

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO Universidade Federal de Ouro Preto - Escola de Minas Departamento de Engenharia de Minas Trabalho de Conclusão de Curso II - MIN 491



TATIANA FERNANDES MARINS

# AVALIAÇÃO DE ELETRÓLITOS INDIFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA DE MINERAIS

Ouro Preto 2017 Tatiana Fernandes Marins

# AVALIAÇÃO DE ELETRÓLITOS INDIFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA DE MINERAIS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Minas.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Otávia Martins Silva Rodrigues

Ouro Preto 2017

#### M339a

Marins, Tatiana Fernandes.

Avaliação de eletrólitos indiferentes na determinação do potencial zeta de minerais [manuscrito] / Tatiana Fernandes Marins. - 2017.

45f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Otávia Martins Silva Rodrigues.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas.

1. Tratamento de minérios. 2. Eletroquímica. 3. Potencial zeta. I. Rodrigues, Otávia Martins Silva. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Titulo.

CDU: 622.7.016

Catalogação: ficha@sisbin.ufop.br





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO Universidade Federal de Ouro Preto Escola de Minas - Departamento de Engenharia de Minas



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 24 dias do mês de março de 2017, às 10:00h, no auditório do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas - DEMIN/EM, foi realizada a defesa do Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Minas requisito da disciplina MIN-491 - Trabalho de "AVALIAÇÃO DE ELETRÓLITOS de Curso II, intitulado Conclusão INDIFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA DE MINERAIS", pela aluna Tatiana Fernandes Marins, sendo a comissão avaliadora formada por Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Otávia Martins Silva Rodrigues (Orientadora), Prof. M.Sc. Marcus Alexandre de Carvalho Winitskowski da Silveira e Eng<sup>a</sup> de Minas Tamíris Fonseca de Souza.

Após arguição sobre o trabalho, a comissão avaliadora deliberou por unanimidade pela Maymanaca?... da candidata, com a nota ........... concedendo-lhe o prazo de 15 dias para incorporar no texto final da monografia as alterações determinadas/sugeridas pela banca.

A aluna fará jus aos créditos e conceito de aprovação na disciplina MIN-491 – Trabalho de Conclusão de Curso II após a entrega dos exemplares definitivos (Cd e cópia impressa) da versão final da monografia defendida, conforme modelo do CEMIN-2009, no Colegiado do Curso de Engenharia de Minas – CEMIN.

Para fins de registro, foi lavrada a presente ata que, depois de lida e aprovada é assinada pelos membros da comissão avaliadora e pelo discente.

Ouro Preto, 24 de marco de 2017.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Otávia Martins Silva Rodrigues Presidente da Comissão Avaliadora e Professora Orientadora

neus Mixache de l'V. da Gheira

Prof. M.Sc. Marcus Alexandre de Carvalho Winitskowski da Silveira Membro da Comissão Avaliadora

Eng<sup>a</sup> de Minas Tamíris Fonseca de Souza

Membro da Comissão Avaliadora

Tationa Iumondes Mourn Tatiana Fernandes Marins

Prof. Ms.C. José Fernando Miranda Professor responsável pela Disciplina Min 491 - Trabalho de Conclusão de Curso

Campus Universitário Morro do Cruzeiro- CEP: 35400-000 - Ouro Preto - MG Home page: http://www.cm.ufop.br - E-mail: demin@demin.ufop.br - Tel: (0xx) 31 3559-1590/1595 - FAX: (0xx) 31 3559-1606

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, fonte de todo bem e graça, que me permitiu chegar até este momento.

Aos meus pais, por todo zelo e apoio, orações e conselhos, amor e carinho.

Aos meus irmãos por me proporcionarem sorrisos diários, aliados a muito carinho e afeto.

Aos meus familiares, pela torcida. Aos meus amigos de longa data pela paciência nestes anos de graduação.

À querida professora Otávia Martins Silva Rodrigues, pela paciência em me ensinar e por todo conhecimento compartilhado comigo.

Aos meus queridos amigos da Engenharia de Minas, especialmente os da turma 11.1, e professores.

Aos meus companheiros de laboratório, alunos e técnicos.

E finalmente a todos que estiveram presentes durante os anos de graduação e durante a realização deste trabalho. Muito obrigada a cada um.

# SUMÁRIO

1	IN	TRC	DDUÇÃO	9
2	OE	BJET	TVO	10
3	RE	EVIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	11
	3.1	Cl	asses minerais	11
	3.	1.1	Óxidos	12
	3.	1.2	Silicatos	12
	3.	1.3	Sulfetos	13
	3.2	Ge	eração de carga superficial em partículas minerais	13
	3.	2.1	Íons determinantes de potencial	14
	3.	2.2	A Dupla Camada Elétrica	15
	3.3	Ро	tencial Zeta (ζ)	16
	3.	3.1	Eletroforese (microeletroforese)	17
	3.	3.2	Eletrólitos Indiferentes	20
	3.	3.3	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ)	20
4	3. MI	3.3 Eto	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA	20 24
4	3. MI 4.1	3.3 ETO Pro	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras	20 24 24
4	3. MI 4.1 4.2	3.3 ETO Pro Mo	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta	20 24 24 24
4	3. MI 4.1 4.2 RE	3.3 ETO Pro Mo ESUI	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO	20 24 24 24 24
4	3. MI 4.1 4.2 RE 5.1	3.3 ETO Pro Mo ESUI Ca	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO racterização	20 24 24 24 27 27
4	3. MI 4.1 4.2 RE 5.1 5.1	3.3 ETO Pro Mo ESUI Ca 1.1	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO pifração de raios-X	20 24 24 24 27 27 27
4	3. MI 4.1 4.2 RE 5.1 5. 5.	3.3 ETO Pro Mo ESUI Ca 1.1 1.2	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO racterização Difração de raios-X Picnometria a gás	20 24 24 24 27 27 27 27
4	3. MI 4.1 4.2 RE 5.1 5. 5. 5.2	3.3 ETO Pro Mo ESUI Ca 1.1 1.2 Po	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO racterização Difração de raios-X Picnometria a gás tencial zeta	20 24 24 27 27 27 27 27
4	3. MI 4.1 4.2 RE 5.1 5. 5.2 5.2 5.3	3.3 ETO Pro Mo ESUI Ca 1.1 1.2 Po Av	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO aracterização Difração de raios-X Picnometria a gás tencial zeta	20 24 24 27 27 27 27 27 27 27
4	3. MI 4.1 4.2 RE 5.1 5. 5.2 5.2 5.3 CC	3.3 ETO Pro Mo ESUI Ca 1.1 1.2 Po Av	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO racterização Difração de raios-X Picnometria a gás tencial zeta valiação da representatividade do método utilizado	20 24 24 27 27 27 27 27 27 32 33
4 5 6 7	3. MI 4.1 4.2 RE 5.1 5.2 5.2 5.3 CC RE	3.3 ETO Pro Mo ESUI Ca 1.1 1.2 Po Av DNC EFEF	Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ) DOLOGIA eparação e caracterização das amostras edidas de Potencial Zeta LTADOS E DISCUSSÃO TADOS E DISCUSSÃO picnometria a gás Picnometria a gás tencial zeta valiação da representatividade do método utilizado LUSÕES RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20 24 24 27 27 27 27 27 27 32 33

8.1	Anexo 1 – Difração de raios-X	
9 A	PÊNDICE	
9.1	Medidas de PZ para amostra de hematita	
9.2	Medidas de PZ para amostra de quartzo	41
9.3	Medidas de PZ para amostra de quartzo	43
9.4	Medidas de PZ para avaliação da representatividade do método	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo de Stern da dupla camada elétrica15
Figura 2: Célula plana para microeletroforese, em montagem vertical18
Figura 3: Curvas de potencial zeta em função do pH para uma amostra de caulim,
parametrizado na concentração de KCl20
Figura 4: Curva potencial zeta do quartzo e hematita em água destilada em função do pH22
Figura 5: Curva potencial zeta da hematita e quartzo em NaCl 10 <sup>-3</sup> M22
Figura 6: Potencial zeta da calcopirita, molibdenita e pirita em função do pH utilizando KNO3
1.0mM como eletrólito indiferente23
Figura 7: Parte da montagem do ZetaMeter 4.0 ilustrando o microscópio, célula eletroforética
e o feixe de luz projetado25
Figura 8: Curvas de potencial zeta da amostra de hematita utilizando NaCl (1) e NaNO <sub>3</sub> (2)
como eletrólito indiferente. PIE $\approx$ 4,6 e PIE $\approx$ 3,6
Figura 9: Curvas de potencial zeta da amostra de hematita utilizando KCl (1) e KNO <sub>3</sub> (2)
como eletrólitos indiferentes. PIE $\approx$ 4,8 e PIE $\approx$ 3,6
Figura 10: Curvas de potencial zeta da amostra de quartzo utilizando NaCl (1) e NaNO3 (2)
como eletrólitos indiferentes. PIE $\approx$ 2,3 e PIE $\approx$ 1,8
Figura 11: Curvas de potencial zeta da amostra de quartzo utilizando KCl (1) e KNO3 (2)
como eletrólito indiferente. PIE $\approx$ 2,4 e PIE $\approx$ 2,0
Figura 12: Testes preliminares para a amostra de calcopirita
Figura 13: Curvas de potencial zeta da amostra de calcopirita utilizando NaCl (1) e NaNO3
(2) como eletrólitos indiferentes. PIE $\approx$ 4,9 e PIE $\approx$ 3,1
Figura 14: Curvas de potencial zeta da amostra de calcopirita utilizando KCl (1) e KNO3 (2)
como eletrólitos indiferentes. PIE $\approx$ 3,1 e PIE $\approx$ 3,0
Figura 15: Curvas de PZ da hematita e NaNO <sub>3</sub> (1) e KCl (2).Testes realizados em triplicata.32
Figura 16: Difratograma da amostra de calcopirita36
Figura 17: Difratograma da amostra de hematita37
Figura 18: Difratograma da amostra de quartzo

## RESUMO

Muitas propriedades de sistemas coloidais são influenciadas diretaou indiretamente pela carga elétrica superficial das partículas, por exemplo: adsorção de íons e estabilidade do sistema coloidal. Em tratamento de minérios o conhecimento da carga elétrica das partículas é muito relevante para o desenvolvimento de projetos envolvendo operações de flotação, espessamento e filtragem. O potencial zeta (PZ) é uma propriedade medida na interface sólido-líquido que auxilia no conhecimento da carga superficial das partículas. Ele é definido como o potencial elétrico que surge a partir do movimento relativo entre uma partícula imersa em um líquido e o líquido que a envolve. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos eletrólitos indiferentes na determinação do ponto isoelétrico de minerais de três classes: óxidos, silicatos e sulfetos. Ponto isoelétrico (PIE) é o valor de pH no qual o potencial zeta é nulo, sendo esta a condição mais favorável à agregação das partículas. As medidas foram realizadas com amostras de hematita, quartzo e calcopirita. Foram utilizados 4 eletrólitos indiferentes: cloreto de sódio, cloreto de potássio, nitrato de sódio e nitrato de potássio. Para a amostra de hematita verificou-se que as medidas de PZ na presença dos sais de cloreto resultaram em maiores valores de ponto isoelétrico (4,6 para NaCl e 4,8 para KCl), enquanto os valores encontrados na presença dos sais de nitrato foram menores (3,6 para NaNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub>). Em relação ao mineral quartzo observou-se a mesma tendência verificada para a hematita, porém, menos significativa. Os valores de PIE foram então 2,3 para NaCl e 2,4 para KCl e 1,8 para NaNO<sub>3</sub> e 2,0 para KNO<sub>3</sub>. Já para amostra de calcopirita verificou-se que o valor obtido para o ponto isoelétrico (3,1) não é afetado pelo tipo e concentração de eletrólito.

Palavras-chave: Potencial zeta, eletrólitos indiferentes, ponto isoelétrico

## ABSTRACT

Many properties of colloidal systems are influenced directly or indirectly by the surface electric charge of the particles, for example: adsorption of ions and stability of the colloidal system. In mineral processing the knowledge of the electric charge of the particles is quite relevant for the development of projects involving operations of froth flotation, thickening and filtration. The zeta potential (ZP) is a property measured at the solid-liquid interface that assists in knowing the surface charge of the particles. It is defined as the electric potential that arises from the relative motion between a particle immersed in a liquid and the liquid that envelops it. The objective of this work was to evaluate the influence of the indifferent electrolytes in determining the isoelectric point of minerals of the three classes: sulfides, oxides and silicates. Isoelectric point (IEP) is the pH value which the zeta potential is zero, which is a favorable condition for particle aggregation. The measurements were made with samples of hematite, quartz and chalcopyrite. Four indifferent electrolytes were used: sodium chloride, potassium chloride, sodium nitrate and potassium nitrate. For the hematite sample it was verified that the measurements of ZP on the presence of chloride salts resulted on higher values of isoelectric point (4.6 for NaCl and 4.8 for KCl), the values found in the presence of the nitrate salts were (3.6 for NaNO3 and KNO3). Relatively to the mineral quartz, the same trend was observed as for the hematite sample, but less significant. The IEP values were then 2.3 for NaCl and 2.4 for KCl and 1.8 for NaNO3 and 2.0 for KNO3. For the chalcopyrite sample it was observed that the IEP value (3.1) is not affected by the type and concentration of electrolyte.

Key words: Zeta potential, indifferent electrolytes, isoeletric point

# 1 INTRODUÇÃO

Qualquer partícula mineral em suspensão aquosa apresenta carga superficial. O potencial zeta é definido como o potencial elétrico medido no plano de cisalhamento. O termo "cisalhamento" é utilizado, pois, quando uma partícula carregada se move no líquido em que está imersa, ocorre o cisalhamento da interface sólido-líquido. Este movimento leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético. A técnica mais utilizada para medição do potencial zeta é a da mobilidade eletroforética, na qualpartículas minerais se movem dentro de um fluido sob a ação de um campo elétrico. As suspensões são preparadas utilizando eletrólitos indiferentes.

O potencial zeta é uma grandeza de extrema relevância para estudos de fenômenos interfaciais, sendo estes de grande importância em operações unitárias de beneficiamento de minérios,como as operações flotação e desaguamento.

Os coletores e depressores, reagentes utilizados em operações de flotação, agem principalmente na interface sólido-líquido, adsorvendo-se na superfície das partículas e promovendo seletividade entre diferentes espécies minerais, a fim de separá-las de maneira eficiente. A compreensão dos mecanismos de adsorção destes reagentes é de grande interesse, pois permite que sejam sugeridas mudanças em relação aos mesmos para se obter melhores resultados. Estudos de potencial zeta, aliados a outros estudos, como espectroscopia no infravermelho, ajudam a prever os possíveis mecanismos de adsorção destes reagentes, permitindo maior conhecimento da operação realizada. Além disso, o potencial zeta está intimamente ligado ao estado de dispersão e agregação de suspensões minerais, pois se trata de um indicador da carga superficial de partículas minerais. Considera-se então que, quanto maior o potencial zeta das partículas, maior a probabilidade de se ter uma suspensão estável, uma vez que as partículas carregadas repelem umas as outras e essa força é superior à tendência natural à agregação. Sendo assim, o conhecimento do potencial zeta é com frequência a chave para compreender processos de dispersão e agregação, que são fundamentais para várias operações realizadas em tratamento de minérios. A exemplo, no espessamento de polpas minerais, a agregação das partículas aumenta a velocidade de sedimentação do sólido, favorecendo o desempenho da operação. Já em operações de flotação é desejável um estado disperso das partículas ou uma agregação seletiva, uma vez que, ao se flotar agregados formados por diferentes partículas minerais, pode-se perder em seletividade, poispode haver partículas indesejáveis no interior dos agregados.

## **2 OBJETIVO**

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência de diferentes eletrólitos na determinação do potencial zeta de minerais pertencentes a três classes distintas, sendo estes minerais a hematita, o quartzo e a calcopirita. Foram estudados os eletrólitos NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub>. Pretendeu-se avaliar a influência da concentração molar de um mesmo eletrólito na determinação do valor de pH no qual se encontra ponto isoelétrico de um mineral, bem como a influência dos diferentes eletrólitos neste valor.

# **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1** Classes minerais

Uma definição utilizada para caracterizar os minerais diz que estes são "substâncias sólidas. homogêneas, naturais. composição química definida com geralmente (mas não fixa) e arranjo atômico ordenado, geralmente formados por processos inorgânicos" (KLEIN e HURLBUT, 1999).

Os minerais são comumente classificados em 12 grandes grupos com base em sua estrutura e composição química, de acordo com a proposição feita por Strunz. Existem também outras classificações, por exemplo, de acordo com o principal elemento constituinte, o modo de ocorrência na natureza, gênese e paragênese, entre outras.

As classes propostas por Strunz são:

- 1. Elementos Nativos
- 2. Sulfetos
- 3. Sulfossais
- 4. Óxidos
- 5. Halogenetos
- 6. Carbonatos
- 7. Nitratos
- 8. Boratos
- 9. Fosfatos
- 10. Sulfatos e Cromatos
- 11. Tungstatos
- 12. Silicatos

Às quais, as mais importantes em termos de ocorrência e abundância são os Silicatos, Óxidos, Sulfetos, Halogenetos, Sulfatos e Carbonatos.

A seguir serão apresentadas algumas características dos minerais (bem como de suas classes) utilizados neste trabalho. A escolha dos minerais estudados foi baseada em sua aplicabilidade e abundante ocorrência. O quartzo e a hematita são importantes minerais, largamente estudados ao longo dos anos, sendo a hematita o principal mineral minério de ferro, e o quartzo o principal componente da ganga de minérios ferrosos.

### **3.1.1 Óxidos**

A classe dos óxidos contém os principais minerais de ferro (hematita e magnetita), de cromo (cromita), de magnésio (pirolusita e manganita), de estanho (cassiterita) e de alumínio (bauxita), e se subdivide em: óxidos simples, óxidos multiplos, óxidos com hidroxila e hidróxidos (DANA, 1969).

Destaca-se a hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nesta classepor ser o principal mineral de onde se extrai o ferro; podendo ser utilizada também como pó para polimento ou como matéria prima para fabricação de pigmentos da cor "vermelho ocre". Este mineral possui solubilidade lenta em ácido clorídrico e pode se transformar em magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) através de processos de oxidação.

A tabela 1 apresenta algumas características deste mineral (DANA, 1969).

Tabela 1: Propriedades da hematita.						
Mineral Composição Densidade Dureza						
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26	5,5 - 6,5			

#### 3.1.2 Silicatos

A classe dos silicatos pode ser considerada a mais importante de todas as classes minerais, devido ao fato de constituiremcerca de 25% dos minerais conhecidos e aproximadamente 40% dos minerais de maior ocorrência (DANA, 1969). Os silicatos podem ser divididos em seis subclasses:Nesossilicatos  $(SiO_4)^{-4}$ , sorossilicatos  $(Si_2O_7)^{-6}$ , ciclossilicatos  $(Si_6O_{18})^{-12}$ , inossilicatos  $(Si_2O_6)^{-4}$  e  $(Si_4O_{11})^{-6}$ , filossilicatos  $(Si_2O_5)^{-2}$  e tectossilicatos  $(SiO_2)^{0}$ 

O quartzo (SiO<sub>2</sub>) pertence à classe dos tectossilicatos, sendo formado por um excesso de sílica presente em magmas riolíticos. É um mineral altamente resistente ao ataque químico e intempérico e um dos principais constituintes da ganga de minério de ferro e outros. Possui diversas aplicações, entre elas: como mineral gema ou rocha ornamental (ametista, quartzo rosa, ágata, ônix, etc.), fundente, abrasivo e como matéria prima de areia, tijolos e vidro (DANA, 1969).

A tabela 2 mostra algumas características deste mineral.

Tabela 2: Propriedades do quartzo					
Mineral	Composição	Densidade	Dureza		
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	2,65	7		

#### 3.1.3 Sulfetos

A classe mineral dos sulfetos é de grande importância econômica, pois inclui grande parte dos minerais minério. A fórmula química geral de um sulfeto é expressa por  $A_mX_n$ , onde A é um elemento metálico e X um elemento não metálico. Exemplos desta classe são a galena (PbS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), pirita (FeS) e arsenopirita (AsFeS) (DANA, 1969).

A calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) é o sulfeto de cobre de maior ocorrência na natureza, podendo estar associada a pirita, pirrotita, esfalerita, galena, quartzo, calcita, dolomita, siderita e minerais de cobre. Destaca-se este mineral por ser um dos principais minerais de onde se extrai o cobre.

A tabela 3 apresenta algumas características deste mineral (DANA, 1969).

Tabela 3: Propriedades da calcopirita.					
Mineral	Composição	Densidade	Dureza		
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	4,1 - 4,3	3,5 - 4		

### 3.2 Geração de carga superficial em partículas minerais

A superfície das partículas minerais é formada a partir da ruptura de ligações, o que ocorre nas etapas de cominuição do material (britagem e moagem). Quando estas ligações são do tipo covalente ou iônica, a superfície gerada possuirá grande quantidade de energia livre, que se apresenta na forma de excesso ou deficiência de elétrons. Por sua vez, quanto maior a energia livre superficial, maior será a necessidade de interação da partícula mineral com o meio. Assim, os minerais hidrofílicos, quando em suspensão aquosa, apresentam carga superficial, que pode ser definida como um excesso de carga positiva ou negativa na superfície do mineral (BALTAR, 2010).

Quando em solução estas partículas carregadas superficialmente atraem íons de carga contrária (chamados contra-íons), fazendo com que estes se concentrem próximos à partícula, formando uma nuvem eletrônica. Essa concentração resulta na chamada "dupla camada elétrica (DCE)", que pode ser considerada como uma resposta do meio aquoso visando manter a eletroneutralidade da suspensão (ARAÚJO, PERES E BRANDÃO, 2007). Pode-se considerar três mecanismos que levam ao aparecimento de carga em um mineral: ionização, adsorção de íons e dissolução de íons.

 Ionização - Quando em solução, as espécies iônicas presentes na superfície de um mineral ficam sujeitas a dois tipos de interação: as forças entre um íon e a estrutura interna do mineral, que favorecem a permanência do íon na superfície; e aquelas entre um íon e as moléculas de água, que favorecem a remoção do íon da superfície mineral. Tais interações fazem com que alguns íons migrem da superfície para o meio aquoso, gerando uma movimentação que ocorre até que o produto das concentrações iônicas seja igual ao produto de solubilidade, ou seja, até que seja estabelecido o equilíbrio eletroquímico do sistema (BALTAR, 2010).

- Hidratação da superfície A superfície de um mineral hidrofílico imerso em água interage com as moléculas de água, tornando-se hidratada, ocasionando a dissociação dos grupamentos ácidos e básicos em função do pH da suspensão. A superfície adquire carga negativa com a dissociação dos grupos ácidos e positiva com a dissociação dos grupos básicos. "A intensidade da carga superficial resultante é função do grau de acidez ou basicidade do grupamento da superfície e do pH da solução" (BALTAR, 2010).
- Substituição Isomórfica Um cátion da estrutura cristalina é substituído por outro (BALTAR, 2010).

#### **3.2.1** Ions determinantes de potencial

A carga de superfície dos minerais é formada devido à presença de íons determinantes de potencial (IDP). Tais íons possuem relação direta com a estrutura do mineral e têm capacidade de movimentar-se livremente entre as fases líquida e sólida, sendo estes responsáveis pela carga elétrica residual e, consequentemente, pelo potencial de superfície das partículas ( $\psi_s$ ). Quando a concentração de íons determinantes de potencial leva à neutralização da carga elétrica superficial de um mineral, considera-se que a superfície está em seu ponto de carga zero (PCZ); já o ponto isoelétrico (PIE) é definido como o valor de pH para o qual o valor do potencial zeta ( $\zeta$ ) é nulo (BALTAR, 2010).

Para minerais pouco solúveis, como o quartzo e a hematita, o aparecimento de carga superficial é atribuída à dissociação anfotérica ou hidrólise (MONTE, PERES, 2004). Logo, as espécies H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> são consideradas como IDP para tais minerais, o que mostra a influência do pH no potencial de superfície de oxi-minerais. As equações 1 e 2 mostram as reações das moléculas de água com a superfície dos minerais.

$$M-OH_{(superficie)} = M-O_{(superficie)} + H^{+}$$
(1)

$$H^{+}_{(aq)} + M - OH_{(superficie)} = M(OH)_{2}^{+}_{(superficie)}$$
(2)

É importante ressaltar que o sentido de deslocamento das reações 1 e 2 depende das concentrações de íons  $H^+$  e  $OH^-$ .

#### 3.2.2 A Dupla Camada Elétrica

A chamada dupla camada elétrica (DCE) é constituída por duas partes: a superfície mineral carregada e o meio aquoso, no qual encontram-se contra-íons (em excesso para manter a neutralidade elétrica do meio) e co-íons (íons com carga igual a da superfície mineral). A configuração de cargas na DCE é afetada pela presença ou ausência de adsorção específica.

A Figura 1 apresenta o modelo da dupla camada elétrica, que decorre da evolução de outros modelos propostos por vários pesquisadores.



Figura 1: Modelo de Stern da dupla camada elétrica. (Peres e Araújo, 2006).

Quando consideramos a ausência e a presença de adsorção específica temos apenas 2 regiões de carga no sistema mineral-solução: a própria superfície carregada e os íons presentes na camada difusa. De acordo com o modelo da DCE proposto por Helmoltz, que não considera a possibilidade de adsorção específica, os contra-íons ficariam alinhados ao longo de um plano, denominado Plano Externo de Helmoltz (PEH), e a DCE se comportaria como um capacitor plano-paralelo, onde o potencial não seria influenciado por variações de potencial.

Posteriormente, estudos realizados por Guoy e Chapman mostraram que os íons não poderiam alinhar-se em posições fixas no PEH devido à agitação térmica. Enquanto a carga de superfície tende a ordenar os íons devido a atração eletrostática, a força de agitação térmica tende a distribuir os íons uniformemente na solução. Assim foi proposta a dupla camada difusa, onde a concentração de contra-íons é decrescente à medida que nos afastamos da superfície mineral carregada, chegando finalmente a um ponto onde a solução se torna completamente homogênea (ARAÚJO, PERES E BRANDÃO, 2007).

Stern propôs novas modificações ao modelo da DCE, unindo as teorias de Guoy-Chapman e Helmoltz. Enquanto nos modelos anteriores os íons eram considerados cargas puntiformes, o modelo de Stern assume que íons adsorvidos de maneira não específica se mantêma uma distância  $\alpha$  da interface sólido-líquido. Assim considera-se que à uma distância  $\alpha$  da interface sólido-líquido encontra-se um plano, chamado plano de Stern, onde os íons se encontram em posições fixas devido à atração eletrostática. Os estudos de Stern consideram ainda a possibilidade de que hajam íons adsorvidos de maneira específica na superfície. Assim, estes íons se encontram contidos na camada de Stern, região compreendida entre a superfície e o plano de Stern. Após o plano de Stern os íons se distribuem de forma difusa, como proposto na teoria de Guoy-Chapman.

Grahame por sua vez sugeriu modificações ao modelo da DCE proposto por Stern, criando assim a diferenciação entre os planos Interno e Externo de Helmoltz.

O Plano Interno de Helmholtz (PIH na Figura 1) corresponde à região mais próxima à partícula, onde predominam moléculas de água e íons presentes na solução que se adsorvem especificamente na superfície. A força de adsorção específica de íons em uma superfície é superior à força de repulsão eletrostática, o que possibilita que íons de carga igual a da superfície (os chamados co-íons) também se encontrem adsorvidos nela. Já o Plano Externo de Helmholtz (PEH na Figura 1) caracteriza-se pela presença de íons solvatados. "*A região compreendida entre o sólido e o final da camada onde os íons ocupam posições rígidas com relação à superfície é conhecida como Camada de Stern*" (BALTAR, 2010).

Após a camada de Stern inicia-se a camada difusa, ou camada de Guoy. Nessa camada observa-se o aumento da presença de co-íons à medida que se afasta da superfície da partícula. Em razão do afastamento da superfície eletricamente carregada, as interações específicas são consideradas desprezíveis.

### **3.3** Potencial Zeta ( $\zeta$ )

O plano que separa as camadas de Stern e de Guoy é chamado plano zeta, ou plano de cisalhamento. O potencial zeta surge quando há um movimento relativo do líquido em relação ao sólido em suspensão (BULATOVIC, 2007). "*O plano zeta separa a porção do líquido que* 

permanece em contato com a superfície (camada de Stern) do restante do líquido (contendo a camada de Guoy) que se movimenta em relação ao sólido, resultando em uma separação de cargas que dá origem ao potencial zeta ( $\zeta$ )" (BALTAR 2010). Na flotação, o estudo do potencial zeta é de fundamental importância para o estudo da adsorção de alguns reagentes sobre as partículas minerais.

A determinação do potencial zeta é feita através de métodos eletrocinéticos, em que há:

- Movimento relativo das partículas imersas em um fluido estacionário:
  - ✓ ELETROFORESE aplica-se um campo elétrico que provoca o movimento das partículas carregadas;
  - POTENCIAL DE SEDIMENTAÇÃO quando um campo elétrico é gerado pela movimentação de partículas eletricamente carregadas;
- Movimento relativo do fluido em um leito estacionário de partículas:
  - ✓ POTENCIAL DE ESCOAMENTO ocorre a movimentação do líquido sobre as partículas carregadas, gerando um campo elétrico;
  - ELETRO-OSMOSE quando ocorre movimento de um líquido (pela aplicação de um campo elétrico) em relação a uma superfície carregada estacionária.

Dos fenômenos eletrocinéticos citados, a eletroforese é o que apresenta maior aplicação prática, e é também o mais extensamente estudado (tanto na área mineral como biológica para caracterização de superfícies de vírus, bactérias e células sanguíneas). Eletro-osmose e potencial de escoamento foram razoavelmente estudados, porém é considerável à dificuldade de natureza experimental. Potencial de sedimentação raramente é estudado na prática. Dentro do fenômeno de eletroforese, várias técnicas foram desenvolvidas para estudar a migração de partículas coloidais num campo elétrico, são elas: eletroforese de fronteira móvel, eletroforese de zona e eletroforese de partículas (microscópica), sendo a última técnica a mais utilizada em beneficiamento mineral e a técnica abordada neste texto, uma vez que se trata do método no qual o equipamento utilizado para as medições se baseia.

#### **3.3.1** Eletroforese (microeletroforese)

A determinação do potencial zeta a partir da técnica de microeletroforese é feita medindo-se a velocidade de migração das partículas carregadas, suspensas em meio fluido, sob a ação de um campo elétrico. As partículas eletricamente carregadas se movem pelo fluido em direção ao eletrodo de carga oposta à sua. Para realização das medições pode-se

utilizar eletrodos de platina e molibdênio, ou para concentrações salinas mais elevadas (acima de 0,01mol/dm<sup>3</sup>) utiliza-se ainda eletrodos de cobre/sulfato de cobre ou prata/cloreto de prata.

As células para eletroforese podem ser planas ou circular-cilíndricas. Normalmente são constituídas de um tubo de vidro horizontal contendo um eletrodo em cada extremidade e podendo ainda conter orifícios de entrada e saída de material para medição (suspensões) e para limpeza. A Figura 2 ilustra a montagem de uma célula plana para eletroforese.



Figura 2: Célula plana para microeletroforese, em montagem vertical (Shaw, 1975).

As medidas de microeletroforese sofrem complicações pela ocorrência simultânea entre eletroforese e eletro-osmose no interior de uma célula: o fluxo eletro-osmótico é criado devido ao aparecimento de carga na superfície interna da célula, que gera movimentação do líquido em contato com a parede, e um movimento compensatório no sentido inverso ao fluxo. Devido a essa movimentação, a mobilidade eletroforética só pode ser medida em pontos da célula onde estes fluxos se anulam. Para os dois tipos de célula utilizadas, o método baseia-se no princípio de que, em alguns planos ou superfícies, o movimento eletro-osmótico se anula, e é possível medir a mobilidade eletroforética sem que haja interferência do fluxo (ARAÚJO, PERES E BRANDÃO, 2007). Para células cilíndricas essa superfície se localiza aproximadamente a 0,146 do diâmetro interno da parede da célula. Já em células planas, a localização dos planos estacionários depende das dimensões da célula, estando entre 2 a 8 décimos da profundidade total.Se as superfícies da partícula e da célula apresentarem o mesmo potencial zeta, a velocidade das partículas no centro da célula será o dobro de sua velocidade eletroforética verdadeira, no caso de uma cela cilíndrica; e 1,5 vezes a velocidade eletroforética verdadeira no caso de uma célula plana (SHAW, 1975).

As células são colocadas em microscópios de forma que partículas individuais possam ser observadas. Para iluminação são utilizados microscópios de luz transmitida ou iluminação oblíqua (como no caso do aparelho ZetaMeter). Os aparelhos que utilizam luz transmitida possuem o diferencial de permitir a individualização de partículas com propriedades óticas diferentes. Para os aparelhos com lua oblíqua, além de permitirem a observação de partículas mais finas (até 0,15µm) também promovem menores efeitos térmicos sobre as partículas, fazendo com que a construção dos aparelhos seja simplificada.

A velocidade de movimentação das partículas é medida observando-se o tempo que uma partícula individual leva para percorrer uma distância fixa, mostrada em uma escala na tela do computador. A mobilidade eletroforética é então dada pela seguinte equação:

$$U_{\rho} = \mathrm{Ve}/\mathrm{x}$$

onde: Ve = velocidade de movimentação das partículas (cm/s)

x =gradiente de campo elétrico (V/cm)

A intensidade do campo elétrico é definida para que sejam encontrados tempos da ordem de 10s, evitando-se assim erros por medições muito rápidas (SHAW, 1975).

O potencial zeta é então calculada da seguinte forma:

$$\zeta = \frac{Ue * n * 6\pi}{K * f(k.a)}$$

Onde:

n = viscosidade do fluido

K = permissividade do meio

f(k.a) = função que relaciona a espessura da DCE (k) e o raio da partícula (a)

De acordo com Araújo, Peres e Brandão (2007), "para valores intermediários de espessura da dupla camada, o valor de f(k.a) se situam entre 1 e 1,5."

Utilizando-se a equação de Hemoltz-Smoluchoviski, o potencial zeta pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\zeta(mV) = 12,82 Ue$$

Essa equação é utilizada assumindo-se várias simplificações, como por exemplo, partículas esféricas e com espessura constante da DCE.

#### **3.3.2 Eletrólitos Indiferentes**

Eletrólito é toda substância que, quando em solução aquosa ou quando aquecida, se dissocia originando cátions e ânions, tornando-se assim um condutor de eletricidade. Os chamados eletrólitos indiferentes são substâncias para as quais o aumento de sua concentração em solução não interfere no ponto isoelétrico de um determinado mineral.

Cunha *et al.* (2007) realizaram medições de potencial zeta em uma amostra de caulim (Figura 3) utilizando KCl em diferentes concentrações  $(10^{-4} \text{ mol/L}, 10^{-3} \text{ mol/L} \text{ e } 10^{-2} \text{ mol/L})$ . As medições apresentaram mesmo ponto isoelétrico (pH 3,5) para todas as concentrações, o que indica que para o caulim o KCl é um eletrólito indiferente e as espécies K<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> não são consideradas IDP deste mineral. Por outro lado, as espécies H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> são determinadoras de potencial, como descrito anteriormente neste trabalho.



Figura 3: Curvas de potencial zeta em função do pH para uma amostra de caulim, parametrizado na concentração de KCl (Cunha *et al.*, 2007).

Alguns eletrólitos comumente utilizados são NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaF, KBr e outros.

#### **3.3.3** Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ)

Como citado anteriormente o chamado ponto isoelétrico corresponde ao pH no qual o valor do potencial zeta ( $\zeta$ ) é nulo. Já o ponto de carga zero (PCZ) corresponde à concentração de íons determinadores de potencial para a qual a carga de superfície é nula. O PCZ de um mineral é determinado experimentalmente, a partir dos valores de potencial zeta para uma dada concentração de IDP. A Tabela 4 apresenta os valores de PCZ para alguns minerais (FUESTERNAU, 1982; LEJA, 1982, *apud* MONTE e PERES, 2004).

Material	pH <sub>p.c.z</sub> Experimental	Material	pH <sub>p.c.z</sub> Experimental
Quartzo SiO <sub>2</sub>	1,8	Coríndon Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1
Cassiterita SnO <sub>2</sub>	7,3	Calcopirita CuFeS <sub>2</sub>	1,8
Hematita natural Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8 a 6,7	Pirita FeS <sub>2</sub>	2,0
Hematita sintética Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6	Pirrotita FeS	2,0
Goethita FeOOH	6,8	Esfalerita ZnS	2,0 a 2,3

Tabela 4: PCZ para alguns óxidos e sulfetos (Fuesternau, 1982; Leja 1982; apud Monte e Peres, 2004 adaptado).

James e Healy (1972) *apud* Araújo, Peres e Brandão (2007) pontuam a adsorção de cátions metálicos na superfície de óxidos e suas influências sobre o potencial zeta. Os autores apontam que, para sistemas óxido/cátion metálico é possível encontrar 3 pontos de reversão (RCs) de carga para uma dada concentração de cátions em solução. O primeiro ponto (RC1) confunde-se com o ponto isoelétrico do material, e corresponde à reversão de carga na ausência de cátions metálicos. O segundo ponto (RC2) corresponde à mudança do valor de potencial de negativo para positivo, que ocorre devido à adsorção do primeiro hidroxicomplexo do cátion metálico. Finalmente o terceiro ponto de reversão (RC3) corresponde ao retorno à valores negativos de potencial, resultado da completa adsorção e posterior precipitação do hidróxido do metal adicionado à superfície mineral. Estes pontos não devem ser considerados como pontos isoelétricos (PIE).

Lopes (2009) realizou medidas de potencial zeta da hematita e do quartzo em água destilada. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4, onde o PIE da hematita ocorreu em pH igual a 7,8 e o do quartzo em pH igual a 1,8. De acordo com Lopes (2009), as diferenças encontradas entre o valor de PIE das amostras estudadas e os valores citados na literatura devem-se a fatores diversos, como diferenças mineralógicas das amostras, impurezas presentes nas amostras e precisão do equipamento utilizado.



Figura 4: Curva potencial zeta do quartzo e hematita em água destilada em função do pH (Lopes, 2009).

Silva (2014) efetuou medidas de potencial zeta pelo método de eletroforese de diversos minerais, entre eles, quartzo e hematita. As medidas foram realizadas utilizando eletrólito indiferente NaCl à concentração de  $1 \times 10^{-3}$ M. A Figura 5 mostra os resultados obtidos por Silva (2014) para o PIE da hematita e do quartzo.



Figura 5: Curva potencial zeta da hematita e quartzo em NaCl 10<sup>-3</sup>M (Silva, 2014, adaptado).

Para a hematita, Silva (2014) encontrou PIE igual a 7.8. Porém, para amostra de quartzo o autor não obteve resultado do PIE.

Rao *et al.* (2009) realizaram medidas de potencial zeta do quartzo utilizando método de eletroforese e eletroacústica. Neste estudo, o PIE do quartzo não foi encontrado experimentamente devido à dificuldade no ajuste de pH da suspensão para valores abaixo de 1,5.

Reyes-Bozo *et al.* (2015) realizou medições de potencial zeta de três sulfetos: calcopirita, molibidenita e pirita, utilizando KNO<sub>3</sub> como eletrólito indiferente à concentração

de  $1 \times 10^{-3}$ M. A Figura 6 apresenta os resultados obtidos, onde é possível observar que a calcopirita apresenta PIE em pH igual a 3,9.



Figura 6: Potencial zeta da calcopirita, molibdenita e pirita em função do pH utilizando KNO<sub>3</sub> 1.0mM como eletrólito indiferente (Reyes-Bozo *et al.*, 2015).

Rath *et al.* (2001) realizou testes de mobilidade eletroforética da calcopirita utilizando  $KNO_3 \ 1x10^{-3}M$  como eletrólito, concluindo que o PIE da calcopirita encontra-se em pH abaixo de 3.

A tabela 5 apresenta os valores de PIE dos minerais estudados pelos autores supracitados.

AUTOR(ES)	MINERAL(IS)	PIE(s)
Lopes (2009)	Hematita e quartzo	7,8 e 1,8
Silva (2014)	Hematita e quartzo	7,8 e < 1,5
Rao (2009)	Quartzo	< 1,5
Reyes-Bozo et al. (2015)	Calcopirita	3,9
Rath <i>et al.</i> (2001)	Calcopirita	< 3,0

Tabela 5: Valores de PIE medidos experimentalmente por vários autores.

## **4 METODOLOGIA**

### 4.1 Preparação e caracterização das amostras

Foram obtidas amostras puras de quartzo, hematita e calcopirita. As amostras foram cominuídas em moinho de porcelana para evitar contaminações. Posteriormente, foram classificadas, e as frações mais finas foram maceradas em gral de porcelana até atingir granulometria abaixo de 400# (38µm). Foram recolhidas pequenas frações das amostras e enviadas aos laboratórios de Difração de Raios-X do Departamento de Engenharia Geológica da UFOP (DEGEO-UFOP) e Propriedades Interfaciais do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP (DEMIN-UFOP) para realização de análises por difração de raios-X e picnometria a gás. Tais análises foram realizadas a fim de avaliar o grau de pureza das amostras estudadas.

### 4.2 Medidas de Potencial Zeta

Neste trabalho foram utilizados 4 eletrólitos indiferentes: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) e nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>). Os reagentes foram obtidos nos laboratórios de Flotação (DEMIN- UFOP) e Química Analítica B do Departamento de Química da UFOP (DEQUI-UFOP). As soluções de cada eletrólito, de ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram preparadas realizando-se diluição simples em água destilada, de acordo com o peso molecular de cada reagente (para os sais) e de acordo com a porcentagem de ácido/base necessária para ajuste de pH.

As medidas de potencial zeta foram obtidas através do método de eletroforese, utilizando o medidor Zeta Meter, modelo systems 4.0 com imagem direta por vídeo, instalado no Laboratório de Flotação (DEMIN-UFOP). Neste equipamento, um feixe de luz centralizada é fortemente refletida pelo plano espelhado da célula através do tubo cilíndrico da mesma. Cada partícula cria uma imagem em um fundo escuro, é esta a imagem captada pelo microscópio. A Figura 7 mostra a representação esquemática de parte da montagem do aparelho utilizado.



Figura 7: Parte da montagem do ZetaMeter 4.0 ilustrando o microscópio, célula eletroforética e o feixe de luz projetado (Manual ZetaMeter).

Para realização das medições, foram preparadas suspensões dos minerais em provetas de 500mL à temperatura ambiente, na presença dos eletrólitos indiferentes nas seguintes concentrações:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$   $1 \times 10^{-3}$  e  $1 \times 10^{-2}$  mol/L. As suspensões ficaram em repouso por 40 minutos, levando em consideração que uma partícula de quartzo de 10µm, mineral de menor densidade avaliado neste trabalho, tem velocidade de sedimentação igual a 37,3 cm/h (de acordo com o cálculo de velocidade de sedimentação utilizando a Lei de Stokes). Assim, em 40 minutos, uma partícula de 10µm percorre 21cm na proveta, o que equivale a aproximadamente 300mL percorridos.

Após o tempo de sedimentação, foram coletados 240mL da suspensão, volume este que foi dividido em béqueres de 40mL para ajuste do pH, variando entre valores próximos a 2, 4, 6, 8, 10 e 12. Para controle do pH das suspensões foram utilizados ácido clorídrico à concentração de 1% v/v e hidróxido de sódio à concentração de 1% p/v.

Finalmente a célula eletroforética foi então preenchida com a suspensão em pH adequado, ligou-se os eletrodos nos terminais da célula, ligou-se o dispositivo de iluminação e

localizou-se o ponto estacionário da célula. Foi introduzida uma diferença de potencial entre os eletrodos e a voltagem foi anotada, e então as medições de potencial zeta foram realizadas à partir da leitura do tempo gasto pela partícula ao se movimentar em uma distância conhecida. A leitura do tempo de deslocamento das partículas foi realizada com pelo menos dez partículas a fim de se obter médias de velocidade mais representativas.

Ao final das leituras o aparelho foi desligado, os eletrodos retirados e a célula limpa e seca para utilização futura.

O aparelho ZetaMeter 4.0 realiza todos os cálculos necessários e fornece o valor médio do potencial zeta, bem como o desvio padrão das medidas e o número de medidas realizado.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 5.1 Caracterização

#### 5.1.1 Difração de raios-X

A interpretação dos difratogramas de raios-X foi realizada a partir da comparação dos picos característicos de cada amostra com os de amostras de referência de um banco de dados.

Os resultados de análise por difratometria de raios-X mostraram que as três amostras apresentam um elevado grau de pureza. As amostras de hematita e quartzo apresentaram-se puras, contendo 100%  $Fe_2O_3$  e 100%  $SiO_2$ , respectivamente, enquanto a amostra de calcopirita apresentou pequena presença de impurezas (88% CuFeS<sub>2</sub>, 6%  $SiO_2$  e 6%  $Fe_2O_3$ ). O difratograma das amostras estão apresentados no Anexo 1 (Figuras 16, 17 e 18).

#### 5.1.2 Picnometria a gás

As análises para determinação da densidade das amostras foram realizadas via picnometria a gás.

A amostra de calcopirita apresentou densidade média de 4,29 g/cm<sup>3</sup>, a amostra de quartzo apresentou densidade média de 2,78 g/cm<sup>3</sup> e a amostra de hematita de 5,38 g/cm<sup>3</sup>. A Tabela 6 apresenta a comparação dos valores teóricos (Dana, 1969) e os valores encontrados para as amostras estudadas.

Mineral	Densidade teórica	Densidade analisada
Hematita	5,26	5,38
Quartzo	2,65	2,78
Calcopirita	4,1 - 4,3	4,29

Tabela 6: Comparação das densidades teóricas e analisadas para as amostras de calcopirita, quartzo e hematita.

Observa-se que os valores encontrados para as amostras estudadas são bastante próximos aos citados na literatura.

### 5.2 Potencial zeta

As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas de potencial zeta da hematita, em função do pH da suspensão e da concentração (mol/L) de eletrólito indiferente, para os 4 reagentes avaliados.



Figura 8: Curvas de potencial zeta da amostra de hematita utilizando NaCl e NaNO<sub>3</sub> como eletrólito indiferente.  $PIE \approx 4,6$  e  $PIE \approx 3,6$ 



Figura 9: Curvas de potencial zeta da amostra de hematita utilizando KCl e KNO<sub>3</sub> como eletrólitos indiferentes. PIE  $\approx 4,8$  e PIE  $\approx 3,6$ .

A partir das Figuras 8 e 9 observa-se que, para um mesmo eletrólito, a concentração não influencia de forma significativano valor do PIE. Observa-se ainda queo PIE da amostra varia para todos os eletrólitos. Na presença dos eletrólitos NaNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub> a hematita apresenta o mesmo PIE (3,6), enquanto o maior valor é encontrado utilizando-se o KCl (PIE 4,8). O valor do PIE encontrado utilizando-se NaCl como eletrólito indiferente é 4,6; sendo este muito próximo ao valor encontrado utilizando-se KCl. Os valores de PIE medidos para a amostra estudada neste trabalho diferem dos valores relatados pelos autores citados (tabela 5). Uma razão para a diferença encontrada nos valores de PIE pode ser explicada por diferença na morfologia das amostras.

A possível explicação para a obtenção de PIE mais baixo na presença dos sais NaNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub> se baseia na força de dissociação do ácido formado por eles, neste caso, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Os sais de cloreto (NaCl e HCl) quando dissociados formam ácido clorídrico (HCl), este ácido é considerado mais forte em relação ao ácido nítrico, havendo maior tendência à dissociação das espécies  $H^+$  e Cl<sup>-.</sup> Assim, para soluções contendo sais de cloreto, há maior

disponibilidade de íons  $H^+$  no sistema, os quais se concentram na superfície do mineral e conferem carga a ele, deslocando o PIE para a direita (maior valor de pH). Como o ácido nítrico possui menor tendência à dissociação, o sistema contendo NaNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub> dispõe de uma menor quantidade de íons  $H^+$  disponíveis para ocupar a superfície mineral; sendo assim, é necessária a adição de maior quantidade de  $H^+$  para que a superfície mineral tenha carga positiva, o que resulta em um valor de PIE mais baixo, e a curva se desloca para esquerda.

As Figuras 10 e 11 apresentam as curvas de potencial zeta do quartzo, em função do pH da suspensão e da concentração (mol/L) de eletrólito indiferente, para os 4 eletrólitos avaliados.



Figura 10: Curvas de potencial zeta da amostra de quartzo utilizando NaCl e NaNO<sub>3</sub> como eletrólitos indiferentes. PIE  $\approx 2,3$  e PIE  $\approx 1,8$ 



Figura 11: Curvas de potencial zeta da amostra de quartzo utilizando KCl e KNO<sub>3</sub> como eletrólito indiferente. PIE  $\approx 2,4$  e PIE  $\approx 2,0$ .

Para amostra de quartzo na presença do eletrólito NaCl  $(10^{-4} \text{ e } 10^{-2} \text{mol/L})$  e KCl  $(10^{-4} \text{ mol/L})$ , não foi possível medir o PZ em valores de pH abaixo de 2. Em tais condições, as partículas apresentaram um movimento de convecção dentro da célula eletroforética, mesmo utilizando-se o menor valor de voltagem permitido pelo equipamento

(20 volts). Tal fenômeno ocorre, geralmente, devido à alta força iônica do meio. Desta maneira não foi possível identificar o PIE.

Também para amostra de quartzo, como observado para amostra de hematita, a variação no valor de PIE em função da concentração de um mesmo eletrólito não é significativa.

Novamente, na presença de sais de cloreto (NaCl e KCl) o quartzo apresenta maiores valores de PIE, sendo estes valores iguais a 2,3 e 2,4 respectivamente. Na presença de KCl, novamente, o mineral apresenta o maior valor de PIE. O menor valor de PIE para amostra de quartzo é encontrado utilizando-se NaNO<sub>3</sub> como eletrólito indiferente, sendo este valor iguala 1,8, o qual foi apontado por Lopes (2009) para este mineral (Tabela 5).

A Figura 12 apresenta os primeiros testes realizados com a amostra de calcopirita obtida.



Figura 12: Testes preliminares para a amostra de calcopirita.

É possível observar que a amostra apresentou valores positivos de PZ até pH 10. Concluiu-se então que a superfície da amostra apresentava algum grau de oxidação, como afirma Reyes-Bozo (2015).

Recorreu-se então a uma nova etapa de pulverização em grau de porcelana, a fim de criar nova superfície nas partículas e assim realizar as medidas de potencial.

As Figuras 13 e 14 apresentam as curvas de potencial zeta da amostra de calcopirita macerada em grau de porcelana, em função do pH da suspensão e da concentração (mol/L) de eletrólito indiferente, para os 4 eletrólitos avaliados.



Figura 13: Curvas de potencial zeta da amostra de calcopirita utilizando NaCl e NaNO<sub>3</sub> como eletrólitos indiferentes. PIE  $\approx$  4,9 e PIE  $\approx$  3,1.



Figura 14: Curvas de potencial zeta da amostra de calcopirita utilizando KCl e KNO<sub>3</sub> como eletrólitos indiferentes. PIE  $\approx$  3,1 e PIE  $\approx$  3,0.

Para amostra de calcopirita, em pH próximo a 8 observou-se a mudança de coloração da suspensão (de transparente para amarelada, de acordo com o aumento da quantidade de hidróxido de sódio adicionada). Acredita-se que esta mudança seja devido à formação de algum hidroxi-complexo, o que justificaria a reversão do potencial zeta.

A Figura 13 apresenta a curva de PZ da amostra de calcopirita utilizando NaCl como eletrólito indiferente. Essa curva apresenta o maior valor de PIE encontrado para amostra (aproximadamente 4.9). Este valor pode ser explicado pela ineficiência no processo de geração de superfície nova na amostra. As Figuras 13 e 14 apresentam mesmo valor de ponto de reversão de carga (aproximadamente 3,1). Novamente, para um mesmo eletrólito, a variação de concentração não influencia os valores de PZ encontrados, sendo a variação nos diferentes valores de pH consideradas apenas como erro intrínseco na determinação.

As Figuras 13 e 14 mostram ainda que a amostra de calcopirita utilizada apresentou 3 pontos de reversão de carga: o primeiro (p1) encontra-se em valores de pH entre 3 e 5; o segundo (p2) é encontrado após a adição de qualquer quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) à suspensão, em valores de pH entre 6 e 8; e o terceiro (p3) é encontrado após a

adição de uma maior quantidade de NaOH à suspensão (pH acima de 8). Tal comportamento é relatado por James e Healy (1972); *apud* Araújo, Peres e Brandão (2007) como sendo característico de oxi-minerais, no entanto, este comportamento não é mencionado para sulfetos.

Se considerarmos p1 como PIE da amostra, é possível observar que este valor, neste caso, não varia com a mudança de eletrólito para os eletrólitos NaNO<sub>3</sub>, KCl e KNO<sub>3</sub>. O valor de PIE encontrado (3,1) está coerente com os valores encontrados por autores citados neste trabalho, os quais afirmam que ponto isoelétrico é próximo ao pH 3 (RATH *et al.*, 2001; REYES-BOZO, 2015).

### 5.3 Avaliação da representatividade do método utilizado

Para fins de avaliação da reprodutibilidade do método utilizado, foram realizados testes em uma mesma concentração de eletrólito (10<sup>-3</sup> mol/L) para a amostra de hematita, ou seja, na mesma condição. Os eletrólitos escolhidos foram KCl e NaNO<sub>3</sub> e os testes realizados em triplicata. A Figura 15 apresenta as curvas de potencial zeta obtidas nos testes em triplicata para os eletrólitos escolhidos.



Figura 15: Curvas de PZ da hematita e NaNO3 e KCl. Testes realizados em triplicata.

A partir da análise das figuras é possível perceber que não há variação significativa do valor de PIE para uma mesma condição. Sendo assim, pode-se considerar que as variações nos valores acima e abaixo do PIE pode ser devido à escolha das partículas que possuem velocidades diferentes.

# 6 CONCLUSÕES

- Para as amostras estudadas, a variação na concentração molar de um mesmo eletrólito indiferente não altera o valor do ponto isoelétrico do mineral.
- Para amostra de calcopirita verificou-se que o valor obtido para o ponto isoelétrico (3,1) não é afetado pelo tipo e concentração de eletrólito.
- Para o quartzo e a hematita, as medidasde potencial zeta realizadas, utilizando sais de cloreto (NaCl e KCl), resultam nos maiores valores para o ponto isoelétrico.
- Considerando-se a mudança de eletrólito, a variação no valor do ponto isoelétrico da calcopirita é menor do que a dos outros minerais estudados.

# 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, A.C de; PERES, A.E.C; BRANDÃO, P.R.G. **Determinação do Potencial Zeta**. mar.2007, jul.2007. 80p. Notas de aula.

BALTAR, C. A. M. Flotação no Tratamento de Minérios. ed. 2, c. 1, p. 27-40; c. 4, p. 121, Recife, PE. 2010.

BULATOVIC, S. M., Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of sulfide ores. 2007. ed. 1, p. 53-78.

CHAVES, A.P. (Ed). **Teoria e prática do tratamento de minérios**. 1 ed, v.4. São Paulo. Signus Editora. 2006. 444p.

CUNHA, Fabíola Oliveira da; TOREM, Mauricio Leonardo; D'ABREU, José Carlos. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 60, n. 3, p. 505-511, Sept. 2007 . Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0370-44672007000300011 >. accesso em 09 Mar. 2017.

DANA, H. Manual de Mineralogia. ed. 2. Nova York: Editora Reverté S.A, 1969. p. 228-507.

FUERSTENAU, D.W., Mineral-water interface and electrical double layer. In: King, R,P.(ed), **Principles of Flotation.** 1982 c.2, Johannesburg, South African IMM.

JAMES, H.D., HEALY, T.W., Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. 1972. In: Journal of colloid and interface science. v.40. pg. 42-80.

KLEIN, C; HURLBUT, C.S., Manual of Mineralogy. 1999. New York, John Wiley & Sons, 21st edition, 596p.

LEJA, J., Surface Chemistry of Froth Flotation. 1982. New York, Plenum Press. p. 205-339.

LOPES, G.M. Flotação Direta de Minério de Ferro. 2009. 176p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2009.

MONTE, M.B de M; PERES, A.E.C; Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A (Ed). **Tratamento de Minérios**. 4. ed. São Paulo: CETEM-MCT, 2004. p.932

PERES, A.E.C., ARAÚJO, A.C., A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A.P. (Ed). **Teoria e prática do tratamento de minérios**. 1 ed, v.4. São Paulo. Signus Editora. 2006. p. 1-30.

RAO, F.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Electrokinetic studies of minerals in aqueous solutions through eletroacustic measurement. In:**Surface Review and Letters**. vol:16. (1), pg: 65-71, 2009.

RATH, R.K., SUBRAMANIAN, S., SIVANANDAM, V., PRADEEP, T., 2001. Studies on the interaction of guar gum with chalcopyrite. In: **Canadian Metallurgical Quarterly**. vol:40, pg: 1-12, 2001.

REYES-BOZO, Lorenzo *et al.* Adsorption of biosolids and their main components on chalcopyrite, molybdenite and pyrite: Zeta potential and FTIR spectroscopy studies. In: **Minerals Engineering**. vol. 78. pg: 128-135, 2015.

SHAW, D.J., **Introdução à química dos colóides e de superfícies**; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo. Ed. da Universidade de São Paulo, 1975. 185p.

SILVA, G. R. **Caracterização, estudos fundamentais e flotação de minério de ferro goethítico**. 2014. 215p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2014.

# 8 ANEXO



# 8.1 Anexo 1 – Difração de raios-X

Figura 16: Difratograma da amostra de calcopirita.



Figura 17: Difratograma da amostra de hematita.



Figura 18: Difratograma da amostra de quartzo.

# 9 APÊNDICE

## 9.1 Medidas de PZ para amostra de hematita

Tabela 7: Medidas de PZ para hematita utilizando NaCl como eletrólito indiferente

Eletrólito = NaCl				Eletrólito = NaCl			
Conc. = 10 <sup>-5</sup>				Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рΗ		PZ	Desv.	рН		PZ	Desv.
	2,79	13,7	1,56		2,69	4,859	0,366
	4,13	11,12	1,49		3,98	2,81	0,235
	5,01	-7,039	0,456		5,15	-18,94	1,1
	7,23	-12,45	0,93		7,54	-11,31	0,76
	8,96	-13,55	0,91		9,35	-17,5	0,91
	11,26	-28,34	1,21		11,4	-19,44	0,9
	Elet	rólito = NaCl		Eletrólito = NaCl			
	С	onc. = 10 <sup>-4</sup>		Conc. = $10^{-2}$			
рΗ		PZ	Desv.	рН		PZ	Desv.
	2,67	6,353	0,644		2,86	7,182	0,616
	4,07	3,852	0,4		3,99	13,29	0,89
	5,04	-10,38	0,86		4,97	-13,78	1,28
	7,03	-18,09	0,85		7,13	-19,93	0,61
	9,44	-29,08	1,56		9,57	-14,88	0,58
	11,31	-39,61	1,63		11,87	-17,39	0,98

Tabela 8: Medidas de PZ para hematita utilizando NaNO3 como eletrólito indiferente

Ele	trólito = NaN	103	Eletrólito = NaNO <sub>3</sub>			
	Conc. = $10^{-5}$		Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,08	12,72	1,07	2,02	9,257	0,847	
4,4	-4,01	0,35	4,09	-2,298	0,331	
6,23	-7,16	0,649	6,2	-7,075	0,642	
8,1	-9,896	0,719	8,16	-8,354	0,782	
10,16	-16,34	0 <i>,</i> 85	10,02	-15,88	1,37	
12,05	-18,81	1,08	12,06	-25,43	1,15	
Ele	trólito = NaN	103	Eletrólito = NaNO <sub>3</sub>			
	Conc. = $10^{-4}$		Conc. = 10 <sup>-2</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,05	8,771	0,764	2,06	14,38	0,99	
4,09	-4,037	0,246	4,16	-3,532	0,285	
6	-9,065	0,857	6,09	-8,574	0,476	
8,18	-11,14	0,92	8,2	-13,19	0,99	
10,29	-17,52	0,96	10,14	-17,16	1,07	
12,08	-19,04	1,14	12,04	-21,78	1,46	

El	etrólito = K	Cl	E	letrólito = K	CI	
	Conc. = 10 <sup>-5</sup>	5		Conc. = 10 <sup>-3</sup>		
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,08	14	0,55	2,12	9 <i>,</i> 856	0,599	
4,11	6,636	0,576	4,15	6,896	0,49	
5,37	-4,717	0,365	5,21	-8,147	0,442	
7	-7,816	0,561	7,23	-12,78	0,68	
9,22	-16,79	0,74	9,27	-21,05	0,94	
11,22	-21,32	0,99	11,36	-23,72	0,97	
El	etrólito = K	Cl	E	letrólito = K	Cl	
	Conc. = 10 <sup>-4</sup>	ļ	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,1	19,24	0,98	2,09	14,14	1,16	
4,01	15,34	0,73	4,22	7,895	0,525	
5,25	-5,592	0,349	5,34	-4,862	0,447	
7,14	-9,101	0,762	7,29	-7,703	0,55	
9.56	24.27	0.00	9 1 5	-20 33	0.77	
9,50	-21,37	0,99	5,15	20,55	8)11	

Tabela 9: Medias de PZ para hematita utilizando KCl como eletrólito indiferente

Tabela 10: Medias de PZ para hematita utilizando KNO3 como eletrólito indiferente

Ele	trólito = KN	NO <sub>3</sub>	Eletrólito = KNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-!</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,83	18,29	1,78	2,75	10,79	0,92	
4,18	-14,13	1,14	4,03	-6,552	0,574	
5,23	-18,24	1,1	5,21	-7,654	0,567	
7,42	-23,37	1,91	7,35	-17,15	1,03	
9,08	-23,99	1,87	9,46	-30,07	1,69	
11,64	-44,38	2,61	11,52	-30,16	1,48	
Ele	trólito = KN	<b>10</b> 3	Eletrólito = KNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-,</sup>	4	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
3,14	6,586	0,568	2,72	6,728	0,488	
4,5	-9,664	0,948	3,95	-8,365	0,623	
5 <i>,</i> 59	-7,51	0,839	5 <i>,</i> 66	-12,15	0,66	
7,16	-12,32	1,02	7	-14,7	0,69	
9,36	-17,85	1,49	9,5	-50,74	1,96	
11,51	-21,58	1,6	11,52	-45,61	1,38	

## 9.2 Medidas de PZ para amostra de quartzo.

Ele	trólito = Na	aCl	Eletrólito = NaCl			
(	Conc. = 10 <sup>-5</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
1,61	13,45	0,94	1,85	15,48	1,39	
2,93	-14,94	0,98	3,11	-14,84	1,06	
5,17	-16,38	1,09	5,01	-28,35	0,95	
7,25	-20,23	1,48	7,23	-37,84	1,64	
9,6	-21,58	1,26	9,7	-35,99	1,19	
11,46	-28,38	2,03	11,7	-40,18	1,77	
Ele	trólito = Na	aCl	Eletrólito = NaCl			
(	Conc. = 10 <sup>-4</sup>	4	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
-	-	-	-	-	-	
3,2	-25,2	1,98	3,25	-21,01	1,33	
5,09	-24,18	0,85	5,3	-37,84	2,67	
7,38	-31,35	1,28	7,34	-38,7	2,08	
9,26	-31,76	2,01	9,51	-42,54	2,06	
11 1					4	

Tabela 11: Medidas de PZ para quartzo utilizando NaCl como eletrólito indiferente

Tabela 12: Medidas de PZ para quartzo utilizando NaNO3 como eletrólito indiferente

Elet	rólito = Na	NO <sub>3</sub>	Eletrólito = NaNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-!</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
1,43	8,743	0,735	1,32	11,45	0,62	
3,09	-37,25	1,02	2,98	-34,32	1,19	
4,6	-39,62	1,97	5,3	-38,08	1,17	
7,12	-39,39	1,39	7,06	-43,23	1,86	
10,04	-44,73	1,06	9,99	-46,43	1,76	
11,56	-51,54	3,41	11,52	-47,51	1,62	
Elet	rólito = Na	NO <sub>3</sub>	Eletrólito = NaNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-1</sup>	4	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
1,17	10,75	0,82	1,28	9,981	0,809	
3,05	-33,94	1,01	3,09	-37,71	1,16	
5,03	-34,88	1,05	5,18	-38,4	1,32	
7,17	-38,28	1,25	7,25	-37,24	1,24	
10,06	-43,59	1,92	10,04	-46,95	1,83	
-	-	-	11,56	-51,76	1,66	

Tabe	a 13: Medidas	de PZ	para	quartzo	utilizando	KCl	como	eletrólito	indifer	ente
	= /					-1 .	/ 1			

Ele	etrólito = K	Cl	Eletrólito = KCl			
(	Conc. = 10 <sup>-5</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
1,63	10,6	1,09	1,89	16,3	1,32	
2,99	-17,86	0,99	3,18	-13,78	0,73	
5,35	-21,6	0,84	5,12	-16,14	0,98	
7,34	-31,03	1,11	7,26	-22,39	1,18	
9,42	-41,84	1,57	9,37	-23,3	0,97	
11,37	-40,35	1,29	11,13	-22,83	1,35	
Ele	etrólito = K	CI	Eletrólito = KCl			
(	Conc. = 10 <sup>-4</sup>	4	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
-	-	-	1,73	14,62	0,8	
3,25	-25,77	0,82	3,26	-16,7	1	
5,16	-30,25	0,81	5,16	-20,49	1,01	
7,25	-32,5	1,02	7	-25,18	1,25	
9,02	-34,47	0,99	9,36	-29,16	1,16	
11,19	-37,8	1,6	11,04	-32,74	0,93	

Tabela 14: Medidas de PZ para quartzo utilizando KNO3 como eletrólito indiferente

Ele	trólito = KN	103	Eletrólito = KNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-!</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
1,83	26,86	0,88	1,76	9,583	0,255	
3,12	-9,617	1,12	3,02	-29,2	2,07	
5	-18,81	1,31	5,02	-32,24	2,2	
7,06	-20,98	1,23	7,23	-26,17	1,95	
9,25	-21,27	1,26	9,09	-40,27	1,76	
11,28	-22,31	1,83	11,25	-44,05	1,83	
Ele	trólito = KN	103	Eletrólito = KNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-,</sup>	4	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
1,56	10,11	0,49	1,66	8,676	0,809	
3,06	-15,4	1,23	3,04	-25,28	1,07	
5,11	-20,17	1,34	5,02	-35,28	1,65	
7,12	-21,48	1,7	7,18	-38,63	1,79	
9,12	-22,93	1,65	9,04	-42,99	2,07	
11,08	-24,07	1,81	11,03	-45,75	1,97	

Ele	trólito = N	aCl	Eletrólito = NaCl			
(	Conc. = 10 <sup>-</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,08	10,9	0,85	2,24	7,413	0,683	
4,02	7,755	0,699	4,12	7,776	0,604	
6,83	-12,36	0,55	6,37	-11,21	0,99	
8,16	22,19	1,26	8,24	19,64	0,74	
10,44	-30,67	1,07	10,31	-5,517	0,536	
11,76	-29 <i>,</i> 95	1,46	12,04	-19,38	0,95	
Ele	trólito = N	aCl	Eletrólito = NaCl			
(	Conc. = 10 <sup>-</sup>	4	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,08	12,29	1,07	2,2	9,405	0,744	
4,11	6,876	0,476	4,41	4,119	0,404	
6	-12,44	0,98	6,33	-11,19	0,99	
8,23	11,31	0,94	8,04	15,42	1,02	
10,36	-29,47	0,87	10,21	-14,61	0,93	
11,95	-31,1	1,21	12	-17,68	1,02	

# 9.3 Medidas de PZ para amostra de quartzo.

Tabela 15: Medidas de PZ para calcopirita utilizando NaCl como eletrólito indiferente

Tabela 16: Medidas de PZ para calcopirita utilizando NaNO3 como eletrólito indiferente

Elet	Eletrólito = NaNO <sub>3</sub>			Eletrólito = NaNO <sub>3</sub>				
(	Conc. = 10 <sup>-!</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>					
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.			
2,1	6,989	0,427	2,07	8,038	0,692			
4,02	-7,864	0,724	4,07	-9,378	0,67			
6,08	-9 <i>,</i> 588	0,566	5,8	-10,92	0,96			
8,09	15,99	0,86	8,15	18,29	1			
10,16	-9,442	0,818	10,04	-6,075	0,427			
12,02	-23,52	0,74	12,02	-18,94	0,9			
Elet	rólito = Na	NO <sub>3</sub>	Eletrólito = NaNO <sub>3</sub>					
(	Conc. = 10 <sup>-1</sup>	4	Conc. = 10 <sup>-2</sup>					
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.			
2,1	9,406	0,693	2,11	9,81	0,826			
3,97	-10,63	0,84	4,03	-11,31	0,97			
6,04	-11,73	0,83	5,79	-13,68	0,87			
8	17,43	1,22	8 <i>,</i> 09	16,19	1,17			
9,98	-11,35	1,05	10,17	-8,78	0,565			
12,04	-23,52	1,25	12,02	-21,98	1,17			

El	etrólito = K	(Cl	Eletrólito = KCl			
(	Conc. = 10 <sup>-</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,24	7,046	0,565	2,25	5 <i>,</i> 932	0,499	
4,09	-6,67	0,327	4,01	-4,536	0,377	
6,04	-15,28	0,43	6,2	-9,635	0,797	
8,12	18,93	0,6	8,07	21,48	0,88	
10,14	-6,041	0,412	10,04	-21,26	0,95	
12,13	-16,85	0,62	12,03	-21,26	1,06	
El	etrólito = K	CI	El	etrólito = K	Cl	
(	Conc. = 10 <sup>-1</sup>	4	Conc. = $10^{-2}$			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,18	13,94	0,89	2,22	15,1	0,55	
4,1	-5,956	0,568	4	-7,519	0,548	
6,03	-7,636	0,475	6,05	-8,824	0,7	
8,21	19,99	0,78	8,17	9,19	0,735	
10,19	-10,54	0,91	10,03	-18,94	0,89	

Tabela 17: Medidas de PZ para calcopirita utilizando KCl como eletrólito indiferente

Tabela 18: Medidas de PZ para calcopirita utilizando KNO3 como eletrólito indiferente

Eletrólito = KNO <sub>3</sub>			Eletrólito = KNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-1</sup>	5	Conc. = 10 <sup>-3</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,24	5,701	0,404	2,11	10,23	0,78	
4,25	-7,393	0,637	4,02	-6,687	0,406	
6,59	-11,79	0,86	6,16	-9,122	0,771	
8,21	13,23	0,99	8,27	19,61	0,84	
10,13	-19,58	0,96	10,25	-9,37	0,826	
12,05	-16,24	0,9	12,06	-16,89	0,98	
Ele	trólito = KN	1O <sub>3</sub>	Eletrólito = KNO <sub>3</sub>			
(	Conc. = 10 <sup>-1</sup>	4	Conc. = 10 <sup>-2</sup>			
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	
2,24	7,132	0,684	2,26	9,271	0,787	
4,11	-5,535	0,426	4,12	-7,097	0,647	
6,75	-7,16	0,482	6,46	-20,89	1,29	
8,26	19,62	0,79	8,19	15,73	0,85	
10,25	-7,068	0,543	10,19	-23,24	0,8	
12,04	-15,58	0,89	12,08	-19,31	0,91	

## 9.4 Medidas de PZ para avaliação da representatividade do método

	mesma concentração de cicitonio 1710 moril										
	Eletrólito = KCl / Mineral = Hematita										
Teste 1			Teste 2			Teste 3					
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.			
2,17	6,222	0,647	2,09	6,177	0,54	2,1	8,46	0,265			
3,04	2,969	0,405	3,09	3,438	0,337	3	4,065	0,586			
5,02	-5,012	0,404	5,18	-5,286	0,557	5,06	-7,569	0,532			
7,13	-10,3	0,83	7,18	-11,72	0,6	7,07	-9,927	0,772			
9,57	-12,7	1,04	9,29	-12,51	0,93	9,02	-16,32	0,96			
11,13	-17,3	1,19	11,11	-13,09	1,14	10,98	-18,03	0,7			

Tabela 19: Medidas de PZ para amostra de hematita utilizando KCl. Testes realizados em triplicata para uma mesma concentração de eletrólito 1x10<sup>-3</sup> mol/L

Tabela 20: Medidas de PZ para amostra de hematita utilizando NaNO<sub>3</sub>. Testes realizados em triplicata para uma mesma concentração de eletrólito 1x10<sup>-3</sup> mol/L

	Eletrólito = NaNO $_3$ / Mineral = Hematita										
	Teste 1		Teste 2			Teste 3					
рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.	рН	PZ	Desv.			
2,04	7,501	0,335	2,05	8,771	0,825	2,08	8,72	0,582			
4,12	-6	0,451	4,09	-4,037	0,432	-	-	-			
6,18	-15,74	0,618	6	-9 <i>,</i> 065	0,657	6,1	-16	1,365			
8,03	-17,57	0,567	8,18	-11,14	0 <i>,</i> 5	7,97	-19,27	1,27			
10,05	-23,93	1,25	10,29	-17,52	1,02	10,49	-24,93	1,67			
11,8	-28,91	1,37	12,08	-19,04	1,09	12,14	-26,5	1,49			