



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



BENEFICIAMENTO DE REJEITO DE MINÉRIO DE ZINCO

AUTOR: MÁRIO LUÍS CABELLO RUSSO

ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ALBERTO PEREIRA

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

Área de concentração: Tratamento de Minérios
e Resíduos

Ouro Preto – 02 de março de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

Mário Luís Cabello Russo

BENEFICIAMENTO DE REJEITO DE MINÉRIO DE ZINCO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da
Universidade Federal de Ouro Preto

Área de Concentração: Engenharia Mineral
Orientador: Prof. Carlos Alberto Pereira

Ouro Preto
ESCOLA DE MINAS DA UFOP
2007

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer a Deus por ter me dado paz, saúde e harmonia para que eu obtivesse prosperidade nesta caminhada.

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial a:

- Ao professor Carlos Alberto Pereira, pela orientação, amizade e paciência.
- Aos professores José Aurélio, Rosa Malena e Toninho Peres, pelas orientações técnicas e pelo incentivo constante.
- Aos bolsistas Emanuel Martins e Alex Uliana, pelo apoio técnico e pela amizade.
- Ao Carlos Magno e equipe do laboratório da Votorantim Metais em Vazante por todo apoio recebido.
- À empresa Votorantim Metais pela oportunidade e apoio.
- A José Geraldo de A. Brito, Rogério V. de Souza, Sueli Rodrigues, e demais amigos e ex-colegas de trabalho no CT3 – Fundação Gorceix, que muito me incentivaram.
- À Fundação Gorceix, pela bolsa, quando esta se fez necessária.
- Ao DEMIN / UFOP, por disponibilizar a estrutura para os ensaios laboratoriais.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II – OBJETIVOS.....	03
CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1 – A extração do minério de zinco.....	04
3.1.1 – Histórico do beneficiamento de minério de zinco.....	04
3.1.2 – A jazida de Vazante.....	06
3.1.3 – O mercado mundial de zinco.....	06
3.2 – Características dos minerais em estudo.....	07
3.2.1 – Os silicatos.....	08
3.2.2 – Composição do minério em estudo.....	08
3.2.3 – A formação de carga superficial nos silicatos.....	13
3.3 – A flotação de minério silicatado de zinco.....	15
3.3.1 – Ligações químicas.....	15
3.3.2 – Interface.....	20
3.3.3 – Adsorção.....	21
3.3.4 – A dupla camada elétrica.....	21
3.3.5 – O efeito da dispersão.....	24

3.3.6 – O efeito da ativação.....	27
3.3.7 – O efeito do coletor.....	29
3.3.8 – O efeito do tamanho das partículas.....	31
3.4 – O planejamento estatístico aplicado a experimentos.....	34
3.4.1 – Conceitos estatísticos aplicados na análise de experimentos.....	36
3.4.2 – Etapas de um planejamento estatístico.....	37
CAPÍTULO IV – METODOLOGIA.....	39
4.1 – O delineamento dos experimentos.....	41
4.2 – Ensaios de flotação em faixas granulométricas específicas.....	41
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1 – Análise baseada nos teores.....	44
5.2 – Análise baseada nas recuperações.....	50
5.3 – Ensaios de flotação com amostras de granulometria específica.....	55
5.4 - Análise por microscopia.....	56
CONCLUSÕES.....	58
RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	59
SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
APÊNDICES.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Variação de preço de zinco metálico ao ano (www.infomine.com.br).....	07
Figura 3.2: Difratoograma da willemita (Oliveira e Pereira 2003).....	09
Figura 3.3: Difratoograma da calamina (Oliveira e Pereira 2003).....	09
Figura 3.4: Ligação iônica entre um átomo de sódio e um de cloro.....	17
Figura 3.5: Arranjo tridimensional de um aglomerado iônico, formando cristais.....	17
Figura 3.6: Compartilhamento eletrônico numa ligação covalente.....	18
Figura 3.7: Polarização de duas moléculas de <i>HCl</i>	19
Figura 3.8: A dupla camada elétrica.....	22
Figura 3.9: Grau de adsorção da calamina em função do pH (Pereira 2004).....	25
Figura 3.10: Avaliação do teor no concentrado do minério calamínico em função da dosagem de dispersante (Pereira 2004).....	26
Figura 3.11: Recuperação da hemimorfita e willemita como uma função do pH (concentração de amina = 1×10^{-5} M) (Salum, 1982).....	30
Figura 3.12 – Visão geral da flotação em função da granulometria (Pease 2005).....	32
Figura 3.13: Variáveis envolvidas em um planejamento estatístico.....	35
Figura 5.1: Gráfico de Pareto – Teores.....	45
Figura 5.2: Gráfico de Probabilidade Normal – Teores.....	45
Figura 5.3: Gráfico da variação dos efeitos principais – Teores.....	46
Figura 5.4: Interação dos efeitos principais dois a dois – Teores.....	47
Figura 5.5: Interação de todos os efeitos principais – Teores.....	48
Figura 5.6: Resultados discriminados em função da dosagem de emulsão – Teores.....	48
Figura 5.7: Gráfico de Pareto – Recuperações.....	50

Figura 5.8: Gráfico de Probabilidade Normal – Recuperações.....	51
Figura 5.9: Gráfico da variação dos efeitos principais – Recuperações.....	52
Figura 5.10: Interação dos efeitos principais dois a dois – Recuperações.....	52
Figura 5.11: Interação de todos os efeitos principais – Recuperações.....	53
Figura 5.12: Resultados discriminados em função da dosagem de emulsão – Recuperações	54

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Teor de cada fração granulométrica de uma amostra de minério calamínico (Oliveira 2003).....	13
Tabela IV.1: Níveis de dosagem de reagentes para o planejamento estatístico.....	41
Tabela IV.2: Resultado da análise granuloquímica do rejeito de willemita.....	42
Tabela V.1: Respostas aos testes do planejamento estatístico: Recuperações e Teores.....	44
Tabela V.2: Variáveis estudadas.....	44
Tabela V.3: Algoritmo de Yates para as respostas dos teores de zinco.....	45
Tabela V.4: Algoritmo de Yates para as respostas das recuperações de zinco.....	51
Tabela V.5: Resultados dos testes com amostra de granulometria específica.....	56

RESUMO

No mercado mundial, o valor dos metais tem aumentado consideravelmente. Todas as empresas mineradoras estão adotando medidas com o objetivo de otimizar seus processos de concentração, sempre visando retirar a máxima quantidade de metal de interesse do minério “ROM”. Este princípio é compatível com o alvo ambiental de minimização da geração de resíduos na atividade mineral. Este trabalho investigou parâmetros para a concentração de rejeitos do circuito de flotação de willemita. Objetiva-se tanto aumentar a produção da empresa, como também amenizar impactos ambientais. As amostras de rejeito estudadas foram fornecidas pela Votorantim Metais, unidade de vazante. Testes de flotação em escala de bancada foram executados para determinar os reagentes a serem usados e suas respectivas dosagens. Concluiu-se que o sulfeto de sódio, o silicato de sódio e uma emulsão composta por amina primária, óleo diesel e MIBC, na relação 1:0.16:0.4, são adequados para se alcançar uma boa performance na flotação. Foram aplicadas ferramentas estatísticas com o objetivo de se determinar as melhores dosagens desses reagentes. Para uma alimentação com teor de 3,4% de zinco, foi obtido concentrado com teor de 10,5% de zinco, com recuperação metalúrgica de aproximadamente 58%, empregando-se apenas um único estágio rougher, com dosagens de 2.000 g/t de sulfeto de sódio e de silicato de sódio e 400 g/t de emulsão.

ABSTRACT

In the world market, the metal prices have been increasing considerably. All mining companies have adopted actions with the objective of minimizing their concentration processes, enhancing the recovery of the metal bearing mineral from the ROM. This line is compatible with the environmental target of minimizing the generation of wastes in the mining activities. The goal of the present investigation is to determine conditions to concentrate the tailings of the willemite flotation circuit. It aims at increasing the zinc production, as well as to reduce environmental impacts. The samples of tailings were supplied by Votorantim Metais, Vazante. Bench scale flotation was carried out to determine which reagents should be used, and their respective dosages. It was concluded that sodium sulfide, sodium silicate, and an emulsion of primary amine, diesel oil, and MIBC, at the ratio 1:0.16:0.4, is adequate to reach a good flotation performance. The results of the tests were analyzed with the help of an statistical tool (MINITAB), with the objective of determining the best dosages of these reagents. From a feed with a zinc grade of 3.4%, it was obtained a concentrate with zinc grade of 10.5%, at a metallurgical recovery of approximately 58%, with the use of only one rougher flotation stage with dosages of 2,000 g/t of sodium sulfide and sodium silicate, and 400 g/t of emulsion.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A mineração é uma indústria de importância estratégica no Brasil, e tem hoje uma participação direta na faixa de três a nove por cento no Produto Interno Bruto (PIB) alcançado em 2006. Dentro de um contexto mais amplo, a sua participação no PIB cresce para, aproximadamente, vinte e seis por cento, uma vez que a maior parte dos bens minerais são utilizados como matéria-prima pelas indústrias de transformação, tais como: siderurgia, fertilizantes, cimento, construção civil, petroquímica, evidenciando, assim, a grande importância da mineração para a economia nacional. Dentre os elementos estratégicos extraídos no nosso país, está o zinco.

O zinco é um elemento amplamente usado na indústria mundial de transformação. Inicialmente, era usado como elemento anticorrosivo. Depois, seu uso ampliou-se à constituição de ligas, nas quais trabalha como corretivo de propriedades de outros elementos destas. Também é empregado na indústria química, em tintas, e na produção de laminados de zinco, usados na fabricação de pilhas secas.

A Votorantim Metais é a maior produtora de zinco da América Latina e está entre as maiores produtoras mundiais. Possui unidades metalúrgicas em Três Marias e Juiz de Fora, ambas no Estado de Minas Gerais. Metade do suprimento de minério é garantida por duas minas, uma em Vazante/MG (silicato) e outra em Paracatu/MG (sulfeto). Produz zinco metálico *Special High Grade* (SHG) em lingotes, ligas de zinco e óxido de zinco, além de concentrados de prata e de chumbo, sulfato de cobre, ácido sulfúrico e dióxido de enxofre.

A China, a Austrália, o Canadá e o Peru são os maiores produtores de concentrado de zinco do mundo. O Brasil ocupa a quinta posição no ranking mundial, e tem como a maior jazida de minério de zinco a de Vazante, onde são explorados os minérios willemítico e calamínico em 2 minas, uma subterrânea e a outra a céu aberto, respectivamente.

Um grande problema enfrentado hoje por todas as empresas de processamento mineral é o destino final e controle dos rejeitos gerados em seu processo regular de produção.

Com o passar do tempo, a exaustão dos minérios de alto teor, as perdas significativas na deslamagem, (visto que as lamas descartadas têm o mesmo teor da alimentação) e as oscilações de preço do zinco no mercado internacional levaram à necessidade de diminuir custos e aumentar a eficiência do processo de concentração.

Beneficiar minérios de teores mais baixos, que anteriormente foram estocados ou foram considerados estéreis e depositados em pilhas, tratar rejeitos de processos de concentração anteriormente adotados e reduzir as perdas na deslamagem tornou-se fundamental. (Borges 1993).

A Votorantim Metais, em sua unidade de Vazante/MG, gera hoje três tipos de rejeito: o rejeito final do processamento de willemita, o rejeito final do processamento de calamina, e lama de calamina. Estes rejeitos têm como características principais a granulometria reduzida e os baixos teores.

Faz-se então uma revisão dos conceitos envolvidos no beneficiamento de minério silicatado de zinco, beneficiamento de finos, e do estado atual da arte em relação aos parâmetros usados no planejamento de instalações de flotação.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi inicialmente pesquisar dosagens viáveis de reagentes para flotação de rejeito, gerado no beneficiamento de willemita, e depois, analisar a resposta a variações racionais nestas dosagens, usando ferramentas estatísticas com o objetivo de se encontrar a melhor condição de flotação em termos de teores e recuperações.

De acordo com o planejamento estatístico adotado, também se analisaram as respostas das interações entre as variáveis, pois cada reagente não age de maneira isolada no sistema.

Por fim, objetivou-se integrar os resultados obtidos nos ensaios de flotação (desenvolvidos em células mecânicas), com o resultado da análise microscópica por faixa granulométrica.

CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – A Extração do Minério de Zinco:

O zinco é extraído no mundo, predominantemente de minérios sulfetados. São raros os depósitos de minerais oxidados de zinco que apresentam importância comercial. O principal mineral portador de zinco encontrado na natureza é o sulfeto de zinco, conhecido como esfalerita ou blenda. Em seguida tem-se o carbonato de zinco, conhecido como smithsonita, o silicato hidratado, chamado hemimorfita ou calamina e, por fim, o silicato de zinco, chamado de willemita.

3.1.1 – Histórico do Beneficiamento do Minério de Zinco:

No século XIX e até o começo do século XX, os minérios oxidados de chumbo e zinco eram concentrados por processos gravíticos. Os finos gerados nas etapas precedentes da cominuição eram descartados e as recuperações obtidas eram da ordem de 40%.

O país que precedeu o Brasil no desenvolvimento de tecnologias para concentração de zinco proveniente de minérios oxidados foi a Itália. Por volta de 1927, em Gorno, foi implementado um sistema de classificação de minério, e começou a se tratar os finos, chegando assim a uma recuperação de até 60%, porém com custos altíssimos.

Após o uso de vários métodos de concentração anteriormente usados em Gorno (Itália), Billi (1957) descreve um processo de flotação para recuperar os minérios oxidados de zinco, que consiste de uma deslamagem inicial, e cuja etapa de flotação em si é desenvolvida em temperatura elevada.

Rey (1979) cita suas experiências, onde chega à conclusão de que o melhor processo para a concentração de minérios oxidados de zinco é a flotação, tendo como etapa preliminar uma dispersão da lama, a sulfetização, e por fim, a adição de coletor e espumante.

Variações a essa proposta foram estudadas, porém não foram encontrados resultados como os obtidos pela flotação catiônica com aminas primárias após dispersão e sulfetização prévia.

Como coletores, as aminas primárias foram as mais indicadas. Concluiu-se, ainda, que as aminas preparadas a partir de gordura animal levavam a uma excessiva geração de espuma, acarretando um rendimento pior que o obtido com as aminas de origem vegetal.

Billi e Quai (1963) também estudaram os efeitos do tipo de amina na flotação de minerais oxidados. Concluíram que as aminas de origem vegetal foram mais ativas e mais seletivas que as de origem animal.

Junto aos coletores, os espumantes de melhor desempenho foram o óleo de pinho, o álcool e o Dowfroth (produzido pela DOW CHEMICAL COMPANY).

A sulfetização deve ser feita com sulfetos alcalinos, devido à necessidade de um pH elevado que provoque um aumento na quantidade de aminas livres e, como dispersantes, podem ser usados reagentes inorgânicos (carbonato de sódio, silicato de sódio) ou colóides orgânicos.

Rey (1979) ainda ressalta que o uso de reagentes em uma proporção adequada é mais importante que a quantidade absoluta adicionada.

Segundo Galéry (1985), este processo de concentração por flotação catiônica com aminas em polpas sulfetizadas apresenta as vantagens de se poder trabalhar com minérios mais pobres e de liberação nas faixas mais finas de granulometria, obtendo-se concentrados finais com teores de zinco acima de 40%, e com baixos teores de contaminantes.

No Brasil, segundo Borges (1993), os primeiros minérios oxidados de zinco a serem tratados foram os de alto teor (em torno de 30%), tanto calamínicos como willemíticos. O processo básico adotado era composto de estágios de britagem, deslamagem e classificação.

Ao longo dos anos, vários pesquisadores desenvolveram estudos com minérios da região de Vazante, principalmente no que tange o aproveitamento de finos e a concentração de minérios de baixos teores.

3.1.2 – A Jazida de Vazante:

No Brasil, o zinco é explotado de minérios oxidados, compostos de silicatos e carbonatos (willemita, hemimorfita e smithsonita, em ordem decrescente de ocorrência). São minérios friáveis, de alta porcentagem de lamas, que dificulta a sua concentração.

Por volta de 85% das reservas brasileiras conhecidas de zinco estão no estado de Minas Gerais, nos municípios de Vazante (minério silicatado oxidado) e em Paracatu (minério sulfetado). Em Minas, ainda são conhecidas ocorrências significativas de zinco em Itacarambi e Januária. Vazante situa-se na parte norte-noroeste do estado, entre as cidades de Paracatu e Patos de Minas. A mineralização é composta por um corpo de minério willemítico (tendo a willemita como o principal constituinte) e um corpo de minério calamínico (composto basicamente de hemimorfita e smithsonita), associados a rochas carbonáticas da formação vazante, que pertence ao grupo Paranoá, de baixo grau de metamorfização.

Segundo Amaral (1968), os depósitos de minério de Vazante distribuem-se ao longo de um conjunto de elevações que, iniciando-se a cerca de 2 km da cidade, estendem-se por cerca de 13 km na direção NE. São denominados, de SW para NE, respectivamente, morro de Lapa Nova, serra do Poço Verde, serra do Sucuri, serra do Ouro Podre e morro das Minas.

3.1.3 – O Mercado Mundial de Zinco:

O preço do zinco no mercado mundial de minérios tem sofrido consideráveis oscilações ao longo dos últimos anos. Houve uma queda no valor nos anos de 2001 e 2002, e depois uma considerável recuperação, principalmente a partir do ano de 2005.

O preço do zinco, que é usado como anticorrosivo para o aço galvanizado, está 50% mais caro no Japão desde o início do ano de 2006, refletindo a forte demanda e a escassa oferta do metal. A variação do preço do zinco metálico no mercado mundial, de setembro de 2003 a junho de 2006, pode ser vista na figura 3.1:

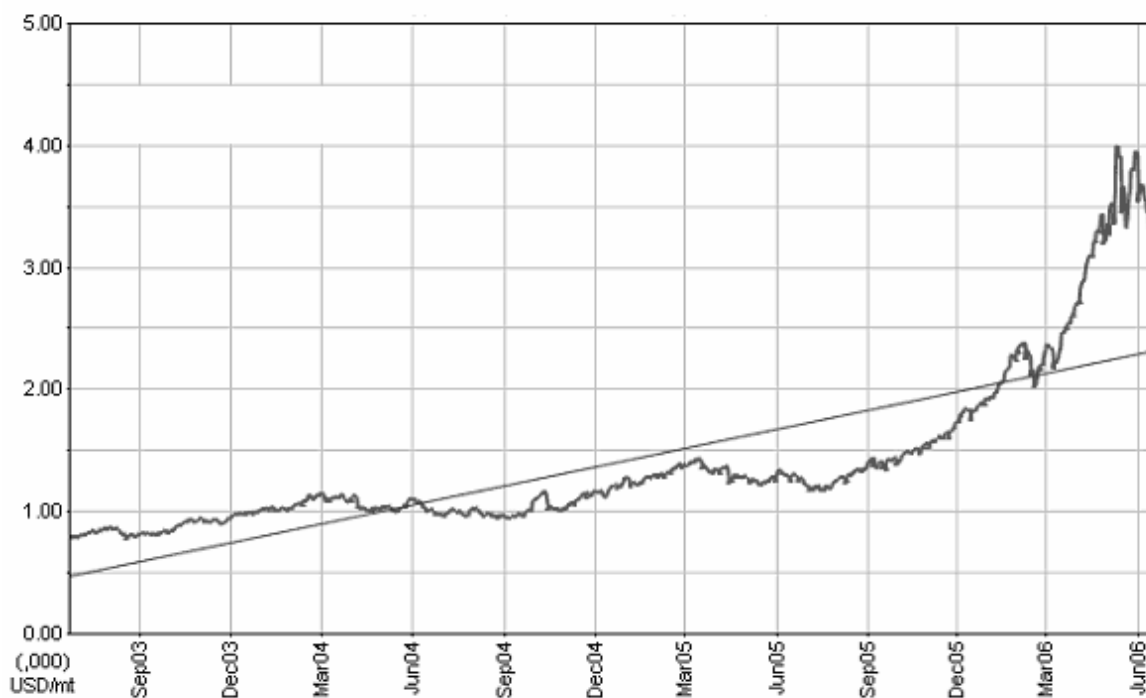


Figura 3.1: Variação de preço de zinco metálico ($US\$/t$) ao ano (www.infomine.com).

3.2 – Características dos Minerais em Estudo

Oito elementos químicos respondem por 98% da crosta terrestre: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, sódio e potássio. Desses oito elementos somente o oxigênio e o silício são responsáveis por cerca de 70% da crosta. Esse fato demonstra por que os minerais que contêm silício e oxigênio, denominados silicatos, são os minerais mais abundantes na crosta terrestre.

3.2.1 – Os Silicatos

Os silicatos são formados por grupos aniônicos $[SiO_4]^{4-}$ que se constituem na unidade básica de todos os arranjos de suas estruturas, onde o silício ocupa o espaço central de um tetraedro formado pelos átomos de oxigênio. A classificação dos silicatos em grupos distintos é tradicionalmente feita em função das diversas possibilidades de compartilhamento dos íons de oxigênio e de diferentes arranjos de estruturas resultantes deste compartilhamento. O minério de Vazante, do qual é extraído o zinco, é composto, na sua maioria, de minerais silicatados. Dos minerais de interesse, a willemita e a calamina são minerais oxidados de zinco.

A willemita (Zn_2SiO_4) pertence à classe dos ortossilicatos, caracterizados por apresentarem tetraedros independentes, ligados entre si por cátions de zinco. Na fratura do cristal, esta estrutura favorece a criação de uma superfície polarizada.

Já a hemimorfita ou calamina ($Zn_2SiO_4H_2O$) resulta da simples polimerização de tetraedros, pelo compartilhamento de um dos átomos de oxigênio. Estes pares formados são unidos ionicamente pelo zinco. (Dana e Hulburt 1974).

A ganga do minério de Vazante, na sua maioria, também é composta principalmente por quartzo.

3.2.2 – Composição do Minério em Estudo:

Oliveira e Pereira (2003), ao estudarem os minérios de zinco de Vazante caracterizaram-nos por difração de raios-X. O minério willemítico apresentou um difratograma que indica a presença de menos espécies minerais, sendo este, portanto, um minério mais fácil de concentrar. Os difratogramas são ilustrados na figura 3.2.

Já o difratograma do minério calamínico indica a presença de uma gama de minerais, destacando-se os minerais argilosos, o que gera uma dificuldade maior no beneficiamento deste minério. Figura 3.3.

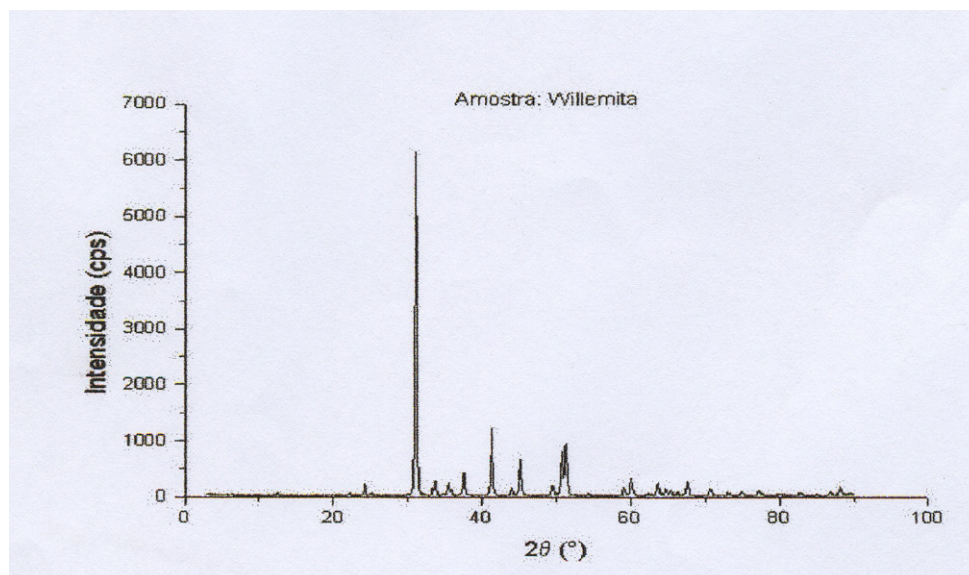


Figura 3.2: Difratograma da Willemita (Oliveira e Pereira, 2003).

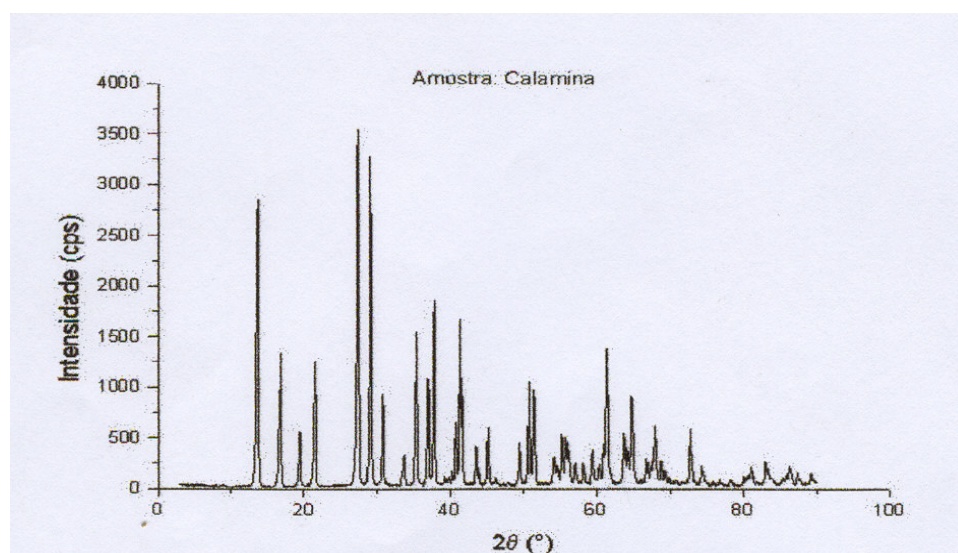


Figura 3.3: Difratograma da Calamina (Oliveira e Pereira, 2003).

Analisando os difratogramas apresentados anteriormente, encontram-se picos característicos de uma variada gama de minerais presentes na amostra de minério calamínico, que são:

A – Silicatos:

- hemimorfita, quartzo, clorita, willemita;

B – Carbonatos:

- dolomita, smithsonita, calcita, aragonita, magnesita, witherita;

C – Sulfetos:

- esfalerita, galena;

D – Óxidos:

- zincita, magnetita, hematita;

E – Hidróxidos:

- goethita;

Já na amostra willemítica, foram encontrados os seguintes minerais:

A – Silicatos:

- quartzo, willemita;

B – Carbonatos:

- dolomita, smithsonita;

C – Sulfetos:

- esfalerita, galena;

D – Óxidos:

- hematita;

Dos minerais normalmente encontrados em amostras procedentes de Vazante (de minério calamínico e willemítico), os principais minerais de zinco são a willemita, a hemimorfita (ou calamina), a smithsonita, e os principais minerais de ganga são a dolomita e o quartzo. Estes minerais se mostram geralmente os mais importantes na elaboração de um sistema de concentração por flotação, e têm algumas características apresentadas abaixo:

Willemita

Grupo: Silicato – Nesossilicato

Fórmula Química: Zn_2SiO_4

Composição Química: 73,04% de ZnO e 26,96% de SiO_2

Densidade: 3,9-4,2

Ocorrência: Encontra-se no calcário cristalino, resultado do metamorfismo sobre o mineral hidratado hemimorfita ou smithsonita primitiva tendo como contaminantes minerais de ferro como hematita e magnetita.

Hemimorfita (Calamina)

Grupo: Silicato – Sorossilicato

Fórmula Química: $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$

Composição Química: 67,58% de ZnO ; 24,94% de SiO_2 e 27,48% de H_2O

Densidade: 3,4-4,5

Ocorrência: A hemimorfita é um mineral secundário associado a smithsonita, cerussita, anglesita, willemita e galena.

Smithsonita

Grupo: Carbonato

Fórmula Química: $ZnCO_3$

Composição Química: 64,8% de ZnO e 35,2% de CO_2

Densidade: 4,1-4,5

Ocorrência: É um mineral de origem supérgena, existente em rochas calcárias, associado a calcita, limonita, cerussita, hemimorfita e galena.

Dolomita

Grupo: Carbonato

Fórmula Química: $CaMg(CO_3)_2$

Composição Química: 30,4% de CO , 21,7% de MgO e 47,7% de CO_2

Densidade: 2,85

Ocorrência: Ocorre sob forma de calcário dolomítico ou mármore dolomítico em porções de rochas extensas, também como mineral de filão, em veios de zinco e chumbo em calcários, em geral, associados a: calcita, aragonita e nitratos.

Quartzo

Grupo: Silicato

Fórmula Química: SiO_2

Composição Química: 46,7% Si e 53,3% O

Densidade: 2,65

Ocorrência: Ocorre como constituinte importante das rochas ígneas que possuem um excesso de sílica. Deposita-se em veios e gangas, soluções contendo sílica podem substituir camadas de calcário por quartzo criptocristalino. Em geral, associados a: calcita, aragonita e nitratos.

Oliveira e Pereira (2003) apresentaram resultados de análise granuloquímica do minério calamínico, ilustrados na tabela III.1.

Tabela III.1: Teor de cada fração granulométrica de uma amostra de minério calamínico (Oliveira e Pereira, 2003)

Peneira	Retido	Teor (%)						
		Zn	Fe	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S
Tyler #	%							
65	3,44	4,76	3,15	9,81	7	6,37	43,16	0,02
65-100	8,24	6,27	2,69	12,7	8,18	5,36	38,85	0,02
100-150	15,58	9,44	2,51	13,75	8,72	4,39	36,21	0,03
150-200	11,57	12,76	2,69	12,53	7,94	3,88	35,1	0,02
200-270	10,6	13,57	3,01	12,13	7,75	4,02	38,68	0,02
270-325	2,03	13,75	3,17	10,89	7,21	3,79	36,93	0,03
352-400	3,64	14,54	3,49	10,89	7,48	3,6	37,15	0,03
<400	44,99	10,53	4,33	9,77	6,84	5,24	35,79	0,03
Total	100	10,7	3,13	11,56	7,64	4,58	37,73	0,025

O teor de zinco é maior nas faixas granulométricas menores que 150#. Logo, é válido todo e qualquer esforço no sentido de se aproveitar finos que de outra forma teriam que ser descartados por deslamagem.

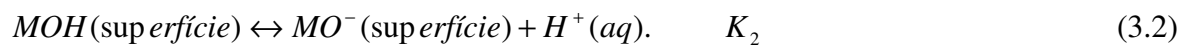
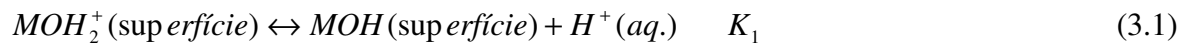
3.2.3 – A formação de carga superficial nos silicatos

A carga superficial dos silicatos tem sua origem primária nas ligações químicas não totalmente satisfeitas eletricamente e a posição relativa dessas ligações na estrutura cristalina é determinada pela superfície de quebra associada ou não a planos de clivagem. (Viana 2006).

Durante a formação do silicato, o balanceamento elétrico da estrutura cristalina é completo, de tal maneira que a totalidade da estrutura cristalina permanece eletricamente neutra. Assim, a geração de carga superficial pode ser atribuída primordialmente às superfícies não completadas, que se formam de uma maneira eletricamente insatisfeita. Estas superfícies, com ligações incompletas e portanto com sítios de cargas tanto negativas quanto positivas, tendem a reagir fortemente com a água devido à polaridade das moléculas do líquido.

Estando a polpa sem outros íons, os sítios positivos e negativos da superfície reagem com íons OH^- e H^+ , fazendo com que a carga superficial seja dependente do pH.

Fusternau e Raghavan (1977) sugerem que a reação geral que estabelece o aparecimento de cargas em óxidos pode ser descrita pelas equações (3.1) e (3.2):



Onde:

M é o cátion;

MOH_2^+ são sítios positivos;

MOH são sítios hidroxilados superficiais neutros;

MO^- são sítios negativos.

As constantes de equilíbrio, K_1 e K_2 para as reações acima serão dadas pelas equações (3.3) e (3.4):

$$K_1 = \frac{(a_{MOH})(a_{H^+})}{(a_{MOH_2^+})} \quad (3.3)$$

$$K_2 = \frac{(a_{MO^-})(a_{H^+})}{(a_{MOH})} \quad (3.4)$$

Quando os números de sítios positivos e negativos se igualam, em um valor específico de pH, tem-se a superfície “descarregada” esta condição é definida como o ponto de carga zero, ou PCZ.

Nos nesossilicatos, como é o caso da willemita, a superfície de quebra dos cristais gera superfícies onde predominam os cátions que interligam os tetraedros de sílica (que é o zinco, no caso da willemita) gerando, então, uma superfície hidrofílica.

3.3 – A Flotação de Minério Silicatado de Zinco:

A flotação de minério oxidado de zinco é extremamente complexa, devido a vários fatores, entre estes, a solubilidade elevada do minério, e a grande variedade de reagentes usados no processo, o que gera uma gama de reações de diferentes naturezas, que interferem no resultado final.

Uma parte destas reações é de natureza predominantemente eletrostática, outra de natureza predominantemente química. Existem ainda importantes interações que ocorrem entre moléculas, e/ou entre agregados.

O estudo da concentração via flotação de minério oxidado de zinco torna-se impossível sem a compreensão de princípios químicos básicos, que desenvolverão papéis importantes nas reações que ocorrem nas interfaces.

3.3.1 – Ligações Químicas:

Dentre todos os elementos químicos existentes, apenas os gases nobres são formados por átomos isolados uns dos outros, ou seja, que têm pouca tendência de se unir com outros átomos. Estes elementos são muito estáveis. Os outros elementos da tabela periódica não possuem esta estabilidade, e como tendem a adquiri-la, o fazem formando agregados estáveis, constituindo, assim, as substâncias compostas. A formação de agregados estáveis ocorre através das ligações químicas, que podem ser iônicas ou covalentes.

Ligações Iônicas:

Os elétrons se distribuem ao redor do núcleo do átomo em camadas eletrônicas. As ligações químicas ocorrem sempre envolvendo elétrons da última camada eletrônica dos átomos, chamada camada de valência. Os gases nobres, de acordo com a regra do octeto, têm esta camada já completa (o hélio com dois elétrons, e os demais gases nobres com oito elétrons). Esta característica é que confere a neutralidade deste grupo químico. Qualquer átomo que não tenha sua última camada completa tende a receber ou doar elétrons até atingir a configuração de equilíbrio (estabilidade) dos gases nobres.

Quando um átomo possui apenas um elétron na camada de valência, tende a perdê-lo para que tenha a sua última camada completa, e seja alcançada a regra do octeto. Da mesma maneira, um átomo que necessita de apenas um elétron para completar a sua camada de valência tende a receber um elétron em um compartilhamento, para que a sua última camada se complete. Quando um átomo doa um elétron, e outro átomo recebe este elétron, ocorre uma ligação chamada *ligação iônica*.

A ligação iônica ocorre entre átomos de metais com átomos de não metais. Os átomos de metais possuem um, dois ou três elétrons na última camada, e têm forte tendência a perdê-los. Os átomos dos não metais possuem cinco, seis ou sete elétrons na última camada, e têm forte tendência a receber elétrons, para atingir a configuração de gás nobre.

Um exemplo de ligação iônica é a ligação entre o sódio e o cloro, formando o sal de cozinha, $NaCl$, como pode ser visto na figura 3.4:

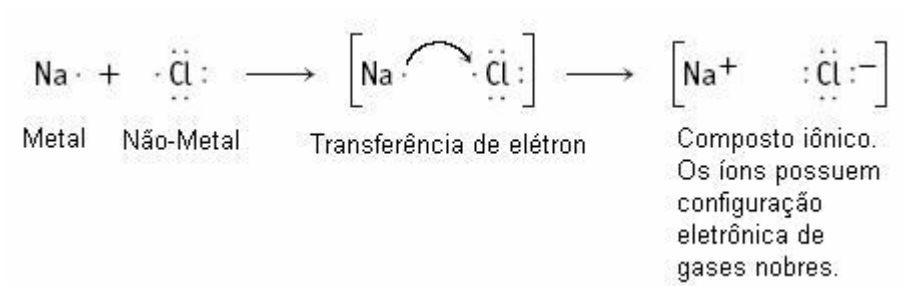


Figura 3.4: Liga\~{c}\~{a}o i\~{o}nica entre um \~{a}tomo de s\~{o}dio e um de cloro.

A liga\~{c}\~{a}o i\~{o}nica ocorre entre \~{i}ons (\~{a}tomos ou compostos carregados eletricamente), logo, ocorre atra\~{c}\~{a}o eletrost\~{a}tica. Mol\~{e}culas formadas por liga\~{c}\~{o}es i\~{o}nicas s\~{a}o chamadas compostos i\~{o}nicos, e s\~{a}o geralmente s\~{o}lidas, e sol\~{u}veis em compostos polares, como \~{a}gua. A solubilidade dos compostos i\~{o}nicos ou parcialmente i\~{o}nicos \~{e} a principal causa dos \~{i}ons livres em uma polpa mineral.

Devido \~{a} intera\~{c}\~{a}o entre cargas opostas, ocorrendo em todas as dire\~{c}\~{o}es segundo a lei de Coulomb, compostos i\~{o}nicos formam um arranjo com um n\~{u}mero elevado de \~{i}ons, no qual cada \~{i}on \~{e} cercado por um n\~{u}mero espec\~{i}fico de \~{i}ons de carga oposta, segundo um arranjo espacial definido (cristaliza\~{c}\~{a}o) como se v\~{e} na figura 3.5:

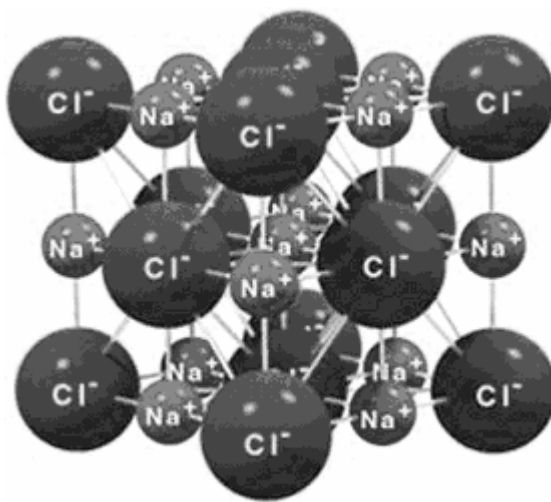


Figura 3.5: Arranjo tridimensional de um aglomerado i\~{o}nico, formando cristais.

Ligações Covalentes:

Podem ocorrer, também, ligações químicas entre dois átomos que carecem de elétrons na última camada para satisfazer a regra do octeto (ligação entre não metais). Neste caso não existe um átomo com função de doador e outro com função de receptor, como no caso da ligação iônica, ao invés disto, ambos os átomos são carentes de elétrons para atingir a configuração de gases nobres. Então, cada átomo fornece um elétron à ligação, e este elétron será compartilhado por ambos (pode ocorrer também de um único átomo fornecer os dois elétrons que serão compartilhados). Esta ligação é chamada *ligação covalente*.

Muitos gases são formados por compostos covalentes. Por exemplo, o composto H_2 é um exemplo básico de ligação covalente. Cada átomo de hidrogênio necessita de um elétron para alcançar a configuração do gás nobre hélio. Então cada átomo ao mesmo tempo contribui e recebe um átomo do compartilhamento, como é mostrado na figura 3.6:

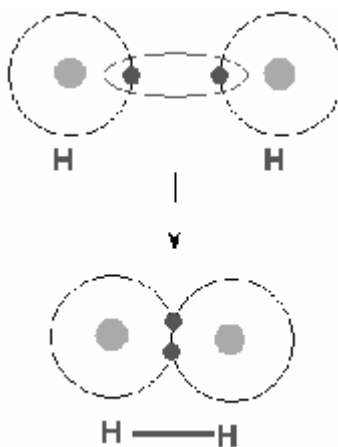


Figura 3.6: Compartilhamento eletrônico numa ligação covalente.

Nem sempre uma ligação covalente ocorre entre átomos iguais como na figura acima, onde o compartilhamento ocorre entre dois átomos de hidrogênio. Quando átomos diferentes se unem por ligações covalentes, o par eletrônico responsável pela união se encontrara mais

próximos do átomo que exerça uma maior atração sobre este par. Este deslocamento do par eletrônico faz com que haja, na molécula formada por ligações covalentes, um pólo negativo, e outro positivo (dipolo elétrico permanente).

As ligações químicas (iônica e covalente) que existem nas moléculas ou agregados iônicos são fortes e responsáveis pelas propriedades químicas das substâncias.

Ligações Entre Moléculas (Intermoleculares):

Quando moléculas se formam por ligações covalentes, e é estabelecido um dipolo permanente, estas são chamadas moléculas polares. Na formação de um composto molecular, quando o polo positivo de uma molécula passa a atrair o polo negativo da vizinha, ocorre, então, a chamada força (ou ligação) dipolo-dipolo.

Um exemplo é o cloreto de hidrogênio, HCl , que é formado por dois átomos que fornecem elétrons ao compartilhamento da ligação covalente, o hidrogênio e o cloro. Acontece que o átomo de cloro exerce maior atração sobre o par eletrônico que o átomo de hidrogênio, logo, o “lado” da molécula correspondente ao cloro se torna mais negativo que o “lado” correspondente ao hidrogênio. Isso gera uma polarização na molécula, fazendo com que, durante a interação entre várias moléculas, estas se arranjam de modo a aproximar os pólos de cargas opostas, como mostrado na figura 3.7, onde se vê duas moléculas de HCl , com o pólo eletronegativo de uma delas ($Cl^{\sigma-}$) se orientando em direção ao pólo eletropositivo da outra molécula ($H^{\sigma+}$).

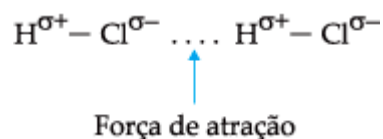


Figura 3.7: Polarização de duas moléculas de HCl .

O caso extremo desta atração ocorre quando temos o átomo de hidrogênio ligado a átomos pequenos e fortemente eletronegativos. Esta atração tem o nome de ponte de hidrogênio.

Quando se tem moléculas apolares, não se aplicam as teorias das ligações dipolo-dipolo, ou das pontes de hidrogênio. No entanto, muitas substâncias apolares são líquidas. O que as mantém unidas é a chamada força de van der Waals. Mesmo as moléculas apolares não tendo um pólo positivo e um negativo, que exerçam entre si uma atração elétrica para formar a fase líquida, as moléculas contêm muitos elétrons, que se movimentam rapidamente. Pode ocorrer, a determinado momento, de uma molécula estar mais carregada de um lado que do outro, estando, assim, momentaneamente polarizada. Através desta polarização instantânea, ocorre uma indução elétrica, provocando a polarização da molécula vizinha (dipolo instantâneo), resultando em uma fraca atração entre ambas.

As ligações intermoleculares (dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio e forças de London e van der Waals) ocorrem entre as moléculas, são mais fracas que as ligações químicas, e são responsáveis por muitas propriedades físicas das substâncias.

3.3.2 – Interface

Interface corresponde à fronteira entre duas fases, considerando as fases sólida, líquida e gasosa. Inexistindo uma interface entre duas frações gasosas, têm-se cinco tipos de interface: líquido-gás, líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-gás e sólido-sólido.

Segundo Galéry (1985), os processos físico-químicos de separação de minerais envolvem o estudo das propriedades de interface das partículas sólidas suspensas em meio aquoso, na presença de reagentes químicos específicos. Na maioria destas técnicas, a alteração das propriedades interfaciais das partículas minerais em diferentes graus favorece a diferenciação entre as várias espécies presentes.

3.3.3 – Adsorção

Segundo Leja (1982), adsorção é o processo de concentração de qualquer espécie na região interfacial que separa duas fases. Esta espécie pode ser carregada ou desprovida de carga elétrica (iônica ou não ionizada), polar ou não polar (com ou sem um dipolo permanente), monoatômica ou poliatômica.

Caso haja atração eletrostática durante a adsorção, esta é considerada adsorção física, e é resultante de ligações do tipo de van der Waals. Já quando não há interação eletrostática durante a adsorção, esta é chamada adsorção química, ou quimissorção, e é resultante de ligações covalentes. A quimissorção tem a capacidade de reverter a carga superficial de uma partícula.

Adsorção física é geralmente (mas nem sempre) rápida e reversível, e com baixo calor de adsorção (menor que 15 *kCal*), enquanto quimissorção é geralmente lenta e irreversível, requerendo uma apreciável energia de ativação (conseqüentemente, esta é favorecida por altas temperaturas), e gera uma grande quantidade de calor proveniente da reação exotérmica. Em muitos casos, a adsorção tem características intermediárias entre adsorção física e química. Existe uma analogia com tipos intermediários de ligações químicas, como ligações parcialmente covalentes e parcialmente iônicas, ou ligações parcialmente covalentes e parcialmente de van der Waals.

3.3.4 – A dupla camada elétrica

Ao se colocar quase todos os materiais (macroscópicos ou particulados) em contato com a água, estes adquirem uma carga elétrica superficial. Esta pode aparecer por dissociação de grupos ionogênicos na superfície da partícula ou pela adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula.

Ao adquirir a carga elétrica superficial, a partícula mineral adquire uma nova configuração eletrônica em relação ao seio da polpa, o que afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contraíons junto à superfície, formando, assim, a chamada dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido, mostrada na figura 3.8. Essa dupla camada divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico, sendo que nesta região (exterior), o potencial decai com o aumento da distância da superfície até que, a uma distância suficientemente grande, atinja o potencial da solução. Esse potencial é convencionalmente como potencial zero.

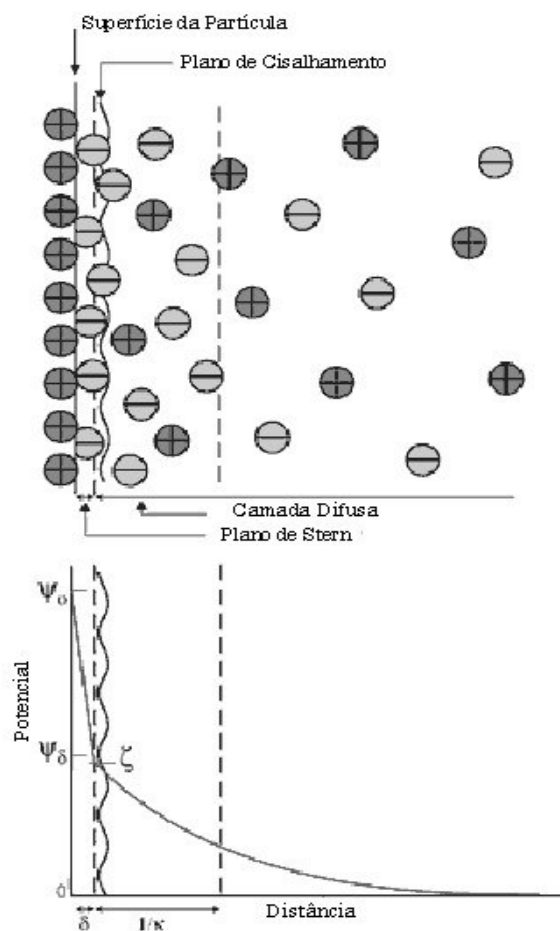


Figura 3.8: A dupla camada elétrica.

Sob determinado campo elétrico, as partículas e os íons mais fortemente ligados às mesmas se movem como uma unidade, e o potencial entre essa unidade e o meio circundante (no limite entre a unidade carregada e a camada difusa, que se chama plano de cisalhamento) é chamado potencial eletrocinético ou zeta.

No exato instante em que uma partícula entra em contato com a água, antes de haver qualquer interação superficial, ela apresenta um potencial zeta relativo à sua composição superficial natural. Ao ter contato com a polpa, ela adsorve um conjunto de moléculas ou íons. A partir de então, a superfície começa a se comportar de acordo com as características não só da partícula, mas do sistema formado pela partícula e o material adsorvido. Isso faz com que o plano de cisalhamento se mova, dando origem a um novo potencial zeta. O potencial zeta então é função de:

- Carga superficial da partícula;
- Carga superficial de qualquer camada adsorvida na interface com o meio;
- Da natureza da composição do meio que a circunda;

O potencial zeta de partículas em suspensão, pelo fato de determinar suas características eletrostáticas, pode ser o principal responsável pelo fato de um material em polpa se manter em estado de dispersão ou agregação. Daí a necessidade de se usarem dispersantes, que se adsorvem na superfície do sólido, influenciando as condições eletrostáticas da mesma.

O potencial zeta interfere também no mecanismo de adsorção de reagentes, como a adsorção da amina, na flotação catiônica. A amina tem carga positiva em sua região polar, devido ao fato de ser derivada do cátion amônio (NH_4^+), a superfície mineral a ser coletada, então, não pode apresentar carga de mesmo sinal, ou, ao invés disto, deve apresentar carga o mais negativa possível.

Devido à impossibilidade de se medir diretamente o potencial zeta, usa-se algum tipo de medida indireta, e com os resultados desta, se calcula o potencial zeta. A técnica mais usada

é a mobilidade eletroforética, que parte do princípio da introdução da suspensão coloidal diluída em uma cuba com dois eletrodos, e aplica-se a esta suspensão um potencial elétrico. As partículas carregadas irão se mover na direção do eletrodo de carga contrária, e a velocidade deste movimento é função do módulo da carga elétrica superficial, e da intensidade do campo elétrico aplicado aos eletrodos. O quociente da velocidade de deslocamento pelo campo elétrico chama-se mobilidade eletroforética, expressa em $m^2/(V * s)$. Esse valor entra numa equação (as mais usadas são as aproximações de Smoluchowski ou a de Debye) para calcular o potencial zeta.

Segundo Lu et alii (1997), partículas finas suspensas em meio líquido estão sujeitas a duas forças principais, a força atrativa de London – van der Waals, e a força repulsiva da dupla camada elétrica.

3.3.5 – O Efeito da Dispersão:

A estabilidade de uma dispersão (ou seu grau de dispersão) é representada pela sua resistência à agregação e sedimentação com o tempo. Uma dispersão pode ser então considerada estável se não houver nenhuma mudança sensível no número total de partículas com o tempo. (Galéry, 1985).

De acordo com o mesmo autor, partículas finas suspensas em meio líquido estão sujeitas a três forças principais: força atrativa de van der Waals (London), forças coulômbicas associadas à dupla camada elétrica (atrativas ou repulsivas) e forças estéricas (relacionadas com a hidratação ou camadas adsorvidas).

Tanto o sulfeto de sódio ($Na_2S.9H_2O$) quanto o hidróxido de sódio ($NaOH$) constituem-se em dispersantes para a willemita. Porém o mesmo efeito não se verifica para a dolomita.

Segundo Pereira (2004), a dispersão natural do minério oxidado de zinco varia de acordo com o pH, como mostra a figura 3.9:

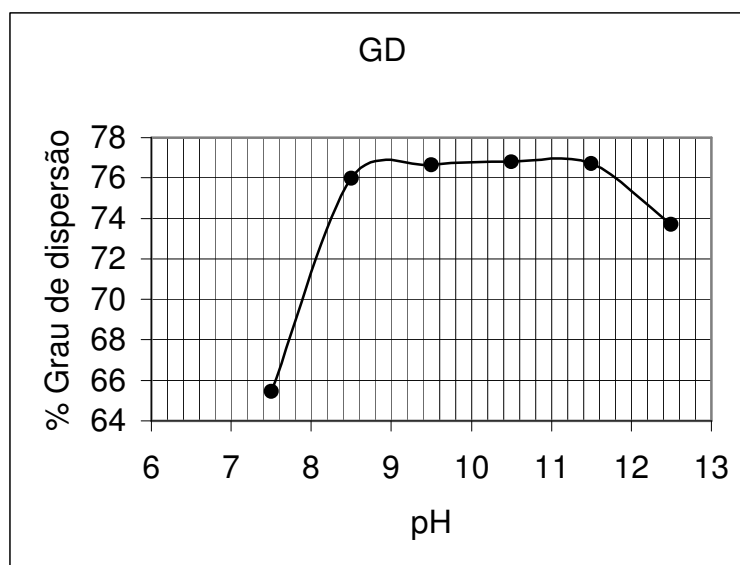


Figura 3.9: Grau de dispersão da calamina em função do pH. (Pereira 2004).

Quando a força de repulsão predomina sobre a força de atração, as partículas tenderão à dispersão, e o sistema é considerado estável. Quando esta condição de estabilidade não ocorre naturalmente, faz-se necessária a adição de um produto químico para otimizar a dispersão, induzindo, assim, a interação repulsiva entre as partículas. Estes produtos químicos responsáveis por dispersar uma solução, fazendo com que esta se torne estável, são chamados dispersantes.

Os reagentes normalmente utilizados como dispersantes são os inorgânicos, que atuam principalmente aumentando a carga da dupla camada elétrica, adsorvendo na superfície das partículas por pontes de hidrogênio ou adsorção química, e os orgânicos, que atuam como flocculantes.

Os reagentes orgânicos podem ser poliméricos, monoméricos e oligoméricos. Para o caso específico de dispersantes, serão abordados apenas os reagentes poliméricos. Pereira (2004) apresenta resultados de testes em minério oxidado de zinco, para dosagens variadas de

poliacrilato de sódio, como pode ser visto na figura 3.10, onde se observa um aumento do teor de zinco no concentrado com o aumento da dosagem de dispersante.

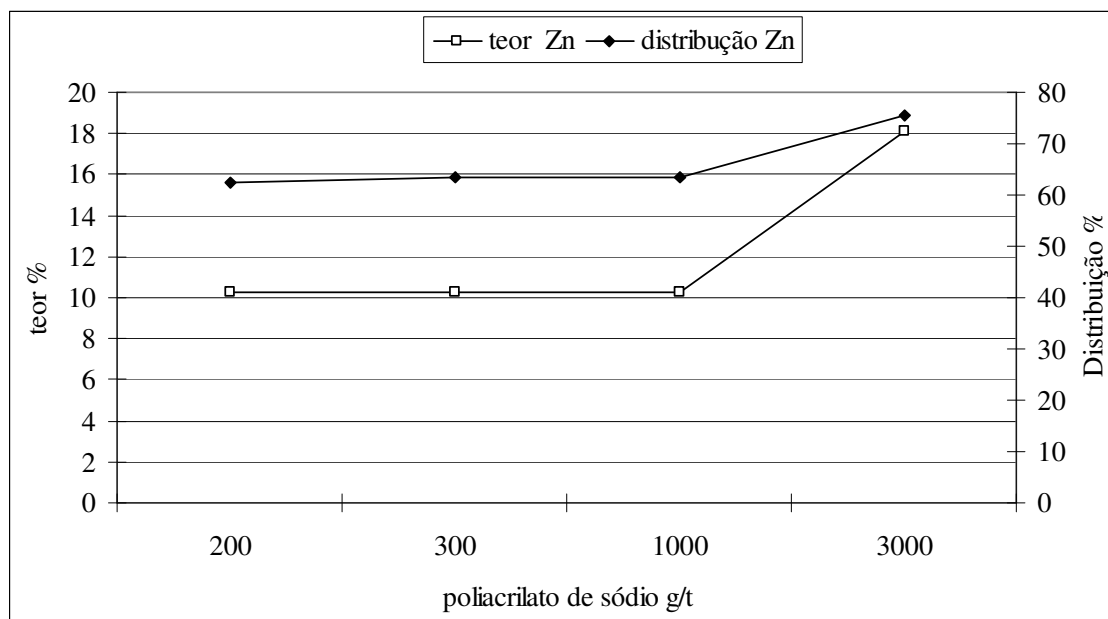


Figura 3.10: Avaliação do teor no concentrado do minério oxidado de zinco em função da dosagem de dispersante. (Pereira, 2004).

A ação dispersante dos polímeros está associada ao número de grupos polares presentes. Os polímeros podem desenvolver o papel de floculante, dispersante e depressor, havendo uma diferença na estrutura de cada um deles (Shijie, 1984). Esses reagentes podem atuar aumentando a carga da dupla camada elétrica. Neste caso, a adsorção ocorre através de pontes de hidrogênio. Os grupos ativos que podem estar presentes são os grupos carboxila ($-COOH$) e os grupos amida ($-CONH_2$).

Ainda segundo Pereira (2004), os reagentes inorgânicos mais usados na flotação de minério oxidado de zinco são o hexametáfosfato de sódio (inibidor dos efeitos nocivos da lama e dos sais solúveis), o silicato de sódio (que se apresenta em várias relações entre SiO_2 / Na_2O) e o sulfeto de sódio (este também responsável pelo efeito da sulfetização).

Ainda são utilizados moduladores de pH, como o hidróxido de sódio ($NaOH$), e o sulfeto de sódio (Na_2S).

A presença de íons, mais comumente provenientes da dissolução dos minerais e dos reagentes químicos, afeta de maneira significativa a dispersão. A presença de íons cálcio, em concentração acima de 50 mg/L, afeta a recuperação do quartzo.

Segundo Peres et alii (1994), a dispersão da polpa não é o bastante para se alcançar bons resultados com flotação de minérios oxidados de zinco. É necessário se combinar uma deslamagem e uma dispersão adequadas, antes de se flotar.

3.3.6 – O Efeito da Ativação:

Ativadores são reagentes que aumentam a eficiência da ação dos coletores, tornando-os mais seletivos na flotação dos minerais de interesse. Alteram a natureza química da superfície, permitindo uma melhor adsorção do coletor. Na maioria das vezes, são sais solúveis, e se ionizam em solução. (Borges, 1993).

Na flotação catiônica de minerais silicatados de zinco, é necessário um condicionamento prévio com um sulfeto alcalino. Tem-se utilizado com este objetivo o sulfeto de sódio (Na_2S), que além de ter função como dispersante, ainda proporciona uma alcalinidade necessária ao meio.

Billi e Quai (1963), em seus estudos, testaram vários tipos de sulfetos, e chegaram à conclusão que o sulfeto de sódio é o mais eficiente, fornecendo inclusive melhores resultados que o sulfeto de bário.

É aconselhada a adição de sulfeto de sódio estagiada. A perda da cobertura sulfetizada pela atrição na célula de flotação seria neutralizada por estágios de adição de sulfeto no lugar de

uma única etapa de adição. Luz e Baltar (1982) observaram que, para o minério calamínico, o teor de zinco no concentrado aumentou linearmente com a concentração do coletor.

Rey (1979) acredita que o enxofre, até certo ponto, tem o papel de bloquear os íons de zinco na superfície do mineral. A presença do enxofre na superfície do mineral oxidado implica num aumento da carga superficial negativa deste mineral, o que viria a favorecer o processo de flotação catiônica. A sulfetização reduz ainda o caráter hidrofílico da camada externa das partículas e tem um efeito hidrofobizador, permitindo melhor adsorção do coletor.

A função do sulfeto de sódio como modulador de pH seria explicada pelas características de seus produtos de dissolução em água, de acordo com as seguintes reações:



O sulfeto de sódio (Na_2S) se hidrolisa na presença de duas moléculas de água, gerando o hidróxido de sódio ($NaOH$) e o ácido sulfídrico (H_2S), na proporção estequiométrica de dois para um.

O hidróxido de sódio gerado é totalmente dissociável (base forte), gerando, então, uma grande quantidade de íons sódio (Na^+) e hidroxilas (OH^-) (equação 2), estas fazendo com que o meio se torne alcalino, condição propícia ao processo.

Já as constantes de dissociação do H_2S e do SH^- são extremamente baixas mas, à medida que o meio se torna alcalino, e se encontra em estado crescente de saturação de íons

(OH^-), as equações (3.7) e (3.8) se deslocam para a direita, visando atingir o equilíbrio iônico. Ocorre, assim, a liberação de mais ânions SH^- e S^{2-} na polpa. E estes íons se adsorvem na superfície mineral, gerando um aumento de sua carga superficial negativa, o que favorece a flotação catiônica. (Fuesternau e Raghavan, 1977)

Segundo Salum (1983), quanto maior o pH de sulfetização, independentemente do valor da concentração do sulfeto de sódio ou sua co-existência com o $NaOH$, melhor é o resultado obtido. Essa necessidade de condições mais alcalinas de pH para a sulfetização indica serem os íons SH^- os prováveis responsáveis pela ativação.

3.3.7 – O Efeito do Coletor:

Aminas são derivados orgânicos de amoníaco, que apresentam uma carga positiva em ambiente aquoso, sendo empregadas na flotação de minerais que apresentam uma carga superficial negativa. As aminas são formadas a partir da amônia (NH_4^+), pela substituição de um, dois ou três de seus átomos de hidrogênio, por radicais hidrocarbônicos (aminas primárias, secundárias e terciárias, respectivamente) (Baltar, 1980). As aminas são moléculas que se dissolvem em solução aquosa, liberando íons de cadeia orgânica carregados positivamente.

A solubilidade de uma amina está relacionada ao comprimento de sua cadeia hidrocarbônica, sendo mais solúveis as de cadeia mais curta. De modo geral, as aminas apresentam uma limitada solubilidade em água. Devido a este fato, freqüentemente são utilizadas em flotação, sob a forma de sais solúveis. O ácido acético é o mais usado para neutralizar a base orgânica formada pela amina. (Baltar, 1980). Em meio aquoso, o acetato de amina é ionizado segundo a seguinte equação (3.9):



Rey (1979) encontrou indicações de que a faixa básica de pH pode ser benéfica à flotação, e o mesmo autor sugere que o fato é consequência de que o coletor efetivo não é um sal de amônio ou íon amina, mas uma amina livre RNH_2 .

O equilíbrio de fases é mostrado na equação a seguir:



Salum (1982) analisou a recuperação da calamina (hemimorfita) e da willemita, com o uso de uma dosagem constante de amina, e variando o pH. Os resultados indicaram para os dois minerais uma maior recuperação na faixa de pH em torno de 10. Figura 3.11:

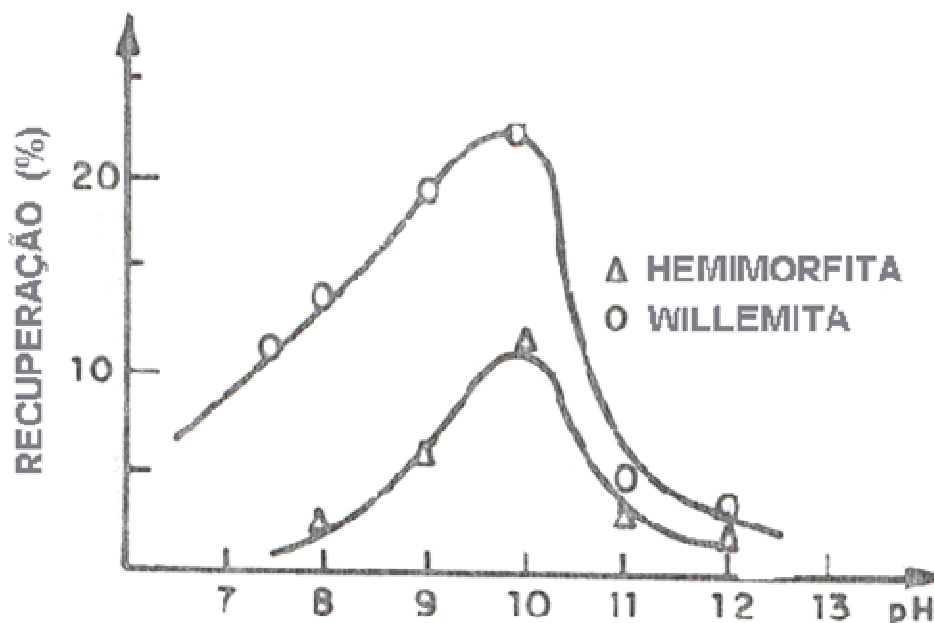


Figura 3.11: Recuperação da calamina (ou hemimorfita) e willemita como uma função do pH (concentração de amina = 1×10^{-5} M) Salum (1982).

Segundo estudos de Baltar (1980), em hemimorfita e willemita, a adsorção de aminas é predominantemente eletrostática. O autor baseia a sua hipótese no fato da amina se adsorver mais intensamente nas superfícies sulfetizadas, as quais apresentam o potencial

eletrocínético medido mais negativo do que as não sulfetizadas. Na prática, são utilizadas, em geral, aminas cujo comprimento de cadeia varia entre 12 e 18 carbonos. Seu consumo industrial varia de 100 a 200 g/t.

3.3.8 – O Efeito do Tamanho das Partículas:

Como o mercado vem exigindo especificações cada vez mais rígidas para os concentrados, e os minérios das jazidas em exploração têm alcançado graus de liberação em faixas granulométricas mais finas, verifica-se um aumento considerável nas etapas de moagem precedentes ou intercaladas com a flotação.

Aliado a estes fatos, e às normas ambientais cada vez mais exigentes, chegou-se à conclusão de que é preciso cada vez mais a concentração de minérios de granulometria cada vez mais fina. E para este fim, o método mais recomendado é a flotação.

Existe um consenso geral de que os finos atrapalham a recuperação. Logo, são descartados. Uma visão convencional da flotação de diferentes tamanhos é mostrada na figura 3.12.

Segundo (Trahar 1976), para a maioria dos minerais, reagentes e máquinas de flotação recuperam adequadamente partículas de tamanho intermediário, entre $10\ \mu m$ e $100\ \mu m$. Abaixo de $10\ \mu m$, a recuperação decresce dependendo do mineral em questão. Não existe evidência de um tamanho crítico abaixo do qual a flotação seja impraticável, mas sabe-se que abaixo de $1,0\ \mu m$ este processo de beneficiamento é extremamente delicado.

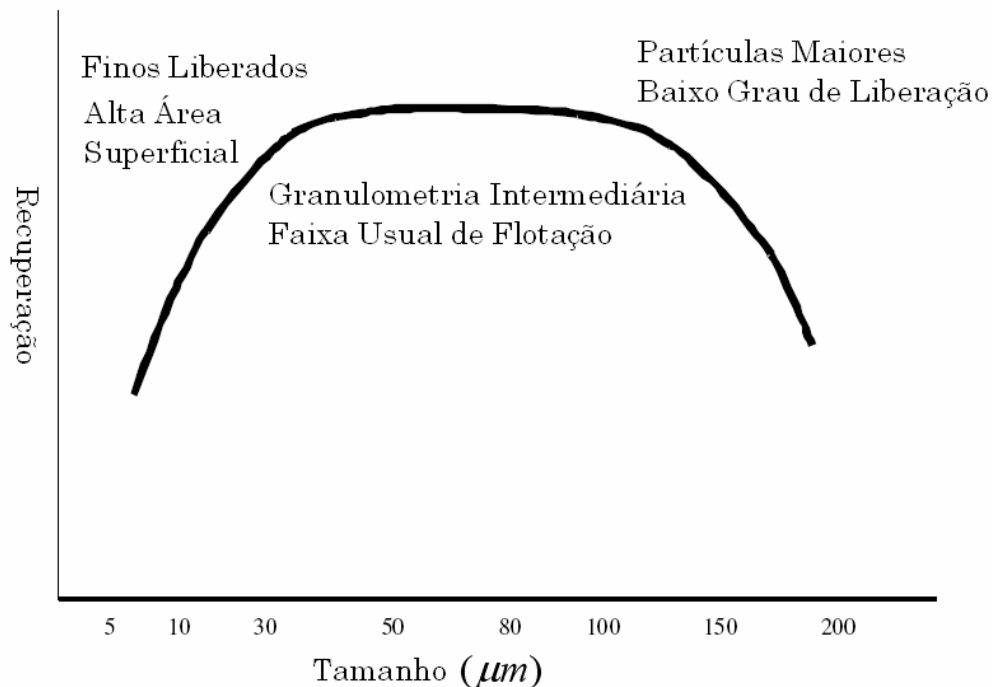


Figura 3.12 – Visão geral da flotação em função da granulometria (Pease et alii 2005).

Entretanto, para minérios onde os minerais de interesse apresentam granulometria fina, não existe escolha. A obtenção de concentrados dentro das especificações exige uma moagem até se atingir esta granulometria. Segundo (Pease et alii 2005), existem casos, como na mina *Xstrata's McArthur River Mine (MRM)*, chegando o material (sulfetado) a ser concentrado via flotação a uma granulometria correspondente a um $P80$ de $7 \mu m$. Na mina de *Mt Isa*, existem circuitos de moagem que levam o minério a granulometrias referentes a um $P80$ de $12 \mu m$ e $7 \mu m$. Devido ao grau de liberação dos minérios, nestas plantas, a geração de lamas é essencial para uma boa recuperação. Juntas, elas produzem por volta de $1 Mt/y$ de concentrado por flotação de partículas na faixa de $10 \mu m$, chegando a 80% de recuperação.

Existe muita discussão sobre o diferente comportamento de materiais finos, e da sua necessidade de especial atenção com respeito aos diferentes reagentes, ao alto consumo

energético por tonelada de material beneficiado, aos sistemas especiais de condicionamento, ao controle do tamanho da bolha, e ao fenômeno do arraste.

Segundo (Pease 2005), os principais aspectos que fazem com que minérios de granulometria fina respondam de maneira diferente à flotação são:

- Possuem alta área superficial por unidade de massa, necessitando de altas dosagens de reagentes;
- Têm maior tendência a seguir o fluxo de água que partículas maiores, o que leva partículas à não serem coletadas;
- Apresentam menores energias de coesão partícula-bolha;
- As taxas de flotação serão menores, a flotação será mais lenta;
- Tendem a ser mais afetadas pelo fenômeno chamado “*slimes coating*”;
- São mais afetadas pelas características químicas da água e íons em solução.

Num sistema de flotação, para se conseguir resultados otimizados, faz-se com que os tamanhos das bolhas sejam diretamente proporcionais à granulometria do minério a ser coletado.

Segundo (Trahar e Warrem 1976), sendo a baixa taxa de coleta o fator limitante para a flotação de finos, então uma melhora na seletividade seria alcançada ao se aumentar o tempo de flotação. Porém isto levaria também ao aumento da flotação de ganga, devido ao fenômeno do “*entrainment*” (carreamento de finos hidrofílicos na espuma).

Peres e Galéry (1981) observaram a importância da recuperação de finos no minério de zinco. Trabalhando com amostras de minério willemítico da empresa CMM, observaram que a lama descartada representava 43% (em peso) da alimentação. Verificaram também que a presença de zinco na rede cristalina da dolomita, bem como da argila, afeta a

recuperação. Em se tratando de minério calamínico, 25% em peso da alimentação era de granulometria inferior a 37 μm .

Uma das peculiaridades da flotação com coletor catiônico é a freqüente presença de lamas. Acredita-se comumente que as lamas consomem desproporcionalmente grande quantidade de amina durante o condicionamento, reduzindo a disponibilidade de coletor para partículas maiores na polpa. Pereira (2004)

3.4 – O Planejamento Estatístico Aplicado a Experimentos:

Responsáveis por processos industriais, em praticamente todos os campos de atuação, usualmente utilizam resultados provenientes de escala laboratorial para tomadas de decisão cruciais a nível operacional.

Segundo Scarminio et alii (2003), no caso especial do processamento mineral, dados gerados em experimentos são parâmetros básicos tanto para implementação de novas rotas, como para parametrização, adequação e otimização de rotas existentes.

Literalmente, um experimento é um teste. Mais formalmente, define-se experimento como um teste ou uma série de testes nos quais se modificam propositalmente as variáveis de entrada de um processo ou sistema, onde se podem observar as conseqüentes modificações acarretadas na variável de saída.

Experimentação é uma vital parte no método científico. Certamente existem situações onde fenômenos científicos são tão bem conhecidos que usualmente para se chegar a resultados se usam modelos matemáticos, que podem ser desenvolvidos diretamente pela aplicação de princípios físicos. Os modelos cujo fenômeno seguem diretamente um mecanismo físico são chamados *modelos mecânicos*.

Entretanto, muitos problemas na ciência e engenharia requerem observação do sistema em questão e experimentação para se saber o porque e como este sistema trabalha. Modelos obtidos desta maneira são os chamados *modelos empíricos*.

Em sistemas complexos, como no processamento mineral, onde se considera um sem número de fatores, que podem vir ou não a controlar a variável de saída, geralmente se tomam decisões baseadas em modelos empíricos.

Um processo ou sistema pode ser analisado pelo modelo mostrado na figura 3.20. Pode-se visualizar o processo como uma combinação de operações, máquinas, pessoas, métodos e outros recursos que transformam algum efeito estudado na saída.

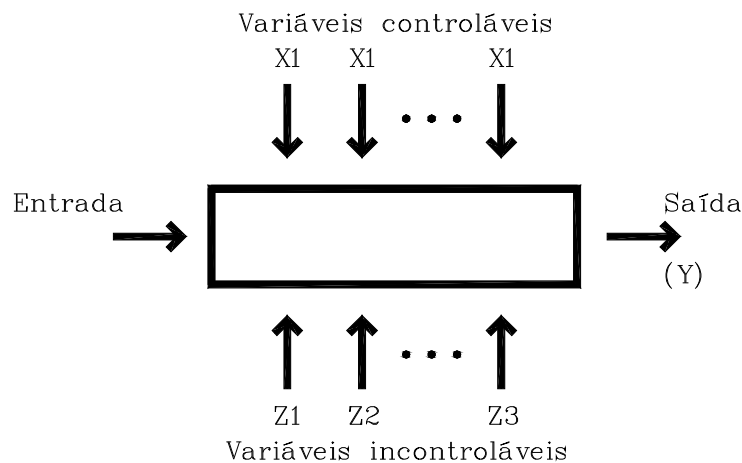


Figura 3.13: Variáveis envolvidas em um planejamento estatístico.

Algumas das variáveis de entrada no sistema são controláveis, outras não. O objetivo de um experimento pode vir a ser:

- 1 – Determinar o valor de resposta em função dos valores de entrada;
- 2 – Determinar para quais valores das variáveis influenciadoras X 's o valor da resposta Y se encontra mais perto do desejado;
- 3 – Determinar para quais valores das variáveis influenciadoras os valores X 's de entrada são menores;

4 – Determinar para quais valores das variáveis influenciadas X 's os efeitos das variáveis incontroláveis Z 's são minimizados;

É comum aparecerem problemas em que precisamos estudar várias propriedades ao mesmo tempo e estas, por sua vez, são afetadas por um grande número de fatores experimentais.

3.4.1 - Conceitos Estatísticos Aplicados na Análise de Experimentos:

No século XVII, através do matemático Godofredo Achenwall, chega-se à definição clássica de estatística, que dizia: "O estudo de como se chegar à conclusão sobre uma população, partindo da observação de partes dessa população (amostra)".

Desde então, trabalhou-se com a estatística respeitando-se a diferença básica entre método experimental e método estatístico:

Método Experimental: consiste em se manter constantes todas as causas, menos uma, que sofre variação para se observar seus efeitos, caso existam. *Ex: Estudos da Química, Física, etc.*

Método Estatístico: diante da impossibilidade de manter as causas constantes, admitem todas essas causas presentes variando-as, registrando essas variações e procurando determinar, no resultado final, que influência cabe a cada uma delas.

Amostragem é uma técnica especial para recolher amostras, que garante, tanto quanto possível, o acaso na escolha.

A coleta, a organização e a descrição dos dados, o cálculo e a interpretação de coeficientes pertencem à estatística descritiva, enquanto a análise e a interpretação de dados, associadas a uma margem de incerteza, ficam a cargo da estatística indutiva ou inferencial, também chamada como medida da incerteza ou métodos que se fundamentam na teoria da probabilidade.

3.4.2 – Etapas de um Planejamento Estatístico:

A primeira etapa do desenvolvimento de um método estatístico é a definição do problema, ou seja, saber exatamente aquilo que se pretende pesquisar é o mesmo que definir corretamente o problema.

A segunda etapa é o planejamento, onde são levadas em conta as seguintes questões:

- Como levantar informações?
- Que dados deverão ser obtidos?
- Qual levantamento deve ser utilizado, censitário ou por amostragem?
- E o cronograma de atividades, os custos envolvidos, etc.?

A etapa seguinte, logo após o planejamento, é a coleta de dados, uma fase operacional que promove o registro sistemático de dados, com um objetivo determinado.

No processo de desenvolvimento do método estatístico, a próxima etapa é a apuração dos dados. Engloba o resumo dos dados através de sua contagem e agrupamento. É a condensação e tabulação de dados.

Parte-se então para a apresentação dos dados. Há duas formas de apresentação, que não se excluem mutuamente. A apresentação tabular, ou seja, é uma apresentação numérica dos dados em linhas e colunas distribuídas de modo ordenado, segundo regras práticas fixadas pelo Conselho Nacional de Estatística, e a apresentação gráfica dos dados numéricos, que constitui uma apresentação geométrica permitindo uma visão rápida e clara do fenômeno.

Por último, faz-se a análise e interpretação dos dados. Esta etapa está ligada essencialmente ao cálculo de medidas e coeficientes, cuja finalidade principal é descrever o fenômeno (estatística descritiva).

Na atividade estatística a análise de dados pode vir a ser considerada a etapa mais importante, mas esta etapa é totalmente dependente do planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser obtidos. Quando este planejamento não é feito da forma apropriada, o resultado muitas vezes é uma montanha de números estéreis, da qual se torna difícil obter quaisquer conclusões.

CAPÍTULO IV - METODOLOGIA

Os ensaios laboratoriais, em sua totalidade, foram desenvolvidos nos laboratórios do DEMIN (Departamento de Engenharia de Minas) da Universidade Federal de Ouro Preto.

No início dos trabalhos, recebeu-se da Votorantim Metais, unidade de Vazante, tambores com amostras do rejeito gerado na planta industrial de flotação de minério willemítico da Unidade de Vazante da Votorantim Metais.

Os trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de se planejar e analisar condições laboratoriais de beneficiamento, no sentido de se identificar a melhor condição operacional em escala industrial.

A primeira etapa dos trabalhos foi desenvolvida logo em seguida ao recebimento dos tambores com as amostras, e compreendeu a homogeneização e a amostragem das mesmas.

O material foi armazenado em potes de um litro, com um teor de sólidos de aproximadamente 30%.

Para os ensaios de flotação foi utilizada a célula mecânica de flotação da CIMAQ INÚSTRIA S.A, modelo CFB-1000 do departamento de Engenharia de Minas da UFOP.

Foram realizados vários testes de flotação até se encontrar os reagentes que se mostraram mais eficientes, bem como as dosagens escolhidas como máximas e mínimas no planejamento estatístico.

Os ensaios de flotação de bancada para esta pesquisa foram feitos de acordo com a seguinte metodologia:

- Tempo de condicionamento inicial de 5 minutos;
- Medição do pH;
- Adição do dispersante (silicato de sódio). Condicionamento por 2 minutos;
- Adição de 60% do sulfeto de sódio. Condicionamento por 3 minutos;
- Medição do pH;
- Adição de 60% da emulsão. Condicionamento por 2 minutos;
- Flotação por 2 minutos;
- Medição do pH;
- Retirada do primeiro concentrado;
- Adição de 20% do sulfeto de sódio. Condicionamento por 3 minutos;
- Medição do pH;
- Adição de 20% da emulsão. Condicionamento por 2 minutos;
- Flotação por 2 minutos;
- Medição do pH;
- Retirada do segundo concentrado;
- Adição dos 20% restantes do sulfeto de sódio. Condicionamento por 3 minutos;
- Medição do pH;
- Adição dos 20% restantes da emulsão. Condicionamento por 2 minutos;
- Flotação por 2 minutos;
- Retirada do terceiro concentrado;
- Retira-se o rejeito que permanece contido na cuba de flotação.

4.1 – O Delineamento dos Experimentos:

Os ensaios de flotação com o rejeito de willemita referentes ao planejamento estatístico compreenderam 16 ensaios, nos quais se variava às dosagens de sulfeto de sódio, silicato de sódio e emulsão, de acordo com a seguinte tabela:

Tabela IV.1: Níveis de dosagem de reagentes para o planejamento estatístico:

Níveis	Sulfeto de Sódio (a)	Silicato de Sódio (B)	Emulsão (c)
Mínimo	(-1) 500 g/t	(-1) 1000 g/t	(-1) 400 g/t
Máximo	(+1) 2000 g/t	(+1) 2000 g/t	(+1) 800 g/t

$$Num_de_Testes = 2^3 = 8 \text{ ensaios.}$$

Considerando então que cada ensaio teve uma réplica, foram desenvolvidos 16 testes.

Foi usada nos ensaios uma emulsão composta por dodecilamina, óleo diesel e MIBC na relação de 1:0.16:0.4.

As massas e os teores de cada ensaio são apresentados no anexo 01.

4.2 – Ensaios de Flotação em Faixas Granulométricas Específicas:

É mostrada na tabela IV.2 o resultado da análise granuloquímica do rejeito da willemita, onde vê-se claramente que nas faixas granulométricas intermediárias (entre 400# e 200#) têm-se uma redução nos teores de zinco. Já nas faixas granulométricas maiores de 200# e menores que 400#, o teor de zinco é maior, acima de 3,0%.

Tabela IV.2: Resultado da análise granulométrica do rejeito de willemita:

PENEIRA #	MASSA RETIDA (g)	% SIMPLES	% ACUMULADA	% Zn	% Fe
100	68,1	5,97	5,97	3,04	2,05
150	70,6	6,18	12,15	3,04	3,01
200	49,6	4,35	16,5	2,44	5,57
270	53,6	4,7	21,2	1,96	8,03
325	64,4	5,65	26,85	1,74	9,84
400	38,3	3,36	30,21	1,63	10,42
-400	796,1	69,79	100	3,16	9,51
	TOTAL = 1140,7	TOTAL = 100			

Com o intuito de se analisar o comportamento do material em relação à flotação envolvendo faixas granulométricas específicas, flutuou-se amostras submetidas a um peneiramento prévio a úmido, e amostras submetidas à decantação.

Estes testes foram executados segundo a seguinte metodologia:

- ***Peneiramento a Úmido:***

Nas amostras de willemita submetidas a peneiramento a úmido, usaram-se as peneiras de 200# e 325#, obtendo-se três frações:

- Fração > 200#;
- 325# < Fração < 200#;
- Fração < 325#;

Descartou-se a fração de granulometria intermediária (325# < Fração > 200#), e fez-se uma blendagem entre as outras duas frações (Fração > 200# e Fração < 325#), que são as faixas granulométricas onde se tem um maior teor de zinco.

A fração descartada foi seca em estufa, e depois pesada, para que, com sua massa, fosse recalculada a quantidade de reagentes, com o objetivo de se manter a dosagem coerente

com o teste tampão do planejamento estatístico, ou seja, 500g/t de sulfeto de sódio, 1000g/t de silicato de sódio e 400g/t de emulsão.

A fração de granulometria intermediária descartada tinha uma massa média (teste com réplica) de 63g, correspondendo a 6,33% da amostra total, cuja massa era de 995g (1 pote)

- ***Decantação***

As amostras de willemita submetidas à decantação foram deixadas em repouso por 10 minutos, sem a adição de floculante ou coagulante. O sobrenadante foi sifonado e o afundado foi flotado, nas mesmas dosagens de reagentes que o teste tampão do planejamento estatístico.

O sobrenadante retirado tinha uma massa média (teste com réplica) de 80g, correspondendo a 8,04% da massa total (995g).

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentadas na tabela V.1 os valores das recuperações e dos teores (todos os testes foram desenvolvidos com réplicas) para todos os testes do planejamento estatístico.

Tabela V.1: Respostas aos testes do planejamento estatístico: Recuperações e Teores;

TESTE		ORDEM	VARIÁVEIS			R1	R2	T1	T2
			a	b	c				
DA - DB	T	1	-1	-1	-1	58,04	55,41	9,74	10,1
DC - DD	a	2	1	-1	-1	59,20	57,95	9,06	8,83
DE - DF	b	3	-1	1	-1	53,43	50,93	10,5	10,69
DG - DH	ab	5	1	1	-1	58,64	57,13	10,42	10,48
DI - DJ	c	4	-1	-1	1	50,63	54,27	7,51	7,44
DL - DM	ac	6	1	-1	1	51,73	49,28	5,83	5,97
DN - DO	bc	7	-1	1	1	49,93	51,56	7,37	7,75
DP - DQ	abc	8	1	1	1	54,16	52,40	6,23	6,71

Onde R1 e R2 são os resultados das recuperações, e T1 e T2 são os resultados dos teores.

As variáveis estudadas são apresentadas na tabela V.2:

Tabela V.2: Variáveis estudadas

VARIÁVEL	REAGENTE
a	Sulfeto de Sódio
b	Silicato de Sódio
c	Emulsão

Fez-se uma análise estatística dos resultados do teste fatorial, com o desenvolvimento do algoritmo de Yates e uma análise no software estatístico “MINITAB”, tanto em termos de teores como em termos de recuperação:

5.1 – Análise Baseada nos Teores:

Vê-se na tabela V.3 o desenvolvimento do algoritmo de Yates para os resultados dos teores de zinco. Conclui-se pela última coluna da tabela que apenas o valor de “Tcal” correspondente à interação “abc” (todas as variáveis em seu nível máximo), tem um valor em módulo inferior a 1,86, que é o “T tabelado” para uma condição com oito variáveis e um grau de confiabilidade de 5,0%. Logo, esta interação não é significativa.

Tabela V.3: Algoritmo de Yates para as respostas dos teores de zinco

TESTE	T1	T2	T1+T2	Y-1	Y-2	Y-3	DM	T1 - T2	(T1-T2) ²	Tcal	Signif.
T	9,74	10,10	19,84	37,73	79,82	134,63	16,83	-0,36	0,13	T	
a	9,06	8,83	17,89	42,09	54,81	-7,57	-0,95	0,23	0,05	-9,61	S
b	10,50	10,69	21,19	26,75	-2,24	5,67	0,71	-0,19	0,04	7,20	S
ab	10,42	10,48	20,90	28,06	-5,33	2,63	0,33	-0,06	0,00	3,34	S
c	7,51	7,44	14,95	-1,95	4,36	-25,01	-3,13	0,07	0,00	-31,76	S
ac	5,83	5,97	11,80	-0,29	1,31	-3,09	-0,39	-0,14	0,02	-3,92	S
bc	7,37	7,75	15,12	-3,15	1,66	-3,05	-0,38	-0,38	0,14	-3,87	S
abc	6,23	6,71	12,94	-2,18	0,97	-0,69	-0,09	-0,48	0,23	-0,88	N
									$\sum (R1-R2)^2 =$	0,62	

Apresenta-se na figura 5.1 o gráfico de Pareto, mostrando que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 1,86 são significantes. Deste modo, pode-se confirmar que somente o efeito conjunto dos três reagentes, na sua condição máxima, não é significativo, numa análise a um nível de confiança de 5%, para o teor final de zinco no concentrado.

Além de apresentar quais efeitos são significantes ou não, o gráfico de Pareto apresenta também o grau de significância de cada um dos fatores. Nota-se que o efeito correspondente apenas à emulsão (variável c) é o mais significativo.

No gráfico de Probabilidade Normal (figura 5.2), vê-se exatamente que o ponto mais próximo à reta é o ponto correspondente ao efeito não significativo “abc”, e o ponto mais longe da reta normal é o ponto correspondente ao efeito “c”.

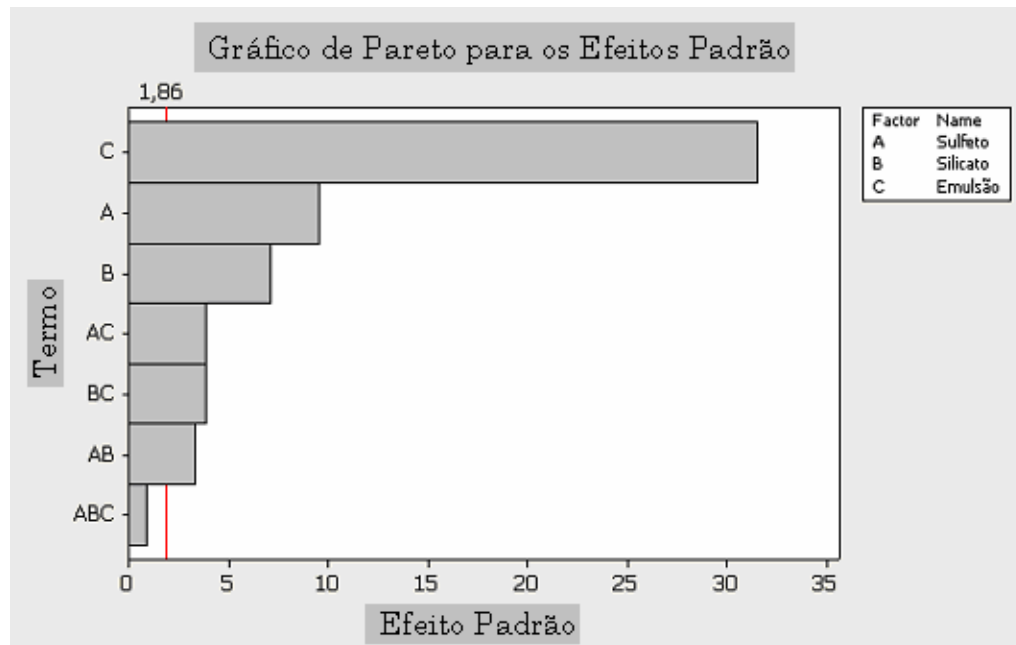


Figura 5.1: Gráfico de Pareto – Teores

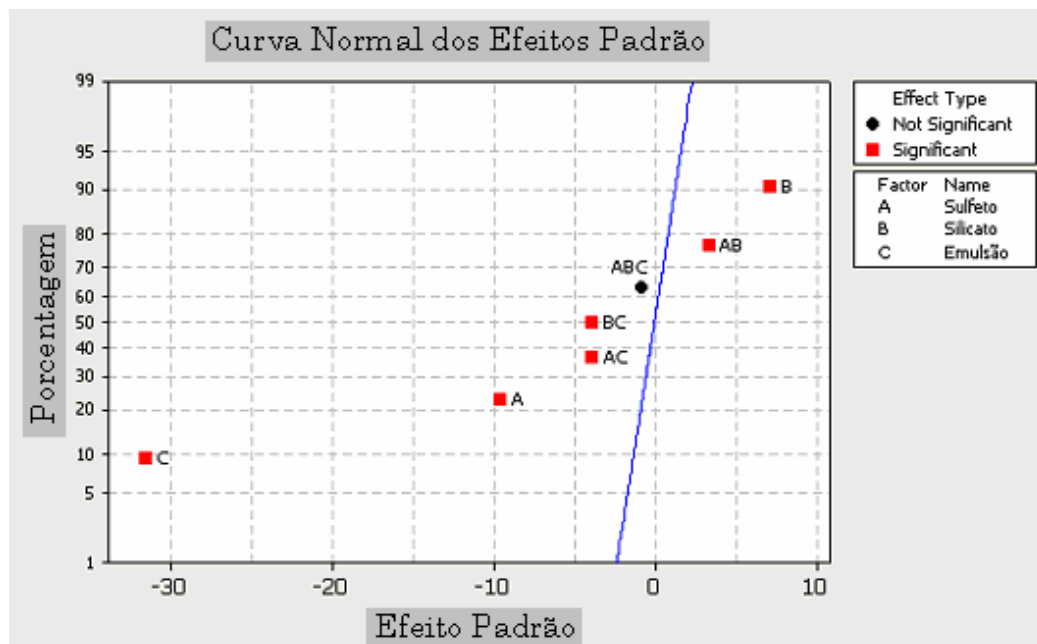


Figura 5.2: Gráfico de Probabilidade Normal – Teores

A variação do resultado (teor de Zn), em função de cada uma das variáveis isoladamente, é mostrada na figura 5.3, onde se vê o gráfico dos efeitos principais. Nota-se que um acréscimo na dosagem do sulfeto de sódio provoca uma redução no valor da resposta final, contrariando Salum (1983), que defende a idéia de que quanto maior o pH de sulfetização, independentemente do valor da concentração do sulfeto de sódio, maior é a eficiência.

Já um acréscimo na dosagem do silicato provoca um aumento na variável resposta.

Quanto à emulsão, um acréscimo na sua dosagem provoca um decréscimo substancial na resposta final, o que pode ser notado pela declividade da reta correspondente, quando passamos de uma dosagem mínima para uma dosagem máxima de emulsão. Uma das causas desse efeito pode ser um fenômeno descrito por Leja (1982), no qual depois de alcançada a concentração crítica micelar, reduz-se a efetividade do coletor.

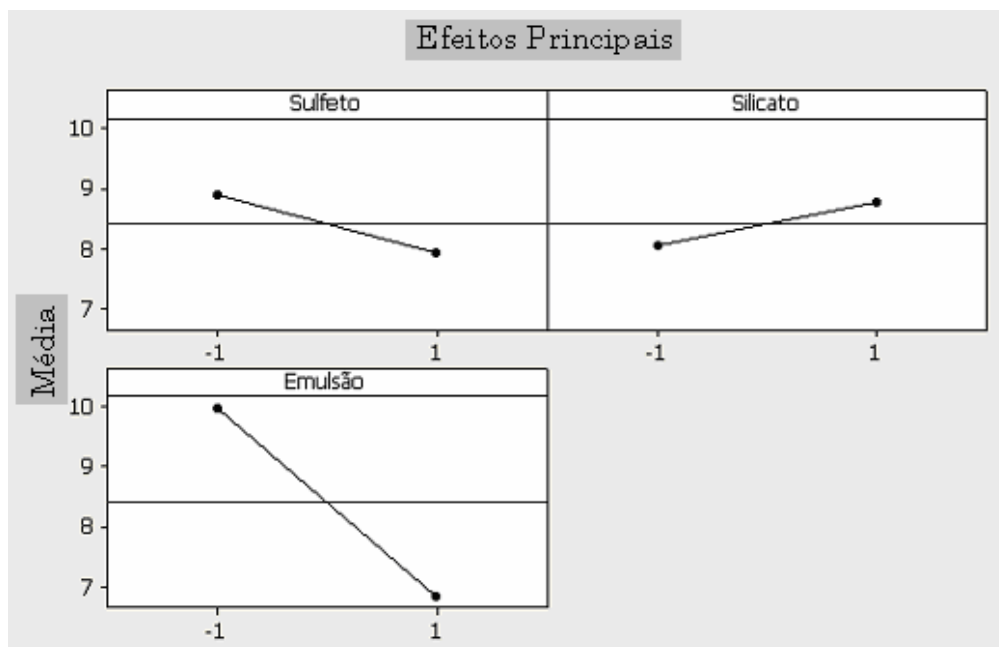


Figura 5.3: Gráfico da variação dos efeitos principais – Teores

Embora a emulsão, isoladamente, possa afetar de maneira considerável o teor no concentrado, temos que analisar também a variação na resposta em função da interação das variáveis duas a duas, como é mostrado na figura 5.4.

Nesta figura, observa-se a redução nos teores do concentrado quando se passa do nível máximo (+1) para o nível mínimo (-1) da emulsão, independentemente de se analisá-la em conjunto com o sulfeto de sódio ou com o silicato de sódio.

Uma análise conjunta do efeito do sulfeto de sódio e do silicato de sódio leva à conclusão de que se tem um maior teor para o nível mínimo do sulfeto de sódio e o nível máximo do silicato de sódio.

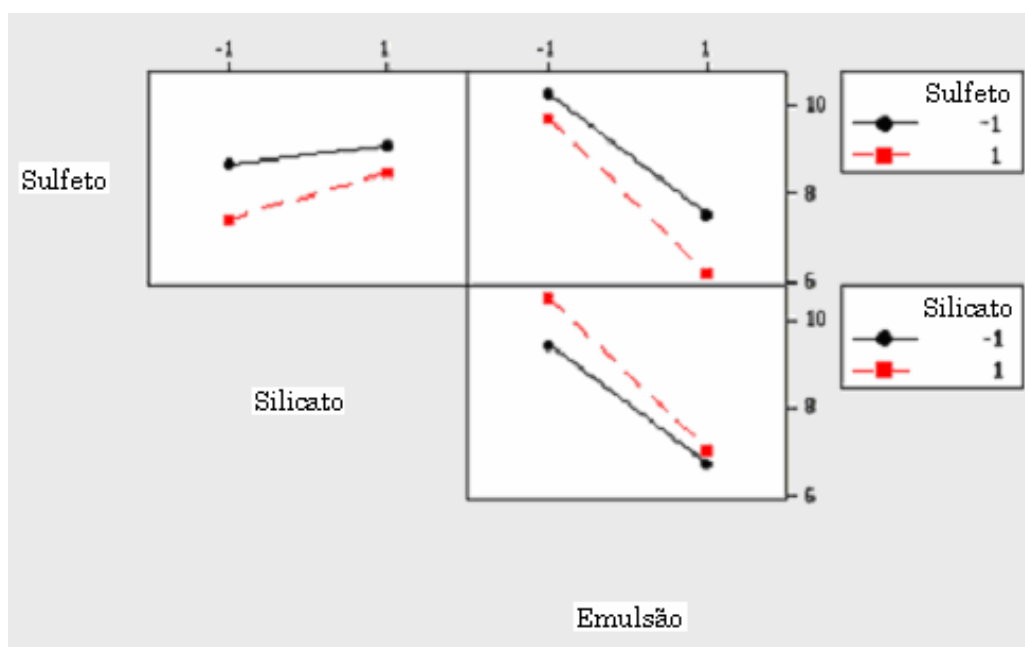


Figura 5.4: Interação dos efeitos principais dois a dois – Teores

Apresenta-se ainda, na figura 5.5, a interação de todos efeitos principais, em um gráfico de cubo. Percebe-se claramente que os maiores valores de teores se encontram no plano vertical frontal do cubo, plano este que compreende a variação das dosagens de sulfeto de sódio e silicato de sódio, mantendo a dosagem de emulsão no mínimo.

Na figura 5.6 se vê um gráfico mostrando a plotagem dos valores dos teores de todos os testes, analisados em função da dosagem da emulsão.

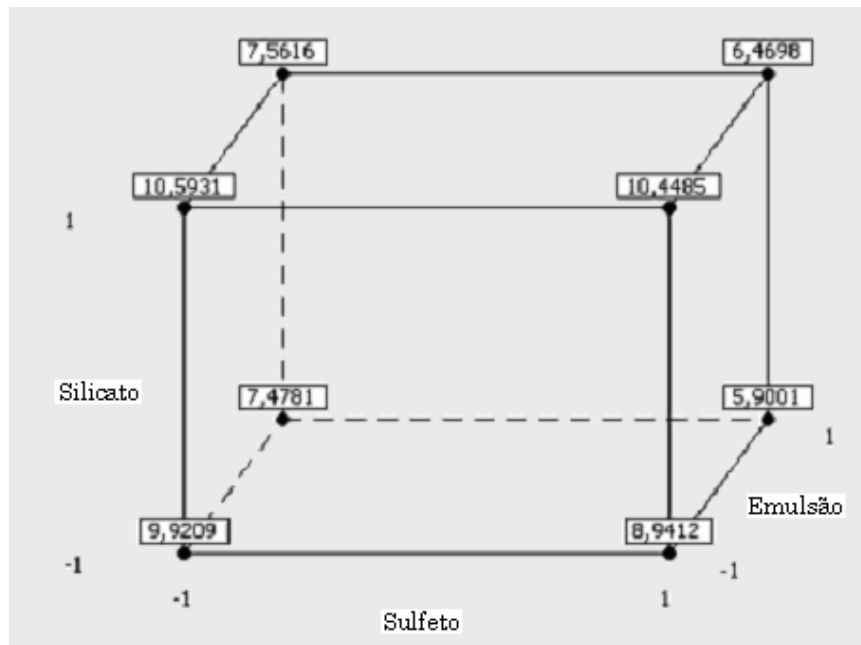


Figura 5.5: Interação de todos os efeitos principais – Teores

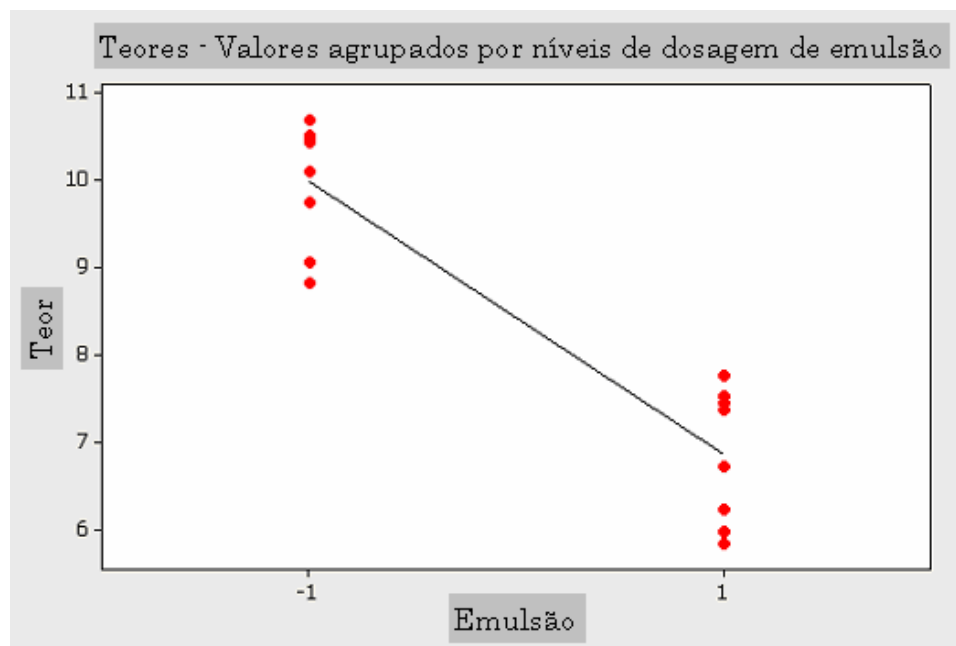


Figura 5.6: Resultados discriminados em função da dosagem de emulsão – Teores

Desenvolvendo uma regressão heurística com os dados obtidos, encontra-se uma equação da forma:

$$Y = \beta + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3;$$

Onde:

Y → é a variável resposta (recuperação),

X_1 , X_2 e X_3 → são as variáveis explicativas do modelo (sulfeto, emulsão, e silicato),

β → Constante da equação (quando todas as variáveis explicativas forem zero),

β_1 , β_2 e β_3 → são os coeficientes das variáveis explicativas.

$$\mathbf{Teor} = 8,41 - 0,474(\text{Sulfeto}) + 0,354(\text{Silicato}) - 1,562(\text{Emulsão})$$

Outra maneira de se desenvolver uma regressão linear, seria envolvendo todos os efeitos, e não só os efeitos principais:

$$\begin{aligned} \mathbf{Teor} = & 8,41 - 0,474(\text{Sulfeto}) + 0,354(\text{Silicato}) - 1,562(\text{Emulsão}) \\ & + 0,165(\text{Sulfeto} * \text{Silicato}) - 0,193(\text{Sulfeto} * \text{Emulsão}) \\ & - 0,191(\text{Silicato} * \text{Emulsão}) - 0,044(\text{Sulfeto} * \text{Silicato} * \text{Emulsão}). \end{aligned}$$

5.2 – Análise Baseada nas Recuperações:

A tabela V.4 contém o desenvolvimento do algoritmo de Yates para os resultados dos teores de zinco. Apenas os efeitos “b” (silicato de sódio no nível máximo) e “abc” (as três variáveis no nível máximo) não são significativos para um grau de confiabilidade de 95%.

Tabela V.4: Algoritmo de Yates para as respostas das recuperações de zinco

TESTE	R1	R2	R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	DM	R1-R2	(R1-R2) ²	Tcal	Signif.
T	58,04	55,41	113,45	230,59	450,73	864,68	108,09	2,62	6,89	T	
a	59,20	57,95	117,15	220,14	413,95	16,28	2,04	1,25	1,57	2,51	S
b	53,43	50,93	104,37	205,90	15,10	-8,31	-1,04	2,50	6,26	-1,28	N
ab	58,64	57,13	115,77	208,05	1,18	16,66	2,08	1,51	2,29	2,57	S
c	50,63	54,27	104,89	3,70	-10,45	-36,79	-4,60	-3,64	13,23	-5,68	S
ac	51,73	49,28	101,01	11,41	2,14	-13,92	-1,74	2,45	6,01	-2,15	S
bc	49,93	51,56	101,49	-3,88	7,71	12,60	1,57	-1,64	2,68	1,95	S
abc	54,16	52,40	106,55	5,06	8,95	1,24	0,16	1,76	3,10	0,19	N
									$\sum (R1-R2)^2 =$	42,03	

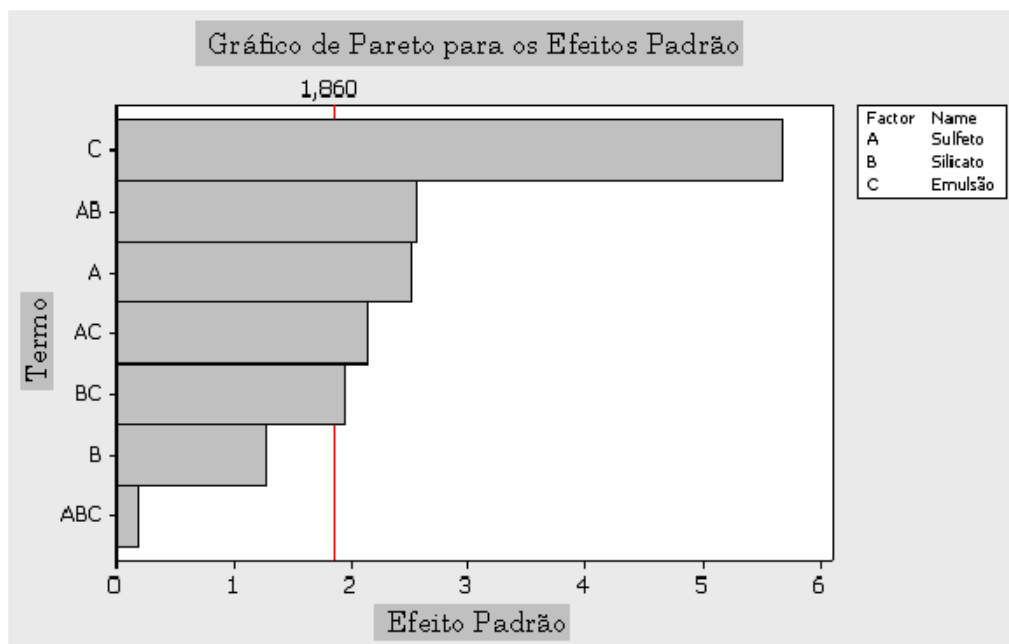


Figura 5.7: Gráfico de Pareto - Recuperações

Apresenta-se na figura 5.7 o gráfico de Pareto, mostrando que os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 1,86 são significantes. De maneira semelhante à análise dos teores, vê-se que o fator principal “c”, correspondente à dosagem de emulsão, exerce uma maior significância sobre o processo de flotação, seguida pelo fator “ab” (sulfeto de sódio e silicato de sódio) e pelo fator “a” (sulfeto de sódio).

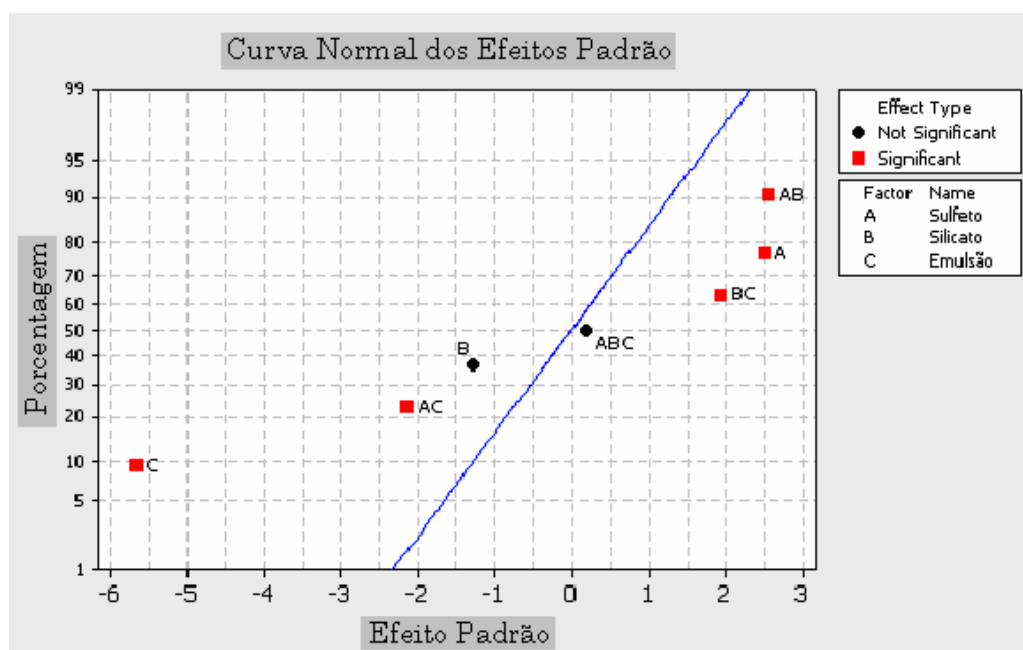


Figura 5.8: Gráfico de Probabilidade Normal – Recuperações

No gráfico de Probabilidade Normal (figura 5.8), vê-se que os pontos mais próximos à reta são os pontos correspondentes aos efeitos não significativos “b” e “abc”.

A variação da recuperação de Zn em função de cada uma das variáveis isoladamente é mostrada na figura 5.9 (gráfico dos efeitos principais).

Assim como para o teor, a dosagem de emulsão se mostra preponderante também para a recuperação. Um aumento na dosagem de emulsão leva à uma diminuição na recuperação.

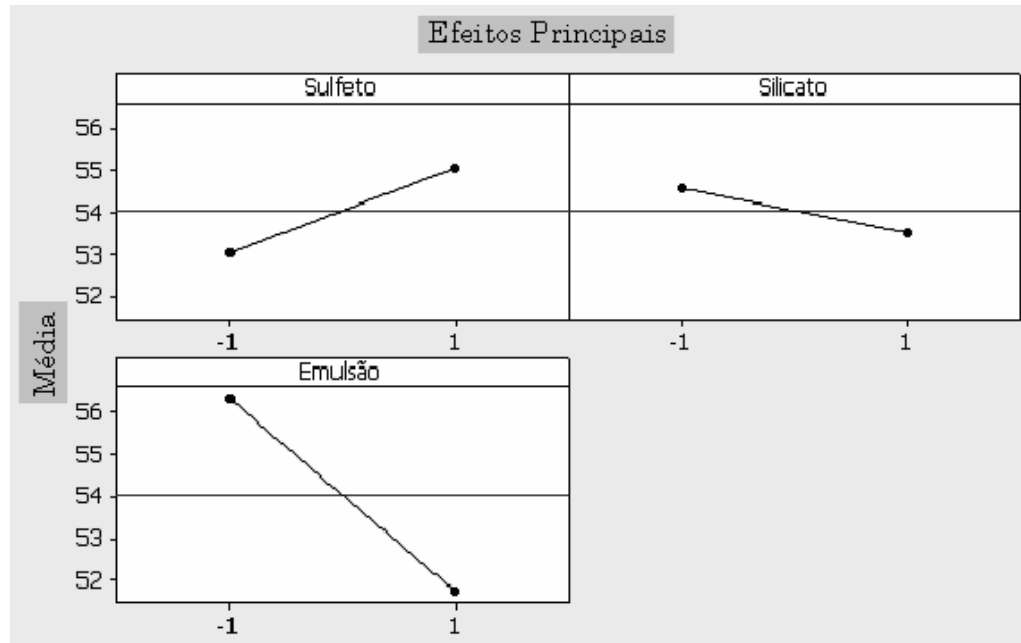


Figura 5.9: Gráfico da variação dos efeitos principais – Recuperações

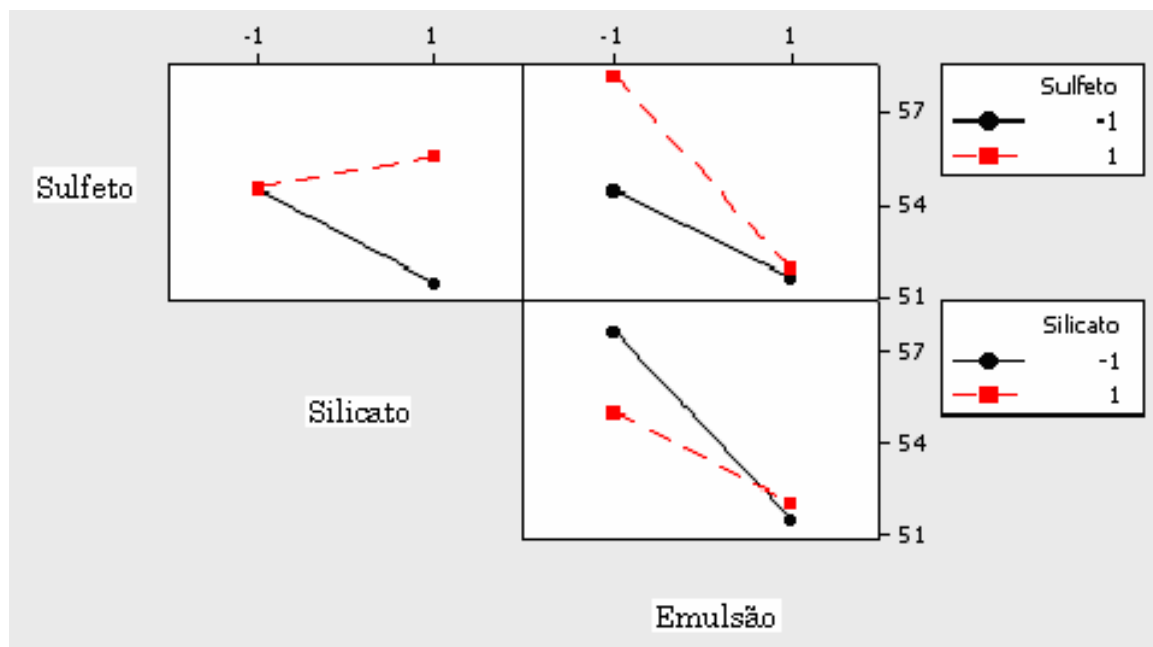


Figura 5.10: Interação dos efeitos principais dois a dois – Recuperações

Na figura 5.10, é mostrada uma análise dos efeitos principais dois a dois, em função da recuperação final como resposta. Neste caso, assim como para o teor, observa-se a redução nos valores de recuperação quando se passa do nível máximo (+1) para o nível mínimo (-1) da emulsão, independentemente de se analisá-la em conjunto com o sulfeto de sódio ou com o silicato de sódio.

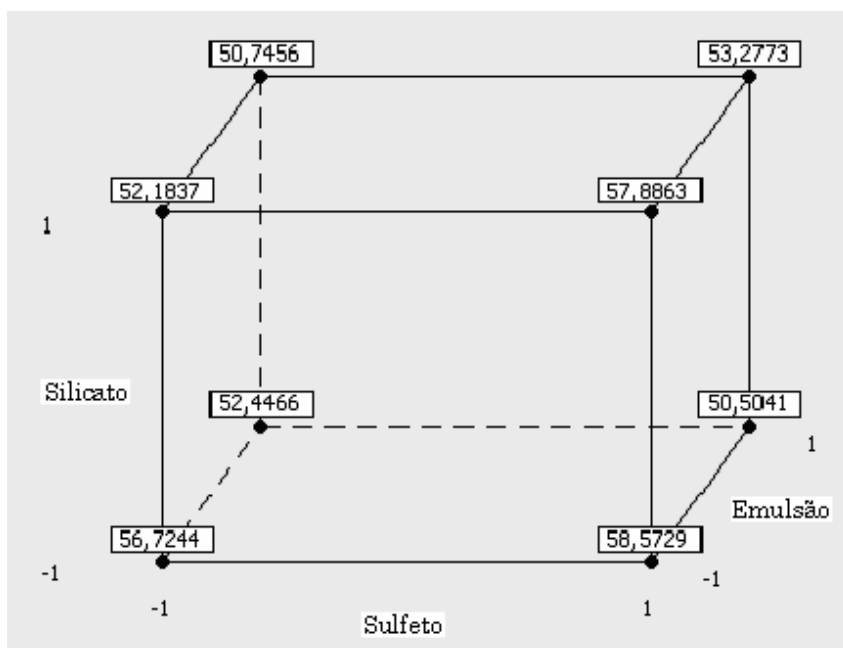


Figura 5.11: Interação de todos os efeitos principais – Recuperações

Observam-se na figura 5.12 os valores das recuperações finais apresentados para a emulsão adicionada no seu nível máximo e no nível mínimo. Nota-se uma redução média de quatro pontos percentuais na média das recuperações, quando se passa do nível mínimo de emulsão para o nível máximo.

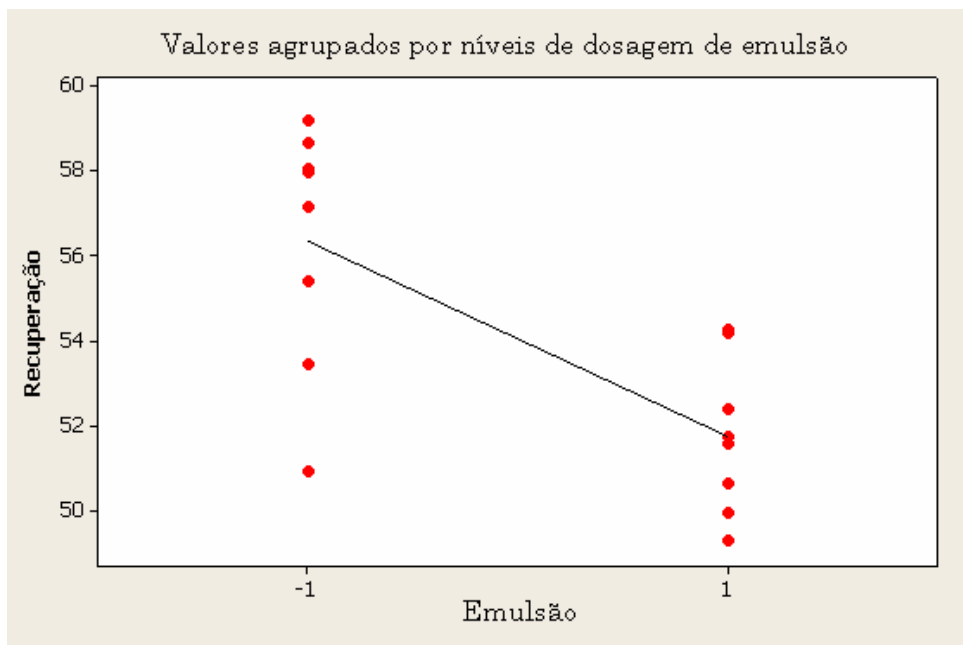


Figura 5.12: Resultados discriminados em função da dosagem de emulsão – Recuperações

As equações encontradas para o sistema são:

$$\mathbf{Recuperação} = 54,043 - 1,018(\text{Sulfeto}) - 0,519(\text{Silicato}) - 2,299(\text{Emulsão})$$

Considerando todos os efeitos, e não só os efeitos principais, teremos:

$$\begin{aligned} \mathbf{Teor} = & 54,043 - 1,018(\text{Sulfeto}) + 0,519(\text{Silicato}) - 2,299(\text{Emulsão}) \\ & + 1,041 (\text{Sulfeto} \cdot \text{Silicato}) - 0,870(\text{Sulfeto} \cdot \text{Emulsão}) \\ & - 0,787(\text{Silicato} \cdot \text{Emulsão}) - 0,078(\text{Sulfeto} \cdot \text{Silicato} \cdot \text{Emulsão}). \end{aligned}$$

5.3 - Ensaio de Flotação com Amostras de Granulometria Específica:

Os resultados da flotação do material peneirado (Fração > 200# e Fração < 325#) e do afundado no processo de sedimentação são apresentados na tabela V.5 a seguir:

Tabela V.5: Resultados dos testes com amostra de granulometria específica

TESTE	TEOR MÉDIO	RECUPERAÇÃO MÉDIA
Flotação da Fração de Peneiramento	11,47	51,81
Flotação do Afundado na Sedimentação	12,72	51,30

Estes testes tiveram como objetivo a flotação de rejeito de willemita, excluindo a fração extra fina (flotação do afundado na sedimentação) e excluindo a fração intermediária (flotação da fração de peneiramento).

Nos testes onde se excluiu a fração intermediária via peneiramento (325# < Fração > 200#), obteve-se uma recuperação média inferior à recuperação média dos testes com a mesma dosagem de reagentes usando amostras com a faixa granulométrica completa. Porém o teor encontrado teve um valor de quase 16% maior.

Já nos testes onde se excluiu o extra-fino via sifonagem, obteve-se uma recuperação média também inferior à recuperação média nos testes correspondentes usando amostras com a faixa granulométrica completa, porém novamente o teor encontrado foi superior, e neste caso, esteve aproximadamente 28% acima do teor encontrado no teste tampão do planejamento estatístico. (12,72% de Zn, contra 9,92% de Zn nos testes com o rejeito na mesma condição granulométrica que é gerada pela empresa).

5.4 - Análise por Microscopia

Procedeu-se a um peneiramento de uma fração da amostra de rejeito de willemita da unidade de Vazante, da Votorantim Metais.

Deste peneiramento, o material retido nas peneiras de 100#, 150# e 325#, foram analisadas por microscopia. Os resultados observados seguem abaixo:

a. Amostra de material retido na peneira 100# ($x > 0,15\text{mm}$):

<i>Mineral</i>	<i>Minerais Contados</i>	<i>%</i>	<i>Observação</i>
Willemita	280	90,03	-
Hematita	14	4,50	Hematita Pouco Porosa
Goethita	5	1,61	-
Terrosos	2	0,64	Torrões de willemita + Hematita + Goethita
Quartzo	Não Observado	0,00	-
Outros	10	3,22	Mica, Carbonatos e outros não identificados
Somatório	311	100,00	

A willemita é o mineral mais abundante na lâmina. Ocorre com alto grau de liberação, porém alguns grãos apresentam inclusões de hematita (pequenos cristais). A willemita não está em contato com nenhum outro mineral. Todos os cristais de hematita estão inclusos em partículas de willemita.

b. Amostra de material retido na peneira 150# (0,10mm < x < 0,15mm):

<i>Mineral</i>	<i>Minerais Contados</i>	<i>%</i>	<i>Observação</i>
Willemita	308	84,85	-
Hematita	36	9,92	Hematita + Martita
Goethita	4	1,10	-
Terrosos	4	1,10	Torrões de willemita + Hematita + Goethita
Quartzo	3	0,83	-
Outros	8	2,20	Mica, Carbonatos e outros não identificados
Somatório	363	100,00	

A willemita apresenta-se na maioria das vezes, liberada, e em alguns cristais possui pequenas inclusões de hematita em processo de martitização.

Aproximadamente 50% dos minerais de ferro (martita e hematita) se encontram liberados. Os outros 50% ocorrem inclusos no mineral willemita.

c. Amostra de material retido na peneira 325# (0,044mm < x < 0,10mm):

<i>Mineral</i>	<i>Minerais Contados</i>	<i>%</i>	<i>Observação</i>
Willemita	375	74,55	-
Magnetita	7	1,39	-
Martita	88	17,50	-
Goethita	9	1,79	-
Terrosos	10	1,99	Torrões de willemita + Hematita + Goethita
Quartzo	4	0,80	-
Outros	10	1,99	Mica, Carbonatos e outros não identificados
Somatório	503	100,00	

A willemita não apresenta inclusões. A magnetita está toda alterada para martita, apresentando-se com 100% de liberação.

CONCLUSÕES

- i. A emulsão se mostrou como o reagente com maior capacidade de interferir nos resultados finais. Um incremento na dosagem da emulsão de 400 g/t para 800 g/t provoca uma redução significativa nos teores e recuperações dos concentrados.
- ii. Analisando os ensaios cuja dosagem de emulsão foi mínima, concluiu-se que o sulfeto de sódio contribuiu primordialmente para um acréscimo na recuperação, e o silicato de sódio contribuiu para um acréscimo nos teores.
- iii. O acréscimo na dosagem de silicato de sódio não interfere no desempenho do sulfeto de sódio, bem como um acréscimo da dosagem do sulfeto de sódio também não interfere no desempenho do silicato de sódio.
- iv. O teste “ab”, com níveis superiores de dosagem de sulfeto de sódio e silicato de sódio (ambos 2000 g/t) e nível inferior de emulsão (400 g/t), apresentou uma recuperação média de 58,0% e um teor de zinco de 10,45% no concentrado, o que supera as expectativas iniciais do projeto (teor de 10% de zinco) e prova que é viável o beneficiamento do rejeito de willemita via flotação.
- v. A eliminação do material ultrafino aumentou o teor do concentrado em aproximadamente 28%, provavelmente devido ao acréscimo de efetividade natural do processo de flotação ao se proceder a etapas de deslamagem. Porém, ocorreu uma redução de aproximadamente 10% na recuperação, devido à perda do zinco existente no ultrafino.

RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

- i. O uso racional de reagentes gera condições para o beneficiamento do rejeito de willemita, o que além de envolver um ganho em termos ambientais, geraria mais um produto, obtido de um material atualmente descartado em barragens de rejeito.
- ii. Uma dispersão eficiente, com o silicato de sódio não é incompatível com uma ativação eficiente, com o sulfeto de sódio. Mostrou-se que estas duas condições são realmente imprescindíveis no beneficiamento de minério silicatado de zinco.
- iii. A eliminação do material ultrafino (<400#) pode ser uma medida adotada no sentido de se aumentar a seletividade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Trabalhar com estes reagentes, na condição de dosagens que apresentaram melhores respostas (400 g/t para emulsão, e 2000 g/t para sulfeto de sódio e para silicato de sódio) em escala piloto, otimizando o processo em relação às variações da resposta referentes a um beneficiamento em fluxo contínuo.
- ii. Estudar a dosagem ótima para a emulsão, com ensaios de flotação nos quais a dosagem deste reagente esteja na faixa entre 300 e 600 g/t.
- iii. Estudar novas proporções de emulsão na flotação de rejeito de willemita.
- iv. Estudar o uso de óleos vegetais em substituição ao óleo diesel.
- v. Fazer um estudo granuloquímico da fração de rejeito de willemita menor que 400#.
- vi. Estudar a resposta da flotação de blendagens entre o rejeito de willemita e a lama e o rejeito de calamina.
- vii. Estudar a flotação dos rejeitos de zinco, precedida de separação magnética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-ALI, M. H.; ABDEL SABOUR, S. A., Optimizing the design of flotation circuits: an economic approach, Mineral Processing, 2002.

AMARAL, G., Geologia e depósito de minério da região de Vazante, estado de Minas Gerais. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Minas, USP, 1968, 103 p.

BALTAR, C. A. M., Aproveitamento de minério oxidado de zinco com baixo teor por flotação. Dissertação de Mestrado, Coppe, UFRJ, 1980, 225pg.

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

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

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

DANA, J. D.; Hulburt, C.S., Manual de Mineralogia, volume 1, Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, Rio de Janeiro, 1974, 300p.

FUERSTENAU, D., Froth Flotation. 50th anniversary volume. American Institute of Mining Metallurgical and petroleum Engineers. 1962. Páginas 277-297, 347-381.

FUERSTENAU D. W.; RAGHAVAN S. The crystal chemistry, surface properties and flotation behavior of silicate minerals. Anais do XII Congresso Internacional de Processamento de Minerais. Brasília: DNPM., 1977. Páginas 368-415.

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

GIRGIN, E. H.; DO, S.; GOMEZ, C. O.; FINCH, J. A., Bubble size as a function of impeller speed in a self-aeration laboratory flotation cell, Mineral Processing. 2005.

GORAN, B. K.; FRANZIDIS, J. P.; MANLAPIG, E. V., Studies on impeller type, Impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on a flotation performance, Mineral Processing. 1996.

GORAN, B. K.; FRANZIDIS, J. P.; MANLAPIG, E. V., Studies on impeller type, Impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 5: Validation of $K - S_b$ relationship and effect of froth depth, Mineral Processing. 1996.

GORAN, B. K.; HARRIS, M. C.; FRANZIDIS, J. P.; MANLAPIG, E. V., The effect of froth residence time on the kinetics of flotation, Mineral Processing. 1998.

GORAN, B. K., FRANZIDIS, J. P., MANLAPIG, E. V., The empirical prediction of bubble surface area flux in mechanical flotation cells from cell design and operation data, Mineral Processing. 1998.

GUIMARÃES, R. C; PERES, A. E. C; Máquinas de Flotação. UFMG. Boletim da USP

HARRIS, C. C., Flotation Machines. M. Gaudin Memorial Volume I, M.C. Fuersternau, 1976, pg 753-756.

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

LEJA, J., Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press New York, London, 1982.

LELINSKI, D.; ALLEN, J.; REDDEN, L.; WEBER, A., Analysis of the Residence Time Distribution in a Large Flotation Machines, Mineral Processing. 2002.

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

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

MANLAPIG, E. V.; GORAN, B. K.; HARRIS, M. C.; FRANZIDIS, J. P.; MANLAPIG, E. V., Design flotation plants in the 21^o century. XX International Mineral Processing Congress. 1997, p 235-245.

MULAR, A. L.; BHAPPU, R. B., Mineral processing plant design. Society of Mining Engineers, 1980, p. 447-455, 887-906.

SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B.; BRUNS, R. E., Como fazer experimentos. 2.ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401p.

OLIVEIRA, H.; PEREIRA, C.A., Estudo do efeito de dispersantes na concentração de minério calamínico. Iniciação Científica. Universidade Federal de Ouro Preto. 2003, 102 p.

PEASE, J. D.; CURRY, D. C.; YOUNG, M. F., Designing flotation circuits for fines recovery, Mineral Processing. 2005.

PEREIRA, C. A., Estudo da dispersão e concentração de minério calamínico. Dissertação de Doutorado. UFMG, 2004, 127p.

PEREIRA, C. A.; PERES, A. E. C., 2004. Reagents in calamine zinc ores flotation Mineral Processing. Minerals Engineering 18(2005), 275-277.

PERES, A. E. C.; BORGES, A. A. M.; GALERY, R., 1994. The effect of the dispersion degree on the flotability of an oxidized zinc ore. Minerals Engineering 7(11), 1435-1439.

PERES, A. E. C.; GALERY, R., Investigação visando a redução do teor de dolomita de minério de zinco. UFMG/FCO/CMM, 1981.

REY, M., Memoirs of milling and process metallurgy: Flotation of oxidized ores, Transactions Institution of Mining and Metallurgy, 1979.

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

SCHENA, G.; VILLENEUVE, J.; NOEL, Y., A method for a financially efficient design of cell-based flotation circuits, Mineral Processing, 1994

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

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

VIANA, P. R. M., Flotação de Espodumênio, Microclina, Quartzo e Muscovita com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores. Tese de Doutorado UFMG, 2006, 201 p.

YIANATOS, J. B.; HENRÍQUEZ, F. H.; OROZ, A. G., Characterization of Large Size Flotation Cells, Mineral Processing, 2005.

WILLS, B.A., Mineral Processing Technology. 5TH Edition. Pergamon Press, 1992.

Apêndice 01

RECUPERAÇÕES METALÚRGICAS E TEORES DOS TESTES DE FLOTAÇÃO								
Teste	Fator	Amostra	%Zn	Massa (g)	%Zn Conc.	Rec. Conc.	%Zn Conc. Médio	Rec. Conc. Média
RDA	T	Conc. 01	9,71	139,3	9,74	58,04	9,92	56,72
		Conc. 02	9,79	92,0				
		Conc. 03	5,88	75,6				
		Rej. Final	1,46	811,7				
RDB	T	Conc. 01	10,10	126,4	10,10	55,41	9,92	56,72
		Conc. 02	10,10	88,5				
		Conc. 03	6,40	72,5				
		Rej. Final	1,54	833,1				
RDC	a	Conc. 01	10,45	142,8	9,06	59,20	8,94	58,57
		Conc. 02	7,21	107,8				
		Conc. 03	4,43	83,8				
		Rej. Final	1,54	774,7				
RDD	a	Conc. 01	9,45	155,7	8,83	57,95	8,94	58,57
		Conc. 02	7,78	92,8				
		Conc. 03	4,59	72,2				
		Rej. Final	1,59	792,8				
RDE	b	Conc. 01	10,18	103,2	10,50	53,43	10,59	52,18
		Conc. 02	10,90	82,1				
		Conc. 03	7,22	46,2				
		Rej. Final	1,56	873,1				
RDF	b	Conc. 01	9,89	109,6	10,69	50,93	10,59	52,18
		Conc. 02	11,83	76,4				
		Conc. 03	9,18	53,3				
		Rej. Final	1,61	885,9				
RDG	ab	Conc. 01	11,68	130,8	10,42	58,64	10,45	57,89
		Conc. 02	8,54	87,7				
		Conc. 03	4,47	80,3				
		Rej. Final	1,51	826,2				
RDH	ab	Conc. 01	12,16	115,3	10,48	57,13	10,45	57,89
		Conc. 02	8,46	96,1				
		Conc. 03	4,72	76,0				
		Rej. Final	1,55	841,1				

Teste	Fator	Amostra	%Zn	Massa (g)	%Zn Conc.	Rec. Conc.	%Zn Conc. Médio	Rec. Conc. Média
RDI	c	Conc. 01	7,32	163,3	7,51	50,63	7,48	52,45
		Conc. 02	7,83	98,9				
		Conc. 03	7,02	89				
		Rej. Final	1,70	762,4				
RDJ	c	Conc. 01	7,17	166,4	7,44	54,27	7,48	52,45
		Conc. 02	7,82	121,2				
		Conc. 03	6,72	83,1				
		Rej. Final	1,64	759,7				
RDL	ac	Conc. 01	6,39	231,8	5,83	51,73	5,90	50,50
		Conc. 02	4,55	102,2				
		Conc. 03	4,85	99				
		Rej. Final	1,99	671,3				
RDM	ac	Conc. 01	6,89	206,9	5,97	49,28	5,90	50,50
		Conc. 02	4,54	132,35				
		Conc. 03	4,03	65,9				
		Rej. Final	2,49	731				
RDN	bc	Conc. 01	6,96	170,9	7,37	49,93	7,56	50,75
		Conc. 02	8,12	92,8				
		Conc. 03	7,47	80				
		Rej. Final	1,72	785,5				
RDO	bc	Conc. 01	7,12	161,7	7,75	51,56	7,56	50,75
		Conc. 02	8,81	97,3				
		Conc. 03	8,46	78,4				
		Rej. Final	1,55	789,3				
RDP	abc	Conc. 01	6,43	204,9	6,23	54,16	6,47	53,28
		Conc. 02	5,92	134,8				
		Conc. 03	3,62	94,1				
		Rej. Final	2,01	721,4				
RDQ	abc	Conc. 01	7,36	196,1	6,71	52,40	6,47	53,28
		Conc. 02	5,47	102,3				
		Conc. 03	3,69	79,9				
		Rej. Final	2,08	733,1				

Teste	Fator	Amostra	%Zn	Massa (g)	%Zn Conc.	Rec. Conc.	%Zn Conc. Médio	Rec. Conc. Média
FA	Peneir.	Conc. 01	15,74	81,3	13,21	51,70	11,47	51,81
	Fração	Conc. 02	10,83	86,4				
	<325#	Conc. 03	9,97	50,8				
	>200#	Rej. Final	1,69	925				
FB	Peneir.	Conc. 01	9,81	116	9,74	51,93	12,72	51,30
	Fração	Conc. 02	9,65	95,8				
	<325#	Conc. 03	10,93	42,5				
	>200#	Rej. Final	1,72	840				
FC	sedim.	Conc. 01	12,13	101	12,55	53,15	12,72	51,30
		Conc. 02	13,33	55,3				
		Conc. 03	8,17	36,8				
		Rej. Final	1,57	910				
FD	sedim.	Conc. 01	12,50	87,8	12,88	49,45	12,72	51,30
		Conc. 02	13,39	64,5				
		Conc. 03	9,99	47,4				
		Rej. Final	1,62	945				

Apêndice 02

Algoritmo de Yates

FORMULÁRIO:

Diferença média:
$$DM = \frac{Y - n}{2^n}$$

Desvio padrão conjunto dos experimentos:
$$\sigma_{EXP} = \sqrt{\frac{\sum (R1 - R2)^2}{2 * \phi_{EXP}}}$$

Erro padrão da média (inferior e superior):
$$EPM = \frac{\sigma_{EXP}}{\sqrt{n}}$$

Consideraremos:
$$EPM_i = EPM_s$$

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

Então o T de student calculado será:
$$\sigma_{CAL} = \frac{DM}{EPDM}$$

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)