



**UFOP**

Universidade Federal  
de Ouro Preto



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto  
Departamento de Engenharia de Minas  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral

---

**ENGENHARIA  
MINERAL**



ALMA MATER IN  
MINERALIA BRASILIENSIS

# **EFEITO DOS REAGENTES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA DE MINÉRIO OXIDADO DE ZINCO DE AMBRÓSIA NORTE EM ÓXIDO DE FERRO E QUARTZO**

**Geraldo Magela Pereira Duarte**

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosa Malena Fernandes Lima**

**Ouro Preto – MG**

**Fevereiro de 2021**

Universidade Federal de Ouro  
Preto

Escola de Minas

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM

Geraldo Magela Pereira Duarte

# **EFEITO DOS REAGENTES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA DE MINÉRIO OXIDADO DE ZINCO DE AMBRÓSIA NORTE EM ÓXIDO DE FERRO E QUARTZO**

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

**Ouro Preto - MG**

**Fevereiro de 2021**

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

D812e Duarte, Geraldo Magela Pereira.

Efeito dos reagentes utilizados na flotação catiônica de minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte em óxido de ferro e quartzo.

[manuscrito] / Geraldo Magela Pereira Duarte. - 2021.

108 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Rosa Malena Fernandes Lima.

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

Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

1. Beneficiamento de minério. 2. Flotação. 3. Quartzo. 4. Aminas. 5. Zinco. I. Lima, Rosa Malena Fernandes. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 622.765

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 /2526



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
REITORIA  
ESCOLA DE MINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Geraldo Magela Pereira Duarte**

### **EFEITO DOS REAGENTES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO CATIONICA DE MINÉRIO OXIDADO DE ZINCO DE AMBRÓSIA NORTE EM ÓXIDO DE FERRO E QUARTZO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 24 de fevereiro de 2021

#### Membros da banca

Profa. Dra. Rosa Malena Fernandes Lima - Orientadora (Universidade Federal de Ouro Preto)  
Dr. Adelson Dias de Souza - (Nexa Resources)  
Profa. Dra. Érica Linhares Reis - (Universidade Federal de Ouro Preto)

Rosa Malena Fernandes Lima, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 26/03/2021



Documento assinado eletronicamente por **Rosa Malena Fernandes Lima, CHEFE DO DEPARTAMENTO ENGENHARIA DE MINAS/EM**, em 26/03/2021, às 15:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0151901** e o código CRC **42C5B069**.

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço primeiramente a Deus pela saúde, força e proteção concedida para realização deste trabalho.*

*Aos meus pais, Leia e Carlos (in memoriam) por todos os ensinamentos éticos e morais que me serviram de base para minha caminhada até aqui. Aos meus irmãos, Cosme e Hugo, pelos conselhos durante esta jornada.*

*À professora e orientadora Dr<sup>a</sup>. Rosa Malena Fernandes Lima pela paciência, confiança e ensinamentos. Após sua orientação, finalizo este trabalho com a certeza de ter evoluído pessoalmente e profissionalmente.*

*À Nexa Resources pela concessão da bolsa de mestrado, amostra de minério e realização das análises químicas e financiamento da pesquisa.*

*Ao Dr. Adelson Dias por acreditar no projeto, pela disponibilidade e contribuições.*

*À professora Dr<sup>a</sup>. Érika Linhares pelas contribuições desde a etapa de qualificação e pela disponibilidade.*

*À Débora pelo carinho, apoio e incentivo.*

*Aos colegas de PPGEM, em especial a Paola, Geriane e Maísa pelas conversas, auxílios e conhecimentos compartilhados.*

*Aos técnicos do DEMIN, em especial o Luiz Cláudio do Sacramento, pelas conversas, suporte e ensinamentos no Laboratório de Propriedades Interfaciais.*

*Aos colegas da RAL Projetos pelo incentivo e compreensão durante a finalização da escrita deste trabalho.*

*À Fapemig pelos recursos utilizados na compra e manutenção dos equipamentos do laboratório do DEMIN que foram utilizados durante a pesquisa.*

## RESUMO

Devido à grande eficácia do Zn na proteção do aço contra a corrosão e da facilidade de combinar-se com vários elementos químicos, o mesmo é o mais importante metal não ferroso aplicado a diversos segmentos industriais. A Nexa Resources é a única empresa que extrai zinco em território brasileiro. Um de seus depósitos, Ambrósia Norte, possui smithsonita (mineral minério) associada a óxidos de ferro, quartzo e dolomita. Neste trabalho foram feitos ensaios de flotação em bancada em pH 11 variando as concentrações do sulfeto de sódio (2000-3000 g/t), silicato de sódio (500-1000 g/t) e amina (400-800 g/t). Os resultados obtidos foram insatisfatórios não permitindo sua aplicabilidade em escala industrial. Logo, fez-se necessário avaliar o efeito dos reagentes utilizados na flotação catiônica de minério oxidado de zinco em óxido de ferro e quartzo. Para tal foram efetuados ensaios de microflotação, potencial eletrocinético e estudos de adsorção seguido de espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier. Através dos ensaios de microflotação, constatou-se que o quartzo e a hematita possuem alta flotabilidade com amina em pH 11 (>80%). A presença do silicato de sódio não causou alteração significativa na flotabilidade dos minerais, porém o sulfeto de sódio causou efeito depressor sobre a hematita, reduzindo sua flotabilidade para 23%. Ao analisar a presença dos íons Zn, Ca e Mg, constatou-se que nenhum deles na concentração utilizada ( $10^{-4}$  M) interfere significativamente na flotabilidade do quartzo no sistema contendo silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina, alteração inferior a 2%. Já para a hematita, a presença do Zn ativou a superfície do mineral, anulando o efeito depressor do sulfeto de sódio, restaurando a flotabilidade do mineral para 76%. A presença dos íons Ca, Mg e Zn deixaram os potenciais eletrocinético dos minerais menos negativos, com exceção a hematita na presença do Mg ou Ca seguido do condicionamento sequencial de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina. Somente a amina provocou alterações nos espectros infravermelhos da smithsonita, hematita e quartzo. Observou-se que os íons Zn influenciam na flotação da smithsonita e óxidos de ferro e que se torna inviável realizar a separação seletiva entre smithsonita, quartzo e óxidos de ferro na flotação catiônica, utilizando silicato de sódio e sulfeto de sódio.

**Palavras chave:** smithsonita, óxido de ferro, quartzo, amina, silicato de sódio, sulfeto de sódio.

## ABSTRACT

Due to the great effectiveness of zinc in protecting steel against corrosion and the ease of combining with various chemical elements, it is the most important non-ferrous metal supplied to various industrial segments. Nexa Resources is a unique company that extracts zinc in the Brazilian territory. There are smithsonite (mineral ore) associated with iron oxides, quartz and dolomite in one of Nexa Resources deposits, Ambrósia Norte. In this work, bench flotation tests were carried out at pH 11, varying sodium sulfide (2000-3000 g/ton), sodium silicate (500-1000 g/ton) and amine (400-800 g/t) concentrations. The results obtained were unsatisfactory and do not allow its applicability on an industrial scale. Therefore, it was necessary to evaluate the effect of the reagents used in the cationic flotation of oxidized zinc ore in quartz and iron oxide. Microflotation, electrokinetic potential and adsorption studies were carried out using Fourier transform infrared spectroscopy. Through microflotation tests, it was found that quartz and hematite have high flotability with amine at pH 11 (> 80%). The presence of sodium silicate did not cause a significant change in the flotability of both minerals, but sodium sulfide caused a depressant effect on hematite, reducing its floatability to 23%. When analyzing the presence of Zn, Ca and Mg ions ( $10^{-4}$  M), it was found that none of them interfere with the flotability of quartz in the system containing sodium silicate, sodium sulfide and amine, less than 2% change. For hematite, the Zn activated the mineral's surface, canceling the depressant effect of sodium sulfide, restoring the mineral's floatability to 76%. The ions Ca, Mg and Zn left the electrokinetic potentials of the least negative minerals, with the exception of hematite in the presence of Mg or Ca followed by the sequential conditioning of sodium silicate, sodium sulfide and amine. Only amine caused changes in the infrared spectra of smithsonite, hematite and quartz. It was observed that the Zn ions influence smithsonite flotation and iron oxides and that it becomes impossible to perform a selective separation between smithsonite, quartz and iron oxides in cationic flotation using sodium silicate and sodium sulfide.

**Keywords:** smithsonite, iron oxide, quartz, amine, sodium silicate, sodium sulfide.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO .....	15
3. OBJETIVOS.....	17
3.1 Objetivo geral .....	17
3.2 Objetivos específicos .....	17
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
4.1 Reagentes utilizados na flotação de minério de zinco oxidado.....	18
4.1.1 Coletores.....	18
4.1.1.1 Amina .....	18
4.1.2 Modificadores.....	20
4.1.2.1 Silicato de sódio .....	20
4.1.2.2 Sulfeto de sódio.....	22
4.2 Rotas de flotação para beneficiamento de minérios de zinco .....	24
4.2.1 Minérios sulfetados de zinco .....	24
4.2.2 Minérios oxidados de zinco.....	24
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
5.1 Amostras de Minério e Minerais Puros .....	29
5.1.1 Minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte .....	29
5.1.2 Amostras Minerais Puras .....	31
5.2 Reagentes.....	32
5.3 Ensaios de microflotação.....	35
5.4 Potencial eletrocinético .....	39
5.4.1 Minerais condicionados individualmente com os reagentes .....	41
5.4.2 Minerais condicionados com silicato de sódio/Na <sub>2</sub> S/íons (Ca, Mg ou Zn), seguido de condicionamento com amina .....	41
5.4.3 Determinação do potencial eletrocinético dos minerais condicionados com silicato de sódio, sulfeto de sódio, seguido do condicionamento com amina.....	42
Para determinação de potencial eletrocinético dos minerais condicionado com depressor (silicato de sódio), ativador (Na <sub>2</sub> S) seguido de condicionamento com amina, o procedimento experimental foi conduzido da seguinte forma: .....	42
5.4.4 Minerais condicionados com os cátions Ca, Mg e Zn, seguido de condicionamento com , silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina.....	43
5.5 Ensaios de adsorção/espectroscopia no infravermelho a transformada de Fourier .....	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
6.1 Estudos fundamentais com quartzo e hematita com os reagentes, utilizados na flotação catiônica do minério oxidado de zinco .....	44



6.1.1 Ensaio de microflotação .....	45
6.1.2 Efeito dos íons Zn, Ca e Mg com os reagentes usados na flotação catiônica de minério oxidado de zinco.....	50
6.1.3 Potencial eletrocínético.....	57
6.1.3.1 Minerais condicionados com cada reagente.....	57
6.1.3.2 Minerais condicionados com silicato de sódio, sulfeto de sódio ou íons (Zn, Ca ou Mg) seguido do condicionamento com amina.....	63
6.4 Ensaio de adsorção/espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier	71
6.4.1 Espectros no infravermelho de referência .....	71
6.4.2 Espectros no infravermelho dos minerais condicionados com reagentes .....	74
7. CONCLUSÕES .....	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
APÊNDICE A.....	87
ANEXO B.....	103

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Usos do zinco (adaptado de INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2019). .....	13
Figura 2 - Diagrama de distribuição de espécies da dodecilamina ( $5 \times 10^{-5}$ mol/l) em função do pH (adaptado de SOMASUDARAN, 2006). .....	19
Figura 3 - Modelo esquemático da adsorção da dodecilamina na superfície da smithsonita tratada com sulfeto de sódio (adaptado de HOSSEINI, 2008). .....	20
Figura 4 - Diagrama de distribuição de espécies do silicato de sódio em função do pH (adaptado de SOMASUDARAN, 2006). .....	21
Figura 5 - Recuperação da calcita em função do pH na presença de oleato ( $5 \times 10^{-5}$ M) e silicato de sódio $5 \times 10^{-5}$ M (adaptado de FUERSTENAU et al. apud RAO, 2004). ....	22
Figura 6 - Diagrama de distribuição de espécies do sulfeto de sódio em função do pH (adaptado de WU et al., 2015). .....	23
Figura 7 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 com de 18,5 mg/L de amina. ....	46
Figura 8 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 com silicato de sódio (0 e 6 mg/L) com amina (18,5 mg/L). .....	47
Figura 9 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 com de sulfeto de sódio (0 e $5 \times 10^{-3}$ M) e amina (18,5 mg/L). .....	48
Figura 10 - Flotabilidade do quartzo em pH 11 com condicionado silicato de sódio (6 mL), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-5}$ M) e silicato de sódio e sulfeto de sódio, seguido de amina (18,5 mg/L). .....	49
Figura 11 - Flotabilidade da hematita em pH 11 com silicato de sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-5}$ M) e silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina (18,5 mg/L). .....	49
Figura 12 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 condicionados com os $10^{-5}$ M de cátions Zn, Mg e Ca e amina (18,5 mg/L). .....	51
Figura 13 - Diagrama de distribuição das espécies do $Mg^{2+}$ na concentração de $10^{-4}$ M em função do pH (adaptado de Butler, 1964 apud FUERSTENAU et al., 1985). .....	52
Figura 14 - Diagrama de distribuição das espécies do $Ca^{2+}$ na concentração de $10^{-4}$ M em função do pH (adaptado de FUERSTENAU e PALMER, 1976) .....	52
Figura 15 - Diagrama de distribuição das espécies formadas na dissolução do $Zn(OH)_2$ em função do pH (Lenzi et. al., 2011). .....	53
Figura 16 - Flotabilidade do quartzo (a) e da hematita (b) em pH 11 na presença de $1 \times 10^{-5}$ M dos íons Ca, Mg e Zn após condicionamento com silicato de sódio (6 mg/L) e amina (18,5 mg/L). .....	54
Figura 17 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 na presença de $1 \times 10^{-5}$ M de íons Zn, Mg e Ca com sulfeto de sódio ( $1 \times 10^{-3}$ M) e amina (18,5 mg/L). .....	55
Figura 18 - Flotabilidade do quartzo (a) e da hematita (b) em pH 11 na presença de $1 \times 10^{-5}$ M de cátions (Zn, Mg e Ca) com silicato sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $1 \times 10^{-3}$ M) e amina (18,5 mg/L). .....	56
Figura 19 - Potencial eletrocinético do quartzo e da hematita na presença do eletrólito indiferente ( $1 \times 10^{-4}$ M) em função do pH. ....	58
Figura 20 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) em função do pH na ausência e condicionados com silicato de sódio (6 mg/L) para força iônica constante ( $NaCl = 10^{-4}$ M). .....	60
Figura 21 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) na ausência e condicionados com sulfeto de sódio ( $1 \times 10^{-3}$ M) para força iônica de $NaCl = 1 \times 10^{-4}$ M. ....	61

Figura 22 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e hematita (b) na ausência e condicionados com amina (18,5 mg/L) para força iônica (NaCl = $1 \times 10^{-4}$ M).....	62
Figura 23 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) na ausência e condicionados com $10^{-5}$ M de íons Zn, Ca e Mg em função do pH para força iônica constante (NaCl = $10^{-4}$ M) .....	64
Figura 24 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) com o eletrólito indiferente ( $1 \times 10^{-4}$ M) na presença de amina (18,5 mg/L), silicato de sódio (6 mg/L) e silicato de sódio seguido do condicionamento com amina.....	65
Figura 25 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) e da hematita condicionados com amina (18,5 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$ M) e sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$ M) seguido do condicionamento com amina (18,5 mg/L) para força iônica NaCl ( $1 \times 10^{-4}$ M). .....	67
Figura 26 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo e da hematita condicionado com silicato de sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$ M) e amina (18,5 mg/L). Força iônica (NaCl = $1 \times 10^{-4}$ M). .....	68
Figura 27 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) condicionado com Zn, Ca e Mg ( $1 \times 10^{-5}$ M) e condicionado com os íons Zn, Ca e Mg ( $1 \times 10^{-5}$ M) seguido do condicionamento com amina (18,5 mg/L) para força iônica NaCl = $10^{-4}$ M.....	69
Figura 28 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) e hematita condicionados sequencialmente com Zn, Ca e Mg ( $1 \times 10^{-3}$ M), silicato de sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$ M) e amina (18,5 mg/L) (Força iônica NaCl = $10^{-4}$ M) .....	72
Figura A.3.1 - Distribuição granulométrica do minério deslamado.....	91
Figura A.4.1 - Difratoograma de raios X da amostra deslamada do minério oxidado de zinco. ....	93
Figura A.4.2 - Difratoograma de raios X da amostra de lama.....	93
Figura A.4.3 - Termograma da amostra deslamada. ....	94
Figura A.4.4 - Termograma da amostra de lama.....	95
Figura A.5.1 - Efeito das dosagens de $\text{Na}_2\text{S}$ , silicato de sódio e amina no teor (a) e recuperação de Zn (b). ....	97
Figura A.5.3 - Efeitos principais para o teor de Zn .....	99
Figura A.5.4 - Efeitos principais para a recuperação de Zn.....	100
Figura A.5.5 - Interações entre os fatores para o teor (a) e recuperação (b) de Zn... ..	100
Figura A.5.6 - Gráficos de cubo para o teor (a) e recuperação (b) de Zn. ....	101
Figura A.5.7 - Gráfico de otimização para o teor de Zn no concentrado.....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de aminas de acordo com seu grau de substituição (BALTAR, 2010). .....	19
Tabela 2 - Análise granuloquímica da amostra deslamada utilizada na flotação catiônica em bancada. ....	30
Tabela 3 - Composição química e PPC das amostras de quartzo.....	32
Tabela 4 - Composição química e PPC das amostras de hematita.....	32
Tabela 5 - Reagentes utilizados nos ensaios efetuados. ....	33
Tabela 6 - Parâmetros utilizados nos ensaios de microflotação.....	35
Tabela 7 - Dosagem dos reagentes com seus respectivos tempos de condicionamento (Souza, 2018). ....	36
Tabela 8 - Parâmetro e condições dos ensaios de potencial eletrocinético do quartzo e da hematita.....	40
Tabela A.3.1 - Massa específica da alimentação deslamada e da lama. ....	92
Tabela A.5.1 - Resultados da flotação catiônica de acordo com o planejamento fatorial de experimentos. ....	96
Tabela A.5.2 - Sumário de efeitos e coeficientes para as unidades codificadas para um nível de 95% de confiança para o teor e recuperação de Zn .....	98

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à grande eficácia do Zn na proteção do aço contra a corrosão e da facilidade de combinar-se com vários elementos químicos, o mesmo é o mais importante metal não ferroso aplicado a diversos segmentos industriais. Como pode ser visto na Figura 1, 50% do Zn atualmente produzido destina-se à galvanização de aços (INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2016).

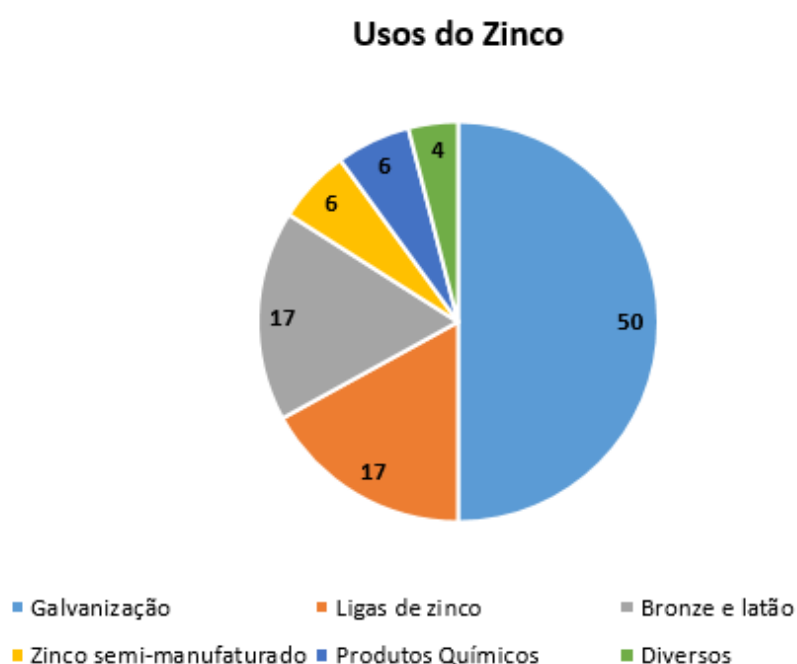


Figura 1 - Usos do zinco (adaptado de INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2019).

Os depósitos de minério de zinco são classificados em função do mineral portador deste metal em dois tipos (NUSPL, 2009, RAO, 2004; BULATOVIC, 2007):

- i. Minério sulfetado: neste tipo de minério, os principais minerais minérios são a esfalerita ( $ZnS$ ), que pode conter até 20% de substituição isomórfica do  $Zn^{2+}$  pelo  $Fe^{2+}$  e sua variação cristalina contendo ferro, marmatita ( $Zn, Fe$ )S. Estes minerais ocorrem associados a outros

sulfetos (galena-  $PbS$ , calcopirita –  $CuS_2$ ) e aos minerais de ganga (pirita, pirrotita, calcita, dolomita, siderita e quartzo).

- ii. Minérios oxidados: neste tipo de minério, os minerais minérios de zinco consistem em silicatos (hemimorfita e willemita), carbonatos (smithsonita e hidrozincita) e os escassos óxidos de zinco (zincita e franklinita).

Os minérios sulfetados de zinco têm sido a principal fonte para a produção de Zn (aproximadamente 85% da produção mundial). Atualmente, a principal rota de concentração utilizada para este minério é a flotação aniônica (GORDON et al., 2003; ABKHOSHK et al., 2014).

Com o crescente consumo de zinco, os minérios oxidados de zinco foram reconhecidos como uma importante fonte alternativa para suprir as demandas do mercado (FENG; WEN, 2017). No entanto, sabe-se que a flotação de minérios oxidados de zinco contendo smithsonita, calcita e dolomita é pouco seletiva, devido ao fato dos carbonatos serem semissolúveis, liberando cátions em meio aquoso que interagem com as superfícies dos outros minerais presentes na polpa. Outro fator que deve ser levado em consideração é a similaridade das propriedades superficiais da smithsonita, calcita e dolomita (ABKHOSHK et al., 2014).

A Nexa Resources é a única empresa que extrai zinco em território brasileiro. Seus principais depósitos localizados nos municípios de Paracatu-MG e Vazante-MG produziram juntos em 2018 o equivalente a 167,2 mil toneladas de concentrado de zinco em metal contido. Atualmente, as reservas de minério sulfetado de zinco em Vazante-MG encontra-se próximo de 50% de sua vida útil e por isso tornam-se necessários novos estudos para o aproveitamento de reservas de diferentes tipologias, visando garantir a continuidade das atividades da empresa em Minas Gerais (FERREIRA, 2018).

## 2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Na literatura existem diferentes rotas para concentração de minério de zinco oxidado: flotação aniônica com oleato de sódio/silicato de sódio (coletor/depressor) ou xantato como coletor com sulfetização prévia e ativação com  $\text{Cu}^{2+}$ ; flotação catiônica, usando amina como coletor após ativação com  $\text{Na}_2\text{S}$  e silicato de sódio como depressor; flotação usando mistura de coletores aniônico e catiônico. A escolha da rota de flotação mais adequada para um determinado minério é efetuada levando-se em consideração a composição mineralógica de sua ganga.

Para obtenção do zinco metálico, a lixiviação com ácido sulfúrico é vista como a opção mais versátil e viável dos processos disponíveis, e muitas das plantas comerciais de zinco em operação utilizam este processo. Para minérios de zinco oxidado, especialmente aqueles associados às gangas carbonáticas (calcita e dolomita), o consumo excessivo de ácido sulfúrico e a pobre lixiviação de Zn são fatores que causam preocupação (ABKHOSHK, et al., 2014).

Pelo exposto anteriormente, faz-se necessário o desenvolvimento e/ou aprimoramento de rotas de flotação de minérios de zinco oxidado, como é o caso de Ambrósia Norte, visando a obtenção de concentrados com menores teores de CaO e MgO provenientes da calcita e dolomita o que, em última análise, diminui os custos de refino do metal pela diminuição do consumo de ácido na etapa industrial de lixiviação.

Em ensaios de microflotação efetuados com a smithsonita e dolomita verificou-se a possibilidade tanto do uso da rota aniônica de flotação, usando oleato de sódio como coletor quanto da rota catiônica (Araújo, 2016 e Souza, 2018). A eficácia da rota aniônica foi comprovada em estudos de bancada efetuados com uma amostra de minério proveniente do depósito de Ambrósia Norte. No entanto, os resultados de bancada da rota catiônica não foram satisfatórios. Por esse

motivo, estudos fundamentais de flotação com outros minerais de ganga presentes neste minério podem propiciar o entendimento do baixo desempenho da rota catiônica e desta forma propiciar modificações no circuito de beneficiamento, visando à obtenção de concentrado com qualidade para aplicação industrial.



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

O trabalho proposto teve por objetivo investigar o efeito dos reagentes utilizados na flotação catiônica (silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina) sobre os minerais de ganga (óxido de ferro e quartzo), presentes no minério de zinco oxidado de Ambrósia Norte.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos foram:

- Efetuar ensaios de microflotação com amostras de minerais puros: hematita e quartzo nas condições otimizadas para separação seletiva entre smithsonita e dolomita, previamente determinadas por Souza (2018).
- Efetuar ensaios de microflotação da hematita e quartzo pré-condicionados com íons provenientes da dissolução da smithsonita e dolomita: Zn, Ca e Mg.
- Determinação de potencial eletrocinético da hematita e do quartzo nas mesmas condições dos ensaios de microflotação.
- Efetuar ensaios de adsorção/espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier com os reagentes estudados na superfície do quartzo, hematita e smithsonita.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão detalhada sobre os reagentes que foram utilizados nos ensaios propostos neste trabalho. Serão apresentadas também rotas de flotação para concentração de minérios de zinco.

### 4.1 Reagentes utilizados na flotação de minério de zinco oxidado

#### 4.1.1 Coletores

##### 4.1.1.1 Amina

As aminas são coletores catiônicos derivados da amônia ( $\text{NH}_3$ ), geradas pela substituição de um ou mais de seus átomos de hidrogênio por um número correspondente de grupos orgânicos. Conforme apresentado na Tabela 1, as aminas, dependendo do número de radicais hidrocarbônicos ligados ao átomo de nitrogênio são classificadas em: primárias, secundárias, terciária ou formar sais quaternários (BALTAR, 2010). Usualmente, na flotação catiônica de minério de zinco oxidado são utilizadas aminas primárias, contendo de 8 a 18 átomos de carbono em sua cadeia hidrocarbônica (HOSSEINI, 2008; MEHDILO et al., 2012; EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014).

Em meio aquoso, as aminas se solubilizam e formam diferentes espécies, que podem interagir (adsorver) com as superfícies dos minerais presentes na polpa de flotação. A Figura 2 apresenta o diagrama de especiação da dodecilamina ( $\text{pK}_{\text{a sol.}} = 10,63$ ) em função do pH. Observa-se que em valores de pH ácido e neutro predominam as espécies iônicas  $\text{RNH}_3^+$  e  $(\text{RNH}_3^+)_2^{2+}$ . A espécie molecular  $\text{RNH}_2$  precipita em pH maior do que 12. Em torno do pH 10,3 há um equilíbrio entre as formas iônicas e moleculares da dodecilamina (SOMASUDARAN, WANG, 2006; HOSSEINI, 2008).

Tabela 1 - Tipos de aminas de acordo com seu grau de substituição (BALTAR, 2010).

Substituições	Composto
$\text{NH}_3$	Amônia
$\text{RNH}_2$	Amina primária
$\text{R}_2\text{NH}$	Amina secundária
$\text{R}_3\text{N}$	Amina terciária
$\text{R}_4\text{N}.\text{Cl}$	Sal quaternário de amônia

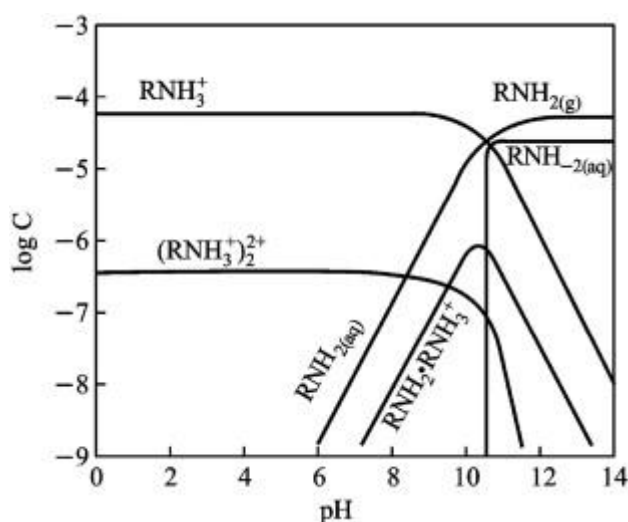


Figura 2 - Diagrama de distribuição de espécies da dodecilamina ( $5 \times 10^{-5}$  mol/l) em função do pH (adaptado de SOMASUDARAN, 2006).

Segundo Rao (2004) e Somasundaran e Wang (2006), a adsorção das aminas nas superfícies minerais carregadas negativamente, ocorre principalmente por atração eletrostática dos cátions aminium. Quanto maior o excesso da carga superficial negativa na superfície de um dado mineral, maior será a densidade de adsorção. Cátions presentes em solução pode ser um problema na flotação catiônica utilizando amina, estes por sua vez, competem com as aminas pelos sítios negativos presentes na superfície mineral, dificultando a adsorção do coletor. Em pH 11, a carga superficial líquida da smithsonita é negativa, uma vez que o ponto isoelétrico deste mineral ocorre em pH 8,2 (HOSSEINI, 2008;

SOUZA, 2018). Conforme pode ser observado pelo diagrama de espécies da Figura 2, a espécie predominante neste valor de pH é o  $\text{RNH}_2$ , seguido de  $\text{RNH}_3^+$ .

Hosseini (2008) realizou estudos de adsorção da dodecilamina pela smithsonita sulfetizada, utilizando espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier (técnica de reflectância difusa) e espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS). Baseando-se nos resultados obtidos, foi proposto um modelo esquemático de adsorção da dodecilamina na superfície da smithsonita sulfetizada, como pode ser visto na Figura 3.

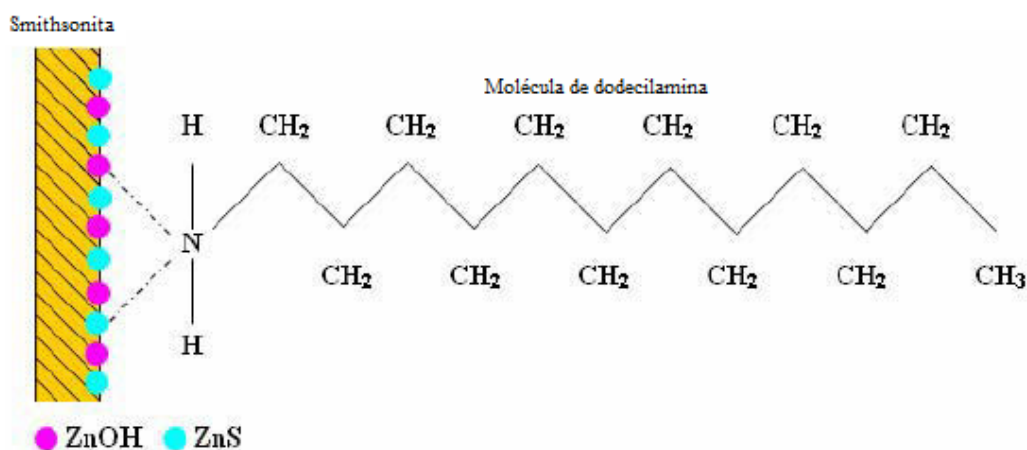


Figura 3 - Modelo esquemático da adsorção da dodecilamina na superfície da smithsonita tratada com sulfeto de sódio (adaptado de HOSSEINI, 2008).

## 4.1.2 Modificadores

### 4.1.2.1 Silicato de sódio

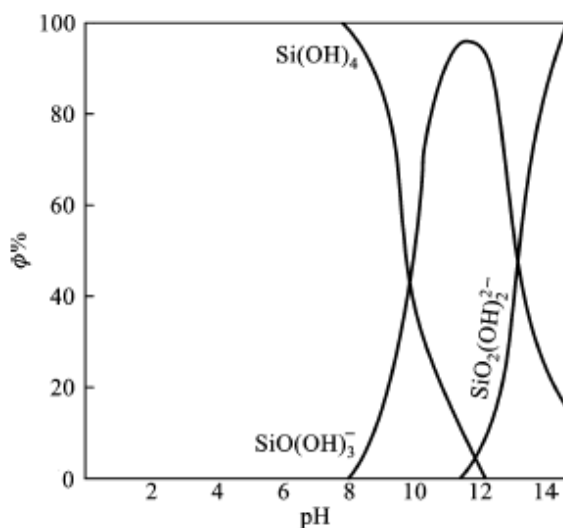
O silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), usualmente é utilizado na dispersão de partículas coloidais, produzidas durante a moagem de minérios mais friáveis. É também amplamente utilizado como depressor para minerais carbonáticos (calcita e dolomita) na flotação de minérios não sulfetados. A relação entre a proporção de

SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O é dada como módulo do silicato de sódio, podendo variar de 1,6 à 3,75 (RAO, 2004).

Em meio aquoso, o silicato de sódio se solubiliza e posteriormente se hidrolisa produzindo diferentes espécies em solução, que depende do pH e da proporção (concentração) do SiO<sub>2</sub>. Ver equações de solubilização e hidrólise do silicato de sódio apresentadas abaixo (Somasudaran, 2006):



A Figura 4 apresenta o diagrama de distribuição das espécies do silicato de sódio em função do pH. Observa-se que em valores de pH maior que 12, ocorre a predominância da espécie SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Em valores de pH menor que 9 predomina a espécie Si(OH)<sub>4</sub> e no intervalo de pH 9-12, predomina a espécie SiO(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>.



**Figura 4 - Diagrama de distribuição de espécies do silicato de sódio em função do pH (adaptado de SOMASUDARAN, 2006).**

Em minérios de zinco oxidados contendo calcita, o silicato de sódio reage com íons em solução, como por exemplo, cálcio, formando silicatos quase insolúveis e podendo interagir também com a superfície dos minerais presentes em polpa, impedindo a adsorção do coletor. O mecanismo de adsorção do silicato de sódio não é bem compreendido, mas acredita-se que na maioria dos casos, ocorre a adsorção física das micelas hidratadas da sílica na superfície dos minerais (BULATOVIC, 2007). No entanto, a eficácia do reagente como depressor da calcita com oleato de sódio como coletor é eficaz somente na faixa de pH entre 7 a 10, como pode ser visto na Figura 5.

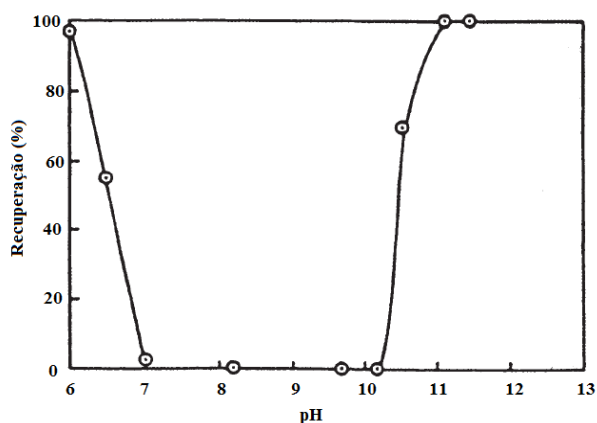


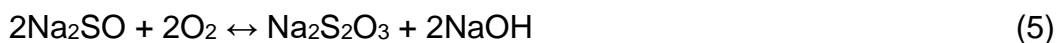
Figura 5 - Recuperação da calcita em função do pH na presença de oleato ( $5 \times 10^{-5} M$ ) e silicato de sódio  $5 \times 10^{-5} M$  (adaptado de FUERSTENAU et al. apud RAO, 2004).

#### 4.1.2.2 Sulfeto de sódio

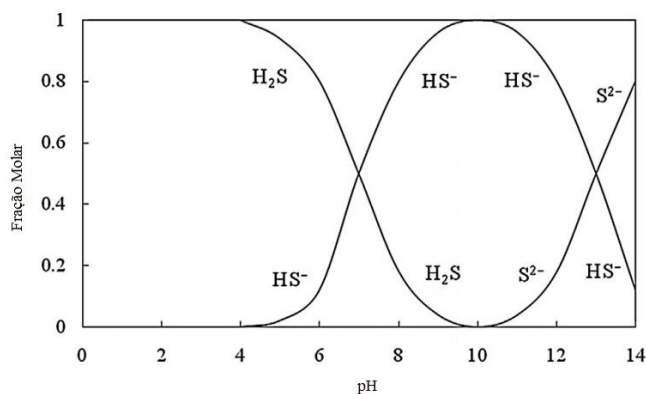
O sulfeto de sódio ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) é uma substância higroscópica solúvel em água, produzindo uma solução altamente alcalina, como mostra a Equação 4 (BULATOVIC, 2007):



Na presença de oxigênio, o sulfeto de sódio se oxida, formando tiosulfato de acordo com a Equação 5:



A Figura 6 apresenta o diagrama de distribuição das espécies de Na<sub>2</sub>S em função do pH. Em valores de pH menor que 7, predomina a espécie H<sub>2</sub>S, enquanto em valores de pH maior que 7 ocorre a predominância do HS<sup>-</sup>. Para pH maior que 13, a espécie predominante é S<sup>2-</sup>.



**Figura 6 - Diagrama de distribuição de espécies do sulfeto de sódio em função do pH (adaptado de WU et al., 2015).**

Segundo Marabini e Rinelli (1986) apud Hosseini (2008) após a sulfetização da smithsonita com Na<sub>2</sub>S, no caso de concentrações elevadas, a espécie ZnCO<sub>3</sub> irá desaparecer devido à formação de um revestimento de ZnS na forma de monocamadas. O aumento da sulfetização leva a um aumento na hidrofobicidade da superfície mineral. No entanto, seu excesso pode causar efeitos depressivos na flotação de minério oxidado de zinco, contendo smithsonita pois a adsorção dos ânions sulfetos divalentes na superfície mineral aumenta a carga negativa impedindo a adsorção do xantato.

As reações de sulfetização na smithsonita ocorrem de acordo com as Equações 6 e 7 (LUO et al., 2019):



## **4.2 Rotas de flotação para beneficiamento de minérios de zinco**

### **4.2.1 Minérios sulfetados de zinco**

As rotas para concentração dos sulfetos de zinco associados com Pb; Cu ou Pb e Cu por flotação são (BULATOVIC, 2007):

- i. Minério contendo sulfeto de Pb-Zn: Flotação da galena em pH 9, utilizando xantato como coletor, sulfato de zinco como depressor da esfalerita e cianeto de sódio como depressor da ganga, com posterior flotação da esfalerita em pH 10, utilizando sulfato de cobre como ativador e xantato como coletor;
- ii. Minério contendo sulfetos de Cu-Zn: flotação de calcopirita em pH 9, utilizando xantato como coletor e sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ) como depressor da esfalerita, seguida da flotação de esfalerita em pH 11, utilizando  $CuSO_4$  (ativador) e xantato
- iii. Minério contendo sulfetos de Cu-Pb-Zn: flotação sequencial de calcopirita em pH 5,5, utilizando cal e amido como depressoress e tionocarbamato como coletor, seguida pela flotação da galena em pH 9, utilizando cianeto de sódio e sulfato de zinco como depressoress e posterior flotação da esfalerita, utilizando sulfato de cobre e xantato como ativador e coletor, respectivamente.

### **4.2.2 Minérios oxidados de zinco**

As rotas de flotação utilizadas para concentração de minérios oxidados de zinco, cujo principal mineral minério de zinco é a smithsonita são (EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014):

- i. flotação catiônica em pH alcalino, utilizando amina como coletor e sulfeto de sódio como agente sulfetizante dos minerais de zinco;
- ii. flotação aniônica com sulfetização da smithsonita, seguida de ativação por sulfato do cobre ( $CuSO_4$ ), utilizando xantatos como coletor;



- iii. flotação cataniônica utilizando misturas de coletores catiônicos (aminas) e aniônicos (xantatos);
- iv. flotação aniônica com ácidos graxos como coletores;
- v. flotação com agentes quelantes, utilizados como coletores.

A seguir, serão apresentados alguns estudos de flotação em bancada, realizados com minérios oxidados de zinco, contendo em sua maior parte smithsonita como mineral minério.

Kashani e Rasshchi (2008) efetuaram estudos de flotação catiônica em pH 11,5 com um rejeito de circuito de flotação de minério de chumbo, contendo smithsonita, quartzo, calcita, caulinita e muscovita (nas seguintes condições: polpa = 30% de sólidos, Na<sub>2</sub>S (3400 g/t; condicionamento = 5 min.), amina primária (condicionamento = 10 min.), e óleo de pinho (60 g/t; condicionamento = 2 min). Nestes estudos foi verificado o aumento do teor de Zn no concentrado com o aumento da dosagem de amina (primária) até 356 g/t. No entanto, para dosagens superiores a esse valor, o teor de Zn diminuiu. Segundo os autores, esse comportamento está relacionado com a formação de uma segunda camada de amina “depositada” sobre a primeira camada da mesma, adsorvida por atração eletrostática com a superfície negativa da smithsonita, através de ligações de Van der Waals entre suas cadeias hidrocarbônicas, tornando o mineral hidrofílico, pelo fato da cabeça polar da segunda camada de coletor estar voltada para a solução.

Hosseini (2008) avaliou o desempenho das rotas catiônica (amina), aniônicas (oleato e xantato) e cataniônica (xantato/amina) para concentração de um minério oxidado de zinco composto basicamente por quartzo, sericita, smithsonita e caulinita, com teor de Zn = 10 %. Os principais resultados obtidos foram:

- i - Nos ensaios de flotação catiônica em pH 11,5, usando docecilamina (DDA) como coletor e sulfeto de sódio como agente sulfetizante e tempo de flotação de

15 min, a dosagem ótima de coletor foi de 300 g/t na presença de 2000 g/t de  $\text{Na}_2\text{S}$ , atingindo 84,5% de recuperação e um teor de 24,5% de Zn. Para concentração de sulfeto de sódio de 1000 g/t, a recuperação e o teor de Zn no concentrado foram baixos, indicando um nível insuficiente de sulfetização. Já para a concentração de 3000 g/t a recuperação caiu ligeiramente, indicando a ação depressora do sulfeto de sódio quando utilizado em excesso.

ii - Na flotação aniônica utilizando ácido oleico como coletor o melhor resultado obtido foi em pH 10 e dosagem de 300 g/t. Em pH 11, a recuperação caiu drasticamente, indicando baixa adsorção do ácido oleico na superfície da smithsonita. O tempo ótimo de flotação foi de 20 minutos.

iii - Na flotação aniônica em pH 10,5, usando amil xantato de potássio (KAX) como coletor observou-se a tendência de aumento da recuperação de Zn com o aumento da dosagem do coletor. A recuperação ótima (68%) ocorreu na dosagem de 600 g/t de KAX. No entanto, nesta concentração, o teor de Zn (16,2%) foi menor, indicando uma menor seletividade à medida que a concentração ótima for excedida. O tempo ótimo de flotação foi de 15 minutos.

iv - Na flotação cataniônica, utilizando mistura de KAX e dodecilamina observou-se, que o teor de Zn no concentrado variou de 17,2% a 24,1%. O melhor resultado foi obtido na proporção 3:1 de coletores (KAX:amina), atingindo uma recuperação de 82% e um teor de Zn de 24,1 %. O tempo ótimo de flotação foi de 20 minutos.

Ejtemaei, Irannajad e Gharabaghi (2011), efetuaram ensaios de flotação catiônica (alquilamina derivada do coco - Armac C), aniônica (ácido oleico) e cataniônica (Armac C: KAX) com uma amostra de minério de zinco oxidado (teor de Zn = 15,8 %) composto por smithsonita, quartzo, calcita, clorita, mica, hematita e dolomita. Também foram avaliados os efeitos dos depressores (silicato de sódio e hexametáfosfato de sódio) e agente sulfetizante. Os principais resultados destes estudos serão apresentados a seguir:

i - Na flotação catiônica em pH 11 com diferentes concentrações de aminas (400, 600, 800 e 1200 g/t) em função da concentração de sulfeto de sódio, observou-

se que a dosagem ótima do  $\text{Na}_2\text{S}$  foi de 3000 g/t. Na concentração de 2000 g/t a recuperação foi inferior, indicando uma sulfetização insuficiente. Para valores de  $\text{Na}_2\text{S}$  acima de 3000 g/t, a recuperação de Zn diminuiu com o aumento da concentração do sulfeto de sódio. Os autores atribuíram este resultado a alta concentração de íons  $\text{HS}^-$  na polpa devido ao uso excessivo de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

ii – Para dosagem ótima de amina (Armac C = 800 g/t) e 3000 g/t de  $\text{Na}_2\text{S}$ , verificou-se diminuição de 29 para 20% do teor de  $\text{SiO}_2$ , respectivamente na ausência e com 1500 g/t de silicato de sódio. O teor do CaO teve variação insignificante, confirmando que o silicato de sódio é um depressor de calcita somente na faixa de pH 7-10 (RAO, 2004). Para dosagens de hexametáfosfato de sódio nas mesmas concentrações testadas com o silicato de sódio, verificou-se que o teor de Zn aumentou de 15,8 para 24,7%. O teor de CaO caiu de 13,6 para 6,5%, confirmando a eficácia do hexametáfosfato de sódio para deprimir calcita em pH 11. O aumento da concentração, não causou efeito significativo no teor de  $\text{SiO}_2$ .

iii - Para flotação aniônica em pH 9, utilizando ácido oleico saponificado como coletor, observou-se que a dosagem ótima do coletor foi de 300 g/t, atingindo uma recuperação de aproximadamente 52% e teor de Zn no concentrado de 15,5%.

iv - Na flotação catiónica em pH 11, utilizando 800 g/t de Armac C em diferentes proporções de amil xantato de potássio. Observou-se que a maior recuperação (80%) foi atingida na proporção 1:1. Os teores de Zn nos concentrados obtidos variaram de 19% a 31%. A proporção ótima de coletor (Armac C: KAX) foi de 8:1. Nestas condições a recuperação de Zn foi de 64% e teor de Zn no concentrado de 31%.

Mehdilo et al. (2012) avaliou o efeito de  $\text{Na}_2\text{S}$  e dos depressores (silicato de sódio e hexametáfosfato de sódio) na flotação catiónica em pH 11 de um minério de zinco oxidado (teor de Zn = 21,6%), previamente deslamado, composto basicamente por smithsonita, calcita e quartzo. Os resultados principais foram:

i – A dosagem ótima de  $\text{Na}_2\text{S}$  foi de 7500 g/t, atingindo 42% de teor de Zn no concentrado e recuperação acima de 90%, utilizando uma mistura de aminas (Armac C = 50 g/t e Armac T = 300g/t). Os autores explicam que a dosagem é considerada relativamente alta, no entanto, nenhum outro reagente para controle de pH seria necessário.

ii – Para dosagem de 250 g/t de hexametáfosfato de sódio como depressor, a dosagem ótima de Armac C e Armac T foi de 300 g/t e 600 g/t, respectivamente. Na utilização do silicato de sódio como depressor, a dosagem ótima dos coletores passou para 800 g/t (Armac C) e 600 g/t (Armac T).

Ferreira (2018) verificou baixo desempenho da flotação catiônica em pH 11, efetuados com o minério oxidado de Ambrósia Norte, composto por smithsonita, quartzo, goethita, cerussita e dolomita e teor de 10,4% de Zn. Para amostra deslamada na condição otimizada ( $\text{Na}_2\text{S}$  = 3000 g/t, amina = 800 g/t, silicato de sódio = 1000 g/t) os teores de Zn,  $\text{SiO}_2$  e Fe no concentrado foram respectivamente de 17, 25 e 18,9%. A recuperação de Zn foi de 42%. No entanto, nas condições otimizadas da flotação aniônica em pH 9 (40% de sólidos, silicato de sódio = 500 g/t, oleato de sódio = 500 g/t) a recuperação e teor de Zn foram respectivamente de 76 e 31,7%, respectivamente. O que evidencia o melhor desempenho da rota aniônica com oleato de sódio em comparação com a rota catiônica.

## **5. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão descritas as metodologias aplicadas no preparo dos reagentes utilizados nos ensaios de flotação e estudos fundamentais (microflotação e determinação do potencial do potencial eletrocinético e ensaios de adsorção). As metodologias que foram utilizadas na preparação e caracterização da amostra do minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte para os testes de flotação em bancada, bem como para os ensaios de flotação propriamente ditos, estão descritas no APÊNDICE A.

### **5.1 Amostras de Minério e Minerais Puros**

#### **5.1.1 Minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte**

Os resultados da caracterização do minério estão apresentados no APÊNDICE A. Os minerais identificados pela difração de raios X foram goethita, smithsonita, cerussita, caulinita, quartzo. Além dos minerais identificados, em estudos prévios com a amostra de Ambrósia Norte foram identificados também hematita, dolomita, esfalerita, pirita, hemimorfita, pirofilita, piromorfita, clorita e franklinita (TEIXEIRA; LEMOS, 2014; FERREIRA, 2018).

A Tabela 2 apresenta a composição granuloquímica da amostra deslamada. Como pode ser visto, os teores de Si, Al e Mg são maiores na fração - 38 µm, provavelmente devido a presença de argilominerais como a caulinita (identificada na caracterização mineralógica) e os filossilicatos como cloritas e micas que foram previamente identificados conforme a distribuição modal do depósito de Ambrósia Norte (TEIXEIRA; LEMOS, 2014). Já para os teores de Zn, Fe e Pb, ocorre o inverso, os teores são maiores nas frações acima de 38 µm.

Tabela 2 - Composição granuloquímica da amostra deslamada utilizada na flotação catiônica em bancada.

Tamanho, $\mu\text{m}$	Massa, %	TEOR, %							DISTRIBUIÇÃO, %						
		Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
212	2,8	11,25	0,14	36,7	4,26	1,19	2,89	0,75	2,74	3,2	3,46	1,7	1,37	2,7	1,38
148	14,97	12,2	0,14	33,7	4,74	1,49	3,41	0,92	15,9	16,88	17,01	10,15	9,17	17,07	9,03
104,6	15,11	12,55	0,16	32,2	5,38	1,65	3,35	1,05	16,5	19,51	16,4	11,63	10,26	16,93	10,44
74	12,88	12,3	0,16	30,1	5,98	1,73	3,34	1,22	13,79	16,73	13,07	11,02	9,17	14,39	10,34
53	5,36	12,15	0,13	29,7	7,36	2,19	3,25	1,7	5,67	5,47	5,37	5,64	4,84	5,83	5,99
44	8,4	11,8	0,11	28,5	7,5	2,33	3,12	1,88	8,62	7,34	8,06	9,01	8,07	8,76	10,38
37	7,89	11,85	0,1	28,3	7,6	2,47	3,05	1,91	8,13	6,64	7,52	8,57	8,04	8,05	9,88
-37	32,59	10,1	0,09	26,5	9,07	3,65	2,41	1,99	28,65	24,23	29,11	42,28	49,08	26,27	42,56
<b>GLOBAL CALC</b>	100	<b>11,49</b>	<b>0,12</b>	<b>29,67</b>	<b>6,99</b>	<b>2,42</b>	<b>2,99</b>	<b>1,52</b>	100	100	100	100	100	100	100

Ferreira (2018) realizou ensaios de flotação catiônica do minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte e na condição otimizada ( $\text{Na}_2\text{S} = 3000 \text{ g/t}$ , amina = 800 g/t, silicato de sódio = 1000 g/t) os teores de Zn,  $\text{SiO}_2$  e Fe no concentrado foram respectivamente de 17, 25 e 19%. Devido ao baixo desempenho obtido, neste trabalho foram feitos testes em diferentes níveis de reagentes, cujos resultados estão apresentados no Apêndice A. Na condição otimizada para este trabalho ( $\text{Na}_2\text{S} = 2000 \text{ g/t}$ , amina = 800 g/t e silicato de sódio = 1000 g/t) os teores de Zn,  $\text{SiO}_2$  e Fe no concentrado foi de aproximadamente 12, 32 e 15%, respectivamente. Por esta razão, foram feitos estudos fundamentais para avaliar a separação seletiva entre smithsonita, quartzo e hematita na flotação catiônica.

### **5.1.2 Amostras Mineraias Puras**

As amostras de hematita e quartzo, usadas nos estudos fundamentais já haviam sido preparadas e previamente caracterizadas por Rocha (2020).

Nas tabelas 3 e 4 estão apresentadas respectivamente as composições químicas e perda por calcinação (PPC) das amostras de quartzo e hematita usadas nos ensaios de microflotação (fração granulométrica -215+75  $\mu\text{m}$ ) e potencial eletrocinético (-38  $\mu\text{m}$ ).

Pelas Tabelas 3 e 4 é possível constatar o elevado grau de pureza das amostras utilizadas nos ensaios de microflotação, potencial eletrocinético e ensaios de adsorção.

Para os ensaios de adsorção a fração granulométrica -38  $\mu\text{m}$  do quartzo e hematita foram pulverizadas em grau de ágata com pistilo até a obtenção de área superficial de 13,3  $\text{m}^2/\text{g}$  (quartzo) e 11,7  $\text{m}^2/\text{g}$  (hematita). As amostras de smithsonita utilizadas nos ensaios de adsorção já haviam sido preparadas por (Alves, 2020), que após a pulverização atingiram área superficial de 8,62  $\text{m}^2/\text{g}$ . Após cálculos estequiométricos a partir dos resultados da análise

termogravimétrica e análise química, a autora concluiu que a amostra de smithsonita possuía 92,19% de pureza.

**Tabela 3 - Composição química e PPC das amostras de quartzo**

<b>Fração</b>	<b>Teores (%)</b>					
<b>Granulométrica</b>						
<b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	PPC
<b>-212+75</b>	98,39	0,68	0,21	0,19	0,36	0,16
<b>-38</b>	99,29	0,06	0,28	0,18	0,06	0,11

**Tabela 4 - Composição química e PPC das amostras de hematita.**

<b>Fração</b>	<b>Teores (%)</b>						
<b>Granulométrica</b>							
<b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	Fe <sub>t</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	PPC
<b>-212+75</b>	69,10	0,80	0,20	0,05	0,05	0,04	0,01
<b>-38</b>	66,56	2,50	1,20	0,33	0,18	0,16	0,19

## 5.2 Reagentes

A Tabela 5 apresenta todos os reagentes utilizados nos ensaios efetuados. Cabe ressaltar aqui que todos os reagentes utilizados, exceto os reguladores de pH e as fontes de Zn, Ca e Mg, todos da marca Synth, foram fornecidos pela Nexa Resources.

A seguir serão descritos os procedimentos realizados no preparo das soluções dos reagentes utilizados nos ensaios efetuados neste trabalho.

- **Solução de silicato de sódio (2% p/v)**
  - i. Pesou-se 5,2g de silicato de sódio (38,4% de sólidos) em um béquer de 100 mL;
  - ii. adicionou-se 50 mL de água destilada;



- iii. agitou-se utilizando um agitador magnético por 10 minutos em agitação constante;
- iv. transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL
- v. completou-se com água destilada até o menisco;
- vi. tampou-se o balão e foi realizada uma homogeneização por inversão.

**Tabela 5 - Reagentes utilizados nos ensaios efetuados.**

<b>Reagente</b>	<b>Função</b>
<b>Amina</b>	Coletor catiônico
<b>Silicato de sódio</b>	Depressor
<b>Sulfeto de sódio</b>	Agente sulfetizante
<b>Oléo de pinho</b>	Espumante
<b>Hidróxido de sódio P.A.</b>	Regulador de pH
<b>Ácido clorídrico P.A.</b>	Regulador de pH
<b>Cloreto de Cálcio [CaCl<sub>2</sub>]</b>	Fonte de Ca
<b>Cloreto de Magnésio [MgCl<sub>2</sub>]</b>	Fonte de Mg
<b>Cloreto de Zinco [ZnCl<sub>2</sub>]</b>	Fonte de Zn

- **Solução de sulfeto de sódio (10% p/v)**
  - i. Pesou-se 10g de sulfeto de sódio em um béquer de 100 mL;
  - ii. adicionou-se 50 mL de água destilada;
  - iii. agitou-se utilizando um agitador magnético por 10 minutos em agitação constante;
  - iv. transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL;
  - v. completou-se com água destilada até o menisco;
  - vi. tampou-se o balão e foi realizada uma homogeneização por inversão.

- **Soluções dos cloretos de cálcio, zinco e magnésio (0,01 e 0,1% p/v)**
  - i. Pesagem da massa necessária em balança analítica para obtenção da massa necessária;
  - ii. Adicionou-se 50 mL de água destilada;
  - iii. Agitou-se utilizando um agitador magnético por 15 minutos;
  - iv. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL;
  - v. Completou-se com água destilada até o menisco;
  - vi. Tampou-se o balão e foi realizada a homogeneização por inversão;
  
- **Solução de amina (2% p/v)**
  - i. Pesou-se 2g de amina em um béquer de 100 mL;
  - ii. adicionou-se 50 mL de água destilada;
  - iii. agitou-se utilizando um agitador magnético por 10 minutos em agitação constante;
  - iv. transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL;
  - v. completou-se com água destilada até o menisco;
  - vi. tampou-se o balão e foi realizada uma homogeneização por inversão.
  
- **Solução de HCl (5% p/v)**
  - i. Em um béquer de 100 mL, mediu-se 50 ml de água destilada;
  - ii. tranferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL;
  - iii. com auxílio de uma pipeta transferiu-se 11,2 mL de ácido clorídrico (37,5% de HCl) para o balão volumétrico;
  - iv. completou-se com água destilada até o menisco;
  - v. tampou-se o balão e foi realizada uma homogeneização por inversão.
  
- **Solução de NaOH (2 e 12% p/v)**
  - i. Pesou-se 2 ou 12g de hidróxido de sódio em um béquer de 100 mL;
  - ii. adicionou-se 70 mL de água destilada;

- iii. agitou-se utilizando um agitador magnético por 10 minutos em agitação constante;
- iv. transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL;
- v. completou-se com água destilada até o menisco;
- vi. tampou-se o balão e foi realizada uma homogeneização por inversão.

### 5.3 Ensaios de microflotação

Os testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado (feitos em triplicata com desvio padrão máximo de 5%) visaram avaliar a flotabilidade dos minerais de ganga do minério de zinco oxidado de Ambrósia Norte (goethita e quartzo) nas condições otimizadas de flotação da smithsonita, determinadas por Souza (2018). Cabe ressaltar aqui, que devido à similaridade das propriedades superficiais da goethita e da hematita (IWASAKI; COOKE; COLOMBO, 1960) optou-se pela utilização de uma amostra de hematita do Laboratório de Propriedades Interfaciais. Posteriormente, foi avaliada também a influência dos íons Zn, Ca e Mg na flotabilidade tanto do quartzo quanto da hematita.

Os parâmetros utilizados nos ensaios de microflotação, a dosagem de reagentes com seus tempos de condicionamento estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

**Tabela 6 - Parâmetros utilizados nos ensaios de microflotação**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
Granulometria do mineral ( $\mu\text{m}$ )	-212+75
Massa de alimentação (g)	1,0
Volume do tubo de Hallimond (mL)	250,0
Vazão de gás nitrogênio (mL/min)	60,0
Velocidade de agitação (rpm)	500
Tempo de flotação (min)	1,0
pH	11,0

**Tabela 7 - Dosagem dos reagentes com seus respectivos tempos de condicionamento (Souza, 2018).**

<b>Reagente</b>	<b>Dosagem/Concentração</b>	<b>Tempo (minutos)</b>
Amina	18,5 mg/L	7
Silicato de sódio	6 mg/L	3
Sulfeto de sódio	$5 \times 10^{-3}$ M	3
ZnCl <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-5}$ M	3
MgCl <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-5}$ M	3
CaCl <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-5}$ M	3

O procedimento experimental dos ensaios de microflotação do quartzo e da hematita foram realizados, seguindo a metodologia descrita por Souza (2018), que será apresentado a seguir.

Em uma primeira fase foi determinado o arraste hidrodinâmico das partículas de quartzo e hematita, para ser descontado de todos os ensaios subsequentes, efetuados com as soluções de reagentes. O procedimento experimental para essa determinação constou de:

- i. Pesou-se 1 g de mineral (quartzo ou hematita) e o introduziu no tubo de Hallimond;
- ii. adicionou-se 50 ml de água destilada em pH natural;
- iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 1 minuto;
- iv. completou-se o volume do tubo de Hallimond com água destilada em pH natural;
- v. abriu-se o registro de gás nitrogênio na vazão de 60 mL/min e cronometrou-se 1 minuto para a flotação;
- vi. fechou-se o registro do gás nitrogênio, cessou-se a agitação magnética;
- vii. recolheu-se o flotado e afundado para serem filtrados, secados e pesados e posteriormente para efetuar o balanço de massa.

- **Ensaio com amina**

O procedimento experimental dos ensaios de microflotação efetuado com a amina foi o seguinte:

- i. Pesou-se 1 g de mineral (quartzo ou hematita), que foi introduzido no tubo Hallimond;
- ii. adicionou-se 45 mL de água destilada em pH 11 e 5 mL da solução de amina, correspondente à concentração de 18,5 mg/L em pH 11;
- iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 7 minutos;
- iv. completou-se o volume do tubo de Hallimond com água destilada em pH 11;
- v. idênticos aos passos v a vii do item para determinação do arraste hidrodinâmico.

- **Ensaio com silicato de sódio e amina**

- i. idêntico ao item i dos ensaios para determinação do arraste hidrodinâmico e amina;
- ii. adicionou-se 42 ml de água destilada em pH 11, 3 ml da solução de silicato de sódio na concentração correspondente a 6 mg/L em pH 11;
- iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 3 minutos;
- iv. idênticos aos passos iii a v dos ensaios efetuados com a amina;

- **Ensaio com sulfeto de sódio e amina**

- i. Idêntico ao item i dos ensaios para determinação do arraste hidrodinâmico e com a amina;
- ii. adicionou-se 42 ml de água destilada em pH 11, 3 ml da solução de sulfeto de sódio na concentração desejada ( $5 \times 10^{-3}$  M) em pH 11;
- iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 3 minutos;
- iv. idêntico aos passos iii a v dos ensaios efetuados com a amina.

- **Ensaio com silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina**

- i. Idêntico ao passo i dos ensaios com a amina;
- ii. adicionou-se 39 ml de água destilada em pH 11, 3 ml da solução de silicato de sódio na concentração desejada (6 mg/L) em pH 11;
- iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 3 minutos;

- iv. adicionou-se 3 ml da solução de sulfeto de sódio na concentração desejada ( $5 \times 10^{-3}$  M) em pH 11 e condicionou-se por 3 minutos;
  - v. idêntico aos passos de iii a v dos ensaios efetuados com a amina.
- **Ensaios com sais ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ) e amina**
    - i. Idênticos aos passos i a v dos ensaios com a amina;
    - ii. adicionou-se 42 ml de água destilada em pH 11, 3 ml ( $1 \times 10^{-5}$  M) da solução do sal ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ) em pH 11;
    - iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 3 minutos;
    - iv. idênticos aos passos i a v dos ensaios efetuados com a amina.
- **Ensaios com sais ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ), silicato de sódio e amina**
    - i. Idêntico ao passo i dos ensaios com a amina;
    - ii. adicionou-se 39 ml de água destilada em pH 11, 3 ml ( $1 \times 10^{-5}$  M) da solução do sal ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ) em pH 11;
    - iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 3 minutos;
    - iv. idênticos aos passos ii a iv dos ensaios efetuados com silicato de sódio e amina.
- **Ensaios com sais ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ), sulfeto de sódio e amina**
    - i. Idêntico ao passo i dos ensaios com a amina;
    - ii. adicionou-se 39 ml de água destilada em pH 11, 3 ml ( $1 \times 10^{-5}$  M) da solução do sal ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ) em pH 11;
    - iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 3 minutos;
    - iv. adicionou-se 3 ml da solução de sulfeto de sódio na concentração desejada em pH 11 e condicionou-se por 3 minutos;
    - v. idênticos aos passos iii a v, efetuados com a amina.
- **Ensaios com sais ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ), silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina**
    - i. Idêntico ao passo i efetuado nos ensaios com a amina;
    - ii. adicionou-se 36 ml de água destilada em pH 11, 3 ml ( $1 \times 10^{-5}$  M) da solução do sal ( $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  ou  $CaCl_2$ ) em pH 11;
    - iii. ligou-se o agitador magnético e condicionou-se por 3 minutos;

- iv. adicionou-se 3 ml da solução de silicato de sódio na concentração desejada em pH 11 e condicionou-se por 3 minutos;
- v. idênticos aos passos ii a iv dos ensaios efetuados com silicato de sódio e amina.

#### 5.4 Potencial eletrocinético

Para determinação do potencial eletrocinético do quartzo e da hematita foram realizados ensaios utilizando o zetâmetro da Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano Z pertencente ao Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP.

Os ensaios foram realizados em duplicata admitindo-se desvio padrão máximo de 5%. Cada ensaio realizava três medições do potencial eletrocinético. As massas de quartzo e hematita foram determinadas de maneira que a suspensão utilizada em cada ensaio tivesse porcentagem de sólidos com granulometria inferior a 10 µm igual a 0,01%. A solução de NaCl ( $1 \times 10^{-4}$  M) foi utilizada como eletrólito indiferente e mantinha a força iônica constante.

O tempo de sedimentação dos minerais foi calculada através da Lei de Stokes (Equação 5).

$$V_S = \frac{d^2 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f)}{18 \cdot \eta} \quad (5)$$

Onde:

$V_S$  é a velocidade de sedimentação dada em m/s;

$d$  é o diâmetro de corte das partículas (10 µm);

$g$  é a aceleração gravitacional (9,8 m/s<sup>2</sup>);

$\rho_s$  é o peso específico do mineral (5200 kg/m<sup>3</sup> para hematita e 2650 kg/m<sup>3</sup> para o quartzo);

$\rho_f$  é o peso específico do fluido (1000 kg/m<sup>3</sup> para água);

$\eta$  é a viscosidade do fluido (1,3x10<sup>-3</sup> kg/m.s para a água).

Ao obter a velocidade de sedimentação das partículas e sabendo a altura da proveta, foi possível calcular o tempo de sedimentação para as partículas de 10  $\mu\text{m}$  de quartzo (24 minutos) e hematita (12 minutos).

A Tabela 8 apresenta os parâmetros, as concentrações e as condições avaliadas durante os ensaios de potencial eletrocinético.

**Tabela 8 - Parâmetro e condições dos ensaios de potencial eletrocinético do quartzo e da hematita.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Concentração da solução de NaCl (M)	1x10 <sup>-4</sup>
Concentração da solução de amina (mg/L)	18,5
Tempo de condicionamento para amina (min)	7
Concentração da solução de silicato de sódio (mg/L)	6
Concentração da solução de sulfeto de sódio (M)	5x10 <sup>-3</sup>
Concentração das soluções de ZnCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> ou MgCl <sub>2</sub> (M)	1x10 <sup>-5</sup>
Tempo de condicionamento das soluções de sulfeto de sódio, silicato de sódio, ZnCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> e MgCl <sub>2</sub> (min)	3
pH	6, 8, 10, 11 e 12



#### 5.4.1 Minerais condicionados individualmente com os reagentes

Para a determinação de todos os valores de potencial eletrocinético dos minerais (quartzo e hematita) com os reagentes, foi utilizada força iônica constante ( $\text{NaCl} = 10^{-4} \text{ M}$ ). Para os minerais puros, os mesmos foram condicionados somente com o  $\text{NaCl}$  ( $10^{-4} \text{ M}$ ). O procedimento experimental para tais determinações foi o seguinte:

- i. Pesou-se uma amostra de 0,0333g do mineral quartzo ou 0,0250g do mineral hematita e transferiu-se a mesma para uma proveta graduada de 100 mL;
- ii. completou-se o volume da proveta com a solução de  $\text{NaCl}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ );
- iii. cobriu-se a proveta com filme plástico, agitou-se e posteriormente a mesma foi colocada em repouso por 24 minutos para o quartzo e 12 minutos para a hematita, para garantir que as partículas presentes em suspensão fossem menores que  $10 \mu\text{m}$ ;
- iv. transcorrido o tempo de sedimentação, com auxílio de uma pipeta retirou-se uma alíquota de 40 mL e transferiu-se para um béquer de vidro;
- v. adicionou-se ao béquer 10 mL da solução de amina, sulfeto de sódio, silicato de sódio ou sais ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{MgCl}_2$ ) na concentração desejada (Ver Tabela 8);
- vi. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante, utilizando as soluções de  $\text{NaOH}$  e  $\text{HCl}$  para o valor desejado (Ver Tabela 8);
- vii. cronometraram-se 7 minutos para os ensaios com amina e 3 minutos para os demais reagentes;
- viii. com auxílio de uma seringa, injetou-se uma alíquota da suspensão na cubeta do zetâmetro;
- ix. a cubeta era cuidadosamente secada e inserida no equipamento para dar início as medições.

#### 5.4.2 Minerais condicionados com silicato de sódio/ $\text{Na}_2\text{S}$ /íons (Ca, Mg ou

## **Zn), seguido de condicionamento com amina**

Para determinação de potencial eletrocinético dos minerais condicionado com depressor (silicato de sódio), ativador ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e com os íons Ca, Mg e Zn, o procedimento experimental foi conduzido da seguinte forma:

- i. Idêntico aos passos i a iv do item 5.4.1;
- ii. adicionou-se ao béquer 5 mL da solução de reagente (silicato de sódio ou sulfeto de sódio ou sais ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ ) na concentração desejada;
- iii. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- iv. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 3 minutos;
- v. adicionou-se 5 mL da solução de amina na concentração desejada;
- vi. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante, utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- vii. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 7 minutos;
- viii. idênticos aos passos viii e ix do item 5.4.1.

### **5.4.3 Determinação do potencial eletrocinético dos minerais condicionados com silicato de sódio, sulfeto de sódio, seguido do condicionamento com amina**

Para determinação de potencial eletrocinético dos minerais condicionado com depressor (silicato de sódio), ativador ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) seguido de condicionamento com amina, o procedimento experimental foi conduzido da seguinte forma:

- i. Idêntico aos passos i a v do item 5.4.1;
- ii. adicionou-se ao béquer 2,5 mL da solução de silicato de sódio na concentração desejada;
- iii. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante, utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- iv. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 3 minutos;

- v. adicionou-se 2,5 mL da solução de sulfeto de sódio na concentração desejada;
- vi. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- vii. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 3 minutos;
- viii. idênticos aos passos v a vii do item 5.4.2.;
- ix. idênticos aos passos viii e ix do item 5.4.1.

#### **5.4.4 Minerais condicionados com os cátions Ca, Mg e Zn, seguido de condicionamento com , silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina**

Para determinação de potencial eletrocinético dos minerais condicionado com Ca, Mg e Zn, seguido de condicionamento com depressor (silicato de sódio), ativador ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) seguido de condicionamento com amina, o procedimento experimental foi conduzido da seguinte forma:

- i. idêntico aos passos i a v do item 5.4.1.;
- ii. adicionou-se 2 mL da solução dos sais ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{MgCl}_2$ ) na concentração desejada;
- iii. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- iv. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 3 minutos;
- v. adicionou-se 2 mL da solução de silicato de sódio na concentração desejada;
- vi. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- vii. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 3 minutos;
- viii. adicionou-se 2 mL da solução de sulfeto de sódio na concentração desejada;
- ix. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- x. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 3 minutos;
- xi. adicionou-se 4 mL da solução de amina na concentração desejada;

- xii. ajustou-se o pH, sob agitação magnética constante utilizando as soluções de NaOH e HCl;
- xiii. deixou-se condicionar sob agitação magnética constante por 7 minutos;
- xiv. idêntico aos passos vi e vii do item 5.4.1.

## **5.5 Ensaios de adsorção/espectroscopia no infravermelho a transformada de Fourier**

Os ensaios de adsorção dos reagentes e íons utilizados previamente nos ensaios de microflotação foram efetuados com 80 mg de mineral (quartzo, smithsonita ou hematita), condicionados por 1 hora sob agitação constante em 100 ml de solução, contendo cada reagente separado e na sequência utilizada nos ensaios de microflotação. Posteriormente, os sólidos eram centrifugados, filtrados, lavados com água destilada em pH 10,5 por 3 vezes e secados em temperatura ambiente por uma semana.

Após os ensaios de adsorção a análise das amostras condicionadas com os reagentes foram feitas com auxílio do espectrômetro FTIR Thermo Electron (Nicolet 6700 Alum) pertencente ao Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termogravimétrica do DEMIN/UFOP. Para tal, 1 mg das amostras de minerais puros ou condicionados com os reagentes foram misturados com 200 mg de brometo de potássio (KBr) com auxílio de um almofariz de ágata e pistilo. A mistura era colocada no porta amostras de um acessório de reflectância difusa para coletar espectros utilizando 200 varreduras com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  polegadas e supressão de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

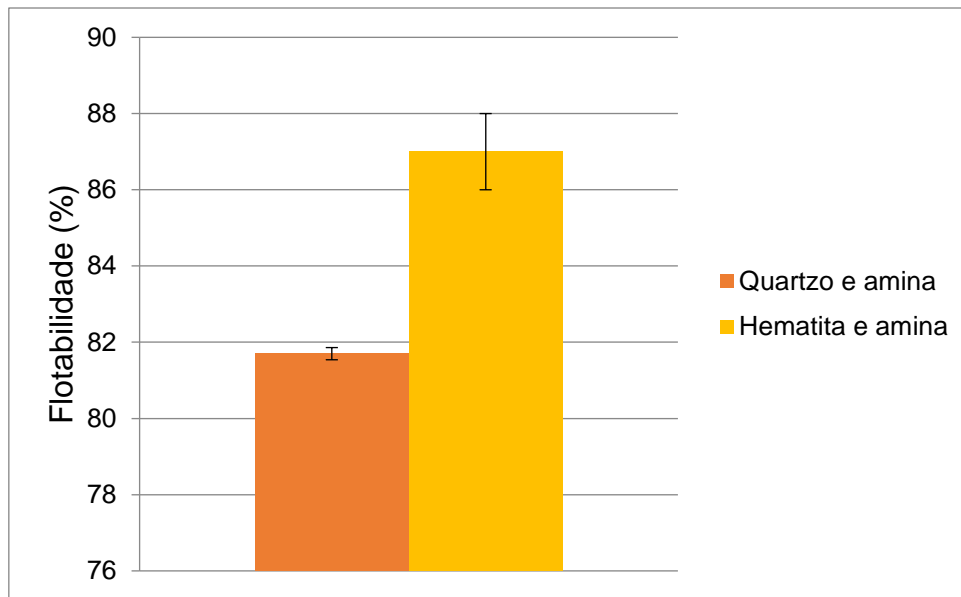
### **6.1 Estudos fundamentais com quartzo e hematita com os reagentes, utilizados na flotação catiônica do minério oxidado de zinco**

### 6.1.1 Ensaio de microflotação

Na Figura 7 estão apresentadas as flotabilidades do quartzo e hematita na condição de máxima flotabilidade da smithsonita, proveniente do depósito da Ambrósia Norte, determinada em trabalho prévio: pH 11 e 18,5 mg/L de amina (Souza, 2018). Como pode ser visto, a flotabilidade do quartzo foi de 81,7% e da hematita 87%. Souza (2018) obteve resultado semelhante na microflotação de smithsonita condicionada com 18,5 mg/L de amina em pH 11, alcançando flotabilidade máxima de 80,0%.

Irannajad, Ejtemaei e Gharabaghi (2009) após ensaios de microflotação de smithsonita e quartzo utilizando 500 g/t de ARMAC C (acetato de amina) em pH 11, observaram que a flotabilidade máxima foi de 82% para a smithsonita e aproximadamente 96% para o quartzo. No caso da dolomita nas mesmas condições, foi obtida 57,4% de flotabilidade. Segundo Somasundaran e Wang (2006) a flotação catiônica em pH 11 é favorecida pelo equilíbrio das espécies catiônicas e moleculares da amina, que possibilita uma melhor atuação do coletor, além de garantir seu caráter espumante. Com isso, foi possível notar a necessidade do uso de um depressor adequado para garantir uma janela de seletividade que permita a separação efetiva entre a smithsonita, quartzo, goethita e dolomita.

A Figura 8 apresenta as flotabilidades alcançadas pelo quartzo e pela hematita em pH 11, na presença de 6 mg/L de silicato de sódio e 18,5 mg/L de amina. Comparando as flotabilidades do quartzo e da hematita com amina, na presença e ausência do silicato de sódio, é possível notar uma queda de 1,2 pontos percentuais na flotabilidade do quartzo e um aumento de 3,5 pontos percentuais na flotabilidade da hematita.

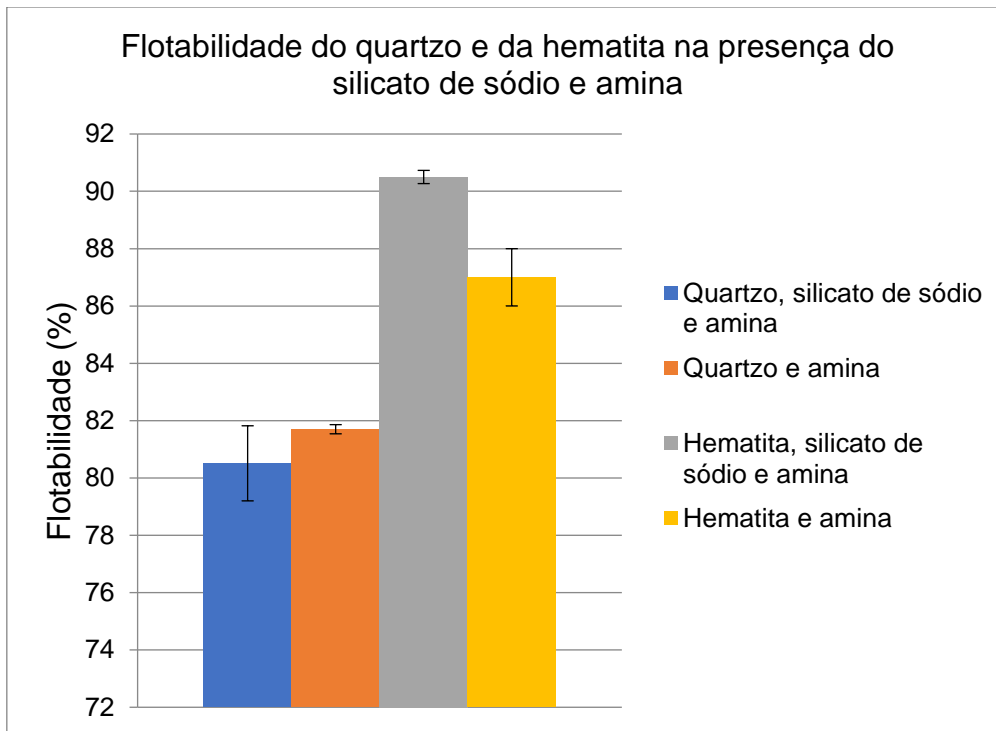


**Figura 7 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 com de 18, 5 mg/L de amina.**

Irannajad, Ejtemaei e Gharabaghi (2009) observaram que o silicato de sódio na dosagem de 1500 g/t reduziu a flotabilidade do quartzo de 98% para 70% e a smithsonita teve uma queda na flotabilidade de 92% para 85%. Para as mesmas condições testadas neste trabalho, Souza (2018) verificou o aumento da flotabilidade da smithsonita de 80,0% para 91,4% com o silicato de sódio. No caso da dolomita, foi verificado efeito ligeiramente depressor, reduzindo sua flotabilidade de 57,4% pra 46,5%. O aumento na flotabilidade da smithsonita e da hematita pode ter relação com a adsorção das espécies aniônicas do silicato de sódio na superfície dos minerais, tornando sua carga superficial mais negativa e favorecendo a atuação do coletor, cujo principal mecanismo de adsorção é por atração eletrostática (RAO, 2004). O mecanismo de adsorção do silicato de sódio não é bem compreendido, mas acredita-se que na maioria dos casos ocorre adsorção física das micelas hidratadas da sílica na superfície dos minerais (BULATOVIC, 2007).

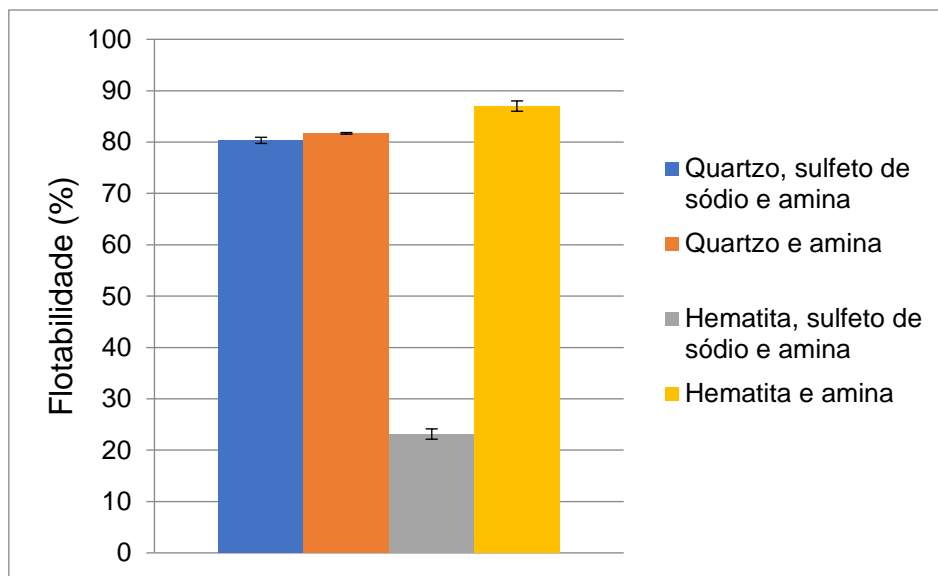
Para os testes de microflotação do quartzo e da hematita, utilizando  $5 \times 10^{-3}$  M de sulfeto de sódio e 18,5 mg/L de amina, observou-se uma leve queda na flotabilidade do quartzo, reduzindo de 81,7% para 80,3% e forte efeito depressor do sulfeto de sódio sobre a hematita, reduzindo sua flotabilidade de 87% para

23,1%, como pode ser visto pela Figura 9. No caso da smithsonita o uso de  $\text{Na}_2\text{S}$  aumenta acentuadamente a flotabilidade do mineral, devida à formação de um filme de sulfeto de zinco na superfície da mesma, favorecendo a atuação do coletor catiônico (KEQING et. al., 2005; HOSSEINI, 2008, IRANNAJAD, EJTEMAEI e GHARABAGHI, 2009; SOUZA, 2018; LAN et al., 2020).



**Figura 8 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 com silicato de sódio (0 e 6 mg/L) com amina (18,5 mg/L).**

O efeito depressor do sulfeto de sódio para a hematita pode ter relação com a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície da hematita devido a presença do sulfeto de sódio em polpa e posterior interação entre os íons  $\text{HS}^-$  com íons  $\text{Fe}^{2+}$ , formando uma monocamada de sulfeto de ferro,  $\text{FeS}$ , impedindo a adsorção do coletor catiônico (DAVYDOV; CHAUNG; SANGER, 1998; POULTON; KROM; RAISWELL, 2004; NEWELL; SKINNER; BRADSHAW, 2007).

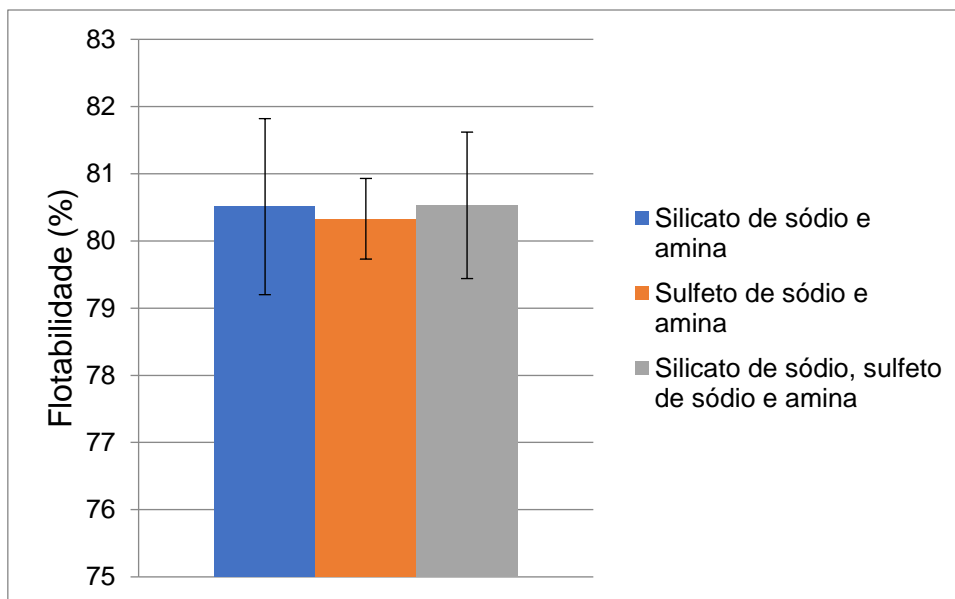


**Figura 9 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 com de sulfeto de sódio (0 e  $5 \times 10^{-3}$  M) e amina (18,5 mg/L).**

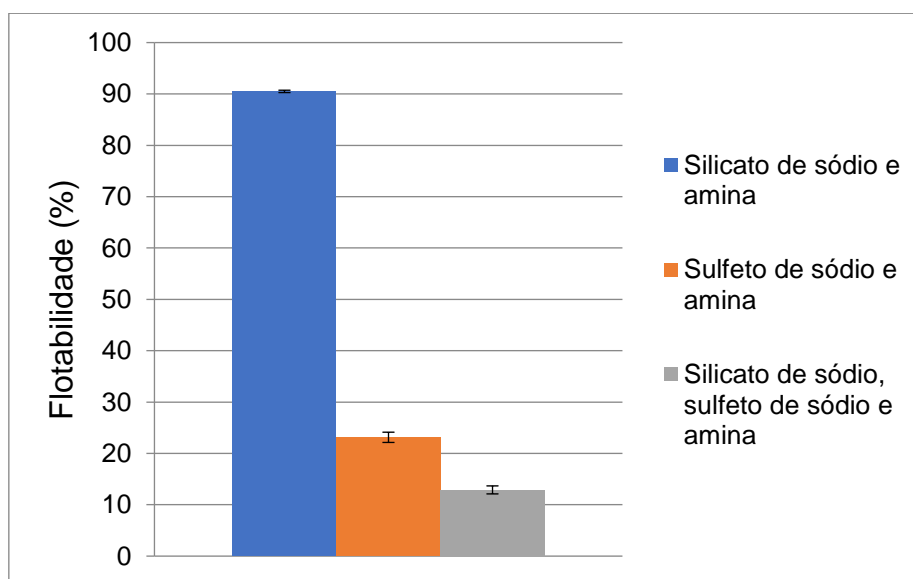
Pela Figura 10, observa-se que não houve mudança significativa na flotabilidade do quartzo condicionado com silicato de sódio, seguido do condicionamento com sulfeto de sódio e amina comparando aos resultados obtidos aos dos dois cenários anteriores (microflotação com silicato de sódio (Figura 8) ou sulfeto de sódio e amina (Figura 9), o que leva a constatar que ambos reagentes não interferem efetivamente na flotabilidade do quartzo com amina em pH 11.

Para a hematita (Figura 11), observa-se alta flotabilidade (90,5%) do mineral após condicionamento com silicato de sódio. Com sulfeto de sódio a flotabilidade foi 23,1%. O condicionamento do mineral com silicato de sódio, seguido de condicionamento com sulfeto de sódio, a flotabilidade caiu para 12,9%. Essa redução pode ter relação com a atuação do silicato de sódio como dispersante, favorecendo a atuação do sulfeto sódio sobre a superfície da hematita.





**Figura 10 - Flotabilidade do quartzo em pH 11 condicionado com silicato de sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-5}$  M) e silicato de sódio e sulfeto de sódio, seguido de amina (18,5 mg/L).**



**Figura 11 - Flotabilidade da hematita em pH 11 com silicato de sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-5}$  M) e silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina (18,5 mg/L).**

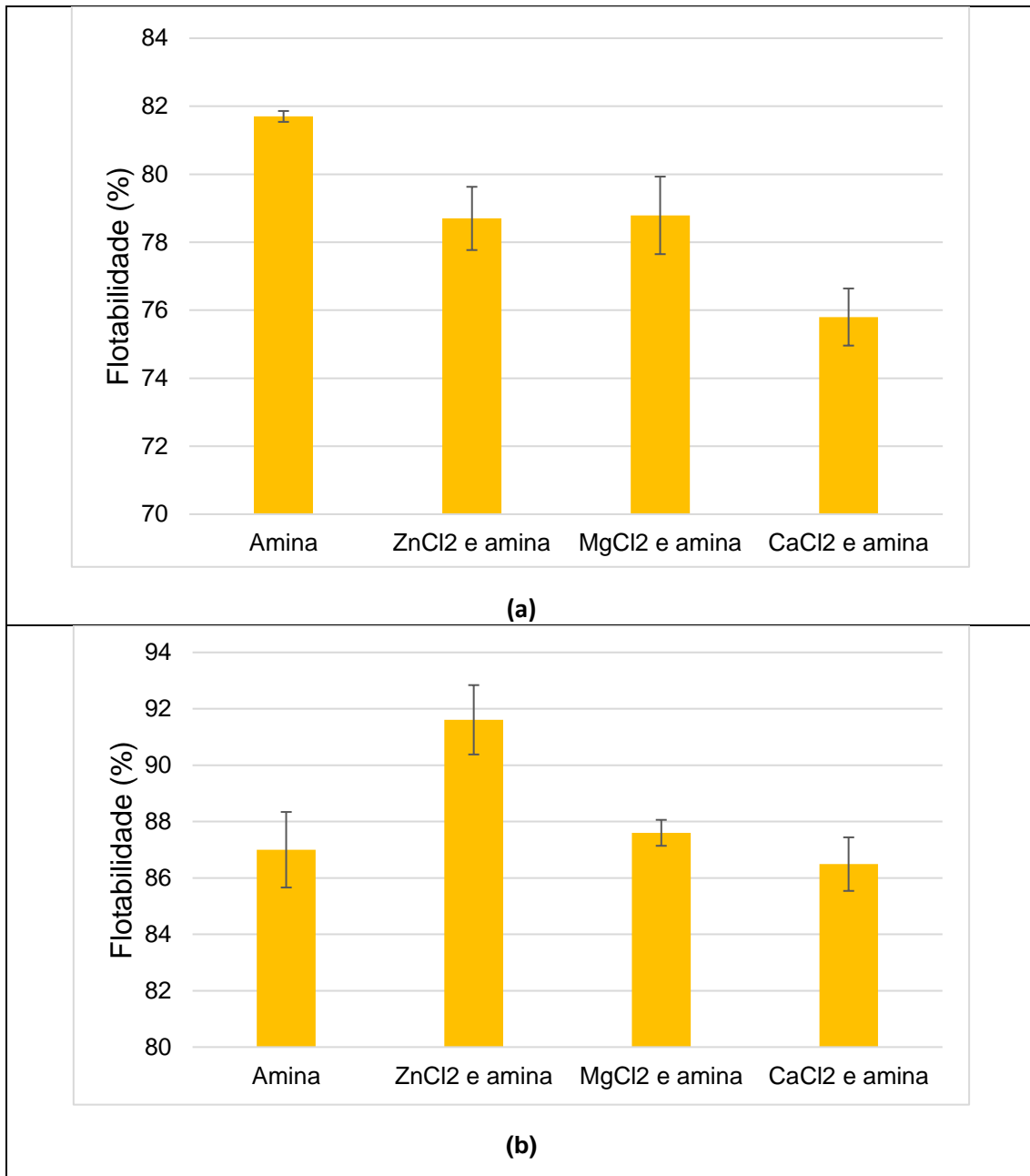
Souza (2018) avaliou a ordem de adição entre o depressor (silicato de sódio) e o agente sulfetizante (sulfeto de sódio) na flotabilidade da smithsonita e dolomita em pH 11, utilizando amina como coletor. Pelos resultados, a autora observou que a ordem de adição dos mesmos, não teve influência na flotabilidade do smithsonita. Já para a dolomita, a ordem de adição dos reagentes teve efeito

significativo, verificou-se decréscimo da flotabilidade do mineral de 21 para 18,9%, quando o silicato de sódio foi adicionando antes do sulfeto de sódio.

### **6.1.2 Efeito dos íons Zn, Ca e Mg com os reagentes usados na flotação catiônica de minério oxidado de zinco**

A Figura 12 (a) e (b) apresentam as flotabilidades do quartzo e da hematita em pH 11, respectivamente, com  $10^{-5}$  M dos cátions (Zn, Mg ou Ca) e 18,5 mg/L de amina. Observa-se pela Figura 12 (a) que o quartzo teve queda de flotabilidade na presença dos íons, devido à adsorção das espécies  $Mg^{2+}$ ,  $CaOH^+$  e precipitação da espécie  $Zn(OH)_2$ . Ver diagramas de especiação apresentados nas Figuras 13 a 15.

No caso da hematita (Figura 12 (b)) tanto os íons Ca quanto Mg praticamente não alteraram a flotabilidade do mineral. A única mudança significativa foi na presença do íon Zn, onde houve um aumento de 6 pontos percentuais na flotabilidade. Isso pode ter relação com a ativação da hematita por espécies  $Zn(OH)_3^-$  presentes em solução (Figura 15) que pode favorecer a atuação da amina, uma vez que o principal mecanismo de adsorção da amina é por atração eletrostática (RAO, 2004). Souza (2018) verificou, que os íons Ca e Mg não tem nenhum efeito sobre a flotabilidade da smithsonita. No entanto, o Zn ativou a dolomita. A baixa influência dos íons Ca e Mg sobre a flotabilidade da smithsonita, hematita e quartzo tem grande importância, uma vez que a água da região onde está inserido o depósito Ambrósia Norte tem alta concentração de Ca e Mg.



**Figura 12 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 condicionados com os  $10^{-5}$  M de cátions Zn, Mg e Ca e amina (18,5 mg/L).**

Pela Figura 16 (a e b), observa-se que houve pouca influência dos íons Ca, Mg e Zn tanto na flotabilidade do quartzo quanto da hematita após condicionamento com silicato de sódio e amina. As mudanças foram inferiores a 2 pontos percentuais. Souza (2018) observou efeito similar na flotabilidade da smithsonita para as mesmas condições. Já a dolomita, teve um forte aumento na flotabilidade (46,5% para 92,9%) com a presença de íons Zn antes do condicionamento com silicato de sódio e amina.

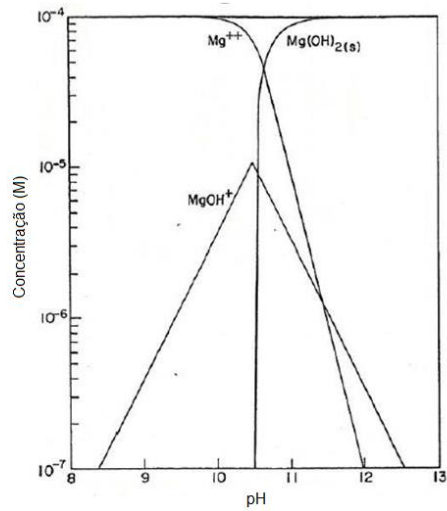


Figura 13 - Diagrama de distribuição das espécies do  $Mg^{2+}$  na concentração de  $10^{-4}$  M em função do pH (adaptado de Butler, 1964 apud FUERSTENAU et al., 1985).

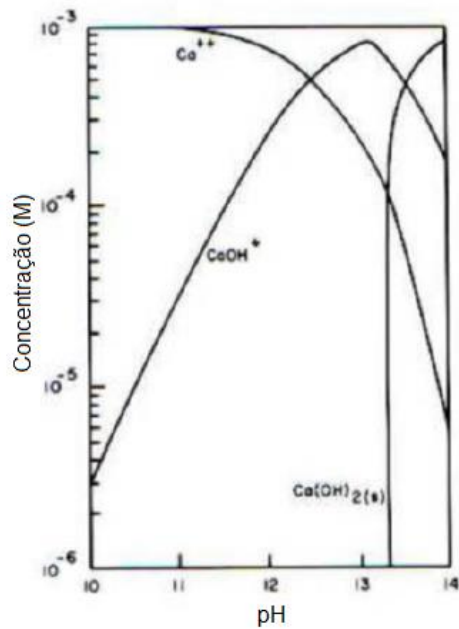


Figura 14 - Diagrama de distribuição das espécies do  $Ca^{2+}$  na concentração de  $10^{-4}$  M em função do pH (adaptado de FUERSTENAU e PALMER, 1976)

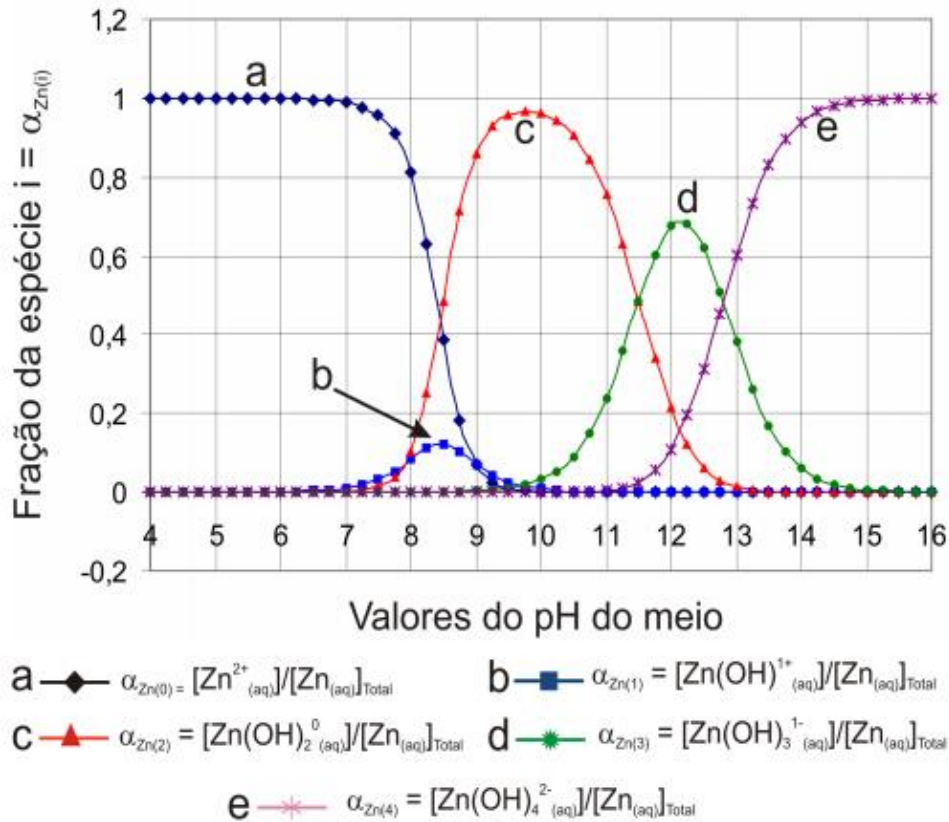


Figura 15 - Diagrama de distribuição das espécies formadas na dissolução do  $Zn(OH)_2$  em função do pH (Lenzi et. al., 2011).

Observando a flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 (Figura 17 (a e b)) verifica-se que dentre os íons investigados, o Zn teve maior influência, principalmente para a hematita, cuja flotabilidade aumentou de 23,1% para 82,3%. Isso pode ter relação com a adsorção das espécies ( $ZnOH_3^-$ ) sobre o quartzo e hematita e sua posterior interação com os íons  $HS^-$ , proveniente da dissolução do sulfeto de sódio (Ver Figura 6), formando uma camada de  $ZnS$  na superfície dos minerais, assim como acontece na superfície da smithsonita. Zhao et. al. (2018) também observou um aumento na flotabilidade do quartzo ativado por Zn, utilizando amina como coletor.

Para os ensaios com sulfeto de sódio, amina e os sais, Souza (2018) constatou que para a smithsonita, os sais de cálcio e magnésio tiveram pouca influência na flotabilidade, ficando próxima dos valores dos ensaios com somente sulfeto de sódio e amina. Para a dolomita, a flotabilidade que era de 55,4% na presença do

sulfeto de sódio e amina passou para 73,6% com a adição do  $ZnCl_2$ . A autora também atribuiu esse aumento na flotabilidade da dolomita na presença do sal de zinco a ativação do mineral pelo Zn.

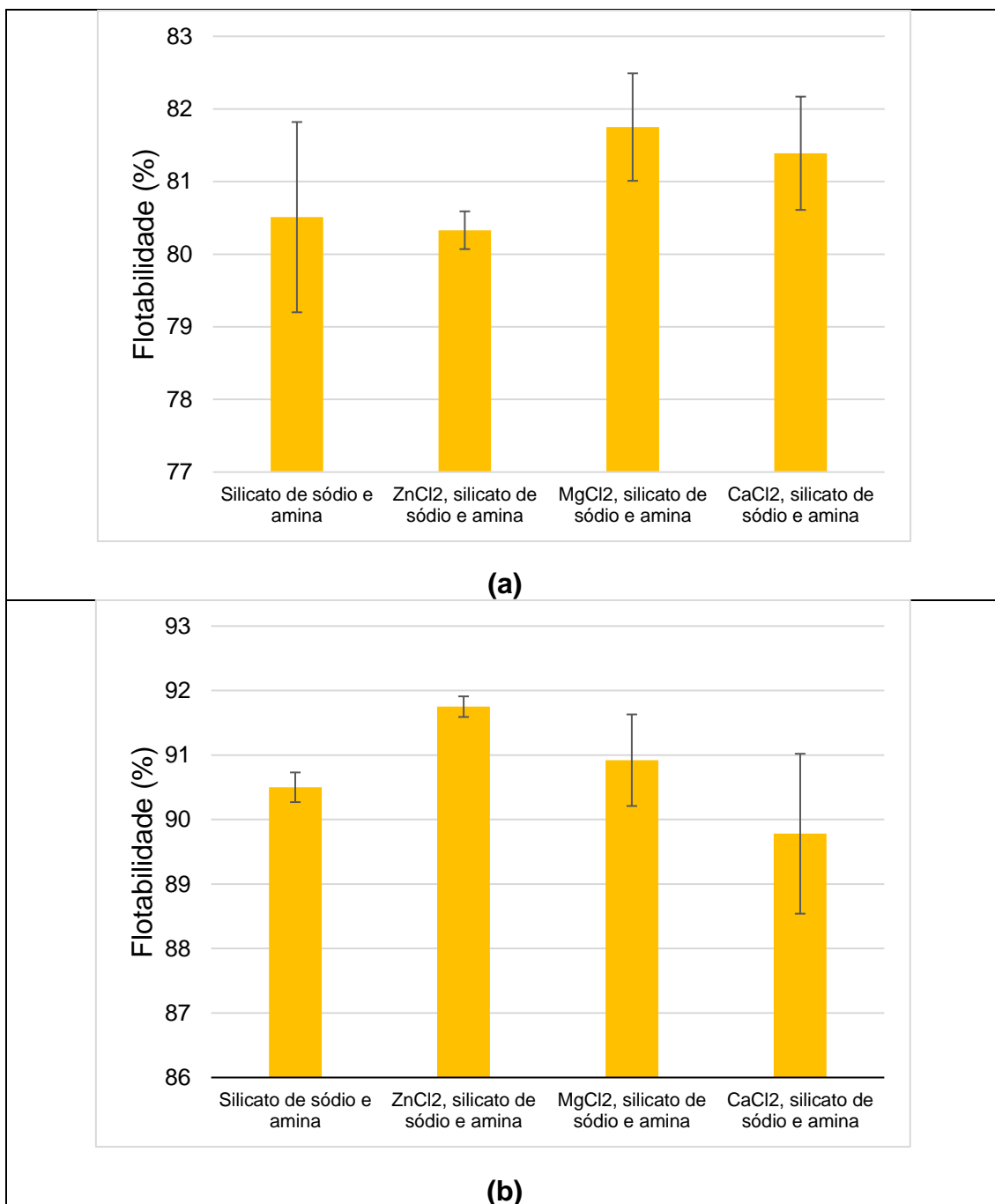
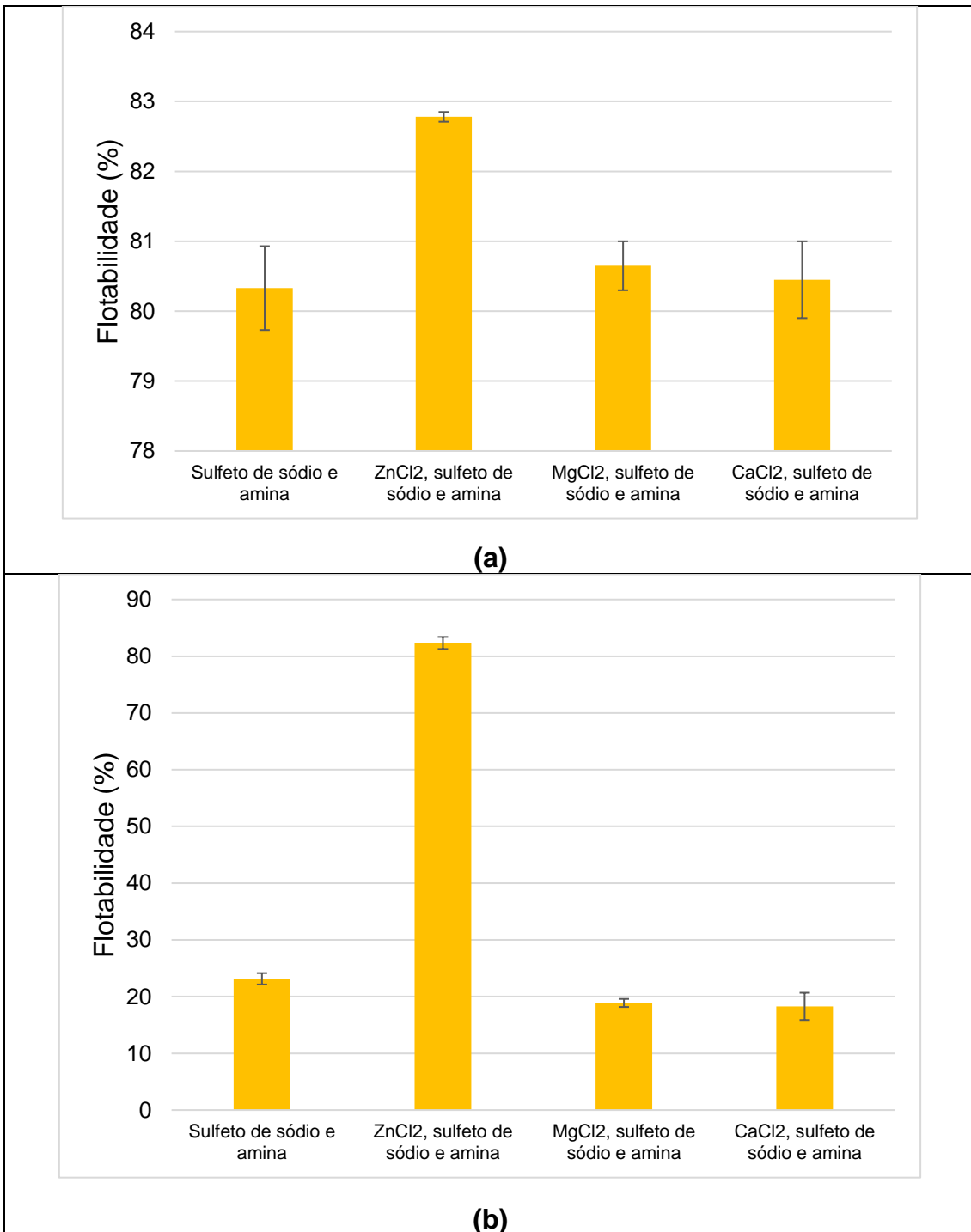


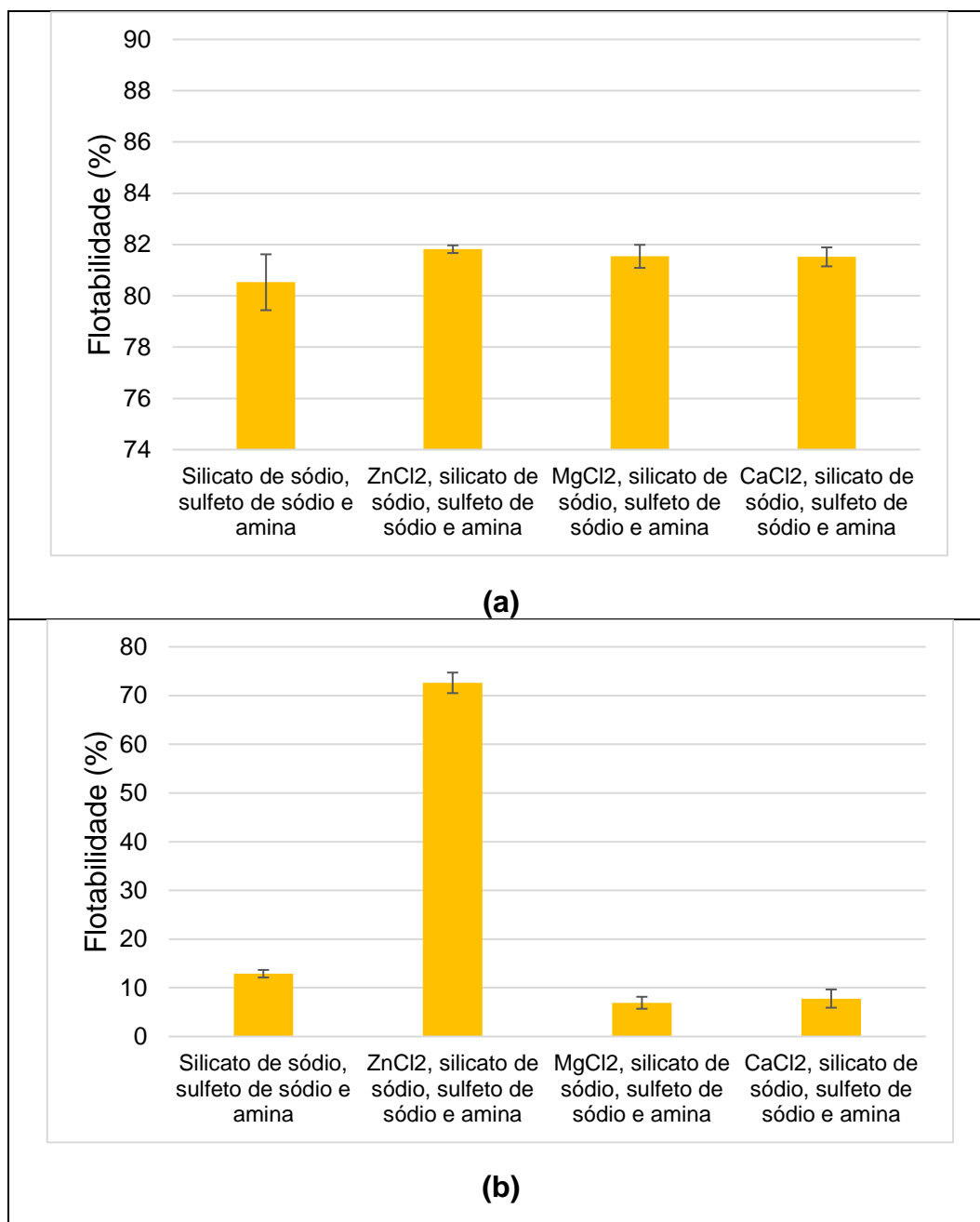
Figura 16 - Flotabilidade do quartzo (a) e da hematita (b) em pH 11 na presença de  $1 \times 10^{-5}$  M dos íons Ca, Mg e Zn após condicionamento com silicato de sódio (6 mg/L) e amina (18,5 mg/L).



**Figura 17 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 11 na presença de  $1 \times 10^{-5}$  M de íons Zn, Mg e Ca com sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) e amina (18,5 mg/L).**

A Figura 18 (a) e (b) apresentam as flotabilidades do quartzo e da hematita, respectivamente, na presença dos íons (Zn, Mg ou Ca), silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina. Assim como no cenário anterior (íons, sulfeto de sódio e amina, ver Figura 17), a grande diferença foi na flotabilidade da hematita. Na presença de Ca ou Mg, silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina, a flotabilidade ficou

abaixo de 15%, já na presença do Zn, a flotabilidade foi para 72,6% (Ver Figura 18 (b)). Nos estudos efetuados por Souza (2018) verificou-se que a flotabilidade da smithsonita na presença dos íons Ca e Mg não teve efeito significativo. No entanto, verificou-se a ativação da dolomita pelo Zn.



**Figura 18 - Flotabilidade do quartzo (a) e da hematita (b) em pH 11 na presença de  $1 \times 10^{-5}$  M de íons (Zn, Mg e Ca) com silicato sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $1 \times 10^{-3}$  M) e amina (18,5 mg/L).**



Pelos resultados dos ensaios de microflotação com as amostras minerais puras: hematita (óxido de ferro) e quartzo (silicato) ficou evidente a ativação da hematita pelas espécies de Zn, provenientes da solubilização da smithsonita e posterior hidrólise destes íons, o que explica o baixíssimo desempenho da flotação catiônica da amostra de minério de zinco oxidado de Ambrósia Norte, efetuado por Ferreira (2018) e nos ensaios com diferentes níveis de reagentes, apresentados no Apêndice A deste trabalho. Logo, fica evidenciada a inviabilidade do uso de flotação catiônica para concentração da smithsonita, presente na amostra de minério de Ambrósia Norte.

### **6.1.3 Potencial eletrocinético**

#### **6.1.3.1 Minerais condicionados com cada reagente**

A Figura 19 apresenta as curvas de potencial eletrocinético do quartzo (a) e hematita (b) em função do pH. Para efeito de comparação estas curvas de potencial zeta dos minerais, determinadas com força iônica de  $10^{-4}$  M de NaCl, foram apresentadas em todas as figuras de potencial zeta dos minerais condicionados individualmente com os reagentes, usados nos ensaios de microflotação apresentados anteriormente.

Observa-se que os valores do potencial eletrocinético do quartzo (Figura 19 (a)) foram mais negativos até o pH 10, coerente com a curva levantada por Zhao et al. (2018). Não foi possível determinar o ponto isoelétrico (PIE) do mineral devido a faixa de pH analisada, pois pela literatura, o PIE do quartzo ocorre em valores de  $\text{pH} < 3$  (TSCHAPEK; WASOWSKI, 1986; LOPES; LIMA, 2009).

Pela curva de potencial eletrocinético da hematita (Figura 19 (b)), observa-se que os valores se tornam mais negativos até o pH 11 e não foi possível determinar o PIE da hematita neste trabalho. Engwayu e Pawlik (2020) obtiveram

o PIE da hematita em pH 6,7. Quast (2016) levantou curvas de potencial electrocinético para duas hematitas de locais distintos da Austrália, uma teve PIE em pH aproximadamente 5 e a outra teve PIE em pH < 4. Já Lopes e Lima (2009) observaram que o PIE da hematita ocorreu em pH 7,5. As autoras explicam que a diferença dos valores obtidos com os encontrados na literatura, pode ser atribuída as diferenças mineralógicas entre as amostras, ao equipamento e as impurezas que possam estar presentes nas mesmas.

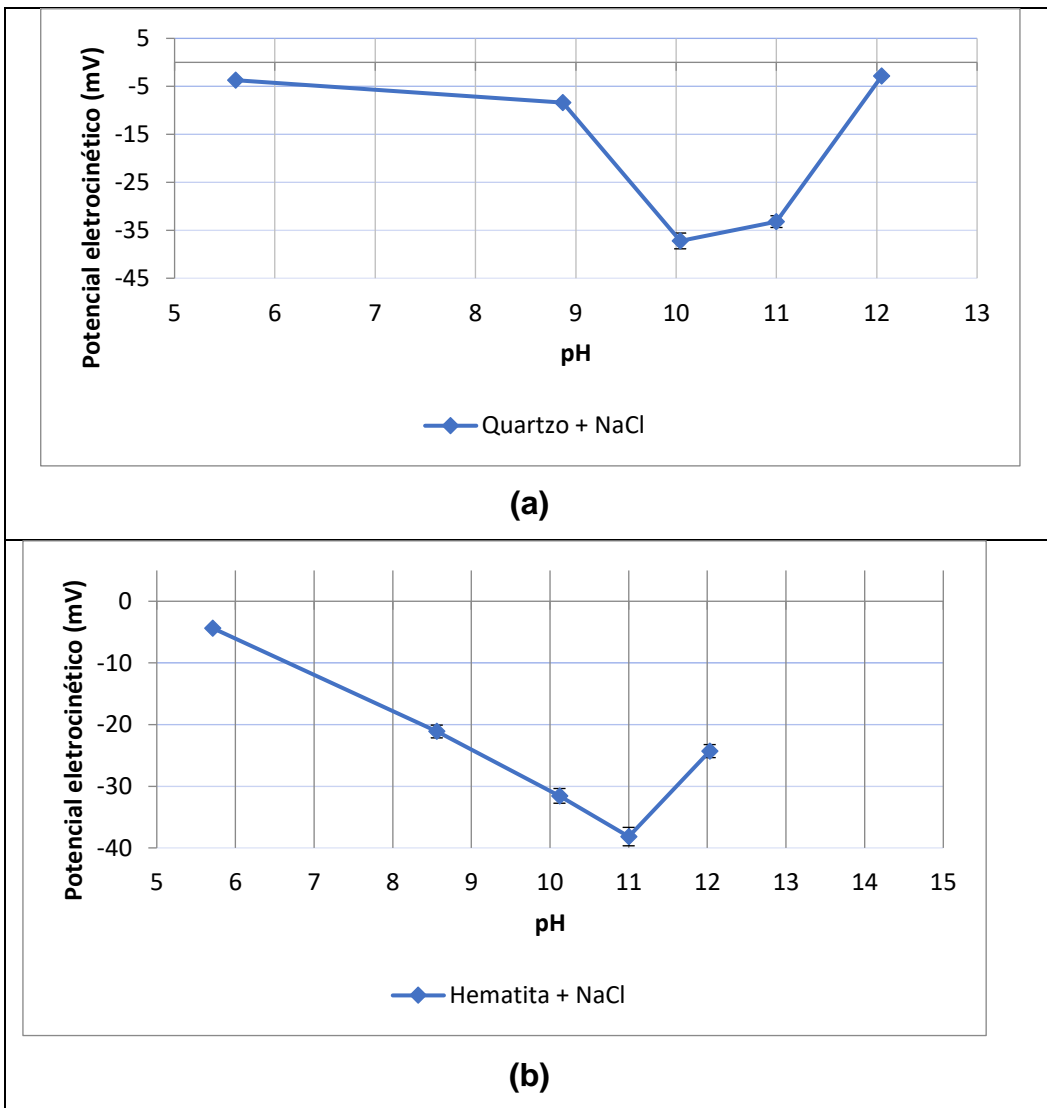
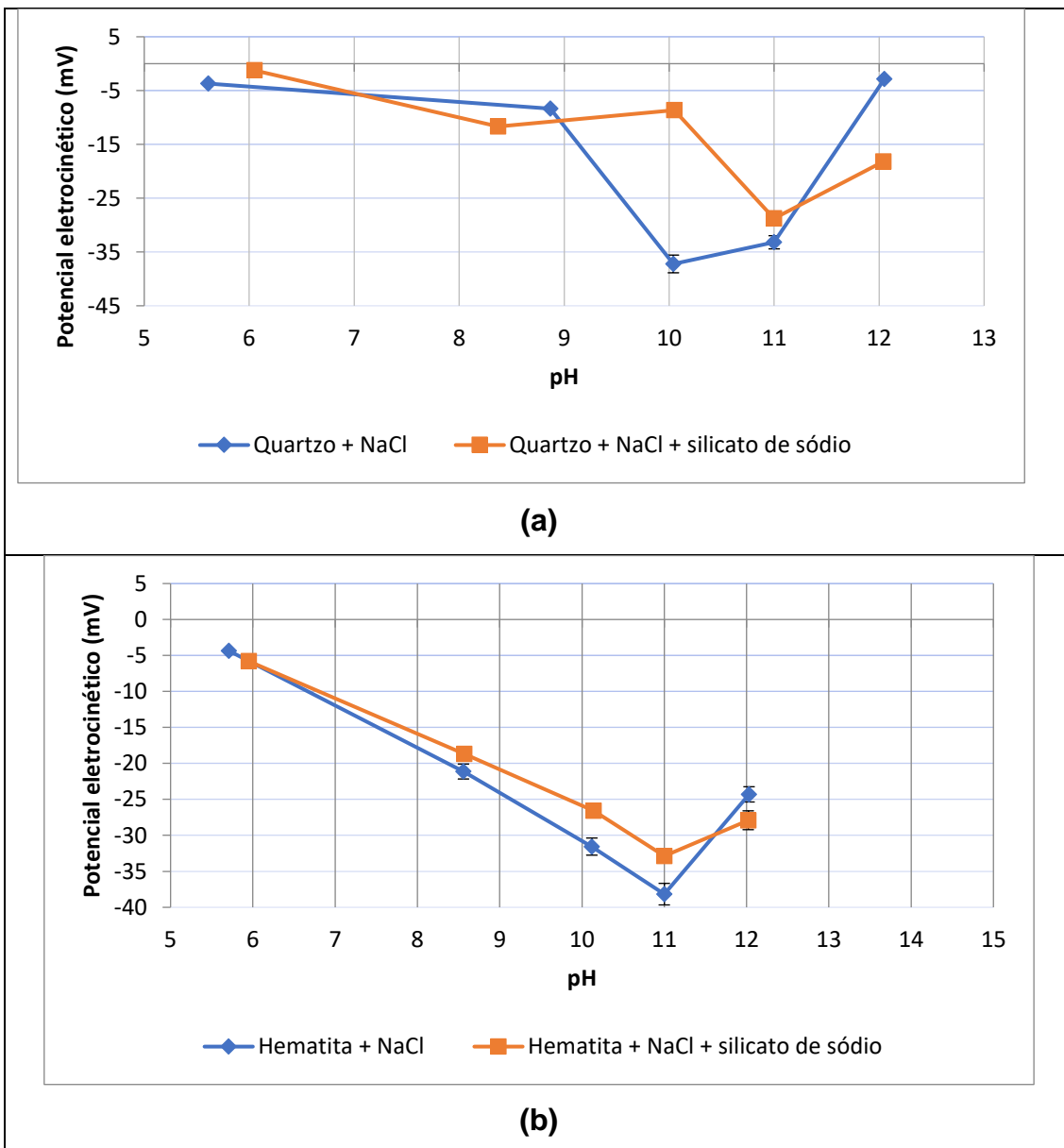


Figura 19 - Potencial electrocinético do quartzo e da hematita na presença do eletrólito indiferente ( $1 \times 10^{-4}$  M) em função do pH.

A Figura 20 apresenta as curvas de potencial electrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) condicionados com silicato de sódio. Observa-se que em pH 10 há

a maior diferença de potencial, onde o quartzo (Figura 20 (a)) condicionado com silicato de sódio apresentou potencial bem menos negativo. O mesmo efeito, em menor intensidade, pode ser observado para a hematita (Figura 20 (b)). Em pH 11 (utilizado nos ensaios de microflotação), tanto o quartzo quanto a hematita tiveram uma leve alteração no potencial eletrocinético, se tornando menos negativo na presença do silicato de sódio. O silicato de sódio em pH 11 (Ver Figura 4) apresenta um equilíbrio entre as espécies  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . A espécie aniônica do silicato de sódio pode ter sofrido repulsão eletrostática, fazendo com que a espécie neutra tivesse preferência para adsorver nas superfícies dos minerais. Efeito semelhante foi observado por Mishra (1982), que atribuiu a diferença no potencial eletrocinético menos negativo da apatita, na presença do metassilicato de sódio, a formação de uma camada hidrofílica a partir da adsorção de moléculas neutras do silicato de sódio.

A Figura 21 apresenta as curvas de potencial eletrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) sem reagente e condicionados com sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) em função do pH. Observa-se que com o aumento do pH até 9, a presença do sulfeto de sódio deixou o potencial eletrocinético do quartzo mais negativo, isso pode ter relação com a adsorção da espécie  $\text{HS}^-$  (Ver Figura 6) na superfície do quartzo (Figura 21 (a)). Nos valores de pH 10 e 11, ocorreu o inverso, os valores de potencial eletrocinético ficaram menos negativos. Efeito semelhante foi observado para a hematita (Figura 21 (b)). De acordo com a literatura, a presença do sulfeto de sódio em meio aquoso pode causar a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  que ao interagir com íons  $\text{HS}^-$  promove a formação do complexo  $\text{Fe}(\text{HS})^+$  na superfície da hematita, deixando seu potencial eletrocinético menos negativo. Esse mecanismo é precursor da formação da monocamada de sulfeto de ferro,  $\text{FeS}$ , que pode ser formada na superfície do mineral (LUTHER, 1991; WEI; OSSEO-ASARE, 1995; WEI; OSSEO-ASARE, 1996; ZHANG et. al., 2016). Por essa razão, foi verificado efeito depressor do  $\text{Na}_2\text{S}$  no ensaio de microflotação apresentado anteriormente (Ver na Figura 17 (b)).



**Figura 20 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) em função do pH na ausência e condicionados com silicato de sódio (6 mg/L) para força iônica constante (NaCl = 10<sup>-4</sup> M).**

Analisando as curvas de potencial eletrocinético do quartzo (Figura 22 (a)) e da hematita (Figura 22 (b)) condicionados com amina, observa-se que os potenciais são menos negativos para todo o intervalo de pH estudado. Além disso, ocorre o surgimento de potenciais positivos para o quartzo e hematita em valores de pH menor que 8,5 e 9, respectivamente. Isso é atribuído a adsorção específica das espécies catiônicas da amina na superfície dos minerais (quartzo e hematita) ou poderia estar associado a precipitação de espécies ionomoleculares do reagente sobre as superfícies de ambos minerais. Em valores de pH próximo a 12, nota-

se que o potencial eletrocinético não sofre alteração, isso é atribuído a predominância da espécie molecular da amina (Ver Figura 2) neste pH.

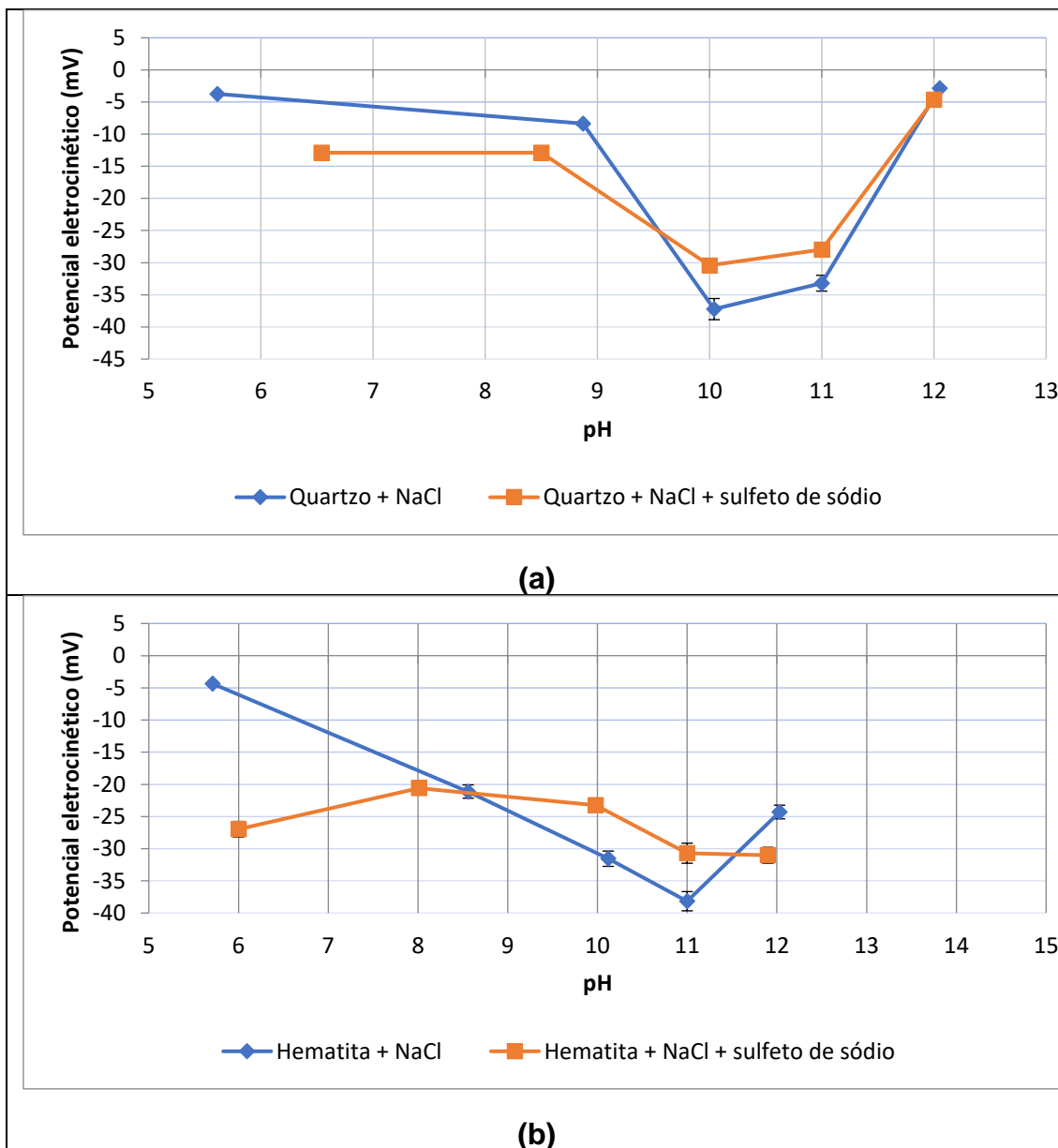


Figura 21 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) na ausência e condicionados com sulfeto de sódio ( $1 \times 10^{-3}$  M) para força iônica de NaCl =  $1 \times 10^{-4}$  M.

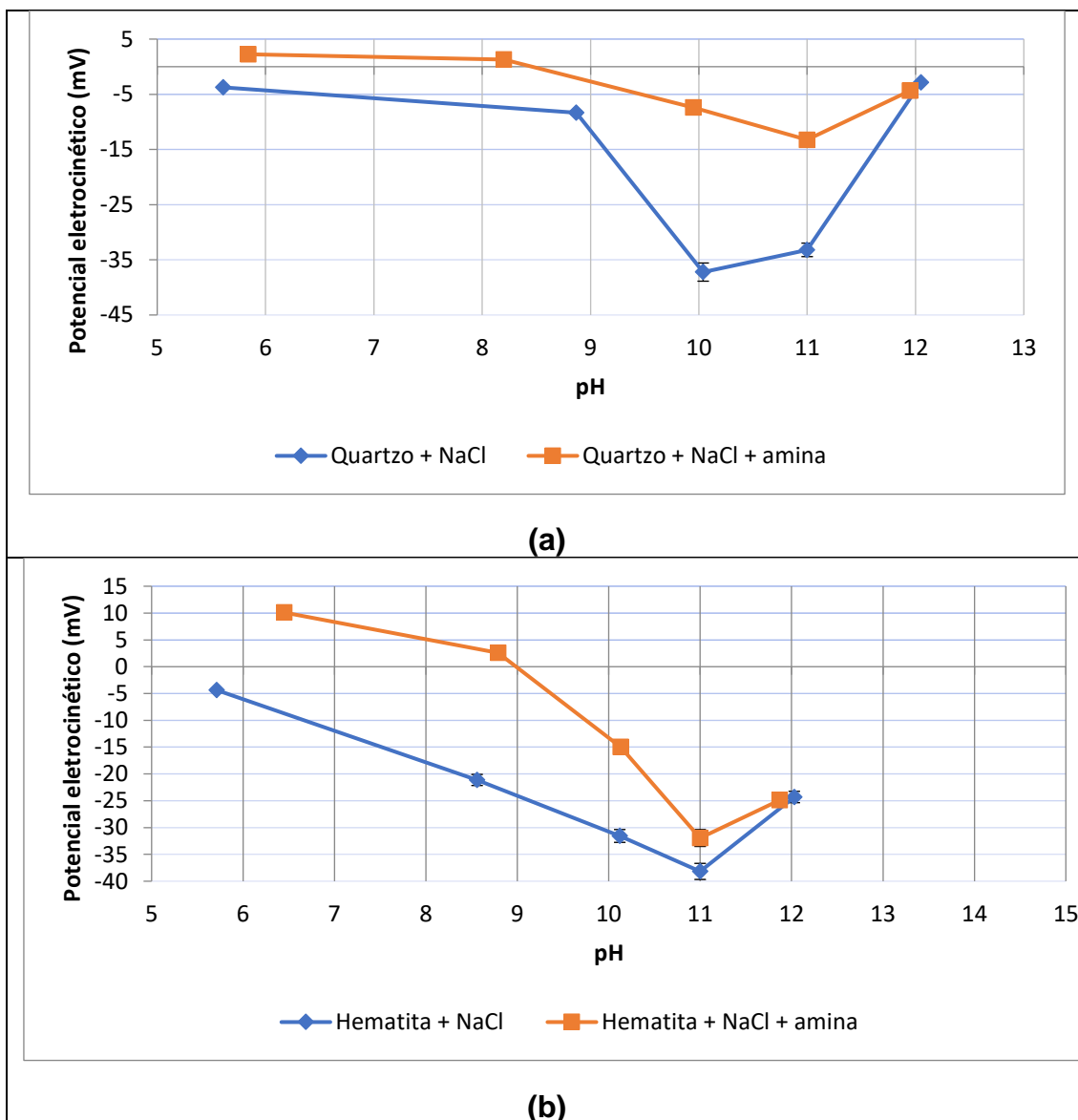


Figura 22 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e hematita (b) na ausência e condicionados com amina (18,5 mg/L) para força iônica (NaCl =  $1 \times 10^{-4}$  M).

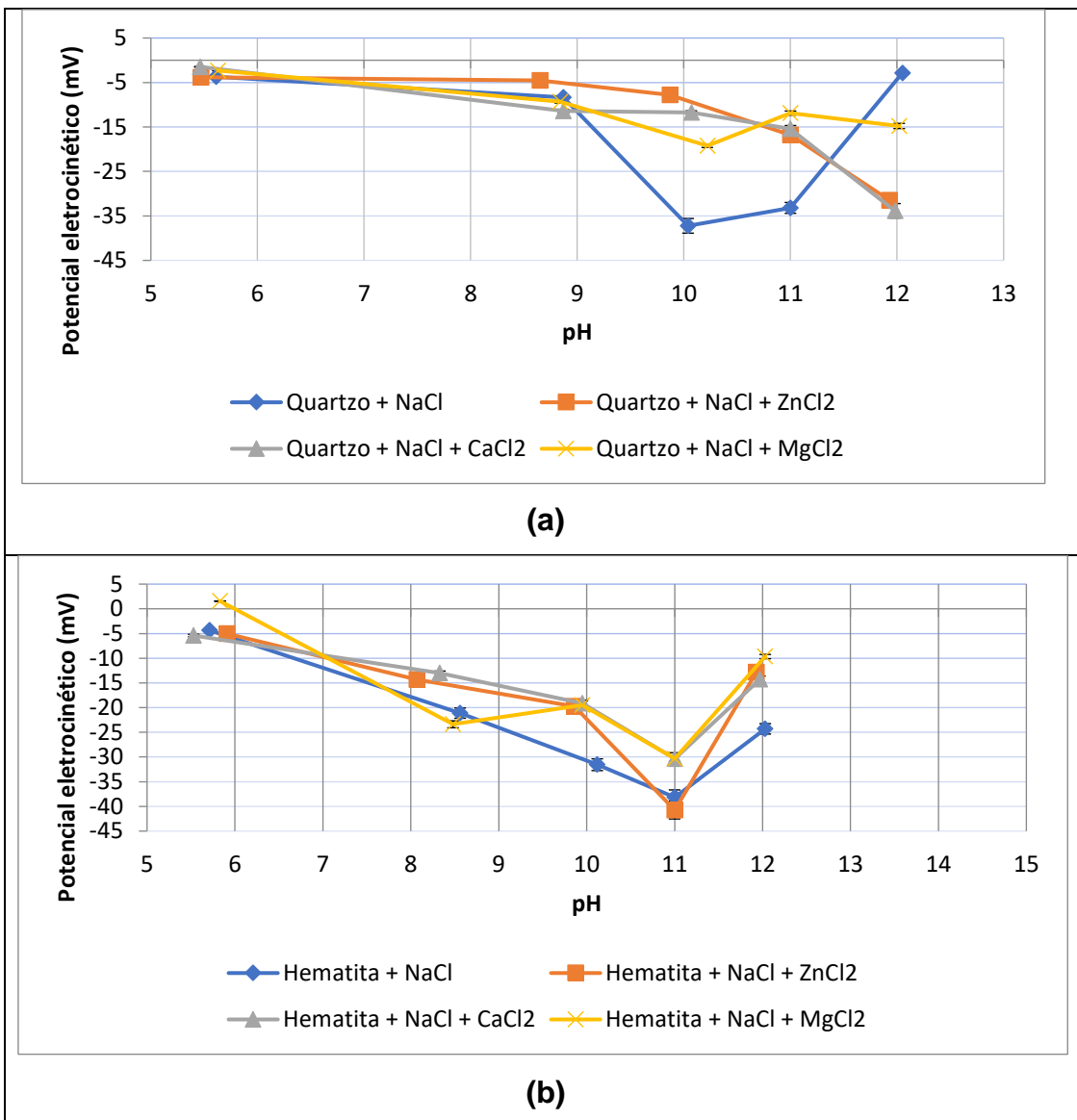
A influência dos íons Zn, Ca e Mg no potencial eletrocinético do quartzo e da hematita pode ser vista na Figura 23 (a) e (b), respectivamente. Observa-se que o condicionamento do quartzo (Figura 23 (a) com íons Zn resultou em valores de potencial eletrocinético menos negativo entre o pH 8 e 11, coerente com os resultados de Zhao et. al. (2018). Nesta faixa de pH, a espécie de Zn predominante é o  $Zn(OH)_2$ , que se precipita na superfície do mineral, reduzindo o módulo negativo do potencial eletrocinético do mesmo (Ver Figura 15). Efeito semelhante foi observado para os íons Ca e Mg nesta mesma faixa de pH devido a atração das espécies predominantes carregadas positivamente:  $Ca^{2+}$  para o Ca (Figura 14) e  $Mg^{2+}$ , seguido de  $MgOH^+$  e  $Mg(OH)_2$  acima de pH ~10,5 (Figura

13) pela superfície negativa do mineral, o que está coerente com os resultados por determinados por Lelis (2014) e Wang et. al. (2019). Em pH 12, o potencial eletrocinético do quartzo condicionado com Zn, se torna mais negativo, o que pode ter relação com a adsorção dos íons  $Zn(OH)_3^-$  que são predominantes neste pH (Figura 15). Pelo exposto anteriormente, pode-se afirmar que a queda de flotabilidade do quartzo em pH 11 (Ver Figura 12 (a)) está relacionada com a adsorção das espécies carregadas positivamente no mineral, evidenciado pelo potencial eletrocinético menos negativo, diminuindo desta forma os sítios negativos para adsorção de amina, que se dá por atração eletrostática.

Para a hematita condicionada com Zn (Figura 23 (b)) observa-se que em todos os valores de pH, exceto pH 11, tornou o potencial eletrocinético menos negativo, o que explica o aumento na flotabilidade do mineral comparado aos ensaios utilizando somente amina (Ver Figura 12 (b)). Este comportamento, provavelmente está relacionado com a adsorção dos íons  $Zn(OH)_3^-$  no mineral, aumentando sua carga negativa e conseqüentemente, favorecendo a adsorção da amina, que se dá por atração eletrostática. A diminuição do módulo negativo do potencial eletrocinético da hematita na presença Ca e Mg em pH 11, explica a menor flotabilidade da mesma, se comparada com a flotabilidade na presença de somente de amina. Para o  $MgCl_2$  houve reversão de carga em pH aproximadamente 6, o que indica pode estar relacionado com a formação de clorocomplexo férrico na superfície do mineral além da adsorção por atração eletrostática de cátions aminium, conforme reportado na literatura (Lelis et al., 2019).

### **6.1.3.2 Minerais condicionados com silicato de sódio, sulfeto de sódio ou íons (Zn, Ca ou Mg) seguido do condicionamento com amina**

A Figura 24 apresenta o potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) e da hematita (b) condicionados com amina ou silicato de sódio e silicato de sódio, seguido de condicionamento com amina.



**Figura 23 - Potencial eletrocinético do quartzo (a) e da hematita (b) na ausência e condicionados com  $10^{-5}$  M de íons Zn, Ca e Mg em função do pH para força iônica constante ( $\text{NaCl} = 10^{-4}$  M)**

Observa-se que após condicionamento do quartzo (Figura 24 (a)) com silicato de sódio, seguido de condicionamento com amina, resultou em potencial eletrocinético menos negativo (-11,9 mV) em relação ao valor quando o mineral foi condicionado somente com amina (-15,0 mV), o que indica a presença da espécie  $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ , conforme diagrama de especiação do silicato de sódio (Figura 4) adsorvida em ambos minerais propiciando desta forma, maior atração da amina.



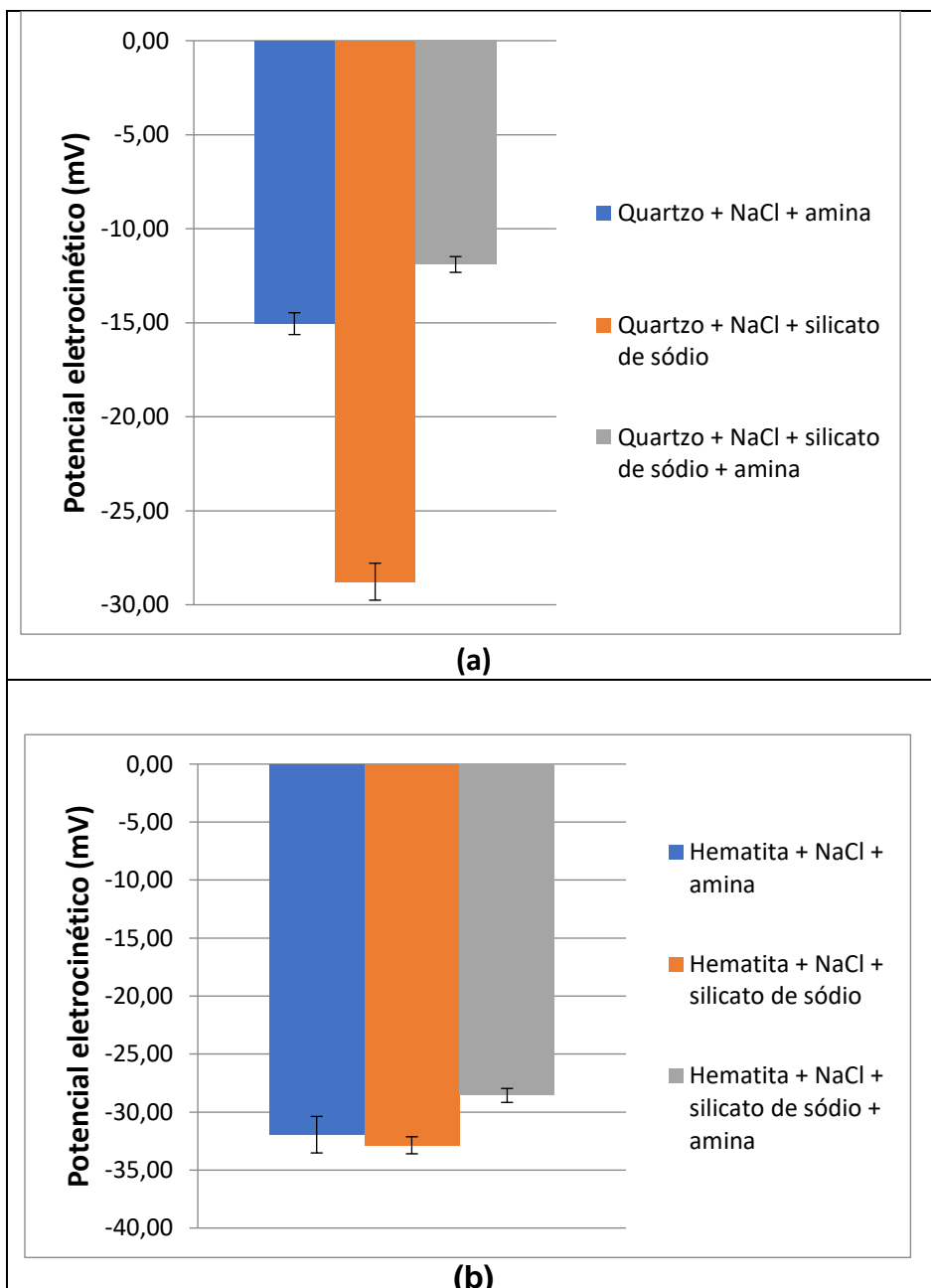


Figura 24 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) com o eletrólito indiferente ( $1 \times 10^{-4} M$ ) na presença de amina (18,5 mg/L), silicato de sódio (6 mg/L) e silicato de sódio seguido do condicionamento com amina.

Pela Figura 25 (a), observa-se que o potencial eletrocinético do quartzo após condicionamento com sulfeto de sódio, seguido de condicionamento com amina teve o mesmo valor do potencial eletrocinético do mineral condicionado somente com amina e menos negativo do que o valor encontrado somente na presença do sulfeto de sódio. Embora o valor do potencial eletrocinético do quartzo condicionado com sulfeto de sódio seja mais negativo do que com amina, pode-se inferir que a espécie  $HS^-$  (Figura 6), tem pouca afinidade com o mineral, uma

vez que o potencial eletrocinético do mesmo somente com NaCl ( $10^{-4}$  M) foi mais negativo (-33 mV) do que o valor apresentado aqui (Ver Figura 19 (a)). Estes resultados estão coerentes com a pequena diferença (1,5%) da flotabilidade do quartzo condicionado com sulfeto de sódio e amina em relação a flotabilidade do mineral somente com amina (Ver Figura 9). Para a hematita (Figura 25 (b)) observa-se que os valores de potencial eletrocinético do mineral condicionado individualmente com amina ou sulfeto de sódio foram praticamente iguais, denotando a adsorção dos mesmos, uma vez que houve diminuição do potencial eletrocinético para ambas situações em relação ao potencial eletrocinético (-38 mV) do mineral sem reagente (Figura 19 (b)). No entanto, a diminuição do potencial eletrocinético negativo do mineral condicionado com ambos reagentes, pode estar relacionado com a formação do complexo positivo  $\text{Fe}(\text{HS})^+$  ou da monocamada de sulfeto de ferro,  $\text{FeS}$ , na superfície da hematita (DAVYDOV; CHAUNG; SANTER, 1998). Por essa razão, o sulfeto de sódio atuou como depressor do mineral, cuja flotabilidade cai de 87% com amina para 23% com  $\text{Na}_2\text{S}$ /amina (Ver Figura 9).

Pela Figura 26, observa-se que o potencial eletrocinético do quartzo é menos negativo do que o da hematita após condicionamento consecutivo de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina. Isso pode ter relação com a adsorção dos íons  $\text{Si}(\text{OH})_3^-$  (Ver Figura 4) e  $\text{HS}^-$  (Ver Figura 6) na superfície do quartzo favorecendo a adsorção da amina e a formação do complexo  $\text{Fe}(\text{HS})^+$  na superfície da hematita diminuindo a adsorção da amina. O quartzo teve potencial eletrocinético mais negativo que o valor de potencial do mineral condicionado somente com amina (Ver Figura 25 (a)), indicando que a espécie negativa  $\text{Si}(\text{OH})_3^-$  (Figura 4) e  $\text{HS}^-$  (Figura 6), adsorvidas, propiciou a atração eletrostática dos íons da amina. Os resultados de microflotação mostram uma leve queda na flotabilidade do quartzo condicionado com esses reagentes em relação a sua flotabilidade somente com amina. Para a hematita o potencial eletrocinético do mineral ficou menos negativo que o valor do potencial do mineral condicionado somente com amina (Ver Figura 25 (b)), o que pode ter relação com a formação da espécie  $\text{Fe}(\text{HS})^+$  na superfície do mineral, impedindo a atuação do coletor catiônico. Os resultados de microflotação mostram uma queda de 74 pontos

percentuais na flotabilidade da hematita condicionada com silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina, comparando a flotabilidade do mineral somente na presença da amina (Ver Figura 9 e 11).

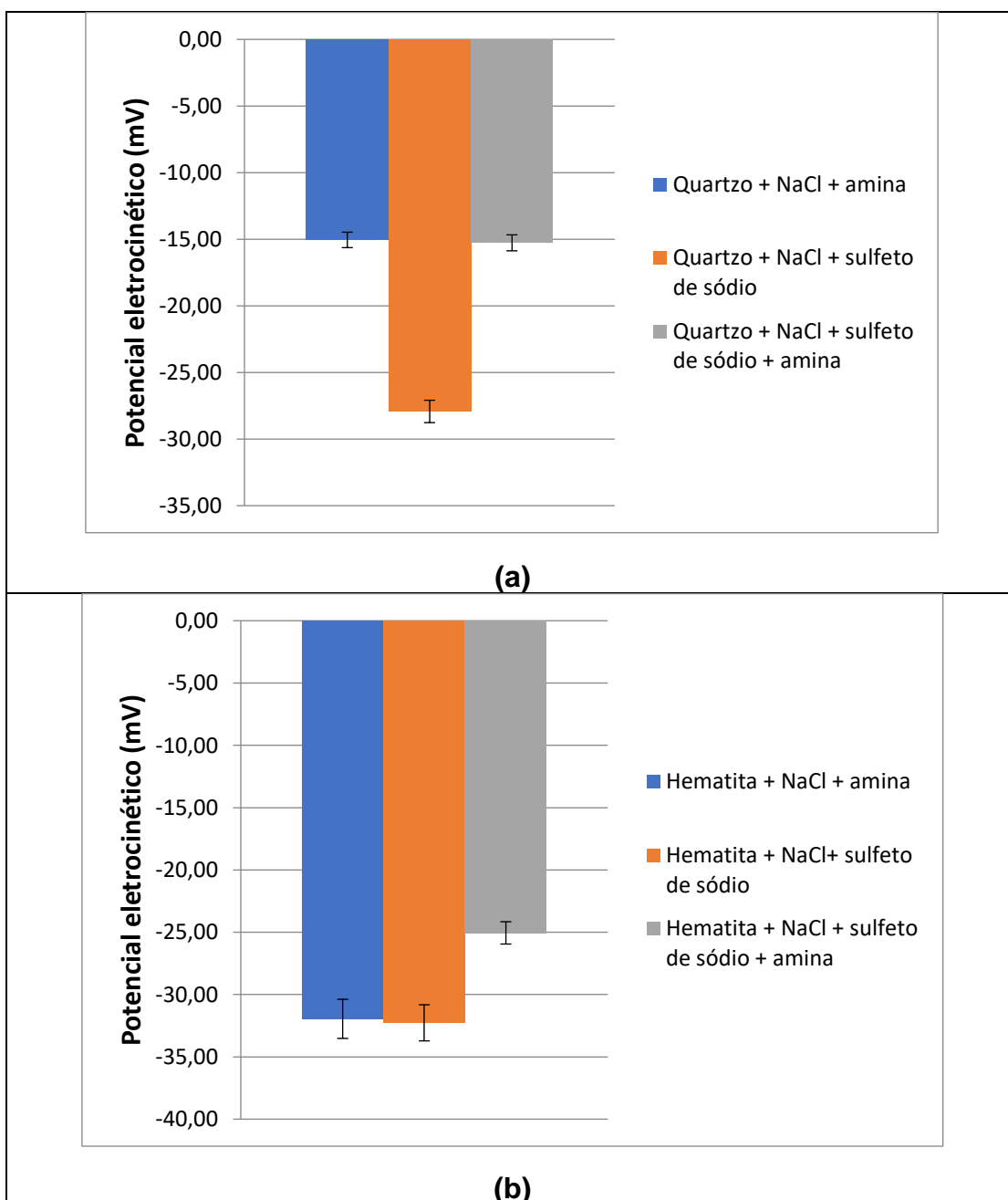
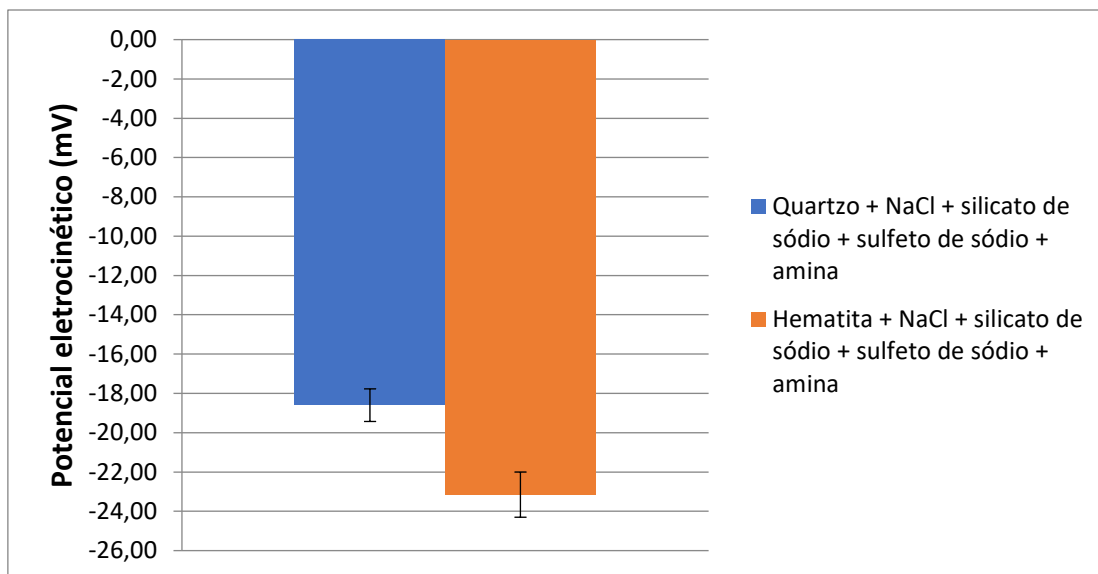


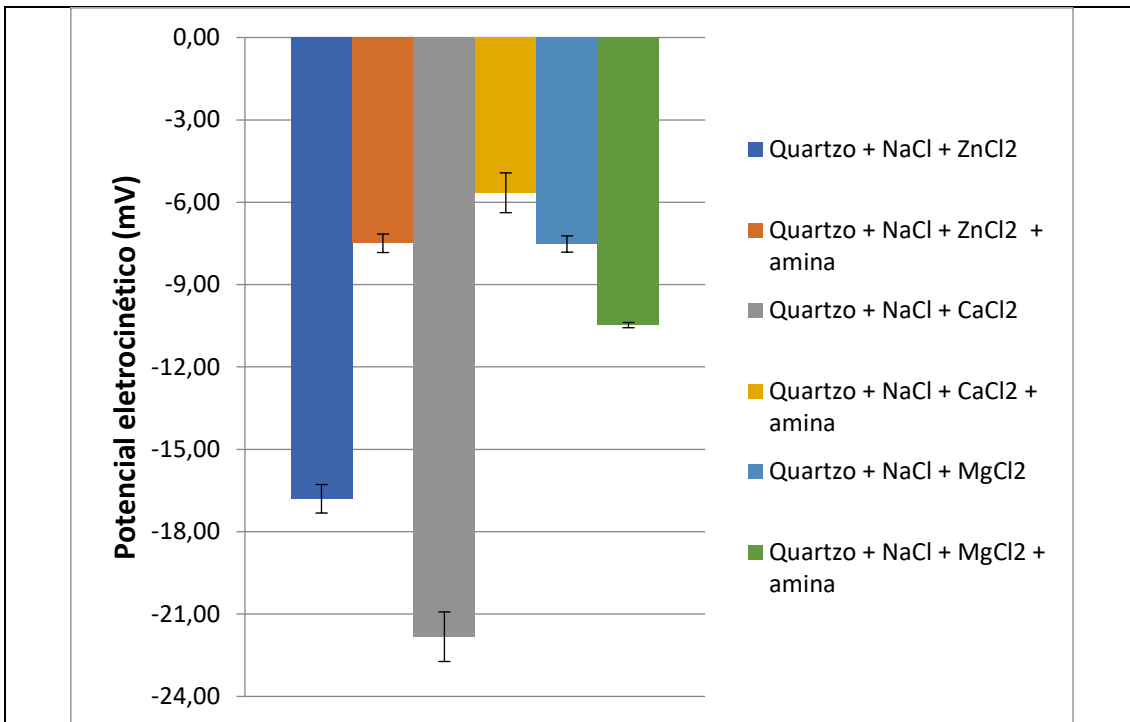
Figura 25 - Potencial electrocinético em pH 11 do quartzo (a) e da hematita condicionados com amina (18,5 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) e sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) seguido do condicionamento com amina (18,5 mg/L) para força iônica NaCl ( $1 \times 10^{-4}$  M).



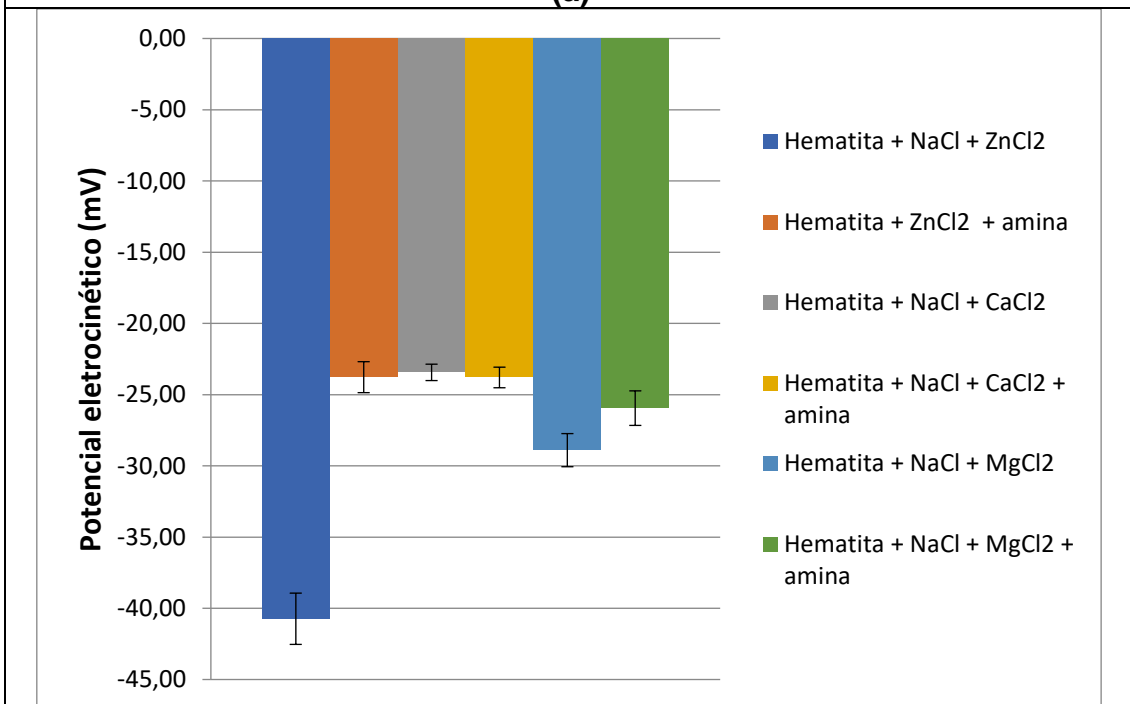
**Figura 26 - Potencial eletrocínético em pH 11 do quartzo e da hematita condicionado com silicato de sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) e amina (18,5 mg/L). Força iônica (NaCl =  $1 \times 10^{-4}$  M).**

A Figura 27 apresenta o potencial eletrocínético em pH 11 do quartzo (a) e da hematita (b) na ausência de reagente e condicionados com Zn, Ca ou Mg ( $1 \times 10^{-5}$  M) e condicionado com Zn, Ca e Mg, seguido de condicionamento com amina.

Como pode ser observado pela Figura 27 (a) o quartzo teve potencial eletrocínético menos negativo após condicionamento com o Zn e Ca, seguido de condicionamento com amina, o que indica adsorção da amina pela atração eletrostática com a superfície negativa do mineral. Esse comportamento está relacionado com as espécies de Zn ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) e Ca ( $\text{CaOH}^+$ ), conforme diagramas de especiação apresentados nas Figura 14 e 15, previamente adsorvidos. Já na presença de Mg, seguido do condicionamento com amina, o quartzo tem potencial eletrocínético ligeiramente mais negativo que na presença somente do sal. Em pH 11 as espécie predominante é o ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), que provavelmente se precipitou no mineral, interferindo na adsorção da amina. Por essa razão, observou-se uma queda na flotabilidade do quartzo com amina previamente condicionado com  $\text{MgCl}_2$ , uma vez que o PIE ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) ocorre em pH 12 (PARKS, 1965), evitando desta forma a adsorção da amina, carregada positivamente (Ver Figura 12 (a)).



(a)



(b)

Figura 27 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) condicionado com de Zn, Ca e Mg ( $1 \times 10^{-5}$  M) e condicionado com os íons Zn, Ca e Mg ( $1 \times 10^{-5}$  M) seguido do condicionamento com amina (18,5 mg/L) para força iônica NaCl =  $10^{-4}$  M.

Para a hematita (Figura 27 (b)) verifica-se potencial eletrocinético menos negativo após condicionamento com Zn e amina em relação ao potencial eletrocinético do mineral condicionado com Zn, devido a presença da espécie ( $\text{Zn(OH)}_3^-$ ), que ao tornar a superfície do mineral mais negativa, propicia maior atração eletrostática da amina. Este resultado está coerente com o aumento de 6 pontos percentuais na flotabilidade da hematita previamente condicionada com Zn em relação à sua flotabilidade somente com amina (Figura 12), evidenciando a ativação do mineral pelas espécies de Zn presentes na solução em pH 11, conforme diagrama de espécies (Figura 15).

Observa-se que o potencial eletrocinético da hematita previamente condicionado com Ca seguido de condicionamento com amina é praticamente igual ao potencial do mineral condicionado somente com amina, significando que os íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Ver diagrama de especiação na Figura 14) foram atraídos pela superfície do mineral, carregada negativamente, impedindo desta forma a posterior adsorção da amina, que ocorre principalmente por interação eletrostática. Este resultado está coerente com os resultados de Lelis e Lima (2019). No caso do Mg seguido do condicionamento com amina, o potencial eletrocinético do mineral é ligeiramente menos negativo somente após condicionamento com o  $\text{MgCl}_2$ . Conforme mencionado anteriormente, em pH 11, a espécie ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) é predominante (Ver Figura 13), que se precipita sobre o mineral. No entanto, a baixa concentração de Mg ( $1 \times 10^{-5}$  M), provavelmente não interferiu na adsorção da amina. Como pode ser visto pela Figura 12 (b), comparando as flotabilidades da hematita com amina e hematita com Mg, seguido do condicionamento com amina a diferença foi de 0,6% ficando dentro da margem do desvio.

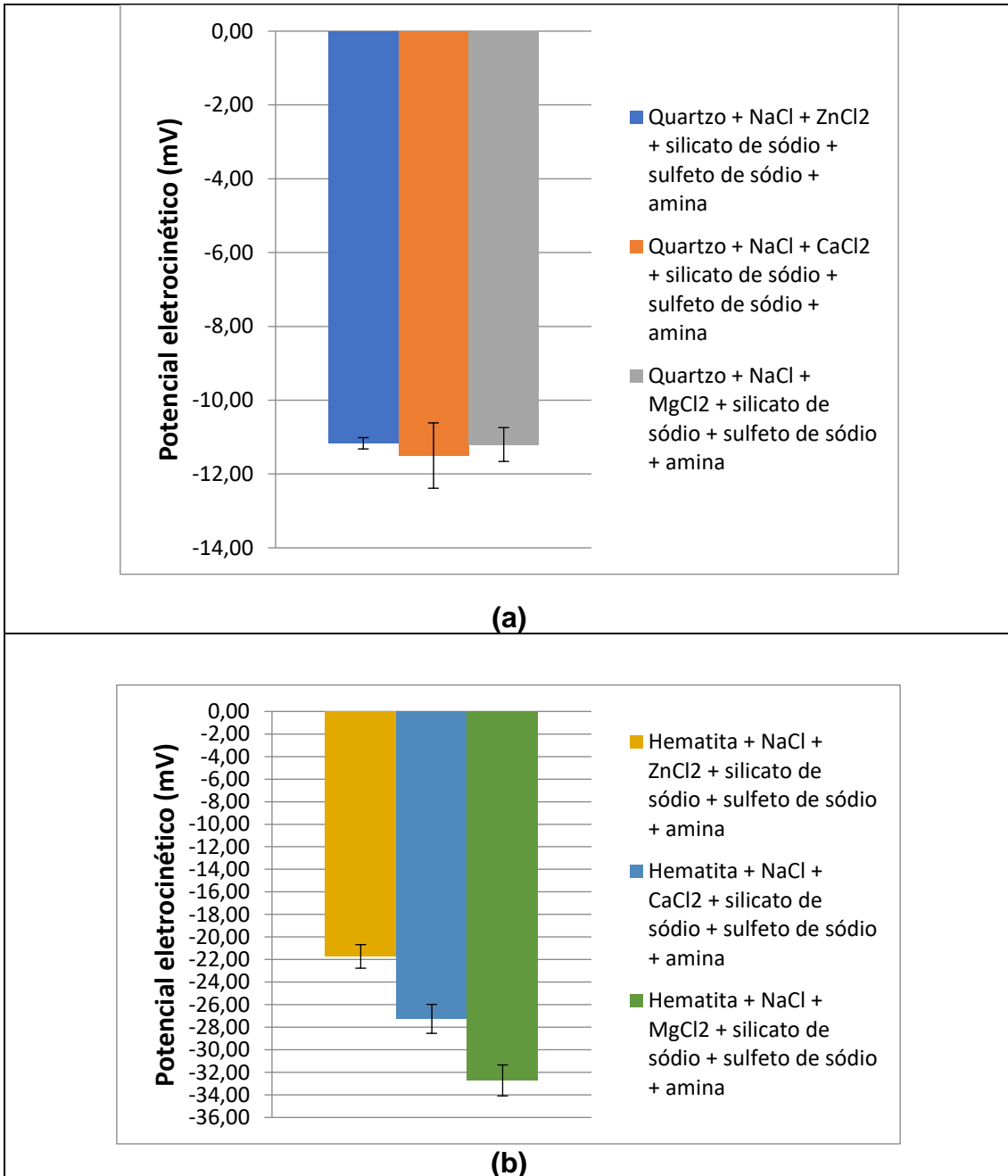
Pela Figura 28 (a) e (b) observa-se que na presença de Zn, seguido de condicionamento sequencial de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina, o potencial eletrocinético do quartzo (a) e hematita (b) ficaram menos negativos em relação ao potencial eletrocinético do condicionamento sequencial dos minerais com esses mesmos reagentes na ausência de Zn (Figura 26). Isso pode ter relação com a precipitação da espécie  $\text{Zn(OH)}_2$  (Ver Figura 15) na superfície

dos minerais e sua posterior interação com o  $\text{HS}^-$  (Figura 6) formando uma película sulfetizada,  $\text{ZnS}$ , na superfície dos minerais favorecendo a adsorção da amina (EJTEMAEI; GHARABAGHI; IRANNAJAD, 2014). Os resultados de microflotação mostram que a presença do Zn no sistema composto por silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina, aumenta a flotabilidade do quartzo em 1,5% e a flotabilidade da hematita tem um salto de 12,9 para 72,6%. Já na presença de Ca e Mg, é possível observar que o potencial eletrocinético da hematita fica mais negativo se comparado aos valores encontrados na presença do silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina. Isso pode ter relação com a adsorção dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$  (Ver Figura 14) ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou a precipitação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Ver Figura 13) na superfície do mineral, reduzindo os sítios negativos disponíveis para adsorção da amina. Os resultados de microflotação mostram que a presença do Ca ou Mg no sistema composto por silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina, provoca uma queda na flotabilidade da hematita de 12,8 para 7,7 e 6,9%, respectivamente.

## **6.4 Ensaios de adsorção/espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier**

### **6.4.1 Espectros no infravermelho de referência**

A F apresenta os espectros no infravermelho de referência do quartzo, hematita e smithsonita. No espectro do quartzo, as bandas localizadas nos números de ondas  $1164$  e  $1090 \text{ cm}^{-1}$  e as mais agudas e fortes em  $798$ ,  $780$  e  $694 \text{ cm}^{-1}$  são referentes as vibrações assimétricas axial do  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Já a banda intensa em  $516 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular do  $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$ . Na hematita a banda em  $562 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos átomos de oxigênio na estrutura da hematita (LELIS; CRUZ; LIMA, 2019; KOSHCHUG et. al., 2020).



**Figura 28 - Potencial eletrocinético em pH 11 do quartzo (a) e hematita condicionados sequencialmente com Zn, Ca e Mg ( $1 \times 10^{-3}$  M), silicato de sódio (6 mg/L), sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) e amina (18,5 mg/L) (Força iônica NaCl =  $10^{-4}$  M).**

A smithsonita segundo Zhu et. al. (2018) possui bandas localizadas em 866 e 742  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas ao dobramento do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ . Já a vibração de dobramento do grupo HOH da água aparece em 1632  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 3418  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a adsorção de água sobre a superfície do mineral.



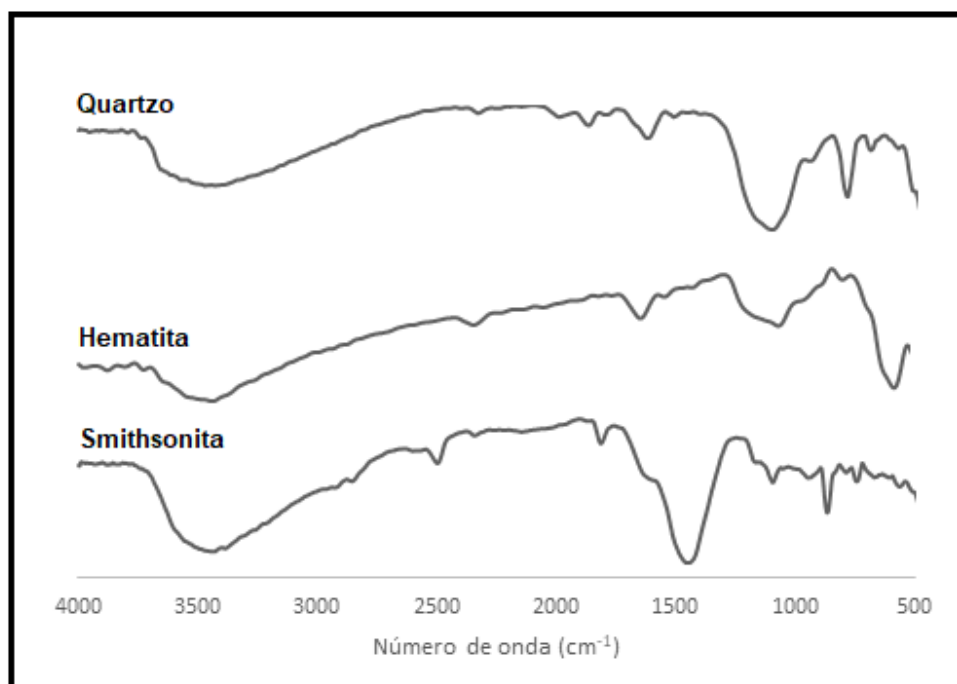


Figura 29 - Espectros no infravermelho de referência do quartzo, hematita e smithsonita.

A Figura 30 apresenta os espectros no infravermelho do hidróxido de zinco, sulfeto de sódio e amina. Como pode ser observado, o sulfeto de sódio de sódio não apresenta muitas bandas ativas no infravermelho, somente a banda  $3418\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a alta absorção de água. Isso pode ser explicado pelo fato do reagente ser altamente higroscópico, absorvendo facilmente a umidade do ar (NASH, 1988). O  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  possui uma forte banda de adsorção em  $3400\text{ cm}^{-1}$  que é atribuído ao alongamento O – H do grupo hidroxila presente na superfície da partícula de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (LUTZ et. al., 1998; WU et. al., 2010). Já no espectro da amina, as bandas localizadas em  $2957$  e  $2929\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento assimétrico do  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Em  $2871\text{ cm}^{-1}$  é a vibração de alongamento simétrico do  $\text{CH}_3$ . Outra banda localizada foi em  $1114\text{ cm}^{-1}$  que é atribuído ao alongamento do C – O – C (LIMA; BRANDÃO; PERES, 2004).

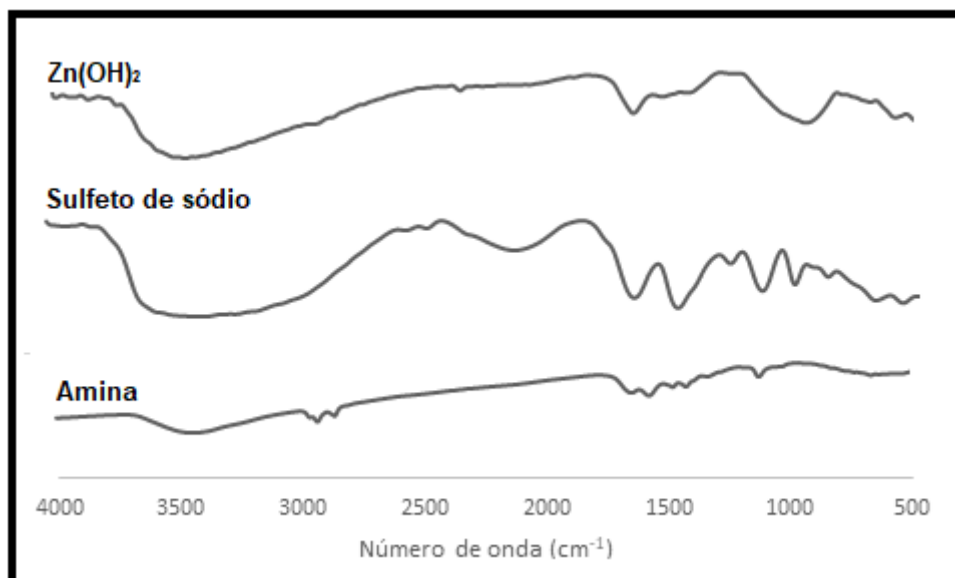


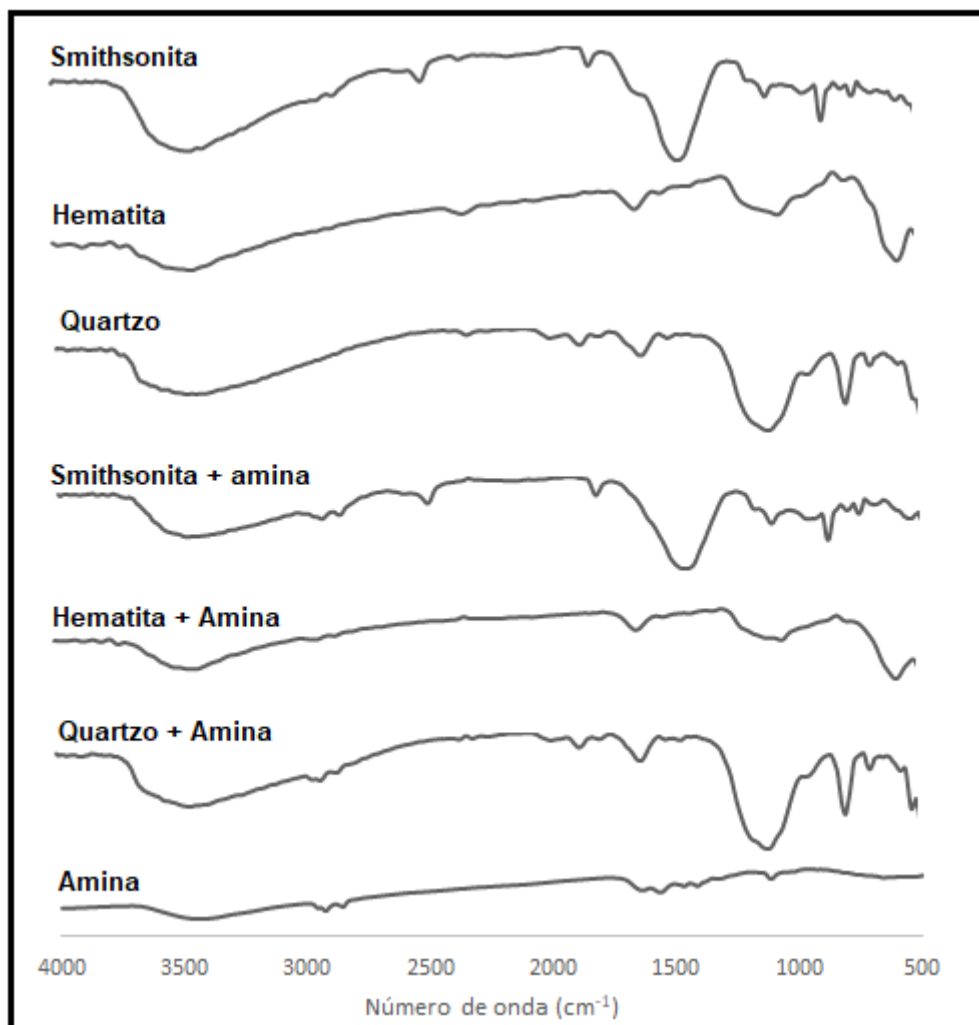
Figura 30 – Espectros no infravermelho de referência dos reagentes.

#### 6.4.2 Espectros no infravermelho dos minerais condicionados com reagentes

A Figura 31 apresenta os espectros de referência da smithsonita, hematita e quartzo, dos minerais condicionados com amina e o espectro de referência da amina. É possível observar o surgimento de bandas de adsorção do reagente nos espectros dos minerais em 2957 e 2929  $\text{cm}^{-1}$  e 2871  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos ao alongamento da cadeia hidrocarbônica, confirmando, portanto, a presença do coletor na superfície do mineral (LIMA; BRANDÃO; PERES, 2004; LI et. al., 2017).

Pela Figura 32 é possível observar os espectros de referência da smithsonita, hematita e quartzo, além dos espectros dos minerais na presença do sulfeto de sódio e o espectro de referência do reagente. Apesar da presença do sulfeto de sódio ter deprimido a hematita na ausência do Zn, não foi possível localizar bandas absorção do sulfeto de sódio na superfície da smithsonita, do quartzo e da hematita. Isso pode ter relação com a concentração do reagente utilizada nos ensaios. Para um melhor entendimento do mecanismo de adsorção do sulfeto de sódio na superfície da hematita em meio aquoso, recomenda-se um estudo

de adsorção e espectroscopia por infravermelho mais detalhado, avaliando diferentes concentrações do reagente.



**Figura 31 – Espectros no infravermelho de referência da smithsonita, hematita e quartzo, dos minerais condicionados com amina (185 mg/L) em pH 11 e o espectro de referência da amina.**

A Figura 33 apresenta os espectros de referência do quartzo e hematita, dos minerais na presença do  $ZnCl_2$  e o espectro de referência do  $Zn(OH)_2$ . É possível observar que não há formação de bandas de absorção dos grupos hidroxila do zinco ( $Zn(OH)_2$ ) na superfície dos minerais. Apesar da espécie ser predominante em pH 11 (Ver Figura 15), isso pode ter relação com baixa concentração utilizada nos ensaios ( $10^{-4}$  M). Como apresentado anteriormente, a presença do Zn no sistema composto por hematita, sulfeto de sódio e amina ativou a superfície da

hematita anulando o efeito depressor causado pelo sulfeto de sódio, portanto, deixa-se como sugestão assim como para o sulfeto de sódio, um estudo de adsorção mais detalhado para uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção do Zn no sistema composto por hematita, sulfeto de sódio e amina.

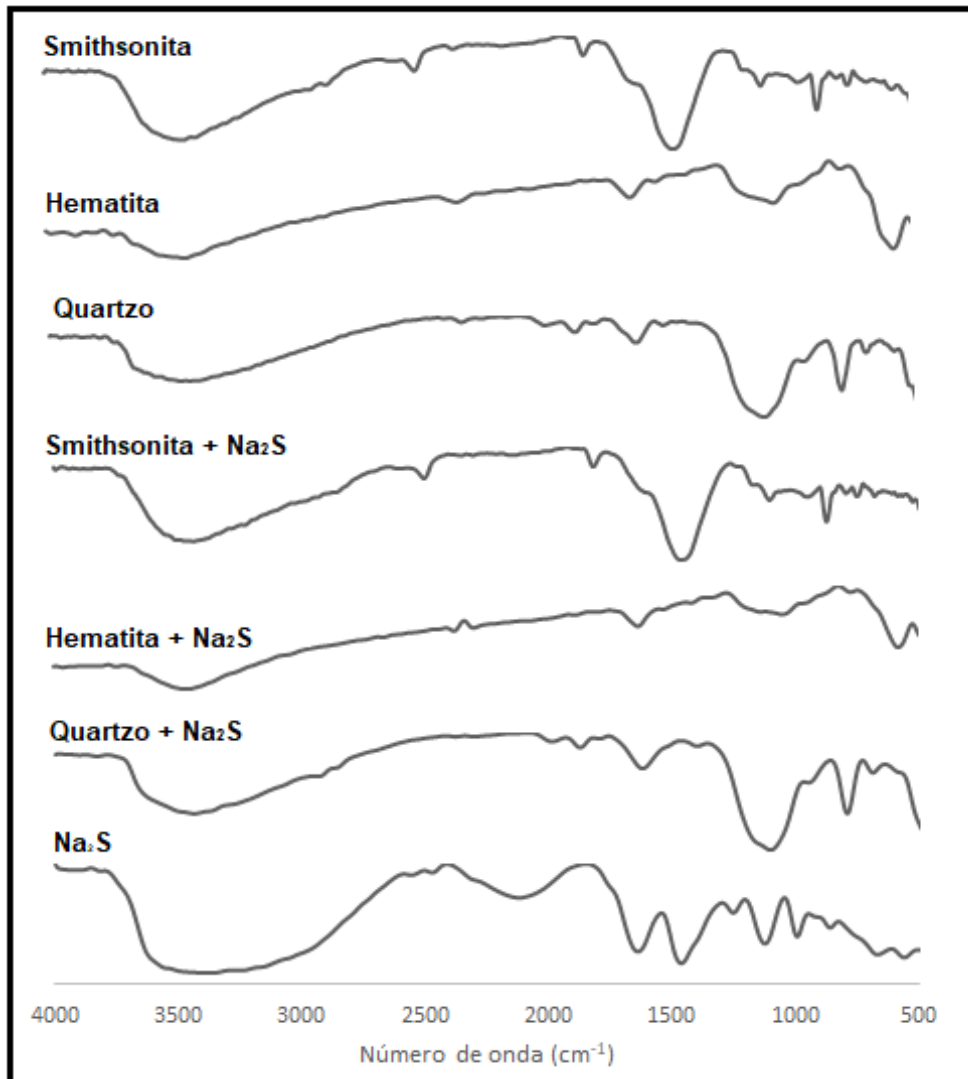


Figura 32 - Espectros no infravermelho de referência da smithsonita, hematita e quartzo, dos minerais condicionados com Na<sub>2</sub>S e o espectro de referência do Na<sub>2</sub>S.

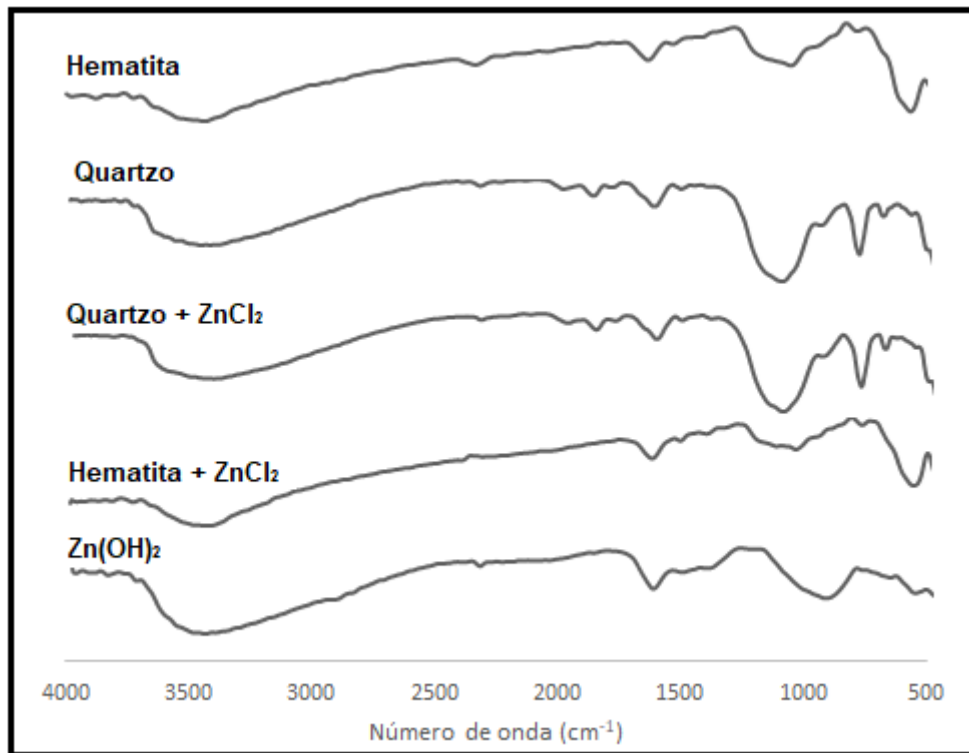


Figura 33 - Espectros no infravermelho de referência da hematita e quartzo, dos minerais condicionados com ZnCl<sub>2</sub> e o espectro de referência do Zn(OH)<sub>2</sub>.

## 7. CONCLUSÕES

O silicato de sódio (6 mg/L) não teve efeito depressor sobre o quartzo e a hematita. A flotabilidade do quartzo reduziu de 81,7 para 80,5%. Já a hematita teve um aumento na flotabilidade de 87 para 90,5%.

O sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) praticamente não promoveu alteração na flotabilidade do quartzo, redução inferior a 2 pontos percentuais. Já para a hematita, teve efeito depressor, reduzindo sua flotabilidade de 87 para 23,1%.

A presença do sistema composto por silicato de sódio (6 mg/L) e sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) também não causou alteração significativa na flotabilidade do quartzo com amina, redução semelhante ao cenário na presença do silicato de sódio ou sulfeto de sódio. No caso da hematita, houve uma redução da flotabilidade de 87 para 12,8%.

A presença do Ca, Mg ou Zn ( $1 \times 10^{-5}$  M) no sistema composto por silicato de sódio (6 mg/L) e sulfeto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  M) não causou alteração significativa na flotabilidade do quartzo com amina (diferença inferior a 2 pontos percentuais). No entanto, a presença do Zn nitidamente ativou a superfície da hematita, anulando o efeito depressor do sulfeto de sódio, levando a um aumento na flotabilidade de 12,8% para 72,6%.

Em pH 11 a presença do silicato de sódio ou sulfeto de sódio deixaram o potencial eletrocinético da hematita e do quartzo menos negativos.

Em pH 11 no condicionamento consecutivo com silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina. O quartzo teve potencial eletrocinético menor que o da hematita, podendo inferir que para o quartzo as espécies aniônicas do silicato de sódio

podem ter adsorvido no mineral, favorecendo a atuação do coletor catiônico e para hematita provavelmente deve ter ocorrido a adsorção da espécie  $\text{Fe}(\text{HS})^+$ , reduzindo seu módulo de potencial eletrocinético.

Em pH 11 a presença do Ca, Mg e Zn deixou o potencial eletrocinético do quartzo menos negativo. Efeito semelhante foi observado para hematita, com exceção ao Zn que deixou o potencial eletrocinético mais negativo.

Os valores de potencial eletrocinético do quartzo, quando condicionado com Ca, Mg ou Zn, seguido do condicionamento sequencial de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina, ficaram menos negativos se comparados ao condicionamento sequencial de silicato de sódio, sulfeto de sódio e amina na ausência dos reagentes, porém a flotabilidade teve aumento de somente 1,5%. Já a hematita, no mesmo cenário, teve potencial eletrocinético mais negativo na presença do Zn e menos negativo na presença do Ca ou do Mg, confirmando o efeito ativador do Zn sobre a superfície do mineral.

Após os ensaios de adsorção dos reagentes nos minerais seguido de espectroscopia infravermelha a transformada de Fourier, somente foram identificadas bandas de absorção ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) da amina adsorvida na superfície dos minerais.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABKHOSHK, et al. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 149, p.153-167, out. 2014. Elsevier BV.

ALVES, M. O. **Flotação da Smithsonita e da Dolomita do Depósito de Ambrósia Norte Utilizando Xantato: Estudos Fundamentais**. 2020. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, 2020.

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

BALTAR, C. A. M. Coletor. In: BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães. **Flotação no tratamento de minérios**. 2. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2010.

BULATOVIC, Srdjan M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice – flotation of sulfide ores** cap 4-3. Canada: Elsevier, 2007.

DAVYDOV A., CHAUNG K. T., SANGER A. R. (1998) Mechanism of H<sub>2</sub>S oxidation by ferric oxide and hydroxide surfaces. **J. Phys. Chem. B**. 102, 4745–4752.

EJTEMAEI, M.; IRANNAJAD, M.; GHARABAGHI, M. Influence of important factors on flotation of zinc oxide mineral using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 24, n. 13, p.1402-1408, out. 2011.



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

ENGWAYU, J.; PAWLIK, M. Adsorption of anionic polymers on hematite – a study of zeta potential distributions. *Minerals Engineering*, [S.L.], v. 148, p. 106225-106235, mar. 2020. Elsevier BV.

FENG, Q.; WEN, S. Formation of zinc sulfide species on smithsonite surfaces and its response to flotation performance. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 709, p.602-608, jun. 2017. Elsevier BV.

FERREIRA, P. H. T. **Flotação de minério de zinco oxidado com oleato de sódio e amina**. 2018. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, 2018.

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

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

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

GORDON et. al., 2003. **The characterization of technological zinc cycles. Resources, Conservation and Recycling**, 39(2), 107–135.

HOSSEINI, S. H. **Physicochemical studies of oxide zinc mineral flotation**. 2008. 172 f. Tese (Doutorado) - Luleå University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Sweden, 2008.

INTERNATION ZINC ASSOCIATION. 2016. Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/static/enduses.aspx?from=2>>. Acesso em: 12 mar. 2019.

IWASAKI, I., COOKE, S. R. B., COLOMBO, A F. **Flotation characteristic of goethite**. Washington, United States of Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 5593, 1960. 25p.

KASHANI, A. N.; RASHCHI, F. Separation of oxidized zinc minerals from tailings: Influence of flotation reagents. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 21, n. 12-14, p.967-972, nov. 2008. Elsevier BV.

KEQING, et. al. Sulphidization flotation for recovery of lead and zinc from oxide–sulfide ores. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.15, n.5, p. 1138–1145, 2005.

KOSHCHUG, et. al. Infrared and Raman spectroscopy study of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  solid solutions with  $\alpha$ -quartz structures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 118-168, 2020.

LAN, et. al. Thermochemical modification for the surface of smithsonite with sulfur and its flotation response. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 150, p. 320-327, maio 2020. Elsevier BV.

LELIS, D. F. Influência de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  na flotação reversa de minério de ferro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Universidade Federal de Ouro Preto. 89 p, 2014.

LELIS, D. F.; CRUZ, D. G.; LIMA, R. M. F. Effects of Calcium and Chloride Ions in Iron Ore Reverse Cationic Flotation: fundamental studies. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review**, [S.L.], v. 40, n. 6, p. 402-409, 27 set. 2019. Informa UK Limited.

LENZI, et. al. Detalhes da utilização do íon hidróxido,  $\text{HO}^-$ , no tratamento de efluentes contaminados com metal pesado zinco. **Acta Scientiarum. Technology**, [S.L.], v. 33, n. 3, p. 313-322, 25 jul. 2011. Universidade Estadual de Maringa

LI, et. al. Flotation separation of quartz from collophane using an amine collector and its adsorption mechanisms. **Powder Technology**, [S.L.], v. 318, p. 224-229, ago. 2017. Elsevier BV.

LIMA, R.M.F.; BRANDÃO, P.R.G.; PERES, A.C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 267-273, fev. 2005.

LOPES, G. M.; LIMA, R. M. F. Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. **Rem: Revista Escola de Minas**, [S.L.], v. 62, n. 3, p. 323-329, set. 2009.

LUO, et al. Characterization of sulfide film on smithsonite surface during sulfidation processing and its response to flotation performance. **Powder Technology**, [s.l.], v. 351, p.144-152, jun. 2019.

LUTHER, G. W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 55, n. 10, p. 2839-2849, out. 1991. Elsevier BV.

LUTZ, et. al. Hydrogen bonding in solid hydroxides with strongly polarising metal ions,  $\beta$ -Be(OH)<sub>2</sub> and  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 54, n. 7, p. 893-901, jul. 1998. Elsevier BV.

MEHDILO, et. al. Flotation of zinc oxide ores by cationic and mixed collectors. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 36-38, p.331-334, out. 2012.

MISHRA, S.K. Electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the resence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, v.9 p. 59-73. 1982.

NEWELL, A.J.H.; SKINNER, W.M.; BRADSHAW, D.J.. Restoring the floatability of oxidised sulfides using sulfidisation. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 84, n. 1-4, p. 108-117, out. 2007. Elsevier BV.

NASH, D. B.. Infrared reflectance spectra of Na<sub>2</sub>S with contaminant Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: effects of adsorbed H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> and relation to studies of io. **Icarus**, [S.L.], v. 74, n. 2, p. 365-368, maio 1988. Elsevier BV

NUSPL, A., 2009. Genesis of Nonsulfide Zinc Deposits and Their Future Utilization. Institute of Mineralogy (12 pp.).

POULTON et. al. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. **Water Research**. v. 36. p. 825-834.

POULTON, S. W.; KROM, M.D.; RAISWELL, R. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 68, n. 18, p. 3703-3715, set. 2004. Elsevier BV.

QUAST, K. The use of zeta potential to investigate the interaction of oleate on hematite. *Minerals Engineering*, [S.L.], v. 85, p. 130-137, jan. 2016. Elsevier BV.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation: Fundamentals**. 2<sup>a</sup> ed. Montreal: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. Vol. 2. 435 p.

ROCHA, G. M.; LIMA, R. M. F. **Development of amide-amine collector type for inverse iron ore flotation**. Report. 53 p. 2020.

SOMASUNDARAN, P.; WANG, D. **Solution Chemistry: Minerals and Reagents**. Amsterdam: Elsevier, 2006. 220 p.

SOUZA, T.F. **Flotação da smithsonita e da dolomita utilizando amina: estudos fundamentais**. 2018. 106f. (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, 2018.

TEXEIRA, F. M.; LEMOS, M. G. **Geometalurgia - Ambrosia Norte – caracterização anos de operação**. 2014.

TSCHAPEK, M.; WASOWSKI, C. The wall effect of potential for determining the iep of quartz sand. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 31, n. 6, p. 691-693, jun. 1986. Elsevier BV.

WANG, et. al. Understanding the depression mechanism of citric acid in sodium oleate flotation of  $\text{Ca}^{2+}$ -activated quartz: experimental and dft study. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 140, p. 105878-10589, ago. 2019. Elsevier BV.

WEI, D; OSSEO-ASARE, K.. Formation of Iron Monosulfide: a spectrophotometric study of the reaction between ferrous and sulfide ions in aqueous solutions. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 174, n. 2, p. 273-282, set. 1995. Elsevier BV.

WEI, D.; OSSEO-ASARE, K.. Particulate pyrite formation by the reaction in aqueous solutions: effects of solution composition. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 118, n. 1-2, p. 51-61, nov. 1996. Elsevier BV.

WU et. al. Template Route to Chemically Engineering Cavities at Nanoscale: A Case Study of  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  Template. *Nanoscale Res Lett* 5, 1779 (2010).

ZHAO, et. al. Sodium carbonate effects on the flotation separation of smithsonite from quartz using N,N'-dilauroyl ethylenediamine dipropionate as a collector. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 126, p. 1-8, set. 2018. Elsevier BV.

ZHANG, et. al. Decrease of dissolved sulfide in sewage by powdered natural magnetite and hematite. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 573, p. 1070-1078, dez. 2016. Elsevier BV.

## **APÊNDICE A**

### **Caracterização e flotação catiônica do minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte**

#### **A.1. Metodologia dos ensaios de caracterização e flotação do minério oxidado de zinco**

##### **A1.1. Preparação de amostras**

A amostra de 180 kg passante em 2 mm, que se encontrava arquivada no Departamento de Engenharia de Minas, foi homogeneizada em pilha alongada e quarteada por quarteadores do tipo carrossel e Jones. Foram separadas duas amostras de 90 kg, na qual uma foi utilizada para preparação das alíquotas para os testes de flotação em bancada e caracterização física, química e mineralógica do minério. A outra foi arquivada.

Uma das amostras de 90 kg do minério foi classificada e moída em circuito fechado, utilizando a peneira de 0,212 mm de abertura (abaixo de 0,212 mm, 85% das partículas de smithsonita encontram-se liberadas), conforme procedimento experimental utilizado por Ferreira (2018), que constou de:

i - moagem à seco em moinho de barras de 20 cm de diâmetro com velocidade crítica de 70%, carga de barras de 5,5 kg em bateladas de 1 kg com tempo de moagem de 1 minuto. Após a moagem do minério, realizou-se a homogeneização e quarteamento do mesmo para retirada de alíquotas para deslamagem;

ii - preparação de polpa com 10% de sólidos em peso em um balde de 45 litros. Em seguida, a mesma foi agitada por 2 minutos e deixada em repouso por 33 minutos para que as partículas  $-0,010$  mm do minério se sedimentassem até a

altura de 30 cm abaixo da interface líquido/ar, seguido de sifonamento das partículas  $-0,010$  mm;

iii –completou-se o volume de água para 45 L, ajustou-se novamente o pH e o procedimento ii foi repetido por mais duas vezes;

iv – o material passou pelo processo de filtragem, secagem, homogeneização (minério deslamado e a lama) e posterior retirada de alíquotas para análise granulométrica e análise química. Foi determinada também a densidade da lama e do minério deslamado para o cálculo da massa de minério para os ensaios de flotação.

### **A.1.2. Análise granulométrica**

Para a alimentação da flotação deslamada, foi feita uma análise granulométrica (peneiramento combinado) em triplicata, utilizando a série Tyler de peneiras com aberturas variando de  $212 \mu\text{m}$  a  $38 \mu\text{m}$ . A fração abaixo de  $38 \mu\text{m}$  do peneiramento e a lama obtida no processo de deslamagem, foram analisadas pelo granulômetro a laser CILAS 1064 pertencente ao Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP. Nos ensaios, foi utilizado para dispersão do material o hexametáfosfato de sódio em concentração de 0,1% p/v.

### **A.1.3. Determinação da massa específica**

As massas específicas da alimentação da flotação deslamada e da lama foram determinadas através de ensaios realizados no picnometro a gás Ultrapyc 1200e Version 4.00 da Quantchrome Corporation do Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP. Os ensaios tiveram tempo de purga igual a 4 minutos e número de varreduras igual a três. A massa específica foi determinada através da média obtida entre os valores das três medições, o nível de confiança foi de 95%.

### **A.1.4. Difração de raios X**



Os constituintes mineralógicos da lama e do minério deslamado foram determinados por difratometria de raios X, utilizando o método do pó total. O difratômetro utilizado foi o X'pert3 Powder da PANanalytical (tubo de Cu) do Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de Raios X do DEMIN/UFOP. A coleta dos dados foi efetuada com ângulo de varredura variando de 5 a 85°, corrente de 40 mA e voltagem igual a 45 kV. A interpretação dos resultados foi efetuada pelo software HighScore plus, utilizando o banco de dados PDF-2.

#### **A.1.5. Análise termogravimétrica**

Foram feitas análises termogravimétricas utilizando o equipamento TGA Q50 V20.10 Build 36 da TA Instruments pertencente ao Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termogravimétrica do DEMIN/UFOP. Durante os testes, foi utilizado gás nitrogênio numa vazão de 90mL/min para purga e 10mL/min para resfriamento da termobalança. As amostras (minério deslamado e lama) foram aquecidas até 1000 °C com rampa de aquecimento de 10°C/min.

#### **A.1.6. Caracterização química**

Todas as análises químicas foram feitas em laboratório externo para os elementos químicos: Zn, Si, Ca, Mg, Pb, Fe e Al. Também foram feitos ensaios de PPC.

### **A.2. Procedimento experimental dos ensaios de flotação**

Os ensaios de flotação em bancada do minério oxidado de zinco foram realizados em uma célula de flotação da CDC, modelo CFB-1000-EEPNBA, utilizando uma cuba com capacidade para 1,5 L.

Pelo fato dos resultados dos ensaios de flotação catiônica, efetuados por Ferreira (2018) não terem sido satisfatórios, foram reprogramados os testes, que foram efetuados em pH 11 visando a otimização da rota catiônica. As variáveis e seus respectivos níveis foram:

- Dosagem do depressor: 500 g/t e 1000 g/t
- Dosagem do agente sulfetizante: 2000 g/t e 3000 g/t;
- Dosagem de amina: 400 g/t e 800 g/t

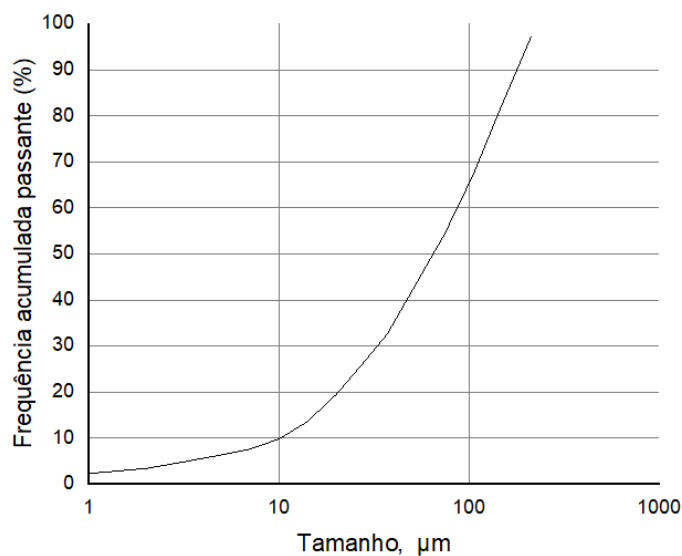
O procedimento utilizado nos ensaios de flotação em bancada foi:

- Inserir o minério à cuba de flotação;
- Completar o volume com água de torneira até alcançar uma porcentagem de sólidos próximo de 30%, abaixar o rotor da célula e dar início a agitação na rotação de 1200 rpm;
- Adicionar o silicato de sódio e condicionar por 5 minutos;
- adicionar o sulfeto de sódio, ajustar o pH e condicionar por 5 minutos;
- adicionar a amina, ajustar o pH e condicionar por 5 minutos;
- adicionar o óleo de pinho e condicionar por 2 minutos;
- completar o volume com água com pH ajustado até alcançar a porcentagem de sólidos da flotação requerida.

### **A.3. Resultados da caracterização física, química e mineralógica**

#### **A.3.1. Caracterização física**

A Figura A.3.1 apresenta a distribuição granulométrica do minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte. O  $d_{80}$  e  $d_{50}$  da distribuição são respectivamente, 64 e 140  $\mu\text{m}$ . Observa-se que a amostra possui aproximadamente 33% de partículas consideradas finas ( $-38 \mu\text{m}$ ) e após o processo de deslamagem apresenta ainda 10% das partículas na fração menor que 10  $\mu\text{m}$  (lama). A perda mássica da lama foi de 22%, a partir disso foi feito o cálculo da perda de cada elemento na etapa de deslamagem. A deslamagem gerou perda de 9,4% de Zn, 10,7% de Pb, 13,1% de Ca, 19,1% de Fe, 34% de Si, 37,6% de Mg e 58% de Al. O Al e o Mg tiveram perda elevada na lama, pois compõe as micas e argilominerais que possuem granulometria muito fina. Já para o quartzo atribui-se sua perda a densidade que é de 2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$ , valor bem menor do que o adotado para o cálculo de sedimentação (3,49  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), fazendo com que partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$  fossem descartadas na lama. A deslamagem do minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte realizada por Ferreira (2018), reduziu a quantidade de lama para aproximadamente 11,40%.



**Figura A.3.1 - Distribuição granulométrica do minério deslamado.**

A Tabela A.3.1 apresenta os valores das massas específicas do minério deslamado e da lama obtidas através dos ensaios realizados pelo picnômetro a

gás. O resultado é calculado através da média dos valores obtidos em três ensaios.

As composições mineralógicas do minério deslamado e da lama podem ser vistas pela Figura A.4.1 e A.4.2. Os minerais identificados em ambas amostras foram: smithsonita, goethita, quartzo, cerussita e caulinita. A presença da caulinita na amostra deslamada, pode ter relação com o fato da deslamagem ter apenas reduzido a quantidade de lama e não removido toda a fração abaixo de 10  $\mu\text{m}$  (FERREIRA, 2018). A não identificação da dolomita e de outras fases minerais nas amostras analisadas podem estar relacionadas com o limite de detecção do equipamento e a ocorrência da superposição de picos.

**Tabela A.3.1 - Massa específica do minério deslamado e da lama.**

	<b>Alimentação</b>	<b>Lama</b>
<b>Teste</b>	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
<b>1</b>	3,6758	3,4351
<b>2</b>	3,6760	3,4421
<b>3</b>	3,6768	3,4454
<b>Resultado</b>	3,68	3,44

#### **A.4 Caracterização mineralógica**

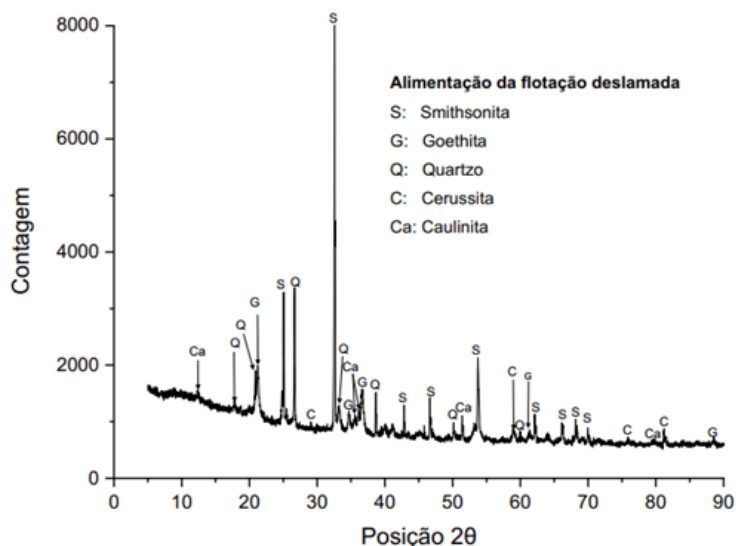


Figura 34 - Difratoograma de raios X da amostra deslamada do minério oxidado de zinco.

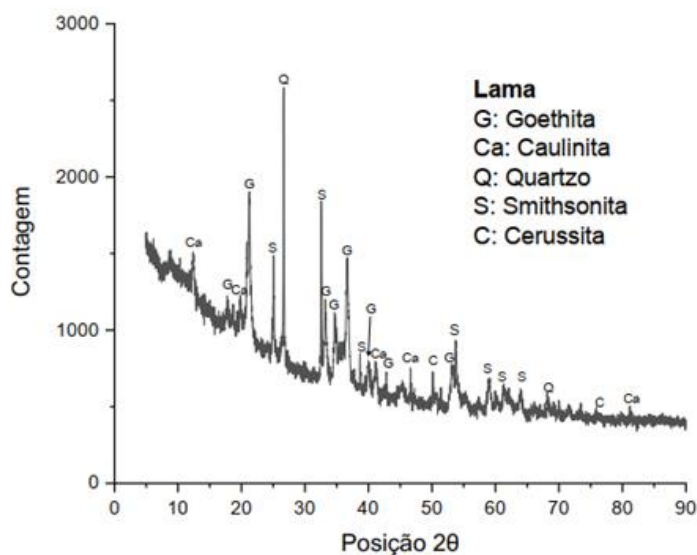


Figura A.4.2 - Difratoograma de raios X da amostra de lama.

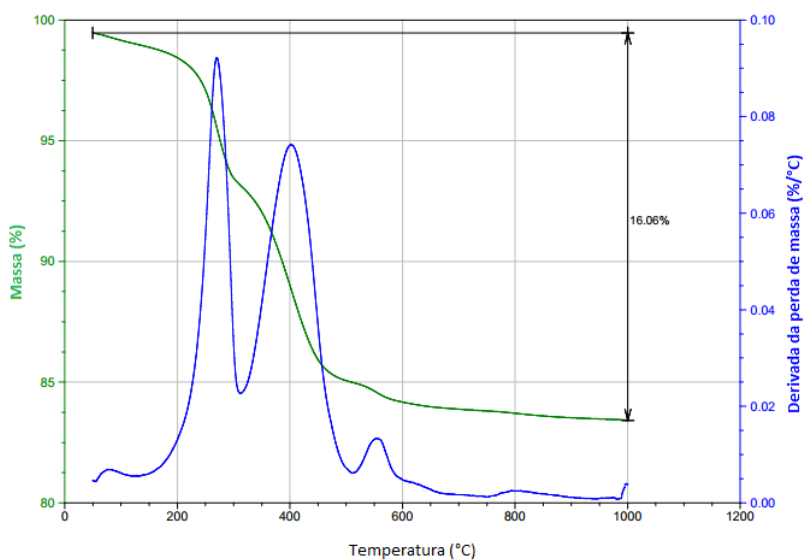
As Figuras A.4.3 e A.4.4 apresentam o termograma da amostra deslamada e da lama, respectivamente. Observa-se que a perda de massa por calcinação foi de 16,1% para a amostra deslamada e 12,7% para a lama. Essa diferença pode ter relação com o fato da lama ter um menor percentual dos carbonatos cerussita e smithsonita.

Em ambos os termogramas (Figura A.4.3 e A.4.4) foram encontrados picos entre 250- 350° que está relacionado à desidroxilação da goethita. Entre 300-510° os

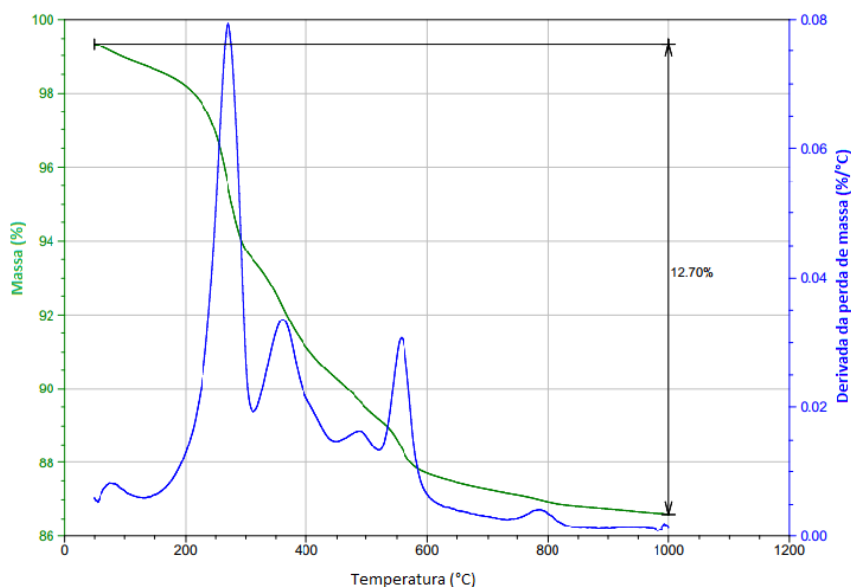
picos são relativos à decomposição da cerussita em diferentes fases intermediárias. A caulinita passa por um processo endotérmico de desidroxilação entre 530-590°. A perda de massa da dolomita entre 750° e 800° é relativa as reações de formação do  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{CO}_2$  (FÖLDVÁRI, 2011).

Araújo (2016) e Souza (2018) realizaram análises termogravimétricas para amostras de smithsonita e dolomita com alta pureza. Em ambas análises foram identificados picos de perda massa da smithsonita entre 300-500° e perda de massa da dolomita entre 750-800° como pode ser observado nos termogramas da alimentação deslamada e da lama.

Os resultados da difração de raios X e da análise termogravimétrica confirmam a presença dos minerais smithsonita, goethita, cerussita, dolomita e caulinita, pois além de serem identificados na difração de raios X, todos tiveram seus picos de decomposição expostos nos termogramas.



**Figura 35 - Termograma da amostra deslamada.**



**Figura 36 - Termograma da amostra de lama.**

### **A.5. Resultados da flotação catiônica**

A Tabela A.5.1 apresenta os resultados da flotação catiônica de acordo com o planejamento de experimentos feitos com auxílio do Minitab 17. Os balanços de massas e metalúrgicos destes ensaios encontram-se no Anexo B. Como pode ser visto pelos resultados, os testes de flotação catiônica não apresentaram bons resultados. Os teores de Zn no concentrado são baixos e demonstram que não houve concentração significativa do Zn pelos níveis dos reagentes estudados. Chama-se atenção aos teores de SiO<sub>2</sub>, que ficou bem acima do teor da alimentação (11,65%). Isso pode ter relação com o arraste hidrodinâmico sofrido pela caulinita presente no minério, uma vez que o mineral é portador de sílica, além da recuperação de parte do quartzo presente na amostra. O melhor resultado obtido na flotação catiônica deste trabalho (teor de Zn de 12,4% e recuperação metalúrgica de 34%) foi inferior ao melhor resultado obtido por Ferreira (2018) (teor de Zn de 15,8% e recuperação metalúrgica de 32,8%), ambos trabalhos não obtiveram resultados satisfatórios na flotação catiônica com os níveis dos reagentes testados.

**Tabela A.5.1 - Resultados da flotação catiônica de acordo com o planejamento fatorial de experimentos.**

<b>OrdemEns</b>	<b>NaS (g/t)</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (g/t)</b>	<b>Amina (g/t)</b>	<b>Massa (%)</b>	<b>Zn (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Rec. Zn (%)</b>
1	2000	1000	400	23,14	10,90	34,82	13,85	22,36
2	3000	1000	400	29,74	10,15	31,29	17,85	26,20
3	3000	500	400	31,74	10,60	30,00	17,65	30,28
4	3000	1000	800	33,30	11,95	29,68	17,15	34,75
5	2000	500	800	26,00	12,60	33,75	13,80	29,36
6	3000	500	800	25,85	11,60	35,46	13,55	26,79
7	3000	500	400	28,50	10,90	31,50	16,15	27,42
8	2000	1000	800	26,77	12,15	31,71	14,55	28,95
9	2000	1000	400	25,14	11,45	32,79	14,60	25,47
10	2000	1000	800	31,15	12,40	29,36	16,80	34,09
11	3000	1000	400	29,03	10,40	30,11	17,40	27,18
12	2000	500	400	23,86	11,05	35,04	14,00	23,62
13	3000	500	800	23,19	11,60	35,46	13,55	24,07
14	2000	500	800	25,40	11,80	33,64	14,55	26,31
15	2000	500	400	22,94	10,95	35,46	13,55	21,94
16	3000	1000	800	31,59	11,30	32,68	14,55	31,50

Com os resultados apresentados na Tabela A.5.1 foram feitas análises de efeitos padronizados, efeitos principais e interações entre os fatores. Os resultados serão apresentados a seguir.

A Figura A.5.1 apresenta a influência dos fatores estudados sobre o teor (a) e recuperação de Zn (b). Observa-se pela Figura (a) que para o teor de Zn apenas dois fatores influenciam: a dosagem de amina (C) em maior destaque, seguida da dosagem de Na<sub>2</sub>S (A). Os demais fatores ou interações ficaram abaixo do efeito padrão (2,306) para um nível de confiança de 95%. Portanto, não apresentam significância. Para a recuperação de Zn (Figura (b)), os fatores que apresentaram significância foram a dosagem de amina (C), a interação entre silicato de sódio e amina (BC) e a dosagem do silicato de sódio (B). Devido à interação entre o silicato de sódio e amina (BC), a análise de forma separada da dosagem de amina (C) e da dosagem do silicato de sódio (B) foram insignificativas.



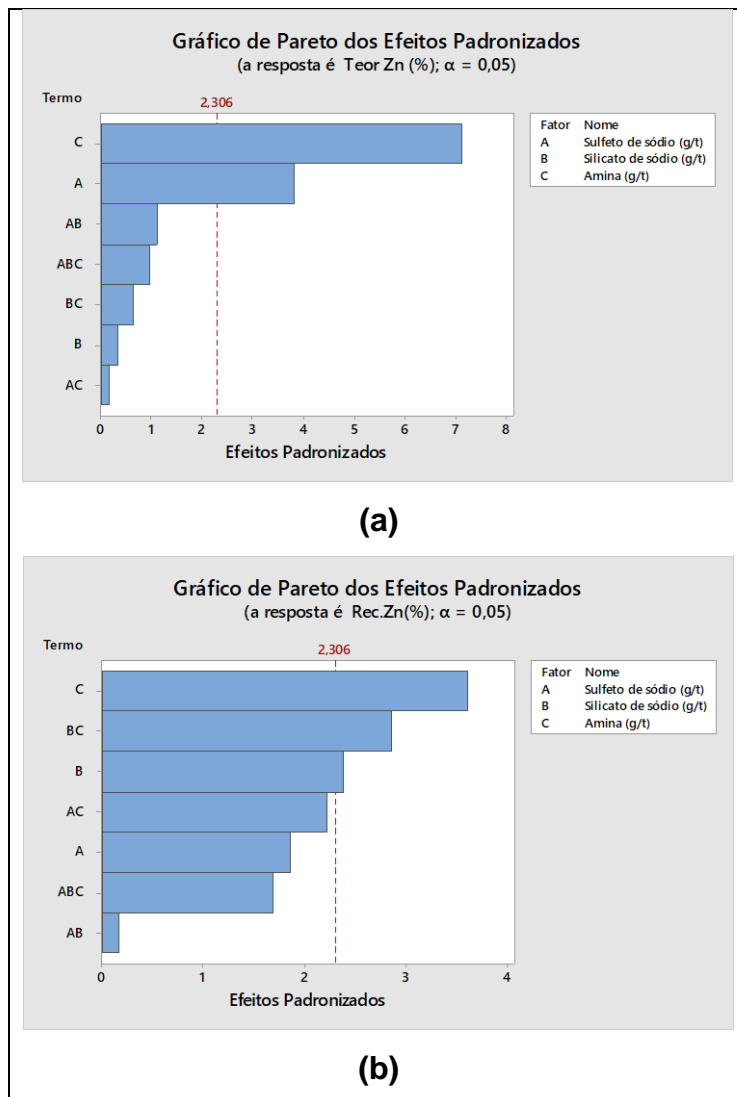


Figura A.5.1 - Efeito das dosagens de Na<sub>2</sub>S, silicato de sódio e amina no teor (a) e recuperação de Zn (b).

A Tabela A.5.2 apresenta o sumário de efeitos e coeficientes para unidades codificadas para o teor e recuperação de Zn para um nível de confiança de 95%. O que confirma os dados apresentados na Figura (a) e (b).

A Figura A.5.3 apresenta os gráficos dos efeitos principais para o teor de Zn. É possível observar que o aumento da dosagem de Na<sub>2</sub>S leva a diminuição do teor de Zn, em contrapartida, o aumento da dosagem de amina, aumenta o teor de Zn. A dosagem de silicato de sódio, não apresenta mudança significativa no teor de Zn.

Para a recuperação de Zn (Figura A.5.4), o aumento da dosagem dos reagentes utilizados, aumenta a recuperação de Zn. O aumento na dosagem de silicato de sódio até certos níveis aumenta a recuperação de Zn. Efeito semelhante foi observado por (Ferreira 2018).

**Tabela A.5.2 - Sumário de efeitos e coeficientes para as unidades codificadas para um nível de 95% de confiança para o teor e recuperação de Zn**

<b>Teor de Zn</b>				
<b>Fatores</b>	<b>Efeito</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>Valor-p</b>	<b>Significância</b>
<b>Constante</b>		11,3625	0,000	Sim
<b>A</b>	-0,6	-0,3	0,005	Sim
<b>B</b>	-0,05	-0,025	0,759	Não
<b>C</b>	1,125	0,5625	0,000	Sim
<b>AB</b>	-0,175	-0,0875	0,299	Não
<b>AC</b>	-0,025	-0,0125	0,878	Não
<b>BC</b>	0,1	0,05	0,544	Não
<b>ABC</b>	0,15	0,075	0,369	Não
<b>Recuperação de Zn</b>				
<b>Fatores</b>	<b>Efeito</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>Valor-P</b>	<b>Significância</b>
<b>Constante</b>		27,518	0	Sim
<b>A</b>	2,011	1,006	0,101	Não
<b>B</b>	2,589	1,294	0,044	Sim
<b>C</b>	3,919	1,959	0,007	Sim
<b>AB</b>	0,179	0,089	0,873	Não
<b>AC</b>	-2,411	-1,206	0,057	Não
<b>BC</b>	3,101	1,551	0,021	Sim
<b>ABC</b>	1,826	0,913	0,131	Não

Souza (2018) observou que a flotabilidade da smithsonita condicionada com eterdiamina aumenta conforme a concentração de silicato de sódio aumenta. Esse aumento pode ter relação com a adsorção das espécies aniônicas do silicato na superfície da smithsonita, tornando sua carga superficial mais negativa, favorecendo a ação do coletor catiônico.

A Figura A.5.5.(a) e (b) apresentam a interação entre os fatores estudados. Observa-se que para o teor Zn as retas se encontram paralelas (ou quase paralelas), indicando baixa interação entre os fatores analisados. O resultado era

esperado, uma vez que o gráfico de Pareto (Ver Figura (a)) mostra que as interações têm efeito baixo. Já para a recuperação de Zn, ao analisar a interação entre silicato de sódio e amina, observa-se que na dosagem mais alta (800 g/t) o aumento na dosagem de silicato de sódio leva ao aumento da recuperação, enquanto que para a dosagem de amina de 400 g/t, o aumento da dosagem de silicato de sódio não causa mudança significativa na recuperação de Zn. Na relação entre a dosagem de sulfeto de sódio e amina, para a dosagem mais baixa de amina, o aumento da dosagem de sulfeto de sódio aumenta a recuperação de Zn, enquanto que para a dosagem de amina, o aumento na dosagem de sulfeto de sódio não causa alteração na recuperação de Zn.

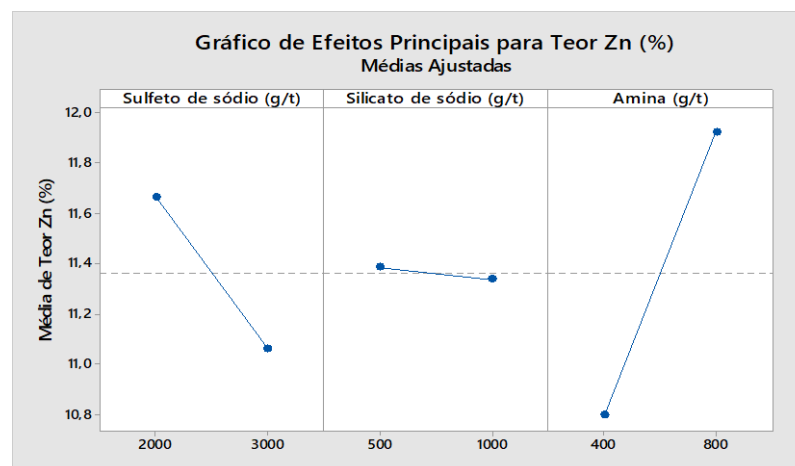


Figura A.5.3 - Efeitos principais para o teor de Zn

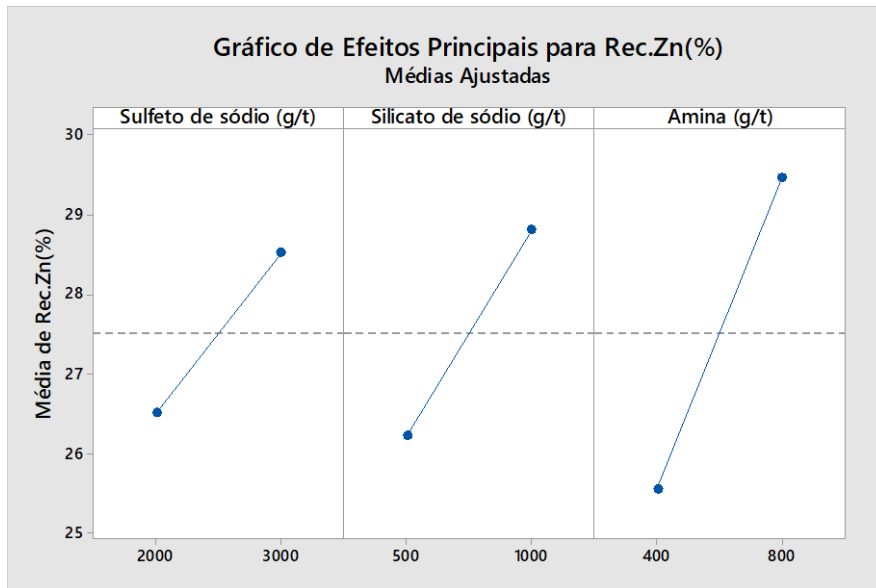


Figura A.5.4 - Efeitos principais para a recuperação de Zn.

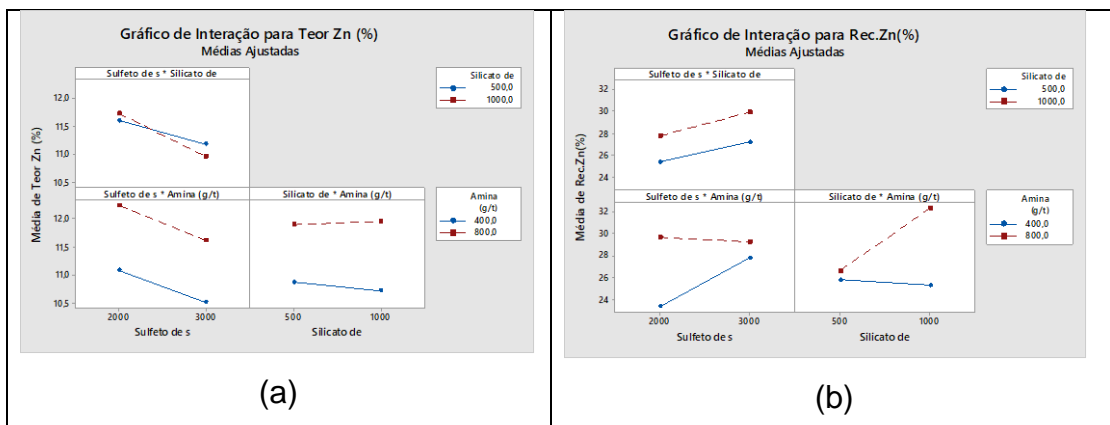


Figura A.5.5 - Interações entre os fatores para o teor (a) e recuperação (b) de Zn.

Os gráficos de cubo para o teor e recuperação de Zn podem ser visto pela Figura A.5.6 (a) e (b), respectivamente.

Utilizando o recurso de otimização do Minitab 17, foi feita uma otimização do processo visando maximizar o teor de Zn. O resultado pode ser visto pela Figura A.5.7.

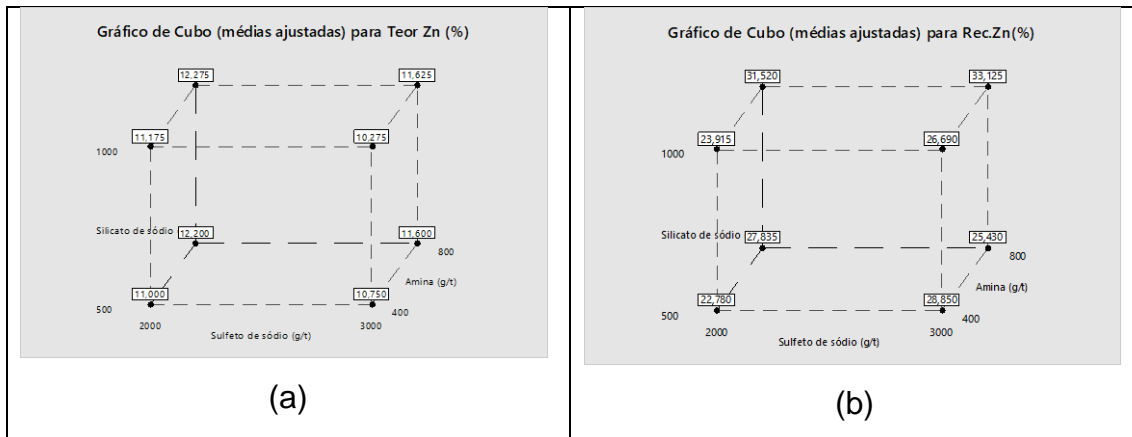


Figura A.5.6 - Gráficos de cubo para o teor (a) e recuperação (b) de Zn.

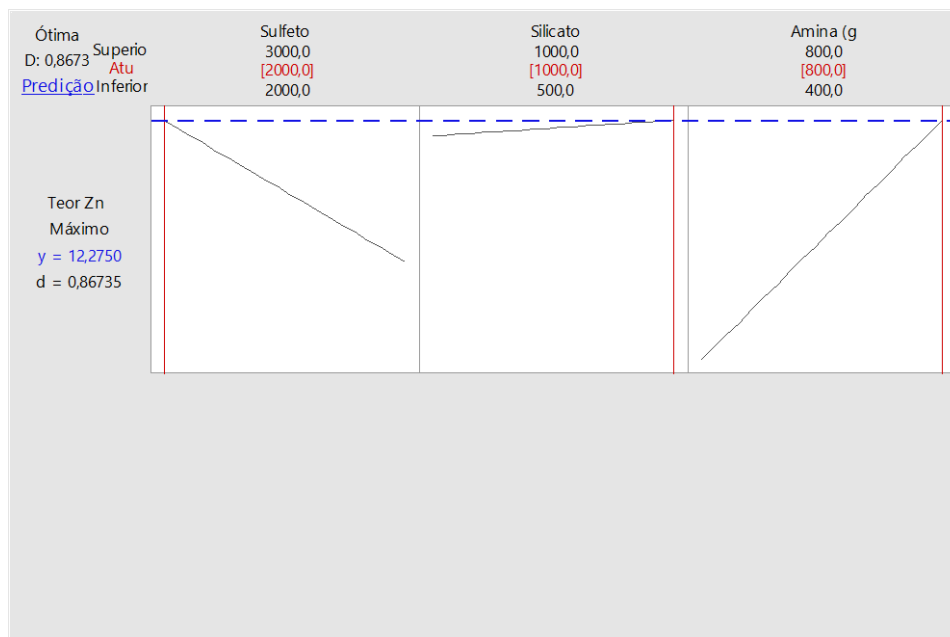


Figura A.5.7 - Gráfico de otimização para o teor de Zn no concentrado.

A condição otimizada encontrada foi utilizando 2000 g/t de sulfeto de sódio, 1000 g/t de silicato de sódio e 800 g/t de amina, atingindo um teor de ~12,4% de Zn e uma recuperação metalúrgica de 34%. Tanto o teor quanto a recuperação são baixos para qualquer etapa de flotação, o que inviabiliza sua aplicabilidade em escala industrial. O minério tem teor de Zn de 11,49% na alimentação, ou seja, a condição otimizada obteve teor de Zn no concentrado com diferença abaixo de 1 ponto percentual em comparação com a alimentação, mostrando sua ineficiência. Ou seja, os resultados obtidos foram ainda piores do que os resultados obtidos por Ferreira (2018): teor de Zn de 15,8%, recuperação

metalúrgica de 32,8%, na presença de 1000 g/t de silicato de sódio, 3000 g/t de sulfeto de sódio e 800 g/t de amina.

A quantidade de lama presente no minério (~10%) mesmo após a etapa de deslamagem pode ter relação com o baixo desempenho da flotação catiônica do minério de zinco oxidado de Ambrosia Norte, pois as partículas -10 µm possuem elevada área superficial, levando a um maior consumo de reagentes, além do fato da possibilidade de recobrimento das partículas grossas pelas mesmas (“slime coating”), prejudicando a seletividade (RAO, 2004). O uso de dispersante em níveis adequados e evitar o uso de coletores que se adsorvem fisicamente podem contribuir para minimizar o efeito das lamas no processo de flotação (BALTAR, 2010).

Outro fator que poderia estar relacionado com o baixo desempenho da flotação catiônica do minério oxidado de zinco de Ambrósia Norte seria a escolha inadequada nas dosagens dos reagentes, pois segundo Hosseini (2008), a dosagem baixa de  $\text{Na}_2\text{S}$  pode levar a uma incompleta sulfetização da superfície da smithsonita. No entanto, nos ensaios efetuados por Ferreira (2018) para níveis maiores de  $\text{Na}_2\text{S}$  (3000 e 7000 g/t), o melhor resultado obtido foi para 3000 g/t.

Como o coletor utilizado foi a amina, a presença de quartzo e goethita na ganga do minério podem ter reduzido a seletividade do coletor, já que ambos possuem alta flotabilidade por amina em pH 10,5 (LIMA; QUIRINO, 2003). Logo, para um melhor entendimento do baixo desempenho da flotação catiônica na concentração do minério de Ambrósia Norte em pH 11 foram efetuados estudos fundamentais com hematita e quartzo, englobando microflotação e determinação de potencial eletrocinético além de investigar o efeito dos íons Zn, Ca e Mg, provenientes da dissolução da smithsonita e dolomita em polpa, cujos resultados estão apresentados no corpo do trabalho.

## ANEXO B

### Balanço metalúrgico dos ensaios de flotação catiônica em bancada

Teste 1	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	2000	1000	400												
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	23,14	10,90	0,07	13,85	16,25	3,81	2,33	3,39	22,36	14,16	11,01	55,09	36,34	18,22	52,68
Afundado	76,86	11,40	0,13	33,70	3,99	2,01	3,15	0,92	77,64	85,84	88,99	44,91	63,66	81,78	47,32
Alim. Recal.	100,00	11,28	0,11	29,11	6,83	2,43	2,96	1,49	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Teste 2	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	3000	1000	400												
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	29,74	10,15	0,08	17,85	14,60	3,71	2,89	3,20	26,20	19,77	17,67	61,92	43,62	27,97	62,99
Afundado	70,26	12,10	0,13	35,20	3,80	2,03	3,15	0,80	73,80	80,23	82,33	38,08	56,38	72,03	37,01
Alim. Recal.	100,00	11,52	0,12	30,04	7,01	2,53	3,07	1,51	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Teste 3	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	3000	500	400												
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	31,74	10,60	0,08	17,65	14,00	3,55	2,41	2,99	30,28	22,63	19,40	64,97	45,28	26,00	63,77
Afundado	68,26	11,35	0,12	34,10	3,51	2,00	3,19	0,79	69,72	77,37	80,60	35,03	54,72	74,00	36,23
Alim. Recal.	100,00	11,11	0,11	28,88	6,84	2,49	2,94	1,49	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Teste 4	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	3000	1000	800												
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	33,30	11,95	0,07	17,15	13,85	3,48	2,61	2,97	34,75	21,00	19,21	66,20	45,63	28,74	65,07
Afundado	66,70	11,20	0,14	36,00	3,53	2,07	3,23	0,80	65,25	79,00	80,79	33,80	54,37	71,26	34,93
Alim. Recal.	100,00	11,45	0,12	29,72	6,97	2,54	3,02	1,52	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



Teste 5	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)													
	2000	500	800													
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)							
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	
Flotado	26,00	12,60	0,08	13,80	15,75	3,58	1,93	3,06	29,36	17,88	12,38	59,28	37,45	17,18	52,69	
Afundado	74,00	10,65	0,12	34,30	3,80	2,10	3,26	0,97	70,64	82,12	87,62	40,72	62,55	82,82	47,31	
Alim. Recal.	100,00	11,16	0,11	28,97	6,91	2,48	2,91	1,51	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Teste 6	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)													
	3000	500	800													
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)							
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	
Flotado	25,85	11,6	0,07	13,55	16,55	3,64	2,2	3,12	26,79	15,80	11,95	61,70	37,66	19,28	53,30	
Afundado	74,15	11,05	0,13	34,8	3,58	2,1	3,21	0,953	73,21	84,20	88,05	38,30	62,34	80,72	46,70	
Alim. Recal.	100,00	11,19	0,11	29,31	6,93	2,50	2,95	1,51	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Teste 7	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)																
	3000	500	400			Teores (%)							Distribuição (%)						
	Massa (%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg				
Flotado	28,50	10,90	0,08	16,15	14,70	3,49	2,49	3,08	27,42	18,47	15,61	60,72	39,40	23,90	58,92				
Afundado	71,50	11,50	0,13	34,80	3,79	2,14	3,16	0,86	72,58	81,53	84,39	39,28	60,60	76,10	41,08				
Alim. Recal.	100,00	11,33	0,12	29,48	6,90	2,52	2,97	1,49	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				

Teste 8	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)																
	2000	1000	800			Teores (%)							Distribuição (%)						
	Massa (%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg				
Flotado	26,77	12,15	0,07	14,55	14,80	3,57	2,04	3,02	28,95	16,24	13,19	57,31	37,88	18,71	54,31				
Afundado	73,23	10,90	0,13	35,00	4,03	2,14	3,24	0,93	71,05	83,76	86,81	42,69	62,12	81,29	45,69				
Alim. Recal.	100,00	11,23	0,12	29,53	6,91	2,52	2,92	1,49	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				

Teste 9	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	2000	1000	400												
	Massa (%)	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	25,14	11,45	0,07	14,60	15,30	3,76	2,21	3,29	25,47	15,89	12,48	55,26	37,55	18,92	54,65
Afundado	74,86	11,25	0,13	34,40	4,16	2,10	3,18	0,92	74,53	84,11	87,52	44,74	62,45	81,08	45,35
Alim. Recal.	100,00	11,30	0,11	29,42	6,96	2,52	2,94	1,51	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Teste 10	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	2000	1000	800												
	Massa (%)	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	31,15	12,40	0,08	16,80	13,70	3,49	1,97	2,85	34,09	24,30	17,64	62,31	44,87	21,38	60,10
Afundado	68,85	10,85	0,12	35,50	3,75	1,94	3,27	0,86	65,91	75,70	82,36	37,69	55,13	78,62	39,90
Alim. Recal.	100,00	11,33	0,11	29,67	6,85	2,42	2,86	1,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Teste 11	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)																
	3000	1000	400			Teores (%)								Distribuição (%)					
	Massa (%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg				
Flotado	29,03	10,40	0,07	17,40	14,05	3,44	2,98	3,06	27,18	20,39	17,19	60,14	41,18	29,74	60,78				
Afundado	70,97	11,40	0,12	34,30	3,81	2,01	2,88	0,81	72,82	79,61	82,81	39,86	58,82	70,26	39,22				
Alim. Recal.	100,00	11,11	0,10	29,39	6,78	2,43	2,91	1,46	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				

Teste 12	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)																
	2000	500	400			Teores (%)								Distribuição (%)					
	Massa (%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg				
Flotado	23,86	11,05	0,07	14,00	16,35	3,91	1,97	3,25	23,62	16,02	11,34	56,47	36,96	16,26	51,98				
Afundado	76,14	11,20	0,12	34,30	3,95	2,09	3,18	0,94	76,38	83,98	88,66	43,53	63,04	83,74	48,02				
Alim. Recal.	100,00	11,16	0,10	29,46	6,91	2,52	2,89	1,49	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				

Teste 13	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	3000	500	800												
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	23,19	11,60	0,07	13,55	16,55	3,64	2,20	3,12	24,07	13,99	10,52	58,26	34,36	17,15	49,71
Afundado	76,81	11,05	0,13	34,80	3,58	2,10	3,21	0,95	75,93	86,01	89,48	41,74	65,64	82,85	50,29
Alim. Recal.	100,00	11,18	0,12	29,87	6,59	2,46	2,98	1,46	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Teste 14	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)												
	2000	500	800												
	Massa	Teores (%)							Distribuição (%)						
Produto	(%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg
Flotado	25,40	11,80	0,07	14,55	15,70	3,82	1,87	2,83	26,31	16,44	12,52	57,26	38,47	15,85	47,26
Afundado	74,60	11,25	0,13	34,60	3,99	2,08	3,38	1,08	73,69	83,56	87,48	42,74	61,53	84,15	52,74
Alim. Recal.	100,00	11,39	0,11	29,51	6,96	2,52	3,00	1,52	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Teste 15	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)																
	2000	500	400			Teores (%)							Distribuição (%)						
	Massa (%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg				
Flotado	22,94	10,95	0,07	13,55	16,55	3,82	2,10	3,27	21,94	13,74	10,44	54,64	34,92	15,81	49,91				
Afundado	77,06	11,60	0,13	34,60	4,09	2,12	3,33	0,98	78,06	86,26	89,56	45,36	65,08	84,19	50,09				
Alim. Recal.	100,00	11,45	0,12	29,77	6,95	2,51	3,05	1,50	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				

Teste 16	NaS (g/t)	Silicato de sódio (g/t)	Amina (g/t)																
	3000	1000	800			Teores (%)							Distribuição (%)						
	Massa (%)	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg	Zn	Ca	Fe	Si	Al	Pb	Mg				
Flotado	31,59	11,3	0,068	14,55	15,25	3,54	2,44	3,08	31,50	18,11	15,99	65,26	43,54	26,10	60,49				
Afundado	68,41	11,35	0,142	35,3	3,75	2,12	3,19	0,929	68,50	81,89	84,01	34,74	56,46	73,90	39,51				
Alim. Recal.	100,00	11,33	0,12	28,74	7,38	2,57	2,95	1,61	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				