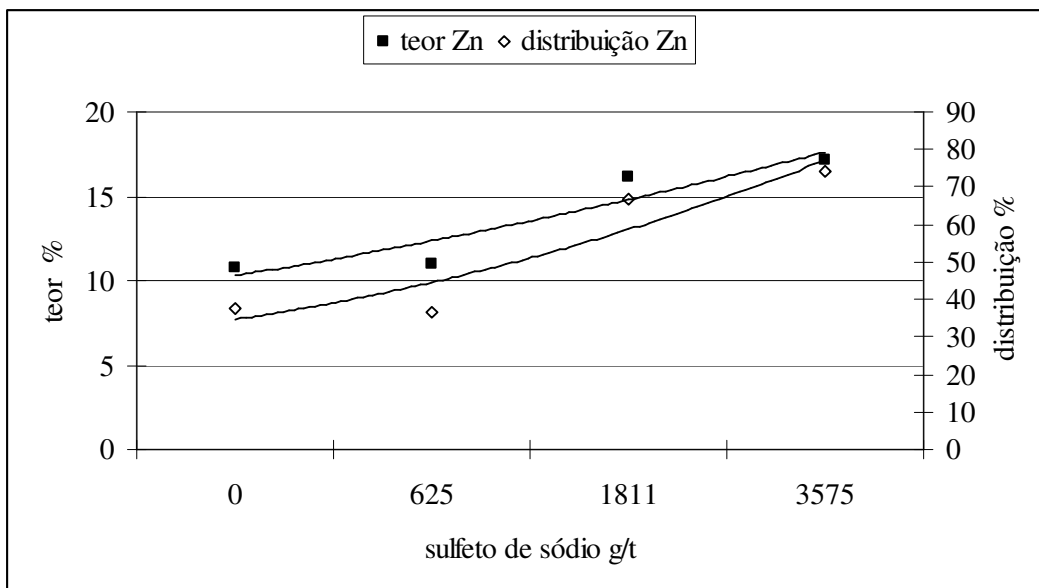


Figura 5.6: Resultados de flotação da calamina em função da concentração de sulfeto de sódio mais barrilha.

No processo de sulfetização a maneira de preparar a mistura de sulfeto e barrilha pode afetar os resultados, como mostra a tabela V.7, onde se conseguiu um ganho significativo nos resultados aumentando a proporção de barrilha de 14,5 para 32g/L.

Tabela V.7: Resultados de flotação do minério calamínico, variando a proporção de barrilha.

Preparação sulfeto	teor Zn	teor CaO	Distribuição Zn	distribuição CaO
Diluindo barrilha	15,6	8,41	65,3	47,6
Sem diluir barrilha	20	8,03	64,8	33

No final da reserva de minério oxidado de zinco na Itália, Caproni et alii (1979) utilizaram uma proporção de zinco e barrilha semelhante à determinada nesse trabalho, justificando a função do sulfeto como responsável pela formação da película de sulfeto de zinco e a do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de deprimir o restante do silicato remanescente na polpa, além de servir como modulador e para equilibrar a solução, pois o sódio da barrilha combina com o  $\text{S}^{2-}$  otimizando a sulfetização.

### 5.3.2 Depressor

O estudo da ação dos depressores amido de milho, carboximetil celulose (CMC), silicato e dicromato de potássio mostrou que CMC e silicato foram mais efetivos (figura 5.7).

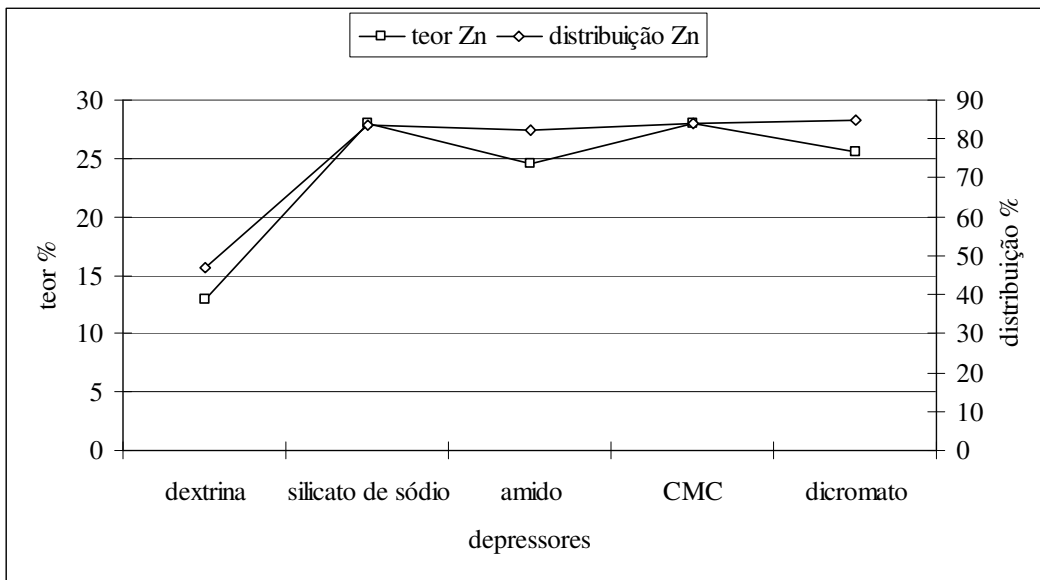


Figura 5.7: Avaliação de depressores na concentração de 40/t para flotação de minério calamínico deslamado.

A variação da concentração do depressor não mostrou efeito significativo para o minério calamínico não deslamado, para as concentrações estudadas (figura 5.8).

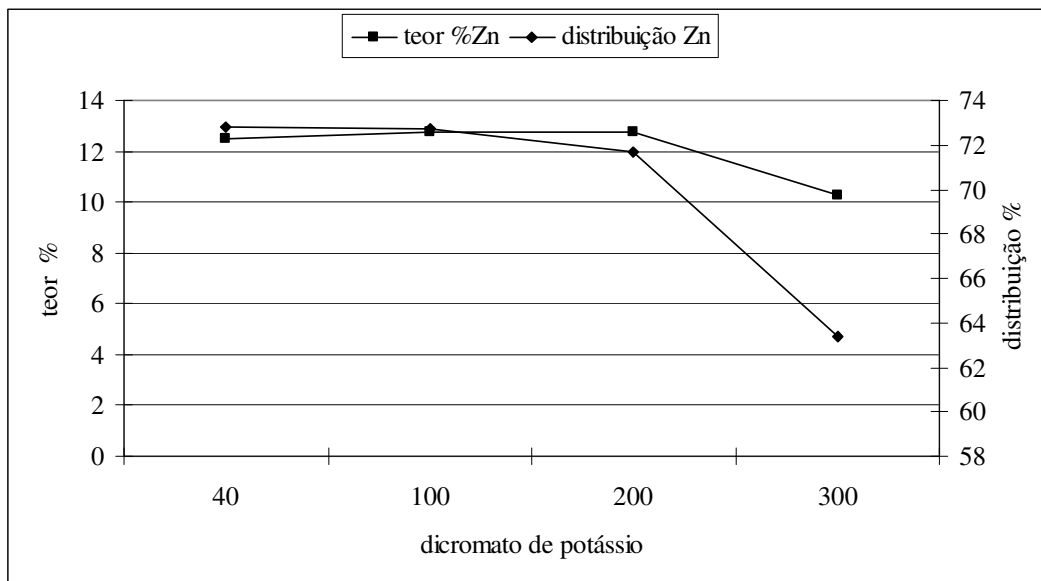


Figura 5.8: Flotação de minério de zinco deslamado, variando a concentração de carboximetilcelulose (depressor), mantida a concentração de sulfeto em 1000g/t, 300g/t de dispersol (dispersante) e uma emulsão de amina/diesel e MIBIC na seguinte proporção 1:0,25:1 na concentração de 300g/t.

Aparentemente a ação do depressor, nas condições estudadas, não foi efetiva apesar da existência de relatos contrários onde o silicato, dicromato e carboximetil celulose apresentaram bons resultados.

### 5.3.3 Rotação

O efeito da rotação no condicionamento do minério de zinco oxidado não deslamado mostra que elevando-se a rotação a recuperação de CaO cai e a relação de concentração aumenta. Observa-se que a faixa ótima situa-se entre 1200 a 1500rpm (figura 5.9).

Falconer (1949) e Baltar e Vilas Boas (1980) também concluíram que para flotação do minério calamínico é necessária uma maior rotação. Caso seja implantada na indústria a flotação do minério não deslamado será necessário rever o tempo de condicionamento deste minério, visto que há um aumento considerável na área superficial externa quando se acrescenta a lama.

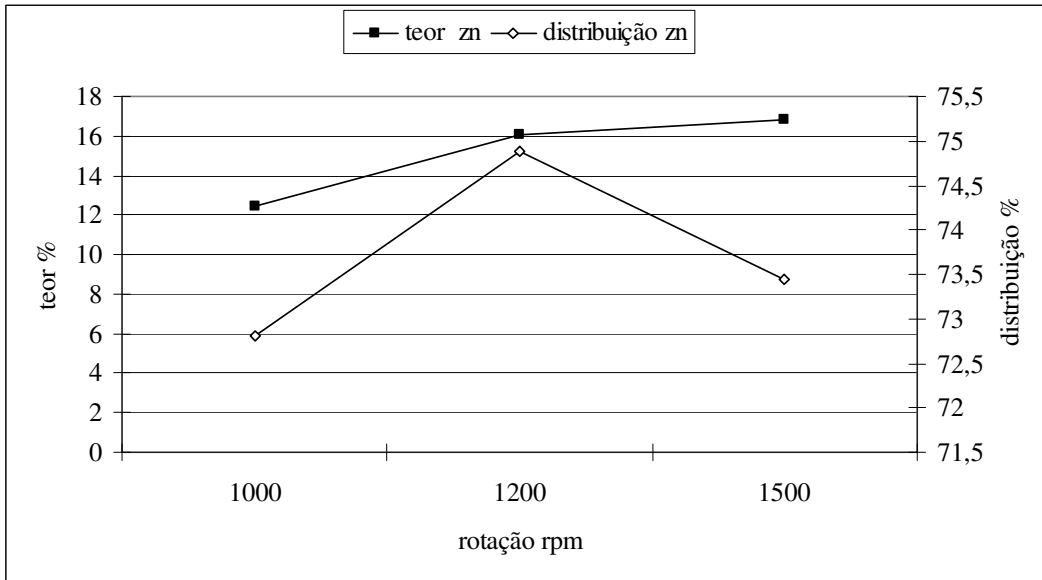


Figura 5.9: Efeito da rotação na flotação do minério calamínico não deslamado, mantendo-se 300g/t de dispersol, 1000g/t de sulfeto com barrilha e 500g/t de emulsão (amina/ diesel /MIBIC).

#### 5.3.4. Efeito do dispersante na flotação

A análise do efeito da concentração do reagente dispersante na flotação de calamina, considerando-se 5000g/t de sulfeto, 40g/t de dicromato (depressor) e emulsão de amina/diesel/MIBIC 1:1:1 na concentração de 300g/t, é apresentada na figura 5.10.

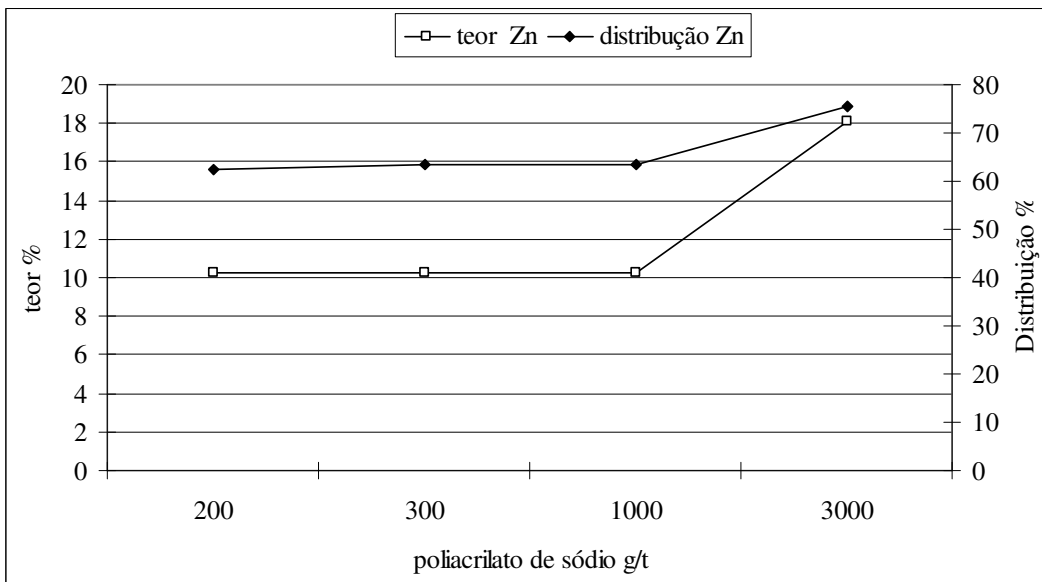


Figura 5.10: Efeito da concentração do reagente dispersante na flotação de calamina.

O hexametáfosfato apresentou melhor resultado nos ensaios de dispersão, no entanto o silicato, além da ação como dispersante deprimiu a dolomita, mostrando-se mais efetivo na flotação. Galery (1984) observou maior ação na dispersão da willemita e dolomita com o hexametáfosfato de sódio, porém o silicato promoveu uma dispersão diferenciada apresentando baixo grau de dispersão para dolomita para valores de pH em torno de 10. Segundo Shin e Choi (1985) a adsorção máxima de silicatos de sódio sobre minerais cálcicos ocorre em pH 9,8, sugerindo o  $\text{HSiO}_3$  como espécie ativa na adsorção.

A concentração de dispersante determinada neste estudo está de acordo com os resultados obtido na Itália por Caproni et alii (1979).

### 5.3.5 Emulsão

Normalmente o controle da flotação do minério calamínico é feito através do pH, valor próximo de 12, utilizando-se sulfeto de sódio e barrilha. O diesel é um extensor de cadeia da amina, segundo Taggart (1944), e sua presença torna desnecessário o controle do valor de pH, aumenta o ângulo de contato do mineral com a bolha de ar, mantém a reação na superfície, aspecto fundamental em razão da porosidade elevada do minério calamínico. Ensaio com emulsão de óleo diesel ou querosene, MIBIC (espumante) e amina tornaram viável flotar em valores de pH mais baixos e nesse caso não importa o valor de pH e sim a quantidade de sulfeto necessária para proporcionar a seletividade entre os diversos silicatos presentes, lembrando-se que o excesso de sulfeto diminui a seletividade e conseqüentemente a relação de concentração. Os ensaios preliminares para a escolha entre o diesel e querosene identificaram o diesel como mais eficiente.

Mantida a razão de amina/diesel/MIBIC nas proporções 1:0,16:0,4 observam-se os resultados mostrados na figura 5.11.

A quantidade de diesel em relação a amina mostra que sem a presença de diesel na emulsão acontece apenas a partição de massa, conforme ilustrado na tabela V.8.

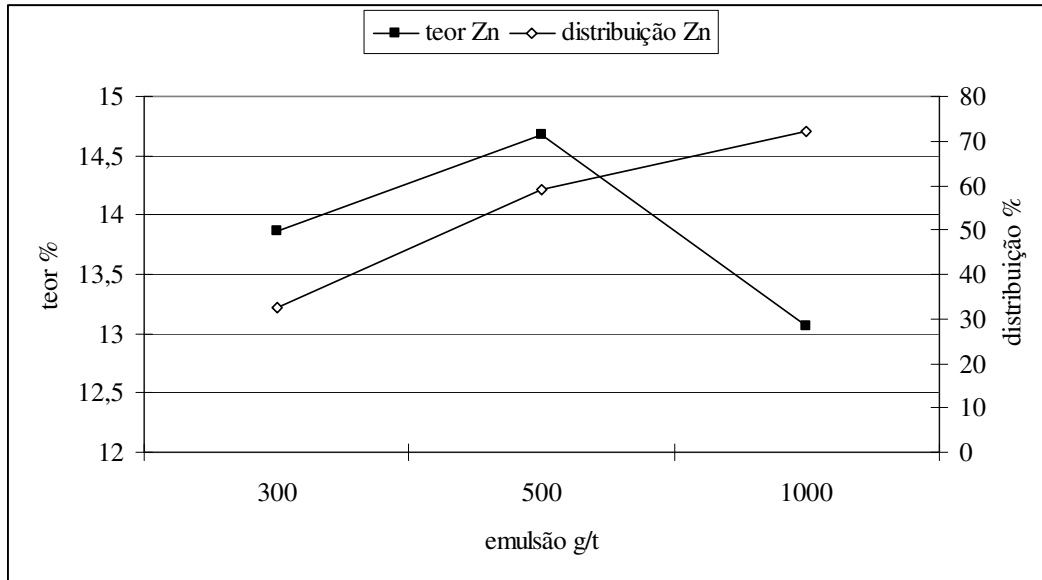


Figura 5.11: Efeito da concentração da emulsão amina/diesel/MIBIC nas proporções 1:0,16:0,4, na presença de 3000g/t de sulfeto, 1000g/t de dispersol, 40g/t de CMC e 1500rpm de rotação no condicionamento.

Tabela V.8: Efeito das variações nas proporções amina/diesel/MIBIC na presença de 3000g/t de sulfeto, 1000g/t de dispersol, 300g/t de CMC e 1500rpm de rotação no condicionamento.

Relação	Teor		Distribuição	
	Zn	CaO	Zn	CaO
Amina/diesel/Mibic				
01/00/01	3,44	7,3	33,5	26,08
1/0,25/1	9,93	8,22	41,31	39,8
1/1/2001	12,93	9,23	70,74	72,94
1/1/0,33	10,48	8,71	51,3	53,5
0,1/1/0,2	14,14	8,22	55,6	42,6
1/0,16/0,4	14,68	8,87	58,9	67,3

A Genamin, uma amina a base de coco, está sendo usada no Brasil na flotação industrial de nióbio em meio ácido. Tendo como fundamento esse desempenho, efetuaram-se testes na flotação do minério calamínico. Uma comparação entre o uso de Genamin 10/30N, emulsão de Genamin e emulsão de amina da Clariant é ilustrada na figura 5.12.

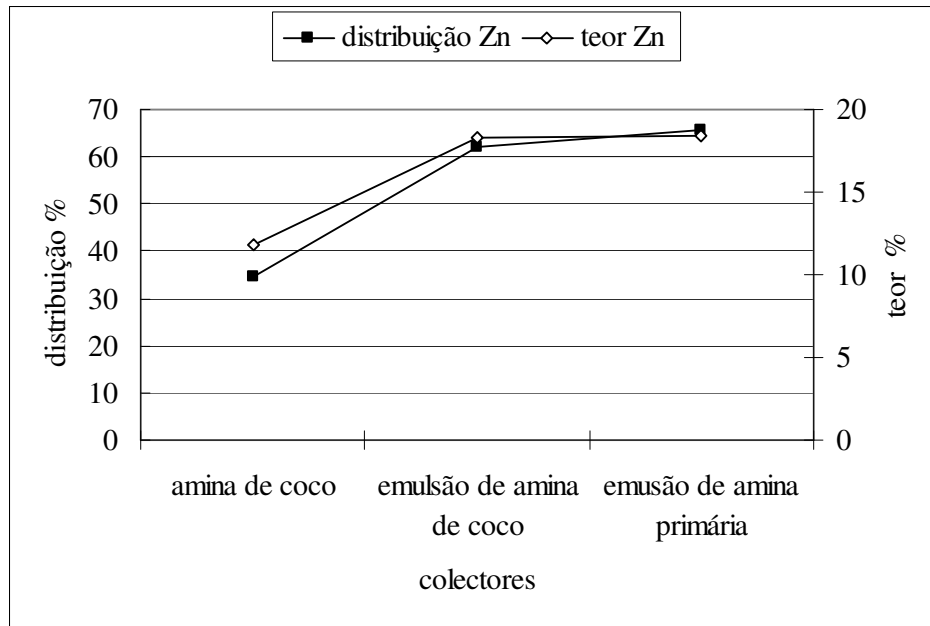


Figura 5.12: Comparação entre o uso de Genamin 10/30N, emulsão de Genamin e emulsão de amina da Clariant .

Genamin apresentou uma espuma mais consistente, com bolhas grandes, nos valores de pH estudados. Conseqüentemente a cinética é mais lenta, precisando de mais tempo para flotar. O diferencial dessa amina foi o pH. Até então a flotação no Brasil era realizada apenas em valores de pH próximos de 12 e nesse caso se tornou viável em torno de 10, acarretando economia de sulfeto e benefício ambiental. Porém não apresentou um desempenho condizente com a necessidade industrial. A emulsão de Genamin mostrou ser quase tão efetiva quanto a emulsão com a dodecilamina, no entanto a cinética da dodecilamina é mais rápida nos valores de pH estudados.

### 5.3.6 Separação magnética.

A calamina possui 5% de material magnético e determinou-se o efeito da separação desse material na flotação do minério calamínico não deslamado. A flotação do material não magnético aumentou o teor e a recuperação de zinco no concentrado, diminuindo também a recuperação de CaO no concentrado. O efeito da separação magnética do minério calamínico é apresentado na Tabela V.9.

A remoção do material magnético diminui a competição pela emulsão, bem como o percentual de íons ferro presentes na polpa. Nessa operação concentrou-se o material ferromagnético em uma corrente de 0,2A e o paramagnético em 6A.

Tabela V.9: Efeito da separação do material magnético do minério calamínico sobre a flotação.

<b>Minério</b>	<b>Sulfeto g/t</b>	<b>Teor Zn</b>	<b>Teor CaO</b>	<b>Distribuição Zn</b>	<b>Distribuição CaO</b>
Sem separação	3000	15,6	8,41	65,3	47,6
Não magnético 500g/t	3000	20,67	7,29	70	36,8
Não magnético 250g/t	1500	18,26	7,35	61	26,7

### 5.3.7 Granuloquímica

Análise granuloquímica teve o objetivo de verificar as faixas onde se tem maior recuperação e possibilitar ações no sentido de subsidiar a moagem para melhorar o desempenho. Os estudos contemplam duas situações, a primeira com 3000g/t de sulfeto e 3000g/t de silicato (tabela V.10) e a segunda 5000g/t de sulfeto e 3500g/t de silicato (tabela V.11).

Comparando as duas situações observa-se que dosagem 5000g/t de sulfeto de sódio permitiu uma maior recuperação de zinco em todas as faixas estudadas, no entanto com teor bem mais baixo, acarretado pela redução na seletividade devido ao excesso de sulfeto de sódio. Para partículas acima de 150 $\mu$ m o desempenho foi sofrível nas duas situações, sugerindo uma moagem do minério abaixo de 150 $\mu$ m.

Tabela V.10: Distribuição no rejeito e no concentrado utilizando 3500g/t de silicato e 5000g/t de sulfeto.

Produto	Peso (g)	Peso (%)	Análise Química (%)		Dist. (%)	
			Zn	CaO	Zn	CaO
Alimentação calc.	1027,5	100,0	12,63	10,31	100,0	100,0
Lama	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0
UF calculado	1027,5	100,0	12,63	10,31	100,0	100,0
105 #	13,1	1,2	7,16	12,17	1,0	1,8
44 #	19,2	1,8	11,90	12,17	2,5	2,6
37 #	3,5	0,3	12,73	9,36	0,5	0,4
>37 #	176,6	16,5	16,52	7,80	32,5	15,2
Concentrado tot. 01	212,3	19,8	15,47	8,49	36,6	19,9
105 #	2,8	0,3	6,39	11,80	0,2	0,4
44 #	10,2	1,0	32,40	4,99	3,7	0,6
37 #	6,2	0,6	38,06	3,21	2,6	0,2
>37 #	110,9	10,4	23,21	6,40	28,7	7,8
Concentrado tot. 02	130,1	12,2	24,28	6,25	35,2	9,0
105 #	9,2	0,9	48,50	1,20	5,0	0,1
44 #	29,2	2,7	51,86	1,16	16,9	0,4
37 #	6,1	0,6	30,33	2,21	2,1	0,1
>37 #	139,3	13,0	15,50	7,93	24,1	12,2
Concentrado tot. 03	183,7	17,2	23,41	6,33	48,0	12,8
210 #	2,7	0,3	4,38	12,72	0,1	0,4
105 #	121,7	11,4	4,55	15,16	6,2	20,4
44 #	130,9	12,2	3,68	15,31	5,4	22,1
37 #	9,7	0,9	3,35	13,21	0,4	1,4
<37 #	236,4	22,1	4,90	11,87	12,9	31,0
Rejeito Final	501,4	46,8	4,46	13,60	25,0	75,3
Alimentação calc.	1027,5	100	12,63	10,31	100,0	100,0
210 #	2,7	0,3	4,38	12,72	0,09	0,32
105 #	146,8	14,28	7,57	13,95	8,56	19,33
44 #	189,4	18,44	13,47	12,26	19,67	21,92
37 #	25,5	2,48	19,52	7,63	3,83	1,83
<37	663,2	64,55	13,28	9,04	67,88	56,62
Concentrado	526,14	51,2	20,42	7,18	82,783	35,672
210	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
105	25,1	2,44	22,26	8,10	4,30	1,92
44	58,5	5,70	35,38	5,43	15,95	3,00
37	15,8	1,53	29,46	4,19	3,58	0,62
<37	426,8	41,54	17,93	7,48	58,95	30,13

Tabela V.11: Distribuição no rejeito e no concentrado utilizando 3000g/t de silicato e 3000g/t de sulfeto.

Produto	Peso (g)	Peso (%)	Análise Química (%)		Dist. (%)	
			Zn	CaO	Zn	CaO
Alimentação calc.	1070,3	100,0	11,94	10,71	100,0	100,0
Lama	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0
UF calculado	1070,3	100,0	11,94	10,71	100,0	100,0
Conc.1 150#	7,9	0,7	7,76	12,38	0,7	1,1
Conc.1 325#	16,6	1,6	13,63	11,13	2,5	2,0
Conc.1 400#	6,1	0,6	18,54	7,93	1,3	0,5
Conc.1 -400#	250,3	23,4	16,52	7,80	46,1	21,6
Concentrado tot 01	280,9	26,2	16,15	8,13	50,6	25,2
Conc2 150#	3,9	0,4	43,71	2,23	1,9	0,1
Conc2 325#	29,8	2,8	50,45	1,85	16,7	0,6
Conc 2 400#	6,3	0,6	33,38	1,60	2,3	0,1
Conc.2 -400#	75,6	7,1	23,21	6,40	19,6	5,3
Concentrado tot 02	115,5	10,8	31,47	4,83	40,6	6,2
conc3 150#	11,3	1,1	47,60	1,86	6,0	0,2
conc3 325#	13,2	1,2	43,97	2,30	6,5	0,3
conc 3 400#	2,1	0,2	27,08	4,92	0,6	0,1
conc. 3 -400#	98,6	9,2	15,50	7,93	17,0	8,6
Concentrado tot 03	125,2	11,7	21,59	6,74	30,1	9,3
Rejeito 65#	23,5	2,2	3,61	12,02	0,9	3,1
Rejeito 150#	131,8	12,3	2,58	16,23	3,8	23,6
Rejeito 325#	143,7	13,4	2,06	16,43	3,3	26,1
Rejeito 400#	13,3	1,2	2,05	14,01	0,3	2,1
Rejeito -400#	236,4	22,1	4,90	11,87	12,9	31,0
Rejeito Final	548,7	51,3	3,47	14,17	21,3	85,9
Alimentação calc.	1070,3	100	11,94	10,71	100,0	100,0
210#	23,5	2,2	3,61	12,02	0,66	2,46
105#	154,9	15,07	7,15	14,64	8,67	19,77
44#	203,3	19,78	12,81	12,95	20,38	22,96
37 #	27,8	2,71	14,66	9,18	3,19	2,23
<37 #	660,9	64,32	12,98	9,12	67,11	52,55
Concentrado	521,61	50,8	20,85	7,06	85,084	32,144
210 #	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
105 #	23,1	2,24	33,29	5,53	6,00	1,11
44 #	59,6	5,80	38,74	4,54	18,06	2,36
37 #	14,5	1,41	26,22	4,74	2,98	0,60
<37#	424,5	41,31	17,47	7,58	58,04	28,07

#### 5.4 Condição de carga zero e mobilidade eletroforética.

A condição de carga zero da hemimorfita foi determinada através do método de Mular-Roberts na presença de NaCl (figura 5.13) e KCl (figura 5.14). A condição de carga zero foi alcançada para o valor em torno de pH 7,00. É importante observar que nos ensaios em valores de pH abaixo de 8 e próximos de 12 a hemimorfita sedimentava-se rapidamente, o mesmo acontecendo com o minério calamínico.

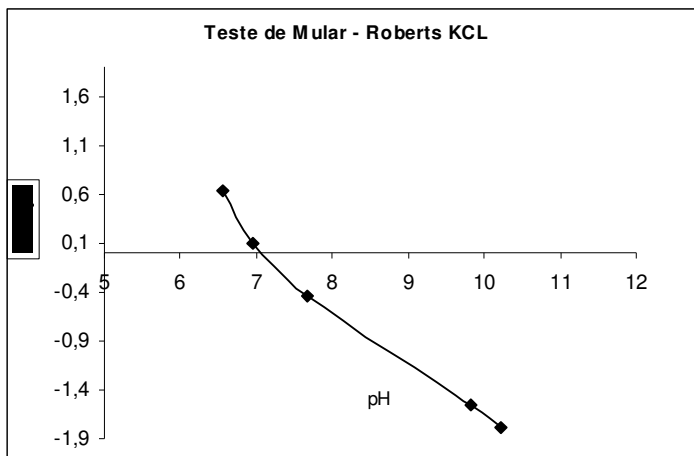


Figura 5.13: Condição de carga zero da hemimorfita na presença do eletrólito suporte KCl variando de 1 para 2 molar.

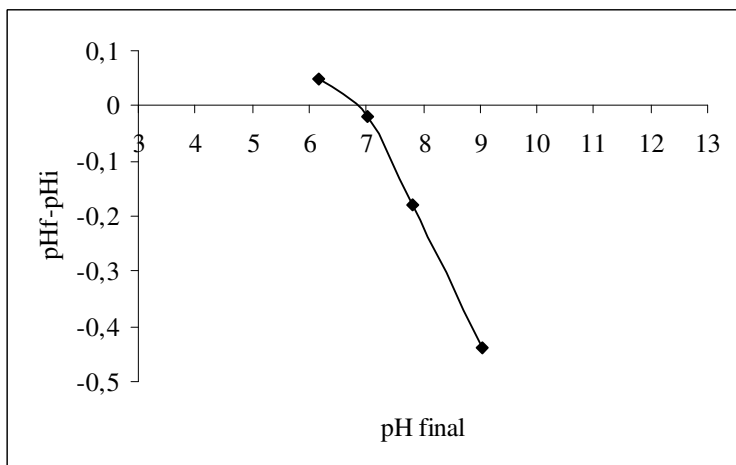


Figura 5.14: Condição de carga zero da hemimorfita na presença do eletrólito suporte NaCl variando de 1 para 2 molar.

Os ensaios realizados na célula microeletroforética Rank Brothers II e no *Zeta Potential Analyzer* – modelo 1202 – da Micromeritics na presença de sulfeto de sódio e de barrilha confirmam a condição de carga zero em torno de 6, figura 5.15 e 5.16. No equipamento da Micromeritics observa-se que região entre valores de pH 7 e 9 tem-se maior mobilidade eletroforética, diminuindo o módulo da mobilidade além dessa faixa. Na célula Rank Brothers observa-se um aumento do módulo da mobilidade à medida que há um aumento no valor de pH.

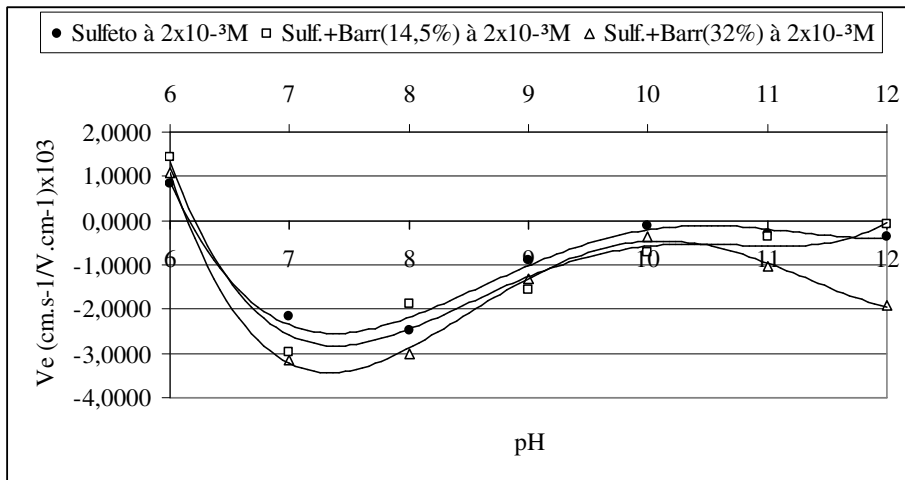


Figura 5.15: Mobilidade eletroforética da hemimorfita nas presenças de cloreto de potássio, sulfeto de sódio e barrilha.

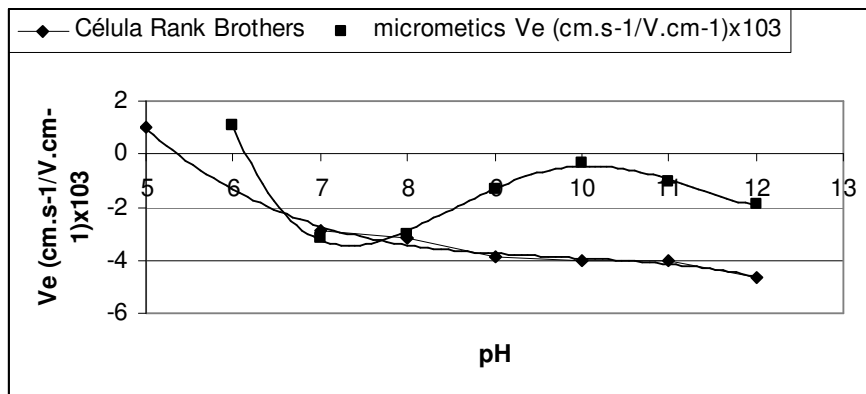


Figura 5.16: Comparativo da mobilidade eletroforética medida na célula Rank Brothers e no Micromeritics.

Observa-se uma diferença significativa entre os resultados dos equipamentos na faixa básica, cujas razões podem ser:

- na célula Rank Brothers as partículas são selecionadas para se medir a velocidade, no entanto observa-se que há uma variabilidade muito grande de velocidade entre as partículas. Uma das razões dessa variabilidade são as impurezas presentes na amostra;
- na célula da Micromeritics tem-se a massa de todas as partículas que migram para célula, e é feita uma comparação com a massa total, portanto a técnica é mais representativa para amostras como a analisada neste estudo;
- a dificuldade da célula Micromeritics é o tempo de execução da operação muito grande, quantidade de amostra acima de 6 gramas, além depender da precisão da balança, pois qualquer pequena diferença de peso vai representar muito no resultado.

A mobilidade eletroforética na presença do hexametáfosfato, figura 5.17, aumentou a carga da dupla camada, justificando os resultados obtidos nos ensaios de dispersão. Portanto, quando analisa-se apenas a dispersão, o hexametáfosfato é mais efetivo, seguido do dispersol e silicato.

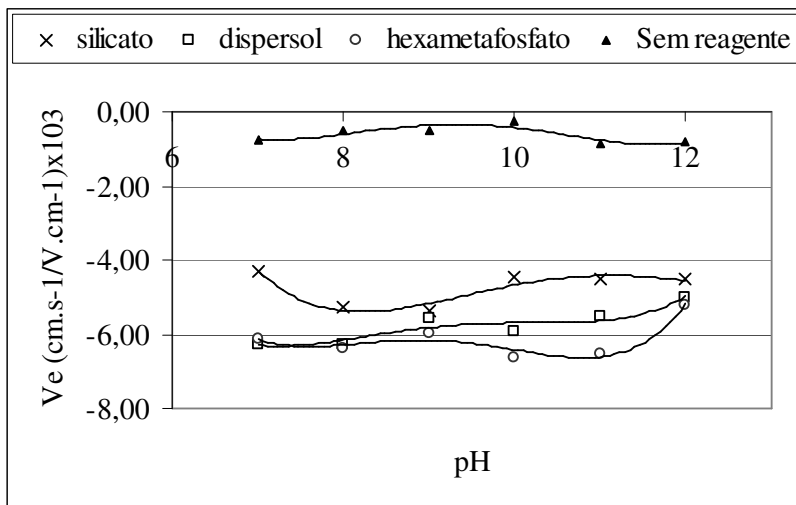


Figura 5.17: Mobilidade eletroforética da hemimorfita de Vazante na presença de 0,26g/L de silicato, dispersol, hexametáfosfato, sem reagente e como eletrólito suporte NaCl a 3 molar.

## CONCLUSÕES

A caracterização por difração de raios-X identificou a presença na amostra dos seguintes minerais portadores de zinco: hemimorfita, willemita, esfalerita, zincita, smithsonita, cerussita. Destacam-se entre os minerais de ganga identificados: dolomita, quartzo, clorita, magnetita, hematita, apatita, magnesita, moscovita. Na fração magnética identificaram-se os seguintes minerais: magnetita, hematita, hemimorfita, quartzo, smithsonita, dolomita, clorita, moscovita, aragonita, magnesita, albita, anortita, willemita.

Análise granulométrica determinou o  $d_{80}$  em torno de  $150\mu\text{m}$ , com 44,9% abaixo de  $37\mu\text{m}$ . Análise granuloquímica do minério calamínico identificou que 44% do zinco está na fração abaixo de  $37\mu\text{m}$  e apenas 6% acima de  $150\mu\text{m}$ . O minério willemítico possui área de superfície externa  $2,1610\text{m}^2/\text{g}$  e área de microporos  $0,2534\text{m}^2/\text{g}$ , enquanto o minério calamínico apresenta superfície externa  $7,7421\text{m}^2/\text{g}$ , microporos  $0,5068\text{m}^2/\text{g}$ . Maior área contribui para o maior consumo de reagentes na flotação do minério calamínico em comparação com o minério willemítico.

O valor do pH de equilíbrio do minério calamínico em solução aquosa é 8,14. No estudo de dispersão com 95% de confiança o hexametáfosfato foi mais efetivo, mas, quando analisados os resultados na flotação, silicato e dispersol (poliacrilato) apresentaram melhores resultados. O silicato, além da ação dispersante, atua como depressor da dolomita. A concentração do dispersante é fundamental. Pesquisadores da Itália chegaram ao mesmo valor, em torno de 3000g/t, bem diferente do praticado até então no Brasil 300g/t.

O excesso de sulfeto afeta a seletividade na flotação e a dispersão. A concentração ótima situa-se entre 3000 e 5000g/t para o minério calamínico não deslamado. Observou-se que próximo de pH 12 ocorre coagulação do minério. O sulfeto associado a barrilha na proporção de 68 e 32%, respectivamente, apresenta melhor desempenho na flotação, aumentando a depressão da dolomita e estabilizando quimicamente o sulfeto de sódio. A sulfetização com sulfeto de sódio 68% e 32% de barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) leva a uma mobilidade eletroforética superior àquela obtida com o sulfeto de sódio

isoladamente ou com sulfeto de sódio e 14,5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Esse fato foi confirmado pelo melhor desempenho na flotação.

A rotação no condicionamento do minério apresenta um papel importante na seletividade. Para esse minério o valor ótimo situa-se entre 1200 a 1500rpm.

Os depressores estudados não apresentaram efeito significativo no resultado geral da flotação.

Emulsão de amina/diesel/MIBIC na proporção de 1:0,16:0,4 foi efetiva, possibilitando flotar na faixa ácida, neste caso sem seletividade. À medida que aumenta-se a concentração da emulsão perde-se em seletividade; o valor ótimo situa-se entre 500 e 700g/t. A separação magnética pode melhorar os resultados, visto que separando as partículas ferromagnéticas e paramagnéticas da alimentação da flotação obtêm-se resultados melhores. A amina GENAMIN, amina de coco, utilizada na flotação do minério de nióbio em valores de pH ácidos, mostrou ser viável para flotar minério calamínico abaixo do valor de pH 11,8; também apresentou resultados razoáveis com emulsão de diesel e MIBIC.

O ponto isoelétrico da hemimorfita foi obtido no valor de pH 7,0.

O desenvolvimento da tecnologia de tratamento do minério calamínico no Brasil aconteceu no final da década de 70 do século XX. Desde então citam-se as contribuições de Peres e Coelho (1974), Baltar e Vilas Boas (1980), Salum (1983) e Vidal et alii (1987), entre outras. Chama atenção a dosagem de dispersante estabelecida na época. Os resultados dessa pesquisa mostram que é necessária quantidade aproximadamente dez vezes maior de dispersante. Os resultados de caracterização apresentam a novidade de se medir a porosidade do minério. Com relação à flotação, foi demonstrado que é viável flotar o minério não deslamado, além de serem identificadas novas possibilidades de sistemas de reagentes. Quanto ao potencial zeta, pela primeira vez foi possível determinar a condição de carga zero da hemimorfita. Os estudos com reagentes deram subsídios para explicar os resultados obtidos na dispersão e na flotação.

## CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Determinação da condição de carga zero da hemimorfita pelo método de Mullar-Roberts, que até o momento era desconhecida em razão da solubilidade da hemimorfita impedir a medida nos equipamentos normalmente usados (célula de Rank Brothers) para valores de pH abaixo de 8

Aplicação da amina a base de coco Genamin na flotação de minério calamínico vai permitir trabalhar em valores de pH menos alcalinos; até então usavam-se as dodecilaminas.

A emulsão da dodecilamina com diesel também veio acrescentar outra opção para flotação em valores de pH em torno de 10.

Determinação da porosidade dos minérios calamínico e willemítico veio trazer mais conhecimento sobre suas diferenças de flotabilidade.

## **RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

Determinação da condição ótima de dispersão do minério calamínico de Vazante, estabelecendo o silicato como reagente mais eficiente, permitindo a flotação sem deslamagem e uma melhora nos coeficientes de rendimento da flotação.

Obtenção da proporção sulfeto e barrilha para o minério calamínico de Vazante que permitiu além da formação da película de ZnS a depressão da dolomita, gerando uma condição mais favorável na flotação.

Emulsão de amina/diesel /MIBIC permitiu uma economia significativa de sulfeto, além de diminuir o impacto ambiental, tornando desnecessário o controle da flotação pelo valor do pH.

A separação do material magnético da alimentação da flotação vai permitir economia de reagentes, além de facilitar no futuro a operação de tratamento visto que segundo dados da empresa o percentual de ferro no minério de zinco está aumentando.

A possibilidade de flotar o minério sem deslamar vai acarretar uma simplificação no circuito, além de diminuir as perdas no rejeito.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudo da dispersão de dolomita, hemimorfita, zincita , smithsonita, esfalerita na presença de silicato, hexametáfosfato e poliacrilato de sódio.

Utilização de óleos vegetais na preparação da emulsão da dodecilamina na flotação do minério de zinco.

Separação magnética antes da flotação da willemita.

Otimização de reagentes para flotação da willemita, utilizando ferramentas estatísticas.

Estudo sobre o efeito dos dispersantes e depressores de hematita, magnetita, goethita e dolomita na flotação da willemita.

Estudo sobre a unificação do tratamento do minério calamínico e willemítico, visto que os reagentes utilizados são os mesmos, sendo uma das diferenças a área da superfície específica dos minerais portadores de zinco.

Estudar a otimização da moagem visto que a recuperação na fração acima de 100 $\mu$ m não foi significativa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, N.; JAMESON G. J., 1985, The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles, *International Journal of Mineral Processing*, **14**, p. 195–215.

ALDRICH, C.; FENG, D., 2000, The effect of frothers on bubble size distributions in flotation pulp phases and surface froths. *Minerals Engineering*, **13**, **10**, p. 1049–1057.

BARONE, R. H. D. T., 1973, Perfil analítico do zinco, DNPM, boletim 26, Rio de Janeiro, 37 p.

BALDOINO, R. O., 2000, Estudo de concentração por flotação de um minério silicatado de zinco. Dissertação de mestrado UFMG, 168p.

BALTAR, C. A. M.; VILLAS BOAS, R. C., 1980, Flotação de minério oxidado de zinco de baixo teor. *Série Tecnologia Mineral*, n 8, seção beneficiamento, DNPM, 13 p.

BARBARO, M.; PIGA L., 1999, Comparison of Pb-Zn selective collectors using statistical methods, *Minerals Engineering*, **12**, **4**, p. 355–366.

BERNER, R. A. (1971) *opus cit* TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. (1976).

BILLI, M., 1957, How Gorno recovers oxidized zinc, *Engineering and Mining Journal*, **158**, **4**, p. 82–86.

BILLI, M.; QUAI, V., 1963, Developments and results obtained in the treatment of zinc oxide ores at the AMMI Mines, *International Mineral Processing Congress*, Cannes. p. 631–649.

BOGDANOV, O. S.; EMELYANOV, M. F.; MAXIMOV, I. I., 1980, Influence of some factors on fine particle flotation. Editor Somasundaran, P., *Fine Particles Processing*, 1, p. 707–719.

BORGES, A. A. M., 1993, Influência do estado de dispersão na flotabilidade de minério oxidado de zinco. Dissertação de mestrado, UFMG, 189 p.

BROOKINS, D. G., 1988, Eh-pH diagrams for geochemistry. New York, p. 54–55.

BULATOVIC, S. M., 1999, Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ore: a review. *Minerals Engineering*, **12**, **4**, p. 341–354.

BUSTAMANTE, H.; SHERGOLD, H. L., 1983, Surface chemistry and flotation of zinc oxide minerals: flotation with dodecylamine. *Trans. Am. Institute Mining and Metallurgy*, (Sec. C Mineral Process Extractive Metallurgy), p. C201–C207.

BUSTAMANTE, H.; SHERGOLD, H. L., 1983, Surface chemistry and flotation of zinc oxide minerals 2: Flotation with chelating reagents. *Trans. Am. Institute Mining and Metallurgy*, (Sec. C Mineral Process Extractive Metallurgy), p. C208–C215.

CAPRONI, G.; CICCU, R.; GHIANI, M.; TRUDU, L., 1979, The processing of oxidized lead and zinc ores in the Campo de Pisano and San Giovanni Plants (Sardinia). XIII International Mineral Processing Congress, Warsaw, **1**, p. 70–91.

CASES, J. M.; TRABELSI, K.; PREDALI, J. J.; BRION, D., 1979, Concentration par flotation d'un mineral d'oxide de zinc et de plomb. XIII International Mineral Processing Congress, Warsaw, **1**, p. 94–121.

CASTRO, S.; GAYTAN, H.; GOLDFARB, J., 1976, The stabilizing effect of Na<sub>2</sub>S on the collector coating of chrysocolla. *International Journal of Mineral Processing*, **3**, p. 71–82.

CICCU, R.; CURRELI, L.; GHIANI, M., 1979, The beneficiation of lean semioxidized lead-zinc ores. Technical and economical evaluation of different flotation flowsheets applied to Sardinian ore. P. 124–143.

CLEMENT, M., (1966) *opus cit* TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. (1976).

COLLINS, D. N.; READ, A. D., (1971) *opus cit* TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. (1976).

CROZIER, R. D., 1992, Flotation: theory, reagents and ore testing. Oxford: Pergamon, 343 p.

DANILOVA, E. V. (1952) *opus cit*. MASSACCI, P.; BELARDI, G.; BONIFAZI, G. (1984).

DIAS-PENAFIEL, P.; DOBBY, G. S., 1994, Kinetic studies in flotation column: bubble size effect. *Minerals Engineering*, **7**, p. 465–478.

DIBBS, H. P.; SIROIS, L. L.; BREDIN, R., 1974, Some electrical properties of bubbles and their role in the flotation of quartz. *Canadian Metallurgy Quarterly*, **13**, p. 395–406.

DOWN, F. R.; TURNER J., 1970, Concentration of oxide at Tynagh, in: RAUCH, D. O.; MARIACHER, B. C., AIME World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc. The American Institute, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, **1**, p. 710–731.

FALCONER, S. A., 1949, Pretreatment of mineral surfaces for froth flotation, *Mining Transactions*, **184**, p. 247–255.

FERRARA, G., 1970, Treatment methods of oxidized lead-zinc ores at Ammi's Mine in Sardinia, in: RAUCH, D. O.; MARIACHER, B. C., AIME World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc. The American Institute, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, **1**, p. 732–769.

FINCH, J. A.; YIANATOS, J.; DOBBY, G., 1989, Column froths. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **5**, p. 281 – 305.

FLINT, L. R.; HOWART, W. J., The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles. *Chem. Eng. Sci.*, 26, p. 1155 – 1168.

FORMANEK, V. (1967) *opus cit* REY, M. (1979).

FUERSTENAU, D. W., 1980, Fine particles flotation. Editor Somasundaran P., *Fine Particles Processing*, 1, p. 669–705.

GALERY, R., 1985, Influência do estado de dispersão na flutuabilidade do sistema willemita/dolomita Dissertação de mestrado, UFMG, 92 p

GARDNER, J. R.; WOODS, R., 1979, AN electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 6, p. 1–16.

GLEMBOTSKI, V. A., 1972, Flotation, Place Publishers Moscou. Regulators and Their Action in Flotation. p. 177–210.

GAUDIN, A. M., 1957, Flotation, McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 572 p.

HEMMINGS, C. E., (1974) *opus cit* TRAHAR, W. J; WARREN, L. J. (1976).

HIEMENZ, C. P., 1986, Principles of colloid and surface chemistry. Edited by Laskowski, J. J; Marcel Dekker, Inc. New York. 2nd edition, p. 677–730.

IWASAKI, I.; COOKE, S. R. B.; HARRAWAY, D. H.; CHOI, H. S., 1962, Iron ore wash slimes – some mineralogical and flotation characteristics. *Trans. Soc. Min. Eng., AIME*, 223, p. 97 – 108.

JAMESON, G. J.; NAM, S.; MOO YOUNG, M., 1977, Physical factors affecting recovery rates in flotation, *Min. Sci. Eng.*, 9, p.103–118.

JESUS, C. A. G., 2000, Sumário Mineral, Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2, 50 p.

JESUS, C. A. G., 2003, Sumário Mineral, Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral, **2**, p. 128 – 129.

JOLLY, J. H., 1997, A history, statistics, and glossary, Baltimore, Maryland, 312 p.

JONES, M. G.; WOODCOCK, J. T., 1979, Control of laboratory sulphidization with a sulphide ion-selective electrode before flotation of oxidized lead-zinc-silver dump material, *International Journal of Mineral Processing*, **6**, p 17–30.

JOWETT, A., 1980, Formation and disruption of particle-bubble aggregates in flotation. Editor Somasundaran, P., *Fine Particles Processing*, **1**, p. 721–753.

KESSALL, D. F., 1961, Application of probability in the assessment of flotation systems. *Bull. Inst. Min. Metall.*, sect. C, 82: C229–C239.

KLASSEN, V. I.; MOKROUSOV, V. A., (1963) *opus cit* TRAHAR, W. J E; WARREN, L. J. (1976).

LIERDE, A. V., 1972, Effects of acrylate polymers on the sulphidization flotation of copper, lead and zinc oxide ores associated with a carbonate gangue *Institution of Mining and Metallurgy*, December, p. C204–C212.

LU, S.; FANG, Q.; NIU, J.; 1997, Dispersion control in mineral processing. *Proceedings of the XX IPMC-Aachen*, p. 129–139.

LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M., 1982, Flotação de oxidados de zinco em escala piloto. *Série Tecnologia Mineral*, n 24, seção beneficiamento, DNPM, 15 p.

MALGHAN, S. G., 1986, Role of sodium sulfide in the flotation of oxidized copper, lead, and zinc ores, *Minerals and Metallurgical Processing, SME*. p. 158–163.

MARABINI, A. M.; ALESSE, V.; GARBASSI, F., 1984, Role of sodium sulphide xanthate and amine in flotation of lead–zinc oxidized ore. *Reagents in the minerals*

industry, The Institution of Mining and Metallurgy, Edited by Jones J.; Oblatt R., p. 125–136.

MASSACCI, P.; BELARDI, G.; BONIFAZI, G., 1984, Heat of reaction at solid – liquid interfaces in flotation of lead and zinc oxidized minerals. Reagents in the minerals industry, The Institution of Mining and Metallurgy, Edited by Jones, J.; Oblatt, R., p. 137–143.

MIKA, T. S.; FUERSTENAU, D. W. (1968) *opus cit* TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. (1976).

MORRIS, T. M., (1950) *opus cit* TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. (1976).

PARKS, G. A; DE BRUYN, P. I., (1962), *opus cit* BUSTAMANTE, H.; SHERGOLD, H.L., (1983).

PERES, A. E. C.; COELHO, E. M., 1974, Concentração em mesa vibratória e flutuação do minério de zinco de Vazante. Relatório.

PERES, A. E. C; GALERY, R., 1981, Investigação visando a redução do teor de dolomita no minério de zinco. Relatório FCO.

PLAKSIN I., 1959, Interaction of minerals with gases and reagents in flotation, Mining Engineering, March, p. 319–324.

RAFFINOT P. G., 1970, Monograph of four ore-dressing plants owned by the Societé Miniere et Metallurgique de Penarroya treating oxidized ores of lead and zinc, in: RAUCH, D. O.; MARIACHER, B. C., AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, **1**, New York, p. 770–811.

REY, M., 1965, Quinze annés de flotation des calamines, Revue de L'industrie Minerale, **47**, p. 105–120.

REY, M.; MERRE, P.; MANCUSO, R.; FORMANECK, V., 1962, Quelques

progrés récents dans la flottation des minerais oxidés de cuivre, de plomb et zinc, Minerale, vol. XLIV, p. 349–360.

REY, M., 1979, Memoirs of milling and process metallurgy:1 – flotation of oxidized ores, Transactions Institution of Mining and Metallurgy, section c, p. C245–C250.

REY, M; FORMANEK, V. (1967), *opus cit* BILLI, M.; QUAI, V. (1963)

REY, D.; RATCLIFF, G. A., 1973, Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effect of bubble size on collection efficiency. Can. J. Chem. Eng., 51, p. 178 – 185.

RINELLI, G.; MARANBINI, A. M., 1973, Flotation of zinc and lead oxide-sulphide ores with chelating agent, 10<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress, IMM, London, p. 493–529.

SALUM, M. J. G.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C., 1992, The role of sodium sulphide in amine flotation of silicate zinc minerals. Minerals Engineering, 5, p. 411–419.

SALUM, M. J. G., 1983, Estudo da flotação dos minerais silicatados de zinco com amina em sistema sulfetizado, Dissertação de mestrado UFMG, 89 p.

SCHURMANN (1965) *opus cit* BALTAR, C. A. M.; VILAS BÔAS, R. C.(1980).

SHIJIE, T., 1984, Flotation of oxidized and complex lead-zinc ores: research and practice, Internacional Conference Mineral Processing and Extractive Metallurgy, edited by Jones M. J.; Gill P., Yunnan Province, People's Republic of China, October to November, p. 541–552.

SHIN, B. S., CHOI, K. S. 1985, Adsorption of sodium metassilicate on calcium minerals. Minerals and metallurgical Processing, 1 (2), november, p. 223 – 226 (1965) *opus cit* BALTAR, C. A. M.; VILAS BÔAS, R. C.(1980).

SUTHERLAND, K. L., (1948), *opus cit* TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J (1976).

TAGGART, A. F. 1945, ; Handbook of mineral dressing. John Wiley & Sons, Inc., New York. P. 12-18

TORTORELLI, J. P.; CRAVEN, J. W.; TOGURI, J. M.; DOBBY, G. S.; AGAR, G. E., 1997, The effect of external gas/slurry contact on the flotation of fine particles. Minerals Engineering, **10, 10**, p. 1127–1138.

TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J., 1976, The flotability of very fine particles – Review. Internacional Journal of Mineral Processing, **3**, p. 103–131.

VIDAL, F. W. H.; BALTAR, C. A. M.; GOMES, J. I. A., SILVA, L. A.; FIGUEIRA, H. V.; LUZ, A. B.; VILLAS BOAS, R. C., 1987, Estudos de flotação de minério de zinco de Minas Gerais, Brasília, DNPM, 27 p.

WOODBURN, E. T.; KING, R. P.; COLBORN, R. P., 1971, The effect of particle size distribution on the performance of a phosphate flotation process. Metallurgical Transaction, **2**, p. 3163–3174.

## APÊNDICES

As tabelas do planejamento estatístico para dispersão do minério calamínico são apresentadas em detalhes, incluindo a otimização do processo.

As tabelas dos ensaios de flotação mostram detalhes de consumo de reagente como também a cinética de flotação.

### Dispersão

Níveis das variáveis utilizadas no planejamento estatísticos na dispersão dos finos do minério de zinco calamínico a tabela 4.1.

$$DM = \frac{Y - 3}{2^n}$$

Erro padrão da diferença média =  $\tau_{cal} = DM / EPDM$

desvio padrão unitário

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{(R_1 - R_2)^2}{2}}$$

Desvio padrão conjunto =  $\sqrt{\frac{\sum (R_1 - R_2)^2}{2\phi_{exp.}}}$

$\phi_{exp}$  = número total de graus de liberdade do experimento

$EPM_i$  (erro padrão médio inferior) =  $EPM_s$  (erro padrão médio superior) =  $\frac{\sigma_{exp}}{\sqrt{n}}$

Erro padrão da diferença média =  $EPDM = \sqrt{EPM_i^2 + EPM_s^2}$

Se  $\tau_{cal} > \tau_{tab}$  a influência da variável é significativa

Planejamento fatorial é apresentado na tabela A.1. O algoritmo de Yates tabela A.2 construído a partir das colunas resposta  $R_1 + R_2$  permite a análise dos experimentos pelo método Fatorial.

Tabela A.1: Planejamento fatorial

Exper.	Ord.	Variáveis							GD 1	GD
		pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.		
		A	B	C	D	E	F	G		
1	124	-	-	-	-	-	-	-	78,36	79,72
2	26	+	-	-	-	-	-	-	80,63	78,67
3	18	-	+	-	-	-	-	-	82,49	85,54
4	73	+	+	-	-	-	-	-	84,15	83,84
5	117	-	-	+	-	-	-	-	75	77,13
6	59	+	-	+	-	-	-	-	79,23	78,64
7	9	-	+	+	-	-	-	-	81,44	83,37
8	91	+	+	+	-	-	-	-	81,76	84,67
9	88	-	-	-	+	-	-	-	90,26	92,12

Exper.	Ord.	Variáveis							GD 1	GD
		pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.		
10	12	+	-	-	+	-	-	-	89,9	91,95
11	65	-	+	-	+	-	-	-	90,85	91,45
12	82	+	+	-	+	-	-	-	90,39	91,53
13	13	-	-	+	+	-	-	-	90,8	91,24
14	44	+	-	+	+	-	-	-	90,82	91,92
15	122	-	+	+	+	-	-	-	90,18	92,06
16	3	+	+	+	+	-	-	-	90,57	92,51
17	52	-	-	-	-	+	-	-	81,39	80,24
18	89	+	-	-	-	+	-	-	84,16	81,02
19	15	-	+	-	-	+	-	-	90,45	90,59
20	87	+	+	-	-	+	-	-	90,24	90,06
21	79	-	-	+	-	+	-	-	85,97	83,83
22	27	+	-	+	-	+	-	-	86,9	86,80
23	90	-	+	+	-	+	-	-	90,24	90,98
24	96	+	+	+	-	+	-	-	89,46	90,69
25	94	-	-	-	+	+	-	-	91,28	90,87
26	128	+	-	-	+	+	-	-	90,28	90,57
27	114	-	+	-	+	+	-	-	90,54	91,82
28	105	+	+	-	+	+	-	-	90,42	90,46
29	72	-	-	+	+	+	-	-	90,66	91,13
30	71	+	-	+	+	+	-	-	90,66	91,72
31	33	-	+	+	+	+	-	-	90,44	91,89
32	121	+	+	+	+	+	-	-	91,45	91,60
33	107	-	-	-	-	-	+	-	82,07	83,50
34	17	+	-	-	-	-	+	-	82,66	83,13
35	37	-	+	-	-	-	+	-	86,48	88,05
36	39	+	+	-	-	-	+	-	84,99	83,14
37	34	-	-	+	-	-	+	-	78,8	78,34
38	115	+	-	+	-	-	+	-	78,61	79,92
39	68	-	+	+	-	-	+	-	86,88	86,73
40	97	+	+	+	-	-	+	-	80,73	86,42
41	76	-	-	-	+	-	+	-	90,08	91,82
42	120	+	-	-	+	-	+	-	89,74	90,00
43	113	-	+	-	+	-	+	-	91,57	90,38
44	49	+	+	-	+	-	+	-	90,73	91,15
45	22	-	-	+	+	-	+	-	90,82	92,13
46	25	+	-	+	+	-	+	-	90	90,30
47	110	-	+	+	+	-	+	-	90,73	90,84
48	48	+	+	+	+	-	+	-	90,82	89,60
49	74	-	-	-	-	+	+	-	86,51	88,93

Exper.	Ord.	Variáveis							GD 1	GD
		pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.		
50	2	+	-	-	-	+	+	-	87,3	88,76
51	19	-	+	-	-	+	+	-	91,5	91,35
52	92	+	+	-	-	+	+	-	89,94	88,17
53	67	-	-	+	-	+	+	-	<b>86,31</b>	87,95
54	16	+	-	+	-	+	+	-	87,55	<b>81,87</b>
55	43	-	+	+	-	+	+	-	89,36	91,11
56	77	+	+	+	-	+	+	-	89,9	90,73
57	98	-	-	-	+	+	+	-	91,31	91,60
58	104	+	-	-	+	+	+	-	91,82	92,09
59	112	-	+	-	+	+	+	-	91,18	92,14
60	8	+	+	-	+	+	+	-	90,93	92,05
61	36	-	-	+	+	+	+	-	90,44	91,65
62	54	+	-	+	+	+	+	-	91,07	92,93
63	102	-	+	+	+	+	+	-	91,77	92,26
64	80	+	+	+	+	+	-	-	90,96	91,04
65	75	-	-	-	-	-	-	+	<b>86,85</b>	<b>90,40</b>
66	100	+	-	-	-	-	-	+	89,6	91,04
67	127	-	+	-	-	-	-	+	90,14	91,67
68	58	+	+	-	-	-	-	+	90,18	91,73
69	7	-	-	+	-	-	-	+	89,98	91,09
70	6	+	-	+	-	-	-	+	91,19	91,16
71	116	-	+	+	-	-	-	+	91	92,03
72	1	+	+	+	-	-	-	+	90,53	91,32
73	86	-	-	-	+	-	-	+	90,8	90,08
74	63	+	-	-	+	-	-	+	91,05	91,95
75	50	-	+	-	+	-	-	+	90,32	92,90
76	106	+	+	-	+	-	-	+	90,69	91,97
77	125	-	-	+	+	-	-	+	90,42	90,80
78	51	+	-	+	+	-	-	+	91,65	91,07
79	46	-	+	+	+	-	-	+	91,15	92,52
80	53	+	+	+	+	-	-	+	90,69	90,82
81	70	-	-	-	-	+	-	+	90,48	91,02
82	23	+	-	-	-	+	-	+	90,37	91,16
83	95	-	+	-	-	+	-	+	90,87	91,53
84	93	+	+	-	-	+	-	+	90,32	90,24
85	119	-	-	+	-	+	-	+	90,73	91,33
86	29	+	-	+	-	+	-	+	89,94	91,82
87	64	-	+	+	-	+	-	+	90,73	91,18
88	31	+	+	+	-	+	-	+	91,32	90,80
89	38	-	-	-	+	+	-	+	90,18	89,76

Exper.	Ord.	Variáveis							GD 1	GD
		pH	Na <sub>2</sub> S	Ord.	HMS	Disp,	CMC	Calg.		
90	60	+	-	-	+	+	-	+	90,69	92,17
91	26	-	+	-	+	+	-	+	90,3	91,94
92	126	+	+	-	+	+	-	+	90,82	91,89
93	81	-	-	+	+	+	-	+	91,37	93,09
94	83	+	-	+	+	+	-	+	90,98	91,93
95	109	-	+	+	+	+	-	+	90,82	91,67
96	30	+	+	+	+	+	-	+	91,09	92,35
97	42	-	-	-	-	-	+	+	88,69	86,33
98	45	+	-	-	-	-	+	+	89,45	91,53
99	66	-	+	-	-	-	+	+	90,51	92,14
100	28	+	+	-	-	-	+	+	89,68	92,03
101	56	-	-	+	-	-	+	+	89,88	91,67
102	103	+	-	+	-	-	+	+	91,25	91,05
103	20	-	+	+	-	-	+	+	91,5	91,47
104	85	+	+	+	-	-	+	+	91,27	91,65
105	99	-	-	-	+	-	+	+	91,37	92,23
106	78	+	-	-	+	-	+	+	91,21	92,09
107	61	-	+	-	+	-	+	+	91,36	91,82
108	123	+	+	-	+	-	+	+	90,2	92,03
109	41	-	-	+	+	-	+	+	90,46	92,32
110	118	+	-	+	+	-	+	+	91,07	91,12
111	62	-	+	+	+	-	+	+	90,85	91,72
112	5	+	+	+	+	-	+	+	90,91	92,48
113	47	-		-	-	+	+	+	90,76	91,76
114	24	+	-	-	-	+	+	+	89,32	91,30
115	11	-	+	-	-	+	+	+	91,24	92,97
116	57	+	+	-	-	+	+	+	90,64	91,57
117	111	-	-	+	-	+	+	+	91,09	91,65
118	69	+	-	+	-	+	+	+	89,84	91,22
119	84	-	+	+	-	+	+	+	91,57	88,96
120	35	+	+	+	-	+	+	+	90,64	92,05
121	21	-	-	-	+	+	+	+	91,38	91,65
122	101	+	-	-	+	+	+	+	91,6	91,83
123	40	-	+	-	+	+	+	+	91,18	91,80
124	4	+	+	-	+	+	+	+	89,32	91,73
125	14	-	-	+	+	+	+	+	91,63	91,27
126	108	+	-	+	+	+	+	+	91,3	91,78
127	32	-	+	+	+	+	+	+	90,77	92,13
128	10	+	+	+	+	+	+	+	87,48	91,67
Média									89,15	89,89

Tabela A.2: Algoritmo de Yates

R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	DM= (Y-7)/128	efeito	(R1-R2)	(R1-R2) <sup>2</sup>	Tcal	Signif.
158,08	317,38	653,40	1294,64	2753,20	5602,01	11265,63	22917,74	179,04	T	1,36	1,84	1278,89	
159,30	336,02	641,24	1458,56	2848,81	5663,62	11652,11	-10,59	-0,08	a	1,96	3,83	-0,59	N
168,03	310,00	728,46	1393,03	2781,15	5823,67	-12,20	175,44	1,37	b	3,05	9,30	9,79	S
167,99	331,24	730,11	1455,78	2882,46	5828,44	1,61	-53,78	-0,42	ab	0,31	0,09	-3,00	N
152,13	364,23	688,15	1330,45	2908,79	13,35	157,87	-0,55	0,00	c	2,13	4,52	-0,03	N
157,87	364,22	704,88	1450,70	2914,88	-25,56	17,57	2,58	0,02	ac	0,59	0,35	0,14	N
164,81	364,78	726,24	1417,23	2913,34	5,40	-30,93	-11,41	-0,09	bc	1,93	3,71	-0,64	N
166,43	365,32	729,54	1465,23	2915,10	-3,79	-22,84	20,41	0,16	abc	2,91	8,49	1,14	N
182,38	326,81	674,02	1449,91	9,19	94,28	-16,98	426,18	3,33	d	1,86	3,46	23,78	S
181,85	361,34	656,43	1458,88	4,17	63,59	16,43	-6,88	-0,05	ad	2,05	4,21	-0,38	N
182,30	343,50	725,47	1453,84	-17,28	11,37	10,96	-176,70	-1,38	bd	0,60	0,36	-9,86	S
181,92	361,38	725,24	1461,04	-8,27	6,20	-8,39	27,30	0,21	abd	1,14	1,30	1,52	N
182,04	363,00	712,45	1450,10	4,50	-14,40	6,23	10,12	0,08	cd	0,44	0,20	0,56	N
182,74	363,24	704,78	1463,25	0,90	-16,54	-17,64	-7,71	-0,06	acd	1,10	1,21	-0,43	N
182,24	364,17	733,11	1456,58	4,73	-13,38	2,70	1,74	0,01	bcd	1,88	3,55	0,10	N
183,08	365,38	732,12	1458,52	-8,52	-9,46	17,71	-17,31	-0,14	abcd	1,94	3,76	-0,97	N
161,63	331,36	721,61	8,56	40,42	9,51	394,92	204,76	1,60	e	1,15	1,32	11,43	S
165,18	342,66	728,31	0,62	53,85	-26,49	31,25	-12,85	-0,10	ae	3,14	9,86	-0,72	N
181,04	315,67	729,76	5,64	37,31	13,46	-0,47	-20,84	-0,16	be	0,14	0,02	-1,16	N
180,30	340,76	729,12	-1,47	26,28	2,97	-6,41	16,24	0,13	abe	0,18	0,03	0,91	N
169,80	361,64	725,99	-11,26	10,52	12,74	-153,23	28,02	0,22	ce	2,14	4,58	1,56	N
173,70	363,83	727,85	-6,02	0,85	-1,78	-23,47	3,15	0,02	ace	0,10	0,01	0,18	N
181,22	363,25	727,74	-8,81	9,88	-7,88	28,02	-20,45	-0,16	bce	0,74	0,55	-1,14	N

R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	DM= (Y-7)/128	efeito	(R1-R2)	(R1-R2) <sup>2</sup>	Tcal	Signif.
180,15	361,99	733,30	0,54	-3,68	-0,51	-0,72	13,78	0,11	abce	1,23	1,52	0,77	N
182,15	351,50	720,36	3,59	-5,09	-12,53	24,43	-186,41	-1,46	de	0,41	0,17	-10,40	S
180,85	360,95	729,74	0,90	-9,31	18,76	-14,31	17,39	0,14	ade	0,29	0,08	0,97	N
182,36	343,69	732,31	-1,89	-10,90	-8,43	-2,56	2,89	0,02	bde	1,28	1,64	0,16	N
180,88	361,10	730,93	2,80	-5,64	-9,21	-5,14	-35,90	-0,28	abde	0,04	0,00	-2,00	S
181,79	366,82	729,57	5,74	-12,08	-3,22	-9,15	-16,03	-0,13	cde	0,47	0,22	-0,89	N
182,38	366,29	727,01	-1,01	-1,30	5,92	10,89	-8,88	-0,07	acde	1,06	1,12	-0,50	N
182,33	366,09	730,50	-3,42	-6,94	7,21	-8,48	15,51	0,12	bcde	1,45	2,09	0,87	N
183,05	366,03	728,02	-5,09	-2,52	10,50	-8,83	-12,62	-0,10	abcde	0,15	0,02	-0,70	N
165,57	357,89	1,19	39,89	-10,52	226,68	196,92	66,38	0,52	f	1,43	2,05	3,70	S
165,79	363,72	7,37	0,53	20,03	168,25	7,84	-48,09	-0,38	af	0,47	0,22	-2,68	S
174,53	363,42	-0,91	52,41	-17,82	16,16	3,99	-35,86	-0,28	bf	1,57	2,47	-2,00	S
168,13	364,88	1,53	1,45	-8,67	15,09	-16,84	1,78	0,01	abf	1,85	3,43	0,10	N
157,14	363,88	2,81	36,38	6,05	-15,05	2,40	-46,49	-0,36	cf	0,46	0,21	-2,59	S
158,53	365,88	2,83	0,93	7,41	14,58	-23,24	-7,16	-0,06	acf	1,31	1,72	-0,40	N
173,61	363,94	-2,78	26,87	8,00	2,00	1,04	30,52	0,24	bcf	0,15	0,02	1,70	N
167,15	365,18	1,31	-0,59	-5,03	-8,42	15,20	12,45	0,10	abcf	5,69	32,33	0,69	N
181,90	363,03	-6,18	7,29	8,62	-90,32	39,70	-59,50	-0,46	df	1,74	3,03	-3,32	S
179,74	362,96	-5,08	3,23	4,12	-62,91	-11,67	19,21	0,15	adf	0,26	0,07	1,07	N
181,95	363,82	-2,23	0,14	-0,45	-3,50	-5,38	10,94	0,09	bdf	1,19	1,41	0,61	N
181,88	364,03	-3,79	0,71	-1,33	-19,97	8,53	-4,10	-0,03	abdf	0,42	0,17	-0,23	N
182,95	362,80	-4,13	10,40	-5,61	14,89	-20,76	16,59	0,13	cdf	1,31	1,71	0,93	N
180,30	364,94	-4,68	-0,52	-2,27	13,13	0,31	0,65	0,01	acdf	0,30	0,09	0,04	N
181,57	367,37	0,66	2,69	-2,85	0,82	12,08	-28,92	-0,23	bcdf	0,11	0,01	-1,61	N

R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	DM= (Y-7)/128	efeito	(R1-R2)	(R1-R2) <sup>2</sup>	Tcal	Signif.
180,42	365,93	-0,12	-6,37	2,34	-1,53	1,70	-26,49	-0,21	abcdf	1,22	1,49	-1,48	N
175,44	356,00	3,50	-5,38	3,15	0,40	-173,43	1,37	0,01	ef	2,42	5,87	0,08	N
176,06	364,36	0,10	0,29	-15,68	24,03	-12,98	4,38	0,03	aef	1,46	2,12	0,24	N
182,85	363,85	1,56	-9,26	10,35	-3,63	4,93	-28,34	-0,22	bef	0,15	0,02	-1,58	N
178,11	365,89	-0,65	-0,05	8,42	-10,67	12,46	3,13	0,02	abef	1,77	3,15	0,17	N
174,26	366,91	-1,81	-14,48	-5,13	0,33	-3,60	-35,78	-0,28	cef	1,64	2,70	-2,00	S
169,42	365,41	-0,09	3,58	-3,30	-2,90	6,49	5,47	0,04	acef	5,68	32,22	0,31	N
180,47	364,98	3,39	-0,35	-3,85	-4,51	-19,45	13,55	0,11	bcef	1,75	3,05	0,76	N
180,63	365,96	-0,59	-5,28	-5,36	-0,63	-16,45	-6,25	-0,05	abcef	0,83	0,69	-0,35	N
182,91	363,15	5,03	-5,74	-2,87	15,59	-37,92	19,46	0,15	def	0,29	0,08	1,09	N
183,91	366,42	0,71	-6,34	-0,36	-24,74	21,89	0,98	0,01	adef	0,27	0,07	0,05	N
183,32	363,80	-1,24	-1,36	-1,82	-0,26	10,23	16,84	0,13	bdef	0,96	0,92	0,94	N
182,98	363,21	0,23	0,06	7,75	11,15	-19,11	-47,04	-0,37	abdef	1,12	1,25	-2,62	S
182,09	366,46	-3,90	-7,71	-0,15	3,84	29,43	16,35	0,13	cdef	1,21	1,46	0,91	N
184,00	364,03	0,48	0,76	7,36	-12,32	-13,93	-10,73	-0,08	acdef	1,86	3,46	-0,60	N
184,03	365,98	-1,53	3,74	8,16	0,76	-15,46	-8,90	-0,07	bcdef	0,49	0,24	-0,50	N
182,00	362,04	-3,57	-6,26	2,35	-9,58	2,84	-17,62	-0,14	abcdef	0,08	0,01	-0,98	N
177,25	1,23	18,65	-12,17	163,92	95,61	61,61	386,49	3,02	g	3,55	12,60	21,57	S
180,64	-0,04	21,25	1,65	62,75	101,31	4,77	13,81	0,11	ag	1,44	2,07	0,77	N
181,81	5,74	-0,01	16,72	120,25	6,08	-38,91	-140,30	-1,10	bg	1,53	2,33	-7,83	S
181,91	1,63	0,54	3,30	47,99	1,75	-9,18	8,09	0,06	abg	1,55	2,41	0,45	N
181,07	-0,53	34,53	-17,59	8,96	-5,02	-30,69	33,42	0,26	cg	1,11	1,24	1,86	N
182,35	-0,38	17,88	-0,23	7,20	9,01	-5,17	-19,35	-0,15	acg	0,03	0,00	-1,08	N
183,03	0,70	0,24	-7,67	13,15	-3,59	-2,14	-23,87	-0,19	bcg	1,03	1,06	-1,33	N

R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	DM= (Y-7)/128	efeito	(R1-R2)	(R1-R2) <sup>2</sup>	Tcal	Signif.
181,85	0,84	1,21	-1,00	1,94	-13,25	3,92	15,01	0,12	abcg	0,79	0,63	0,84	N
180,88	3,55	11,29	6,70	-7,94	13,43	-36,00	-363,67	-2,84	dg	0,72	0,52	-20,29	S
183,00	-0,74	25,09	-0,64	-7,11	-11,03	-10,49	-5,94	-0,05	adg	0,90	0,81	-0,33	N
183,22	3,90	2,19	1,85	5,24	-9,68	-14,53	129,76	1,01	bdg	2,58	6,66	7,24	S
182,66	-1,07	-1,26	5,56	9,34	-13,56	7,37	-28,74	-0,22	abdg	1,28	1,63	-1,60	N
181,22	-1,30	9,46	9,38	-2,69	-4,22	31,30	-38,73	-0,30	cdg	0,38	0,14	-2,16	S
182,72	-1,48	17,41	-1,38	4,69	5,26	-0,78	-2,58	-0,02	acdg	0,58	0,33	-0,14	N
183,67	0,59	-0,52	-2,56	-6,75	10,78	9,15	20,05	0,16	bcdg	1,37	1,86	1,12	N
181,51	0,72	-0,06	-2,47	-1,67	4,42	3,30	-0,34	0,00	abcdg	0,13	0,02	-0,02	N
181,50	0,22	5,83	6,18	-39,36	30,54	-58,43	-189,08	-1,48	eg	0,54	0,29	-10,55	S
181,53	-6,40	1,46	2,44	-50,96	9,15	-1,07	-20,84	-0,16	aeg	0,79	0,63	-1,16	N
182,40	1,39	2,00	0,02	-35,46	1,36	29,63	-25,64	-0,20	beg	0,66	0,44	-1,43	N
180,56	-6,47	1,23	4,10	-27,45	-13,03	-10,42	14,16	0,11	abeg	0,08	0,01	0,79	N
182,06	-2,16	-0,07	1,10	-4,06	-4,50	27,41	-51,37	-0,40	ceg	0,60	0,36	-2,87	S
181,76	-0,07	0,21	-1,56	0,56	-0,88	-16,47	13,91	0,11	aceg	1,88	3,52	0,78	N
181,91	-2,64	2,14	-0,54	-10,92	3,35	-1,75	21,08	0,16	bceg	0,45	0,20	1,18	N
182,12	-1,15	-1,44	-0,78	-9,06	5,19	-2,35	-10,38	-0,08	abceg	0,52	0,27	-0,58	N
179,94	0,61	8,36	-3,40	5,67	-18,83	23,63	160,45	1,25	deg	0,42	0,18	8,95	S
182,86	-4,74	2,04	-2,21	9,22	-1,93	-7,04	7,53	0,06	adeg	1,48	2,19	0,42	N
182,24	-4,84	-1,50	1,72	18,07	1,83	-3,23	10,08	0,08	bdeg	1,64	2,67	0,56	N
182,71	0,16	0,98	-3,98	-4,93	-1,52	3,88	3,00	0,02	abdeg	1,07	1,14	0,17	N
184,46	1,00	3,27	-4,32	-0,60	2,51	-40,33	59,82	0,47	cdeg	1,72	2,96	3,34	S
182,91	-0,34	-0,58	1,47	1,42	9,57	11,40	-29,34	-0,23	acdeg	0,95	0,90	-1,64	N
182,49	1,91	-2,43	4,38	8,47	7,50	-16,15	-43,36	-0,34	bcdeg	0,85	0,72	-2,42	S

R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	DM= (Y-7)/128	efeito	(R1-R2)	(R1-R2) <sup>2</sup>	Tcal	Signif.
183,44	-2,03	-3,94	-2,04	-10,00	-5,81	-10,34	18,30	0,14	abcdeg	1,26	1,60	1,02	N
175,02	3,39	-1,26	2,60	13,81	-101,17	5,70	-56,83	-0,44	fg	2,36	5,59	-3,17	S
180,98	0,11	-4,12	0,55	-13,42	-72,26	-4,33	29,73	0,23	afg	2,08	4,34	1,66	N
182,65	1,28	0,15	-16,66	17,36	-1,77	14,04	25,52	0,20	bfg	1,63	2,65	1,42	N
181,71	-1,18	0,14	0,98	6,67	-11,21	-9,66	6,06	0,05	abfg	2,35	5,53	0,34	N
181,55	2,12	-4,29	13,80	-7,34	0,83	-24,46	25,51	0,20	cfg	1,79	3,19	1,42	N
182,30	-0,56	-4,97	-3,45	3,71	4,10	-3,88	21,90	0,17	acfg	0,20	0,04	1,22	N
182,97	1,50	-0,18	7,96	-10,76	7,38	9,48	-32,07	-0,25	bcfg	0,03	0,00	-1,79	N
182,92	-2,16	0,14	0,46	0,09	5,08	-6,35	-5,85	-0,05	abcfg	0,38	0,14	-0,33	N
183,60	0,04	-6,62	-4,37	-3,74	-11,60	-21,39	57,36	0,45	dfg	0,86	0,74	3,20	S
183,30	-1,84	-7,86	-0,76	4,07	8,01	-14,39	-40,05	-0,31	adfg	0,88	0,78	-2,23	S
183,18	-0,30	2,09	0,28	-2,66	4,63	3,63	-43,88	-0,34	bdfg	0,46	0,21	-2,45	S
182,23	0,22	1,50	-3,58	-0,24	1,86	1,84	-0,60	0,00	abdfg	1,83	3,36	-0,03	N
182,78	2,92	-5,35	-6,32	1,19	3,55	16,90	-30,68	-0,24	cdfg	1,86	3,47	-1,71	N
182,19	0,47	5,00	2,48	-5,70	-23,00	-3,35	7,12	0,06	acdfg	0,05	0,00	0,40	N
182,57	-1,55	-1,34	-3,86	5,80	2,02	7,07	51,73	0,40	bcdfg	0,87	0,75	2,89	S
183,39	0,96	-3,94	-1,51	-6,43	-18,47	-13,31	5,81	0,05	abcdfg	1,57	2,46	0,32	N
182,52	5,97	-3,28	-2,86	-2,05	-27,23	28,91	-10,03	-0,08	efg	1,00	1,01	-0,56	N
180,62	-0,94	-2,46	-0,01	17,63	-10,69	-9,45	-23,69	-0,19	aefg	1,98	3,94	-1,32	N
184,21	0,76	-2,68	-0,67	-17,25	11,05	3,28	20,58	0,16	befg	1,73	3,00	1,15	N
182,21	-0,05	-3,66	0,32	-7,49	10,85	-2,30	-15,84	-0,12	abefg	0,93	0,86	-0,88	N
182,74	-0,30	-1,88	-1,23	3,61	7,81	19,61	7,00	0,05	cefg	0,56	0,31	0,39	N
181,06	-0,94	0,52	-0,59	-3,87	2,42	-2,77	-1,79	-0,01	acefg	1,38	1,90	-0,10	N

<b>R1+R2</b>	<b>Y-1</b>	<b>Y-2</b>	<b>Y-3</b>	<b>Y-4</b>	<b>Y-5</b>	<b>Y-6</b>	<b>Y-7</b>	<b>DM= (Y-7)/128</b>	<b>efeito</b>	<b>(R1-R2)</b>	<b>(R1-R2)<sup>2</sup></b>	<b>Tcal</b>	<b>Signif.</b>
180,53	-0,59	-2,45	10,35	8,80	-6,89	-26,55	-20,25	-0,16	bcefg	2,61	6,83	-1,13	N
182,69	0,82	2,51	-2,61	2,35	-12,22	-20,49	-20,38	-0,16	abcefg	1,41	1,98	-1,14	N
183,03	-1,90	-6,90	0,83	2,84	19,68	16,55	-38,36	-0,30	defg	0,27	0,07	-2,14	S
183,43	-2,00	-0,81	-0,97	0,99	9,75	-0,20	-5,58	-0,04	adefg	0,23	0,05	-0,31	N
182,98	-1,68	-0,65	2,40	0,64	-7,48	-5,40	-22,38	-0,17	bdefg	0,62	0,38	-1,25	N
181,05	2,16	1,41	4,96	-12,96	-6,45	-5,33	6,05	0,05	abdefg	2,41	5,82	0,34	N
182,90	0,40	-0,10	6,10	-1,80	-1,85	-9,93	-16,75	-0,13	cdefg	0,36	0,13	-0,93	N
183,08	-1,93	3,84	2,06	2,56	-13,61	1,02	0,06	0,00	acdefg	0,48	0,23	0,00	N
182,90	0,18	-2,33	3,95	-4,04	4,35	-11,75	10,95	0,09	bcdefg	1,36	1,84	0,61	N
179,15	-3,75	-3,93	-1,60	-5,55	-1,51	-5,86	5,89	0,05	abcdefg	4,19	17,53	0,33	N
Somatório										155,25	312,70		

$$\sigma_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{312,70}{2 \times 128}} = 1,22$$

Assumindo que o erro padrão da média superior é igual ao erro da média inferior tem-se

$$\text{que } EPM_i = EPM_s = \frac{1,22}{\sqrt{128}} = 0,11$$

O erro padrão da diferença média é dado por

$$EPDM = \sqrt{EPM_i^2 + EPM_s^2} = \sqrt{2 \times \frac{1,22^2}{128}} = 0,14$$

$$\sigma_{\text{cal}} = \frac{DM}{EPDM} = \frac{312,70}{0,14} = 2234$$

O  $\sigma_{\text{tabelado}} = 1,96$  foi obtido na tabela do t de Student para  $\phi = 128$  e  $\alpha = 5\%$ ,

Se  $\sigma_{\text{cal}} > \sigma_{\text{tabelado}}$  a influência da variável correspondente é significativa ao nível de 5%,

Os reagentes hexametáfosfato e calgon apresentam maior influência na dispersão, Poliacrilato e carboximetilcelulose foram significativos mas apresentando valores mais baixos,

Observações sobre a interação das variáveis:

- Interação do hexametáfosfato com sulfeto mostra que o aumento da concentração das variáveis de seu nível inferior para o nível superior diminui o valor da resposta (dispersão);
- Interação do polioacrilato com hexametáfosfato mostra que o aumento do valor das variáveis de seu nível inferior para o nível superior diminui o valor da resposta (dispersão);
- a interação do polioacrilato, hexametáfosfato e sulfeto é pouca significativo, apresentado uma queda na resposta quando se elevam as variáveis de seus níveis inferior para o superior,

Considerando os limites dos ensaios realizados tem-se que:

- os resultados mais significativos foram obtidos com hexametáfosfato, calgon, poliacrilato e carboximetilcelulose, respectivamente;
- a interação entre as variáveis gerou uma queda na resposta;
- a concentração de sulfeto, dentro dos limites estudados, afetou significativamente a resposta;
- o valor do pH (nos limite 10,5 e 11,5) não afetou significativamente a resposta;

### **Método de otimização do passo ascendente “Stepwise Path” ou “Ascending Path”**

Primeiramente determina-se o passo mínimo que é feito através da análise das imposições tecnológicas, Para os ensaios realizados a imposição foi a capacidade de mínima de medição da seringa 0,02mL, Outra imposição é que o tubo de dispersão após a retirada do disperso fica com 16ml de polpa onde o mínimo obtido de sólido é 0,4 gramas, Portanto o máximo recuperado será

$$GD = \frac{4,6}{5} = 92\% \text{ percentual de sólidos contido em 16mL de polpa com 2,5\% de sólidos}$$

A variável que apresenta resultados mais significativos é hexametáfosfato tabela A.3 e será considerada para avaliação do passo tabela A.3. Com base nesse levantamento determinou-se a otimização pelo método do passo ascendente, tabela A.4.

Tabela A.3: Avaliação do passo

Variável	Resposta	DM	Varição	Passo	Influência na Resposta
Hexametáfosfato	R ↑	3,33	$\frac{1}{50} \times 5000 = 100$	0,02	0,07
Na <sub>2</sub> S	R ↑	1,37	$\frac{1,37}{3,33} \times \frac{1}{50} \times 2500 = 20,6$	$\frac{1,37}{3,33 \times 50} = 0,008$	0,01
Poliacrilato	R ↑	1,6	$\frac{1,6}{3,33} \times \frac{1}{50} \times 5000 = 48$	$\frac{1,6}{3,33 \times 50} = 0,01$	0,016
Carboximetilcelulose	R ↑	0,52	$\frac{0,52}{3,33} \times \frac{1}{50} \times 5000 = 15,6$	$\frac{0,52}{3,33 \times 50} = 0,003$	0,0016
Calgon	R ↑	3,02	$\frac{3,02}{3,33} \times \frac{1}{50} \times 5000 = 90,69$	$\frac{3,02}{3,33 \times 50} = 0,018$	0,054
					0,1516
Utilizando passo multiplicado por quatro					0,6

$$\frac{DM}{2} = \frac{179,04}{2} = 89,52$$

Tabela A.4: Otimização pelo método do passo ascendente

Projeção	Na <sub>2</sub> S	Hexa	Poli	CMC	Calgon	Exp.	Testes de verificação	Testes de verificação
89,5	1750	2500	2500	2500	2500	1	91,95	91,55
90,1	1770,6	2600	2548	2515,6	2590,69	2		
90,7	1791,2	2700	2596	2531,2	2681,38	3		
91,3	1811,8	2800	2644	2546,8	2772,07	4		
91,9	1832,4	2900	2692	2562,4	2862,76	5	92,18	91,68

### Teste de Fisher

O teste de Fisher é utilizado para testar a confiabilidade dos dados obtidos na resolução de um fatorial, comparando F tabelado com o calculado, tabela A.5,

$$F_{cal} = \frac{T + Y_{ultimo}}{T - Y_{ultimo}}$$

Y<sub>ultimo</sub> - valores absolutos da última coluna do Yates

T - sendo o total do último Yates

Caso  $F_{cal} < F_{tab}$  aceita-se a equação

Considerando que as amostras são aleatórias retiradas de uma população que têm distribuição normal, Sendo observado duas hipóteses

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_1 : \sigma_1^2 > \sigma_2^2$$

Se o valor calculado ou observado for maior que o valor tabelado deve-se aceitar a hipótese nula, as variâncias das populações não são significativamente diferentes entre si; o resultado não é estatisticamente significativo.

$$F(5\%;1;128) = 3,92$$

.

Tabela A.5: Dados do planejamento fatorial e comparação com o valor da distribuição F

Efeito	Graus dispersão		(R1-R2) <sup>2</sup>	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Fcal 3,92	significancia F
T	78,36	79,72	1,84	5,67	15,07	32,14	50,20	73,43	181,16	312,70	-	-
A	80,63	78,67	3,83	9,40	17,07	18,06	23,24	107,73	131,54	58,30	1,46	N
B	<b>82,49</b>	<b>85,54</b>	9,30	4,87	9,34	17,89	50,43	52,39	55,60	15,52	1,10	N
Ab	84,15	83,84	0,09	12,21	8,72	5,34	57,31	79,15	2,71	25,99	1,18	N
C	75	77,13	4,52	7,67	11,23	42,44	34,33	-1,63	-6,93	35,15	1,25	N
Ac	<b>79,23</b>	<b>78,64</b>	0,35	1,67	6,66	7,98	18,06	57,23	22,46	73,97	1,62	N
Bc	81,44	83,37	3,71	1,40	1,89	49,82	33,26	-16,08	1,16	34,36	1,25	N
abc	81,76	84,67	8,49	7,31	3,45	7,49	45,89	18,79	24,83	27,48	1,19	N
D	90,26	92,12	3,46	11,18	8,17	22,35	-3,69	-0,52	53,42	-110,64	2,10	N
Ad	89,9	91,95	4,21	0,05	34,28	11,98	2,05	-6,42	-18,28	-31,67	1,23	N
Bd	90,85	91,45	0,36	4,59	4,68	5,71	28,61	-5,10	63,73	49,93	1,38	N
abd	90,39	91,53	1,30	2,07	3,30	12,34	28,61	27,55	10,24	12,33	1,08	N
Cd	90,8	91,24	0,20	0,25	11,16	21,48	-18,51	-10,36	18,49	-14,89	1,10	N
acd	90,82	91,92	1,21	1,64	38,66	11,78	2,43	11,51	15,86	-49,09	1,37	N
bcd	90,18	92,06	3,55	1,34	2,32	19,84	0,06	-0,42	19,85	-18,54	1,13	N
abcd	90,57	92,51	3,76	2,11	5,17	26,06	18,73	25,26	7,63	9,25	1,06	N
E	81,39	80,24	1,32	2,27	19,42	-6,60	10,96	-1,63	-103,43	-23,71	1,16	N
Ae	84,16	81,02	9,86	5,90	2,93	2,92	-11,48	55,06	-7,21	45,36	1,34	N
Be	90,45	90,59	0,02	1,93	9,62	4,95	32,24	-20,77	-60,06	-62,57	1,50	N
abe	90,24	90,06	0,03	32,35	2,36	-2,89	-38,66	2,49	28,39	-84,66	1,74	N
Ce	<b>85,97</b>	<b>83,83</b>	4,58	3,10	1,37	32,95	-1,11	-4,23	2,13	56,69	1,44	N
ace	<b>86,9</b>	<b>86,80</b>	0,01	1,59	4,35	-4,34	-3,99	67,96	47,81	-22,73	1,16	N

Efeito	Graus dispersão		(R1-R2) <sup>2</sup>	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Fcal 3,92	significancia F
bce	90,24	90,98	0,55	1,80	6,18	26,53	-3,05	13,51	-5,55	-55,07	1,43	N
abce	89,46	90,69	1,52	1,50	6,17	2,08	30,60	-3,27	17,87	-59,02	1,47	N
De	91,28	90,87	0,17	7,99	18,10	-12,13	-2,85	23,53	-48,63	26,58	1,19	N
ade	90,28	90,57	0,08	3,17	3,38	-6,39	-7,50	-5,03	33,74	6,78	1,04	N
bde	90,54	91,82	1,64	34,92	5,09	3,14	38,40	-1,11	-52,55	95,07	1,87	N
abde	90,42	90,46	0,00	3,74	6,69	-0,71	-26,89	16,98	3,47	102,43	1,97	N
cde	90,66	91,13	0,22	0,16	8,81	-1,38	4,06	31,81	-6,83	-5,76	1,04	N
acde	90,66	91,72	1,12	2,17	11,03	1,43	-4,48	-11,96	-11,71	40,69	1,30	N
bcde	90,44	91,89	2,09	4,92	6,33	-2,48	15,72	-2,37	-27,07	49,82	1,38	N
abcde	<b>91,45</b>	91,60	0,02	0,25	19,73	21,21	9,54	10,00	36,32	72,80	1,61	N
F	82,07	<b>83,50</b>	2,05	14,67	-7,21	11,06	1,38	-26,64	-20,08	61,06	1,49	N
Af	<b>82,66</b>	83,13	0,22	4,75	0,61	-0,10	-3,01	-76,79	-3,63	93,72	1,86	N
Bf	86,48	<b>88,05</b>	2,47	1,24	1,69	-13,65	24,72	-3,74	5,74	26,75	1,19	N
abf	<b>84,99</b>	83,14	3,43	1,69	1,23	2,17	30,34	-3,48	39,62	47,55	1,36	N
Cf	78,8	<b>78,34</b>	0,21	1,33	8,55	34,05	-23,75	1,68	-93,35	79,95	1,69	N
acf	<b>78,61</b>	79,92	1,72	8,29	-3,60	-1,80	2,98	-61,74	30,77	55,41	1,43	N
bcf	86,88	<b>86,73</b>	0,02	0,48	-1,72	-36,00	-13,12	1,89	-69,95	-10,47	1,07	N
abcf	<b>80,73</b>	86,42	32,33	1,88	-1,17	-2,66	15,62	26,49	-14,71	-31,40	1,22	N
Df	90,08	<b>91,82</b>	3,03	0,92	-0,86	-9,48	7,37	4,65	1,23	-49,90	1,38	N
adf	89,74	90,00	0,07	0,45	33,81	8,37	-11,60	-2,52	55,46	-38,82	1,28	N
bdf	91,57	90,38	1,41	3,88	-4,20	-3,89	38,73	21,63	-28,46	-2,63	1,02	N
abdf	90,73	91,15	0,17	0,47	-0,14	-0,10	29,23	26,17	5,73	43,15	1,32	N

Efeito	Graus dispersão		(R1-R2) <sup>2</sup>	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Fcal 3,92	significancia F
cdf	90,82	92,13	1,71	2,36	-0,63	-4,83	11,85	0,11	-68,58	-34,38	1,25	N
acdf	90	90,30	0,09	3,81	27,16	1,78	1,67	-5,66	13,51	-36,57	1,26	N
bcd	90,73	90,84	0,01	3,86	0,32	5,52	-9,59	-15,52	-77,24	15,29	1,10	N
abcd	90,82	89,60	1,49	2,31	1,76	25,08	6,32	33,40	18,22	38,69	1,28	N
Ef	86,51	88,93	5,87	9,92	-10,45	-2,25	15,53	3,51	-6,33	62,75	1,50	N
aef	87,3	88,76	2,12	8,18	-1,68	-0,60	8,00	-52,14	32,92	-8,02	1,05	N
bef	91,5	91,35	0,02	3,23	-4,73	-2,98	28,00	6,24	-4,52	-11,94	1,08	N
abef	89,94	88,17	3,15	0,15	-1,66	-4,52	-33,04	27,51	11,29	-58,29	1,46	N
cef	<b>86,31</b>	87,95	2,70	1,52	-0,09	33,59	4,82	4,41	96,16	12,02	1,08	N
acef	87,55	<b>81,87</b>	32,22	3,56	3,23	4,81	-5,93	-56,96	-1,09	35,55	1,26	N
bcef	89,36	91,11	3,05	3,47	0,47	-25,01	-3,64	-10,67	48,71	-18,50	1,13	N
abcef	89,9	90,73	0,69	3,22	-1,18	-1,88	20,62	14,13	53,72	-67,38	1,55	N
def	91,31	91,60	0,08	4,95	1,63	11,42	19,16	-0,92	11,61	-10,47	1,07	N
adef	91,82	92,09	0,07	3,86	-3,01	-7,36	12,65	-5,91	-17,36	60,66	1,48	N
bdef	91,18	92,14	0,92	2,21	3,19	-3,87	29,38	-15,99	25,23	69,21	1,57	N
abdef	90,93	92,05	1,25	8,82	-1,76	-0,61	-41,34	4,28	15,47	64,76	1,52	N
cdef	90,44	91,65	1,46	0,13	0,79	7,43	-6,53	-36,62	27,74	1,15	1,01	N
acdef	91,07	92,93	3,46	6,20	-3,27	8,29	4,16	9,55	22,08	-2,73	1,02	N
bcdef	91,77	92,26	0,24	0,36	5,42	-11,50	1,24	21,90	68,51	53,09	1,41	N
abcdef	90,96	91,04	0,01	19,37	15,79	21,04	8,76	14,42	4,29	70,06	1,58	N
G	<b>86,85</b>	<b>90,40</b>	12,60	1,99	3,72	2,00	-14,08	-26,96	34,30	-49,62	1,38	N
Ag	89,6	91,04	2,07	-9,21	7,34	-0,62	-12,55	6,88	26,76	-52,89	1,41	N

Efeito	Graus dispersão		(R1-R2) <sup>2</sup>	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Fcal 3,92	significancia F
Bg	90,14	91,67	2,33	-4,17	-6,01	-4,57	-34,46	-16,27	58,86	29,39	1,21	N
abg	90,18	91,73	2,41	4,78	5,91	1,56	-42,33	12,64	34,87	23,68	1,16	N
Cg	89,98	91,09	1,24	0,75	-11,13	26,11	-10,37	5,74	-5,90	-71,70	1,60	N
acg	91,19	91,16	0,00	0,94	-2,52	-1,39	6,63	0,00	32,65	-53,49	1,41	N
bcg	91	92,03	1,06	1,01	1,39	27,49	-9,70	20,95	21,87	-2,63	1,02	N
abcg	90,53	91,32	0,63	0,22	0,78	2,84	6,22	18,67	25,68	-12,22	1,08	N
Dg	90,8	90,08	0,52	8,53	3,63	-16,49	9,52	-22,44	56,69	96,22	1,89	N
adg	91,05	91,95	0,81	0,01	30,42	-7,26	-7,84	-70,90	23,26	88,44	1,79	N
bdg	90,32	92,90	6,66	-4,57	-1,51	2,98	-37,29	-2,88	72,19	45,68	1,34	N
abdg	90,69	91,97	1,63	0,97	-0,30	-0,01	-24,45	33,65	-16,79	23,42	1,16	N
cdg	90,42	90,80	0,14	-0,08	-4,82	-14,72	5,74	-4,65	-28,56	82,37	1,72	N
acdg	91,65	91,07	0,33	-1,64	-31,18	1,60	-3,84	-65,29	18,09	56,02	1,44	N
bcdg	91,15	92,52	1,86	0,90	2,01	2,22	2,81	-8,53	-43,77	-4,88	1,03	N
abcdg	90,69	90,82	0,02	-2,07	-4,67	13,40	23,68	-6,18	12,37	63,38	1,51	N
Eg	90,48	91,02	0,29	-1,82	-9,93	7,83	-11,16	-4,39	-50,16	16,44	1,11	N
aeg	90,37	91,16	0,63	0,97	0,45	-0,46	15,81	5,62	0,26	33,88	1,24	N
beg	90,87	91,53	0,44	1,50	6,96	-12,15	-35,85	26,72	-63,42	124,12	2,32	N
abeg	90,32	90,24	0,01	32,31	1,40	0,55	33,33	28,74	24,60	55,23	1,43	N
ceg	90,73	91,33	0,36	-2,96	-0,48	34,67	17,84	-18,96	-7,17	54,23	1,42	N
aceg	89,94	91,82	3,52	-1,24	-3,41	4,06	3,79	-9,50	4,54	34,19	1,25	N
bceg	90,73	91,18	0,20	-1,61	1,45	27,79	6,61	-10,18	-5,78	82,09	1,71	N
abceg	91,32	90,80	0,27	1,48	-1,55	1,44	19,56	15,91	48,92	95,46	1,88	N

Efeito	Graus dispersão		(R1-R2) <sup>2</sup>	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Fcal 3,92	significancia F
deg	90,18	89,76	0,18	-3,76	-1,74	8,77	1,66	-7,53	-55,65	39,25	1,29	N
adeg	90,69	92,17	2,19	3,13	-3,09	3,07	-1,54	-61,04	21,27	15,81	1,11	N
bdeg	90,3	91,94	2,67	29,52	2,04	3,32	-28,78	-10,75	-61,37	-97,25	1,90	N
abdeg	90,82	91,89	1,14	-2,36	-0,26	-1,65	23,12	24,26	24,80	5,01	1,03	N
cdeg	91,37	93,09	2,96	-0,01	-1,09	-4,64	-18,78	-6,51	-4,99	-28,97	1,20	N
acdeg	90,98	91,93	0,90	0,33	6,60	-4,95	3,25	-70,73	20,28	-9,76	1,06	N
bcdeg	90,82	91,67	0,72	1,99	6,08	-4,06	0,86	10,70	46,18	-5,66	1,04	N
abcdeg	91,09	92,35	1,60	-0,24	19,01	10,38	32,54	7,53	-7,48	-64,22	1,52	N
Fg	88,69	86,33	5,59	-10,53	-11,20	3,62	-2,63	1,53	33,84	-7,54	1,05	N
afg	89,45	91,53	4,34	0,08	8,95	11,92	6,13	-7,87	28,91	-23,99	1,17	N
bfg	90,51	92,14	2,65	-1,24	0,20	8,61	-27,49	17,00	-5,74	38,55	1,28	N
abfg	89,68	92,03	5,53	-0,44	-0,80	-0,61	-24,65	15,92	-2,27	3,81	1,02	N
cfg	89,88	91,67	3,19	0,30	-8,52	26,79	9,22	-17,36	-48,46	-33,42	1,24	N
acfg	91,25	91,05	0,04	-5,03	5,54	1,21	-2,99	12,84	36,52	-88,98	1,80	N
bcfg	91,5	91,47	0,00	0,19	-1,55	-26,36	16,33	-9,58	-60,64	46,65	1,35	N
abcfg	91,27	91,65	0,14	-1,85	-2,97	-6,68	11,18	20,88	2,36	56,14	1,44	N
dfg	91,37	92,23	0,74	0,34	2,79	10,38	-8,29	26,98	10,01	50,42	1,38	N
adfg	91,21	92,09	0,78	-0,43	30,80	-5,56	12,69	69,19	2,01	88,02	1,78	N
bdfg	91,36	91,82	0,21	3,16	1,72	-2,94	-30,60	-14,05	9,46	11,71	1,08	N
abdfg	90,2	92,03	3,36	0,07	3,09	-2,99	-26,36	12,95	26,08	54,70	1,42	N
cdfg	90,46	92,32	3,47	2,01	6,88	-1,34	-5,70	-3,20	-53,51	76,92	1,65	N
acdfg	91,07	91,12	0,00	-1,54	-31,89	-2,30	-4,97	51,90	35,01	86,17	1,76	N

Efeito	Graus dispersão		(R1-R2) <sup>2</sup>	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	Fcal 3,92	significancia F
bcdfg	90,85	91,72	0,75	-2,06	0,34	7,69	-0,30	22,03	-64,21	25,26	1,18	N
abcdfg	90,91	92,48	2,46	0,88	-2,23	12,93	14,43	31,69	-3,17	-53,66	1,41	N
efg	90,76	91,76	1,01	-1,25	10,62	20,15	8,30	8,76	-9,40	-4,93	1,03	N
aefg	89,32	91,30	3,94	2,88	0,80	-0,99	-9,22	2,84	-1,07	3,47	1,02	N
befg	91,24	92,97	3,00	-3,15	-5,32	14,06	-25,58	-12,21	30,20	84,99	1,75	N
abefg	90,64	91,57	0,86	0,14	-2,04	-1,41	19,67	-5,15	30,46	63,00	1,50	N
cefg	91,09	91,65	0,31	0,04	-0,77	28,01	-15,94	20,98	42,21	-7,99	1,05	N
acefg	89,84	91,22	1,90	3,15	-3,09	1,37	-0,06	4,25	27,00	16,62	1,11	N
bcefg	91,57	88,96	6,83	-3,47	-3,55	-38,77	-0,96	0,73	55,10	88,52	1,79	N
abcefg	90,64	92,05	1,98	1,71	2,93	-2,57	5,24	14,74	9,66	61,04	1,49	N
defg	91,38	91,65	0,07	2,93	4,13	-9,82	-21,15	-17,52	-5,92	8,32	1,05	N
adefg	91,6	91,83	0,05	-2,14	3,30	3,28	-15,47	45,26	7,07	0,26	1,00	N
bdefg	91,18	91,80	0,38	1,58	3,11	-2,32	-26,64	15,88	-16,73	-15,21	1,10	N
abdefg	89,32	91,73	5,82	-4,85	5,18	6,48	36,19	6,20	14,00	-45,44	1,34	N
cdefg	91,63	91,27	0,13	-0,02	-5,07	-0,84	13,10	5,68	62,78	12,99	1,09	N
acdefg	91,3	91,78	0,23	5,43	-6,44	2,07	8,80	62,83	-9,69	30,73	1,22	N
bcdefg	90,77	92,13	1,84	0,10	5,45	-1,37	2,91	-4,30	57,16	-72,47	1,60	N
abcdefg	87,48	91,67	17,53	15,69	15,59	10,13	11,51	8,59	12,90	-44,26	1,33	N
	89,15	89,89	312,70									