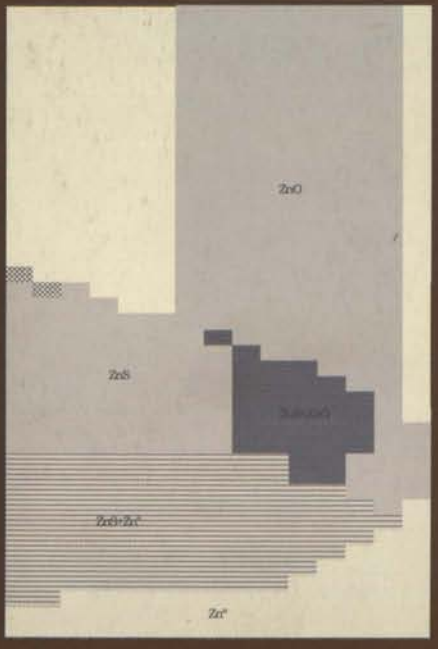
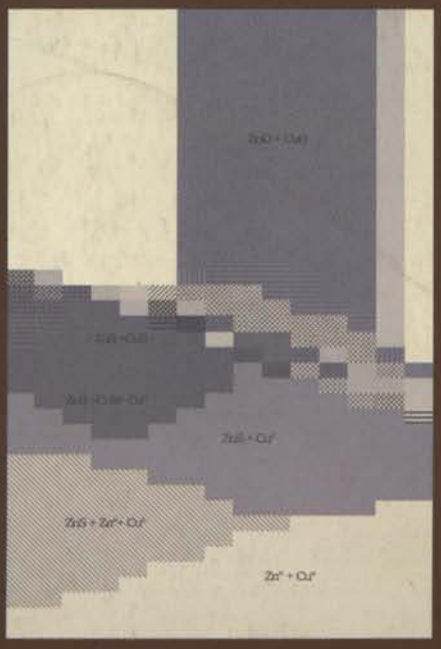
Aurora Magalhães Futuro da Silva

A influência do controlo Eh/pH em flutuação diferencial de sulfuretos complexos

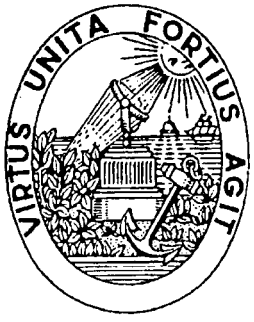




Departamento de Minas
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
1999

A influência do controlo Eh/pH em flutuação diferencial de sulfuretos complexos

Aurora Magalhães Futuro da Silva



622(043)Sil a/INF
UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA II
N.º 63785
CDU
Data / / 19

Cat.
Mag.



Departamento de Minas
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
1999

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para prestação de provas de doutoramento

Tese realizada sob a orientação do
Doutor Mário Rui Machado Leite

e coorientada pelo
Doutor Carlos Manuel Novais Madureira

ao meu Avô

à Ana
ao Pedro
à Francisca
à Teresa
ao Rodrigo

Ao apresentar esta dissertação para apreciação, não podia deixar de referir aqueles que, de um modo ou de outro, contribuíram para que este trabalho fosse uma realidade.

O Prof. Machado Leite pelo permanente estímulo, pelas suas preciosas críticas e sugestões, mas, principalmente, pela sua amizade.
O Prof. Carlos Madureira pelo carinho, incentivo e disponibilidade com que pudemos contar desde o primeiro dia no DEP. MINAS (e também pelo lenço).
O Alexandre Leite pelo auxílio sistemático e, principalmente, pelo ombro amigo com que sempre pudemos contar em todos os momentos de crise.
O Prof. Eurico Pereira e Dr. José Feliciano pela ajuda na Geologia II.
A Cristina Vila e Joaquim Gois pela amizade.
A Eng. Graciete Fernandes e Prof. Eugénia Macedo pela ajuda na resolução dos problemas de cariz termodinâmico.
O Eng. Luís Santos que amavelmente nos disponibilizou alguns dados experimentais de Eh/pH recolhidos em ensaios de flutuação efectuados na Lavaria Piloto da EDM, Aljustrel.
Os restantes colegas com quem diariamente convivemos e que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.
Os meus alunos pela compreensão nos momentos mais difíceis.
A minha sobrinha Ana que carinhosamente leu e anotou alguns trechos desta tese.
Os meus pais, os meus irmãos e as minhas cunhadas pelo afecto e carinho com que sempre me rodearam.

Sem todos vocês teria sido bem mais difícil.

A influência do controlo Eh/pH em flutuação diferencial de sulfuretos complexos

RESUMO

Neste trabalho desenvolveu-se um modelo fenomemológico para o cálculo de Diagramas Eh/pH, apoiado em equações de balanço de massa, para sistemas contendo sulfuretos complexos com calcopirite, galena, blenda e pirite.

A aplicação da metodologia que desenvolvemos neste trabalho caracterizou-se por uma notória complexidade matemática do processo numérico de resolução das equações de balanço de massa, a qual se revelou ser um problema constante nos sistemas concretos que estudámos e, por vezes, de difícil resolução. A necessidade de simplificar as rotinas de cálculo, sem contudo alterar a legitimidade das soluções, levou-nos a adoptar o método de cálculo de Mapas de Equilíbrio em vez dos tradicionais diagramas de Equilíbrio.

Esta abordagem provou ter a vantagem de permitir identificar positivamente as fases em presença e não por inferência. Por outro lado, o método desenvolvido permite também calcular a quantidade de cada espécie sólida formada em equilíbrio, possibilidade que se revelou um interessante instrumento para prever e quantificar um dado complexo metal-xantato e, dessa forma, se obter uma aproximação do valor da flutuabilidade do respectivo mineral em análise.

A exploração numérica do modelo foi conduzida na perspectiva da sua utilização como instrumento de enquadramento conceptual do método de flutuação, nomeadamente na flutuação diferencial de sulfuretos polimetálicos.

Palavras chave: Diagramas Eh/pH; flutuação; sulfuretos complexos

L'influence du controle Eh/pH dans la flottation différentielle des sulfures complexes

RÉSUMÉ

Un modèle phénoménologique pour le calcul des diagrammes Eh/pH appuyé sur équations du bilan de matière pour des systèmes contenant des sulfures complexes avec chalcopyrite, galène, blende et pyrite.

L'application de la métodologie developpée dans ce travail introduit une exceptionnelle compléxité du processus numérique de résolution des équations du bilan de matière, compléxité qui s'est avérée une caractéristique constante dans tous les problèmes traités. Le besoin de simplifier les routines de calcul sans affecter la légitimité des solutions nous a amené à la méthode de calcul des Cartes d'Équilibre à la place des classiques Diagrammes d'Équilibre.

Cette aproche a démontré prosséder l'avantage d'identifier positivemente – c'est à dire, sans inférences médiates – les phases en presence en même temps qu'elle permet le calcul de la quantité de chaque espèce formée à l'équilibre, possibilité qui répresente un instrument intéressant pour prédire et quantifier la formation de complexes métal-xanthate et, par ce biais, d'obtenir une approximation à la valeur de la flottabilité d'une certaine espèce minérale.

Explotation du modèle en vue de son utilisation comme instrument d'encadrement conceptuel de la méthode de flottation et, plus précisément, de la flottation differentielle des sulfures polymétalliques.

Mots-clés: Diagrammes Eh/pH; flottation; sulfures complexes

Effect of Eh/pH control in differential flotation of complex sulphides

ABSTRACT

A phenomenological model for the calculation of Eh/pH Diagrams is developed based on mass balancing equations, applied to the description of the stability of sulphide systems with chalcopyrite, galena, sphalerite and pyrite.

Numerical problems of great mathematical difficulty arise when the developed methodology is applied to the study of real mineral system. The need to simplify the numerical procedures without altering the validity of the solutions led us to use a calculation method of discrete Maps of Eh/pH instead of the classical equilibrium diagrams.

The outcome of these experiments allowed us to identify the solid phases, as well as the calculation of the quantity of each chemical species in equilibrium without implied assumptions. This feature turned the model into an interesting tool for estimating the amount of such a metal-xanthate complex formed on the sulphide surface, thus obtaining a good approximation to the measure of mineral flotability.

Numerical experimentation with the model through some cases studies, demonstrated its ability for usage as a conceptual framework for understanding the behaviour of mineral flotation, namely the differential flotation of polimetallic sulphides.

Key words: Eh/pH Diagrams; flotation; complex sulphides

I. Introdução

II. A evolução dos conceitos e das técnicas de separação por flutuação

As fases pré-técnica e paleotécnica

A fase científico-técnica

Abordagens empírico-industriais

A flutuação em óleos

A flutuação filmíca

O início da flutuação filmica e o caracter anti-natural das espumas

O início da flutuação em espumas

O "erro" cinético

A correcção do "erro"

A redução da quantidade de óleo

Os colectores químicos no lugar dos óleos

Os agentes inorgânicos e a flutuação selectiva

A flutuação sulfídrica e os sabões

A flutuação catiónica

Aglomeração

Resumo

Abordagens científicas

Ângulos de contacto

Cinética da flutuação

Potencial zeta

Flutuametria

Diagramas Eh/pH

À guisa de conclusão

III. Os antecedentes do modelo

Um ponto de vista operacional dos diagramas Eh/pH

A fase inicial do nosso modelo de 1990

Os diagramas Eh/pH usando equações de balanço de massa

O nosso modelo de 1990

IV. Mapas Eh/pH para o sistema Cu-Pb-Zn-Fe-S-H_2O

IV – 1. O modelo de cálculo

As restrições do modelo e alguns apontamentos sobre elas

Apresentação do modelo genérico

Anexo a IV – 1. Modelo de cálculo

Concretização do modelo de cálculo para sistemas Cu-Pb-Zn-Fe-S-H_2O

IV – 2. A origem dos dados termodinâmicos

A influência do valor da energia livre de formação dos compostos nos diagramas Eh/pH.

A influência da temperatura nos diagramas Eh/pH.

O significado da forma Normal - $G_f°$ e da forma Delta - $\Delta_f G°$.

Funções de variação da energia livre de formação com a temperatura para as espécies que integram o modelo

IV – 3. As espécies de enxofre

O sistema PbS-H_2O

A influência dos iões plumbíferos

A influência das espécies poliatómicas de enxofre

As soluções dos polinómios

Os outros sistemas

IV – 4. Os problemas numéricos

O método da bissecção

A evolução dos diagramas Eh/pH *vs* o número de iterações

O aparecimento de zincite em ambientes redutores

O método de Newton

O que fizemos para resolver

Alguns gráficos das funções

A precisão de trabalho e a realidade

IV – 5. Inclusão dos xantatos no sistema

Algumas considerações acerca dos xantatos

Os complexos metal-xantato

A escolha dos dados termodinâmicos

Os sistemas Sulfuretos-Xantatos-Água

Anexo a IV-5. Inclusão dos xantatos no sistema

Concretização do modelo de cálculo para sistemas Sulfuretos-Xantatos-H_2O

V. A exploração do modelo

V – 1. Mapas Eh/pH simulando sistemas simples com aplicação em flutuação

A leitura dos mapas

Ensaio de validação do modelo de cálculo

Uma leitura quantitativa dos mapas

A influência do potencial de oxidação na formação de $Pb(EtX)_2$

A influência do pH na formação de $Pb(EtX)_2$

O paralelismo entre a percentagem de compostos metal-xantato e a recuperação de um processo de flutuação

V – 2. Influência do comprimento da cadeia hidrocarbonatada dos xantatos

As simulações com etilxantato de potássio

As simulações com amilxantato de potássio
A interpretação dos resultados

V – 3. Análise da depressão e activação da blenda

A depressão da blenda
A activação da blenda
Uma aplicação

V- 4. Análise da flutuação diferencial de um minério complexo

Análise do sistema triplo – polpa para flutuação da calcopirite
Análise do sistema duplo – polpa para flutuação da galena
Análise do sistema simples – polpa para flutuação da blenda
Análise de alguns resultados experimentais

VI. Conclusões

Bibliografia

Anexo

Os coeficientes de transformação

Anexo

Listagem do programa

Capítulo I

Introdução

As árvores crescem sós. E a sós florescem.

Começam por ser nada. Pouco a pouco
se levantam do chão, se alteiam palmo a palmo.

Crescendo deitam ramos, e os ramos outros ramos,
e deles nascem folhas, e as folhas multiplicam-se.

Depois, por entre as folhas, vão-se esboçando as flores,
e então crescem as flores, e as flores produzem frutos,
e os frutos dão sementes,
e as sementes preparam novas árvores.

A.Gedeão, *Poema das árvores*
in Poesia Completa, 1996

Com o início do séc. XX a Preparação de Minérios assiste ao aparecimento de um novo processo de concentração que vai revolucionar por completo toda a tecnologia de recuperação industrial dos minérios de sulfuretos metálicos – a Flutuação nas suas várias modalidades, mas em particular a Flutuação por Espumas.

O sucesso industrial desta nova técnica e a sua difusão são de tal modo notáveis que é possível afirmar que mais de 80% da actual produção mundial de concentrados de minérios metálicos .é obtida por este meio.

Tal como em outros domínios tecnológicos, à medida que a aplicação da técnica se ia difundindo, na retaguarda desenvolviam-se os estudos científicos na busca da interpretação dos sucessos e insucessos experimentais. O objectivo principal da investigação era a construção de uma teoria básica capaz de integrar os conhecimentos empíricos que se iam acumulando para, numa segunda fase, servir de guia a novas pesquisas mais racionais.

Contudo, se bem que muitos investigadores a esta causa tenham dedicado muito da sua capacidade e inteligência, grandes laboratórios continuem a trabalhar nesta área científica e tecnológica e extensa

bibliografia tenha sido produzida e publicada, ainda hoje grande parte do domínio técnico do método continua a basear-se essencialmente em conhecimento empírico, por sinal, solidamente suportado por excelentes bases de dados sobre as propriedades dos minerais e dos reagentes que a tecnologia se encarregou de desenvolver especificamente para optimização do processo.

Com efeito, o desenvolvimento da flutuação foi sendo construído a partir da experimentação, muitas vezes feita de um modo intuitivo e mesmo acidental, sem, aparentemente, qualquer fundamentação científica de base que a suportasse. Um caso exemplar foi a descoberta feita pela *The American Zinc Company* (Mascot – USA), em 1914, durante o tratamento de um minério de blenda com ganga carbonatada, de que o sulfato de cobre (resultante da combinação do ácido sulfúrico, adicionado para produzir uma polpa com pH ácido com *"folha"* de cobre que revestia uma célula de flutuação construída em madeira) funcionava como activador daquele sulfureto. A exemplo desta, outras descobertas foram realizadas e com elas foi-se criando uma importante base de conhecimentos que sugere para cada minério qual, ou quais os reagentes e as condições em que se deve procurar a optimização da flutuação.

Desta forma, e regra geral, o modo encontrado pelos técnicos de flutuação para fazer face às variações dos factores internos que afectam o minério que alimenta uma célula de flutuação, como por exemplo o teor, a paragénese o estado de oxidação, o grau de libertação, etc., foi actuar nas variáveis externas ao processo, como por exemplo o tipo e quantidade de reagente, os parâmetros de afinação da célula, a diluição, etc., mas sempre numa perspectiva de tentativa-erro e, normalmente, sem auxílio de grandes suportes conceptuais que de um modo global integrasse todos os fenómenos em jogo.

Mas, apesar dos inúmeros sucessos industriais que este tipo de actuação tem vindo a conseguir, vários têm sido os investigadores que ao reconhecer as carências científicas do processo se têm debruçado sobre o problema na busca de um contexto científico mais sólido e capaz de servir de suporte a uma investigação orientada e mais eficaz na procura de soluções para o tratamento de minérios mais complexos, como por exemplo os sulfuretos polimetálicos.

Mesmo com o apoio desses contributos, frequentemente somos levados a acreditar numa certa temperamentabilidade do processo de flutuação de sulfuretos quando, por exemplo, uma flutuação que corre bem nas primeiras células e que se torna impossível nas outras (ou o fenómeno inverso), ou então que à medida que o tempo decorre se observa uma descida nos valores do pH que a adição de cal ou carbonato não consegue vencer. A importância destes fenómenos era já reconhecida em 1929, quando Gaudin definiu os valores de pH de flutuação críticos para cada mineral, tornando-se o pH, a partir dessa data, um dos parâmetros de controlo da flutuação. Mas só o desenvolvimento dos estudos electroquímicos e de química física realizados nos últimos 30 anos permitiram compreender os fenómenos de oxidação–redução das partículas e demostrar a importância do papel dos fenómenos interfaciais na flutuação. Estes estudos permitiram por isso provar que a flutuação não é dependente apenas do pH, mas sim do controlo que este, juntamente com o potencial de oxidação (Eh) produzem no meio.

À medida que os estudos electroquímicos e de química-física se mostravam extremamente valiosos e úteis para o controlo do processo, e em particular para a tecnologia dos reagentes, foram-se acumulando conhecimentos que se vieram a tornar decisivos para entender a descida dos valores do pH à medida que a flutuação decorre e que a adição do

regulador não consegue deter, ou então o facto de na paragénese habitual aparecer um mineral diferente que vai obrigar a rotinas diferentes, ou mesmo poder vir a comprometer o próprio processo.

Um primeiro contributo para levantar o véu que cobria este problema surge pela primeira vez em 1984 com Mourão Gomes, que após uma série de ensaios de flutuação com minérios complexos de Aljustrel, nos quais o ar foi parcialmente substituído por azoto, sugere que a flutuação de sulfuretos provenientes de um jazigo exalativo-sedimentar deveria ser encarada conceptualmente como um prolongamento dos processos geoquímicos naturais que originaram o jazigo. Como tal, deveria ser interpretado pelas mesmas ferramentas teóricas usadas na metalogénese. Com efeito, a flutuação diferencial de Cu, Pb e Zn, que frequentemente se pretende realizar, em nada é diferente da diferenciação geoquímica observada em diversos jazigos oceânicos do tipo Kuroko, ou sedimentares do tipo Kupferschiefer.

O paralelismo dinâmico entre os processos geológicos naturais é encontrado ao reconhecer que durante um ensaio de flutuação numa célula mecânica, a injecção de ar para o fabrico de bolhas ou o uso de reagentes sulfurizantes (redutores) estão continuamente a alterar as condições de oxidação–redução do meio. Uma vez reconhecido este ponto de vista, será legítimo usar em flutuação o mesmo tipo de ferramentas da metalogénese, nomeadamente os Diagramas Eh/pH: na medida em que estes diagramas descrevem as condições de equilíbrio termodinâmico que regem a estabilidade dos componentes minerais em presença no meio aquoso à medida que as condições de oxidação-redução evoluem, então poderemos ter neles um importante apoio para interpretar a evolução do processo de separação decorrente no interior de uma célula de flutuação.

Recorrendo sistematicamente aos clássicos diagramas geoquímicos de Garrels and Christ (1965) para guiar o seu raciocínio, Mourão Gomes conduz uma série de ensaios de flutuação em que demonstra que as melhores condições de selectividade para a recuperação do Cobre se obtêm quando, de uma forma empírica através do controlo expedito da mistura ar-azoto, consegue impedir a subida do Eh e manter as condições química da polpa dentro dos limites do campo de estabilidade da calcopirite e sem atingir o campo da galena e da blenda.

O autor termina o seu trabalho lamentando a não existência de diagramas Eh/pH que se adaptem à flutuação, pois em geral não apresentam conjuntamente os minerais que ocorrem num minério complexo como o que estava estudando, e desejando que fossem desenvolvidos trabalhos nesse domínio.

A formulação desse desejo, aliado ao reconhecimento da importância do estado de oxidação das superfícies, quando encaradas como resultante das propriedades químicas dos grupos que se encontram activos em determinado momento, função da história das variações de Eh/pH dessa interface, analisada à luz dos respectivos diagramas, foram o embrião do projecto de investigação em que nos integramos e que se vem desenvolvendo, de uma forma faseada, ao longo de quase uma década.

Iniciada a nossa carreira académica em 1986, como assistente estagiária, ligada essencialmente a disciplinas da área das Ciências da Terra e, em menor grau, à Preparação de Minérios, quando se começa a perspectivar a necessidade de encontrar um tema para investigar nas várias etapas de progressão na carreira docente, a extrema sensibilidade dos nossos orientadores Prof. Machado Leite e Prof. Madureira, que rapidamente se apercebem dos nossos interesses científicos, leva-nos a seleccionar para tal a problemática dos diagramas Eh/pH, que dependendo

da perspectiva com que é analisada contempla, quer a metalogénese, quer a preparação de minérios, quer mesmo um certo gosto pessoal pela área científica da Química o qual tinha sido construído durante a realização de algum trabalho experimental, se bem que com outros objectivos.

A primeira fase do trabalho cujo objectivo foi *"A elaboração de um programa de computador para o cálculo de Diagramas Eh/pH, adaptados aos meios usados na flutuação de sulfuretos"*, termina, em 1990, com a apresentação e discussão do relatório – **Diagramas Eh/pH para a caracterização de polpas de flutuação. Aplicação ao caso dos minerais sulfuretados** – para Provas de Capacidade Científica.

Os problemas de instabilidade numérica que encontramos ao implementar as rotinas de cálculo dos diagramas Eh/pH, construídas a partir de equações de balanço de massa que caracterizam os sistemas, quando aplicadas a sistemas concretos levou-nos a abandonar a filosofia tradicional dos diagramas Eh/pH caracterizada por linhas de equilíbrio que delimitavam os campos de estabilidade dos vários minerais para passar a usar os Mapas Eh/pH que nos permitem saber qual ou quais as espécies que se encontram em equilíbrio para cada par de valores da matriz Eh/pH. Uma vez adoptada esta filosofia, foram elaborados e validados os algoritmos de cálculo para construção dos diagramas para os sistemas $PbS–H_2O$, $ZnS–H_2O$ e $FeS_2–H_2O$.

Na altura a validação foi efectuada segundo duas perspectivas complementares. Uma, a perspectiva geoquímica, que permitiu testar os diagramas no estudo da evolução geoquímica de um jazigo mineral, a qual foi feita de um modo bastante atraente ao construirmos uma aula sobre o conceito de *filtro metalogenético* desempenhado pela interface ar-água, que induz a diferenciação geoquímica de vários minerais. Esta vertente foi explorada na prova de Aptidão Pedagógica intitulada - **A alteração**

supergénica de jazigos de sulfuretos. Uma aula do curso de metalogénese global. A outra a validação foi feita em termos de flutuação apresentando o enquadramento teórico para interpretação de algumas rotinas usadas no tratamento de minérios. Contudo esta perspectiva não foi plenamente conseguida pois, por questões de tempo, não foi possível desenvolver alguns sistemas como, por exemplo, a calcopirite que é um dos minerais importantes dos sulfuretos complexos. Um outro ponto não atingido foi a introdução de reagentes, ficando, por isso, um grande campo de trabalho em aberto para explorações futuras.

Assim, passados uns anos o tema é de novo retomado, partindo agora de uma base mais sólida que nos permitiu retrabalhar os algoritmos anteriormente produzidos com os seguintes objectivos principais:

1. Alargar o campo de aplicação do Modelo de Cálculo, incluindo novos compostos, nomeadamente o Cobre e os Xantatos. Construção do sistema global Cu-Pb-Zn-Fe-S-H_2O-Xantato, possibilitando o cálculo de sistemas simples (um metal), duplos (dois metais), triplos (três metais) e sistemas metal-xantato.
2. Aumentar e consolidar a base de dados termodinâmicos. Ao mesmo tempo, validar o Modelo face às instabilidades numéricas e ao mau condicionamento de determinados aspectos do cálculo das raízes.
3. Explorar o Modelo na perspectiva da sua utilização como instrumento de enquadramento conceptual do método de flutuação e para controlo da sua aplicação à flutuação diferencial de sulfuretos polimetálicos.

O presente trabalho está dividido em 3 partes principais:

Primeira Parte: INTRODUÇÃO

Nesta parte do trabalho é feito um passeio ao longo da história da flutuação, desde o seu início no final do XIX, com uma pequena incursão por períodos mais remotos, até à actualidade, passando pelo aparecimento da flutuação em espumas, o desenvolvimento da flutuação química com o descoberta dos xantatos, a flutuação diferencial e a posterior extensão do método a outras famílias de minerais. Um outro aspecto é a apresentação de alguns campos do conhecimento usados pela flutuação e que vieram de outras áreas, como por exemplo os conceitos de ângulo de contacto e a cinética de flutuação, inicialmente desenvolvidos pela engenharia química.

Seguidamente são apresentados os antecedentes do trabalho actual. Descreve-se o modelo inicialmente construído para cálculo de Diagramas Eh/pH para sistemas contemplando sistemas simples com galena, blenda e pirite, o qual foi construído sobre o ponto de vista de Pritzker and Yoon (1984) que delineiam um esquema de cálculo apoiado em equações de balanço de massa.

Segunda parte: MAPAS Eh/pH PARA O SISTEMA Cu-Pb-Zn-Fe-S-H_2O

Esta é a parte central do trabalho desenvolvido, correspondendo à apresentação do Modelo de Cálculo nos seus detalhes principais. Esta segunda parte está dividida em 5 Sub-Capítulos.

Num primiero Sub-Capítulo sobre o **Modelo de Cálculo** descrevem-se a construção do modelo e os passos fundamentais do algoritmo de cálculo para contemplar os novos objectivos acima descritos. Mostra-se como a investigação actual se apoia no trabalho anterior, dando particular

relevo à identificação dos aspectos criativos introduzidos no processo de cálculo.

Como a implementação prática do modelo teórico no que concerne à escolha dos **dados termodinâmicos** sobre energias de formação não se afigurou um procedimento simples, atendendo em particular à disparidade qualitativa e quantitativa das fontes existentes na literatura, dedica-se um Sub-Capítulo ao estudo e à selecção bibliográfica dos dados. Numa primeira parte mostra-se que a qualidade dos dados da literatura varia consoante a origem e a época em foram determinados e está normalmente efectada por erros experimentais derivados de condições operatórias nem sempre explicitadas pela referência. Seguidamente investiga-se a influência da variabilidade dos dados nos resultados, para depois se consolidar a Base de Dados seleccionada para servir de suporte ao desenvolvimento do trabalho.

No Sub-Capítulo seguinte mostra-se como o domínio de estabilidade de alguns compostos e, portanto, o Diagrama Eh/pH, é fortemente influenciado pelos iões polissulfuretos que forem considerados, devido aos valores extremamente elevados, ou extremamente baixos assumidos pelos seus coeficientes de transformação. Nesta secção, para além de se descreverem os detalhes selecção e escrita das equações para expressão de cada uma das **espécies presentes** numa delas, mostra-se que o número de graus de liberdade da construção do modelo depende da exaustividade da descrição dessas espécies. Porque a forma e extensão dos campos de estabilidade de cada composto depende desse número de graus de liberdade, um dado Diagrama calculado tem sempre e apenas um valor relativo, pelo que se propõe uma estratégia de trabalho que consiste na construção de um Diagrama-Padrão de referência para cada caso a estudar.

Por outro lado, retorna-se à análise das instabilidades numéricas que derivam da complexidade matemática do processo de resolução de sistemas de polinómios de grau elevado, por vezes superior a dez, devido ao seu mau condicionamento. O Sub-Capítulo **Os problemas numéricos** trata deste tema.

Porque o grande desenvolvimento tecnológico atingido pela flutuação por espumas se deve à descoberta da possibilidade de modificar a flutuabilidade dos sulfuretos pela utilização de reagentes, o Sub-Capítulo IV -5 é dedicado à **inclusão do xantatos no sistema**. Revêem-se alguns conceitos básicos sobre química da flutuação para introduzir o estudo das propriedades dos xantatos e do seu processo de decomposição em meio aquoso. O capítulo é conduzido essencialmente na perspectiva da discussão sobre a natureza dos produtos formados na superfície dos minerais quando estes reagem com soluções aquosas de xantatos. A secção termina com a apresentação de um Mapa Eh/pH global para o sistema Sulfuretos-Xantatos-H_2O, contemplando os quatro metais e dois xantatos homólogos (etil- e amilxantato).

Terceira parte: A EXPLORAÇÃO DO MODELO

É, normalmente, aceite que a hidrofobicidade dos sulfuretos é conferida pela sua reacção com os xantatos produzindo complexos metal-xantato que serão absorvidos na sua superfície. Por isso, o estudo do comportamento do sistema quando diferentes quantidade de etilxantato de potássio são adicionadas permite definir a gama de pH/Eh óptimos de flutuação da calcopirite, galena, blenda e pirite. A estes casos é dedicada esta terceira parte.

Num primeiro Sub-Capítulo são apresentados **Mapas Eh/pH simulando sistemas simples com aplicação em flutuação**.

Como um dos raciocínios em que se baseia a tecnologia de fabrico dos reagentes assenta no pressuposto de que o carácter aérofilo produzido por um dado reagente aumenta com o **comprimento da cadeia hidrocarbonatada**, constroi-se uma sequência de Mapas para comparar o comportamento de um sistema contendo blenda e diferentes quantidades de etil- e amilxantato de potássio, mostrando que a formação de xantato de zinco para pequenas quantidades de colector só é possível quando o xantato considerado é o de cadeia longa.

Na gama normal de Eh e pH de flutuação, a análise dos diagramas Eh/pH mostra-nos que a galena e blenda têm campos de estabilidade coincidentes, não sendo possível flutuá-los separadamente. Por isso, um dos métodos encontrado para contornar o problema consiste na introdução de sulfato de zinco na célula de flutuação para deprimir a blenda. No Sub-Capítulo dedicado à **análise da depressão e activação da Blenda** observam-se as alterações da forma e dimensão dos campos de estabilidade dos compostos de zinco após a introdução do sulfato de zinco e, posteriormente, com o sulfato de cobre, procurando interpretar e justificar a prática da flutuação diferencial de misturas de sulfuretos com blenda.

A análise de processo de flutuação a que se refere toda a terceira parte do trabalho está, também, suportada por uma particularidade do modelo de cálculo que permite determinar não apenas quais os compostos sólidos estáveis em determinadas condições, mas, também, a quantidade formada de cada um. Esta possibilidade constitui-se numa peculiaridade inovadora do modelo desenvolvido, na medida que à quantidade formada de um dado composto aerófilo pode ser associada uma probabilidade de flutuação. Deste modo, embora sobre o diagrama de equilíbrio Eh/pH não se possam fazer conjecturas sobre a cinética do processo de flutuação, uma

análise dessas quantidades formadas permite prever as melhores condições para optimização do processo.

O último Sub-capítulo desta segunda parte do trabalho debruça-se sobre o **Estudo do caso da Flutuação Diferencial da Lavaria de Aljustrel**. Com base nas metodologias de análise que são utilizadas na análise dos casos mais simples descritos nos sub-capítulos anteriores, é desenvolvido um procedimento de análise da flutuação diferencial do minério da Mina do Moinho com o qual se dá cumprimento ao 3º objectivo inicialmente proposto: exploração do Modelo na perspectiva da sua utilização como instrumento de enquadramento conceptual do método de flutuação e para controlo da sua aplicação à flutuação diferencial de sulfuretos polimetálicos.

Finalmente, no último capítulo são apresentadas algumas conclusões e são apontadas alguns caminhos para desenvolvimento futuro do trabalho.

Capítulo II

A evolução dos conceitos e das técnicas da separação por flutuação

O tempo sem pôr tempo vai correndo
Sem tempo não se vão as coisas vendo,
Por tempo o tempo vai profetizando.
Do tempo o tempo só pode ir falando
Que o tempo mostra o tempo que vai sendo,
Com o tempo vão-se os tempos entendendo,
Que o tempo vários tempos vai mostrando.
Nunca o tempo perdido he mais cobrado
Que se o tempo nos tira o que é presente,
Mal pode dar o tempo o que he passado:
O tempo gaste bem todo o prudente
Que se o tempo que gasta he bem gastado
Todo o tempo passado tem presente.

Theatro Universal de Novidades para 1744

Sem o desenvolvimento, no início do nosso século, da flutuação em espumas a indústria mineira não existiria certamente na forma em que a conhecemos hoje. Com efeito, provavelmente nenhum outro processo metalúrgico na história da indústria mineira foi responsável por tamanho aumento na produção de minerais como o foi a estranha e complexa técnica da flutuação. Isto porque o mundo é hoje, virtualmente, dependente de metais como o cobre, o chumbo e o zinco que são maioritária, se não exclusivamente, processados por flutuação em espumas.

A flutuação permite a exploração de minérios complexos, de baixo teor e de calibre de ocorrência muito reduzido, minérios que seriam desperdiçados caso tivessem de ser tratados pelos clássicos métodos de concentração gravítica. Assim, a flutuação converteu em minas – e, portanto, em entidades económicas de direito próprio – certos depósitos – entidades de interesse apenas geológico enquanto "anomalias" ou *freaks* dos processos petrogénicos universalmente presentes na crusta – que de outro modo seriam economicamente inviáveis. De facto, algumas escombreiras resultantes dos tradicionais processos de concentração gravítica apresentavam teores mai s elevados que muitos dos minérios hoje

explorados mesmo em lavra subterrânea, tendo muitas dessas escombreiras sido recentemente retomadas por processos de flutuação.

No início, os esforços de pesquisa em matéria de flutuação foram dirigidos na direcção do processamento do cobre, chumbo e zinco, mas posteriormente foram-se estendendo a outros metais, como por exemplo o molibdénio, o crómio, o níquel e o tungsténio. Mas não é tudo: hoje, a flutuação é também um método usado no tratamento de minerais não-metálicos, como por exemplo fosfatos, feldspatos, espodumena e outros, apresentando bons resultados para a recuperação desses minerais.

Mas a flutuação é também usada fora da indústria mineira, particularmente, na indústria química, do papel e na indústria alimentar. Com os problemas ambientais com que hoje nos debatemos, temos vindo a assistir ao aparecimento e desenvolvimento de aplicações da flutuação também nesta área. A reciclagem de plásticos – mediante separação prévia segundo a sua composição –, o tratamento de águas – geralmente como uma técnica de separação sólido-líquido –, a flutuação de pigmentos e tinta das pastas de papel, são algumas das aplicações da flutuação no domínio do ambiente.

Tem desde há muito sido um princípio metodológico básico do trabalho do nosso Departamento – tanto em matéria de ensino como de investigação – que, sendo a Tecnologia um complexo processo fruto da convergência de todas as capacidades do espírito humano, nenhum dos seus inúmeros ramos pode ser compreendido sem que o estudo (de carácter necessariamente histórico) dos processos heurísticos que lhe estiveram subjacentes acompanhe a crítica epistemológica dos seus fundamentos racionais. Por acréscimo, um tal princípio tem o mérito de transformar o esforço tecnológico naquilo que efectivamente é antes de

tudo – e que a tecnocracite moderna procura por todos os meios retirar-lhe –: um verdadeiro acto de cultura.

Sucede, mais, que a história do desenvolvimento da tecnologia da flutuação ilustra de modo exemplar – embora com notáveis e sintomáticos anacronismos – as sucessivas etapas do desenvolvimento tecnológico em geral, tal como identificadas originalmente por Lewis Mumford em *"Technics and Civilization"* e posteriormente desenvolvida por muitos outros.

(a) A fase eotécnica (ou, em sentido estrito, pré-técnica), que cobre todo o Paleolítico, em que

- O repertório dos actos técnicos é extremamente escasso e não chega para formar um corpo suficientemente volumoso e ligado internamente para que possa destacar-se e diferenciar-se do repertório dos actos *"naturais"* (isto é, da adaptação mais ou menos automática do organismo ao ambiente sob a acção de pulsões biológicas tão profundas que mal conseguimos a analisá-las) que é, nesta época, incomparavelmente maior que aquele;
- A simplicidade e escassez dessas técnicas primitivas permite que os respectivos actos seja indistintamente executados por qualquer dos membros da sociedade;
- Em consequência, o Homem não toma consciência da Técnica no seu momento mais característico e revelador, o da invenção: o primitivo inventa sem saber que pode inventar e, porque o não sabe, o seu inventar não é uma deliberada e premeditada procura de soluções; estas, embora não apareçam por puro acaso, aparecem em relação muito frouxa com a actividade que lhes dá origem, surgindo ao Homem como uma dimensão mais da própria Natureza,

como o poder que esta tem de lhe proporcionar (e não o inverso) – ou nele delegar – certos poderes; a pesquisa "científica" reveste-se essencialmente de um carácter lúdico, quase infantil, de tentativa-e-erro ainda não essencialmente distinto da tentativa-e-erro do animal no seu processo de adaptação ao meio;

- Em consequência deste modo pouco eficaz de invenção e do escasso tempo de lazer proporcionado por uma técnica ainda muito incipiente, o desenvolvimento técnico é extremamente lento;

(b) Uma fase paleotécnica (ou técnica, no sentido estrito) que começa muito gradualmente a tomar forma no Neolítico, em que

- O repertório dos actos técnicos cresceu enormemente e alguns deles se tornaram tão complexos que já não são compatíveis com o trabalho a tempo parcial, surgindo a necessidade da *especialização*, desde logo, a nível da própria *aprendizagem*;
- A aprendizagem, por sua vez, faz com que a Técnica assuma um cariz de matéria já elaborada e proveniente de uma longa tradição; o artesão fica, portanto, voltado para o passado, seguindo cega mas habilmente o uso constituído em ritual, e pouco aberto a novidades que podem por em causa uma eficácia penosamente adquirida, de onde uma relativa desaceleração e mesmo, por vezes, estagnação ou retrocesso do progresso técnico que caracteriza esta fase;
- A necessidade, em nome da mesma eficácia, de um intenso contacto do técnico com a condução directa dos processos técnicos, impede-o de tomar consciência da profunda diferença entre os dois grandes momentos da Técnica: a invenção de um plano de actividade, ou método, ou procedimento, e a execução desse plano;

- Em consequência, o progresso é ainda lento, a consciência do processo de invenção é inexistente, a complexidade dos inventos é ainda muito baixa: o artefacto é ainda *instrumento* e não *máquina*, no sentido de que é ainda uma prótese auxiliar do Homem e não uma criação capaz de funcionamento autónomo, na qual o Homem, além do papel de inventor em larga medida inconsciente da invenção, desempenha o papel de servente e de controlador;

(c) Em uma terceira fase, a neotécnica (ou, como mais correntemente se pensa, científico-técnica) – que se inicia com o que é corrente mas incorrectamente conhecido como a Grande Revolução Científica do séc. XVII – em que, face à progressiva complexificação das técnicas, surge a necessidade de uma especialização e divisão de tarefas ainda mais repuxada; a consequência é a *invenção do método analítico* (provavelmente em primeiro lugar na Técnica e só depois na Ciência – a *"nuova scienza"* de Galileu, não tendo sido, certamente, por acaso que o jovem Galileu nunca frequentou a universidade, mas sim os arsenais e os estaleiros navais de Veneza), ou *método arquimediano*, de simplificação e decomposição do objectivo ou resultado total desejado em sucessivos resultados parciais, obteníveis por passos elementares de invenção. Este novo método de inventar contrapõe-se ao, até então dominante, *método aristotélico*, ou *método holístico*, em que a invenção imita directamente a sua finalidade; esta *reinvenção do método de inventar* arrasta a possibilidade da construção das primeiras máquinas verdadeiras, ditas automáticas, e, mais importante ainda, arrasta a possibilidade de um método de ensino racional e analítico, que permite o domínio conceptual dos princípios do funcionamento das máquinas sem necessidade de anos de prática com elas;

(d) Finalmente, pensamos que é possível nos nossos dias encontrar indícios do advento de uma nova fase, que chamaremos tecnológica pela capacidade do discurso lógico e articulado e de uma visão unificada sobre as técnicas e que é topicamente marcada pelo advento do computador digital, a máquina por excelência, ou máquina universal.

1. As fases pré-técnica e paleotécnica

A flutuação, tal como a conhecemos hoje, aparece apenas entre os finais do séc. XIX e o início do séc. XX. Mas a constatação puramente empírica de que certas partículas minerais aderem a gorduras podendo ser removidas da água, na interface dos dois líquidos, é bastante mais antiga. O uso desta propriedade remontaria mesmo à mais alta antiguidade, se podermos dar uma interpretação razoavelmente literal à lenda dos Argonautas do sec. XIII a.C.

Segundo a mitologia grega, o Deus Hermes envia a Nephele um carneiro alado, Crysomallus, cuja pele era feita de ouro, para proteger os seus filhos Phrixus e Helle da maldade de Ino, sua madrasta. Crysomallus coloca as duas crianças no seu dorso e voa para leste em direcção da Cólchida, distante país no Ponto Euxino, o Mar Negro, que é governado pelo rei Aeëtes. Durante a viagem, Helle adormece e cai à água, morrendo no estreito que em sua homenagem viria a designar-se Mar de Helle ou Hellesponto. Ao chegar à Cólchida, Phrixus é recebido hospitaleiramente e, como agradecimento aos deuses por salvarem a sua vida, sacrifica o carneiro no templo de Zeus e, oferece a sua pele ao rei Aeëtes, que a coloca sob a vigilância de um dragão que nunca dormia. Anos mais tarde os Argonautas, liderados pelo herói grego Jasão, primo de Phrixus, viajam em direcção à Cólchida para tentarem recuperar o Velo Dourado. Ao chegarem, são ajudados por Medea, filha de Aeëtes, que por amor a Jason põe o dragão a dormir de modo a que os gregos possam recuperar sem perigo a pele de Crysomallus e levarem-na para a Grécia.

Esta é a lenda, mas o que seria efectivamente o Velo Dourado? Durante os últimos 30 séculos, muita tinta tem sido gasta para tentar explicar o que seria realmente o Velo Dourado. As explicações vão desde o sobrenatural até ao ponto de vista mínero-metalúrgico, passando, ainda pela recreação épica do comércio de ouro entre os gregos e os povos do mar Euxínico. Com efeito, pode encontrar-se uma explicação plausível se pensarmos nos processos de concentração de metais pesados usados ainda na Idade Média e também descritos por Georgius Agricola no seu tratado *"De Re Metallica"* (1556). Segundo este autor, um dos métodos usados na recuperação do ouro (e de outros metais pesados) de aluviões consistia em fazer passar uma corrente de água através de canais inclinados com os fundos recobertos com tecidos ou peles de alguns animais, como por exemplo de cavalos ou bois, sendo as areias auríferas continuamente puxadas para cima, com a ajuda de uma pá de madeira, para permitir a sua separação. O ouro, porque era mais denso, ficava aí retido enquanto o cascalho, menos denso, era levado pela corrente. Habitualmente, quando se fala do papel desempenhado pelas peles de animais na concentração do ouro, apenas se refere o seu aspecto mecânico, ou seja, à função de barreira ou retentor desempenhada pelos pêlos. Mas será que os pêlos, porque estão engordurados, não têm também propriedades colectoras para as partículas finas, ou seja, a gordura não fará aderir as partículas muito finas de ouro aos pêlos, retendo-as? A ser correcta esta hipótese, ou admitindo que o papel das peles era unicamente de concentrador hidrogravítico, o Velo Dourado dos Argonautas podia, muito bem, representar as peles retiradas do fundo dos *sluices*, que devido à acumulação das partículas finas de ouro se encontravam douradas, e que, quando são colocadas a secar, por exemplo penduradas em cordas, para depois se lhes retirar o ouro, elas esvoaçam, tal como a roupa quando

colocada em cordas a secar, dando a sensação de pássaros a voar. Não seria isto que os gregos viam ao circum-navegar a costa da Cólchida?

Agricola apresenta também uma interpretação semelhante, segundo a qual os colchianos escavavam, junto de algumas nascentes de água, pequenas depressões que recobriam com peles de animais às quais aderiam muitas minúsculas partículas de ouro. Então, quando elas eram removidas, os poetas encontravam motivos para inventar o Velo Dourado.

Independentemente de qual, ou quais, as teorias mais correctas para explicar o facto, ele esteve, provavelmente, na mente dos mineiros quando estes idearam alguns os métodos de concentração com peles, não apenas para as partículas de ouro, mas também de prata e de gemas. Estas últimas, nomeadamente os diamantes, eram ainda muito recentemente concentradas em mesas recobertas, não com peles, mas com gorduras.

Na história grega há ainda outros fenómenos que podemos também relacionar com a adesão de partículas aos óleos. Por exemplo, as virgens gregas são representadas segurando nas mãos penas untadas com resinas. Não seriam estas penas usadas para a elas fazerem aderir partículas de certos metais?

Heródoto, no sec.V a.C., conta, embora com algum cepticismo, a história das ilha de Kyraunis (Karkenah), na costa leste de África, onde jovens raparigas apanhavam pó de ouro mergulhando penas de ganso impregnadas com betumes no lodo de determinados charcos.

Aristótoles (384-322 a.C.), no seu livro *"A Geração dos Animais"*, refere que nas minas do Láurio, que durante séculos sustentaram a riqueza de Atenas, o minério de chumbo argentífero era concentrado, na forma de uma espuma esbranquiçada, a partir das lamas da exploração, misturando-lhes óleo e insuflando ar. Este procedimento de amalgamação

com óleo e introdução de bolhas de ar parece ter sido esquecido durante séculos e só muito tarde, nos finais do séc. XIX, ter sido redescoberto.

A primeira referência expressa à flutuação, ou a processos com ela relacionados, surge já na era cristã num manuscrito persa, *"O Livro das Gemas"* de Muhammad ibn Mansûr, escrito no ano 897 da *Hégira* (1491 da era cristã), com a descrição de quatro processos de separação do lápis lazuli por adesão a óleos. A substância que é objecto dos processos de separação é um pigmento mineral azul-ultramarino, usado ainda na pintura do século XIX. O nome dado ao pigmento é *lãjiward, e lãjiward* é a palavra que deu origem a azurite, derivada de *azur* do francês antigo. Mansûr faz a distinção entre o *lãjiward* genuíno, que corresponde à lazurite (ou ao lápis lazuli quando com características de pedra semi-preciosa) cuja ocorrência se dá exclusivamente em calcários cristalinos, e o falso *lãjiward*, que é a azurite e ocorre associado a gangas silicatadas. Pelo facto de a lazurite ser um silicato, com gangas carbonatadas, enquanto a azurite é um carbonato, com gangas silicatadas, em termos químicos, os processos de recuperação de uma espécie serão inversos dos da recuperação da outra. Segundo o manuscrito, a purificação, ou lavagem, do *lãjiward* podia ser feita de quatro maneiras diferentes:

1. *Uma primeira que consiste em ferver em óleo de linhaça duas partes iguais de betume (alcatrão) branco e preto, da Ásia Menor, até tudo estar bem misturado; de seguida limpar (filtrar) a mistura num tecido de linho com um pouco de água e separar dos betumes por lavagem com água quente; esticar depois a massa por várias vezes (tal como uma massa de um bolo) até se tornar branca. O lãjiward, já triturado e pulverizado, amassa-se com a pasta e, durante um mês a pasta é trabalhada de vez em quando; segue-se a lavagem com água morna, num pote vidrado, de modo a separar 3 águas (suspensões). A primeira suspensão aquosa é muito boa, a segunda de qualidade intermédia e a terceira de má qualidade.*
2. *Outro método de lavagem de lãjiward consiste em aquecer em fogo lento uma parte de goma arábica com ½ parte de azeite até atingir uma consistência desejada. O modo de*

reconhecer a consistência correcta consiste em deixar cair uma gota do fluido num pouco de água fria, e, se a gota se mantém intacta à superfície, sem se desfazer, esse é o ponto, caso contrário é necessário continuar a aquecer a mistura. Quando o ponto correcto é atingido, adiciona-se-lhe o lājiward, previamente triturado e pulverizado. A pasta obtida, tal como no primeiro processo, é lavada em 3 águas. Também, como anteriormente, a primeira suspensão transbordante é de boa qualidade, sendo a segunda de média e a terceira de fraca qualidade.

3. *O terceiro processo consiste em adicionar, numa vasilha de latão branco, partes iguais de resina de pinheiro e de goma (de zimbro, mástica ou de incenso), que é colocada ao lume, em fogo lento, o tempo necessário para atingir a fusão da mistura. De seguida, faz-se uma pasta com o lājiward pulverizado e água e esta é adicionada à mistura ainda quente de goma e resina. O conjunto dos ingredientes é mexido durante algum tempo, até que o lājiward esteja completamente homogeneizado com o resto; de seguida adiciona-se água fria para arrefecer a mistura. Após este arrefecimento, o conjunto é de novo aquecido, fundido e mexido. Se o lājiward aparecer, então o objectivo foi atingido. Caso contrário adiciona-se-lhe um pouco de azeite ou sabão e coloca-se a mistura num vaso de porcelana vidrada, deixando-se repousar até que os grãos e poeiras que se encontravam misturados com o lājiward (as gangas) se afundem e o lājiward venha para a superfície e flutue. Então o lājiward é removido da superfície.*
4. *O método de lavagem do falso lājiward consiste em fazer uma pasta com gema de ovo e lājiward, previamente triturado, pulverizado e peneirado, que é amassada energicamente com água morna até ser obtida uma polpa. De seguida, deixa-se repousar a polpa durante uma hora, de modo a que o lājiward possa precipitar. Após esse tempo a sua "água" (na realidade uma suspensão) é vazada para outro recipiente e guardada. Ao precipitado de lājiward é adicionada água quente e trabalhado de novo, sendo o processo repetido 3 ou 4 vezes, retirando-se sempre a água que fica a repousar de modo a deixar precipitar algum lājiward que ainda se encontre em suspensão. Tal como o lājiward anteriormente precipitado, este segundo lājiward precipitado é retomado, repetindo-se 3 vezes o processo descrito acima.*

Dos quatro métodos descritos o único que refere explicitamente a termo flutuação é o terceiro, quando diz: *"....deixa-se repousar até que os grãos e poeiras que se encontravam misturados com o lājiward (as gangas) se*

afundem e o lãjiward venha para a superfície e flutue. Então o lãjiward é removido da superfície". Não temos, naturalmente, a certeza de que o autor do manuscrito está a usar o termo flutuação no sentido técnico actual, o da flutuação em espumas, ou se pelo contrário se está a referir à flutuação em óleos; porém, uma coisa sabemos: houve efectivamente um processo de levitação do *lãjiward*. Continuando, porém, a analisar o terceiro método, nota-se uma provável confusão do autor entre o verdadeiro e o falso *lãjiward*, pois segundo a sua descrição é o *lãjiward* que flutua, enquanto as gangas ficam em suspensão. Segundo Winderlich (1936), a confusão sobre o que seria efectivamente o *lãjiward*, era já anterior, pois existia também num outro manuscrito *"O Livro das Gemas e Perfumes"* escrito por Abulqâsin 'Abdallâh bin 'Alî bin Muhammed bin Abi Tâhir, no ano 700 da *Hégira*. O último capítulo deste livro faz uma completa e cuidadosa descrição das faianças persas. Abulqâsin explica que a cor azul Sulaimânî (o termo Sulaimânî é dado em honra do profeta Salomão), ou azul *lãjiward*, do vidrado é conseguida adicionando 40 partes de matéria prima do vidro (= 105 partes de quartzo + 100 partes de potassa) com 1 parte de *lãjiward*. Mas, provavelmente, ele não estava a referir-se ao verdadeiro *lãjiward*, pois nos vidrados das faianças não são usados os pigmentos de ultramarino, mas sim os minérios de cobalto. Estes minérios, quando são finamente moídos e peneirados, e depois adicionados em pequenas quantidades à matéria prima do vidro, conferem ao vidrado uma cor azul profundo, por isso estes minerais foram confundidos com o verdadeiro *lãjiward*. Como vimos, neste caso, a cor era a principal característica a ter em conta, em detrimento da composição do material que era usado; provavelmente, advém também desse facto a confusão de Mansûr. Regressando ao manuscrito deste autor, ele observa que um dos minerais de cor azul usados contém cobre e que um destes minerais produz uma chama cuja

cor varia entre o azul e o verde. Ora, segundo as *"Tábuas de Kobell"*, a chama da lazurite, ou lápis lazuli, é de cor amarela, ao contrário da chama da azurite que é azul ou verde, demonstrando assim que alguns dos minerais usados não poderiam ser *lãjiward* genuína, pois ela nunca reagiria daquela maneira. Se atendermos agora às propriedades químicas de ambos os minerais, lazurite *versus* azurite, bem como ao seu comportamento na presença de óleos, poderemos dizer, com alguma certeza, que Mansûr se estava a referir à azurite e não a genuína *lãjiward* – lazurite. Isto por que, quando uma pasta contendo lazurite é amassada energicamente com uma resina ou com um óleo, o ultramarino fica em suspensão na água de lavagem, precipitando posteriormente quando a água é deixada em repouso. Mas, contrariamente, quando preparamos de modo semelhante uma pasta contendo azurite, ela ascende à superfície como uma espuma, de onde pode ser retirada. Este diferente comportamento apresentado pelos dois minerais é coerente, uma vez que as propriedades dos silicatos não permitem a sua separação na interface óleo-ar, ao contrário dos carbonatos em que este fenómeno é possível.

Fazendo, agora, uma análise dos dois primeiros processos, bem como do último, verificamos que em nenhum deles é referida a palavra flutuação, mas as suas descrições levam-nos a pensar num método criado já no nosso século, o processo de Cattermole, em que os minérios são aglutinados com óleos formando grânulos. Nos processos um e dois de Mansûr, procede-se a uma separação inversa, ou seja, é a ganga carbonatada que é aglutinada, formando grânulos, enquanto o minério se mantém em suspensão e é, posteriormente, precipitado por decantação. No quarto método, promove-se uma verdadeira separação à maneira da que viria a propor Cattermole. Aqui, como o minério é carbonatado, a azurite, é este que forma os

grânulos ao ser misturado com a gema de ovo, sendo depois retirados após precipitação, enquanto a ganga silicatada se mantém em suspensão.

Como síntese dos quatro processos podemos elaborar a seguinte tabela:

PROC.	REAGENTES	PROCEDIMENTO	PRODUTOS
1	Pasta de betumes e óleo de linhaça	Aglutinação minério-óleo, após a pasta ser amassada e lavada	Lazurite em suspensão na água; ganga carbonatada aglutinada
2	Pasta de goma mástica com azeite	Aglutinação minério - óleo, após a pasta ser amassada e lavada	Lazurite em suspensão na água; ganga carbonatada aglutinada
3	Resina de pinheiro e goma (incenso/zimbro /mástica) com azeite ou sabão como suplemento	Flutuação em óleo, ou flutuação em espumas	Azurite (?) flutuada; ganga silicatada em suspensão na água
4	Gema de ovo	Aglomeração com óleo e decantação	Grânulos de azurite precipitados; ganga silicatada em suspensão na água

É também interessante fazer uma análise das substâncias usadas nos vários processos de separação da *lãjiward*. Poder-se-á concluir, embora com algum espanto, que há quatro séculos os reagentes usados não diferiam muito dos seus modernos correspondentes, podendo ser integrados, com facilidade nas classificações actuais. Assim, teremos na classe dos:

- Ácidos resinosos, ácidos gordos e sabões: betumes da Ásia Menor, resina de pinheiro, gomas (arábica, mástica, zimbro), sabões feitos de azeite;
- Ácidos gordos glicerídeos: óleo de linhaça e azeite;
- Reguladores de pH: sabões feitos de azeite.

Alguns destes produtos são utilizados, ainda nos nossos dias, no fabrico dos reagentes usados na flutuação devido às propriedades colectores e espumantes que apresentam.

Embora tenham sido feitas algumas tentativas de encontrar mais referências aos processos de flutuação durante a Idade Média, nomeadamente no livro *"De Re Metallica"*, elas foram infrutíferas. Mas, num trabalho do final do séc. XIX (*"The Chemistry of Paints and Painting"*, Church, 1890) é feita uma descrição de separação do ultramarino, segundo um processo muito semelhante aos descritos por Mânsur. Por essa razão ela é aqui referida e é a seguinte:

"Alguns artesãos, adoptando um processo antigo, transformam o pó numa pasta mole amassando-o e batendo-o com um pouco de resina, óleo de linhaça e cera de abelhas, ou então macerando-o numa massa com uma solução fraca (diluída) de soda ou potassa. A água alcalina separa a maior parte do pigmento, sendo de seguida deixada em repouso para ele sedimentar. A riqueza do produto azul depende, principalmente, da qualidade da pedra, mas é sempre possível obter vários tons a partir do mesmo material original, por meio do processo descrito acima. Essa cores podem variar desde o cinzento azulado aos cinzentos, conhecidos respectivamente, como ultramarino e cinzento mineral, sendo o último o menos valioso e o último a ser obtido, enquanto os pigmentos mais valiosos são depositados da primeira água de lavagem."

Como podemos verificar a semelhança entre a descrição de Church e a que a precedeu quatro séculos é bem nítida testemunhando claramente as sobrevivências em pleno séc. XIX de estádios de desenvolvimento tecnológico que bem poderiam – em uma perspectiva estritamente diacrónica – pensar-se definitivamente ultrapassados.

2. A fase científico-técnica

Actualmente o termo *"flutuação"* está intimamente ligado com a prática de processos de concentração de minérios, em que os sulfuretos metálicos, ou outras partículas, suspensos, numa polpa aquosa, são recuperados na forma de uma espuma. Este processo é, por vezes, designado por *"flutuação em espumas"* de modo a distingui-lo das outras formas de concentração por flutuação, que empregam um outro meio boiante, como por exemplo, a flutuação fílmica e os métodos de adesão a óleos não envolvendo levitação. Esses outros processos podem ser agrupados do seguinte modo:

1 - Aqueles que utilizam o efeito da tensão superficial da água, ou processos fílmicos, tais como, o de Bradford, o de DeBavay , o de MacQuisten e o de Wood.

2 - Métodos em que o óleo é utilizado, quer como aderente, quer como meio boiante, para partículas separadas, ou processo de flutuação em óleo. Estes incluem o uso de massas de óleo, como no processo de Elmore, em que o efeito boiante do óleo pode ser aumentado pela inclusão de algumas bolhas de ar, ou ainda por serrim de madeira recoberto de óleo.

3 - Métodos dependentes da adesão entre o óleo, ou outra gordura, e partículas separadas, mas não recuperadas por levitação (flutuação), denominados processos por adesão, por exemplo, o método de Cattermole, os pratos engordurados e bandas oleadas.

4 - Processos em que é produzida uma espuma mineral com outros gases, que não o ar, gerados por reacções químicas, em que, por vezes, o mineral toma parte; como por exemplo os métodos de Potter, Delprat e Froment.

5 - Os processos no vácuo de Elmore, e métodos de "maior pressão" onde as bolhas de ar são geradas nos minerais e partículas oleadas por acção de diferentes pressões.

Todos estes processos são anteriores à flutuação em espumas, e todos eles, directa ou indirectamente, contribuíram para o seu desenvolvimento. Reconhecendo, por isso, a sua importância, e na tentativa de perceber como surge a flutuação dos nossos dias - a flutuação em espumas, e a razão porque ela não aparece mais cedo, tendo em conta a grande quantidade de trabalho desenvolvido pelos mineralurgistas na utilização destes processos, passaremos, de seguida, a descrevê-los de um modo resumido.

2.1 Abordagens empírico-industriais

A) A flutuação em óleos

O reconhecimento moderno de que os óleos exibem preferência por certo tipo de partículas metálicas, sendo, por isso, atraído para elas, enquanto passam pelas gangas sem as afectar, provocando por isso a levitação das primeiras, ao contrário das últimas que se afundam, foi registado pela primeira vez, em 1860, por William Haynes em Inglaterra (*Brit. Pat. 488/1860*). A sua patente é essencialmente de interesse histórico e académico, porque representa apenas um prólogo ao desenvolvimento da flutuação. Misturando alcatrão mineral e resina com minério moído, numa proporção de 5:9, formava-se uma massa que agarrava as partículas metálicas, sendo posteriormente a ganga removida com ajuda de água. A ideia demonstrou ser completamente impraticável em escala industrial e apenas merece menção porque representa o primeiro registo do uso

deliberado de óleo - um óleo parcialmente solúvel - na concentração de minérios.

O fenómeno inverso, o recobrimento selectivo, por óleo, de certas partículas numa polpa de minérios (em água) em presença de quantidades relativamente pequenas de óleo foi utilizado pelos irmãos Bessel em 1877 (*Deuts. Pat. 42/1877*). A sua patente descreve um processo em que se mistura um minério de grafite com reagentes, um leque variado de óleos ou outros compostos orgânicos, numa proporção de 1 a 10%, em peso, sendo-lhe, de seguida, adicionado água. Posteriormente, esta massa é aquecida (abaixo do ponto de ebulição) e, ao mesmo tempo, suavemente agitada formando uma espuma à superfície que se encontra carregada de grafite, o que permite a recuperação deste mineral. Nesta patente não é dita nenhuma palavra relativamente ao papel da espuma na separação da grafite, mas posteriormente, na sua outra patente (*Deuts. Pat. 39, 369/1886*) os autores reconhecem o efeito do gás como meio de levitação de modo a tornar mais leve que a água o aglomerado de partículas e bolhas e propõem a geração das bolhas de gás na polpa pela reacção entre um ácido e um mineral carbonatado. O fenómeno de adesão ar-sólido, que ocorre na superfície de uma partícula boiante num meio aquoso, usado pelos irmãos Bessel ao promoverem a libertação de bolhas de gás, que quando ascendem à superfície transportam consigo o minério, era já conhecido desde o séc. XVIII, pela publicação do trabalho físico francês M. Petit, *"De l'adhérence des parties de l'air entre elles, et de leur adhérence aux corps qu'elles touchent"*, mas não tinha sido feita nenhuma aplicação sua, conhecida, até ao trabalho dos irmãos alemães.

O marco seguinte no desenvolvimento da moderna prática de flutuação foi dado por Cassie J. Everson que, em colaboração com o marido, desenvolveu um método baseado na afinidade química dos óleos e

substâncias gordas para com as partículas minerais (*U. S. Pat. 348, 157/1886*). Para além dos óleos gordos sulfonatados, ou hidrocarbonetos, adicionavam, também, ácido sulfúrico e, introduziam ar por agitação para aumentar a selectividade da discriminação entre os sulfuretos e a ganga. O colector usado, o *Turkey red oil,* que corresponde, essencialmente, ao ácido oleíco sulfonado, possui propriedades simultaneamente espumantes e colectoras, e é um dos primeiros reagentes com estas duas propriedades a ser introduzido intencionalmente na flutuação. No trabalho está bem patente a certeza de que a acidificação da polpa era necessária para promover uma boa diferenciação do mineral da ganga. Contudo, o método patenteado foi um completo falhanço em termos mineralúrgicos, embora, provavelmente, tenha servido de inspiração para algumas investigações posteriores. Segundo alguns autores da época, o facto de ser uma patente registada por uma mulher, de as suas ideias parecerem absurdas, de trabalhar só e de não ter suporte financeiro ou institucional, foi, provavelmente, a razão do seu falhanço.

Em 1894, George Robson e Samuel Crowder descrevem, também, um processo para separar sulfuretos da ganga, mas negam *"o uso de ácidos ou sais e também o método de separação da ganga por meio da água"*, o que demonstra que estavam cientes das patentes que os precederam. Na sua patente (*Brit. Pat. 427; U. S. Pat. 575, 669/1894*) realçam que efectuam a separação da matéria metálica, apenas, com a mistura de óleos, tal como Haynes tinha descrito. A quantidade de óleo usada era elevada, representando duas a três vezes o peso de minério, logo um método clássico de flutuação das partículas com óleo. Robson e Crowder constróem a primeira instalação industrial na mina de ouro de Gladsir (país de Gales), mas o resultado do seu trabalho não foi inteiramente satisfatório. No

entanto, abriu caminho para um dos eventos decisivos no desenvolvimento flutuação, nomeadamente, a participação dos irmãos Elmore.

Em 1896, o patriarca da família Elmore, William, compra a mina de Glasdir a S. Crowder, e manda os seus dois filhos, Francis Edward e Alexander Stanley, estudá-la, pois a tradicional lavaria, constituída, essencialmente por jigas e mesas, não estava apresentando boas recuperações no tratamento daquela minério (uma calcopirite rica em ouro). Segundo o relato de Stanley, numa das visitas efectuadas à lavaria, o seu irmão notou que existia calcopirite aderente ao óleo que havia gotejado de uma chumaceira do veio do moinho, e assim nasceu a ideia para a sua invenção: *"a calcopirite, seca e em partículas muito finas, podia aderir a uma superfície oleada, enquanto uma rocha (ganga) não podia"*. Várias contendas surgiram então entre os irmãos Elmore e os antigos proprietários, Robson e Crowder, pois na mina existia já, à data da compra pelos Elmore, um processo de flutuação por óleo instalado pelos anteriores proprietários, logo a ideia de flutuar a calcopirite não era tão original assim. Mas, em 1898, F. Elmore obtém a sua primeira patente, descrevendo o processo do seguinte modo: *"o minério pulverizado é, primeiramente, misturado com uma grande quantidade de água; de seguida, é lhe adicionado um tipo de óleo que adere às partículas metálicas, mas que não adere às gangas"*. A mistura de minério moído e água, com o óleo era feita num tambor cilíndrico que descarrega a polpa para uma caixa em forma de V onde a água e a areia se afundam, enquanto o óleo faz boiar os sulfuretos à superfície. A patente introduz a ideia de uma polpa que flui livremente, ao contrário da mistura de óleo com minério moído na presença de uma pequena quantidade de água, como faziam Crowder e Robson. O facto de usarem mais água, implicava também maior quantidade de ar, que era essencial para o sucesso da separação, mas, na sua patente, eles não reconheceram tal

facto. Posteriormente, durante um encontro de mineralurgistas, em 1900, S. Elmore tenta contra-argumentar dizendo que o facto de usarem um misturador Gabbett, que provocava uma violenta agitação da polpa e dispersão de grandes quantidades de ar, provava que ele e seu irmão já tinham reconhecido que era o ar aprisionado no seio do óleo o que permitia que este carregasse mais concentrados do que os teoricamente previstos por considerações puramente gravimétricas. Mas o uso do misturador Gabbett só foi utilizado dois anos mais tarde, em 1902, e nessa altura já se começava a compreender o papel desempenhado pelo ar. Durante essa discussão ninguém foi capaz de explicar o porquê de a carga de concentrados ser 150% maior do que a prevista pela diferença entre o peso específico da água e do óleo. Nem mesmo Sulman e Pickard, que, como veremos posteriormente, foram os *pais* da flutuação em espumas, fizeram qualquer referência à acção do ar, que era arrastado com o minério e a água, enquanto eles estavam a ser misturados no moinho. Algumas das patentes foram assinadas por Francis Elmore (*Brit. Pat. 21, 948/1898; U. S. Pat. 653, 340/1900 e 676, 679/1901*), enquanto as últimas foram assinadas por A. Stanley Elmore (*U. S. Pat. 689, 070/ 1901* e *692, 643/1902*).

Até essa data, o alcance e o significado das patentes dos irmãos Bessel não foi tomado em conta, quer em Inglaterra, quer nos Estados Unidos, por isso os métodos de borbulhar a água por aquecimento desta e a efervescência dos carbonatos por ácidos tiveram que ser redescobertos. Por essa razão, foram apresentadas, entre 1901 e 1904, várias modificações do processo de flutuação em óleo.

Alcide Froment, um engenheiro que trabalhava na mina italiana de Traversella reafirma a influência do gás como veículo de separação dos minerais aderentes a óleos e a sua ganga, ao afirmar *"...se se libertar um gás qualquer no seio de uma polpa, as bolhas desse gás são envolvidas pelos*

minerais sulfuretados e caminham rapidamente para a superfície do líquido, onde formam uma espécie de magma metálico". Na sua patente (*Brit. Pat. 12, 778/1902*) o gás era produzido pela reacção do ácido sulfúrico com a ganga, caso esta fosse carbonatada, ou então, com minérios carbonatados (calcários) intencionalmente adicionados à polpa formada pelo minério, água e óleo.

Na mesma altura, em Janeiro de 1902, Charles V. Potter, a trabalhar em Broken Hill (Austrália) obtém uma patente (*U. S. Pat. 776, 145/1902*) para a flutuação de sulfuretos numa solução ácida quente. Segundo ele, o ácido, após o aquecimento, reage com os sulfuretos solúveis, que estão presentes, formando bolhas de sulfureto de hidrogénio que ao ascenderem transportarão consigo os minerais para a superfície. Surge, aqui, a primeira sugestão anglo-saxónica da ideia de uma bolha.

Em Novembro do mesmo ano, Guillaume D. Delprat, presidente da Broken Hill Proprietary Mine, descreve um processo análogo, mas em que substitui o ácido sulfúrico por bissulfato de sódio. Na sua primeira patente (*U. S. Pat. 735, 071/1903*), ele afirma que o seu processo depende do facto de as partículas de minério serem atacadas pelo ácido para formar gás. Cada partícula de minério após ser atacada terá uma bolha, ou bolhas, aderente a ela, por meio da qual irá flutuar e poderá ser "escumada" da solução. Noutro local da sua patente, afirma que os sulfuretos são rapidamente atacados pelo ácido e que as bolhas de gás formadas rapidamente os carregam para a superfície. Quer nesta patente, quer na de C. Potter temos o primeiro reconhecimento anglo-saxónico da levitação por acção das bolhas. Mas, ao contrário do que ambos tinham imaginado, o responsável pelo geração das bolhas de gás é o CO_2, produzido pela decomposição das gangas carbonatadas, quando atacadas pelos ácidos adicionados, e não o sulfureto de hidrogénio.

Em 1903, Arthur E. Cattermole (*Brit. Pat. 26, 295/1903; Aust. Pat. 1, 910/1904* e *U. S. Pat 763, 259/1904*) apresentou um engenhoso processo de "granulação" dos minerais sulfuretados, que consistia no seguinte: à polpa formada pelo minério e água eram adicionados 4 a 6% de óleo e 2% de "sabão", para promover a mobilização da polpa e a formação de pequenos grânulos. Estes aglomerados, formados pelos sulfuretos e o óleo, afundavam-se e eram separados, por métodos gravíticos, normalmente em mesas Wilfley, das partículas de ganga, não afectadas pelo óleo.

Em 1904, Francis E. Elmore aparece de novo em cena e patenteia vários métodos para introdução de gás na polpa. O primeiro consiste na geração de gás por electrólise da água (*Brit. Pat. 13, 578/1904*), mas, este processo, nunca chegou a ser implementado industrialmente. Posteriormente, subscreve uma nova patente (*Brist. Pat. 17, 816/1904; 826, 411/1906 e 865, 334/1907*) baseada na evolução do gás na polpa, com formação de bolhas, pela reacção de ácidos, que transportam os minerais para a superfície da polpa, sob vácuo, numa máquina do tipo cascata. Este processo foi instalado, pela primeira vez, em 1906 em três minas localizadas em Broken Hill e, posteriormente, em 1910, em Santa Barbara, México, para processamento de um minério de blenda e pirite. Estes minerais eram primeiro flutuados, depois calcinados e, posteriormente, a pirite era separada magneticamente. Apesar das características deste dispositivo estarem muito próximas das de uma célula por agitação (embora não seja uma célula verdadeira), este processo não pode ser considerado uma verdadeira flutuação em espumas, pois nele eram usadas

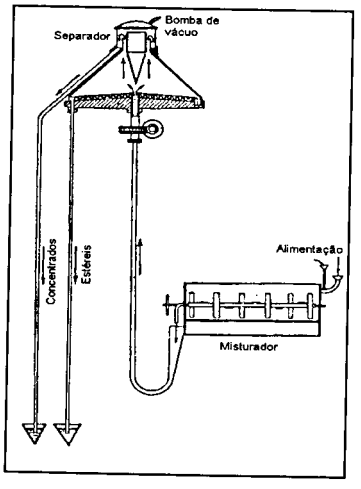


Fig. II.1 – Processo de flutuação em vácuo de Elmore (Taggart, 1945).

grandes quantidades de óleo, quantidades muito superiores a 1%, que é o valor normalmente aceite.

B) A flutuação fílmica

A par da flutuação em óleos descrita atrás, outro tipo de flutuação estava a ser desenvolvida paralelamente – a flutuação fílmica – em que não há nenhuma polpa agitada, nem óleo (ou em muito pequena quantidade), nem a introdução de gás. O termo flutuação fílmica (ou *skin - flotation*) está confinado, na prática, à flutuação de partículas relativamente densas no plano da superfície da água, pelo efeito da tensão superficial, devendo ser distinguida da adsorção na superfície de uma bolha. Todo o processo se baseia no seguinte pressuposto: sempre que o peso de uma partícula (em água) não exceda a força da tensão superficial exercida pelo líquido, em torno da linha de contacto, a partícula flutuará à superfície da água. Ela difere da flutuação em espumas por ser incapaz de lidar com suspensões minerais finas, devido ao elevado número de tais partículas e à distância, relativamente grande, do fundo à superfície da água; ela está pois limitada às partículas cujo tamanho permite o seu transporte mecânico para a superfície da água. Por essa razão, sempre foi pequena a sua aplicação prática.

Hezekiah Bradford foi o pioneiro da flutuação fílmica, obtendo, em 1885 (dois meses antes da patente de Everson sobre a flutuação ácida), a sua primeira patente (*U. S. Pat. 345, 951/1885*) para um método baseado no reconhecimento explícito do efeito da tensão interfacial da água com o ar, descrevendo correctamente a separação dos sulfuretos quando um minério é lançado na superfície de uma fina toalha de água. No seu trabalho refere *"estas partículas flutuantes parecem possuir uma qualidade peculiar que*

repele a água da sua superfície, principalmente quando tais partículas foram expostas, mesmo que momentaneamente, à acção do ar atmosférico; quando tais exposições tiveram lugar, a água é repelida, numa porção suficiente da sua superfície, o que faz com que tais partículas flutuem na superfície da água, enquanto as outras partículas se afundam". Este era o embrião de uma ideia, que eventualmente, poderia ter bastante interesse mineralúrgico, mas que acabou por não ter sucesso.

Em 1892, A.W. Nibelius descreve também um processo semelhante ao de Bradford (*U. S. Pat. 486, 495/1892*).

Em Agosto de 1904, J. F. De Bavay, a trabalhar em Broken Hill, patenteia um processo semelhante ao de Bradford, destinado a tratar os estéreis de uma concentração gravítica realizada previamente. Ele não usa nem ácidos, nem óleos, dependendo inteiramente do efeito da tensão superficial para formar um filme de partículas de sulfuretos, enquanto que as partículas de ganga se afundam. A companhia formada para explorar esta patente afirmou que o processo trabalhava sem estes reagentes, mas admitiu, também, que a flutuação podia ser melhorada caso esses produtos fossem usados, o que veio realmente a acontecer mais tarde (*Aust. Pat. 1, 109; 1, 814/1904 e U. S. Pat. 864, 597/1907*). O processo consistia no seguinte: o minério, após moagem e desenlameamento, era misturado num tanque, durante bastante tempo, com uma solução de ácido sulfúrico. Após decantação o minério afundado era lavado em água e, de seguida, era-lhe adicionada uma pequena quantidade (1:5000) de óleo de castor e querosene. Posteriormente, a polpa alimentava uma série de cones, ou pirâmides, invertidos, cujas faces

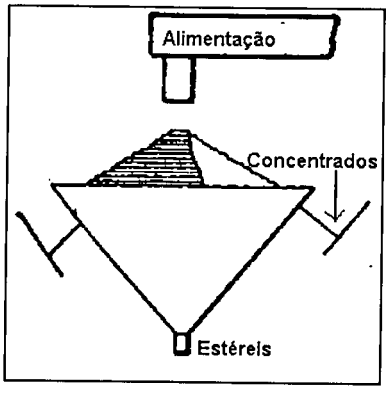


Fig. II.2 – Cone separador de DeBavay (Taggart, 1945).

laterais se desenvolviam em degraus, encontrando a água segundo um determinado ângulo. As partículas oleadas flutuavam, na forma de uma espuma, enquanto as gangas se afundavam; de seguida, o produto afundado era sujeito a várias repetições completas do processo para aumentar a recuperação dos sulfuretos. Este método foi empregue em grande escala nas minas de Broken Hill, mas sempre para minérios livres de argilas. Mas, na verdade, até à data nenhum dos processos já usado nessas minas, Potter, Delprat, Cattermole, ou Elmore, tinha apresentado bons resultados para os minérios não-desenlameados.

Um outro processo comercialmente importante foi o de A. C. Macquisten (*U. S. Pat. 865, 194; 865, 195/1907*), que incluía operações extremamente delicadas e obrigava, tal como o método anterior, a um desenlameamento prévio do minério. A sua primeira instalação, foi montada, na Adelaide Mill (Golconda – Nevada) para tratar um minério com 2.2% de cobre na forma de calcopirite. O minério era introduzido num tubo horizontal (1 m. de diâmetro e 6 m. de comprimento) colocado parcialmente em comprimento dentro de uma caixa com água. O tubo na sua face interior não era liso, mas continha uma hélice que fazia avançar a polpa à medida que este ia rodando, a uma velocidade de, aproximadamente, 30 rpm. A polpa era introduzida numa das extremidades do tubo e uma corrente de água fluía, lentamente, na mesma direcção. Como a polpa era delicadamente levitada no seu percurso, através do tubo, os sulfuretos, que não são molhados pela água, vinham flutuando na superfície enquanto as gangas, que eram

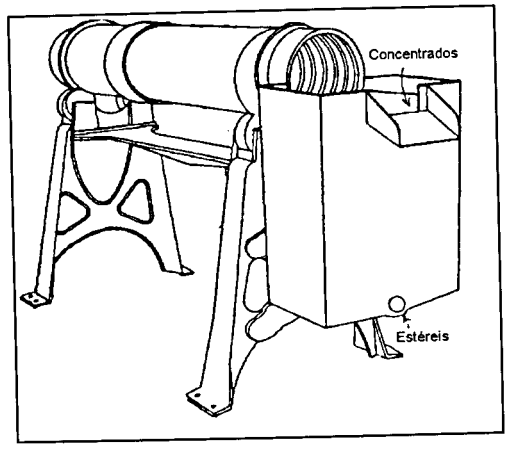


Fig. II.3 – Célula de Macquisten (Havre, 1952).

molhadas, se afundavam na polpa e eram arrastadas, mais lentamente, pelo tubo. A descarga era feita numa caixa e os minerais flutuados eram apanhados à superfície, enquanto as gangas se afundavam e eram descarregadas por baixo. Cada tubo tratava 5 tonelada por cada 24 horas e efectuava uma relação de concentração de 11/1.

Um outro pioneiro na investigação da flutuação fílmica foi Henry E. Wood. Segundo ele, todo o seu percurso nesta área foi norteado pelas seguintes expressões: *"metal demasiado fino para ser guardado (recuperado)"* e *"concentração às avessas"*, pois elas são as características principais deste tipo de flutuação. A primeira sugestão, para o seu trabalho, surgiu quando observava um prospector que, com a sua bateia, tentava separar o ouro contido numa areia. Após algum tempo de lavagem, na bateia apenas restavam algumas pepitas, partículas muito finas de ouro e alguns minerais pesados de cor escura. Mesmo que a quantidade de ouro fino inicialmente presente fosse elevada, ele ia desaparecendo, gradualmente, com a lavagem, e, em vão, o prospector tentava molhar essa partículas e colocá-las debaixo de água. Ao mover suavemente a bateia, na tentativa de remover as areias escuras, o seu fundo era exposto e ficava praticamente seco. Durante este processo o ouro fino da bordadura do concentrado ficava também seco e flutuava (confrontar, atrás com a descrição da flutuação fílmica) e apenas uma quantidade muito pequena, comparada com a inicial, ficava no fundo. Nesta situação, por vezes, o prospector exclamava irritado: para o inferno com ele; *ele é demasiado fino para ser guardado.*

Todos os trabalhos de Wood desenvolvidos anteriormente a 1896 estavam relacionados com os métodos hidrogravíticos, que têm como característica uma alimentação imersa, mas a persistente flutuação dos sulfuretos e o afundamento da ganga levavam-no a pensar que a separação

destes minerais não estava apenas dependente da sua densidade. Por exemplo, numa concentração em mesas, por via húmida se, acidentalmente, a água é cortada o tampo da mesa seca e os sulfuretos são expostos ao ar. Posteriormente, quando o fluxo de água é reposto os sulfuretos, que são os minerais mais pesados, flutuarão na superfície da água, enquanto a ganga, que é mais leve, se afundará. Nestes casos, tal como ele a entendia, estava presente uma inversão da gravidade. Por isso o processo era, naquele tempo, denominado de *"concentração às avessas"*. Esta ideia é patenteada por Wood, em 1895, e operava, comercialmente, como um auxiliar da flutuação em mesas, apresentando resultados satisfatórios. A partir desta data o seu percurso, como investigador, é marcado pela concepção de vários aparelhos, baseados sempre na tensão superficial da água. Um dos métodos por ele apresentados consistia no seguinte: um minério, seco e finamente moído, era cuidadosamente depositado, por meio de um rolo, à superfície da água contida numa célula tronco-piramidal. Os sulfuretos, por não serem molhados, sobrenadavam na superfície da água e eram colhidos por uma tela transportadora, ao contrário das gangas que se afundavam e eram retiradas pelo fundo (*U. S. pat. 1, 088,050/1914*).

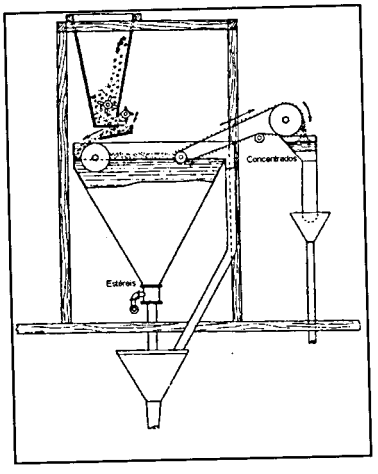


Fig. II.4 - Célula de Wood (Havre, 1952).

C) A cinética da flutuação fílmica e o carácter anti-natural das espumas

As descrições feitas, permitem-nos concluir que todos os aparelhos de flutuação fílmica eram construídos tendo por base a necessidade de que os minerais e as suas gangas, finamente moídos, não se misturem, quando colocados na superfície de um líquido. A sua separação operar-se-á no limite livre do água em contacto com a atmosfera, os sulfuretos flutuarão durante um certo tempo, enquanto as gangas se irão afundar rapidamente.

Apesar de alguns bons resultados apresentados, principalmente por Wood, eles tinham graves inconvenientes, nomeadamente, a obrigatoriedade de a alimentação ser seca e não oxidada. Caso o minério estivesse húmido, em consequência da exploração, era necessário secá-lo cuidadosamente, evitando a oxidação dos sulfuretos, pois a oxidação altera a sua flutuabilidade. Este inconveniente, bem como a baixa capacidade de tratamento apresentado por estes aparelhos, fez com que, gradualmente, fosse desaparecendo o interesse neste tipo de processos, baseados na tensão superficial da água, a favor da flutuação em óleos, que permitia o uso de minérios tratados por via húmida.

D) O início da flutuação em espumas

Como vimos, a característica comum a todos os processos de flutuação em óleos é a tremenda quantidade de óleo usada. No processo Elmore o minério era moído e misturado (em partes iguais) com óleo num tambor rodando lentamente. Depois, era-lhe adicionada água e a mistura descarregada num tanque em forma de V, procedendo-se de seguida à sua agitação. As partículas oleadas eram repelidas pela água, separando-se da

ganga na interface óleo-água. Apesar de a separação ser feita na interface óleo-água, o ar tinha também um papel importante no processo. Fruto do reconhecimento explícito deste facto surge, mais tarde, a introdução de bolhas, para ajudar a flutuação, que, em uma primeira fase, eram geradas pela reacção de ácidos com as gangas carbonatadas, sendo a separação dos sulfuretos feita sob vácuo.

Mesmo que indirectamente, como veremos, um dos passos mais importantes para a flutuação em espumas foi a patente de A. Cattermole, que consistia em adicionar 4 a 6% de óleo e um pouco de sabão, de modo a aglomerar as partículas de sulfuretos em esférulas, que, contrariamente aos normais procedimentos da flutuação, se deveriam afundar enquanto a ganga seria transportada à superfície por uma corrente de água ascendente.

Os primeiros processos de flutuação usando bolhas de gás, como meio de levitação das partículas, não foram uma consequência do processo de flutuação em óleo. Eles foram os processos de Potter e Delprat. Como anteriormente foi afirmado, eles trabalhando, separadamente nos minérios e estéreis de Broken Hill, descobriram a importância da formação de bolhas de gás na separação dos diferentes minerais. C. V. Potter desenvolveu o primeiro processo de flutuação, em escala industrial, produzindo gás por acção de ácido sulfúrico em minério escorrido (*Brit. Pat. 1, 14/1901; Vict. Pat. 18, 775/1901 e U.S. Pat. 776, 145/1904*), enquanto G. D. Delprat substituí o ácido sulfúrico pelo sal $NaHSO_4$ (*Brit. Pat. 26, 279/1902; U.S. Pat. 735, 071/1903; 763, 662/1904 e 768, 035/1904*). O seu processo destinava-se à recuperação da galena e blenda de uma escombreira, com uma ganga formada por quartzo, granadas e rodonite. Uma solução aquecida de ácido sulfúrico, 1-10 %, ou uma solução ácida de $NaHSO_4$ com uma densidade de 1.3 a 1.4, era introduzida, através dos dois tubos centrais, no fundo do vaso. Alguns

carbonatos como calcite, siderite e rodocrosite eram também adicionados à alimentação perfazendo um teor de 0.5% de CO_2. A reacção entre a solução ácida e a ganga carbonatada origina a libertação de gás carbónico, que quando ascende à superfície transporta consigo os sulfuretos, que são retirados por *overflow*, enquanto os estéreis são recolhidos no *spigot* existente no fundo do vaso. Uma das características interessantes deste processo é facto de não ser adicionado nenhum óleo. Mas, como vimos, o minério tratado é proveniente de escombreiras antigas o que poderá sugerir que aí possam existir determinadas substâncias orgânicas que sob a acção de ácidos, gerem compostos orgânicos que adiram selectivamente ao minério. De facto, uma grande variedade de agentes espumantes solúveis são, simultaneamente, agentes colectores, e muitos deles são derivados de um grande número de espécies vegetais. Por outro lado, o próprio minério quando chega à lavaria trás, normalmente, consigo algum óleo, quer proveniente dos processos de lubrificação das máquinas de extracção, quer adquirido durante o transporte. Este óleo seria, certamente, também suficiente para a formação das espumas.

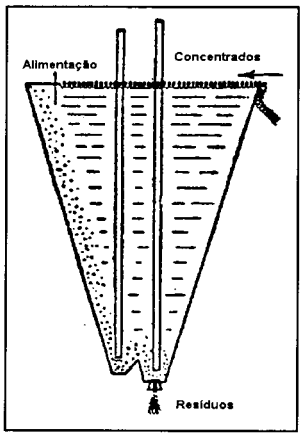


Fig. II.5 – Caixa de flutuação de Delprat (Taggart, 1945).

O desenvolvimento do processo de flutuação em espumas começa com a formação da Minerals Separation, Ltd., montada por John Ballot em 1901, usando os processos patenteados por Froment e Cattermole, e reorganizada posteriormente, em 1903, por H. Livingstone Sulman e H. F. K. Picard, que eram consultores da empresa. Trabalhando separadamente, Arthur H. Higgins em Londres, no laboratório da Minerals Separation, e George A. Chapman na lavaria do zinco da Central Mine em Broken Hill, verificaram que o minério daquela mina (galena-blenda com uma

mineralização de 50%), tinha uma granulação efectiva quando o óleo estava presente numa quantidade de cerca de 10% em peso dos minerais sulfuretados. A granulação era ainda possível com a redução da razão de óleo a cerca de 4% do mineral, (2% do minério), embora os aglomerados, agora formados (porque mais pequenos), não pudessem ser facilmente separados das gangas. Entre este limite e 1% de óleo, em peso, a granulação cessa, começando a aparecer aglomerados de flóculos, surgindo assim, embora de modo incipiente, uma flutuação com ar. Com 0.5% de óleo do total de minério todos os minerais ascendem como uma espuma, que é densa e coerente, e que se mantém até cerca de 0.1 % a 0.05%, isto é uma ou duas libras de óleo por tonelada de minério.

Ao óleo usado nos vários ensaios, o ácido oleíco, que possui propriedades colectoras e espumantes, era ainda adicionado ácido sulfúrico, para intensificar a acção selectiva deste e, simultaneamente, a polpa era aquecida para ajudar ao revestimento dos sulfuretos pelo óleo.

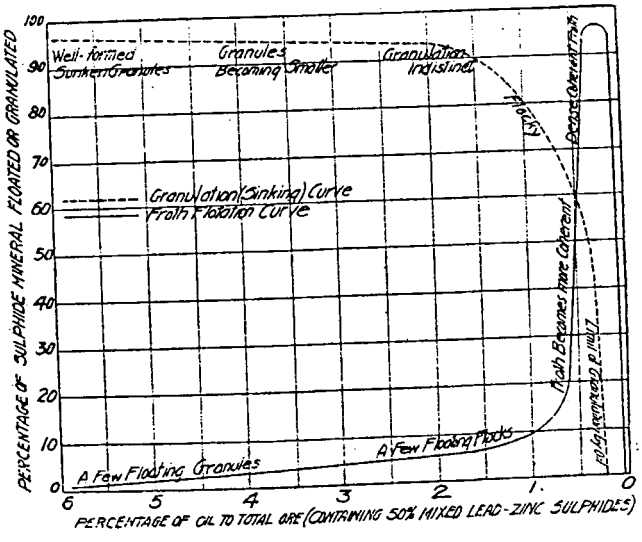


Fig. II.6 – A influência da espessura do filme de óleo que recobre uma partículas na flutuação de Cattermole (Sulman, 1919).

Condições operatórias:

- minério moído: 60 # I. M. M.
  40% abaixo 150 #
- minério / água: 1 / 4.
- óleo: ácido oleíco.
- ácido: 0.5% H_2SO_4.
- temperatura: 30° C.
- agitação: agitador Gabbett.
- espumação: ao fim de 3 a 4 min com rotação de 1200 r.p.m.
- granulação: 4 min. com rotação de 1200 r.p.m. mais 4 min. a 500 r.p.m.

A partir da longa série de ensaios com quantidades de óleo sucessivamente menores, foi reconhecido, experimentalmente, que:

- dependendo da espessura do filme de óleo que recobre uma partícula, esta poderá ser ou adsorvida pela superfície de uma bolha de ar (caso a espessura esteja compreendida entre 50 e 10 μμ, ou aglomerada com outra partícula formando um grânulo que se afundará (para espessuras entre 200 e 160 μμ);
- o efeito de granulação, de Cattermole, é devido à adesão do óleo para o óleo, por isso a camada de óleo que cobre um partícula mineral actua, na formação dos grânulos, como um meio de aglomeração.

Mas as várias experiências realizadas, diminuindo a quantidade de óleo até se atingir o valor de 0.2%, que correspondia à não aglomeração das partículas e ao melhor nível de espumação, apenas produziam bons resultados para minérios de calibre grosseiro, apresentando perdas consideráveis para os finos. Por isso, entre 1901 e 1903, em Broken Hill, outras técnicas tiveram que ser procuradas para recuperar os finos não tratadas pelo processo de Cattermole. Em 1902, dois engenheiros dessa empresa, W. Shellshear e F. A. Beauchamp, apoiados na sua experiência de flutuação, de estéreis remoídos, numa *"spitz kasten"* com recuperação de lamas na forma de uma espuma, sugerem a aplicação desta ideia de modo a corrigir alguns dos inconvenientes do processo de Cattermole, como por exemplo a desintegração dos grânulos de minério durante a sua travessia na mesa de flutuação. Esta sugestão foi mantida de lado até 1903, data em que uma pequena *"spitz box"* foi experimentada, com êxito.

E) O "*erro*" cinético

Da combinação da introdução directa do gás por um agitador revolvendo a polpa, com o uso de quantidades de óleos inferiores a 1% e a passagem da polpa através de pequenas *"spitz-box"* resulta a flutuação em espumas tal como se pratica actualmente. Esta é a famosa patente de Sulman, Picard e Ballot (*Brit. Pat. 7, 803/12 Abril de 1905* e *U. S. Pat. 835, 120/6 Novembro de 1905*) que pode ser considerada o primeiro processo de flutuação em espumas.

Posteriormente Theodore J. Hoover, a trabalhar para a Minerals Separation, desenvolve um dispositivo de flutuação (*U. S. Pat. 953, 746/1910*), em que as bolhas de ar são geradas por agitação da polpa, com uma hélice ou um agitador. Estão assim, completas as bases do processo de flutuação em espumas.

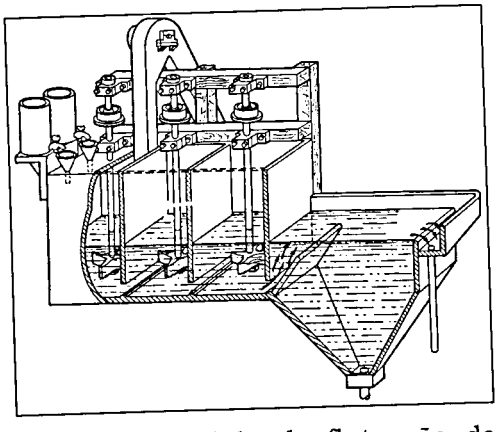


Fig. II.7 – Célula de flutuação de Hoover (Gaudin, 1957).

Este foi o início da flutuação em espumas como operação unitária da Mineralurgia, mas, em 1911, surge o conceito de processo de flutuação em espumas, com o primeiro circuito de flutuação combinando operações separadas de desengrossamento e apuramento. A filosofia do processo é semelhante à usada na célula de flutuação de Hoover, mas a diferença é a seguinte: Hoover faz as duas operações na mesma célula, que é constituída por dois compartimentos, enquanto James M. Hyde (*U. S. Pat. 1, 022, 085/1911*) apresenta duas secções separadas, uma com células desengrossadoras, outra com células apuradoras, ligadas entre si por elevadores hidráulicos e bombas.

As opiniões dividem-se sobre qual das duas patentes, a da Minerals Separation, representada pelo dispositivo de Hoover, ou a que descreve o circuito de Hyde, corresponde, verdadeiramente, o início da flutuação em espumas enquanto processo e não apenas operação unitária da mineralurgia.

F) A correcção do "*erro*"

Mais tarde, novos métodos de introdução de gás na polpa foram apresentados. J. M. Callow, inventou a primeira célula de flutuação pneumática, em que o ar era insuflado directamente através do fundo poroso da célula, que era de tela ou de borracha finamente perfurada (*U.S. Pat. 1, 104, 755/1914*). Towne e Flinn apresentam uma célula de flutuação semelhante à de Callow (*U. S. Pat. 1, 295, 817/1919*). Posteriormente surgem as células de Forrester e Hunt em que o ar é introduzido através de um tubo perfurado e rotativo submerso na polpa. Estes aparelhos tinham a vantagem de reduzir consideravelmente a força motriz necessária à agitação da polpa, mas os rendimentos não eram tão bons como os apresentados pelos aparelhos com hélices. Este ponto é surpreendente face ao facto inegável – embora não identificado na época – de uma agitação intensa ser, pelo seu efeito de misturação, um contra-senso num aparelho de separação.

Os dispositivos apresentados por Hoover, após evolução posterior, transformaram-se nas actuais células mecânicas, que podem apresentar um rotor do tipo turbina (Denver, Minerals Separation, etc) ou um rotor em gaiola de esquilo (Fagergren). Os aparelhos apresentados por Callow evoluíram também e deram-nos as células pneumáticas, em que a agitação

e aerização da polpa é feita por ar comprimido, sendo as mais utilizadas as do tipo *"air lift"* (Western Machinery Co).

G) A redução da quantidade de óleo

Considerando o grande volume trabalhos realizados na área da flutuação em óleos e na flutuação fílmica, parece estranho que um método aparentemente tão simples como é a flutuação em espumas não tenha sido descoberto mais cedo. Como vimos, a principal razão parece prender-se com o facto de ter sido sempre suposto que o óleo era o agente principal, e indispensável, da flutuação, sem nunca ter sido dada a devida atenção ao papel desempenhado pelo ar. Mas, com a substituição do óleo por gás, como meio de levitação, surgiu o reconhecimento de que eram desnecessárias e, mesmo, indesejáveis grandes quantidades de óleo. Cattermole foi o primeiro a reduzir a quantidade de óleo a níveis relativamente pequenos em relação ao minério tratado. Posteriormente, Sulmann, Pickard e Ballot, na patente *835, 120/1905* marcam o primeiro grande passo na redução da quantidade de óleo usada. A sua afirmação *"...óleo em quantidades inferiores a 1%..."* esteve na base de numerosas contendas que opuseram a Minerals Separation Ltd a várias empresas mineiras da época e que marcaram profundamente os 10 primeiros anos da flutuação em espumas. As causas dos litígios eram várias. A primeira era a questão da validade daquela patente se ela tinha sido antecipada pela patente de Froment e de Cattermole; a segunda dizia respeito ao tipo de célula usada: se a célula de Hoover fosse substituída pela de Callow então o leito de espumas gerado seria completamente diferente, logo aquela patente não estava a ser infringida; a terceira prendia-se com assuntos económicos devido às elevadas *royalties* pedidas por esta companhia e não

pagas pelas outras empresas. Por essas razões, foi travada a livre circulação de novas descobertas e de informações úteis que podiam ser consideradas como adaptações da patente original. Os tribunais apenas deram razão à Minerals Separation Ltd no que dizia respeito à quantidade de óleo usada, ou seja, na flutuação em espumas a quantidades de óleo deveria ser inferior a 1% (20 lb/ton. de minério).

Com era desejável, a redução na quantidade de óleo foi progressivamente aceite pela comunidade (que comunidade! quantas lutas intestinas e processos judiciais, quantas quezílias e questões de prioridade!) e, simultaneamente, reconheceu-se que nem todas as substâncias oleosas tinham propriedades colectoras. Um dos primeiros passos nessa direcção foi dado, em 1908, por Sulman, Pickard e Ballot ao descrevem o uso de álcoois na flutuação, com agentes espumantes solúveis (*Brit. Pat. 28, 173/1908*). O álcool amílico era usado em Broken Hill, numa razão de 6 onças por tonelada de minério, sem a adição de nenhum óleo, apresentando bons resultados. Posteriormente, em 1909, H. J. Greenway, em colaboração com Sulman e Higgins, descreve o uso de outros agentes espumantes solúveis, como por exemplo cetonas, ésteres de ácidos gordos e aldeídos, de modo a reduzir a quantidade de óleo usada. Estas descobertas foram incorporadas na patente da Minerals Separations (*U.S. Pat. 962, 678/1909*) denominada *"óleos solúveis"*.

A partir desta data, e, principalmente, no período compreendido entre 1914 e 1915, a velha fórmula da Minerals Separation que correspondia a uma flutuação em circuito aquecido e acidificado com H_2SO_4, usando ácidos gordos, tais como ácido oleíco, como colectores foi, gradualmente, sendo substituída com o aparecimento de outros reagentes. Por exemplo, a calcocite, que até aí não era tratada, começou a ser flutuada num circuito neutro, usando como colectores o ácido cresílico com um

pouco de terebintina. Este é, também, o momento em que o óleo de pinho, o ácido cresílico e os cresotos de madeira, entre outros, aparecem pela primeira vez na flutuação, pois estes compostos são colectores espumantes. Devido aos elevados custos operatórios os circuitos aquecidos são também substituídos por circuitos a frio.

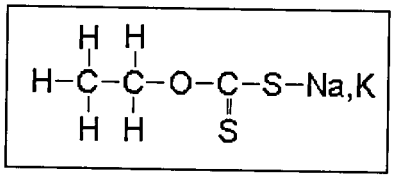
H) Os colectores químicos no lugar dos óleos

Entre 1915 e 1922 o termo óleos colectores, ou simplesmente, colectores ganha grande aceitação para descrever certos óleos que não apresentam características espumantes, mas que têm a propriedade de fazer com que certos minerais adiram às bolhas de ar que constituem a espuma. Já em 1915, Martin trabalhando no laboratório da Utah Copper Co, descobre a importância dos derivados dos sulfuretos de hidrogénio orgânicos – os hidrogenossulfuretos solúveis – como colectores dos minerais sulfuretados, mas esta descoberta não foi publicada e por isso ficou esquecida durante 10 anos nos arquivos da empresa.

Durante este período de investigação muitas descobertas foram feitas neste campo. Há muito que se suspeitava que um, ou vários, dos muitos compostos orgânicos encontrados no alcatrão mineral e nos creosotos de madeira eram agentes activos na promoção da flutuação dos sulfuretos. H. P. Corliss, em 1917, a trabalhar para a Metals Recovery Co., apresenta o primeiro colector solúvel usado em flutuação, a naftilamina (*U. S. Pat. 1, 228, 183/1917*). Esta empresa, criada na melhor tradição do espírito litigioso vigente na época, era formada por várias companhias mineiras e tinha como função a investigação de novos reagentes de flutuação, para as ilibar de pagar *royalties* à Minerals Separation. De seguida, a experimentação com sulfuretos de metais básicos leva à importante descoberta de C. L.

Perkins e Sayre (*U.S. Pat. 1, 364, 304/1921 e 1, 364, 307/1921*) das propriedades colectoras de compostos orgânicos, do tipo tiocarbanilide, associados ao azoto, na forma trivalente, e ao enxofre, na forma bivalente. Esta descoberta traduziu-se no uso de compostos orgânicos mono-oleícos, ligeiramente solúveis, como colectores, mas esta prática foi rapidamente posta de lado pelo aparecimento dos xantatos. No entanto, ela foi importante como impulsionadora na investigação dos colectores que lhe sucederam.

A descoberta de maior importância neste campo é feita por C. H. Keller (*U. S. Pat. 1, 554, 216/1925*) ao reconhecer a importância dos xantatos alcalinos (produzidos pela primeira vez por W. C. Zeise em 1822), que são sais solúveis, como colectores privilegiados dos sulfuretos, abolindo a noção, apresentada anteriormente por Perkins e Sayre, de que os colectores deveriam ser insolúveis. Contudo, estes novos colectores químicos não suplantam imediatamente os óleos-colectores na maioria das lavarias. Isto só acontece com o desenvolvimento da flutuação selectiva, quer dos sulfuretos de chumbo-zinco, quer dos sulfuretos de cobre-ferro. Os progressos que se seguiram à adopção destes colectores solúveis foram, inicialmente, mais ao nível da eficiência das operações que ao nível do teor dos concentrados, ou mesmo da recuperação. O facto de se conhecer a composição correcta do reagente permitia determinar a quantidade exacta de colector a usar, o que era impossível quando o colector é um constituinte, normalmente mal conhecido, de um óleo que, geralmente, está presente numa quantidade que varia de espécie para espécie. Por essa razão, as lavarias podiam ser mais facilmente controladas e podiam, igualmente, tratar tonelagens



maiores. Lentamente, os xantatos vão mostrando que, doravante, os óleos perderam a sua preponderância na flutuação dos minerais, e com eles acaba de nascer a Flutuação Química.

Posteriormente, em 1926, F. T. Whitworth apresenta os ditiofosfatos (os trabalhos pioneiros destes compostos foram feitos na Rússia por Pistchimuka em 1911) também como colectores usados na flutuação (*Aust. Pat. 1, 593, 232/1926; U.S. Pat. 2, 038, 400/1936*). Apesar da grande utilização destes compostos há ainda algum desconhecimento acerca da sua preparação, purificação, estrutura exacta ou propriedades químicas, sendo no entanto de realçar o desenvolvimento técnico feito pela American Cyanamid Company, que os comercializa como reagentes de flutuação Aerofloat.

Os xantatos e os ditiofosfatos continuam a ser, ainda hoje, os colectores por excelência dos sulfuretos.

I) Os agentes inorgânicos e a flutuação selectiva

Se nenhuma descoberta importante tivesse sido feita no que toca à ligação existente entre os sais inorgânicos e a flutuação, todo o trabalho efectuado para o estudo deste processo de concentração estaria incompleto. Estes sais são importantes na flutuação dos minerais oxidados, na flutuação selectiva dos sulfuretos, e são indispensáveis no tratamento dos sulfuretos de zinco.

Apesar do uso de ácidos recomendado por Everson, em 1886, e por Potter, em 1903, ou do bolo de $NaHSO_4$ recomendado por Delprat, igualmente em 1903, a primeira utilização de sais inorgânicos foi feita por Schwarz (*U. S. Pat. 807, 501/1905*), ao assinalar que os minerais carbonatados podiam ser flutuados após um tratamento com sulfureto de sódio.

Pela primeira vez, em 1910, começa a falar-se de flutuação diferencial, ou selectiva, numa patente conjunta de H. Lavers, Edward H. Nutter e Minerals Separation, onde se faz alusão ao emprego de certas substâncias solúveis que permitem a flutuação sucessiva de diferentes minerais sulfuretados. Mas na patente não são descritas as substâncias em questão. Em 1910, F. J. Lyster, a trabalhar na Zinc Corp. Mill, Broken Hill, usou um circuito alcalino com óleo de eucalipto para flutuar a galena e inibir a flutuação da blenda. Também nesse ano, A. Lowry e H. H. Greenway referem o uso do dicromato de sódio para inibir a flutuação da galena (*Brit. Pat. 11, 939 / 1910; Aust. Pat. 5, 065/1912*). O uso de circuitos alcalinos é reconhecido mais tarde numa outra sua patente (*U. S. Pat. 1, 203, 372/1916*), assinada pela Minerals Separation. Em 1912, E. J. Hardwood (*U. S. Pat. 1, 020, 353/1912*) propõe um método para alterar a superfície dum mineral por meios químicos, de modo a destruir a sua flutuabilidade em relação aos outros minerais não afectados; na prática o processo consistia, apenas, numa oxidação selectiva por calcinação. Durante a calcinação, a galena adquire, rapidamente, uma superfície de oxidação, ficando, por isso, recoberta com uma película de sulfato de chumbo (anglesite), que a inibe de flutuar, enquanto a blenda não é oxidada, para aquelas temperaturas. Em 1913, Leslie Bradford, a trabalhar em Broken Hill, mostra que adicionando SO_2 a uma polpa contendo blenda esta é impedida de flutuar (*Aust. Pat. 11, 253 / 1913*) e, que o sulfato de cobre pode ser usado, posteriormente, para reactivar a flutuabilidade da blenda (*Aust. Pat. 8, 123/1913*). Este processo de activação da blenda não foi, naquela data, patenteado nos Estados Unidos. Aí os únicos promotores conhecidos eram os ácidos, pois eram considerados intensificadores potentes das características de flutuabilidade da blenda. Mas, em 1914, Jonh F. Myers redescobre a activação da blenda com sulfato de cobre, de um modo

curioso: após vários testes de flutuação, feitos nas tradicionais células de aço, com bons resultados, a American Zinc Company constrói uma instalação industrial para tratar o minério da mina de Mascot, que era constituído por blenda com uma ganga carbonatada; mas, ao contrário do previsto, os resultados foram desastrosos; a lavaria é então fechada e novos testes desenvolvidos no laboratório: agora, em vez da célula tradicional constróem uma em madeira, mas nenhum concentrado é obtido; suspeitando que o problema estava na madeira eles resolvem revestir a célula com folha de cobre e, então, obtêm, pela primeira vez, bons resultados; deste modo foi reconhecida a relação entre o ácido sulfúrico, que era usado como promotor, e a folha de cobre; daí até à dedução de que o sulfato de cobre tinha o mesmo efeito, foi um passo simples e rápido. E, assim, passo a passo, foi-se avançando na direcção da flutuação selectiva dos minerais que se traduziu num impulso considerável dos processos de concentração.

A utilização de circuitos alcalinos de flutuação foi uma realidade muito antes de ter sido compreendido o papel desempenhado pelos ácidos e/ou alcalis na flutuação. Eles são anteriores à constatação de que os alcalis são depressores de alguns minerais, e à compreensão da interacção existente entre os alcalis e certos reagentes. Mas na maioria das lavarias os circuitos de flutuação utilizavam meios ácidos, embora essa acidez acarretasse consigo alguns problemas provocados pela intensa corrosão das células. Só em 1921 os circuitos alcalinos foram introduzidos explicitamente pelas suas características específicas, tornando-se o meio standard da flutuação de sulfuretos. Mas, como vimos anteriormente, Lyster, em 1910, já usava um circuito alcalino para flutuar a galena e deprimir a blenda. No que diz respeito à flutuação dos sulfuretos de cobre, uma das primeiras empresas a abandonar os circuitos ácidos foi a Kyloe

Copper Mine (Austrália). O seu minério, uma calcopirite associada a pirite, que ocorria numa ganga carbonatada, era tratado em circuitos neutro desde 1910. Em 1913, mudam para um circuito alcalino, que lhes suaviza as perturbações que tinham com o calcário exposto pela moagem fina do minério. Como colector usavam, tal como Lyster preconizava, óleo de eucalipto em vez de ácido oleíco. Esta modificação do pH da polpa, traduziu-se, embora acidentalmente, na constatação de que a adição de cal inibia a flutuação da pirite, permitindo concluir que era possível usar agentes selectivos eficazes para separar os diferentes sulfuretos. Por isso, em 1917, Oliver C. Ralston classificou a cal como um agente "retardador" da pirite numa flutuação selectiva. Em 1919, G. A. Hellstrand, a trabalhar na Timber Butte Milling Co. (Butte, Montana), descreve a utilização de sulfuretos alcalinos para deprimir selectivamente a pirite e a blenda, dum minério contendo galena-blenda (*U. S. Pat. 1, 496, 042/1919*). Posteriormente, na mesma mina, Guy E. Sheridan e George C. Griswold em 1922 patenteiam o uso de cianetos, numa solução alcalina com sulfato de zinco, como depressores da blenda durante a flutuação da galena (*U. S. Pat. 1, 421, 585/1922 e 1, 427, 235/1922*). A partir deste momento, estes reagentes têm sido usado quase universalmente na separação da galena-blenda. Em 1924, R. A. Pallanch patenteou (*U. S. Pat. 1, 486, 297/1924*) o uso de sulfitos solúveis para deprimir a blenda.

Estas descobertas apontaram, ainda que de um modo indirecto, para a compreensão dos fenómenos de activação e depressão. A flutuação usando agentes selectivos foi denominada de flutuação selectiva, ou diferencial, em contraposição à flutuação colectiva, em que todos os minerais eram obtidos num só concentrado.

O grande aumento verificado no uso da flutuação selectiva, em contraste com a flutuação global, que anteriormente imperava, obrigou a

uma quantificação sistemática do grau de alcalinidade da polpa, através da medição do pH do circuito. Embora fosse bem conhecido o facto de que, por exemplo, um circuito alcalino tem como resultado a depressão da pirite, enquanto que um circuito ácido permite a sua flutuação, pelo contrário é pouco conhecido o mecanismo pelo qual a alcalinidade ou acidez do circuito afecta a flutuabilidade dos minerais. Com o objectivo de responder à esta questão, Gaudin (1929) desenvolveu uma intensa pesquisa que lhe permitiu-lhe definir os pH críticos de cada mineral, em função, quer da concentração hidrogeniónica quer do colector usado. O pH crítico de um mineral corresponde ao pH, ou intervalo de pH, no qual um mineral flutua, quando se usa um determinado reagente. Naquela data (e talvez ainda hoje), o significado dos factos era ainda pouco claro e, no entanto parecia evidente que, em alguns casos, o ião H^+ e o ião OH^- reagiam com a superfície do mineral, e que, noutros casos, eles afectavam a actuação do colector na superfície do mineral. Esta prática, de quantificação e utilização dos pH críticos, perdura até ao presente, pois ainda hoje nenhum teste, ou operação de flutuação é feito sem um controlo directo, ou indirecto do pH.

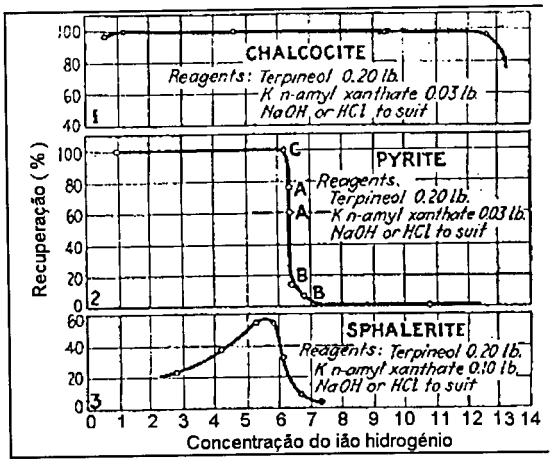


Fig. II.8 – Curvas mostrando a recuperação em função da concentração hidrogeniónica (Gaudin, 1929).

J) A expansão da flutuação em espumas

No período compreendido entre 1930 e 1960 assiste-se à expansão da flutuação aos minerais não sulfuretados. A difusão da aplicabilidade dos ácidos gordos colectores, a introdução dos colectores catiónicos e sulfonados, o reconhecimento e controlo do pH, os depressores, os activadores, as técnicas de condicionamento da polpa, bem como o desenvolvimento de um sem número de reagentes, que permitiam um controlo mais eficaz do processo, caracterizaram este período.

Durante o desenvolvimento da flutuação em espumas para tratamento dos sulfuretos, foram colhidas algumas informações acerca dos minerais não metálicos, pois alguns minerais das gangas apresentavam uma tendência, por vezes irritante, para flutuarem. Por isso, durante esses anos foram despendido grandes esforços no desenvolvimento de reagentes que tornassem esses minerais hidrófilos e os deprimissem. Com os conhecimentos que daí advieram partiu-se para o estudo da recuperação dos não metais. Os primeiros a serem estudados foram os minerais mais básicos, como por exemplo o calcário, que podiam ser colectados por sabões de ácidos gordos.

K) Flutuação sulfídrica e sabões

Esta designação é usada para relacionar os colectores aniónicos usados na flutuação dos minerais não sulfuretados, como por exemplo, os usados na produção de fosfatos, barite, entre outros. Os colectores empregues, mais frequentemente, são os ácidos gordos, seus sabões e emulsões, os ácidos gordos sulfatados e sulfonatados e os ácidos alifáticos.

Provavelmente, a primeira patente referindo a aplicação da flutuação a não sulfuretos foi a de Sulman e E. Edser em 1924 (*U. S. Pat. 1, 492,*

904/1924). Eles apresentam a aplicação de ácidos gordos para flutuar carbonatos de cobre. Mas, já anteriormente, em 1923, Christensen tinha apresentado uma patente (*U.S. Pat. 1, 467, 345/1923*) para a flutuação minerais não metálicos básicos. Embora, os ácidos gordos possam ser usados na flutuação dos sulfuretos de metais base, estes não foram aplicados com sucesso, com algumas excepções, devido à maior selectividade apresentada pelos xantatos e ditiofosfatos. Foi esta característica de colector não selectivo que os ácidos gordos apresentam que limitou a sua aplicação até ao desenvolvimento dos activadores, depressores, reguladores de pH e outras técnicas de selectivação.

Em 1926, Oscar Lee apresenta um trabalho em que, a propósito da recuperação de calcários de uma escombreira de minérios de ferro (em Alabama), empregando os ácidos oleíco e cresílico (que confere ao calcário características de flutuabilidade) descreve o estado da flutuação naquele momento: *"...A flutuação é vista, normalmente, como um processo aplicado exclusivamente a minerais metálicos. Contudo o seu alcance é agora maior pois alguns minerais não metálicos, tais como a grafite, o enxofre e a fluorite, são também flutuáveis..."*. O calcário foi, pela primeira vez, flutuado comercialmente no ano de 1934, em Conshobocken, Pa., para o fabrico de cimento, usando ácidos carboxílicos como colectores. Este material era anteriormente rejeitado pela indústria cimenteira devido ao seu elevado teor em sílica e ferro.

A primeira grande aplicação da flutuação com sabões surge na Flórida no tratamento de fosfatos. Nos primeiros estudos de flutuação destes minerais, os ácidos gordos, os nafténicos, ou os resinosos, eram empregues como colectores, para flutuar as partículas fosfatadas, num circuito ligeiramente alcalino. Posteriormente, em 1928, para o tratamento dos minérios com apatite grosseira, os sabões, juntamente com um pouco

de metasilicato, carbonato, metafosfato, ou polifosfato de sódio, e ainda óleo de pinho começam a ser usados como reagentes para a flutuação da apatite. No caso da apatite ser microcristalina, como acontece normalmente nas rochas fosfatadas, a adição de sabões resulta numa espumação excessiva, o que conduz a baixas recuperações. Para remediar este inconveniente A. Crago e H. S. Martin (*U. S. Pat. 1, 912, 433/1933*) adicionam aos reagentes anteriores um pouco de fuel oil ou outro hidrocarboneto.

Outras descobertas na flutuação dos não sulfuretos se seguiram, por exemplo, em 1929, a recuperação da rodocrosite por flutuação dos estéreis de zinco usando como colector o ácido oleíco. Em 1933, Weinig utiliza ácidos gordos, contendo compostos não saturados, gasóleo e espumante para a flutuação dos óxidos de manganês (*U. S. Pat. 911, 865 / 1933*)

A barite é facilmente flutuada com uma grande variedade de colectores. Os sabões e todos os reagentes aniónicos aparecem como aplicáveis, mas com o grave inconveniente de serem também colectores das gangas (óxidos de ferro, calcite e fluorite) que normalmente acompanham os minérios de barite. Esta é flutuada pela primeira vez em Marrocos em 1933, usando como colector óleo de cereais e, posteriormente, ácidos gordos.

A flutuação dos minérios de ferro não magnéticos foi estudada durante mais de 30 anos. Métodos que utilizam a flutuação da ganga siliciosa, ou a flutuação dos minerais de ferro, tinham sido investigados, quer à escala laboratorial, quer à escala piloto desde 1931. Mas a primeira flutuação à escala industrial é montada apenas em 1954. Inicialmente, a flutuação era feita empregando como colector dos minerais de ferro ácidos gordos sulfonados ou óleos vegetais sulfonados (como por exemplo: petróleo verde sulfonado, óleo de mogno, óleo de castor, ácido oleíco sulfonado – o *"Turkey red oil"* usado pela primeira vez por Everson em 1886 – etc.) e

ácido sulfúrico alcalino (*U. S. Pat: Bates, 2, 547, 148/1951; Booth & HerKenhoff, 2, 410, 376/1946; 2, 410, 377/1947; 2, 414,714/1947; 2, 439, 200/1948; 2, 461, 875/1949; 2, 475, 581/1949*). Posteriormente, este método foi modificado, passando a flutuar-se o quartzo e as gangas silicatadas com um colector catiónico e usando um inibidor para os minerais de ferro, como por exemplo o quebracho (*U. S. Pat.: Brown, 2, 629, 494/1953; De Vaney, 2, 388, 471/1945; 2, 410, 021/1946; 2, 450, 720/1948, 2, 483, 890/1949*).

L) Flutuação catiónica

O marco mais recente no progresso da flutuação foi o aparecimento das aminas e outros compostos orgânicos com elas relacionados, capazes de produzir cadeias hidrocarbonatadas com carga positiva (por isso designados colectores catiónicos, ao contrário dos xantatos que são aniónicos) graças aos trabalhos de Wark e Cox em 1937. A sua utilização permitiu o alargamento do processo de flutuação aos minerais silicatados, tais como quartzo, feldspatos, micas e caulino e, ainda mais recentemente, aos haletos solúveis. Apesar destes compostos serem colectores excelentes a sua aplicação com sucesso só surge com o desenvolvimento dos depressores.

A primeira aplicação comercial dos colectores catiónicos ocorreu em 1935 quando a Valley Forge Cement Co. usou a dodecilamina para flutuar mica e talco a partir dum calcário argiloso. Em 1936, começa a estudar-se a concentração dos feldspatos por aglomeração em mesas e flutuação. Para os feldspatos finos, R. G. O'Meara (*U. S. Pat. 2, 297, 689/1942*), propõe a flutuação com lauril-amina como colector, num circuito ácido, com ácido fluorídrico, fluoretos alcalinos como modificadores

A possibilidade de aplicar a flutuação no tratamento dos sais tardou a ser compreendida, pois os investigadores sentiam que a elevada solubilidade destes minerais era uma barreira de difícil transposição. O crescimento e desenvolvimento deste ramo da flutuação apenas começa a dar-se no momento em que C. Jeanprost referiu que a separação destes tipo de minerais deveria ser conduzida numa solução saturada dos mesmos (*French. Pat. 669,100/1928*), visto que, numa tal solução, os minerais comportar-se-iam de um modo diferente do que sucederia na água, isto é, aqui eles seriam insolúveis. Uma outra aplicação importante da flutuação aos sais foi feita por F. Nessler (*U. S. Pat. 1, 967, 897/1934; Germ. Pat. 567, 844/1935; 605, 746/1935*) e L. Andrès (*French. Pat. 768, 914/1934; 779, 317/1935; 780, 290/1935*) para uma mistura de cloreto de amónio e nitrato de potássio. Esta mistura de sais é resultante da mistura dos pares de sais recíprocos, quando submetidos a determinadas condições de temperaturas, numa salmoura saturada.

$$NH_4\,NO_3 + KCl \rightarrow KCl.NH_4Cl + KNO_3$$

A separação dos sais é feita flutuando o cloreto de amónio com uma mistura de ácido oleíco e ácido creslico como colector. Esta aplicação é importante, não apenas por ser um précursor da flutuação de sais altamente solúveis, mas também pelo reconhecimento, feito por Nessler, do significado do controle e regulação da temperatura.

Após estes primeiros passos na flutuação dos minerais solúveis em água, caminhou-se para a flutuação de outros sais. A separação da halite e silvite por flutuação numa salmoura saturada é o método mais usado para a produção de sais de potássio (potassa). A primeira instalação de flutuação em Carlsbad (Novo México), utilizava o processo Weining (*U. S. Pat. 2, 105, 295/1 938; 2, 188, 933/1940; 2, 211, 396/1940; 2, 211, 397/1940*), em que a

halite era flutuada usando como reagentes ácidos carboxílicos, ou os seus sais alcalinos, num circuito modificado por sais de chumbo e/ou bismuto (1.5 gr. Pb/litro de solução). A função dos sais de chumbo, ou de bismuto, era evitar a cristalização de KCl durante o arrefecimento da salmoura, pois a sua adição produz a supersaturação – condição que não se desenvolve na sua ausência. O desenvolvimento subsequente dos colectores catiónicos permitiu a flutuação da silvite, sendo relatados excelentes resultados no tratamento do minério de Carlsbad, com flutuação da silvite usando álcoois alifáticos sulfatados como colectores.

M) Aglomeração

Esta modalidade, apresentada por G. A. Chapman e J. W. Littleford (*U.S. Pat. 1, 968, 008/1934*) embora praticada com uma filosofia diferente, assemelha-se à flutuação fílmica original. O processo consiste em lavar numa mesa de concentração hidrogravítica uma polpa onde foi promovida a criação de aglomerados das partículas minerais a flutuar, à custa do revestimento selectivo produzido por óleos pouco solúveis, constituindo esférulas aerófilas, cuja densidade foi fortemente reduzida, relativamente à das partículas não aglomeradas. Tais aglomerados ao entrarem em contacto com o ar, quando sujeitos à acção da lavagem, deslocam-se na superfície da toalha de água, sendo por ela arrastados transversalmente e descarregados na zona dos estéreis, enquanto as partículas que se afundam ficam sujeitas à acção da separação hidrogravítica operada nas mesas. O processo realiza-se sob calibres maiores que a flutuação em espumas e exige um desenlameamento prévio para retirar da polpa as partículas demasiado finas. As principais aplicações deste tipo de flutuação em mesas foram o tratamento de fosfatos e silvite, bem como no

apuramento de concentrados de cassiterite e volframite contendo alguns sulfuretos.

N) Resumo

Ao escrever acerca de um assunto tão extenso e complexo como é o do desenvolvimento da flutuação em todas as suas vertentes, é impossível descrever todos os avanços, as metodologias mais significativas, bem como todos os investigadores/mineralurgistas envolvidos. Nesta breve introdução pretendemos, apenas, mostrar que os primeiros tempos e os primeiros passos dados pela flutuação são caracterizados por um processo contínuo de avanços e recuos, conduzido de um modo empírico. No quadro seguinte destacamos alguns dos passos mais significativos da evolução da flutuação.

Tabela II.1 - Os pontos mais importantes na evolução da flutuação.

Data (aprox.)	Autor	Evento
1491	Mansûr	Diferente grau de molhabilidade dos minerais, relativamente à água e ao óleo, no tratamento da lazurite e azurite
1731	Petit	Importância da adesão ar-sólido na levitação de sólidos submersos
1860	Haynes	Processo de flutuação em óleo
1877	Bessel	Flutuação da grafite com geração de gás por ebulição
1886	Bessel	Flutuação da grafite com gás gerado por reacção química entre um ácido e carbonatos
1886	Everson	Polpas ácidas
1902/1904	Froment, Potter e Delprat	O gás como meio de levitação para minérios sulfuretados

Tabela II.1 (continuação)

1905	Schwarz	Recuperação de minerais de metais base oxidados com sulfureto de sódio
1906	Sulman, Pickard e Ballot	Redução da quantidade de óleo; introdução de gás por agitação violenta
1909	Greenway, Sulman e Higgins	Espumantes solúveis
1913	Bradford	Depressão da blenda com dióxido de enxofre
1913	Bradford	Sulfato de cobre como activador da blenda
1921	Perkins e Sayre	Colectores orgânicos específicos
1921		Circuitos alcalinos
1922	Sheridan,Griswold	Cianetos para depressão da blenda e pirite
1924	Sulman e Edser	Sabões para a flutuação de minerais não sulfuretados
1925	Keller	Xantatos como colectores
1929	Gaudin	Controlo do pH
1929	Jeanprost	Flutuação de sais solúveis numa salmoura
1934	Nessler e Andrès	Separação por flutuação de misturas de sais quimicamente solúveis em água
1934	Chapman,Littleford	Aglomeração
1934		Sulfatos alcalinos como colectores
1935	Wark e Cox	Colectores catiónicos

Ao terminarmos esta parte da história nos anos 30 não pretendemos significar que a investigação em flutuação também tenha terminado, pois muito se fez desde aí e muito há ainda para fazer na direcção de uma melhor compreensão dos fenómenos que regem este processo.

A partir deste momento, entramos num conjunto de estudo de carácter inteiramente diferente, muito mais "científicos", no sentido menos encomiástico do termo, isto é, no sentido analítico e redutor, nas tentativas de – por oposição aos desenvolvimentos técnico-industriais que temos vindo a relatar – trazer a flutuação para o laboratório, operá-la sob

condições supostamente controladas (quando devia ser óbvio que se não sabia ainda quais os parâmetros que deveriam ser controlados), submetê-la a rigorosos procedimentos experimentais do tipo *sublata causa tollitur effectus*, reduzi-la a meia dúzia de processos físico-químicos elementares.

2.2 Abordagens científicas

A) Ângulos de Contacto

A flutuação em espumas é, como se sabe, um processo que envolve a agregação de bolhas de ar e partículas minerais em meio aquoso e, consequentemente a levitação dos agregados até à superfície. A selectividade do processo resulta da maior, ou menor, facilidade com que a adesão e a agregação ocorrem, e estes fenómenos, por sua vez, são dependentes do grau de molhabilidade da superfície das partículas. Quando a superfície de um mineral apresenta uma pequena afinidade para a água, ou seja, é hidrofóbica, a adesão entre uma bolha de ar e uma partícula pode ser uma realidade, sendo a estabilidade desta adesão medida pelo valor do ângulo de contacto entre as 3 fases, líquido, sólido e gás (ar).

Se σ_1 for a tensão da interface líquido/ar e σ_2 a tensão da interface sólido/ar, então podemos considerar σ_{12} como a tensão interfacial formada quando as duas superfícies se encontram em contacto, ou seja, a tensão da interface líquido/sólido e θ

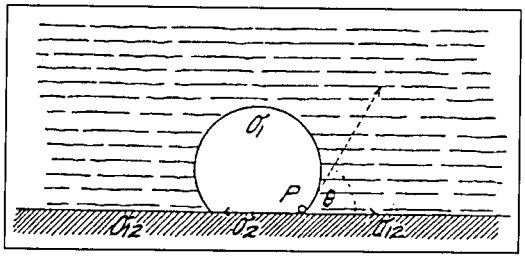


Fig. II.9 – Ângulo de contacto no contacto mineral–água-ar (Sulman, 1919).

será o ângulo de contacto formado pela superfície ar/água e a interface água/sólido.

O equilíbrio das tensões interfaciais entre as 3 fases no ponto P obriga a que :

$$\sigma_2 = \sigma_1 . \cos\theta + \sigma_{12}$$

ou

$$\cos\theta = \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1} \qquad \text{Eq. II.1}$$

e

$$\sigma_1 . sen\,\theta = 0 \qquad \text{Eq. II.2}$$

A Eq. II.1 é normalmente denominada de coseno escalar, e poderá traduzir-nos o trabalho de adesão entre a bolha e partícula de mineral, enquanto a Eq. II.2 é denominada de seno escalar, assumindo frequentemente a seguinte forma:

$$F_A = \sigma_1 . sen\,\theta$$

em que F_A é a força de adesão, dirigida verticalmente, que traduz o poder de ascensão de uma bolha de gás.

Analisemos, de seguida, a variação da tensão interfacial com a da variação do ângulo θ e a sua interpretação em termos de flutuação:

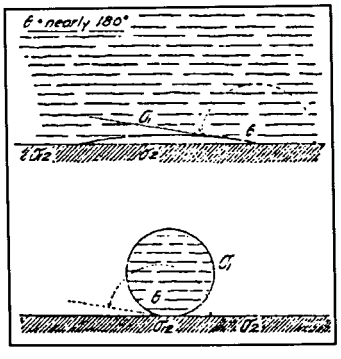


Fig. II.10 – A variação da tensão interfacial com a variação do ângulo de contacto – caso de θ=180° (Sulman, 1919).

a) Condição teórica de não molhabilidade:

$$\theta = 180°; \quad \cos\theta = -1$$

$$\therefore \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1} = -1$$

$$\therefore \sigma_2 - \sigma_{12} = -\sigma_1$$

$$\therefore \sigma_{12} = \sigma_2 + \sigma_1$$

Logo, a tensão interfacial poderá ter aqui o seu máximo, uma vez que é o somatório das energias de ambas as superfícies. E uma gota de líquido, em muitos caso uma esfera perfeita, aparecerá na superfície do sólido.

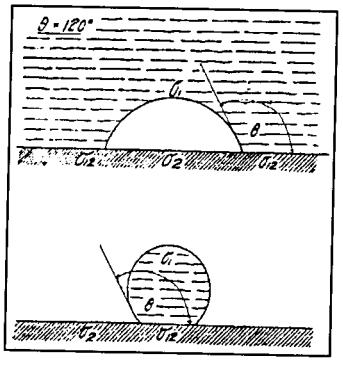


Fig. II.11 – A variação da tensão interfacial como ângulo de contacto – caso de θ=120° (Sulman, 1919).

b)

$$\theta = 120°; \quad \cos\theta = -\frac{1}{2}$$

$$\therefore \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1} = -\frac{1}{2}$$

$$\therefore \sigma_{12} = \sigma_2 + \frac{1}{2}.\sigma_1$$

Nesta situação, a energia total, por unidade de área da interface, é menor que no caso anterior, mas permanecendo ainda acima do valor médio das duas tensões $(\sigma_2 + \frac{1}{2}\sigma_1)$, uma vez que $cos(\theta)$ é negativo.

c) $\theta = 90°; \quad \cos\theta = 0$

$$\therefore \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1} = 0$$

$$\therefore \sigma_2 = \sigma_{12}$$

Aqui, a tensão interfacial é igual ao valor da tensão do sólido; como $cos\theta = 0$, σ_1 não tem nenhuma componente paralela à superfície

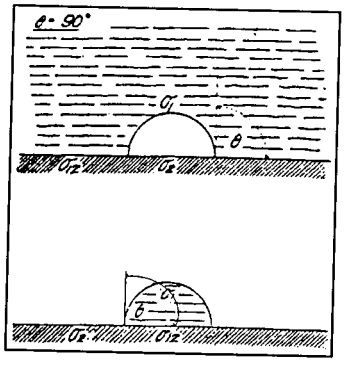


Fig. II.12 - A variação da tensão interfacial com o ângulo de contacto – caso de θ=90° (Sulman, 1919).

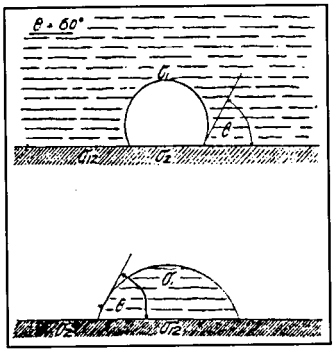


Fig. II.13 - A variação da tensão interfacial com o ângulo de contacto – caso de θ=60° (Sulman, 1919).

d)

$$\theta = 60°; \qquad \cos\theta = \frac{1}{2}$$

$$\therefore \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1} = \frac{1}{2}$$

$$\therefore \sigma_2 = \sigma_2 - \frac{1}{2}.\sigma_1$$

Nesta situação, a tensão interfacial é menor que a tensão do sólido, σ_2, uma vez que $\sigma_1.\cos\theta$ é positivo. No entanto, a flutuação pode, ainda ser possível, pois a bolha está em equilíbrio com a superfície do sólido, mas os fenómenos de turbulência existentes na polpa podem deslocá-la

e)

$$\theta = 0; \qquad \cos\theta = 1$$

$$\therefore \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1} = 1$$

$$\therefore \sigma_{12} = \sigma_2 - \sigma_1$$

Aqui, a tensão da interface sólido / líquido, σ_{12}, é menor que a tensão do sólido, σ_2, pela quantidade σ_1. Agora, a bolha apenas toca o sólido tangencialmente, podendo por isso deixar a superfície; deste modo nenhuma flutuação é possível.

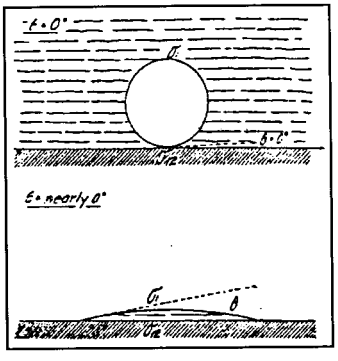


Fig. II.14 - A variação da tensão interfacial com o ângulo de contacto – caso de θ=0° (Sulman, 1919).

f) Conclusão:

A flutuação torna-se impossível mesmo antes deste limite ter sido atingido, porque quando o valor de θ se torna muito pequeno, fenómenos de turbulência podem deslocar a bolha. Quando uma gota de líquido faz um ângulo de contacto zero com o sólido, esta espalha-se completamente, e

a sua superfície é molhada em toda a sua extensão não secando, por isso logo que é exposta ao ar. Por outro lado, se um sólido, formando um ângulo de contacto mensurável com o líquido, for molhado por submersão, quando trazido para a superfície secará imediatamente. O filme aderente transforma-se, ele próprio, momentaneamente, em bolhas, que fazem ângulos de contacto, de valor θ, com o sólido, deixando áreas intermédias de sólido livres de líquido.

Trabalho de adesão

O trabalho de adesão de um sistema de flutuação pode ainda ser visto de outro modo. Para isso consideremos um sistema, formado por partículas de sólido e bolhas de ar suspensas separadamente em água. Se uma bolha de ar tocar uma partícula sólida, então ocorrerá uma variação da energia total do sistema. Deste modo o trabalho de adesão pode ser interpretado como a variação da energia livre, por unidade de área correspondente ao processo de adesão da partícula ao ar. Vejamos como varia o trabalho de adesão em função do tamanho da partícula e do tamanho da bolha:

1. Uma bolha de ar pequena com uma partícula sólida grande

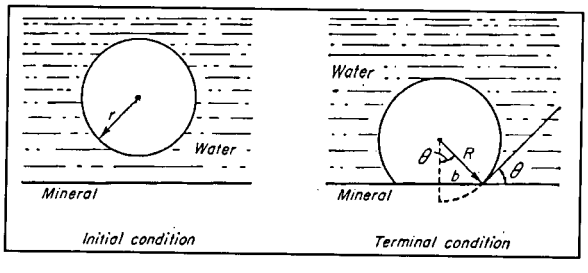


Fig. II.15 – Trabalho de adesão para uma bolha de ar pequena com uma partícula sólida grande (Gaudin, 1957).

Para esta situação, a variação da energia é igual ao somatório das energias interfaciais iniciais menos o somatório das energias interfaciais finais. Podendo o trabalho de adesão - ΔW – ser expresso pela seguinte equação:

$$\Delta W = 4.\pi.r^2.E_1.(1-F) \qquad \text{Eq. II.3}$$

isto é, o trabalho de adesão é o produto da superfície inicial da bolha, $4.\pi.r^2$, da energia interfacial ar/líquido, E_1, e do parâmetro (1-F) que é função do ângulo de contacto:

$$F = \left(\frac{2+3.\cos\theta-\cos^3\theta}{4}\right)^{1/3}$$

Este parâmetro é sempre positivo para todos os valores de θ compreendidos entre 0 e 180°, por isso uma variação na energia favorece a adesão espontânea para todos os ângulos de contacto não nulos. Mas verifica-se que o trabalho de adesão diminui muito rapidamente com a diminuição de θ, principalmente quando este assume valores inferiores a 15°.

2. Uma bolha de ar grande com uma partícula sólida pequena:

Consideremos, por exemplo, que uma partícula muito fina (5μ) se encontra em contacto com uma bolha relativamente grande (2mm), então, neste caso, podemos supor que a face da bolha é plana e o trabalho de adesão não faz variar o volume da bolha, por isso a interface ar/água diminui de uma quantidade S, e interface mineral/ar aumenta de uma quantidade S, sendo S a área de contacto. O trabalho e adesão é então dado por:

$$\Delta W' = S.(-E_{12}+E_1+E_2)$$

aplicando a Eq. II.1 obtém-se:

$$\Delta W' = S.E_1.(1-\cos\theta)$$

Esta equação, tal como a Eq. II.3 mostra que o trabalho de adesão é o produto da superfície de contacto S, da energia da interface ar/água e do

factor ($1-\cos\theta$), que tal como o parâmetro ($1-F$) é sempre positivo para todos os ângulos de contacto não nulos, o que significa que a adesão é sempre espontânea.

Como em geral, num sistema de flutuação, quer as partículas, quer as bolhas, são pequenas, resulta que o parâmetro de controlo do ângulo de contacto pode ser ou o tamanho das partículas, ou o tamanho das bolhas.

3. O peso da partícula suportado pelo contacto partícula/bolha

Tal como o coseno escalar nos permitia avaliar o trabalho de adesão, a a equação do seno escalar (Eq. II.2)permite-nos avaliar o suporte fornecido pela tensão superficial, ou seja, a força de adesão. Se considerarmos unitário o comprimento da linha de contacto a expressão para a força de adesão será:

$$f = l.\sigma_1.\sin\alpha$$

onde α é o ângulo formado entre a horizontal e a interface ar/líquido na linha de contacto. Que no caso mais simples, de partículas pequenas e bolhas grandes, poderá ser igual, mas nunca superior, ao valor do ângulo de contacto θ. Mas, se considerarmos uma partícula com um peso específico superior ao do líquido e suficientemente grande para que o efeito da gravidade não possa ser desprezado, o sistema terá a forma da Fig. II.16.

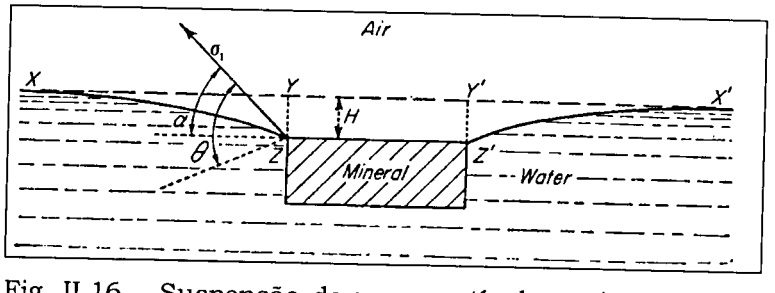


Fig. II.16 – Suspensão de uma partícula na interface ar-água (Gaudin, 1957).

Segundo o princípio de Arquimedes, pode ser estabelecida a seguinte igualdade:

$$\sigma_1 .l.\, sen\,\alpha + S.H.g + m'.g = m.g \qquad \text{Eq. II.4}$$

sendo m a massa da partícula, m' a massa de água deslocada pela partícula, g a aceleração da gravidade e S a área de contacto ar/mineral.

3.1. Valor mínimo do ângulo de contacto para que haja flutuação

A força de adesão, expressa pela equação $F_A=\sigma_1.\text{sen}\theta$, pode ser vista como representando o valor máximo assumido por $\sigma_1.\text{sen}\alpha$, para um dado ângulo de contacto, isto é quando $\alpha=0$. Se considerarmos partículas pequenas, então o termo $S.H.g$, da Eq. II.4, poderá ser desprezado e obtém-se:

$$sen\theta_{min} = \frac{(m - m').g}{\sigma_1 .l}$$

onde θ_{min} será o menor ângulo de contacto necessário para que uma partícula possa ser flutuada. Esta equação pode, também ser expressa em função do tamanho das partículas e do tipo de mineral.

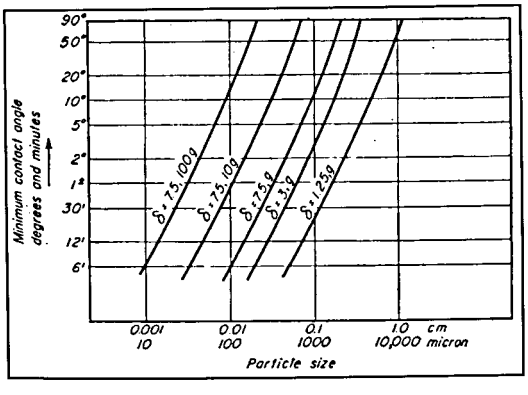


Fig. II.17 – Ângulo de contacto mínimo necessário para suportar uma partícula em suspensão, função do tamanho, peso específico e aceleração (Gaudin, 1957).

Se supusermos que a partícula tem a forma de um cilindro achatado (altura = diâmetro) e um peso específico δ, a equação toma a forma:

$$sen\theta_{min} = \frac{(\delta - 1).g}{4.\sigma_1}.d^2 \qquad \text{Eq. II.5}$$

donde se pode concluir que o θ_{min} varia muito rapidamente com o tamanho da partícula. A Fig. II.17

mostra o ângulo de contacto mínimo requerido por partículas de vários tamanhos e densidades.

3.2. Tamanho máximo da partícula flutuável

Se na Eq. II.5 considerarmos $\theta = 90°$, então a equação poderá ser resolvida em função de d, para avaliar o tamanho máximo flutuável:

$$d_{máx} = \left[\frac{4.\sigma_1}{(\delta - 1).g}\right]^{1/2}$$

Mas esta expressão só é válida se desprezarmos H, a profundidade da depressão da superfície da água. Caso contrário, admitindo de novo que a partícula tem a forma de um cilindro achatado, a expressão toma a forma:

$$(\delta - 1).g.d^2 - H.g.d - 4.\sigma_1 = 0$$

A Fig. II.18 mostra a forma como o tamanho máximo flutuável varia com a densidade aparente da partícula.

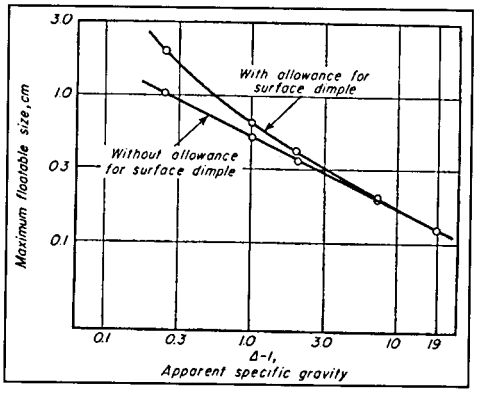


Fig. II.18 - Relação entre o tamanho máximo flutuável e a densidade aparente da partícula (Gaudin, 1957).

3.3. A medição dos ângulos de contacto

Vários foram os métodos usados para medir os ângulos de contacto. Alguns incluíam medidas directas, baseados em imagens projectadas ou fotografadas, outros faziam medições indirectas calculadas em função das dimensões, ou da massa, de bolhas ou gotas, isoladas. Este era um trabalho difícil e melindroso, pois qualquer contaminação por mínima que fosse, poria em risco a validade das medições efectuadas.

Assim, todo o trabalho era efectuado sobre superfícies polidas e em atmosfera controlada. O próprio manuseamento das amostras era delicado, pois o simples colocar de um dedo sobre elas poderia contaminá-las com gordura.

Se todas as regras forem cumpridas muitos minerais apresentam, em água pura, ângulos de contacto igual a zero. Este facto vale também para vários óxidos e para a maioria dos sulfuretos de metais base, mas, a ser verdade, como se justifica a flutuabilidade natural de alguns sulfuretos, uma vez que a flutuabilidade só é viável no caso dos ângulos de contacto não serem nulos?. No caso da água pura ser substituída por uma solução contendo um qualquer colector, então os ângulos de contacto deixam de ser nulos.

A não ser que sejam tomadas precauções especiais, o ângulo de contacto medido não é o mesmo em todos os pontos, ou em todas as circunstâncias. Esta variação é, normalmente, denominada de histerese do ângulo de contacto, sendo vista por alguns autores como uma medida da flutuabilidade dos minerais. Mas, esta associação apenas está parcialmente correcta, uma vez que ela depende de outros factores como, por exemplo, da rugosidade da superfície das partículas, do atrito e da gravidade, que distorcem as bolhas aderentes a uma superfície não horizontal. Até ao momento, sempre que se referiu um ângulo de contacto, ou a sua histerese, estava implícito que as 3 fases, ar–líquido–sólido, se encontravam em equilíbrio, ou seja, que cada uma delas tinha tido tempo suficiente para se ajustar às suas vizinhas. Ora o equilíbrio não é instantâneo, levando um certo tempo a ser atingido. Este pode, por isso, ser um outro factor influente na variação do ângulo de contacto. Relativamente à histerese, o que podemos afirmar, com alguma certeza, é

que a histerese só por si não é a causa da flutuabilidade, mas sim, que sempre que há flutuabilidade há histerese dos ângulos de contacto.

Wark e Cox (1934) mostraram que ângulo de contacto é também função do colector usado, isto é do comprimento da cadeia do hidrocarboneto presente nos vários xantatos. A Fig. II.19 mostra que o ângulo de contacto aumenta com o comprimento da cadeia do hidrocarboneto, rapidamente no início e depois mais lentamente. Segundo os mesmos autores, o valor máximo do ângulo de contacto para um determinado colector é independente do tipo de minério (para os vários sulfuretos) e do grupo polar a que pertence o colector.

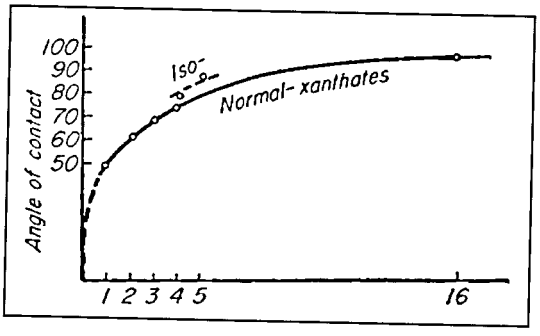


Fig. II.19 – A influência do comprimento da cadeia hidrocarbonatada no ângulo de contacto. (Gaudin, 1957).

B) Cinética da Flutuação

Um outro tipo de abordagem, ainda de carácter científico, mas bem mais interessante, é a que provém de uma fertilíssima analogia entre o processo (físico) separativo da flutuação e o processo químico, analogia obviamente induzida pela importância da fenomenologia química no controlo dos parâmetros físicos do processo. Não deve, porém, esconder-se que, na origem desta nova linha de ataque se encontra, uma vez mais, o espírito redutor da técnica cientificada.

A cinética da flutuação é o estudo da variação temporal das propriedades da espuma de transbordo de uma célula de flutuação e a

identificação quantitativa de todas as variáveis de controlo. Em geral estas variáveis podem dividir-se em:

- Variáveis independentes: presença e natureza de reagentes, nível e densidade da polpa, espessura do leito de espumas, injecção de ar, estado de fragmentação/libertação e caudal de alimentação – todas elas controláveis pelo operador/investigador; bem como o grau de oxidação dos minerais e sua textura – não controláveis pelo operador/investigador.
- Variáveis dependentes: teor, recuperação, densidade da polpa e caudal dos concentrados finais; teor recuperação, densidade da polpa e caudal dos concentrados de desengrosso e de reclamação.

Se estas variáveis forem mantidas constantes, as relações algébricas que podem ser estabelecidas entre a quantidade de material flutuado e o tempo de flutuação, traduzir-nos-á a velocidade de extracção. A forma, ou formas, da equação da velocidade é, geralmente, deduzida empiricamente, ou então, estabelecida por analogia com processos similares, normalmente, vindos da área da engenharia química.

Os primeiros estudos de cinética de flutuação datam dos anos trinta, mas o seu interesse tem vindo a aumentar até aos nossos dias. Desde o início que o principal objectivo destes estudos é a redução da variabilidade total do sistema de flutuação. A compreensão quantitativa do processo poderá traduzir-se em resultados, quer do ponto de vista mineralúrgico, quer do próprio desenho e concepção das máquinas de flutuação. Por outro lado, ela permitir-nos-á fazer a transposição dos resultados provenientes de ensaios laboratoriais e à escala piloto para a indústria, sem ser necessário realizar teste à escala industrial. Finalmente, este tipo de informações quantitativas poderão traduzir-se na automação e controlo das células e

circuitos que inevitavelmente conduzirá a um aumento do teor e recuperação dos produtos flutuados.

As primeiras contribuições para a cinética da flutuação aparecem num artigo publicado no Chile em 1935 por Humberto Garcia Zuñiga. Baseando-se na sua experiência, bem como em estudos desenvolvidos no laboratório, em células *batch*, para 5 tipos de minérios diferentes, ele propõe-se a encontrar uma fórmula geral que relacione a recuperação de um minério com o tempo de flutuação. Todo o seu raciocínio assenta no seguinte princípio: *a velocidade de flutuação deverá ser uma função da quantidade de material flutuável, ou proporcional a ela*:

$$-\frac{dx}{dt} = k.(x-a) \qquad \text{Eq. II.6}$$

sendo x a quantidade de material presente na polpa ao fim do tempo t e a a quantidade de material não flutuável presente na polpa, que integrando dá:

$$L.(x-a) = -k.t + C \qquad \text{Eq. II.7}$$

e, dado que, para $t=0$, é $x=M$, sendo M a quantidade total de minério no início do ensaio, logo

$$C = L.(M-a) \qquad \text{Eq. II.8}$$

podendo então a Eq. II.6 tomar a forma:

$$L.\frac{M-x}{x-a} = k.t \qquad \text{Eq. II.9}$$

Por outro lado, sabemos que, ao fim do tempo t, a recuperação é:

$$\rho = \frac{M-x}{M} \qquad \text{Eq. II.10}$$

Introduzindo esse valor na expressão Eq. II.9 obtém-se:

$$\frac{M-a}{M-a-\rho} = k.t \qquad \text{Eq. II.11}$$

Sabendo que o valor de *M-a* corresponde à quantidade máxima de material que pode ser recuperada, naquelas condições de experimentação, uma vez alcançado esse valor não haverá vantagem em continuar a flutuação. Se denominarmos esse valor máximo por ρ_∞ poderemos escrever:

$$L.\frac{\rho_\infty}{\rho_\infty - \rho} = k.t \qquad \text{Eq. II.12}$$

que, após transformação fica:

$$\rho = \rho_\infty.(1-e^{-k.t}) \qquad \text{Eq. II.13}$$

sendo ρ_∞, como vimos, a recuperação limite que, em termos gráficos, significa que a curva representativa da função tem uma assimptota. Desta fórmula poderemos concluir:

1. da existência do parâmetro ρ_∞ que, em determinadas condições experimentais, é uma constante. Esse parâmetro, depende do tipo de mineral e, aparece-nos como um valor inultrapassável, nas condições de trabalho em questão, mesmo que a flutuação seja prolongada por tempo infinito;
2. que a velocidade de flutuação é proporcional à quantidade de mineral que está flutuando por unidade de tempo.

Uma vez encontrada a fórmula empírica que relacionava a recuperação com o tempo de flutuação, Eq. II.12, Garcia Zuñiga representa, graficamente, os valores da recuperação, resultantes de períodos de flutuação de 8 minutos, obtidos em laboratório, para cada minério em estudo, Fig. II.20 e compara esses valores com os deduzidos pela fórmula, Tabela II.2.

Tabela II.2 – Comparação entre os valores de k, deduzidos da fórmula teórica - Eq. II.12, e os valores experimentais (Zuniga, 1935).

	k	t (min)	8	16	24	32	40
I	0.0599	ρ_t (%)	47.30	63.04	68.26	69.69	70.57
		ρ_p	47.50	62.70	68.30	70.20	70.60
II	0.0158	ρ_t (%)	19.18	33.53	44.28	52.30	58.33
		ρ_p	19.10	33.30	44.50	52.10	58.40
III	0.0419	ρ_t (%)	44.50	63.20	74.71	79.12	81.14
		ρ_p	44.60	65.20	74.51	79.20	80.80
IV	0.0512	ρ_t (%)	25.77	35.90	39.85	41.40	42.01
		ρ_p	26.00	35.80	39.80	41.60	42.00
V	0.111	ρ_t (%)	79.27	89.49	90.80	90.97	91.00
		ρ_p	79.20	89.50	90.70	91.00	91.00

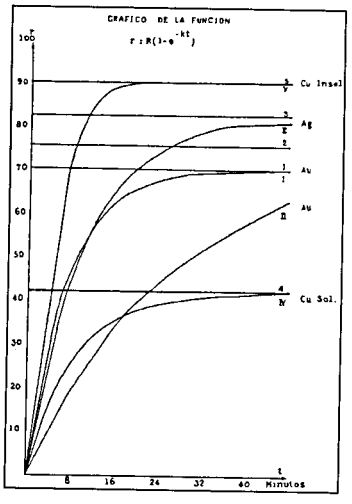


Fig. II.20 – Variação da recuperação em função do tempo de flutuação (Zuniga, 1935).

Na figura, as assimptotas correspondem aos valores críticos da recuperação e são 70.85%, 76.18%, 82.90%, 42,40% e 91.00%, respectivamente, para a curva I, II, III, IV e V. Observando o gráfico, as curvas mostram-nos que à medida que o tempo aumenta, aumenta a recuperação acumulada. Estes aumentos são cada vez menores, tornando-se, praticamente, imperceptíveis à medida que a curva se aproxima da sua assimptota. De um modo diferente, a curva II não apresentou, durante todo o período de experimentação, grandes variações no aumento da recuperação com o tempo. A diminuição da recuperação com o tempo encontra-se fora do gráfico, ou seja, só aos 72 min. a recuperação acumulada é praticamente constante.

Pode ainda concluir-se que o modo como a curva atinge a respectiva assimptota representa uma medida da velocidade de flutuação do mineral, traduzida pelo parâmetro k. Assim sendo, a curva II é a que apresenta

maior lentidão, k=0.0158, ao contrário da curva V que apresenta a maior velocidade de flutuação, k=0.111.

Por outro lado, comparando os valores obtidos experimentalmente e os previstos pela fórmula, Tabela II.2, verifica-se que há uma grande concordância entre eles, significando isto que a fórmula, embora encontrada empiricamente, era um bom previsor do comportamento dos diferentes minérios quando flutuados.

Com base na forma analítica da equação encontrada empiricamente por esse autor, Grunder e Kadur (1940), e, posteriormente, Schuhmann (1942) tentam estabelecer, por analogia com a engenharia química, um suporte teórico para tal fenómeno. Consequentemente, os primeiros estudos feitos no âmbito dos modelos cinéticos em flutuação basearam-se na analogia entre o reactor químico – colisão entre moléculas ou iões – e o mecanismo de flutuação – colisão entre partículas hidrófobas e bolhas de ar. A analogia é, porém, limitada pois ao contrário de um reactor químico, numa célula de flutuação existe mais que um mecanismo de transporte e, como tal, a tentativa de observar de longe, admitindo apenas um simples fenómeno de partição de massa em dois fluxos diferentes, segundo uma dada lei, acarreta inevitáveis limites à tentativa de interpretabilidade da fenomenologia presente na célula de flutuação. Como veremos mais adiante, alguns autores debruçaram-se sobre este problema, apresentando, por isso, modelos em que são contemplados fenómenos, como por exemplo a drenagem das espumas.

Mas, considerando então, numa primeira aproximação, a analogia entre a célula de flutuação e o reactor químico, a equação representativa da cinética do processo de flutuação pode ser escrita como:

$$\frac{dC}{dt} = -k_i . \prod C_i^{n_i}$$

onde C_i representa concentração de uma componente particular da célula (por exemplo, ar, ganga, material flutuável). Neste caso particular, C representa o material flutuável, enquanto n_i representa a ordem da reacção.

Esta equação pode, no entanto, ser simplificada pela inclusão de todas as varáveis, excepto a concentração do material flutuável e a concentração do ar, na constante cinética k'. Assim sendo

$$\frac{dC}{dt} = -k'.C^n.C_a^{na}$$

em que k', é agora uma função complexa onde estão incluídas as condições operatórias do sistema (como a concentração dos reagentes, o tamanho das partículas e das bolhas de ar, a configuração da célula, a velocidade de remoção das espumas, a diluição, etc). Uma vez que, a entrada de ar é, geralmente, mantida constante, então a variação da concentração de bolhas de ar é pequena. Nestas condições, a equação da velocidade cinética toma a sua forma familiar:

$$\frac{dC}{dt} = -k_n.C^n \qquad \text{Eq. II.14}$$

em que k_n é a constante cinética da flutuação e n determina a ordem do processo

Modelo cinético de 1ª ordem

Considerando que a flutuação segue uma cinética de 1ª ordem, tal como postulavam Gunder e Kadur, a integração da equação diferencial anterior permite-nos escrever:

$$C = C_0.e^{-k.t} \qquad \text{Eq. II.15}$$

para as condições de $C_i=C_0$ quando $t=0$ e $C_i=C$ quando $t=t$, sendo por isso C_0 a concentração inicial do componente flutuável e C a concentração residual do componente flutuável ao fim do tempo t.

Mas, a Eq. II.15 pode, ainda, ser escrita em termos de recuperação. Dado que a recuperação ρ pode ser definida como:

$$\rho = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{C_0 - C}{C_0} \qquad \text{Eq. II.16}$$

ou ainda

$$\rho_\infty = \frac{M_0 - M_\infty}{M_0} = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0} \qquad \text{Eq. II.17}$$

onde M é a massa de componente flutuável e C a sua concentração. O índice 0, refere o valor inicial das variáveis, enquanto ∞ o valor das variáveis ao fim de um tempo infinito.

Escrevendo, então a equação em termos de recuperação, usando a Eq. II.16 e Eq. II.17 teremos

$$\frac{d\rho}{dt} = k.C_0^{n-1}.(\rho_\infty - \rho)^n$$

Uma vez que estamos a considerar uma cinética de 1ª ordem o termo C_0 desaparece, e quando $t=0 \rightarrow \rho=0$, logo por integração teremos

$$\rho = \rho_\infty.(1 - e^{-k.t})$$

que é a relação a que Garcia-Zuñiga tinha chegado empiricamente.

Logo de seguida, Beloglazov e Schuhmann (1942) mostram que a velocidade de flutuação numa célula contínua segue, também, uma exponencial de 1ª ordem. Esta é, como veremos posteriormente, a forma mais simples dos vários modelos de 1ª ordem, pois ela descreve uma

flutuação em que a alimentação é monodispersa e formada por partículas que possuem flutuabilidade semelhante .

Posteriormente, Sutherland (1948), desenvolve estudos analíticos, usando uma aproximação hidrodinâmica para o fenómeno de adesão partícula-bolha, dos quais resulta uma equação, aplicável a partículas esféricas de vidro, para a probabilidade e frequência da colisão, da captura e da velocidade de remoção dos sólidos da célula. O facto de esta fórmula conter muitos parâmetros de difícil quantificação levou a que ela não tivesse muita utilidade nos estudos de flutuação que se lhe seguiram.

Modelo cinético de 2ª ordem

Em 1950, Nathaniel ARBITER, propõe uma equação de 2ª ordem para representar os resultados de investigações anteriores, bem como para representar os seus próprios resultados obtidos em testes *batch* no laboratório, assim como alguns dados provenientes de células industriais. Mais uma vez, a aproximação feita por este autor é, de novo, uma analogia com a engenharia química, ao admitir que a quantidade de mineral transferida para a espuma é directamente proporcional à sua concentração, quando parâmetros como tipo de mineral, densidade da polpa, pH, adição de reagente, aerização, etc. são mantidos constantes.

Assim sendo, integrando a Eq. II.14 e considerando n=2 teremos

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0.k.t}$$

que, em termos de recuperação será

$$\frac{d\rho}{dt} = k.(\rho_\infty - \rho)^2$$

Por integração com $\rho=0$ para $t=0$

$$\rho = \frac{\rho_\infty^2 . k.t}{1 + \rho_\infty . k.t}$$

Para a representação gráfica dos dados experimentais Arbiter considerou

$$\frac{t}{\rho} = \frac{1}{\rho_\infty^2 . k} + \frac{t}{\rho_\infty}$$

advertindo, no entanto, que este modelo de cinética de 2ª ordem, apenas se ajustava bem quando os dados fossem recolhidos em espaços de tempo muito curtos. De seguida, Hukki propôs uma transformação nesta equação de modo a torná-la mais sensível às variações do tempo

$$\frac{1}{t} = \frac{k.\rho_\infty^2}{\rho} - k.\rho_\infty$$

A partir desta data e destes dois modelos, muitos foram os investigadores a trabalhar na definição da cinética de flutuação. Destes estudos resultaram vários modelos teóricos, alguns considerando cinéticas de 1ª ordem, outros considerando cinéticas de 2ª ordem, tentando todos eles melhorar a qualidade dos ajustes aos valores experimentais. De seguida passaremos em revista alguns dos modelos apresentados na literatura, recorrendo para tal a uma compilação de Dowling et al (1985).

1. Modelo clássico de 1ª ordem

Para a flutuação batch de um minério monodisperso em que todas as partículas têm a mesma flutuabilidade.

$$\rho = \rho_\infty . (1 - e^{-k_1 . t}) \qquad \text{Eq. II.18}$$

A análise dos perfis tempo - recuperação (tempo vs. logaritmo da percentagem do material remanescente na célula) mostram que há um

razoável ajuste dos dados durante os primeiros minutos, e que a flutuação se desvia das condições de 1ª ordem após esse tempo.

Em 1980, Agar, Stratton-Crawley e Bruce propõem a introdução de uma correcção para a definição do tempo zero - Modelo com ajustamento do tempo zero.

2. Modelo de 1ª ordem com distribuição rectangular das flutuabilidades.

Este modelo, encontrado independentemente por Klimpel (1980), por Huber-Panu, Ene-Danalache e Cojucariu (1976), traduz a flutuação de um minério monodisperso em que a flutuabilidade das partículas segue uma distribuição rectangular. A distribuição rectangular de valores é baseada na Lei Uniforme, isto é, não existe uma tendência central e todos os valores são igualmente distribuídos. Sendo a expressão matemática do modelo é dada por:

$$\rho = \rho_{\infty} \cdot \left[1 - \left(\frac{1 - e^{-k_2 . t}}{k_2 . t} \right) \right]$$

onde k_2 é a constante cinética que representa o valor máximo permitido pela distribuição rectangular (min^{-1}).

O que distingue este modelo do modelo clássico de 1ª ordem é o facto de a recuperação prevista ser baseada, simultaneamente na distribuição rectangular das flutuabilidades e na recuperação ao fim de um tempo infinito.

3. Modelo cinético de 1ª ordem em 2 estágios

Considerando que o sistema de flutuação é composto por vários volumes discretos de polpa e espumas, Meyer e Klimpel (1984) propuseram um modelo físico, incorporando 3 parâmetros para a velocidade, para

descrever a transferência de massa do componente flutuável da polpa (A) para a espuma (B) e, posteriormente, da espuma para o concentrado (C). Este conceito pode ser representado como

$$A \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{k_3^*} C$$

sendo

A- concentração da componente flutuável na polpa; *B* - concentração da componente flutuável na espuma; *C* - componente removida (recuperada); k_3 – constante que descreve a transferência do material colectado da polpa para a espuma (min^{-1}); k_{-3} – constante que descreve a drenagem do leito de espumas (min^{-1}); k_3^* - constante que descreve a transferência do material presente no leito de espuma para o concentrado (min^{-1}).

Admitindo que a velocidade de drenagem da espuma é muito pequena, então o valor de k_3 é muito maior que k_{-3}, podendo este ser desprezado. Nestas condições, a forma matemática para o modelo é:

$$\rho = \rho_\infty \cdot \left\{ \frac{k_3}{k_3 - k_3^*} \cdot (1 - e^{-k_3^* \cdot t}) - \frac{k_3^*}{k_3 - k_3^*} \cdot (1 - e^{-k_3 \cdot t}) \right\} \qquad \text{Eq. II.19}$$

Esta equação correspondente a um modelo de 3 parâmetros descreve um processo cinético de 1ª ordem em dois estágios, sendo similar ao modelo proposto por Harris e Rimmer (1966). Tal como no modelo 1, admite-se que as partículas pertencem a uma alimentação monodispersa e possuem flutuabilidade semelhante.

O facto de nos testes de avaliação do modelo o parâmetro k_3 ser sempre muito maior que k^*_3, permite dar à Eq. II.19 a forma:

$$\rho = \rho_{\infty} \cdot \left(1 - e^{-k_3^* . t}\right)$$

que, como podemos verificar, é a forma matemática do modelo 1 (Eq. II.18) em que a relação tempo – recuperação de uma componente é descrita, apenas, em função dos parâmetros ρ_{∞} e k^*_3, significando, por isso que a velocidade de transferência do componente da espuma para o concentrado é o factor mais importante.

4. Modelo cinético de 1ª ordem reversível

O modelo anterior, inicialmente, definido tendo em atenção a drenagem do leito de espumas, mas, como vimos, o parâmetro relativo a esse fenómeno foi desprezado. Para averiguar se um modelo físico deve ou não contemplar um parâmetro de drenagem foi desenvolvido um modelo cinético reversível. Esse modelo descreve a transferência de um componente flutuável da polpa para a espuma (k_4) e, subsequente drenagem dessa mesma quantidade de novo para a polpa (k_{-4}).

$$A \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} B$$

Na formulação deste modelo supõe-se que para $t=0$ a concentração de A=A_0 e que a concentração de $B=0$ e que

$$-\frac{dA}{dt} = k_4 . A - k_{-4} . B$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_{-4} . B - k_4 . A$$

$$A_0 = A + B$$

sendo

A = concentração do componente flutuável na polpa no tempo t;

B = concentração do componente flutuável na espuma no tempo t;

k_4 = constante que descreve a transferência do componente da polpa para a espuma (min^{-1});

k_{-4} = constante que descreve a drenagem da espuma (min^{-1}).

Em termos físicos isso significa que no momento em que o componente atinge o *overflow*, é considerado como estando já recuperado, por isso a sua acumulação em *B* será descrita como a recuperação da flutuação. Então, combinando as 3 equações anteriores obteremos para a seguinte forma matemática para a recuperação:

$$\rho = \frac{k_4 \cdot \rho_\infty}{k_4 + k_{-4}} \cdot \left[1 - e^{-(k_4 + k_{-4}).t}\right]$$

A equação descreve um modelo a 3 parâmetros de uma cinética de 1ª ordem reversível. Tal como o modelo 1, a alimentação é monodispersa com partículas de igual flutuabilidade. Quando o parâmetro k_4 é muito maior que o valor de k_{-4}, este pode ser desprezado, transformando-se, assim, esta equação na do modelo 1. Significa isto que, neste caso, o parâmetro descritor da reacção inversa (k_{-4}) perde o significado, pelo que a equação se transforma na equação de uma cinética clássica de 1ª ordem.

5. Modelo do reactor com misturador perfeito

Imaizumi e Inoue (1965) mostraram que os resultados da flutuação podem ser representados por uma expressão análoga à equação que descreve o tempo de concentração para uma série reactores misturadores perfeitos:

$$\frac{W}{W_0} = \frac{1}{(1 + k.t)^N}$$

onde

W - massa do componente nas células no tempo t; W_0 - massa do componente nas células no tempo $t=0$; k - constante cinética (min); N - número de células em série

Rearranjando a equação em termos de recuperação e considerando o número de reactores igual a um, obtém-se a seguinte equação

$$\rho = \rho_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{t}{k_5}} \right)$$

Eq. II.20

Para este modelo é considerada uma alimentação monodispersa com uma distribuição exponencial das flutuabilidades.

6. Modelo de adsorção gás/sólido

Em 1984, Meyer e Klimpel escrevem uma função cinética geral para o fenómeno de adsorsão gás/sólido dada por:

$$\rho = \frac{k_6 . t}{(1 + k_6 . t)^m}$$

Este modelo tem uma forma bastante diferente das dos modelos anteriores a dois parâmetros, pois ele não incorpora o parâmetro relativo à recuperação para tempo infinito (ρ_∞). Analisando as diferentes classes de valores de m e os seus efeitos sobre a evolução da recuperação ao longo do tempo, conclui-se que:

Para $m = 1$ ..... $\rho = 1$
Para $m < 1$ ..... ρ *aumenta*
Para $m > 1$ ..... ρ *diminui*

O facto de em todos os testes terem sido encontrados valores superiores à unidade para o parâmetro m, este modelo descreverá um

sistema de flutuação onde a recuperação irá primeiro aumentar, até encontrar um máximo, e posteriormente começará a diminuir com o aumento do tempo. Consequentemente, este modelo não descreve uma situação realista de uma flutuação para tempos de flutuação prolongados, ou quando m é significativamente maior que um.

7. Modelo cinético de adsorção gás / sólido melhorado

Durante o período de avaliação do modelo anterior, verificou-se que, quando o parâmetro m tomava o valor um, a expressão resultante tinha forma da isotérmica de adsorção de Langmuir

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{K.C}{1+K.C}$$

onde

Γ - densidade de adsorção; Γ_∞ - densidade de adsorção para tempo infinito; K – constante de equilíbrio; C – concentração

Substituindo a densidade de adsorsão pela recuperação, a constante de equilíbrio pela velocidade e a concentração pelo tempo, fica

$$\rho = \rho_\infty \cdot \left(\frac{k_7.t}{1+k_7.t} \right)$$

Ao contrário do modelo 6, este já inclui a recuperação para tempo infinito. Esta forma dá uma descrição mais realista de um sistema de flutuação, e a recuperação, ao contrário do anterior, não diminui com o aumento do tempo de flutuação.

Em termos de intervalos de confiança estatísticos, este modelo é semelhante ao 5, apontando para uma similaridade entre eles. Se, por

exemplo no modelo 5 for considerado $k_5' = \frac{1}{k_5}$ então a Eq. II.20 transforma-se em:

$$\rho = \rho_\infty \cdot \left(\frac{k_5' . t}{1 + k_5' . t} \right)$$

logo os dois modelos são, matematicamente, idênticos.

8. Modelo clássico de segunda ordem

Como vimos anteriormente, Arbiter em 1951 estabeleceu que a flutuação seguia uma reacção de 2ª ordem. Por isso quando $n=2$ a equação Eq. II.4 toma a forma

$$\rho = \rho_\infty^2 \cdot \left(\frac{k_8 t}{1 + \rho_\infty . k_8 . t} \right)$$

para uma flutuação com uma alimentação monodispersa e partículas de flutuabilidade semelhante.

Arbiter mostrou que uma equação de 2ª ordem se ajustava bem apenas a um grupo de dados experimentais. Por outro lado, apontou para o facto de a razão entre as constantes cinéticas (velocidades), para os vários componentes flutuados, poder ser usada como uma medida da contribuição dada, quer pela polpa, quer pelas condições operatórias, para a velocidade de flutuação. Isto é, ela apontaria uma medida da eficiência da flutuação.

9. Modelo cinético de 2ª ordem com distribuição rectangular das flutuabilidades

Proposto por Klimpel (1980), neste modelo é considerado um balanço de massas geral de um componente de uma alimentação monodispersa

com uma distribuição rectangular de flutuabilidades para cada tamanho. A forma matemática para este modelo de dois parâmetros é dada por:

$$\rho = \rho_{\infty}.\left\{1 - \frac{1}{k_9.t}.[ln(1+k_9.t)]\right\}$$

Pelo facto de, tal como no modelo 2, ser admitida uma distribuição rectangular das flutuabilidades, o modelo apresenta-se mais flexível, por isso será de esperar um melhor ajuste no perfil tempo–recuperação.

10. Modelo a três parâmetros, Fast and Slow

Ao reconhecer que as partículas numa polpa de flutuação não têm propriedades de flutuação idênticas, mas sim uma distribuição contínua de flutuabilidades, Kelsall (1961) propôs um modelo de flutuação que incorpora, não apenas uma velocidade de flutuação, como habitualmente, mas sim duas. Desse modo, ele considera a alimentação dividida em duas famílias de partículas, uma com alta velocidade de flutuação e outra de velocidade mais reduzida. A forma analítica do modelo é :

$$\rho = (1-\phi).(1-e^{-k_{10f}.t}) + \phi.(1-e^{-k_{10s}.t})$$

sendo

ϕ - fracção de material existente na polpa com velocidade de flutuação lenta; k_{10f} – constante cinética que traduz a velocidade rápida de flutuação (min^{-1}); k_{10s} – constante cinética que traduz a velocidade lenta de flutuação (min^{-1}).

Embora o modelo não inclua na sua fórmula analítica o parâmetro da recuperação para tempo infinito (ρ_{∞}), o seu valor é, implicitamente, considerada igual a um.

Em alguns casos este modelo pode ser reduzido à expressão matemática do modelo 1, bastando para isso considerar que k_{10s}é nulo. Nesse caso, ϕ representará a fracção de material não recuperada, enquanto $(1\text{-}\phi)$ será semelhante à recuperação num tempo infinito.

11. Modelo a 4 parâmetros Fast and Slow

Jowett (1974), tendo em conta o facto de, no modelo anterior, ser necessário admitir que a recuperação fraccional era sempre 1 (o que, segundo ele, estava incorrecto), propôs um modelo a 4 parâmetros em que inclui a recuperação num tempo infinito (ρ_∞),cuja forma matemática é dada pela equação:

$$\rho = (\rho_\infty - \phi).(1 - e^{-k_{11f}.t}) + \phi.(1 - e^{-k_{11s}.t})$$

12. Modelo a três parâmetros com a flutuabilidade das partículas proporcional à distribuição de tamanhos

Tendo em conta o facto de um minério real ter uma distribuição discreta de tamanhos de partículas, Huber-Panu, Ene-Danalache e Cojocariu (1976) propuseram um modelo a três parâmetros em que admitiam a flutuabilidade das partículas proporcional à distribuição do seu tamanho, sendo a respectiva forma matemática dada por:

$$\rho = \rho_\infty . \left[1 - \frac{e^{-k_{12s}.t} - e^{-k_{12u}.t}}{(k_{12u} - k_{12s}).t} \right]$$

onde

k_{12s} – constante da velocidade para o menor tamanho da distribuição condicional rectangular de tamanhos (min^{-1}); k_{12u} – constante da

velocidade para o maior tamanho da distribuição condicional rectangular de tamanhos (min^{-1}).

Neste modelo foram feitas várias as hipóteses. Primeiro, foi admitida uma distribuição rectangular para o tamanho das partículas, e de seguida, admitiu-se que havia uma dependência linear entre o tamanho das partículas e a sua flutuabilidade, podendo assim ser definidos os valores de k_{12s} e k_{12u} Verificando-se que em alguns casos, o parâmetro k_{12u} aproximava-se de zero. Nestas condições o modelo pode ser reduzido a uma forma idêntica à do modelo 2.

13. Modelo a três parâmetros com distribuição Gama

Admitindo uma distribuição gama em vez da distribuição rectangular do modelo 2, Huber-Panu, Ene-Danalache e Cojocariu (1976), propuseram o seguinte modelo:

$$\rho = \rho_{\infty} \cdot \left[1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda + t} \right)^{P} \right]$$

A distribuição gama pode ser, simplisticamente, descrita como o somatório de p distribuições exponenciais. Facilmente se verificará que quando $P=1$ e $\lambda=k$, o modelo se reduz a uma forma matemática similar à do modelo 5 e 7.

Pelo facto de serem numerosos os modelos cinéticos existentes na literatura, Dowling, Klimpel & Aplan (1985) resolveram fazer um estudo comparativo entre os treze primeiros modelos descritos anteriormente, utilizando, para isso, dados provenientes de flutuações *batch* realizadas com um minério do tipo *Porphyry Copper*. A sua comparação mostrou que:

Modelo	Ajuste de dados	Intervalos de confiança
1	Médio	Médio
2	Excelente (o melhor)	Excelente
3	Médio	Médio
4	Médio	Mau
5	Excelente (excepto quando $\rho_\infty \rightarrow 1$)	Excelente
6	Bom (excepto quando $\rho < 0.8$)	Bom
7	Excelente (excepto quando $\rho_\infty \rightarrow 1$)	Excelente
8	Excelente (excepto quando $\rho_\infty \rightarrow 1$)	Bom
9	Bom (excepto quando $\rho_\infty \rightarrow 1$)	Médio
10	Médio	Médio
11	Excelente	Mau
12	Excelente	Bom
13	Excelente	Médio

Modelo com ajustamento do tempo zero

Agar, Stratton-Crawley e Bruce, em 1980, adoptam uma cinética clássica de 1ª ordem, mas consideram a introdução de um termo de correcção para o tempo zero.

$$\rho = \rho_\infty . \left(1 - e^{-k(t+t^*)}\right)$$

cuja função é a de assinalar fisicamente o momento de início efectivo da flutuação, após um período de indução *t'*. Normalmente, ele é considerado o como o momento em que o fluxo de ar começa, mas desse instante até ao momento em que se acumula e transborda uma espuma estável decorre um intervalo de tempo finito, logo, justifica-se uma correcção negativa do tempo efectivo de flutuação. Por outro lado, a maioria dos sólidos hidrofóbicos pode ser atacada pelo ar durante o período de condicionamento, o que faz com que flutuem mais rapidamente do que o esperado, o que pode causar uma correcção positiva do tempo. Quando o tempo total é da ordem de várias centenas de segundos, pode observar-se o tempo de correcção está compreendido entre 0 e 10 segundos, pelo que pode ser desprezado em muitos testes.

C) Potencial zeta

Uma outra abordagem de carácter físico-químico, tornada moda pelo estudo das suspensões coloidais, é aquela que agora passaremos a rever rapidamente.

A estabilidade de um sistema coloidal e as propriedades de adsorção e adesão dos sólidos são afectadas pelas suas cargas superficiais. Estas informações são, normalmente, obtidas por micro-electroforese ou por medição do potencial de corrente. A caracterização da carga superficial de amostras macroscópicas não é muito comum, embora fosse altamente desejável. Obviamente, a moagem das amostras para permitir medições de electroforese dar-nos-ás informações apenas sobre as novas superfícies formadas, que poderá diferir da original. Por isso, até agora, as determinações em espécimes macroscópicos têm sido feitas por medição do potencial de corrente, mas por vezes a sua interpretação correcta pode sofrer algumas dificuldades devido à conductividade da espécie.

A influência da electro-osmose na velocidade aparente das partículas suspensas numa célula de electroforese é considerada um efeito indesejado, que deverá ser eliminado ou tido em conta na análise dos dados. Contudo, pode analisar-se o perfil de velocidade completo das partículas, de modo a obter o potencial zeta, não apenas dos sólidos suspensos, mas também das paredes da câmara de medição. Por isso foi possível fazer medições em células de electroforese em que as paredes superior e inferior foram substituídas por placas do material que se quer caracterizar. Pode então medir-se a mobilidade electro-osmótica do líquido entre as duas paredes e, por esse meio, determinar-se o potencial zeta das placas da espécie em estudo.

D) Flutuametria

A flutuação de uma partícula tem lugar se, e apenas se, a partícula for atacada energicamente por uma bolha de tamanho apropriado. Um aumento no tamanho do sólido a flutuar, ou da sua densidade, corresponde a um aumento do seu peso, sendo esse aumento possível até ser atingido um certo ponto crítico, ou seja, a partícula torna-se demasiado pesada para ser flutuada. Durante a investigação da hidrodinâmica da flutuação, conduzida com magnetite e quartzo, num tubo do tipo Hallimond, Drzymala (1988), encontrara uma relação quantitativa que relaciona a recuperação da flutuação, o tamanho da partícula e a densidade do sólido, para o limite máximo do tamanho flutuado, que pode ser expressa por:

$$a_{R,t,s}.\rho' = L_{R,t,s} \qquad \text{Eq. II.21}$$

sendo

a - tamanho da partícula; ρ' - densidade da partícula em água, $\rho' = (\rho_o - \rho_w)$, onde ρ_o - a densidade da partícula; ρ_w - a densidade da água; L - constante; R - recuperação; t – tempo; s - propriedade da superfície correspondente à hidrofobicidade.

A formulação da Eq. II.21 foi baseada na lei de Newton para partículas que se afundam, ou ascendem, num fluxo turbulento em meio líquido, que pode ser expressa como:

$$\upsilon = 57.5.a^{0.5}.(\rho_o - \rho_f)^{0.5}.\rho_f^{-0.5}$$

onde

υ - velocidade de afundamento ou ascensão; a - diâmetro da partícula; ρ_f - densidade do meio líquido.

Por isso, $L_{R,t,s}$ na Eq. II.21 será igual a $v^2\rho_f 57.5^2$.

De acordo com a Eq. II.21 o produto $(a.\rho')$ tem dimensões de massa por volume, ou, após multiplicação pela aceleração da gravidade, de força por unidade de área. Deste modo é obvio que essa equação descreve as forças actuantes contra as forças de adesão sólido–bolha em termo de força por unidade de área. Logo a Eq. II.21, juntamente com resultados de testes de flutuação, pode ser usada para medir as forças envolvidas na flutuação, bem como os outros parâmetros do sistema de flutuação. Por isso, esta equação representa a base da flutuametria, que constitui um novo método de análise dos testes de flutuação, ou seja, corresponde a um outro método de avaliação da flutuação.

Este método consiste na realização de uma série de testes, em que o tamanho das partículas vai sendo sucessivamente aumentado até se encontrar o limite em que as partículas já não podem flutuar. O tratamento e análise subsequente dos resultados vai depender dos objectivos do trabalho. Se, por exemplo, o nosso objectivo for o de estudar a influência do tamanho das partículas na flutuação (recuperação), então constrói-se um gráfico de R *versus* a, para um tempo escolhido arbitrariamente, Fig. II.21e Fig. II.22

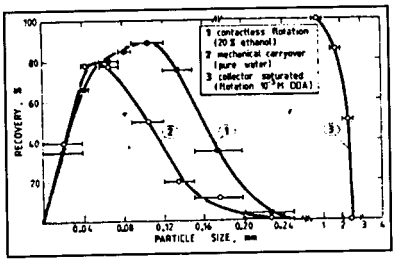


Fig. II.21 – Recuperação vs tamanho médio da partícula para o quartzo, após 8 min de flutuação em: o - água pura; x - solução aquosa de etanol a 20%; + - solução aquosa de cloreto de amónio 10^{-3} M (Drzymala et al, 1988).

A utilização da equação básica da flutuametria, Eq. II.21 exige a selecção de um valor para a recuperação. Para este caso foi considerado 50%.

A forma mais comum da Eq. II.21 é a sua forma linear:

$$a_{R,t,s} = L_{R,t,s} \cdot \left(\frac{1}{\rho'} \right)$$

cuja representação gráfica, para os dados experimentais da Fig. II.21 e Fig. II.22 é mostrada na Fig. II.23.

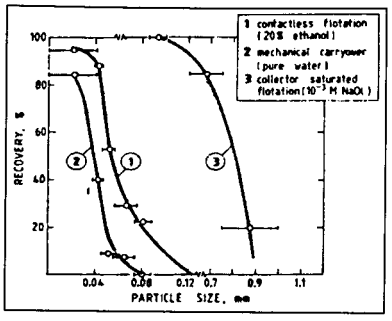


Fig. II.22 - Recuperação vs tamanho médio da partícula para a magnetite, após 8 min de flutuação em: o - água pura; x - solução aquosa de etanol a 20%; + - solução aquosa de oleato 10^{-3} M (Drzymala et al, 1988).

Como se pode ver, quer o quartzo, quer a magnetite, encontram-se sob a mesma linha se os testes de flutuação forem conduzidos em condições idênticas. Cada linha da figura representa uma recuperação de 50% ao fim de 8 minutos de flutuação e divide-nos o gráfico em duas áreas com diferentes significados. A área acima de cada linha representa uma área de não flutuabilidade, enquanto abaixo se encontra a zona em que as recuperações são boas. Este facto tem uma importância primordial em flutuametria, porque pode ser usado para determinar os vários parâmetros e propriedades de um sistema de flutuação.

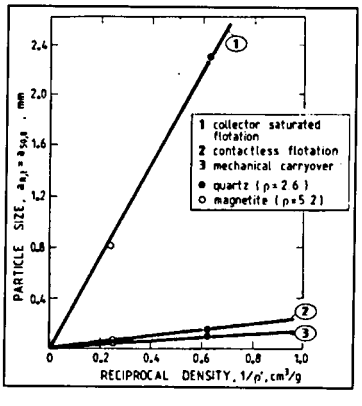


Fig. II.23 – Ilustração gráfica da equação da flutuametria (Drzymalaet al, 1988).

Da Fig. II.23 é também possível classificar o tipo de flutuação de acordo com os valores da constante L. A linha de menor inclinação, linha 3, representa uma flutuação, num tubo Hallimond, em que os sólidos são retirados mecanicamente. Este procedimento é necessário devido ao facto nenhum reagente ter sido adicionado à água pura e de os sólidos serem hidrofilicos. A adição de um reagente químico

que altere as superfícies hidrofílicas produz uma forte adesão bolha–sólido, o que faz com que partículas mais pesadas possam ser flutuadas. Por isso, a linha correspondente à flutuação com colector, linha 3, é muito mais inclinada que a 1 e 2, logo a área a que correspondem flutuações com recuperações elevadas é maior, significando isto que a inclinação da curva (isto é, o valor de $L_{R,t,s}$) pode ser usada para como uma medida, indicador, da flutuabilidade.

Em resumo, os autores desse método acreditam que ele pode ser usado para determinar o tipo e natureza da flutuação, a flutuabilidade dos diferentes sólidos, as condições de separação de diferentes sólidos (para cada tipo particular de flutuação), o tamanho máximo das partículas flutuadas, por medições indirectas da variação das forças de adesão bolha – partícula, provocadas pelos vários parâmetros de sistema de flutuação.

E) Diagramas Eh-pH

Muitos dos elementos geoquimicamente importantes apresentam-se em diferente estados de oxidação na crusta. O mais comum de todos é o ferro que se encontra como ferro nativo (estado de oxidação zero), em compostos ferrosos (estado de oxidação 2) e em compostos férricos (estado de oxidação 3). Outros elementos importantes são o manganês (2, 3 e 4), o enxofre (-2, 0 e 6), o cobre (0,1 e 2) entre outros.

A estabilidade de um elemento num dado estado de oxidação está intimamente relacionada com a quantidade de energia necessária para a remoção ou introdução de electrões das suas orbitais. Uma medida quantitativa desta energia é, normalmente, fornecida através do valor do potencial de oxidação ou potencial redox.

Na natureza a capacidade do ambiente induzir processos de oxidação ou redução é um factor importante, pois é ela quem determina as reacções que aí tomam lugar. As condições de oxidação que normalmente se encontram nas águas subterrâneas, acima do nível freático, induzem reacções de oxidação em alguns jazigos de sulfuretos aí presentes. Condições redutoras normalmente encontram-se abaixo do nível freático onde os sulfuretos aí existentes são preservados, e alguns produtos de oxidação percolando descendentemente são reduzidos formando sulfuretos secundários.

Por isso, quando um sulfureto é colocado em água, ou posto à superfície em contacto com a atmosfera, ele reage até atingir um ponto de equilíbrio. A reacção tem como causa directa a instabilidade dos sulfuretos em meios oxidantes, pois estes são termodinamicamente instáveis na presença do oxigénio, uma vez que o ambiente geoquímico em que eles se formam é redutor, potenciais de oxidação da ordem de zero volt ou inferiores, contrariamente ao que existe, actualmente, na superfície do globo. Por essa razão, sempre que um sulfureto fresco é exposto ao ar, quer devido aos processos de erosão, quer durante a exploração, moagem, ou condicionamento numa célula de flutuação contendo oxigénio dissolvido, é de esperar a oxidação da sua superfície, de modo a atingir um novo o estado de equilíbrio.

Do exposto, pode concluir-se que o comportamento químico da interface sulfureto – solução aquosa é determinada quer pelo pH, quer pelo potencial da solução interfacial, uma vez que o enxofre e a maioria dos metais são caracterizados por possuírem vários estados de oxidação possíveis. Por isso, o comportamento electroquímico dos minerais sulfuretados será determinante em processos como o da flutuação em

espumas, que envolvem, por exemplo a utilização de reagentes, a injecção de ar, pois estes irão modificar a sua superfície, induzindo-lhe hidrofobicidade, necessária para que as partículas flutuem, ou então inibindo essa propriedade e impedindo-as de flutuar.

Ao admitir um sistema de flutuação como um sistema electroquímico, o potencial das reacção desenvolvidas na interface sulfureto –solução aquosa poder-se-á calcular a partir da energia livre de Gibbs das espécies envolvidas. Ao considerarmos um sistema electroquímico, então os dados termodinâmicos relevantes poder-se-ão apresentar na forma de um diagrama Eh/pH. Estes diagramas foram primeiramente introduzidos por Pourbaix, em 1949, para os sistemas de corrosão, e são diagramas de fases electroquímicas que retratam as regiões em que espécies se podem converter noutras. Eles permitem por isso fazer previsões acerca de quais as reacções favorecidas em determinadas condições particulares e quais as condições requeridas para impedir que uma dada reacção tenha lugar.

Posteriormente, adaptados por Garrels em 1960 foram grandemente difundidos em geoquímica para o estudo da formação e meteoração dos depósitos minerais (Garrels & Christ, 1965 e Krauskopf 1979). Mais recentemente, o seu campo de aplicação estendeu-se à Preparação de Minérios com a modelação química das polpas de flutuação (Pritzer & Yoon, 1982 e Forssberg, Antti & Palsson, 1984).

O reconhecimento da importância do estado de oxidação das superfícies dos minerais, quando encarado como o resultado das propriedades químicas dos grupos que se encontram activos em determinado momento, função das variações de Eh/pH dessa interface, analisada à luz dos respectivos diagramas foi um passo importante, no

sentido da criação de um contexto conceptualmente mais sólido em flutuação. Nesse contexto uma nova estratégia surge, a flutuação em atmosfera neutra

À guisa de conclusão

Vimos, *à vol d'oiseau*, como se pode e deve enquadrar a evolução dos conceitos e das técnicas da separação por flutuação no quadro mais vasto da evolução da Tecnologia. Dessa visão resultam duas conclusões importantes que, em última análise, justificam a dimensão – que em uma leitura simplista poderia parecer exagerada – do presente Capítulo.

Em primeiro lugar, o simples facto de tal enquadramento ser possível significa aquilo que nem sempre se reconhece e interioriza: o facto de a Separação por Flutuação – e, com ela, toda a Mineralurgia – constituir, por direito próprio parte organicamente integrante de todo o corpo da Tecnologia, incluindo os seus ramos correntemente considerados mais evoluídos e diferenciados, porque a Tecnologia – enquanto projecto de intervenção sobre o ambiente do Homem no sentido de o adaptar às necessidades vitais deste – é una e íntegra e não se compadece com as clássicas visões redutoramente analíticas da Ciência. Este ponto é especialmente importante no contexto do esforço que, no nosso Departamento, se tem vindo a fazer para que as Tecnologias dos Recursos Minerais sejam aceites, de corpo inteiro e em pé de igualdade pelos outros ramos tecnológicos que, impantes do seu prestigioso desenvolvimento, tendem por vezes a olhar-nos como parentes pobres ou mesmo como pobres simplórios.

Em segundo lugar, significa, também, por outro lado, que se trata de um domínio tecnológico que, tendo passado as fases paleotécnica e eotécnicas, se encontra hoje em plena fase neotécnica sem ter atingido ainda a fase tecnológica propriamente dita e é, portanto, um domínio comparativamente atrasado. Este ponto merece especial reflexão, tanto mais que a flutuação é consensualmente considerada como um dos ramos mais estudados (por vezes mesmo em detrimento de outros francamente promissores, como aconteceu, no início do nosso século, em relação à separação electrostática) e mais avançados da Mineralurgia.

Com efeito, a Flutuação foi, como vimos, o ramo em que mais cedo foi detectada e identificada a aproximação possível ao formalismo da Cinética Química e, logo mais tarde, ao formalismo de Liouville, o passo que marca definitivamente a sua ascensão à fase neotécnica. Foi, portanto, de longe, aquele ramo da Mineralurgia que mais cedo pretendeu ascender às formulações quantitativas e à capacidade de previsão teórica por meio de modelos matemáticos. No entanto, a parte final da história que brevemente esboçámos mostra claramente que, mesmo na posse de um potente formalismo genérico como este, lhe faltam ainda quase todas as equações fenomenológicas (isto é, que definem o modo como dependem das variáveis de ambiente as taxas de variação temporal e espacial das propriedades das fases minerais, equações que são indispensáveis a uma implementação rigorosa e ajustada a uma realidade sempre complexa, multiforme e mutável. E é precisamente nesta circunstância que reside a chave da permanência da Mineralurgia na fase neotécnica e o mencionado atraso em relação a áreas aparentemente muito próximas como, por exemplo, a Tecnologia Química.

Com efeito, é na especial complexidade e falta de controlo pela vontade humana das propriedades dos sistemas particulados

eminentemente naturais que são os minérios – por contraposição, por exemplo, às matérias primas da Indústria Química, homogéneas, monofásicas ou oligofásicas, porque já em grande parte trabalhadas, preparadas e simplificadas (quantas vezes pela própria Mineralurgia e pela sua associada, a Metalurgia) que devemos procurar a explicação desse relativo "atraso"; a esta complexidade estrutural, acrescentem-se as limitações impostas pela necessidade de recurso exclusivo a meios e técnicas simples e baratas, condição que é obviamente imposta pelo baixíssimo valor unitário e pelos enormes volumes das matérias a tratar.

Considere-se, com efeito, – no contexto das chamadas Transferências Sólido-Líquido e Líquido-Líquido de que foi pioneira séculos atrás a própria Mineralurgia – a violência do recente esforço que, na fronteira da Química e da Mecânica, se faz hoje para compreender e descrever os complexos fenómenos da transferência de massa em fluxos multifásicos, mesmo quando as fases em presença se apresentam relativamente simples e fisico-quimicamente caracterizáveis sem ambiguidade e compare-se com o esforço que seria (e virá ainda a ser) necessário para tratar o mesmo tipo de fenomenologias sob a influência altamente perturbadora de impurezas incontroláveis e heterogeneamente distribuídas. Medite-se também um pouco sobre os recentes sucessos – científicos, técnicos e económicos – das técnicas mineralúrgicas e afins no ataque aos problemas das indústrias de protecção ambiental e no comparativo insucesso e correspondente frustração das técnicas químicas convencionais.

É precisamente no quadro destas considerações que o presente trabalho deve ser considerado: enquanto procura de novas ferramentas de compreensão e explicação, que só mais tarde poderão – quando a Mineralurgia efectivamente ascender à fase tecnológica – vir a transformar-se em instrumentos de previsão e, por essa via, de projecto.

Capítulo III

Os antecedentes do modelo

Nem os nossos olhos vêem a mesma flor em cada Primavera. Nem a cotovia poisa todos os anos no mesmo tronco. Nem o mar afoga o mesmo pescador... Mas sempre existe alguma coisa igual a outra: uma sombra, um espaço de tempo. Um hiato separando os retornos.

H. Pacheco, *Os dias comuns*, 1990

Um ponto de vista operacional dos diagramas Eh/pH em flutuação

Apesar do imenso sucesso industrial da flutuação, cuja aplicação, desde os anos vinte, não tem parado de crescer qualitativa e quantitativamente, a sua dominação técnica baseia-se essencialmente em rotinas empíricas, resultantes de uma notável acumulação de conhecimentos experimentais ainda não integradas por uma teoria suficientemente genérica que permita uma abordagem global de todo um conjunto de casos particulares.

A investigação em flutuação rapidamente pôs em relevo a extrema complexidade dos fenómenos físico-químicos das interfaces sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás e das arestas sólido-líquido-gás, tendo-se nos últimos 20 anos centrado no estudo e compreensão dos fenómenos de oxidação-redução, para o que a química-física e a electroquímica têm dado contributos notáveis ao demonstrarem a importância dos fenómenos interfaciais em flutuação. A influência desses fenómenos, durante o processo de flutuação, era conhecida desde à longos anos, sendo prova disso o facto do pH ter sido reconhecido desde o início como um parâmetro de controlo importante (Gaudin, 1929). Porém, só o desenvolvimento desses trabalhos permitiu provar que essa dependência não provinha

directamente do pH, mas sim do controlo que este, juntamente com o potencial de oxidação, produziam no meio.

Embora estes estudos se tenham mostrado extremamente valiosos e úteis para o controlo do processo e, em particular, para a tecnologia do fabrico dos reagentes, continuam a proporcionar uma visão muito estática da realidade presente numa célula de flutuação e a não dar resposta ao problema da visão global integradora do processo como um todo e a problemas tão simples como alguns dos que fazem parte do dia a dia do técnico de flutuação, como por exemplo, o facto de frequentemente, à medida que o tempo de flutuação decorre, se observar uma descida do valor do pH que a adição de reagente regulador nem sempre consegue vencer.

Com efeito, toda a explicação termodinâmica desenvolvida em torno do fenómeno de flutuação foi, até ao momento, incapaz de estabelecer a base conceptual há muito desejada, apenas tendo contribuído com a modesta identificação de alguns fenómenos intervenientes, como por exemplo a adsorção, a tensão superficial e os ângulo de contacto. Os resultados tecnológicos, em termos quantitativos, daí resultantes – algumas possibilidades de cálculo das características geométricas das bolhas, bem como o desenvolvimento de determinado tipo de reagentes – estão muito aquém do que seria de esperar em consequências práticas, nomeadamente face à potência do instrumental físico–matemático investido.

Por outro lado, numa atitude mental oposta, resultante de uma visão um tanto simplista dos complexos processos com que trabalha, o técnico de flutuação actua habitualmente no pressuposto, não de todo incorrecto, de que solubilizar a superfície de uma espécie mineral corresponde a facilitar a sua molhagem e consequente afundamento e de que insolubilizá-

la produz fenómenos inversos. E, para conseguir estes efeitos, actua essencialmente no pH da polpa, de preferência antes de produzir a colectagem.

Porém, notavelmente, no caso dos sulfuretos, mas não exclusivamente, sabe-se através dos estudos levados a cabo desde há longos anos, no domínio da geoquímica sedimentar e hidrotermal, que para além do pH, também o Eh é um outro factor essencial na determinação da solubilidade de uma espécie mineral. Neste contexto, Mourão Gomes (1987) pela primeira vez sugeriu que o processo de flutuação de sulfuretos provenientes de um jazigo exalativo-sedimentar, deveria ser encarado conceptualmente como o prolongamento dos processos geoquímicos naturais que originaram o jazigo e, como tal, deveria ser interpretado pelas mesmas ferramentas teóricas usadas na metalogénese. Em particular, os estudos metalogenéticos desenvolvidos nas últimas décadas têm permitido esclarecer que a diferenciação do cobre, chumbo e zinco em jazigos de sulfuretos (quer oceânicos do tipo Kuroko, quer sedimentares do tipo Kupferschiefer) têm origem em barreiras geoquímicas de oxidação-redução, controladas simultaneamente pelos valores do Eh e do pH do meio. Com efeito, a flutuação diferencial de Cu, Pb e Zn que, frequentemente, se pretende realizar em nada é diferente da diferenciação observada nesse tipo de jazigos. As zoneografias típicas encontradas mostram claramente que o cobre, na forma de calcopirite, se deposita nas zonas mais redutoras, sucedido pelo chumbo e depois pelo zinco, em zonas cada vez mais oxidantes. Desta análise o autor sugeriu que só seria possível produzir concentrações diferenciais dos minerais presentes num minério respeitando as características da evolução geoquímica vigente aquando da génese do seu jazigo.

O paralelismo dinâmico entre os processos geológicos naturais e a flutuação é encontrado ao reconhecer que durante um ensaio de flutuação em célula a injecção de ar para o fabrico de bolhas, bem como o uso de reagentes redutores estão a produzir uma alteração contínua das condições de oxidação do meio. Essas alterações no valor do Eh, provocadas pela solubilização do oxigénio do ar injectado têm grandes consequências que se manifestam basicamente através de dois fenómenos distintos. Por um lado, produzem a degradação rápida dos compostos orgânicos utilizados para colectar as partículas minerais; por outro lado, impõem sérias limitações à manipulação desejável do pH. A primeira classe de fenómenos foi já identificada pela rotina industrial através dos exagerados consumos de colectores, o que levou a uma concentração de esforços de investigação no sentido de minimizar esses custos operativos. Na maioria dos casos, as soluções encontradas correspondem a tentativas de impedir o aumento exagerado do valor do Eh – o uso de sulfitos ou flutuação em atmosfera neutra de azoto. O segundo conjunto de fenómenos, até então não interpretado, ligado à incapacidade de controlo do pH e à extrema variabilidade do comportamento de determinados sulfuretos em minérios complexos, está efectivamente relacionado com as variações do potencial de oxidação. Ao analisar o que se passa, em termos químicos, com as polpas de flutuação verificamos que estas, na maioria dos casos, são produzidas em, ou à saída dos moinhos de tambor, onde a oxidação do ferro, liberto das forras e dos agentes fragmentadores pela abrasão, tornam o meio muito redutor; de seguida, a adição do ar ao longo das sucessivas células vai então produzindo uma progressiva elevação do Eh.

Trabalhos importantes, têm sido feitos (Fig. III.1), apontando para a influência do aço na composição superficial dos minerais e para um

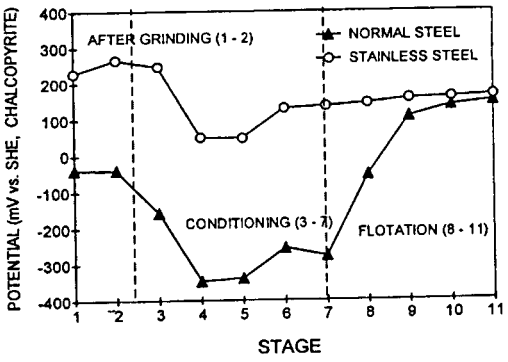


Fig. III.1 – Potencial de oxidação da calcopirite em vários estágios de flutuação do minério de Aljustrel após moagem em moinho isento de aço e em normal (ad. Leppinen et al., 1998).

eventual comando através do controlo do Eh/pH, proporcionando condições que favoreceriam uma dada composição superficial nos produtos de moagem. Nesta perspectiva, é necessário começar a repensar o ambiente químico no interior dos moinhos, pois habitualmente, estes são encarados como simples máquinas gigantes usadas para fragmentar partículas, promovendo a sua libertação. Até agora os moinhos têm sido seleccionados em termos mecânicos e económicos, sem tão pouco se abordarem minimamente as suas consequências sobre os estados superficiais das partículas. Como podemos ver a partir do exemplo da Fig. III.2, é fácil reconhecer que em certas condições para além de determinados valores de Eh pode ser fisicamente impossível manter o valor do pH dentro dos limites desejados, por maior quantidade de reagente regulador que se use.

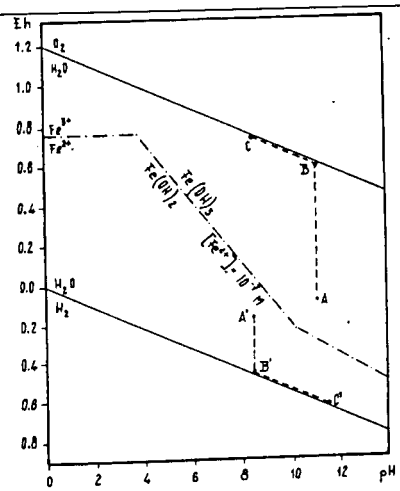


Fig. III.2-Diagrama Eh/pH representando linha de separação dos domínios de estabilidade de Fe^{2+}/Fe^{3+} (Gomes , 1987).

No início da flutuação dum sulfureto a partir de um pH=11 a polpa apresenta um Eh muito baixo, podendo ser representada pelo ponto A. Mas à medida que a flutuação decorre grandes quantidades de ar são injectadas na polpa e o nível de Eh vai subindo até atingir a barreira da super-oxidação do meio, o ponto B. A partir daí o contínuo aumento do potencial redox do meio só será conseguido à custa de uma diminuição do pH. Com o uso de reagentes redutores, por exemplo SO_2, a evolução da polpa segue um percurso equivalente a A', B' e C', com elevação do pH. É pois inconsequente qualquer tentativa de controlo do pH através da adição de reagentes reguladores.

Com o objectivo de comprovar, de um modo qualitativo, a influência dos efeitos descritos relativos à evolução do estado de oxidação da polpa de flutuação em espumas, Mourão Gomes conduziu alguns ensaios batch no Laboratório de Preparação de Minérios da Lavaria Piloto da E.D.M.A., sobre o minério de sulfuretos polimetálicos de Aljustrel. Alguns dos ensaios foram conduzidos segundo a estratégia tradicional, flutuação com ar aberto, e os resultados representam uma substancial diminuição da selectividade à medida que a flutuação decorria, Fig. III.3. Outros ensaios foram conduzidos segundo uma estratégia diferente, com o objectivo de controlar conjuntamente os valores do pH e do Eh à custa da injecção na célula não apenas de ar, mas de uma mistura de ar e azoto, de modo a que a polpa não se tornasse demasiado oxidante. Durante este tipo de ensaios o autor recorre sistematicamente aos clássicos diagramas geoquímicos da literatura (Garrels & Christ, 1965) para definir quais as condições de oxidação-redução óptimas a que a polpa deveria obedecer para que o processo de flutuação fosse encarado como o prolongamento dos processos geoquímicos. Ao contrário dos ensaios anteriores, observa-se uma excelente selectividade do processo para o cobre, o que manifestamente é importante para se atingirem boas recuperações, Fig. III.4. Neste contexto os resultados observados podem ser interpretados do seguinte modo:

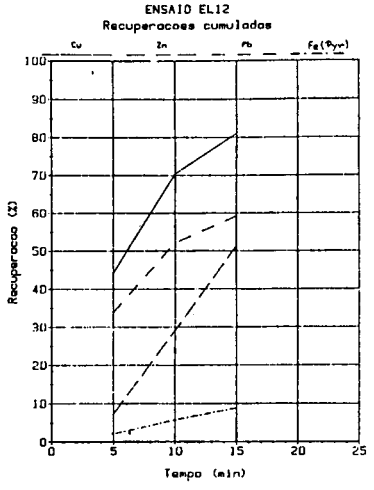


Fig. III.3 - Recuperações cumuladas de um ensaio de flutuação segundo uma estratégia convencional (Gomes et al., 1987)

- No primeiro caso, a diminuição da selectividade é interpretada como efeito da subida do valor do Eh à medida que a flutuação decorre

devido à introdução contínua de ar. Analisando os diagramas geoquímicos verifica-se que quando o Eh sobe, a polpa invade os domínios de estabilidade da galena e depois da blenda, o que facilita a sua flutuação pois torna-os termodinamicamente insolúveis.

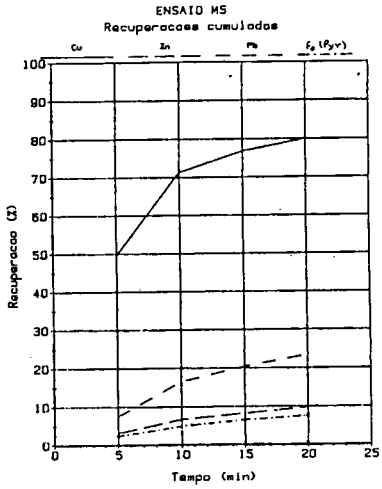


Fig. III.4 - Recuperações cumuladas de um ensaio de flutuação com injecção de uma mistura de ar e azoto (Gomes et al., 1987).

- No segundo caso, como era objectivo do autor, a introdução do azoto, como gás inerte, veio retardar a oxidação da polpa, mantendo-a confinada ao domínio de estabilidade da calcopirite, sem atingir os domínios de estabilidade da galena e da blenda.

A análise e interpretação destes resultados vêm de encontro à sugestão inicial do autor, de que os processos de flutuação dos sulfuretos deveriam ser encarados conceptualmente como um prolongamento dos processos geoquímicos que originaram o jazigo. Talvez porque os resultados foram francamente positivos e o autor viu neles um novo futuro para a tecnologia da flutuação, termina o seu trabalho expressando o seguinte desejo: "*Os diagramas que usamos não se adaptam aos trabalhos de flutuação pois em geral não apresentam conjuntamente os minerais que ocorrem num minério complexo como o que estudamos. Seria desejável que trabalhos de investigação fossem conduzidos neste domínio.*"

A fase inicial do nosso modelo de 1990

O trabalho anteriormente referido foi desenvolvido no seio da escola em que me encontro integrada, logo o desejo expresso pelo autor era partilhado pela escola, por isso naturalmente esse assunto seria investigado cá dentro. Quando, em 1988 como Assistente Estagiária, se começou a vislumbrar a obrigatoriedade dos actos académicos conducentes à progressão na carreira docente a escolha de um tema de investigação que nos conduzi-se à realização de Provas de Capacidade Científica era imperiosa. O facto de desde o início da carreira me encontrar ligada a disciplinas área das Ciências da Terra (Geologia, Metalogénese Global e Geoquímica), assim como da Preparação de Minérios (Processos de Fragmentação e Separação), por isso matérias relacionadas com os diagramas Eh/pH e a flutuação eram frequentemente por nós abordadas. Por isso, o desejo expresso por Mourão Gomes tornou-se para nós num desafio. E assim nasce o nosso projecto de investigação:

> *"A elaboração de um programa de computador para o cálculo de DIAGRAMAS Eh/pH adaptados aos meios usados em flutuação de sulfuretos"*

Uma vez definidos os objectivos do trabalho, a pergunta óbvia era: como se constrói um diagrama Eh/pH? A sua utilização, como ferramenta, em algumas das disciplinas leccionadas era corrente, mas a sua construção nunca era abordada. Assim, o primeiro passo dado foi a consulta bibliográfica para tentar apurar qual, ou quais, os métodos existentes. De todos o mais divulgado, aparecendo referido em toda a literatura geoquímica e por vezes em alguns trabalhos de flutuação e

metalurgia, é o apresentado por Garrels & Christ – Solutions, Minerals, and Equilibria (1965).

A construção destes diagramas, que denominaremos por **Diagramas Clássicos**, é apoiada, basicamente, em sistemas de oxidação - redução (redox), podendo por isso escrever-se a seguinte semi-reacção:

Espécie reduzida = Espécie oxidada + ne

onde *ne* é o número de electrões envolvidos na semi-reacção.

Para este caso particular de reacções o estudo do equilíbrio é feito pelo método do potencial de eléctrodo ou potencial redox. O facto de a diferença de potencial de uma dada reacção poder ser uma medida da distância a que a mistura dos reagentes se encontra do equilíbrio implica que a diferença de potencial deve estar relacionada com a variação da energia livre:

$$\Delta G = nFEh \qquad \text{Eq. III.1}$$

em que ΔG é a variação da energia livre, n o número de electrões postos em jogo, F a constante de Faraday (F = 96500 coulomb = 23066cal / volt) e Eh é o potencial oxidação. No caso de trabalharmos com potenciais padrão, que são potenciais sob actividades unitárias e a uma temperatura de 25°C, fica:

$$\Delta G^\circ = nFE^\circ \qquad \text{Eq. III.2}$$

Por outro lado, sabemos que a energia livre de Gibbs para uma reacção do tipo:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

é no equilíbrio:

$$dG = RT\,ln\left(\frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b}\right)$$ Eq. III.3

onde [*A*], [*B*], [*C*], [*D*] indicam concentrações, *R* a constante universal dos gases (*R* = 1.986 cal/°K/mole = 83.15 bar x cm^3/°K/mole) e *T* é a temperatura absoluta; ou, após integração:

$$\Delta G = C + ln\left(\frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b}\right)$$ Eq. III.3

em que *C* é uma constante de integração que pode ser calculada considerando a reacção no seu estado padrão.

A energia livre padrão de Gibbs é, simplesmente, a energia livre padrão de Gibbs dos produtos nas suas proporções estequiométricas menos a energia livre padrão de Gibbs dos reagentes , isto é, $\Delta G°$

$$\Delta G° = C + ln\left(\frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b}\right)$$ Eq. III.4

e, dado que, no estado padrão, as actividades dos sólidos e líquidos puros e as fugacidades dos gases a uma atmosfera de pressão são todas unitárias, o segundo membro é nulo, logo

$$C = \Delta G°$$

e, portanto,

$$\Delta G = \Delta G° + ln\left(\frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b}\right)$$ Eq. III.5

Em geral, $\Delta G^o \neq 0$, isto é, os reagentes e os produtos não estão necessariamente em equilíbrio nas concentrações especificadas pelo estado

padrão, mas, no equilíbrio considerado, será necessariamente $\Delta G^o = 0$, de modo que:

$$ln\left(\frac{[C]^c \ [D]^d}{[A]^a \ [B]^b}\right) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \equiv ln(K) \qquad \text{Eq. III.6}$$

em que K é, nas condições definidas, a constante de equilíbrio e que define o cociente de actividades ou concentrações no equilíbrio.

Para determinar as diferenças de potencial em condições diferentes, são utilizadas as relações estabelecidas para a variação de energia livre de uma reacção, combinando a expressão anterior com a Eq. III.1, obtendo-se a equação:

$$Eh = \frac{\Delta G}{n.F} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{[C]^c \ [D]^d}{[A]^a \ [B]^b}\right) = E^\circ + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{[C]^c \ [D]^d}{[A]^a \ [B]^b}\right) \qquad \text{Eq. III.7}$$

que é a chamada **Equação de Nernst**. Esta equação mostra o modo como o potencial de eléctrodo depende não só da temperatura, mas também das actividades (concentrações) das espécies em jogo.

Um dos pressupostos iniciais destes diagramas é a não coexistência, em simultâneo, de duas ou mais espécies [ou existe uma, ou existe outra], por isso apenas podemos trabalhar com duas espécies de cada vez. Elas podem ser as duas sólidas, as duas iónicas, ou ainda uma sólida e uma ou duas iónicas. Logo, a sua construção traduz-se, na sua essência, na determinação de fronteiras entre duas espécies estáveis, de modo a delimitar o campo de estabilidade de cada uma. Tendo em conta o objectivo do trabalho que pretendíamos realizar, concluímos que este método não seria o mais aconselhável. Senão vejamos, por exemplo, alguns dos passos necessários para a construção do campo de estabilidade da pirite.

1. Comecemos por escolher a fronteira entre o campo de estabilidade da pirite e da magnetite. Para isso, a semi-reacção de oxidação entre as duas espécies é formulada:

$$Fe_3O_{4\,c} + 6H_2S_{aq} \rightleftharpoons 3FeS_{2\,c} + 4H_2O_{\,l} + 4H^+_{aq} + 4e$$

- A variação da energia livre padrão da reacção[1] será:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= 3\Delta_f G^\circ_{FeS_2} + 4\Delta_f G^\circ_{H_2O} + 4\Delta_f G^\circ_{H^+} - \Delta_f G^\circ_{Fe_3O_4} - 6\Delta_f G^\circ_{H_2S} \\ &= (-36.0\times 3) + (-56.69\times 4) + (0\times 4) - (-242.2) - (-6.54\times 6) \\ &= -53.32 \;\; Kcal\end{aligned}$$

- sendo o potencial de oxidação padrão da reacção:

$$E^\circ = \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = \frac{-53.32}{4\times 23.06} = -0.578 \;\; Volt \qquad \text{Eq. III.8}$$

- e o potencial de oxidação da reacção:

$$Eh = \frac{2.303.R.T}{nF} log\left(\frac{[FeS_2]^3 \;\; [H_2O]^4 \;\; [H^+]^4}{[Fe_3O_4] \;\; [H_2S]^6}\right) \qquad \text{Eq. III.9}$$

Considerando como habitualmente que os sólidos e a água têm actividade unitária e que log[H$^+$] = -pH; substituindo as constantes pelos seus valores e E° pelo valor calculado na Eq. III.8 a equação anterior toma a forma:

$$Eh = -0.578 - 0.0592.pH - 0.088.log[H_2S]^6$$

Mas, este equilíbrio

$$3FeS_{2\,c} + 28H_2O_{\,aq} \rightleftharpoons 3Fe_3O_{4\,c} + 6SO^{2-}_{4\,l} + 56H^+_{aq} + 44e$$

[1] Os valores das energias livres de formação ($\Delta_f G^\circ$) dos vários compostos foram retirados de Garrels & Christ (1965)

caracterizado pelo seguinte potencial de oxidação:

$$Eh = 0.384 - 0.075 \ \ pH - 0.0080 \ \ log\left[SO_4^{2-}\right]^6$$

é também possível. Logo, surgem-nos dois problemas para resolver, se por um lado precisamos de fixar as concentrações das espécies iónicas de enxofre, por outro precisamos de decidir qual o equilíbrio a usar, pois ambos são possíveis.

Para contornar o último problema socorremo-nos do diagrama de equilíbrio entre as diversas formas iónicas de enxofre, Fig. III.5 Após a sua análise, em função da área do diagrama que pretendemos desenhar, é formulada a reacção tendo em atenção a espécie de enxofre estável nessa zona, ficando assim um dos nossos problemas resolvidos. No entanto, o outro, a definição das concentrações, ainda prevalece. Mas ele poderá ser ultrapassado arbitrando um valor para a actividade total do enxofre. Normalmente, esse valor é 10^{-1} moles/l (que é, aproximadamente, o valor da actividade de H_2S_{aq} em solução saturada com H_2S_g a 1 atm. e a 25°C). Uma vez fixado o valor total da concentração de enxofre e respeitando os campos de estabilidade de cada ião, para cada mineral considerado, é obtido um conjunto de equações de rectas que definirão o seu campo de estabilidade.

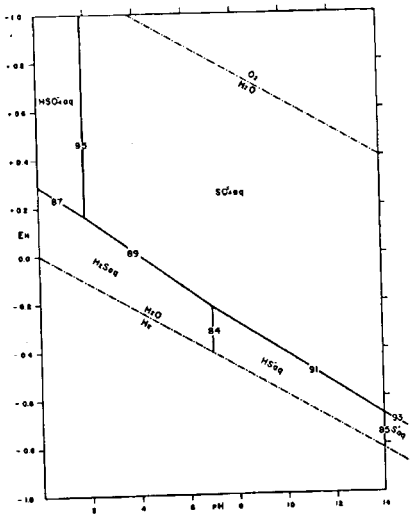


Fig. III.5 - Distribuição das espécies de enxofre em equilíbrio na água, para 25°C e 1 atm (Garrels & Christ, 1965).

BIBLIOTECA F.E. PORTO

2. Mas outras situações, tais como o equilíbrio entre a pirite e os vários iões de ferro e enxofre, devem também ser analisadas. Por exemplo, analisemos o comportamento do ião ferroso:

- No campo de estabilidade de H_2S_{aq}

  $2H_2S_{aq} + Fe^{2+}{}_{aq} \rightleftharpoons FeS_{2c} + 4H^+{}_{aq} + 2e$

  $Eh = 0.057 - 0.118\ \ pH - 0.0592\ \ log[H_2S_{aq}]^2 - 0.0296\ \ log[Fe^{2+}_{aq}]$

- No campo de estabilidade de HSO_4^-

  $FeS_{2c} + 8H_2O_l \rightleftharpoons 2HSO^-{}_{4aq} + Fe^{2+}{}_{aq} + 14H^+{}_{aq} + 14e$

  $Eh = 0.339 - 0.059\ \ pH + 0.0084\ \ log[HSO^-_{4aq}] + 0.0042 log\ \ [Fe^{2+}_{aq}]$

- No campo de estabilidade de SO_4^{2-}

  $FeS_{2c} + 8H_2O_l \rightleftharpoons 2SO^{2-}_4{}_{aq} + Fe^{2+}{}_{aq} + 16H^+{}_{aq} + 14e$

  $Eh = 0.3549 - 0.067\ \ pH + 0.0084\ \ log[SO^{2-}_{4aq}] + 0.0042\ \ log[Fe^{2+}_{aq}]$

- No campo de estabilidade de HS^-

  $HS^-{}_{aq} + Fe^{2+}{}_{aq} \rightleftharpoons FeS_{2c} + 2H^+{}_{aq} + 2e$

  $Eh = -0.470 - 0.059\ \ pH + 0.059\ \ log[HS^-_{aq}] + 0.0295\ \ log[Fe^{2+}_{aq}]$

- No campo de estabilidade de S°

  $FeS_{2c} \rightleftharpoons 2S^o{}_c + Fe^{2+}{}_{aq} + 2e$

  $Eh = 0.340 - 0.0295\ \ log[Fe^{2+}_{aq}]$

Como variáveis neste conjunto de equação temos: Eh, pH, log[Fe^{2+}] e log[espécies de enxofre], por isso, será necessário fazer algumas simplificações. Elas serão efectuadas recorrendo, mais uma vez, às concentrações totais de ferro e enxofre. Para isso admite-se que em cada situação todo o enxofre e todo o ferro está sob aquela forma, não podendo coexistir com qualquer outra. Assim, deixamos de ter 4 incógnitas e passamos a ter apenas duas, o pH e o Eh, transformando-se as equações anteriores em simples equações de rectas. Se todas as relações tiverem sido calculadas correctamente, os contornos do campo de estabilidade da pirite ajustar-se-á ao dos óxidos, obtendo-se o diagrama final da Fig. III.6.

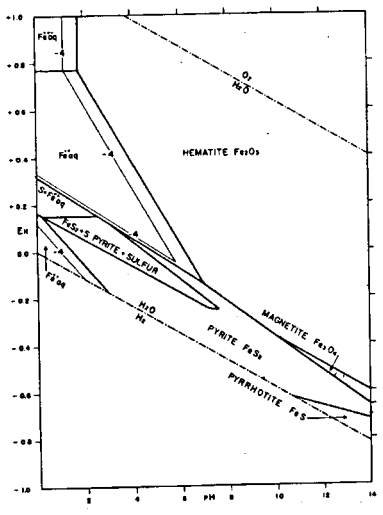


Fig. III.6 - Relação de estabilidade entre os óxidos e os sulfuretos de ferro em água para 25°C e 1 atm (Garrels & Christ, 1965).

Este método, do ponto de vista de implementação/construção, é sem dúvida atraente, pois praticamente não exige ferramentas matemáticas, a não ser a simples resolução de equações de rectas. Mas será que essa leveza não foi conseguida à custa de demasiadas simplificações? E para o nosso objectivo, será que ele é o mais indicado?

Façamos, por isso, uma análise cuidada a todos os implícitos, a que tivemos de recorrer, para conseguir obter equações de rectas nas situações estudadas:

- Sempre que, numa equação de equilíbrio entre duas espécies, aparecia expressa a concentração de uma forma iónica foi necessário arbitrar um valor, de modo a transformar a Eq. de Nernst na de uma recta, que nos

definia o limite de estabilidade entre as duas espécies em estudo. Mas qual, ou quais os valores a arbitrar, mesmo tendo em atenção o carácter, marcadamente, geoquímico destes diagramas?

- Antes de iniciar a construção do diagrama, foi necessário investigar a espécie iónica predominante em cada ponto.
- Após essa pesquisa, para cada par Eh/pH foi necessário investigar o equilíbrio termodinâmico de cada sólido relativamente à espécie dissolvida (ou espécies, no caso dos sulfuretos) existente nesse ponto.
- Posteriormente, para cada composto sólido foi necessário combinar o conjunto de rectas obtido, aproveitando-se, apenas, pequenos tramos de cada uma, para obter uma linha final que delimitará o seu campo de estabilidade

Toda esta série de necessidades era demasiado fastidiosa e demorada, além de, por exemplo, corrermos o risco de as actividades arbitradas não serem as mais adequadas, ou então ser vantajoso investigar o comportamento dos minerais quando a actividade iónica total é aumentada, ou diminuída. Quando isso acontece é um problema, pois temos que voltar ao início e fazer todos os cálculos de novo, para que um novo diagramas seja obtido. Possivelmente, a simplicidade numérica que caracteriza este método de construção de diagramas Eh/pH não compensa todo o trabalho árduo e fastidioso a que os sucessivos rearranjos do diagrama nos obrigam.

Por essa razão, as nossas pesquisas da época continuaram com o objectivo de encontrar uma nova metodologia para o cálculo dos diagramas Eh/pH, que não apresentassem os problemas aqui explanados.

Os diagramas Eh/pH usando equações de balanço de massa

No domínio da preparação de minérios aparece, em 1984, um trabalho, apresentado por Pritzker & Yoon (1984), no qual se descreve incompletamente uma pequena rotina de cálculo para a construção de diagramas Eh/pH, para o sistema constituído por Galena e Etilxantato de potássio (KEX). Nesse trabalho, contrariamente aos clássicos diagramas Eh/pH da geoquímica, cujo paradigma são os apresentados por Garrels & Christ (1965), onde o campo de estabilidade dos minerais é definido a partir de equações de Nernst que nos marcam a fronteira entre duas espécies (sólidas ou iónicas), os diagramas Eh/pH são construídos segundo uma outra filosofia, que é a implementação de Equações de Balanço de Massa. Podendo, esta nova abordagem ser enunciada do seguinte modo:

> *Numa matriz de valores Eh/pH, para cada mineral possível de um sistema (de um qualquer sulfureto metálico), são implementadas Equações de Balanço de Massa que serão resolvidas sempre que se verifique uma qualquer variação no sistema, como por exemplo as variações das condições de oxidação, de modo a manter verdadeira a lei de conservação de massas.*

Estas equações, contrariamente ao que acontecia nas equações de rectas usadas pelo método dos diagramas clássicos, ao serem estabelecidas, incluem simultaneamente todas as espécies dissolvidas e sólidas que integram o sistema. Por outro lado, a solução destas equações permite-nos determinar a concentração de todas as espécies dissolvidas e a massa de todas as fases precipitadas, sob determinadas condições de Eh/pH.

O trabalho realizado na definição e implementação das equações de balanço de massa para a caracterização de uma polpa de flutuação assenta no princípio de que existe um paralelo entre o comportamento de um sistema de flutuação e os produtos previstos pelos cálculos termodinâmicos. Por outro lado é também admitido que:

a) Apenas um mineral está presente, por isso para cada mineral é implementada um equação de balanço de massa;
b) Todas as reacções são reversíveis, por isso as Equações de Nernst podem ser usadas para definir os potenciais das semi-reacções;
c) O potencial químico é considerado como sendo o da superfície do mineral;
d) As actividades de todas as espécies são consideradas unitárias.

Uma vez escritas as várias equações de balanço de massa que caracterizam o sistema como transformá-las num diagrama Eh/pH? Escolhamos, por exemplo, o caso da anglesite:

$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

cuja constante de equilíbrio é $K_{PbSO_4} = 10^{-7.47}$ e as seguintes equações de balanço de massa podem ser implementadas:

Chumbo: $\eta PbSO_4 + \sum(Pb) = N_{Pb}$ Eq. III.10

Enxofre: $\eta PbSO_4 + \sum(S) = N_S$ Eq. III.11

onde:

$\eta PbSO_4$: número de moles de $PbSO_4$, por litro de solução;

$\Sigma\ (Pb)$, $\Sigma\ (S)$: número total de moles de espécies dissolvidas de chumbo e enxofre, respectivamente, por litro de solução;

N_{Pb}, N_S: número total de moles de chumbo e de enxofre, respectivamente, por litro de solução.

1. Como input inicial é considerado que, por exemplo, 0.45 moles de galena foram colocados num litro de solução. Este dado fixar-nos-á, automaticamente, a quantidade total de espécies de chumbo (N_{Pb}) e enxofre (N_S).

2. Mas qual a concentração das espécies dissolvidas, quer de enxofre, quer de chumbo? E qual a espécie iónica a considerar em cada ponto do diagrama?

   Contrariamente ao que acontecia com os diagramas clássicos da geoquímica, em que era necessário saber qual a espécie estável em cada momento, com este método apenas necessitamos de conhecer a contribuição de cada uma delas para o equilíbrio para assim as podermos contabilizar. Por isso este ponto está ultrapassado, mas como contabilizá-las? Uma vez que consideramos que todas as espécies estão em equilíbrio entre si, a concentração de todas elas pode ser expressa em função de uma qualquer, desde que partilhem um mesmo elemento químico. Para isso, basta escrever uma reacção de equilíbrio entre duas espécies, por exemplo:

$$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons PbO_3^{2-} + 6H^+ + 2e$$

sendo:

- a variação da energia livre padrão da reacção[2] dada por:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^o &= \Delta_f G^\circ_{PbO_3^{2-}} + 6\Delta_f G^\circ_{H^+} - \Delta_f G^\circ_{Pb^{2+}} - 3\Delta_f G^\circ_{H_2O} \\ &= -66.34 + (6\times 0) - (-5.81) - (3\times -56.69) \\ &= 109.54 \ \ Kcal\end{aligned}$$

- o potencial de oxidação padrão dado por:

[2] Os valores das energias livres de formação ($\Delta_f G^\circ$) dos vários compostos foram retirados de Pritzker and Yoon (1984)

$$E° = \frac{\Delta_r G°}{nF}$$

$$= \frac{109.54}{2 \times 23.06} = 2.375 \ \ Volt$$

- e o potencial de oxidação expresso por:

$$Eh = E° + \frac{2.303 \ \ RT}{nF} \ \ log\left(\frac{\left[PbO_3^{2-}\right]\left[H^+\right]^6}{\left[Pb^{2+}\right]\left[H_2O\right]^3}\right)$$

Eliminando as substâncias de actividade unitária (H_2O) e substituindo o logaritmo da concentração hidrogeniónica por pH fica:

$$Eh = \frac{E° + 2.303 \ \ RT}{nF} \ \ log\left(\frac{\left[PbO_3^{2-}\right]}{\left[Pb^{2+}\right]}\right) - 6pH$$

que, rearranjando, nos dará a concentração de PbO_3^{2-}:

$$\left[PbO_3^{2-}\right] = 10^{\frac{2F}{2.303 \ RT}(Eh - E°) + 6pH} \times \left[Pb^{2+}\right]$$

Procedendo deste modo para cada uma das restantes espécies dissolvidas de chumbo teremos, no final, todas as espécies iónicas de chumbo expressas apenas em função da concentração de $[Pb^{2+}]$. Fazendo análogo raciocínio para as espécies iónicas de enxofre, após escolher uma, as outras poder-se-ão expressar em função dela.

3. Uma vez terminada a transformação de todas as espécies, e atendendo a que N_{Pb} e N_S estão já especificados, estamos em condições de resolver todas as equações de balanço de massa e com elas verificar se as espécies sólidas em causa têm condições termodinâmicas para se formar e, em caso afirmativo, quais as suas massas. Para isso, para

cada ponto de uma matriz Eh/pH, as equações de balanço de massa, anteriormente estabelecidas (Eq. III.10 e Eq. III.11), transformam-se num polinómio de apenas uma incógnita, normalmente $[Pb^{2+}]$, que será resolvido numericamente. Os autores (Pritzker and Yoon) elegem o método da secante para a resolução destes polinómios. Logo que o valor de $[Pb^{2+}]$ é conhecido a concentração de cada uma das outras espécies dissolvidas poder-se-á determinar a partir das equações de equilíbrio previamente estabelecidas entre $[Pb^{2+}]$ e a segunda espécie.

4. De seguida, para cada uma das outras espécies sólidas possíveis este procedimento é repetido.

5. Após a resolução de todas as equações de balanço de massa, resultantes do equilíbrio entre todos os sólidos e todas as espécies iónicas é obtido o diagrama Eh/pH desse sistema.

Contrariamente aos Diagramas Clássicos, este método quando aplicado a um sistema concreto, exige e acarreta uma complexidade matemática elevada. Deixamos de ter simples resoluções de equações de rectas, para passar a ter um conjunto de polinómios de grau elevado (no caso em análise de sétima ordem), por vezes de difícil resolução, devido ao seu mau condicionamento[3]. Mas o que acontece em termos de limitações relativamente ao anterior?

- Não existe necessidade de pesquisar a espécie dissolvida predominante em cada momento - todas são consideradas em conjunto.

[3] Este assunto será retomado no Cap. IV – 4. Os problemas numéricos.

- Não existe necessidade de arbitrar a actividade total das espécies dissolvidas – o diagrama é construído em função do número total de moles do metal e do enxofre (N_{Pb} e N_S), por litro de solução.

- Sempre que é necessário alterar o valor da concentração total, rapidamente um novo diagrama é obtido – todo o trabalho pesado, que é a transformação das espécies dissolvidas em função de uma segunda e posteriormente a determinação do equilíbrio entre cada um dos possíveis compostos sólidos do sistema e o somatório de todas as espécies dissolvidas, para toda a matriz de valores Eh/pH, está feito.

Além da não existência das limitações apontadas para o método clássico, ele apresenta ainda outras vantagens tais como:

- O balanço de massa não inclui apenas todas as espécies dissolvidas de um determinado metal (Pb, Zn, Fe, Cu, etc.) e todas as espécies dissolvidas de enxofre, ou outro elemento químico, mas inclui também os compostos sólidos.

- A resolução das equações de balanço de massa permite-nos determinar a concentração de todas as espécies dissolvida, assim como, a massa de todas as fases sólidas formadas em determinadas condições de Eh e pH.

- Uma outra particularidade interessante do método é a possibilidade de incluir no sistema os reagentes, por exemplo os colectores. Por isso, ao implementar as equações de balanço de massa ele será necessariamente contemplado. Por exemplo, o caso de $PbSO_4$ ser estável simultaneamente com o etilxantato de chumbo (PbX_2):

$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+}{}_{aq} + SO_4^{2-}{}_{aq}$$

$$PbX_2 \rightleftharpoons Pb^{2+}{}_{aq} + 2X^{-}{}_{aq}$$

cujas constantes de equilíbrio são $K_{PbSO_4} = 10^{-7.47}$ e $K_{PbX_2} = 10^{-16.7}$, as seguintes equações de balanço de massa podem ser implementadas:

Chumbo:	$\eta PbSO_4 + \eta PbX_2 + \sum(Pb) = N_{Pb}$	Eq. III.13
Enxofre:	$\eta PbSO_4 + \sum(S) = N_S$	Eq. III.12
Xantato:	$\eta PbSO_4 + \sum(X) = N_X$	Eq. III.13

onde:

$\eta PbSO_4$ e ηPbX_2: número de moles de $PbSO_4$ e PbX_2, respectivamente, por litro de solução;

$\Sigma(Pb)$, $\Sigma(S)$ e $\Sigma(X)$: número total de moles de espécies dissolvidas de chumbo, enxofre e xantato, respectivamente, por litro de solução;

N_{Pb}, N_S e N_X: número total de moles de chumbo, de enxofre e xantato, respectivamente, por litro de solução

No final quando se obtém o diagrama Eh/pH além dos campos de estabilidade dos compostos sólidos formados pelos sulfuretos e os seus produtos de oxidação, obtêm-se também os compostos formados entre o metal e o colector. Depois de alguns ensaios feitos para diferentes concentrações de colector, em função da extensão destes campos pode decidir-se qual a concentração mais correcta de colector a usar, Fig. III.7e Fig. III.8.

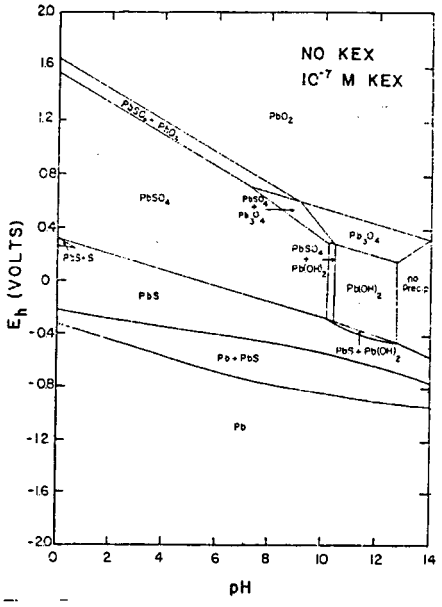


Fig. III.7 – Diagrama Eh/pH para PbS-H_2O-etilxantato de potássio. Colector adicionado: 10^{-7}moles/l (Pritzker et al., 1984).

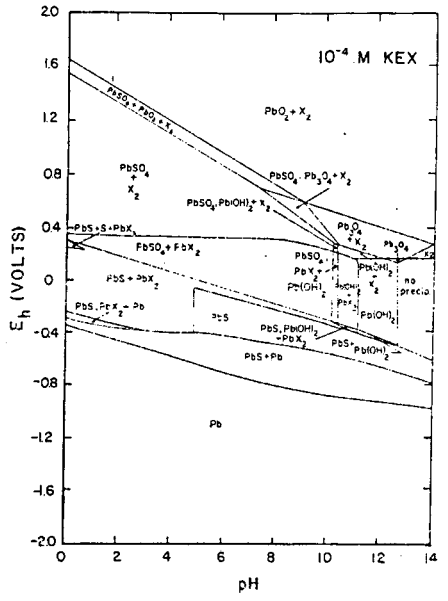


Fig. III.8 – Diagrama Eh/pH para PbS-H_2O– etilxantato de potássio. Colector adicionado: 10^{-4}moles/l (Pritzker et al., 1984).

A rotina de cálculo, que acabámos de apresentar, está minuciosamente detalhada em Pritzker and Yoon (1984), incluindo também um quadro com as equações de equilíbrio entre cada um dos sólidos e todas as espécies dissolvidas. Mas, contrariamente ao que estávamos esperando nada é dito quanto ao modo de controlo das espécies a formar. Os autores referem apenas, que essa averiguação seria feita tendo em conta o produto de solubilidade de cada de cada composto sólido, uma vez que se esse valor fosse ultrapassado, esse composto formar-se-ia.

Embora essa metodologia em termos químicos esteja correcta, no nosso caso não é muito aplicável, uma vez que, tendo em conta que para resolver as equações de balanço temos como incógnitas $\eta PbSO_4$, $\Sigma(Pb)$ e $\Sigma(S)$ e admitimos que estamos no equilíbrio, então podemos determinar as concentrações de enxofre em função de $[Pb^{2+}]$ e do produto de solubilidade.

Logo todos os resultados encontrados, quer para o chumbo, quer para o enxofre são dependentes do produto de solubilidade.

O nosso modelo de 1990

Após a análise efectuada a cada um dos métodos de construção de diagramas Eh/pH que acabámos de apresentar escolhemos o método das Equações de balanço de massa para desenvolver o modelo computacional que nos permitiria atingir os objectivos do projecto de investigação que estávamos realizando naquela época. Em particular, a facilidade de implementação computacional tornou-o atractivo, relegando para segundo plano todos os problemas numéricos com que nos íamos deparando. Além disso, a omissão quanto ao modo de fazer o controlo das espécies sólidas a precipitar, que à priori poderia ser um entrave, foi superada. Em torno da descrição incompleta da rotina de cálculo de Pritzker and Yoon (1984) foi desenvolvido algum trabalho de investigação com a finalidade de o completar. Assim, pensamos que o controlo das espécies sólidas a formar se faz do seguinte modo:

- Se o somatório das espécies dissolvidas é igual ou superior a N_{Pb} e N_S então isso significa que o composto sólido não se forma;
- No caso contrário, quando o somatórios das espécies dissolvidas é inferior a N_{Pb} e N_S há formação da espécie sólida e a diferença entre o somatório das espécies dissolvidas de chumbo (ou enxofre) e N_{Pb} (ou N_S) dar-nos-á a quantidade de sólido formada.

Completando o método de construção de diagramas Eh/pH usando equações de balanço de massa com o controlo, que sucintamente, se acaba

de descrever encontramos o método para o desenvolvimento do modelo que pretendíamos elaborar.

Neste ponto, tendo em conta a sequência da exposição que adoptamos neste capítulo, impor-se-ia a apresentação do modelo então desenvolvido em 1990, pois ele foi o *modelo pai* do agora construído e com o qual nos submetemos às actuais provas de doutoramento. Mas o facto de essa apresentação estar incluída na que faremos no capítulo seguinte, optamos por apenas apresentar alguns dos resultados então encontrados.

O modelo de 1990 foi convertido não num programa, mas sim num conjunto de programas, sendo cada um deles um sistema concreto. No início gerou-se um programa que construísse os diagramas Eh/pH para o sistema **PbS – H_2O** apresentado por Pritzker and Yoon (1984):"*O tratamento dos dados termodinâmicos em si não apresentou qualquer tipo de dificuldades*[4]*, mas surgiram graves problemas de instabilidade numérica associada ao cálculo das raízes dos polinómios. Dessa necessidade que sentimos em simplificar as rotinas de cálculo numérico, mas sem escamotear o problema da legitimidade das soluções, surgiram os* ***Mapas Eh/pH****, obrigando-nos a mudar a filosofia dos diagramas Eh/pH, agora em vez dos tradicionais diagramas com linhas de transição entre duas espécies sólidas, temos um programa que determina, para cada par de valores Eh/pH de uma matriz, qual, ou quais as espécies sólidas que se encontram em equilíbrio termodinâmico. Esta nova realidade não é muito diferente, na prática, dos clássicos diagramas Eh/pH. Com um aumento da precisão e utilizando intervalos cada vez menores entre os sucessivos pares Eh/pH consegue-se quase um varrimento contínuo de toda a matriz. Posteriormente, interpolando*

[4] Esta aparente facilidade transformou-se num dos pontos nevrálgicos do actual modelo – Cap. IV - 2 A origem dos dados termodinâmicos.

entre os sucessivos pontos conseguimos recuperar a imagem dos tradicionais diagramas[5]" (Silva, 1990).

Após a opção pelos Mapas Eh/pH e como pretendíamos aproximar-nos de um sistema mineral concreto, os sulfuretos polimetálicos, foram também estudados os sistemas ZnS – H_2O, FeS_2 – H_2O, PbS – ZnS – H_2O e PbS – ZnS – FeS_2 – H_2O, apresentando-se de seguida um exemplo de cada Mapa Eh/pH obtido em cada um dos sistemas.

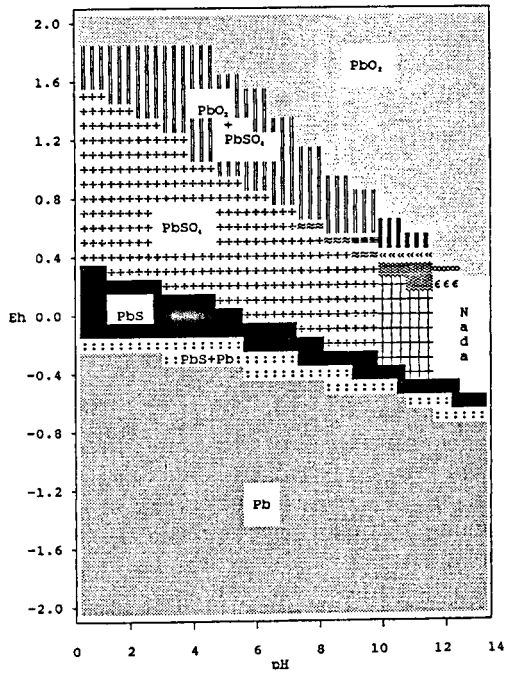


Fig. III.9 – Mapa Eh/pH para o sistema PbS–H_2O; N_{Pb}=N_S=0.45 M (Silva, 1990).[6]

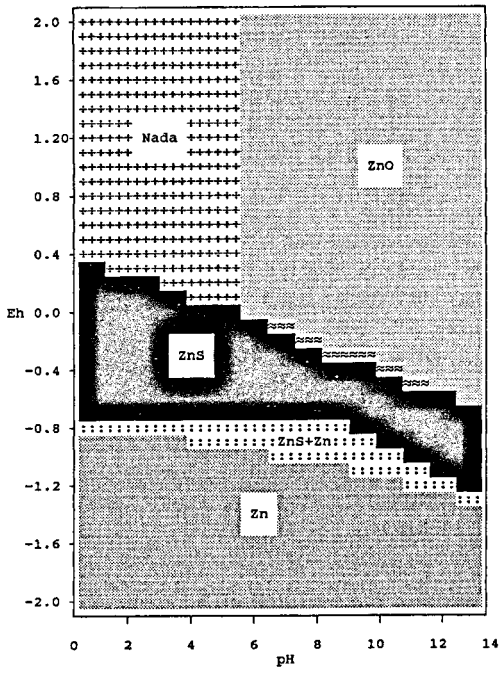


Fig. III.10 - Mapa Eh/pH para o sistema ZnS– $_2O$; N_{Zn}=N_S=0.45 M (Silva, 1990)[7].

[5] A refutação, sempre inerente ao processo de investigação científica conduziu-nos a abandonar esta ideia—Cap. IV - 4 Os problemas numéricos.

[6] Legenda: $Pb(OH)_2$ .. ++, Pb_3O_4 .. εε, $Pb(OH)_2$+PbO_2 .. ▮▮, PbO_2+Pb_3O_4 ..∞∞; $Pb(OH)_2$+Pb_3O_4.. ▩; $PbSO_4$+Pb_3O_4.. ≈≈; PbO_2+$Pb(OH)_2$+Pb_3O_4.. ××; $PbSO_4$+$Pb(OH)_2$+Pb_3O_4.. ▪▪

[7] Legenda: ZnO+ZnS ... ≈≈

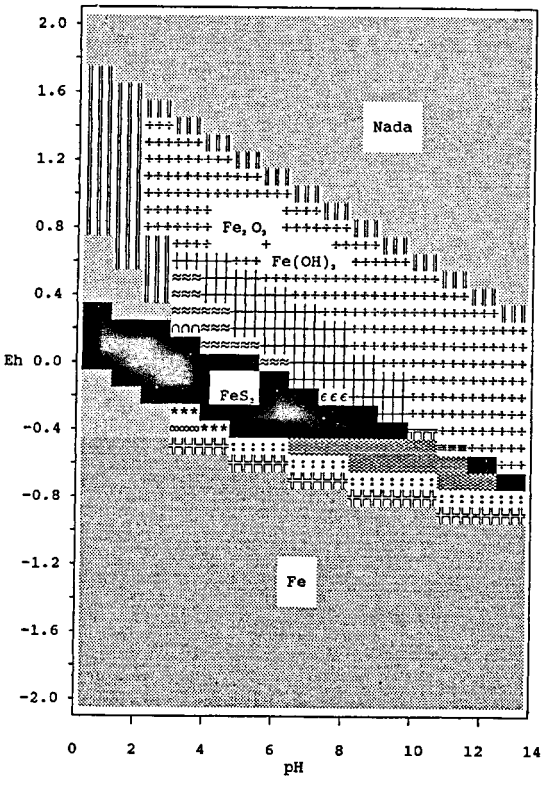


Fig. III.11 - Mapa Eh/pH para o sistema FeS_2 – H_2O; N_{Fe} = 0.45 moles/l e N_S = 0.90 moles/l (Silva, 1990)[8].

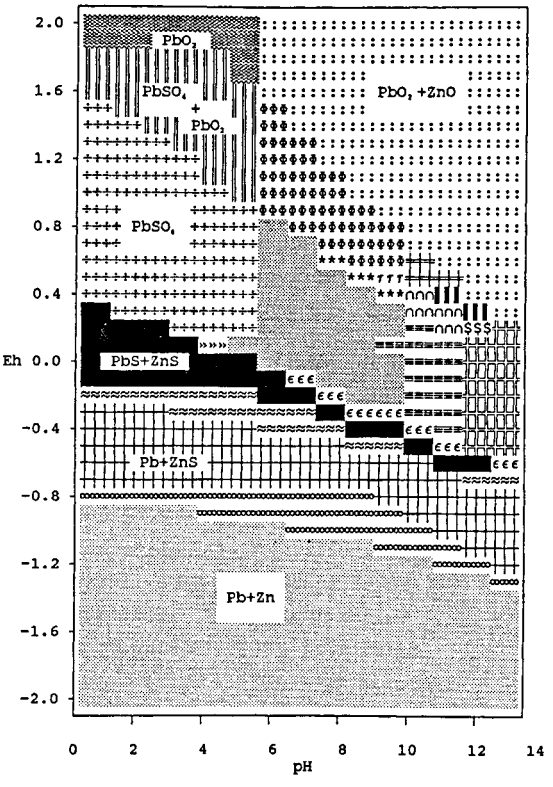


Fig. III.12 - Mapa Eh/pH para o sistema PbS – ZnS - H_2O; N_{Pb} = N_{Zn} = 0.45 moles/l e N_S = 0.90 moles/l (Silva, 1990)[9].

8

Legenda:FeS .. ∞∞, $FeSO_4$.. ∩∩; Fe_2O_3.. ‖‖; FeS+Fe.. ╫╫; FeS_2+Fe.. ▒▒; FeS_2+FeS .. **; FeS_2+Fe_2O_3 ... ∈∈; $FeSO_4$+Fe_2O_3 ... ≈≈; FeS_2+FeS+Fe ... ::; $FeSO_4$+Fe_2O_3+$Fe(OH)_3$ ... ╪╪; FeS_2+FeS+$FeSO_4$+Fe_2O_3+$Fe(OH)_3$ ... ▀▀

9

Legenda:PbS .. »», ZnO.. ╫╫; $PbSO_4$+ZnO.. ▒▒; Pb_3O_4+ZnO.. $$; $Pb(OH)_2$+ZnO.. ==; PbS+ZnO .. ∈∈; PbS+ZnS+Pb ... ≈≈; ZnS+Pb+Zn ... ∞∞; PbO_2+$PbSO_4$+ZnO ... ΦΦ; $PbSO_4$+Pb_3O_4+ZnO ... **; $Pb(OH)_2$+PbO_2+ZnO- ...╫╫; $Pb(OH)_2$+Pb_3O_4+ZnO ...∩∩; PbO_2+$PbSO_4$+Pb_3O_4+ZnO ...▀▀; PbO_2+$Pb(OH)_2$+Pb_3O_4+ZnO ...‖‖

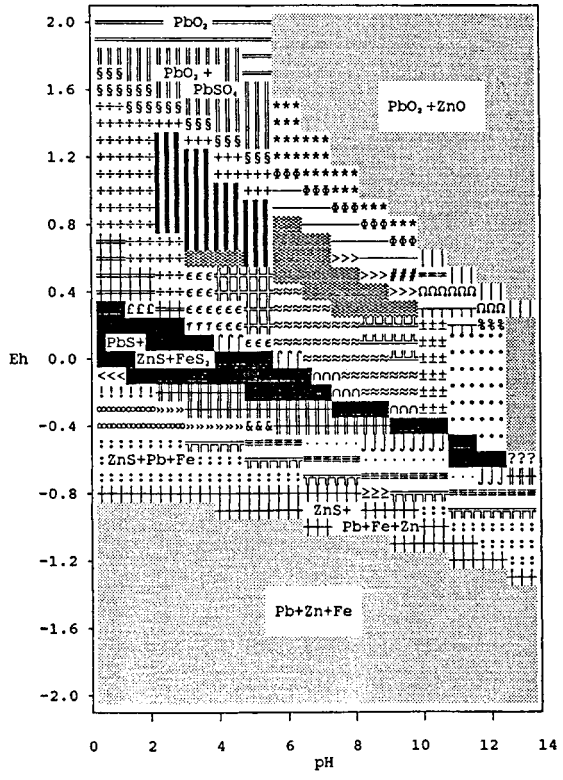


Fig. III.13 - Mapa Eh/pH para o sistema PbS – ZnS - FeS_2 - H_2O; $N_{Pb} = N_{Zn} = N_{Fe}$ = 1.80 moles/l e N_S = 0.90 moles/l (Silva, 1990)[10].

10

Legenda:$PbSO_4$ .. ╪, $PbSO_4+Fe_3O_4$.. ÷÷; $PbSO_4+FeSO_4$.. ΓΓ; PbS+ZnS.. <<; ZnS+Pb.. ∞∞; PbS+ZnS+ +Pb..!!; PbS+$PbSO_4$+$FeSO_4$ .. ff; PbS+$FeSO_4$+Fe_2O_4 ... ⌈⌈; $PbSO_4$+$FeSO_4$+Fe_2O_4 ...εε; $PbSO_4$+PbO_2+ZnO ...**; $PbSO_4$+$Fe(OH)_3$+Fe_2O_4 .. ▌; PbO_2+ZnO+Fe_2O_3 .. ; PbO_2+ZnO+Fe_3O_4 .. ||;ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$.. ▒;ZnS+FeS+ +Pb..ΓΓ; ZnS+FeS_2+Pb..&&; PbS+ZnS+FeS_2+FeS+Pb..¿¿; $PbSO_4$+ZnO+Fe_2O_3+$Fe(OH)_3$ ..▓; $PbSO_4$+$FeSO_4$+Fe_2O_3+ +$Fe(OH)_3$ ..╫; $PbSO_4$+PbO_2+ZnO+Fe_3O_4 ..ΦΦ; PbO_2+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..==; $PbSO_4$+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..═; $PbSO_4$+PbO_2+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..++; $PbSO_4$+ZnO+$FeSO_4$+Fe_3O_4 ..XX; Pb_3O_4+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..§§; $Pb(OH)_2$+ZnO+ +Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ .. °°°; PbS+ZnS+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..??; PbS+ZnS+FeS_2+Pb ..╪; ZnS+FeS+Pb+Fe ..╥; ZnS+FeS_2+ +FeS+Pb..»»;ZnS+FeS_2+Fe+Pb...··;$PbSO_4$+PbO_2+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$..—;$PbSO_4$+Pb_3O_4+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$+..>>; PbO_2+Pb_3O_4+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ... ΩΩ; $PbSO_4$+$Pb(OH)_2$+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ... ±±; $PbSO_4$+ZnO+$FeSO_4$+Fe_3O_4+ +$Fe(OH)_3$ ..≈≈; $Pb(OH)_2$+Pb_3O_4+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..╥; PbS+ZnO+$FeSO_4$+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..∩∩; ZnS+FeS_2+ +FeS+Pb+Fe ..≡≡; PbS+ZnS+FeS_2+Pb+Fe ..⌡⌡; ZnS+FeS+Pb+Zn ..ΣΣ; $PbSO_4$+PbO_2+Pb_3O_4+ZnO+Fe_3O_4+$Fe(OH)_3$ ..╪

Os diagramas gerados por cada um dos sistemas foram validados segundo vários critérios:

1) **Validação geoquímica**:

a) Na natureza a galena oxida com bastante facilidade a anglesite mas a sua oxidação completa é retardada pela capa oxidada que se forma quando as soluções atacam a periferia de um grão ou de um nódulo. Mas por último, após tempo suficiente toda a galena se converte em anglesite, que por sua vez passa facilmente a cerussite. Se analisarmos o diagrama Eh/pH da Fig. III.9 verifica-se que $PbSO_4$, PbO_2, $Pb(OH)_2$ e Pb_3O_4 são os produtos de oxidação possíveis, dependendo das condições de oxidação, ou seja do par Eh/pH considerado. No entanto, $PbSO_4$ é o dominante, pois PbO_2 praticamente não tem significado, porque o seu campo de estabilidade desenvolve-se fora do limite superior de estabilidade da água, por isso o comportamento do sistema é semelhante ao verificado na Natureza.

b) Contrariamente ao chumbo, o zinco é dos metais base o mais solúvel. Os seus compostos oxidados são razoavelmente numerosos na natureza, quer na forma de silicatos, carbonatos ou óxidos, mas nunca na forma de sulfatos. Atendendo a que no sistema os elementos silício e carbono não foram incluídos, então o diagrama Eh/pH gerado para o sistema ZnS – H_2O (Fig. III.10) vai de encontro ao comportamento do zinco na natureza, pois unicamente encontramos a zincite como produto de alteração da blenda.

c) A pirite é o mais comum dos sulfuretos, poucos são os jazigos de sulfuretos que não a possuem, e normalmente os processos de oxidação começam com ela. A oxidação da pirite geralmente deixa no

seu lugar limonite ou hematite e gera ácido sulfúrico, sendo normal a reacção:

$$2FeS_2 + 7.5O_2 + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 4H_2SO_4$$

Embora seja possível a formação outros óxidos de ferro (por exemplo, a magnetite) como produtos de oxidação da pirite, são a limonite e a hematite as mais significativas, pois as outras têm ocorrências muito limitadas e sempre em sobreposição com aquelas duas. A análise da Fig. III.11 mostra-nos isso mesmo, que embora $FeSO_4$ e Fe_3O_4 sejam produtos de oxidação possíveis, dependendo do pH e Eh, Fe_2O_3 e $Fe(OH)_3$ são os predominantes.

d) Considerando simultaneamente os três metais começamos a aproximar-nos de um sistema mais real. Independentemente da origem metalogenética dos jazigos de sulfuretos polimetálicos estes encontram-se sistematicamente zonados. Num esquema idealizado de um fluido ascendente, as mudanças na temperatura e pressão ao longo das fissuras têm como resultado a deposição de diferentes minerais em halos concêntricos, situados a diferentes distâncias da fonte, sendo a ordem de deposição a seguinte:

Blenda — Galena — Pirite

Zona mais redutora ⟶ Zona mais oxidante

Considerando um fluído progredindo no sentido das condições mais oxidantes a blenda formar-se-á antes ou simultaneamente com a galena, mas alguma galena é sempre formada depois da blenda. A pirite forma-se um pouco por toda a parte (Guilbert et al., 1986) Observando os diagramas Eh/pH da Fig. III.12 e Fig. III.13 vamos

encontrar o campo de estabilidade da galena praticamente sobreposto ao do zinco, mas verifica-se também que a galena é estável em ambientes ligeiramente mais oxidantes enquanto que o campo de estabilidade da blenda se prolonga para as zonas de potencial mais redutor.

A validação do ponto de vista geoquímico foi um etapa importante uma vez que é neste domínio que existe mais dados disponíveis, e se não se conseguisse do modelo uma resposta adequada (semelhante à observada na natureza) às variações das condições de oxidação, então ele estaria mal formulado, não podendo ser previsor desses fenómenos. Mas, como vimos, ele responde correctamente. Se olharmos para a zona oxidada dos sistema triplo quase se consegue ver reproduzido os chapéus de ferro dos jazigos de sulfuretos, descontando o facto de no modelo não terem sido considerados os silicatos, carbonatos e os minerais de cobre, companheiros habituais dos minerais de ferro, chumbo e zinco.

2) **Validação electroquímica**:

a) Brodie (1969) num trabalho sobre a dissolução electroquímica da galena em condições ácidas mostra que o sistema PbS – H_2O é reversível apenas para certos potenciais e não para outros. Depois de uma polarização catódica de um eléctrodo de galena, de modo a produzir enxofre nativo na sua superfície, transferiu-o para uma solução com pH=0 e então electrizou-o anodicamente para 1mA/cm^2.

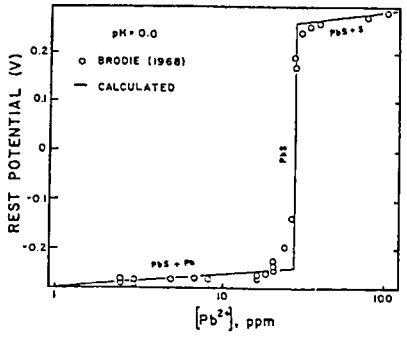


Fig. III.14 – Relação entre Eh e [Pb^{2+}] para pH = 0 no sistema PbS-H_2O: - resultados dados por Pritzker & Yoon; o resultados experimentais obtidos por Brodie (Pritzker & Yoon, 1982).

Posteriormente, ele desligava a corrente e media o potencial e a concentração de Pb^{2+} (Fig. III.14), concluindo que as mudanças rápidas de potencial dentro daqueles limites era devido à alterações na quantidade de enxofre e chumbo nativo na superfície da galena quando o mineral era anodizado, de acordo com as reacções:

$$PbS \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{\circ} + 2e \qquad \text{para } Eh > 0.24 \text{ V} \qquad \text{Eq. III.14}$$

$$PbS + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{\circ} + H_2S \qquad \text{para } Eh < -0.24 \text{ V} \qquad \text{Eq. III.15}$$

Para potenciais inferiores a –0.24 V a superfície estaria saturada com Pb° (Eq. III.15); continuando a aplicar a corrente anódica o chumbo esgotar-se-ia provocando uma rápida diminuição da actividade de Pb e o potencial aumenta bruscamente. Quando isto acontece, a actividade de S° começa a aumentar, a partir de quantidades diminutas de enxofre nativo formadas devido à reacção expressa pela Eq. III.14 até se tornar única quando Eh > 0.24 V. À semelhança do que foi feito no trabalho de Pritzker (1984), os cálculos termodinâmicos efectuados por nós permite-nos dar uma outra interpretação para o aumento do degrau do potencial. O Mapa Eh/pH da Fig. III.9 mostra que entre –0.24 V e 0.24 V, a galena é o único sólido estável e de que ele está em equilíbrio com as espécies dissolvidas. Isto sugere que a reacção o aumento em degrau possa ser explicado pela reacção de equilíbrio:

$$PbS + 2H^{+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + H_2S \qquad \text{Eq. III.16}$$

A razão porque $[Pb^{2+}]$ permanece constante entre –0.24 e 0.24 V pode ser explicada combinando as considerações em termos de balanço de massa com as termodinâmicas. Quando PbS é estável o seguinte balanço de massa é aplicado:

$$\begin{array}{l|l} \text{Pb:} & \eta PbS + \Sigma(Pb) = N_{Pb} \\ \text{S:} & \eta PbS + \Sigma(S) = N_S \end{array}$$

Uma vez que $N_{Pb} = N_S$ então $\Sigma(Pb) = \Sigma(S)$. Dado que para a gama de potenciais que estamos analisando e para pH = 0 as espécies dissolvidas são Pb^{2+}, H_2S_{aq} e H_2S_g a igualdade anterior permitir-nos-á escrever:

$$[Pb^{2+}] = [H_2S_{aq}] + [H_2S_{aq}]$$

Substituindo esta relação de equilíbrio na Eq. III.16, fica evidente que Pb^{2+} é função apenas de pH. O facto da solubilidade da galena ser baixa, nestas condições, e porque o balanço de massa anterior é independente de N_{Pb} e N_S, a concentração de Pb^{2+} entre –0.24 e 0.24 V não será afectada pela quantidade inicial de galena adicionada.

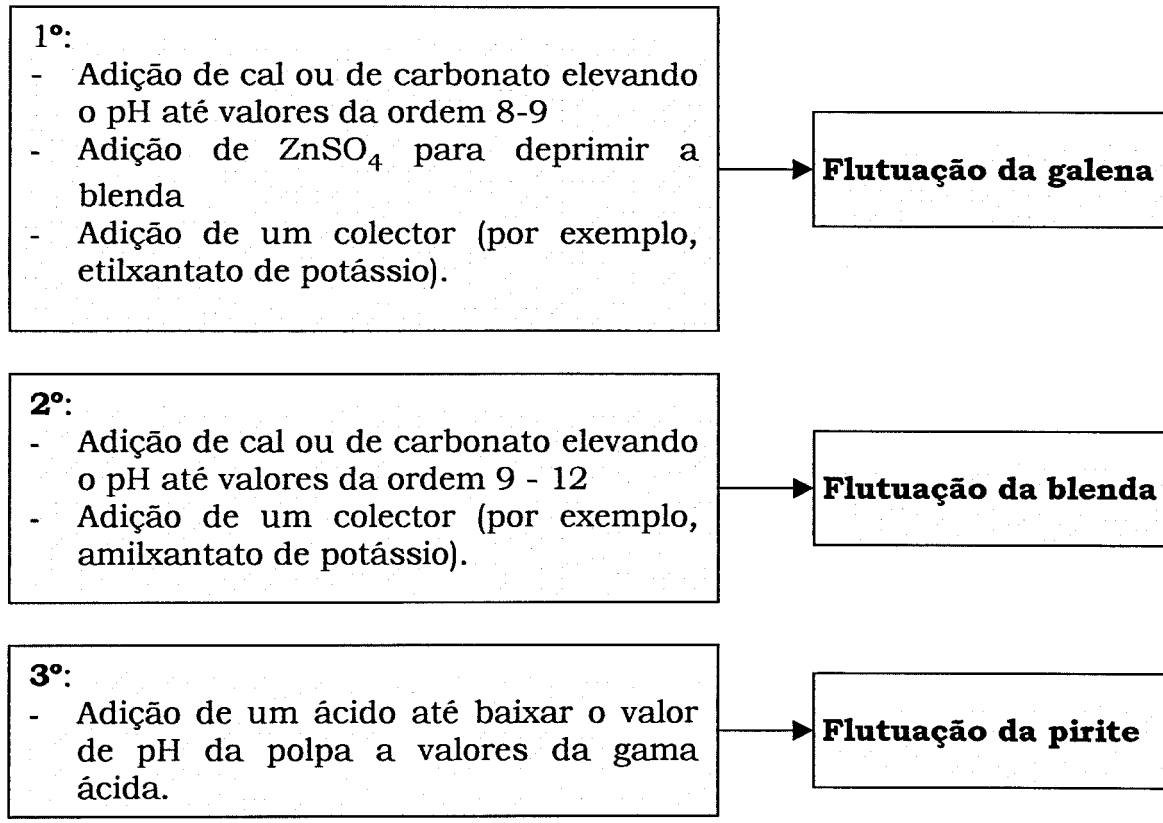
Embora não tivéssemos dados experimentais equivalentes aos de Brodie para os restantes sulfuretos pensamos que é correcto fazer uma extrapolação e baseados nos cálculos termodinâmicos concluímos que:

b) Entre –0.70 V e 0.30 V, para pH=0, a concentração de $[Zn^{2+}]$ é independente de N_{Zn} e N_S, logo não será afectada pela quantidade inicial de blenda adicionada ao sistema.

c) A concentração de Fe^{2+} não é independente de N_{Fe} e N_S, logo o campo de estabilidade da pirite é afectado pela quantidade inicial de pirite adicionada ao sistema.

3) **Validação em termos de flutuação:**

Numa flutuação diferencial de sulfuretos polimetálicos após a introdução da polpa na célula de flutuação a rotina habitualmente seguida para a separação dos vários sulfuretos é a seguinte:



O que mostram os mapas relativamente a esses pH´s?

a) A flutuação natural da pirite a pH´s ácidos é interpretada com relativa facilidade no domínio de Eh/pH traduzido pelos mapas. Na Fig. III.11, ou ainda na Fig. III.13 vemos que a pirite é estável quer para a gama de pH ácido, quer para a alcalina. Mas o seu campo de estabilidade desenvolvesse essencialmente no meio ácido e o seu comportamento é bastante inclinado, de modo que quase desaparece para valores alcalinos. Se num dos mapas forem marcados os valores

de Eh e pH normais de uma flutuação alcalina vemos que eles não intersectam o campo de estabilidade da pirite. Eles vão cair nos campos de estabilidade dos seus produtos de oxidação.

b) Explicar as diferenças de pH usadas para separar a galena da blenda é bastante mais difícil, pois os campos de estabilidade destes dois minerais para a gama de Eh/pH normais em flutuação é coincidente. Por isso, em termos dos resultados encontrados não existe razão para que a flutuação da blenda e galena se faça para valores de pH diferentes, assim como para seguir aquela sequência, será que ela não poderá ser invertida? O método empírico encontrado para contornar este problema foi a introdução de sulfato de zinco na célula de flutuação que vai funcionar como depressor da blenda. Uma vez deprimida a blenda a galena flutua facilmente.

c) Com o objectivo de estudar a influência de $ZnSO_4$ no comportamento do campo de estabilidade da blenda foram realizados alguns ensaios em que para além da galena, blenda e pirite este composto foi também considerado, numa proporção variando entre 50 gr/ton e 1.5 kg/ton. Os mapas gerados para estes ensaios mostraram-nos que praticamente todo campo de estabilidade da blenda para pH superior a 5 é invadido por óxido de zinco[11]. Isto significa que a blenda deixa de existir como composto isolado, para existir juntamente com os óxidos. Ora, em termos de flutuação, isso significa que a blenda deixa de ser flutuável naturalmente. Possivelmente esta é a razão porque a blenda se flutua posteriormente para pH mais elevado com adição de um activador e um colector.

[11] Um mapa gerado para uma adição de 1Kg/ton de $ZnSO_4$ é apresentado no Cap. V – 4. Análise da depressão e activação da blenda, onde o assunto será retomado.

4) **Comparação com os diagramas clássicos**:

Com o objectivo de verificar se havia grandes diferenças entre os campos de estabilidade gerados pelo programa e os apresentados por Garrels & Christ foram simuladas as condições de alguns diagramas clássicos:

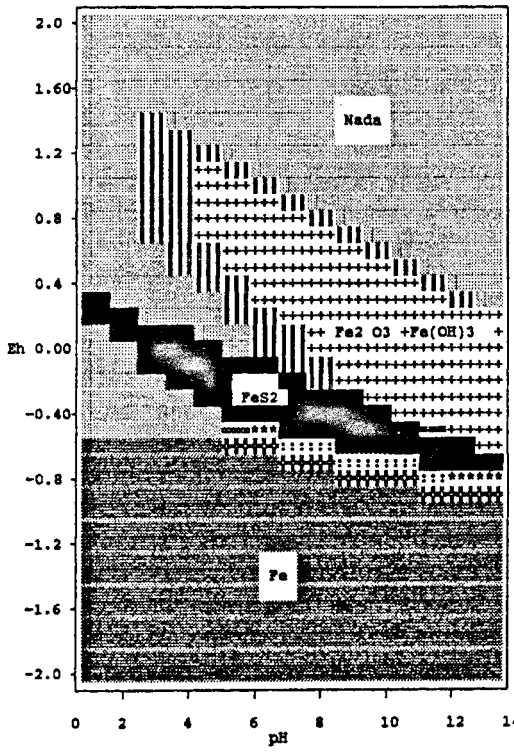


Fig. III.15 – Diagrama Eh/pH para $N_{Fe}=10^{-6}$ moles/l e $N_S=10^{-1}$ moles/l [12] (Silva, 1990).

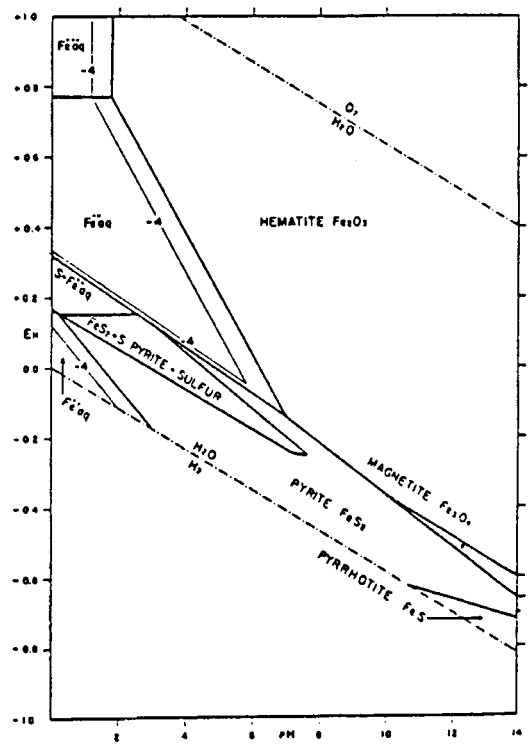


Fig. III. 16 – Diagrama clássico com $N_{Fe}=10^{-6}$ moles/l e $N_S=10^{-1}$ moles/l (Garrels & Christ, 1965).

Tendo em atenção que o programa não constrói diagramas, mas sim mapas de concentrações, não havendo por isso uma definição tão perfeita dos campos, podemos dizer que os resultados são bons, pois, por um lado, há uma semelhança quase perfeita entre os campos dos

12

Legenda: FeS .. ∞∞, Fe_2O_3.. ||; FeS+Fe.. ++; FeS_2+Fe.. ▒; FeS_2+FeS .. **; FeS_2+FeS+Fe .. ::

sulfuretos e por outro a área correspondente à não estabilidade de nenhum composto (campo denominado Nada na Fig. III.15) coincide com o campo de estabilidade das fases iónicas no diagrama da Fig. III. 16.

Ao optarmos por esta metodologia de abordagem dos diagramas Eh/pH, que são os Mapas Eh/pH, cremos que foi dado um pequeno passo no sentido de tornar a flutuação um processo mais controlável, pois pensamos que o algoritmo produzido apresenta características próprias que o tornam especialmente adequado à sua inclusão em futuros programas automáticos de controlo, uma vez que pode ser usado em sentido contrário para fazer previsões sobre a evolução das condições de oxidação do meio que permitiram a estabilidade de determinados minerais e, num certo sentido, ser usado para orientar as decisões necessárias ao controlo dos parâmetros industriais: quantidade de regulador de pH e reagentes, relação ar/azoto na produção de bolhas, etc.

O facto de ele não conter todos os minerais encontrados nos sulfuretos polimetálicos, como por exemplo a calcopirite, e por outro lado a não inclusão de reagentes modificadores das propriedades dos sulfuretos, como por exemplo os colectores e activadores, são a razão pela qual prosseguimos a investigação do tema e assim nasce o actual trabalho: ***A influência do Eh/pH em flutuação diferencial de sulfuretos complexos***.

Capítulo IV

Mapas Eh/pH para sistemas Cu-Pb-Zn-Fe-S-H_2O

Da expressão do objecto físico – sol, animal, árvore ... - à expressão do objecto geométrico – círculo, quadrado, triângulo ... - processou-se um enorme esforço intuitivo, hesitante, milenário.

Nadir Afonso, 1986

Neste trabalho ao optarmos por seguir a metodologia de abordagem dos diagramas Eh/pH construídos a partir de equações de balanço de massa, fomos confrontados com a necessidade de formular equações de balanço de massa para cada uma das espécies sólidas que constituem o(s) sistema(s) em análise. Por isso a elaboração do modelo de cálculo começa necessariamente pela escolha dos sistemas de trabalho. Não perdendo de vista a realidade mineira nacional, bem como um dos objectivos deste trabalho, a construção de digramas Eh/pH para a caracterização de polpas de flutuação, a nossa escolha recairá sobre os sulfuretos mais comuns. Logo ele irá contemplar, como minerais principais a calcopirite, galena, blenda e pirite. Assim teremos o **sistema Cu – Pb – Zn – Fe - S - H_2O**.

O processo que foi idealizado e seguido para a construção dos diagramas Eh/pH está baseado no conhecimento das energias livres de formação das várias espécies, sólidas e dissolvidas, que definem o sistema. Por isso se impunha uma recolha bibliográfica desses dados. Mas as fontes consultadas pautavam por uma grande disparidade, quer qualitativa, quer quantitativa dos dados termodinâmicos, disparidade essa que se irá reflectir nos diagramas Eh/pH elaborados.

Uma vez definido o sistema de trabalho é necessário seleccionar as espécies que deverão integrar o modelo de cálculo. Se para as espécies sólidas temos alguns guiões, como por exemplo, os sulfuretos existentes nas polpas de flutuação e os produtos resultantes da sua alteração geoquímica, para as espécies dissolvidas não existe nenhum. Por isso, a sua selecção pode variar de autor para autor, mas a tentação imediata é a introdução de todas as encontradas na literatura, pois o modelo de cálculo se encarregará de fazer a sua gestão ao definir a contribuição de cada um para o balanço de massa, função do pH e do potencial de oxidação. Mas, enquanto que a selecção das espécies dissolvidas de Cu, Pb, Zn e Fe não tem qualquer influência visível no diagrama Eh/pH gerado, o mesmo já não sucede com as espécies dissolvidas de enxofre, que irão influenciar o campo de estabilidade termodinâmica de alguns minerais.

Por um lado, a resolução de algumas das equações de balanço de massa para sistemas concretos, fruto da *dimensão* assumida por vários dos coeficientes tri-indexados, resultantes da transformação de todas as espécies dissolvidas de cada metal e de enxofre, que frequentemente provocava condições de *overflow*, associados a imprecisões numéricas, levou-nos por vezes a situações desesperantes, embora estivéssemos já de certo modo preparados para elas pela experiência anterior.

Por essa razão, o que deveria ser um passo intermédio e de pouca importância para o nosso objectivo, pois era apenas a resolução de polinómios e a selecção das espécies dissolvidas acabou por transformar-se numa parte substancial do trabalho. Por isso este capítulo, no qual pretendíamos apresentar o modelo de construção de diagramas Eh/pH,

acaba por se ramificar em quatro, tratando com o detalhe conveniente os seguintes temas:

- *Cap IV – 1. O modelo de cálculo.*
- *Cap IV – 2. A origem dos dados termodinâmicos.*
- *Cap IV – 3. As espécies de enxofre.*
- *Cap IV – 4. Os Problemas numéricos.*

acabando no final, quando se pretende reunir tudo de novo, por fazer realçar algumas questões, em que habitualmente não se pensa quando se olha para um diagrama deste tipo, do género: qual a validade de um diagrama Eh/pH, quando olhado isoladamente?, ou então: qual o significado de uma linha de equilíbrio?

Uma polpa de flutuação não é caracterizada unicamente pela suspensão sólida formada por sulfuretos (e seus produtos de alteração) e água, mas é, também, caracterizada pelos reagentes que habitualmente são adicionados com o objectivo de melhorar a flutuabilidade desses minerais. Dos reagentes usados nas operações de flutuação os denominados colectores aniónicos são os mais comuns, dos quais se destacam o grupo dos xantatos. Por isso, um novo passo terá que ser dado na definição do sistema de trabalho, abandonando o sistema Sulfuretos - H_2O passando a considerar o **sistema Sulfuretos-Xantatos - H_2O**. Daí o aparecimento de um novo sub-capítulo onde este tema será abordado:

- *Cap IV – 5. A inclusão dos xantatos no sistema. Mapas Eh/pH para o sistema Sulfuretos – Xantatos – H_2O*

Capítulo IV - 1

O modelo de cálculo

> This model will be a simplification and an idealisation and, consequently, a falsification. It is to be hoped that the features retained for discussion are those of great importance in the present state of knowledge
>
> A.M. Turing, *Chemical basis of morphogenesis*, 1952, Phil. Trans.

Das experiências do dia a dia sabemos que quando um sulfureto é colocado em água, ou posto à superfície em contacto com a atmosfera, ele reage até atingir um ponto de equilíbrio. A reacção tem como causa directa a instabilidade dos sulfuretos em meios oxidantes, pois estes são termodinamicamente instáveis na presença do oxigénio, dado que se formam em ambiente geoquímico redutor, com potenciais de oxidação da ordem de zero volt ou inferiores, contrariamente ao que existe, actualmente, na superfície do globo. Por isso, sempre que um sulfureto fresco é exposto ao ar, quer devido a processos de erosão, quer durante a exploração, moagem, ou condicionamento numa célula de flutuação contendo oxigénio dissolvido, é de esperar a oxidação da sua superfície, de modo a atingir um novo estado de equilíbrio.

Por exemplo, se colocarmos galena (PbS), finamente fragmentada, em água, ela instabiliza-se podendo dar origem a anglesite ($PbSO_4$), plattnerite (PbO_2), miniun (Pb_3O_4), cerussite ($PbCO_3$), além de outros óxidos e hidróxidos. O facto de estes novos compostos apresentarem maior solubilidade que o sulfureto original

- $K_{PbS} = 10^{-28.66}$;
- $K_{PbCO_3} = 10^{-13.1}$;

- $K_{PbSO_4} = 10^{-7.87}$;
- $K_{PbO_2} = 10^{49.01}$;
- $K_{Pb_3O_4} = 10^{70.81}$;

terá como consequência um aumento na concentração dos vários iões plumbíferos dissolvidos nos licores formados. Mesmo que nenhum composto sólido encontre condições termodinâmicas para se formar, uma coisa acontecerá, a galena irá dissolver-se, mais ou menos rapidamente, dependendo da distância a que o sistema PbS – H_2O se encontra do equilíbrio, originando iões e moléculas plumbíferos – Pb^{2+}, $PbOH^{+}$, $Pb(OH)_3^-$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, entre outros, assim como várias espécies dissolvidas de enxofre - SO_4^{2-}, HSO_4^-, S^{2-}, S_2^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, etc., em equilíbrio entre si e com a galena. Como podemos ver pelas Fig. IV - 1.1 e Fig. IV - 1.2 (representação gráfica das concentrações dos iões plumbíferos e de enxofre calculados para o sistema PbS – H_2O, considerando uma quantidade de galena igual a 0.45 moles/l), a abundância de cada um destes iões e/ou moléculas é, à partida, desconhecida, pois o facto de o chumbo e o enxofre apresentarem mais que uma valência (Pb:+4; +2 e 0; S:+6, +4, 0 e -2) torna estas espécies altamente sensíveis às variações quer do pH, quer do Eh. Por isso, em cada momento a concentração de cada um dos iões, assim como a concentração da espécie sólida estável, ou espécies, é uma incógnita.

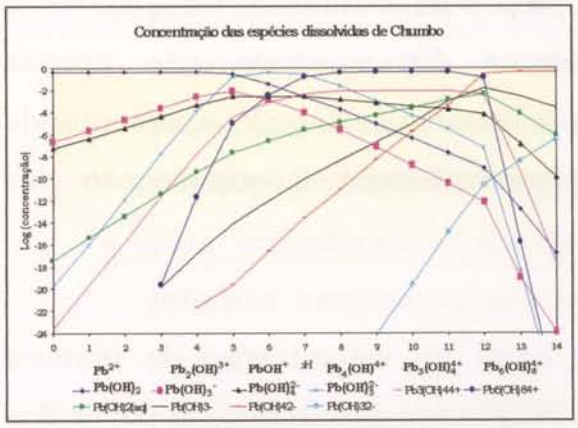


Fig. IV - 1.1 - Distribuição das espécies dissolvidas de chumbo em equilíbrio com a galena, para Eh=0.2 V.

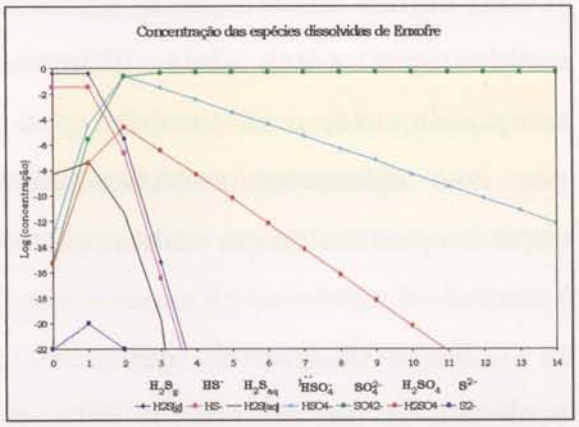


Fig. IV - 1.2 - Distribuição das espécies dissolvidas de enxofre em equilíbrio com a galena, para Eh=0.2 V.

Tradicionalmente, quando os compostos sólidos e as espécies dissolvidas dos elementos com diferentes estados de oxidação participam em reacções de oxidação–redução, a sua estabilidade é representada num diagrama, em termos do potencial de oxidação e de pH, podendo o potencial necessário para que essa reacção ocorra ser determinado pelas energias livres de Gibbs (ΔG) das espécies envolvidas. Tais diagramas, usados originalmente por Pourbaix (1963) para os sistemas de corrosão, são diagramas de fases electroquímicas, que retratam as regiões em que as várias espécies são estáveis, assim como as condições em que uma espécie pode ser convertida noutra. Eles, permitem, também fazer previsões acerca das reacções que são favorecidas em determinadas condições particulares, bem como as condições requeridas para evitar que a corrosão se processe. Posteriormente, o uso destes diagramas foi estendido aos sistemas minerais, por Garrels and Christ (1965), sendo amplamente difundidos pelo estudo geoquímico da condições de formação e meteoração dos jazigos (ou depósitos) minerais de sulfuretos, bem como para ilustrar outros sistemas de interesse geológicos. Mais recentemente, o seu campo de

aplicação estendeu-se à Preparação de Minérios, por Pritzker and Yoon (1984) com a modelação química das polpas de flutuação. Os diagramas obtidos por estes dois últimos autores distanciam-se não apenas temporalmente, mas também pela filosofia de abordagem, apresentando por isso diferentes soluções para a quantificação e qualificação das espécies existentes em cada momento.

Estes diagramas, extremamente úteis na visualização da história evolutiva de um mineral, podem em princípio ser desenhados a partir dos dados termodinâmicos que caracterizam todos os compostos sólidos, líquidos e gasosos. Cada um deles é uma entidade complexa, dotada de elevada individualidade que, obrigatoriamente, é necessário respeitar. A cada um corresponde uma energia livre de formação ($\Delta_f G$), um campo de estabilidade, um potencial de oxidação, uma constante de equilíbrio própria, etc. Tal individualidade, será sempre um entrave a uma qualquer tentativa de automatização, ou generalização, com que se pretenda dotar um programa informático de geração de diagramas Eh/pH (como é nosso objectivo). Mas, os verdadeiros problemas começam realmente a surgir quando tentamos pôr em prática os conceitos termodinâmicos para descrever fenómenos que têm uma conotação cinética evidente. Por exemplo:

- Eles admitem que todas as reacções são suficientemente rápidas, tendo como consequência a formação imediata, em todas as situações, da maioria das espécies termodinamicamente favorecidas.

  Mas a oxidação dos minerais da família dos sulfuretos a sulfatos, tal como a oxidação do enxofre a aniões de valência positiva, é

lenta, exigindo elevados sobrepotenciais para que as reacções se processem em tempo finito, o que irá provocar, nos diagramas de sistemas reais, um alargamento do domínio dos sulfuretos para potenciais mais elevados. Por isso se considerará o avanço das reacções limitado no tempo a uma fracção monocamada.

- Eles consideram o sistema como sendo constituído por fases infinitas, enquanto que no processamento de minérios o sistema é fechado, sendo sempre mantido o balanço de massas em todas as reacções desenvolvidas.
- Eles, geralmente, retratam unicamente as fases estáveis, mas, na curta escala de tempo em que opera o processamento de minérios, as limitações cinéticas podem levar ao desenvolvimento de fases metaestáveis. Esta última situação é particularmente relevante para a reacção dos sulfuretos, devido à irreversibilidade da formação dos sulfatos.

Por outro lado, quando trabalhamos com dois ou mais sulfuretos, num sistema com uma solução aquosa, surgem também fenómenos complexos devido às interacções galvânicas. Estas ocorrem quando os minerais (ou um mineral e um metal, tal como por exemplo o ferro resultante do desgaste das forras, bolas e barras na moagem) diferem na actividade electroquímica e formam uma célula galvânica. Neste caso, o mineral com maior potencial actua como cátodo sobre o qual precipitam, enquanto que o mineral de menor potencial actua como ânodo dissolvendo-se. De todos os sulfuretos mais correntes a pirite é aquele que apresenta maior potencial, por isso ela pode ser vista como um mineral electroquimicamente pouco activo, ou seja, mais catódico, logo funcionando como receptor de electrões, pois estes fluem do menos

catódico para o mais catódico. Este efeito aumenta significativamente quando os sulfuretos são de metais nobres. Estas interacções têm um papel relevante na dissolução do mineral mais activo. Se, por exemplo, numa flutuação tivermos presente um sulfureto nobre e um sulfureto activo, as interacções galvânicas entre eles afectam significativamente a flutuabilidade do mineral nobre, sendo esta diminuição de flutuabilidade influenciada pelo período de contacto, bem como pela presença de oxigénio. Alguns estudos (Yelloji Rao, et al. 1989) têm mostrado que uma interacção prolongada da blenda com a calcopirite poderá produzir a activação da blenda, pela dissolução do cobre do mineral da polpa e, assim, beneficiar a flutuação da blenda

Todos estes fenómenos, juntamente com as diversas temperaturas e pressões que podem ser consideradas nos sistemas naturais, iriam dotar o nosso modelo de construção de diagramas Eh/pH de uma complexidade enorme, quase inultrapassável. Mas a Natureza, na sua multiplicidade de parâmetros e suas combinações, é (quase) impossível de ser traduzida em termos conceptuais, logo algumas simplificações ou restrições vão ter de ser feitas, mas sempre com o cuidado de não escamotear a realidade, se queremos elaborar um modelo que nos guie na interpretação das reacções de um mineral face às características electroquímicas do seu meio ambiente. Assim, apesar das dificuldades de aplicação dos conceitos termodinâmicos, na prática eles irão ser usados na construção do modelo, mas com o cuidado de à cabeça se colocarem as restrições que somos obrigados a aceitar.

As restrições do modelo e alguns apontamentos sobre elas

1. Os coeficientes de actividade de todas as espécies sólidas e líquidas são considerados unitários, isto é, a actividade dos solutos são supostas como proporcionais à sua concentração molar. Esta é, com efeito, a hipótese corrente para a definição dos estados-padrão.

2. Todas as reacções são consideradas reversíveis. Logo a definição dos potenciais das semi-reacções pode ser feita utilizando a Equação de Nernst.

3. O potencial considerado é o da superfície do mineral.

4. Todos os dados e cálculos termodinâmicos são considerados para uma pressão de 1 bar, podendo, eventualmente a temperatura ser variável.

5. Nenhuma espécie instável e/ou metaestável é considerada.

Restrição 1 – Coeficientes de actividade

A actividade é uma medida da concentração efectiva de um reagente ou de um produto de uma reacção química. Embora concentração e concentração efectiva não sejam necessariamente a mesma coisa, é evidentemente que elas terão que estar relacionadas. Sendo a actividade uma espécie de concentração idealizada, ou seja, ela será a concentração que poderíamos esperar caso a solução obedecesse, para todas as concentrações, à Lei de Henry (que nos diz que, para todas as soluções

electrolíticas, a actividade da componente dissolvida é aproximadamente proporcional à fracção molar, no caso da solução ser diluída, para temperatura e pressão constante.

Para uma solução contendo mais que um componente dissolvido, poder-se-á escrever para cada componente a seguinte expressão:

$$a_j = \lambda_j . m_j \qquad \text{Eq. IV - 1.1}$$

onde a_j é o valor da actividade, m_j a concentração ou molalidade e γ_j o coeficiente de actividade, que, por sua vez, nos exprime até que ponto a solução se desvia da Lei de Henry. Quando as soluções são muito diluídas, estas duas grandezas são, aproximadamente, iguais, mas no caso de soluções naturais elas têm, por vezes, valores diferentes, medindo-se, normalmente, nessa situação a actividade e não a concentração.

Na natureza as soluções líquidas englobam, geralmente, sólidos e gases em equilíbrio com o líquido, por isso, os cálculos envolvendo as actividades das soluções, envolvem também as actividades dos sólidos e dos gases. Teremos então, por convenção que:

- A actividades dos sólidos e líquidos puros é unitária.
- A fugacidade de um gás é tomada como sendo numericamente igual à pressão parcial de um gás ideal nessas condições (Lei de Henry).

Visto que, os minerais não são geralmente substâncias puras, isto deveria ser tomado em conta nos cálculos electroquímicos que envolvem a actividade destes compostos. Mas, correntemente, devido ao pouco conhecimento dos desvios da solução sólida relativamente à da situação ideal, o procedimento normal é assumir o comportamento ideal e

posteriormente estimar o intervalo de composições em que esta premissa é aceitável.

Por exemplo, se quisermos calcular o produto de equilíbrio entre os iões Zn^{2+} e S^{2-}, em solução aquosa, e blenda pura, os dados da energia livres de formação padrão ($\Delta_f G°$) disponíveis nas tabelas termodinâmicas, permitir-nos-ão rapidamente calcular o produto da actividade desses iões. Mas, quanto variará esse produto, se a blenda não for pura, mas se for uma marmatite com, por exemplo, 5 moles por cento de FeS? Para responder a esta questão, começaremos por escrever a constante de equilíbrio K, neste caso de dissociação da blenda, para uma temperatura de 25°C e 1 bar de pressão total. Para a reacção, nestas condições teremos:

$$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^o &= \Delta_f G^\circ_{Zn^{2+}} + \Delta_f G^\circ_{S^{2-}} \\ &= -53.184 + 21.96 + 47.4 \\ &= 34.176 \quad kcal\end{aligned} \qquad \text{Eq. IV - 1.2}$$

uma vez que

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K \qquad \text{Eq. IV - 1.3}$$

sendo R a constante dos gases perfeitos (R = -0.001987 kcal/°) e T a temperatura absoluta. Para uma temperatura de 25°C:

$$\Delta_r G^o = -1.364 \log K \qquad \text{Eq. IV - 1.4}$$

então

$$34.176 = -1.364 \log \frac{[Zn^{2+}]\ [S^{2-}]}{[ZnS]}$$

e

$$\frac{[Zn^{2+}]\ [S^{2-}]}{[ZnS]} = 10^{-25.06}$$

Eq. IV - 1.5

Para a blenda pura, como a sua actividade é unitária, o produto da actividade dos iões será igual a $10^{-25.06}$. Mas, qual será a actividade de ZnS na solução sólida $(Zn_{0.95}\ Fe_{0.05})S$? Assumindo que ela é uma solução sólida ideal (logo $\lambda_j=1$), então teremos:

$$[ZnS] = N_{ZnS} = 0.95$$

sendo N_{ZnS} a fracção molar. Substituindo este resultado na Eq. IV - 1.5 teremos:

$$[Zn^{2+}].[S^{2-}] = 10^{-25.06} \times 0.95 = 10^{-25.08}$$

Para a solução ideal teremos então que o produto da actividade dos iões é $10^{-25.08}$.

Mas se (Zn,Fe)S, não for uma solução ideal, mas uma solução regular, podemos assumir que o coeficiente de actividade (λ_j) da blenda está compreendido entre 0.98 e 1.02 (para a maioria dos sistemas geológicos considera-se que a constante B´ varia entre zero, no caso da solução ideal, e ± 5 -Fig. IV - 1.3). Por isso, o intervalo de variação da actividade de ZnS é, de acordo com a Eq. IV - 1.1:

$$[ZnS] = \lambda_{ZnS}.N_{ZnS}$$
$$0.93 = 0.98 x 0.95$$
$$0.97 = 1.02 x 0.95$$

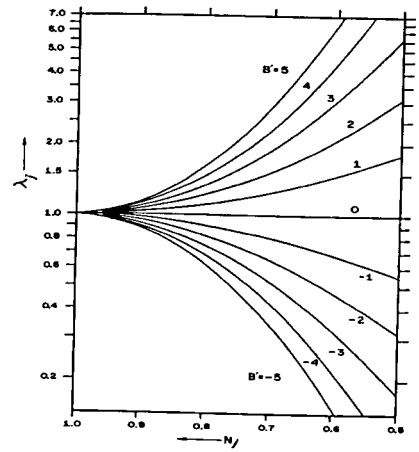


Fig. IV - 1.3 - Coeficiente de actividade λ_j vs fracção molar N_j, para a função $\log \lambda_j = B'(1-N_j)^2$ com valores de B' ϵ[-5, +5] (Garrels & Christ, 1965).

Determinada a actividade de ZnS, para cada uma destas relações, calcular-se-á então o produto da actividade do ião zincífero e do ião sulfureto, em equilíbrio com (Zn,Fe)S.

Tabela IV - 1.1 - Produto de actividade $[Zn^{2+}].[S^{2-}]$ para ZnS em equilíbrio com a sua solução aquosa para 25°C e 1bar.

Fase sólida	[ZnS]	$[Zn^{2+}].[S^{2-}]$
Blenda pura	1	$8.71x10^{-26}$
$(Zn_{0.95}\ Fe_{0.05})S$	0.95 (solução ideal)	$8.34x10^{-26}$
$(Zn_{0.95}\ Fe0.05)S$	0.97 (B' = +5)	$8.13x10^{-26}$
$(Zn_{0.95}\ Fe_{0.05})S$	0.93 (B' = -5)	$8.51x10^{-26}$

Como pode ser visto na Tabela IV - 1.1 ao assumirmos a actividade da blenda pura, a solução ideal, ou então a solução regular, não se introduzem, por esse facto, erros significativos no produto da actividade das soluções sólidas com pequenas impurezas. De facto, da Fig. IV - 1.3 vê-se que a diluição da fase pura por impurezas de uma fracção molar com valores de $N_{impurezas} = 0.1$ não acarretará um erro sério.

Do exposto, podemos então admitir que os sólidos e líquidos são compostos puros e que as soluções são diluídas, ou então que o meio iónico da solução é tal que nos permite admitir que o solvente tenha uma actividade constante e unitária.

Restrição 2 - Reversibilidade

Geralmente, admite-se que as condições de oxidação, ou redução num sistema mineralúrgico podem ser representadas pelo potencial redox,

e que este potencial pode ser medido pela introdução no sistema de um eléctrodo indicador inerte. Mas, este ponto de vista só é verdadeiro quando um par redox reversível é dominante. Nesse caso, o potencial medido será o potencial reversível do par, que poderá ser expresso pela equação de Nernst:

$$Eh = E° + \frac{RT}{nF} ln \frac{\sum [espécie\ \ oxidada]}{\sum [espécie\ \ reduzida]} \qquad \text{Eq. IV - 1.6}$$

E como tal, o potencial medido pode ser relacionado com as propriedades termodinâmicas de uma reacção particular que ocorra no sistema, desde que seja conhecido o sistema, que poderá ser caracterizado, por exemplo, pela actividade dos iões, temperatura e pressão. Para o estado padrão (actividades unitárias para os sólidos e líquidos, T = 25 °C e P = 1 atm) o potencial medido (Eh) será o potencial padrão da reacção (E°). Por isso, o Eh medido ou calculado, é sempre referido ao Eléctrodo Padrão de Hidrogénio (SHE).

O mesmo se aplica quando no sistema não temos um único par, mas vários pares em equilíbrio, pois cada par terá o mesmo potencial reversível (E^r) expresso pela Eq. IV - 1.6, pois para dois pares Red_1/Ox_1 e Red_2/Ox_2:

$$E^r(Red_1/Ox_1) = E^r(Red_2/Ox_2) \qquad \text{Eq. IV - 1.7}$$

Neste caso, um dos pares actuará como redutor, enquanto que o outro actuará como oxidante.

Mas acontece que a maioria dos sistemas de interesse mineralúrgico, não caem nesta categoria, pois estão submetidos a condições dinâmicas, ou seja, de não equilíbrio; por isso as velocidades das reacções de oxidação redução de cada par podem ser diferentes e de valor finito. Logo, os dois pares não poderão ser considerados independentemente e o potencial

medido será um potencial de mistura com um valor compreendido entre os potenciais reversíveis de cada um dos pares. Este potencial surge quando há dois (ou mais) pares redox presentes no sistema e eles não estão em equilíbrio, isto é, para o par redox Red_1/Ox_1 e Red_2/Ox_2:

$$E^{\circ}\frac{Red_1}{Ox_1}+\frac{RT}{n_1F}ln\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \quad \neq \quad E^{\circ}\frac{Red_2}{Ox_2}+\frac{RT}{n_2F}ln\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \qquad \text{Eq. IV - 1.8}$$

Nestas condições de não equilíbrio, a solução não é caracterizada por um único valor de potencial, mas sim representado por dois potenciais, $E^R_{Red1/Ox1}$ e $E^R_{Red2/Ox2}$, que são os potenciais reversíveis dos dois pares e correspondem ao equilíbrio entre a reacção directa e a inversa, para cada um dos pares na ausência do outro (Fig. IV - 1.4). Quando os dois pares estão presentes e se introduz um eléctrodo indicador na solução, os seus electrões podem trocar, livremente, com os dois pares, e então o potencial tomará um valor que estará compreendido entre o dos potenciais reversíveis de cada par e que corresponderá ao ponto em os processos gerados nas componentes anódica e catódica têm correntes iguais e opostas, de modo que a carga na interface seja zero.

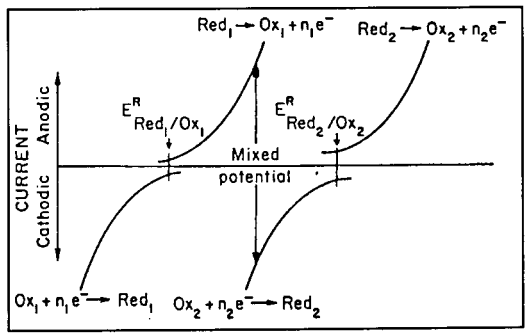


Fig. IV - 1.4 - Representação dos potenciais reversíveis de dois pares redox, bem como o potencial de mistura do sistema (Rand & Woods, 1984).

Este conceito de potencial de mistura pode ser ilustrado pelas medidas de potencial numa solução contendo, por exemplo, o par Fe^{2+}/Fe^{3+} na presença de oxigénio. Os dados experimentais da Fig. IV - 1.5 mostram os potenciais medidos pelos eléctrodos indicadores de platina e ouro, para diferentes concentrações de ferro, quer na ausência, quer na

presença de oxigénio. Na solução livre de oxigénio, isto é, quando apenas está presente o par redox Fe^{2+}/Fe^{3+}, os potenciais experimentais estão muito próximos do potencial reversível do sistema ferro para todas as concentrações estudadas - Linha1. Quando o oxigénio está também presente na solução, os potenciais experimentais diferem dos valores do sistema reversível do ferro (Linha 2 e 3), sendo essas diferenças mais pronunciadas com a diminuição das concentrações, e maiores no caso de ser usado o eléctrodo de platina. Como vimos, num mesmo sistema os potenciais de mistura podem ser diferentes, quando são usados diferentes eléctrodos indicadores, visto que as velocidades de reacção são dependentes da natureza da superfície do eléctrodo. Essas diferenças podem ser apreciáveis quando o processo é electro-catalítico, pois ele envolve a participação de espécies adsorvidas na superfície do eléctrodo, e a velocidade da reacção dependerá da sua capacidade de adsorver as espécies relevantes que, por sua vez, pode variar significativamente da superfície de um eléctrodo para outro. Este é o caso da redução do oxigénio para o potencial do sistema ferro/oxigénio em estudo, devendo esperar-se que ele seja diferente para os diferentes materiais. A Fig. IV - 1.5 mostra efectivamente que o Eh medido pelo eléctrodo de platina é diferente do medido pelo de ouro.

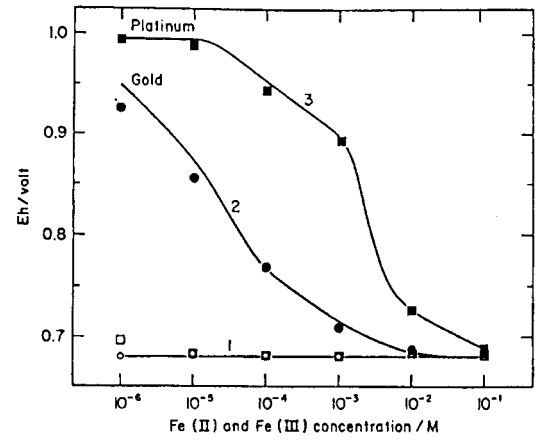


Fig. IV - 1.5 - Variação do Eh medido por eléctrodos de platina( ) e ouro(○) na ausência de oxigénio; eléctrodos de platina (■) e ouro(●) na presença de oxigénio; (1) - potencial reversível para o sistema Fe^{2+}/Fe^{3+}; (2 e 3) – valores deduzidos das medidas feitas com o eléctrodo de Au e Pt, respectivamente (Rand & Woods, 1984).

Continuando a estudar um sistema fora do equilíbrio, após a análise do papel das espécies dissolvidas na medição do potencial iremos agora estudar o comportamento do Eh num sistema de flutuação total, ou seja, a influência exercida pelas partículas sólidas de um mineral no valor do potencial medido. Para atingir estes objectivos foram feitos alguns estudos (Rand et al, 1984) em que a um sistema electrolítico, de uma solução saturada com xantato e oxigénio, existente numa célula, foi adicionado uma polpa com galena (23% em peso) e posteriormente medido o valor do potencial, por diferentes eléctrodos (Fig. IV - 1.6). Antes da adição do mineral os eléctrodos indicadores foram deixados numa solução agitada até que cada potencial atingiu um valor estável, que reproduzia o potencial da solução. Quando a galena é adicionada (na forma de polpa) verifica-se uma variação na composição da solução, devido à interacção quer do xantato, quer do oxigénio, com a galena. Esta variação é reflectida pelo ligeiro abaixamento do potencial medido pelos eléctrodos de platina negra e de galena. Contrariamente, os eléctrodos de platina e de ouro, exibem uma queda mais pronunciada, aproximando-se os seus valores do apresentado pelo eléctrodo de galena. Isto sugere que estes eléctrodos actuam como eléctrodos da polpa, respondendo à criação do novo potencial gerado pela fase sólida – o potencial galvânico - e medindo um potencial compreendido entre os dois potenciais. A diferença de potencial entre um eléctrodo polido de um metal nobre e um eléctrodo de galena é pequena, comparada com o

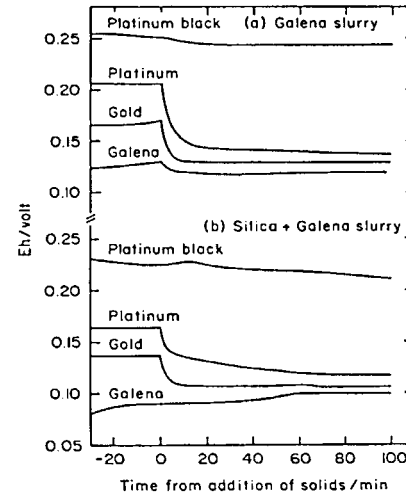


Fig. IV - 1.6 – Valores de Eh medidos com diferentes eléctrodos indicadores, antes e após adição de (a) galena e (b) sílica + galena (Rand & Woods, 1984).

intervalo potenciais dentro do qual a galena flutua na presença de etilxantato. O comportamento dos eléctrodos da polpa é também evidente em polpas contendo pequenas quantidades de galena (0,06% em peso), na presença de uma grande quantidade de material inerte, por exemplo sílica (29% em peso). A variação de potencial observada na figura é devida exclusivamente à presença da galena na polpa, visto que os valores de Eh não terem sido afectados quando à solução apenas foi adicionada sílica.

É consensual que, numa flutuação, o estado de equilíbrio raramente é atingido devido ao pequeno intervalo de tempo em que esta decorre. Por outro lado, as medidas de potencial apenas permanecerão constantes enquanto as correntes, no sentido catódico e anódico, permanecerem constantes. Ora, a introdução no sistema de reagentes na forma oxidada e/ou reduzida, ou uma variação na concentração da solução de mistura, terá como resultado velocidades não balanceadas nos dois sentidos, assim como a variação do potencial medido. Por estas razões, inferimos que a maioria dos sistemas característicos do processamento de minérios, pode não se encontrar no equilíbrio, mas, como vimos, o potencial é um parâmetro indispensável para determinar se uma reacção importante se processa ou não. Por isso, embora não tenhamos a certeza de qual será o valor absoluto do potencial reinante no sistema, sabemos, pelo menos, que, como pode ser visto na Fig. IV - 1.4, para que a oxidação das espécies caracterizadas por $E^{R}_{Red1/Ox1}$ tenha lugar, o potencial deverá ser maior que o seu potencial reversível. Por outro lado, vimos também que o potencial de um sistema varia consoante o material que é utilizado nos eléctrodos indicadores. Por isso, admitiremos que, no nosso sistema, todas as equações são reversíveis, logo o seu potencial será dado pela Equação de Nernst.

Restrição 3 – Potencial da superfície

No sentido de estudar a dinâmica de um sistema de flutuação é necessário analisar as variações que ocorrem quando o potencial do mineral varia, e que podem ser representadas pelas alterações do estado da superfície do mineral. Nas últimas décadas têm sido grandes os avanços no sentido de compreender as reacções geradas na superfície dos minerais. O principal resultado dessas investigações foi o reconhecimento de que essas reacções envolvem a transferência de electrões, por isso algumas técnicas electroquímicas têm sido aplicadas nesses estudos.

O método mais utilizado neste tipo de estudo é a imposição ao sistema de um potencial, criado por uma fonte de energia exterior. E o fluxo de corrente eléctrica, que atravessa o mineral, com determinada intensidade, indicar-nos-á a reacção do sistema às perturbações. A corrente gerada, quando é aplicado um potencial externo, pode ser analisada num Diagrama Tensão–Corrente (Voltamperograma), Fig. IV - 1.7. Quando, para um certo potencial imposto, se regista um elevado fluxo de corrente, isto indica-nos que ocorreu uma reacção de transferência de carga entre o mineral e a solução. A identificação da reacção responsável por aquele fluxo de corrente poderá ser feita com dados termodinâmicos correspondentes a todas reacções possíveis, naquele sistema particular. Por exemplo, a curva da pirrotite, para pH = 4 em água, da Fig. IV - 1.7, mostra o fluxo de corrente, correspondente ao potencial de 200 mV vs SHE, na região anódica. Este valor é, então comparado com o valor do potencial calculado,

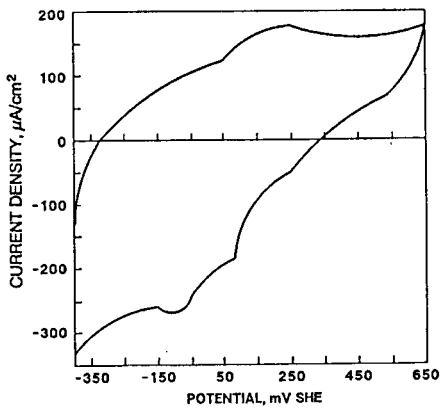


Fig. IV - 1.7 – Diagrama Tensão – Corrente da pirrotite para pH = 4 (Rao et al. 1992).

a partir dos dados termodinâmicos, para a oxidação da pirrotite, da qual resulta a formação de enxofre nativo e sulfato:

$$FeS_{1.13} + 7.52\ H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 1.13\ SO_4^{2-} + 12.04\ H^+ + 9.78\ e$$

Eh = 379 mV vs. SHE

Por comparação entre os dois valores, verifica-se que o valor experimental é mais baixo que o valor teórico, o que significa que a reacção de oxidação da pirrotite é mais complexa. Outros estudos, realizados para diferentes valores de pH, permitiram inferir que a oxidação da pirrotite se processa não num único estágio, mas em dois estágios. Donde se conclui que o potencial pode ser calculado pelos dados termodinâmicos das reacções que ocorrem na superfície dos minerais.

Relembrando que o avanço das reacções geradas pela instabilização do sistema é limitado no tempo a uma fracção monocamada, o potencial considerado no modelo será estabelecido na interface mineral/solução.

Restrição 4 – Constância da pressão

Todas as mudanças na natureza são originadas pela tendência que um sistema tem de atingir as condições de estabilidade máxima – o equilíbrio. Esta tendência é tanto maior quanto maior é a distância a que o sistema se encontra do equilíbrio. Teoricamente, todas as reacções químicas são reversíveis, ou seja, existe uma possibilidade dos átomos e moléculas dos produtos se reagruparem para formar, de novo, as moléculas dos reagentes, sendo, por isso, o equilíbrio químico o resultado de um balanço entre a reacção directa e a inversa. Mas, na maioria dos casos, a composição exacta no estado de equilíbrio, de determinada reacção reversível, é bastante delicado, dependendo, principalmente, da

natureza das substâncias reagentes, da temperatura e, de um modo geral, da pressão e concentração.

Uma reacção só se produzirá espontaneamente se der lugar a uma perda de energia livre, isto é, a uma queda do potencial químico. Mas não podemos concluir daí que basta que um sistema AB tenha uma energia inferior à dos seus componentes A+B para que a transformação A + B $\rightarrow$ AB se realize integralmente. Com efeito, se traçarmos um diagrama da energia livre do sistema A + B $\rightleftharpoons$ AB em função da coordenada de reacção x = AB/(A+B), sucederá, em geral, que a curva de energia livre tem um mínimo situado entre 0 e 1; é nesse ponto que a reacção, depois de iniciada, se deterá espontaneamente. Mas, acontece que esse mínimo depende da temperatura da experiência. Esta noção corresponde ao conceito de constante de equilíbrio, que frequentemente se liga com a Lei da Acção das Massas. Sucede, porém que esta lei é apenas aproximativa em certos casos e mesmo inaplicável em outros; além disso, o raciocínio cinético que a ela conduz (igualdade, no equilíbrio, das velocidades das duas reacções e proporcionalidade das velocidades destas reacções ao número de choques entre as partículas dos reagentes e, portanto, numa primeira aproximação, às suas concentrações) não permite estabelecer de que modo a constante de equilíbrio depende da temperatura.

Para uma sistema em equilíbrio, a relação das concentrações dos reagentes e dos produtos poder-se-á descrever, para uma reacção genérica:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

onde a, b, c, d são, respectivamente, os coeficientes estequiométricos das espécies A, B, C e D, como:

$$K = \frac{[C]^{c}\ [D]^{d}}{[A]^{a}\ [B]^{b}} \qquad \text{Eq. IV - 1.9}$$

para uma determinada temperatura, sendo K a constante de equilíbrio da reacção. O valor desta constante dependerá da natureza da reacção e da temperatura. O conhecimento da constante de equilíbrio tem uma grande importância prática pois permite-nos obter informações acerca das quantidades relativas de reagentes e produtos que se formam no equilíbrio e, consequentemente, sobre o rendimento da reacção. Uma variação na concentração, pressão ou volume podem alterar a posição de equilíbrio, mas não alteram o valor da constante de equilíbrio. Só uma variação na temperatura pode alterar a constante de equilíbrio.

Segundo o princípio de Le Chatelier, se introduzirmos uma qualquer perturbação num sistema de equilíbrio, pela variação de um dos factores que o definem (temperatura, pressão ou concentração) o sistema modificar-se-á, sendo essa modificação no sentido de diminuição a perturbação.

a) **A resposta do equilíbrio à variação da temperatura**

Tendo em conta que a energia livre de Gibbs é, como sabemos, uma função da pressão e temperatura, então a variação num destes valores pode ser expresso como:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

Contudo, dG pode também ser dada pela equação

$$dG = Vdp - SdT$$

donde resultam as seguintes equações:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \text{Eq. IV - 1.10}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T = V \qquad \text{Eq. IV - 1.11}$$

que mostram o modo como a energia livre de Gibbs de uma fase (ou ΔG de uma reacção) de um sistema fechado varia por força de variações das variáveis de estado. Se na Eq. IV - 1.10 substituirmos $\Delta_r G°$ por –RTln(K), obtemos

$$RT\left(\frac{\partial ln(K)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H°}{T}$$

$$\frac{\partial ln(K)}{\partial T} = \frac{\Delta H°}{RT^2} \qquad \text{Eq. IV - 1.12}$$

ou, após alguns arranjos,

$$\frac{\partial ln\, K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H°}{R} \qquad \text{Eq. IV - 1.12}^{a}$$

que são as duas formas da Equação de vant´t Hoff, que nos mostram como a constante de equilíbrio (mais propriamente, o seu logaritmo) de uma reacção é dependente da temperatura. Delas podemos retirar que quando num sistema em equilíbrio a temperatura é aumentada, este desloca-se no sentido da absorção de calor, ou seja no sentido endotérmico. Contrariamente, se a temperatura for diminuída o equilíbrio deslocar-se-á no sentido exotérmico. Significando isto, que numa reacção exotérmica o aumento da temperatura favorece os reagentes, enquanto que numa reacção endotérmica um aumento da temperatura favorecerá os produtos.

b) **A resposta do equilíbrio à variação da pressão:**

Se, por outro lado na Eq. IV - 1.11 substituirmos, tal com anteriormente $\Delta_r G°$ por –RTln(K), obtemos após alguns cálculos

$$\left(\frac{\partial ln(K)}{dP}\right)_T = \frac{\Delta V°}{RT} \qquad \text{Eq. IV - 1.13}$$

Dado que os líquidos e os sólidos são virtualmente incompressíveis, para a maioria reacções entre fases condensadas (por exemplo, numa solução aquosa) a variação de volume produzida pela reacção é desprezável, concluímos que a constante de equilíbrio e, com ela, a completude da reacção é independente da pressão.

Uma vez que os sistemas mineralúrgicos com que iremos trabalhar são sistemas de fases condensadas numa solução aquosa, eles serão como vimos afectados apenas pela variação da temperatura, por isso o modelo desenvolvido irá incluir cálculos para várias temperaturas e para uma pressão constante.

Restrição 5 – Estabilidade

Os diagramas Eh/pH são, como temos vindo a ver, diagramas de estabilidade termodinâmica, por isso o tempo não é um factor limitativo e, por outro lado, na sua concepção todas as reacções são reversíveis. Mas em flutuação a escala temporal é fixa, logo a maioria, se não a totalidade dos sistemas está em desequilíbrio, gerando velocidades de transformação diferentes em cada um dos sentidos. Daí que algumas reacções, como por exemplo a oxidação de um sulfureto a sulfato, raramente aconteçam pois, nas condições tipicamente encontradas numa célula de flutuação, a oxidação do sulfureto a sulfato é muito lenta, podendo pelo contrário originar espécies metaestáveis, tais como o enxofre nativo e o ião tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$), que termodinamicamente não são favorecidos. Com efeito, a oxidação dos sulfuretos de cobre a cobre metálico, através da reacção

$$Cu_2S + 4\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Cu^{\circ} + SO_4^{2-} + 8H^{+} + 6e$$

requer uma escala de tempo quase geológico para gerar um produto detectável.

Tendo em conta esta realidade, têm sido desenvolvidos alguns trabalhos em que ao modelo termodinâmico puro são impostas algumas restrições de forma a simular a cinética das transformações nas condições reais da flutuação. O modo como esta simulação é feita varia de autor para autor, mas podem resumir-se genericamente a dois tipos:

1. Atendendo ao facto de a velocidade da reacção de oxidação do sulfureto a sulfato ser muito lenta é então admitido que estas reacções não são possíveis, e por isso todas espécies dissolvidas em que o enxofre tem um número de oxidação positivo, são retiradas do sistema. Por isso ao sistema é imposto que a oxidação do sulfureto procede apenas até à formação do ião tiossulfato e/ou do enxofre nativo.

2. O estudo das polpas de flutuação, em escala industrial, mostra que nestas o ião tiossulfato aparece em muito maior concentração que a prevista pelos cálculos termodinâmicos. Por isso no sistema são consideradas não as constantes de equilíbrio termodinâmico, mas antes umas constantes de equilíbrio ajustadas para a formação dos iões sulfato, sulfito e tiossulfato, que foram calculadas tendo em conta as concentrações destes iões medidas na polpa, para determinados valores de pH e Eh. Por exemplo, a conversão do log da constante de formação – K_f – de SO_4^{2-}, para uma polpa de flutuação com um pH =11 e um pe = 4 (*pe = Eh/g*, sendo *g = RT(ln10)/F*), em que as seguintes concentrações são medidas:

   $[S_2O_3^{2-}] = 200$ mg/l $= 1.79 \times 10^{-3}$ M

$[SO_4^{2-}] = 300$ mg/l $= 4.17 \times 10^{-3}$ M

Com estes dados como guião, calcula-se o valor ajustado de K_f, admitindo que o SO_4^{2-} se forma a partir da combinação de $S_2O_3^{2-}$, H^+ e e^-. A formação de SO_4^{2-} toma lugar de acordo com a reacção:

$$0.5\ S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 5\ H^+ + 4e^- + SO_4^{2-}$$

isto é:

$$K_f = \frac{[SO_4^{2-}][e^-]^4[H^+]^5}{[S_2O_3^{2-}]^{0.5}}$$

Eq. IV - 1.14

Dado que nas condições experimentais: pH = 11; $[H+] = 10^{-11}$ M e pe= 4; $[e-] = 10^{-4}$ M e substituindo Eq. IV - 1.14 as concentrações obtém-se $K_f = 10^{-72.006}$, que é bastante menor que a constante calculada pelos dados termodinâmicos $K_f = 10^{-20.13}$, quando se admite a oxidação directa do ião sulfureto a SO_4^{2-}.

Dessas restrições verificou-se que:

- No caso 1 (Fig. IV - 1.9), considerando o sistema PbS – H_2O e excluindo a formação de sulfatos, verificou-se que, até um pH=10.1 a oxidação da galena apenas produz Pb^{2+} e enxofre nativo como único sólido estável (caso a oxidação se dê até à formação de S°), ou Pb^{2+} e $S_2O_3^{2-}$ (no caso da oxidação prosseguir apenas até a formação do ião tiossulfato). Ou seja, a anglesite que termodinamicamente, para estas condições de pH e Eh, é o sólido estável desaparece em toda a sua extensão. Quando o pH ultrapassa esse valor começa a aparecer o PbO, pois a hidrólise de Pb^{2+} é já suficiente para que um óxido de chumbo sólido se comece a formar.

Para potenciais mais elevados outros óxidos, Pb_3O_4 e PbO_2, tornam-se também estáveis. Para potenciais mais redutores, onde as espécies reduzidas de enxofre são predominantes, as restrições termodinâmicas não têm qualquer repercussão.

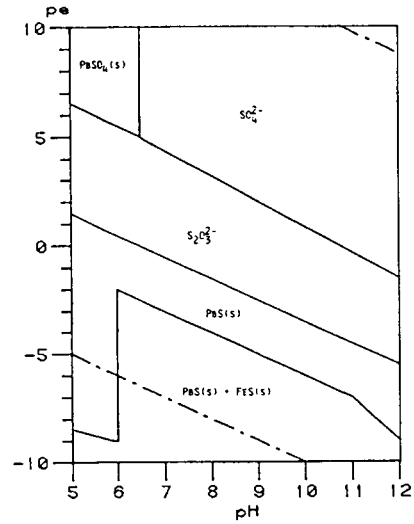


Fig. IV - 1.8 – Diagrama Eh/pH para o sistema PbS – H_2O considerando as constantes de equilíbrio ajustadas (Pålsson & Forssberg, 1988)

- No caso 2 (Fig. IV - 1.8), para ilustrar a influência das espécies metaestáveis foram modificados os coeficientes de actividade das várias espécies de modo a adaptar o modelo teórico aos dados medidos na polpa, que por facilidade de simulação computacional se expressou pela conversão das constantes de formação. Como resultado verifica-se que o campo de estabilidade da galena é deslocado para potenciais redox mais oxidantes. E a anglesite que era estável para pH<6 e Eh aproximadamente zero, é deslocada para potenciais mais oxidantes, devido ao aparecimento do domínio de metaestabilidade do ião tiossulfato.

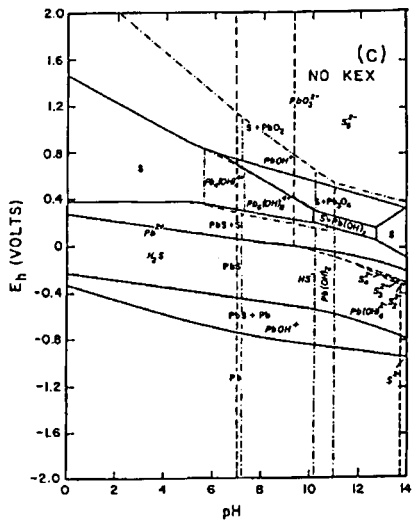


Fig. IV - 1.9 – Diagrama Eh/pH para o sistema PbS–H_2O, considerando que a oxidação da galena apenas se processar até à formação de S° (Pritzker & Yoon, 1987).

O método normal de construção dos diagramas Eh/pH tem como vimos a desvantagem de não tomar em consideração

que a flutuação é um processo com um tempo de residência, que no máximo não excede uma hora, e que certas reacções são limitadas pela lentidão da sua cinética. Por isso, foram incluídas várias correcções para a metaestabilidade do tiossulfato, no entanto é difícil dizer se estes diagramas gerados com restrições cinéticas são mais realistas que os anteriores. Comparando os resultados para a estabilidade termodinâmica com os obtidos com restrições cinéticas verificou-se que as diferenças não são muito significativas, quando se considera a metaestabilidade do tiossulfato, sendo a principal o ligeiro aumento do campo de estabilidade dos sulfuretos para potenciais mais oxidantes. Por isso no nosso modelo nenhuma espécie metaestável é incluída.

Conclusões sobre as restrições

Como vimos, a validade da restrição 1 resulta de que os cálculos efectuados mostraram que as concentrações são diluídas. Por outro lado, a validade da restrição 4 resulta de que os nossos sistemas são formados por fases condensadas e sólidos, logo o equilíbrio entre elas apenas é afectado pela variação da temperatura, pois como são virtualmente incompressíveis, o seu volume não é afectado pela variação da pressão. Provavelmente as mais discutíveis sejam as restrições 2, 3 e 5. Vários argumentos podem ser levantados contra o facto dos sistemas serem reversíveis e equipotenciais (Szeglowski, 1960; Granville et al, 1972). Por exemplo em termos de mecanismo de reacção estamos comprometidos pela utilização de sistemas redox, que nos levaria a reacções cinéticas muito lentas se não houvesse possibilidade de separar a redução do oxidante (oxigénio) da oxidação do redutor (sulfureto). Para um grande número de sulfuretos, esta possibilidade existe devido à elevada condutividade eléctrica que

normalmente estes sólidos possuem e que conduz a fenómenos importantes como:

- Velocidades elevadas no início da reacção, para os sulfuretos condutores, geralmente, seguidas, para as temperaturas e pressões características da flutuação, por velocidades muito mais lentas.

- Possibilidade de estudar os mecanismos de reacção na superfície dos sulfuretos, através de métodos electroquímicos, como por exemplo os Diagramas de Tensão – Corrente, usando os próprios sulfuretos como eléctrodo.

Mas, apesar dos argumentos contra, as restrições são perfeitamente aceitáveis, por isso comecemos a pensar na construção dos diagramas. Atendendo a que o trabalho vem na sequência do anteriormente realizado (Silva, 1990) a escolha do método de construção dos diagramas está já feita. Ou seja, o modelo usará o método das **Equações de Balanço de Massa**, descrito por Pritzker and Yoon em 1984, que de um modo muito simples se pode traduzir do seguinte modo:

> *Numa matriz de valores Eh/pH, para cada sólido, possível num sistema, são estabelecidas equações de balanço de massa, contemplando o equilíbrio entre ele e todas as espécies dissolvidas.*

A elaboração do modelo começa necessariamente pela escolha dos sistemas de trabalho. Não perdendo de vista a realidade mineira nacional, bem como o objectivo principal destas provas, a elaboração de diagramas Eh/pH para caracterização de polpas de flutuação, a nossa escolha recairá

sobre os sulfuretos mais comuns. Logo ele irá contemplar, como minerais principais a galena (PbS), a blenda (ZnS), a calcopirite ($CuFeS_2$) e a pirite (FeS_2). Assim teremos o **Sistema Pb – Zn – Fe – Cu – S – H_2O**

Uma vez escolhidos os sulfuretos principais, que definem o modelo, há ainda que decidir o modo como serão integrados. Eles podem ser usados isoladamente, formando **sistemas simples**, definidos pelo equilíbrio entre um único sulfureto e a água (sendo este o método mais comum na literatura), ou então agrupados, dando origem a **sistemas duplos ou triplos**, ou ainda definindo um **sistema global,** em que todos os sulfuretos estão integrados, em simultâneo. A utilização de cada uma das alternativas prende-se, essencialmente, com a necessidade de investigar se o comportamento das espécies minerais sofre alterações quando consideradas em conjunto, relativamente ao que habitualmente apresentam quando se encontram sozinhas. Nos sistemas simples, o facto de apenas se considerar um sulfureto em equilíbrio com as espécies dissolvidas, resultantes da sua reacção com a água, nunca se coloca o problema da interacção entre os diferentes sulfuretos, ou seja, nunca nos deparamos com as interacções galvânicas, que surgem inevitavelmente quando dois sulfuretos de diferentes potenciais se encontram em presença um do outro. No estabelecimentos das restrições ficou assente que estas interacções não seriam contempladas. Mas será que, num sistema global, a concentração total dos iões enxofre, resultante dos vários sulfuretos em presença, não irá também desempenhar um papel importante no desenrolar das reacções e por isso alterar o domínio de estabilidade desses minerais, ou, pelo contrário, o tempo de contacto entre os sulfuretos e as condições oxidantes não é suficiente e então eles comportam-se como se estivessem num sistema simples? A resposta é, de momento difícil, pois

atendendo ao carácter que pretendemos dar aos diagramas, o tempo será sempre um factor a não esquecer. Se, pelo contrário, estivéssemos interessados num diagrama geoquímico, a questão nem se poria, pois quando pensamos em fenómenos que acontecem na natureza vemo-los como processos muito lentos que se prolongam por tempos infinitamente grandes à escala humana. Por essa razão, quando um jazigo de sulfuretos polimetálicos é colocado à superfície, sujeito às condições oxidantes da atmosfera, ocorrerão interacções entre as várias soluções de oxidação. Considerando por exemplo a mistura formada por pirite e galena, a pirite é o primeiro sulfureto a instabilizar-se, podendo a sua oxidação ser expressa pela equação:

$$4FeS_{2(c)} + 14O_{2(g)} + 4\ H_2O \rightleftharpoons 4\ FeSO_{4(aq)} + 4H_2SO_{4(aq)}$$

Posteriormente, parte destes iões ferrosos são oxidados para o estado férrico, de acordo com a reacção:

$$4FeSO_{4(aq)} + 2H_2SO_{4(aq)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 2H_2O$$

O sulfato férrico, derivado da oxidação da pirite, irá provavelmente reagir com a galena segundo a equacção:

$$2Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2PbSO_{4(aq)} + 4FeSO_{4(aq)} + 2H_2SO_{4(aq)}$$

Por isso, quando se elaborar um diagrama para este fim, porque houve interacção entre os dois minerais, o equilíbrio total terá por isso que ser estabelecido entre as espécies sólidas.

Mas, se pelo contrário, os nosso diagramas são para utilizar em ensaios de flutuação, o tempo já é mensurável, tornando-se um factor importante. Enquanto que anteriormente o tempo era medido em milhões de anos, agora é apenas em dezenas de minutos. Logo os sulfuretos não estarão em contacto com o ambiente oxidante o tempo suficiente para se

dar uma dissolução completa. A reacção limitar-se-á à formação de uma monocamada de sulfatos, ou óxidos, em torno dos grãos de sulfureto, funcionando como um escudo à progressão da reacção de dissolução. Assim, os diagramas a elaborar não vão contemplar um equilíbrio completo, mas provavelmente serão uma sobreposição dos sistemas simples.

Apresentação do modelo genérico.

1. *Comecemos por considerar que uma determinada quantidade de um sulfureto genérico (MtS) está presente num dado volume de água. Essa quantidade fixar-nos-á o número total de moles do elemento metálico e de enxofre, N_{Mt} e N_S respectivamente, por litro de solução.*

Este é o único dado fixo, contrariamente ao que acontece em alguns dos modelos de construção de diagramas Eh/pH existentes na literatura, em que, para cada par Eh/pH, é necessário fixar também a solubilidade total de cada elemento. Ora, num sistema real de flutuação, a solubilidade é função do Eh e do pH, por isso ela não deverá ser controlada independentemente.

2. *Quando o sulfureto é colocado em água instabiliza-se, devido às condições de oxidação reinantes, dando origem a alguns iões metálicos: Mt_1, Mt_2, Mt_3, Mt_4 e Mt_n, entre outros, a espécies dissolvidas de enxofre: S_1, S_2, S_3, S_n. E alguns sólidos: K_1Mt, K_2Mt, K_3Mt e K_nMt.*

3. *Podem escrever-se equações de balanço de massa para cada um dos casos em que uma, duas ou mais, ou ainda nenhuma espécie sólida é estável.*

Por exemplo, consideremos que MtS é a espécie sólida estável.

$$MtS_s \rightleftharpoons Mt^{2+}{}_{aq} + S^{2-}{}_{aq}$$

cuja constante de equilíbrio pode ser expressa pela equação:

$$K_{MTS} = \frac{[Mt^{2+}] * [S^{2-}]}{[MtS]}$$

De acordo com restrição 1, todos os sólidos têm actividade unitária, por isso

$$K_{MtS} = [Mt^{2+}] * [S^{2-}] \qquad \text{Eq. IV - 1.15}$$

E as seguintes equações de balanço de massa podem ser implementadas:

Mt: $\eta MtS + \Sigma(Mt) = N_{Mt}$ Eq. IV - 1.16

S: $\eta MtS + \Sigma(S) = N_S$ Eq. IV - 1.17

onde:

ηMtS = número de moles de sulfureto, por litro de solução;

$\Sigma(Mt)$ e $\Sigma(S)$ = número de moles das espécies Mt e S, respectivamente, dissolvidas por litro de solução;

N_{Mt} e N_S = número total de moles das espécies Mt e S respectivamente, por litro de solução.

Tendo em conta que a quantidade total de enxofre e metal, N_S e N_{Mt}, foram já especificadas, ficamos ainda com duas incógnitas, a quantidade de sólido formado (ηMtS) e a quantidade total de espécies dissolvidas de

ambos os elementos (Σ(Mt) e Σ(S)). Aqui, temos ainda um pequeno contratempo pois, como vimos nas Fig. IV - 1.1 e Fig. IV - 1.2, para cada par de valores de Eh/pH não existe apenas uma espécie dissolvida de chumbo e enxofre, mas sim várias em equilíbrio entre si, e todas irão contribuir para o somatório. Por isso, não temos apenas uma incógnita, mas sim várias, tantas quantas as espécies dissolvidas existentes no sistema. Como resolver o problema, se apenas temos duas equações?

De acordo com a restrição 2, o sistema está em equilíbrio e todas as reacções são reversíveis, por isso a concentração de cada composto dissolvido pode ser expressa em função de uma outra (do mesmo elemento) a partir das constantes de equilíbrio apropriadas, seguindo a sequência:

(a) Escrever a reacção de equilíbrio entre as duas espécies, sendo as duas ligadas entre si por moléculas de água e hidrogeniões:

$$Mt^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Mt_1 + 2H^+ + e$$

(b) Estabelecer a equação de Nernst, ficando a equação definida em função do potencial de oxidação e do pH:

$$Eh = E^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{[Mt_1] * [H^+]}{[Mt^{2+}] * [H_2O]}$$

Eq. IV - 1.18

(c) Calcular a energia livre da reacção ($\Delta_r G^o$), a partir das energias livres de formação ($\Delta_f G^o$) de cada uma das espécies envolvidas na reacção, de acordo com a equação:

$$\Delta_r G^o = \sum \Delta_f G^o \, produtos - \sum \Delta_f G^o \, reagentes$$

Eq. IV - 1.19

(d) Calcular o potencial de oxidação da semi reacção, de acordo com a equação:

$$E^o = \frac{\Delta_r G^o}{nF} \qquad \text{Eq. IV - 1.20}$$

(e) Agora, para cada par de valores Eh/pH, obtém-se a concentração dessa espécie em relação à previamente escolhida:

$$[L_1 Mt] = [Mt^{2+}] * 10^{-\frac{nF}{RT}(E^o - Eh) + 2pH} \qquad \text{Eq. IV - 1.21}$$

Depois de terem sido feitas todas as transformações, para as espécies iónicas do elemento Mt, segundo a sequência de equações Eq. IV - 1.18 a Eq. IV - 1.21, o processo é de novo repetido para as espécies dissolvidas de enxofre. Tendo em conta, que $[Mt^{2+}]$ e $[S^{2-}]$ estão relacionadas entre si pela constante de equilíbrio, então as equações de balanço de massa transformam-se em equações polinomiais com uma incógnita, normalmente $[Mt^{2+}]$, resolúveis numericamente.

Tal como já tinha sido referido no capítulo anterior, quando trabalhamos com sistemas concretos, vamos deparar-nos com uma série de problemas numéricos, provocados pelo mau condicionamento dos parâmetros. No cap. IV – 4. Os problemas numéricos serão abordados alguns dos problemas com que nos debatemos em todo o trabalho e são tecidas algumas considerações sobre como os instrumentos numéricos se podem transformar em criteriosos avaliadores da validade, justeza e mesmo rigor dos modelos descritores dos fenómenos em estudo.

4. *Uma vez conhecida $[Mt^{2+}]$, as concentrações das restantes espécies dissolvidas, Mt_1, Mt_2, Mt_3, Mt_4 e Mt_n, podem ser determinadas a partir das respectivas equações de equilíbrio (do tipo da Eq. IV - 1.21), anteriormente implementadas entre Mt^{2+} e cada uma das outras. Conhecida também a concentração de S^{2-}, então o processo anterior é repetido para as espécies S_1, S_2, S_3 e S_n.*

5. *Somatório de todas as espécies dissolvidas, $\Sigma(Mt)$ e $\Sigma(S)$.*

Encontradas as condições de estabilidade termodinâmica, para o sólido em estudo, e respectivas espécies dissolvidas é necessário averiguar se ele se vai ou não formar. Todo o processo descrito até aqui corresponde à metodologia usada por Pritzker and Yoon (1984) e descrita, com maior pormenor, incluindo uma aplicação concreta para o caso da anglesite, no Cap. III. Os antecedentes do modelo. Mas, tal como aí se referiu, os autores apesar de apresentarem uma rotina de cálculo minuciosamente detalhada para a transformações entre as diversas espécies dissolvidas, e equilíbrio entre elas e os vários sólidos considerados, são completamente omissos no que se refere ao controlo das espécies a formar.

De acordo com o nosso anterior trabalho é nesta fase que entram, verdadeiramente, as equações de balanço de massa. Até aqui elas foram usadas apenas para determinar o número total de moles de espécies dissolvidas, por litro de solução, em equilíbrio com um determinado sólido. Ora se nós já sabemos o número total de moles de cada elemento, N_{Mt} e N_S que são dados iniciais, então basta simplesmente, para cada par Eh/pH, verificar se o somatório das espécies dissolvidas em equilíbrio com cada um

dos sólidos é maior, menor ou igual ao número total de moles de cada elemento, formulando uma pergunta do género:

Σ **(Mt)** $-$ $\mathbf{N_{Mt}}$ **= ?**
Σ **(S)** $-$ $\mathbf{N_S}$ **= ?**

Se:

Σ **(Mt)** $\geq$ $\mathbf{N_{Mt}}$ **e/ou** Σ **(S)** $\geq$ $\mathbf{N_S}$**:**	Não há precipitação do sólido MtS que está sendo testado. As condições termodinâmicas reinantes no momento indicam-nos que para existir equilíbrio entre o sólido e respectivas espécies dissolvidas, elas deverão estar numa concentração superior à quantidade total N_{Mt} e N_S.
Σ **(Mt)** $<$ $\mathbf{N_{Mt}}$ **e/ou** Σ **(S)** $<$ $\mathbf{N_S}$**:**	Como o somatório das espécies dissolvidas é inferior ao total considerado, isso significa que o sólido precipitou, podendo a quantidade formada ser expressa em termos percentuais: $$\%MtS = \frac{N_{Mt} - \Sigma(Mt)}{N_{Mt}}$$

Se o resultado for a última hipótese, verifica-se houve precipitação de sólido, mas pode acontecer que o sólido MtS ao formar-se não utilize a totalidade disponível das espécies dissolvidas. Nesse caso:

6. *Um segundo sólido, K_1Mt, é considerado e os pontos 2, 3, 4 e 5 são repetidos.*

Como já houve uma precipitação anterior a quantidade de Mt e S disponível para este segundo sólido já não é igual a N_{Mt} e N_S, mas sim o remanescente, que denominamos de RESTMt[j,m] (j e m, são o pH e o Eh, respectivamente), da precipitação anterior, que é igual ao número de moles das espécies Mt e S dissolvidas por litro de solução, ou seja:

RESTMt[j,m] = Σ(Mt)
RESTS[j,m] = Σ(S)

E o teste de verificação das condições de precipitação deste novo sólido será o seguinte:

Σ (Mt) novo – RESTMt[j,m] = ?
Σ (S) novo – RESTS[j,m] = ?

Sendo as respostas e respectivas conclusões as referidas no ponto 5.

Caso o segundo sólido se forme, surge-nos uma nova situação: os ***campos duplos*** – que significa que para o mesmo par de valores Eh/pH vamos ter a coexistência de dois sólidos que estão em equilíbrio entre si e com as respectivas espécies dissolvidas.

Nesta apresentação genérica, arbitramos que o primeiro sólido a ser testado fosse o MtS e posteriormente o K_1Mt, mas podíamos perfeitamente, nesta fase fazer exactamente o contrário. Só que numa situação real, tendo em conta a nossa metodologia de trabalho, a ordem com que os sólidos são testados é extremamente importante.

Com efeito, quando calculamos os somatórios das espécies dissolvidas em equilíbrio com cada um dos sólidos e posteriormente impomos que ele só tem condições de se formar caso o somatório das suas espécies dissolvidas seja menor que o número total de moles de elemento metálico e enxofre, por litro de solução, disponível para reagir – RESTMt[j,m] e RESTS[j,m], isso significa que a sua existência é dependente da ordem porque está sendo testados os sólidos. Há sólidos que poderiam formar-se no caso de considerarmos que RESTMT[j,m] fosse igual a N_{Mt}, mas quando o RESTMT[j,m] é menor (ou seja, o remanescente de uma precipitação anterior) o sólido não se formará. Por exemplo, no sistema concreto PbS – H_2O, a formação da galena em determinada zona do diagrama, vai depender da ordem porque esta é testada relativamente ao chumbo metálico. Senão vejamos, consideremos que foram adicionadas 0.45 moles de galena a um litro de solução e pretendemos saber se a galena e chumbo metálico se formam, para potenciais de oxidação inferiores a zero? Para cada sólido, tal como anteriormente foi descrito, é calculado o somatório das espécies dissolvidas de chumbo em equilíbrio consigo, que, por exemplo para o caso de pH=5 e Eh=-1, é:

Pb°:	Σ(Pb)= 2.36E-17moles/l	
PbS:	Σ(Pb)=3.45E-9 moles/l	

- Se o primeiro sólido a ser testado for o Pb°, o diagrama Eh/pH gerado é o da figura pela Fig. IV - 1.10.

  Como se pode ver pela Fig. IV - 1.10, verifica-se que o chumbo metálico precipita e deixa ainda como remanescente 2.36E-17 moles/l de Pb. Se, de seguida se proceder ao teste da galena, constatamos que o somatório das espécies dissolvidas em equilíbrio com ela é superior ao chumbo

remanescente do teste anterior. Por isso, segundo esta sequência, para pH=5 e Eh=-1, apenas se forma Pb°.

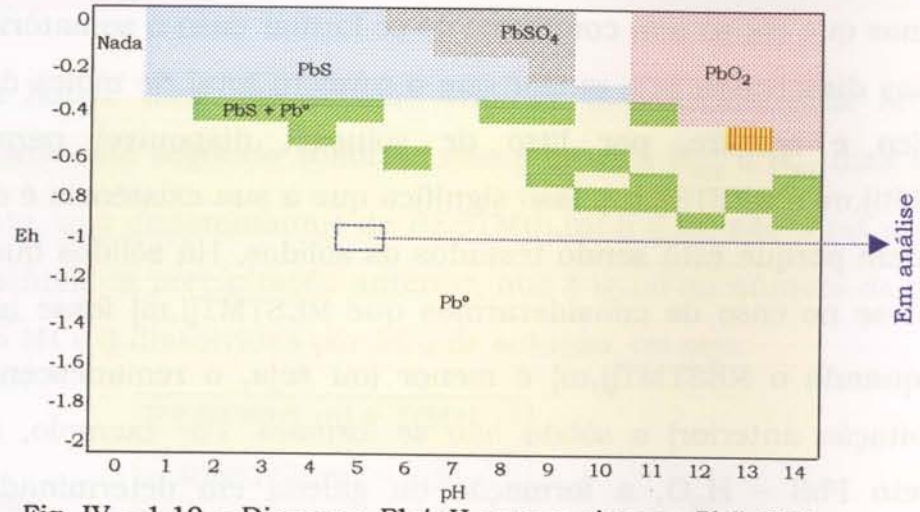


Fig. IV - 1.10 – Diagrama Eh/pH para o sistema PbS–H_2O considerando Pb° o primeiro sólido a ser testado.

- Mas se considerarmos que galena é o primeiro a ser testado teremos:

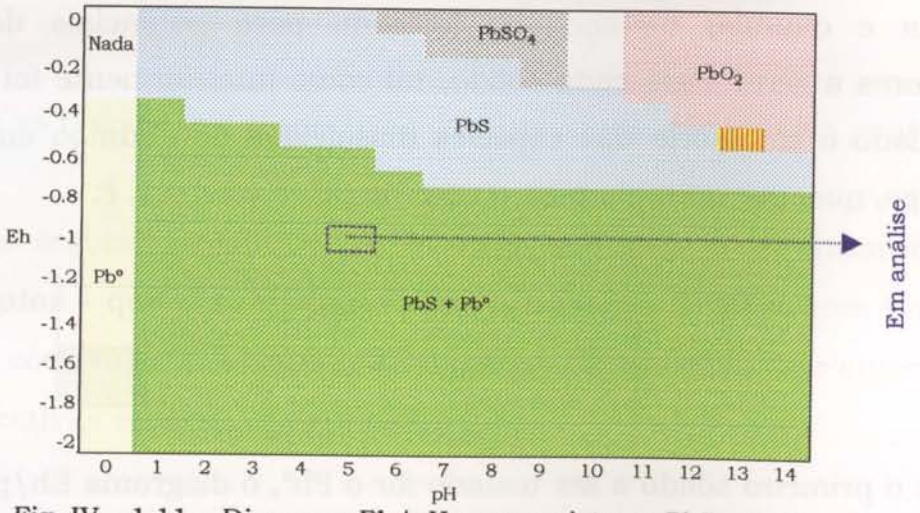


Fig. IV - 1.11 – Diagrama Eh/pH para o sistema PbS – H_2O considerando a galena o primeiro sólido a ser testado.

verifica-se que esta vai precipitar deixando ainda um remanescente de 3.45E-9 moles/l de chumbo. Ora, se de seguida o Pb° for testado, verifica-se que este também se forma, pois a concentração dos iões plumbíferos é superior ao que ele necessita.

Então como ordenar os sólidos?

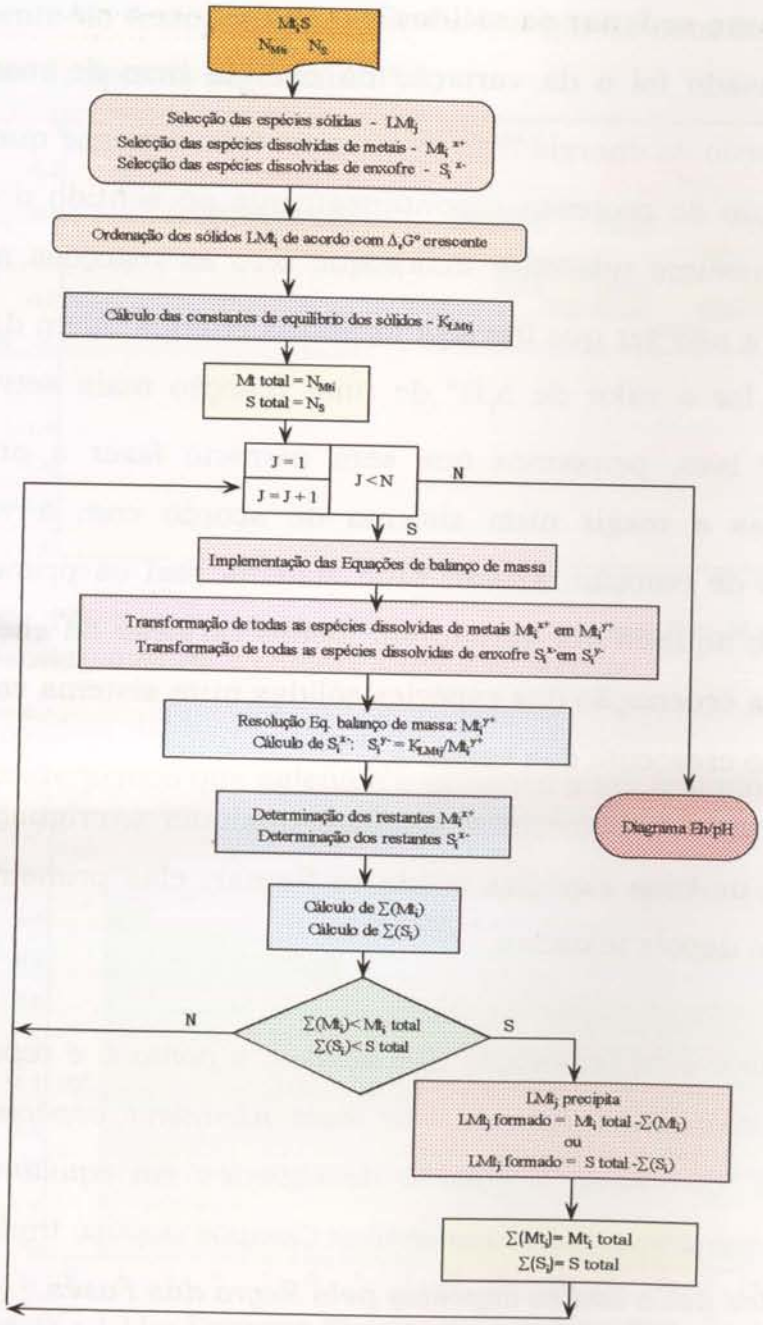
O critério usado foi o da variação da energia livre de reacção ($\Delta_r G°$). Quando a variação da energia livre de uma reacção é menor que zero diz-se que uma reacção de processa espontaneamente no sentido dos produtos. Quando $\Delta_r G°$ assume um valor maior que zero as reacções não ocorrem nesse sentido, a não ser que lhe seja fornecida energia. Além disso, quanto mais negativo for o valor de $\Delta_r G°$ de uma reacção mais activamente ela decorrerá. Por isso, pensamos que será correcto fazer a ordenação da espécies sólidas a reagir num sistema de acordo com a variação das energias livres de reacção. Assim, num sistema real os primeiros sólidos formados serão aqueles que possuírem menor variação da energia livre de reacção. Logo a ordenação das espécies sólidas num sistema vai obedecer a uma ordenação crescente das várias $\Delta_r G°$.

Por isso, antes de começar a ser feita qualquer averiguação sobre as possibilidades de uma espécies sólida se formar, elas primeiro devem ser ordenadas e só depois testadas.

7. *Obedecendo a esta ordenação dos sólidos, o ponto 6 é repetido para os restantes sólidos do sistema, até mais nenhuma espécie estável ser encontrada. Consoante o número de espécies em equilíbrio no mesmo ponto do diagrama, podemos encontrar Campos duplos, triplos, ou outros, se permitidos pelos limites impostos pela Regra das Fases.*

8. *Para toda a matriz de valores Eh/pH são repetidos os pontos anteriores.*

Toda a exposição que acabamos de apresentar sobre o desenvolvimento do modelo de cálculo pode ser resumida no seguinte fluxograma:



Como Anexo ao capítulo apresenta-se uma descrição completa de todos os passos enumerados para um sistema global constituído por calcopirite, galena, blenda e pirite. Da implementação desse sistema global para uma dada configuração, ou seja, para determinada concentração de calcopirite, galena, blenda e pirite resulta o Diagrama Eh/pH - Fig. IV - 1. 12.

Diagrama Eh/pH para o sistema Pb-Zn-Cu-Fe-S-H_2O

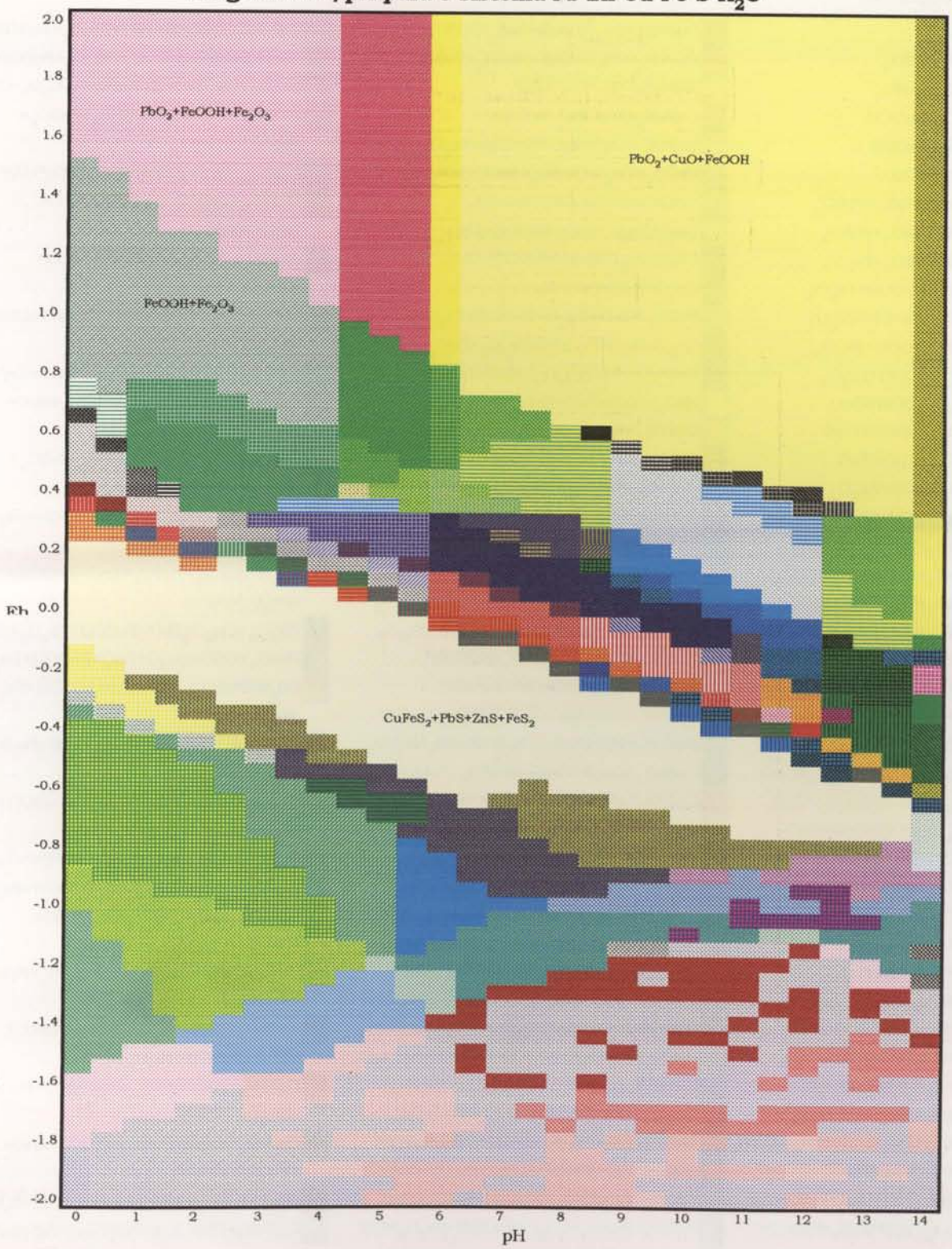


Fig. IV - 1. 12

Legenda:


PbSO4
Cu2S+PbSO4
PbSO4+FeSO4
PbSO4+FeOOH
Fe2O3+FeOOH
FeOOH+CuO
CuFeS2+FeS2+PbSO4
Cu2S+PbSO4+FeSO4
Cu2S+PbSO4+Fe2O3
PbSO4+FeOOH+Fe2O3
FeSO4+FeOOH+Fe2O3
Cu2O+FeOOH+Fe2O3
PbO2+FeOOH+Fe2O3
PbO2+FeOOH+CuO
Fe2O3+FeOOH+CuO
FeOOH+CuO+ZnO
Cu°+FeOOH+Fe2O3
Cu°+FeOOH+ZnO
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2
CuFeS2+PbS+FeS2+PbSO4
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS
CuFeS2+Pb°+Fe°+Zn°
CuFeS2+Cu2S+PbSO4+FeSO4
Cu°+Pb°+Zn°+Fe°
ZnS+FeS+Cu°+Fe°
PbSO4+FeSO4+FeOOH+Fe2O3
FeSO4+FeOOH+Fe2O3+CuO
PbO2+FeOOH+Fe2O3+CuO
PbO2+FeOOH+ZnO+CuO
FeOOH+Fe2O3+ZnO+CuO
Cu2O+CuO+FeOOH+Fe2O3
Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3
Cu2O+FeOOH+Fe2O3+Cu°
ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuO+Cu2O+ZnO+FeOOH
CuO+ZnO+FeOOH+PbO
CuO+ZnO+FeOOH+Pb3O4
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Cu°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+S°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+PbSO4
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeS
CuFeS2+ZnS+FeS2+FeS+Pb°
CuFeS2+ZnS+FeS+Pb°+Fe°
CuFeS2+PbS+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuFeS2+Cu2S+CuS+FeS2+PbSO4
CuFeS2+Cu2S+CuS+PbSO4+FeSO4
FeS+Cu°+Pb°+Fe°+Zn°
CuFeS2+FeS+Pb°+Fe°+Zn°
CuFeS2+Cu°+ZnO+FeOOH+Fe2O3
PbSO4+Cu2O+FeSO4+FeOOH+Fe2O3
CuO+ZnO+FeOOH+PbO+Pb3O4
CuO+Cu2O+ZnO+FeOOH+PbO
CuO+Cu2O+ZnO+FeOOH+Cu°
Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
FeSO4+CuO+Cu2O+FeOOH+Fe2O3
Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
ZnO+FeOOH+Fe2O3+PbO+Cu°
PbO2+ZnO+CuO+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+Pb°+Zn°+Fe°+Cu°
Cu2O+ZnO+FeOOH+PbO+Cu°
CuFeS2+FeS+Cu°+Pb°+Zn°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+PbSO4+S°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Pb°+Fe°
CuFeS2+ZnS+FeS2+Pb°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+ZnO+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeS+Fe°
CuFeS2+ZnS+FeS+Pb°+Zn°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuFeS2+PbS+FeS2+Cu2S+PbSO4+FeSO4
CuFeS2+Cu2S+PbSO4+FeSO4+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbSO4+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuS+PbSO4+ZnO+FeOOH+PbO
FeS2+ZnS+FeS+Pb°+Fe°+Cu°
ZnS+FeS+Pb°+Fe°+Cu°+Zn°
Cu2S+PbSO4+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
Cu2S+PbSO4+FeSO4+FeOOH+Fe2O3+Cu°
Cu2S+ZnO+FeOOH+Fe2O3+PbO+Cu°
Cu2S+PbSO4+FeSO4+FeOOH+Fe2O3
PbS+ZnS+Pb°+Zn°+Cu°+Fe°
PbSO4+FeSO4+CuO+Cu2O+FeOOH+Fe2O3
FeSO4+CuO+Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3
Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3+PbO+Cu°
PbSO4+Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuO+Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
Cu2O+ZnO+PbO2+FeOOH+Fe2O3+Cu°
PbSO4+FeSO4+Cu2O+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuO+Cu2O+ZnO+PbO2+Pb3O4+FeOOH
CuO+Cu2O+ZnO+PbO+Pb3O4+FeOOH
CuO+ZnO+PbO+PbO2+Pb3O4+FeOOH
FeSO4+Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuFeS2+PbS+ZnS+PbSO4+FeSO4+
+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+ZnS+FeS+Fe°+Cu°+Zn°+Pb°
CuFeS2+PbS+FeS2+PbSO4+FeSO4+
+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+PbSO4+ZnO+
+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+ZnO+FeOOH+
+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Pb°+Fe°+Cu°
CuFeS2+Cu2S+PbSO4+FeSO4+ZnO+
+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+Cu2S+PbSO4+FeSO4+
+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+CuS+ZnO+PbO+FeOOH+Fe2O3+
+Cu°
Cu2S+PbSO4+FeSO4+ZnO+FeOOH+
+Fe2O3+Cu°
PbSO4+Cu2O+PbO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
FeSO4+CuO+Cu2O+ZnO+FeOOH+Fe2O3
Cu2S+PbSO4+PbO+ZnO+FeOOH+Fe2O3+
+Cu°
CuO+Cu2O+ZnO+PbO+FeOOH+Fe2O3+
+Cu°
Cu2S+PbSO4+FeSO4+Cu2O+FeOOH+
+Fe2O3+Cu°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeS+Pb°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeOOH+Fe3O4
CuFeS2+PbS+ZnS+PbSO4+ZnO+
+FeOOH+Fe3O4
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+PbSO4+FeSO4
+FeOOH+Fe3O4
CuFeS2+PbS+Cu2S+PbSO4+FeSO4+
+ZnO+FeOOH+Fe3O4
CuFeS2+PbS+PbSO4+PbO+ZnO+FeOOH
+Fe3O4
CuFeS2+Cu2S+PbSO4+FeSO4+ZnO+
+FeOOH+Fe3O4+Cu°
Cu2S+PbSO4+FeSO4+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Cu°+Fe°+Zn°+Pb°

> A maioria da gente enferma de não sabe[r] dizer o que vê e o que pensa. Dizem que não há nada mais difícil do que definir em palavras um espiral: é preciso, dizem, fazer no ar, com a mão sem literatura, o gesto, ascendentemente enrolando em ordem, com que aquela figura abstracta das molas ou de certas escadas se manifesta aos olhos. Mas, desde que nos lembremos que dizer é renovar, definiremos sem dificuldade uma espiral: é um círculo que sobe sem nunca conseguir acabar-se. A maioria da gente, sei bem, não ousaria definir assim, porque supõe que definir é dizer o que os outros querem que se diga, que não o que é preciso dizer para definir. Direi melhor: uma espiral é um círculo virtual que se desdobra a subir sem nunca se realizar. Mas não, a definição ainda é abstracta. Buscarei o concreto, e tudo será visto: uma espiral é uma cobra sem cobra enroscada verticalmente em coisa nenhuma.
>
> F. Pessoa, *Livro do desassossego, por Benardo Soares*

Passemos então à particularização do modelo tendo por base, por um lado os 8 itens em que ele foi divido e, por outro lado, os objectivos deste trabalho. A metodologia usada neste item, começa, em cada ponto, com a transcrição do modelo genérico que é de seguida recheado com os vários minerais e espécies dissolvidas que o integrarão.

1. Considerar uma determinada quantidade de um sulfureto genérico (MtS) presente num dada volume de água. Essa quantidade fixar-nos-á o número total de moles do elemento metálico e de enxofre, N_{Mt} e N_S respectivamente, por litro de solução.

Tal como anteriormente foi afirmado, a escolha dos sulfuretos a integrar no nosso modelo foram:

- Galena;
- Blenda;
- Calcopirite;
- Pirite;

que dará origem ao **sistema Cu - Pb – Zn – Fe – S – H_2O**. Este é o modelo global, mas dependendo das condições iniciais, ele poderá transformar-se num sistema simples formado apenas por um elemento metálico, ou então a combinação de dois ou três, enxofre e água. Por isso no início de cada corrida, dependendo do número de moles introduzida para cada elemento o programa fará a gestão dos sólidos a considerar, assim como das

espécies dissolvidas que integrarão as equações de balanço de massa. Convém no entanto realçar que no caso das espécies dissolvidas de enxofre, elas serão sempre consideradas em todas as situações.

Visto que esta apresentação pretende ser global serão apresentadas todas as situações possíveis, não se fazendo por isso qualquer separação entre os diversos compostos.

2. *A instabilização do(s) sulfureto(s) em água, devido às condições de oxidação reinantes, dá origem a alguns iões metálicos: Mt_1, Mt_2, Mt_3 Mt_4, Mt_n, entre outros, a espécies dissolvidas de enxofre: S_1, S_2 e S_3, etc. e alguns sólidos: L_1Mt, L_2Mt, L_3Mt e L_4Mt.*

A oxidação dos sulfuretos tem sido estudada por vários autores, chegando estes, por vezes, a diferentes conclusões acerca dos produtos da sua reacção com o oxigénio. Por exemplo, para a oxidação de uma suspensão de galena em água, alguns autores mostram que após várias horas de reacção os principais produtos de oxidação foram o enxofre, anglesite e tiossulfato de chumbo, em condições ácidas, neutras e alcalinas, respectivamente. Mas outros afirmam que o sulfato se forma sob todas as condições de pH, que o tiossulfato também se pode formar em condições neutras e que o enxofre é também encontrado em condições alcalinas. Este é simplesmente o caso da galena, mas no que diz respeito aos restantes sulfuretos mantém-se também a falta de unanimidade em relação aos seus produtos de oxidação.

Mas este não é um problema que nos preocupe demasiado, pois no método de trabalho usado não é necessário considerar a concentração das espécies dissolvidas, quer de enxofre, quer de chumbo, nem tão pouco saber qual espécie dissolvida estável em cada ponto do diagrama. Contrariamente ao que acontecia com os diagramas clássicos da geoquímica de Garrels & Christ (1965), em que era necessário saber à priori qual a espécie estável em cada momento, com este método apenas necessitamos de conhecer a contribuição de cada uma delas para o equilíbrio para assim as podermos contabilizar. Por isso, todas as espécies dissolvidas de chumbo, zinco, cobre, ferro e enxofre serão consideradas.

Tabela A - 1.1- Espécies dissolvidas de chumbo, zinco, cobre, ferro e enxofre.

Chumbo	Zinco	Cobre	Ferro	Enxofre
Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	S^{2-}
$Pb(OH)_{2aq}$	$Zn(OH)_{2aq}$	$Cu(OH)_{2aq}$	Fe^{3+}	HS^-
$PbOH^+$	$ZnOH^+$	Cu^+	$FeOH^{2+}$	H_2S
$Pb(OH)_3^-$	ZnO_2^{2-}	CuO_2^{2-}	$FeOH^+$	H_2S_g
$HPbO_2^-$	$HZnO_2^-$	$HCuO_2^-$	$Fe(OH)_2^+$	SO_4^{2-}
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	$Zn(OH)^{3-}$		FeO_2^{2-}	HSO_4^-
$Pb_4(OH)_4^{4+}$	$Zn(OH)_4^{2-}$		$Fe(OH)_3^-$	H_2SO_4
$Pb_6(OH)_8^{4+}$			$Fe(OH)_4^{2-}$	S_2^{2-}
			$HFeO_2^-$	$S_2O_3^{2-}$
			$Fe_2(OH)_4^{2+}$	S_3^{2-}
				S_4^{2-}
				S_5^{2-}

A oxidação dos sulfuretos pode também dar origem a espécies sólidas, sendo testemunho disso os majestosos chapéus de ferro, formados por diversos minerais, tais como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, entre outros, que encimam alguns dos jazigos de sulfuretos polimetálicos. Por isso, de seguida faremos algumas considerações geoquímicas, que nos ajudam a perceber o comportamento dos sulfuretos que integram o sistema.

De todos os metais base o chumbo é o mais resistente à lixiviação, pois o seu sulfato e carbonato são praticamente insolúveis. A galena oxida com bastante facilidade a sulfato, mas a sua oxidação completa é retardada pela capa oxidada que se forma quando as soluções atacam a periferia de um grão ou nódulo. Mas por último, após tempo suficiente, toda a galena se converte em anglesite, que por sua vez passa a cerussite, mineral que é ainda mais estável.

Ao contrário do chumbo, o zinco é o metal base mais solúvel. Os seus compostos oxidados, como minerais naturais são razoavelmente numerosos. Enquanto que o seu carbonato (smithsonite) e silicato (willemite) são muito estáveis, o sulfato é tão solúvel que raras vezes se encontra à superfície, somente se podendo formar em rochas carbonatadas e geralmente a uma profundidade considerável na zona de oxidação, ou inclusive abaixo dela.

O comportamento do ferro à superfície da terra está intimamente ligado com o comportamento do oxigénio, enxofre e carbono. Estes quatro elementos, juntamente com o

manganês são os elementos mais abundantes na crusta com estados de valência variável. Como resultado, importantes reacções redox envolvendo o ferro podem ocorrer. O oxigénio atmosférico reage com os minerais ferrosos primários durante a meteoração dando origem a óxidos férricos. Nos sedimentos, o carbono orgânico é utilizado pelas bactérias para reduzir os óxidos férricos a compostos ferrosos e o sulfato dissolvido a sulfureto. Na presença de ião sulfureto dissolvido suficiente, podem formar-se sulfuretos de ferro. Se a quantidade de sulfureto é pequena, o carbono oxidado na forma de carbonato dissolvido pode reagir com o ferro ferroso e formar siderite. Se ambos, sulfureto e carbonato dissolvidos, são baixos e a sílica é abundante, podem formar-se silicatos de ferro, como por exemplo a glauconite.

Estabilidade dos compostos na zona de oxidação

	Pb	Zn	Cu	Fe
Nativo	-	-	X	-
Silicato	-	X	X	X
Carbonato	X*	X	X	X
Óxido	X	X	X	X
Sulfato	X	S	S	S

sendo X: estável; S: solúvel; -: desconhecido como mineral, ou raro na zona oxidação; X*: carbonato básico.

Durante o processo de meteoração os sulfuretos de cobre e ferro decompõem-se e o cobre dissolve-se na forma de sulfato cúprico estável, enquanto que o sulfato ferroso se oxida com bastante rapidez formando ácido sulfúrico e hidróxido férrico. Uma vez formadas as soluções de sulfato de cobre estas vão-se infiltram no solo até ultrapassarem a zona de oxidação, acima do nível freático, onde reagem com os sulfuretos não decompostos, e precipitam como cobre nativo e sulfuretos ricos em cobre, como por exemplo calcocite e calcopirite. As soluções cupríferas podem também depositar outros minerais de cobre, como a cuprite, tenorite, azurite e malaquite. Em consequência, verifica-se um enriquecimento em cobre na zona de cementação. Por outro lado, o cobre dissolvido na forma iónica durante os processos de meteoração pode migrar da zona de meteoração, através de fissuras, para as rochas adjacentes e depositar-se na forma de sulfato e carbonato de cobre.

Tendo em conta o comportamento geoquímico dos quatro metais são escolhidas as espécies sólidas que irão integrar o sistema. Nesta selecção, embora estivesse sempre patente na nossa mente a curta escala de tempo em que decorre uma flutuação, procurou-se contemplar todos os minerais com maior probabilidade de ocorrência na natureza, assim como alguns sólidos, termodinamicamente estáveis, mas que não podem ser considerados minerais, Tabela A - 1.2. No modelo não foi integrado qualquer mineral da família dos silicatos e carbonatos, tão comuns das zonas de oxidação dos jazigos de sulfuretos, pois mas na definição dos nossos objectivos de trabalho apenas foi

contemplado o equilíbrio SULFURETO – ÁGUA, ou como iremos ver posteriormente, SULFURETO – ÁGUA – XANTATO, logo a oxidação dos sulfuretos apenas poderia dar origem a óxidos e sulfatos.

Tabela A - 1.2 - Os sólidos resultantes da instabilização dos sulfuretos.

Elem. nativos	Sulfuretos	Sulfatos	Óxidos
Pb°	PbS – galena	$PbSO_4$ - anglesite	PbO
Fe°	FeS_2– pirite	$FeSO_4$	PbO_2- plattnerite
Zn°	FeS – pirrotite	$ZnSO_4$	Pb_3O_4 - minium
Cu°	ZnS – blenda	$CuSO_4$	FeO.OH- goethite
S°	$CuFeS_2$ – calcopirite		$Fe(OH)_3$
	CuS – covelite		Fe_2O_3 - hematite
	Cu_2S – calcocite		Fe_3O_4- magnetite
			ZnO- zincite
			$Zn(OH)_2$
			CuO - tenorite
			$Cu(OH)_2$
			Cu_2O - cuprite

Esta tabela, assim como a Tabela A - 1.1, é a versão última das espécies sólidas e dissolvidas integrados no modelo, pois como é descrito no Cap. IV – 2. A origem dos *dados termodinâmicos* a escolha sofreu várias alterações, sempre condicionadas pela fonte bibliográfica consultada.

3. *Ordenar os sólidos segundo ordem crescente das energias livres de reacção ($\Delta_r G°$)*

Embora este item venha, na descrição do modelo genérico, em quarto lugar, na realidade ele é anterior ao estabelecimento das equações de balanço de massa, pois deve ser efectuado logo após a definição do modelo e após a escolha das espécies sólidas que o irão integrar. Este ponto é particularmente crucial quando trabalhamos com um sistema global em que se consideram simultaneamente todos os sulfuretos. O problema da ordenação pode manifestar-se em duas vertentes, uma dizendo respeito à concentração de elemento metálico, enquanto a outra se prende com a quantidade de enxofre. Como foi referido aquando da definição do modelo genérico, o facto do controlo da estabilidade dos sólidos se fazer por comparação entre o número total de moles de espécies dissolvidas e o número total de cada elemento disponível, poderá, como vimos, inviabilizar a formação de um sólido caso não haja metal disponível. Esta é uma situação muito característica dos sistemas simples, particularmente no que diz respeito à posição do sulfureto em relação ao metal no estado

nativo. Mas quando temos um sistema global, ou um sistema com pelo menos dois sulfuretos, para além da situação anterior, surge uma outra, que se prende com a quantidade de enxofre disponível, que neste caso será resultante dos vários sulfuretos presentes. Por isso, o primeiro sulfureto a formar-se poderá ter uma quantidade bastante superior àquela que teria caso estivesse num sistema simples, podendo este excesso de enxofre influenciar o campo de estabilidade dos sulfuretos. Daí a importância da ordenação. Para o sistema em análise a ordenação das espécies sólidas, segundo a variação da energia livre de reacção, será a apresentada na Tabela A - 1.3.

Tabela A - 1.3 – Ordenação das espécies sólidas de acordo com a energia livre de reacção ($\Delta_r G°$).

Reacções de formação	**Variação da energia de reacção - $\Delta_r G°$**
$Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^{2-} \rightleftharpoons CuFeS_2$	-83.401
$2Cu^{+} + S^{2-} \rightleftharpoons Cu_2S$	-65.103
$Cu^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons CuS$	-49.010
$Fe^{2+} + S_2^{2-} \rightleftharpoons FeS_2$	-38.447
$Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons PbS$	-37.875
$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS$	-33.312
$Fe^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons FeS$	-26.064
$S^{2-} \rightleftharpoons S° + 2e$	-20.547
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu°$	-15.650
$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4$	-11.276
$2Cu^{+} + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + 2H^{+}$	-2.556
$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons FeSO_4$	-0.347
$Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CuSO_4$	4.080
$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons ZnSO_4$	4.786
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb°$	5.854
$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuO + 2H^{+}$	10.385
$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2H^{+}$	11.918
$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnO + 2H^{+}$	15.213
$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeO.OH + 3H^{+} + e$	15.729
$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^{+}$	15.991
$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbO + 2H^{+}$	17.442
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe°$	18.853
$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^{+} + e$	22.403
$2Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^{+} + 2e$	30.333
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn°$	35.135
$3Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 8H^{+} + 2e$	40.621
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^{+} + 2e$	67.729
$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb_3O_4 + 8H^{+} + 2e$	100.484

4. Escrita das equações de balanço de massa para cada dos casos em que uma, duas ou mais, ou ainda nenhuma espécie sólida é estável.

Neste ponto, tal como tem vindo a acontecer, não vamos trabalhar um sistema concreto, pois as aplicações serão posteriormente apresentadas noutro capítulo. Limitar-nos-emos a prosseguir com um sistema global considerando todos os sólidos e espécies dissolvidas. Por isso estabelecer-se-ão todas as equações de balanço de massa, e respectivo tratamento, até à obtenção dos vários polinómios.

4.1 Escrita de todas as equações de balanço de massa iniciais.

4.1.1 Os compostos de chumbo:

PbS:

Pb:	$\eta PbS + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.1
S:	$\eta PbS + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.2

$PbSO_4$:

Pb:	$\eta PbSO_4 + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.3
S:	$\eta PbSO_4 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.4

PbO:

Pb:	$\eta PbO + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.5
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.6

PbO_2:

Pb:	$\eta PbO_2 + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.7
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Pb_3O_4:

Pb:	$3.\eta Pb_3O_4 + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.8
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Pb^o:

Pb:	$\eta Pb^o + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.9
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

4.1.2 Os compostos de zinco:

ZnS:

Zn:	$\eta ZnS + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$	Eq. A - 1.10
S:	$\eta ZnS + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.11

$ZnSO_4$:

Zn:	$\eta ZnSO_4 + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$	Eq. A - 1.12
S:	$\eta ZnSO_4 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.13

ZnO:

Zn:	$\eta ZnO + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$	Eq. A - 1.14
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

$Zn(OH)_2$:

Zn:	$\eta Zn(OH)_2 + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$	Eq. A - 1.15
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Zn°:

Zn:	$\eta Zn^o + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$	Eq. A - 1.16
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

4.1.3 Os compostos de cobre e ferro:

$CuFeS_2$:

Cu:	$\eta CuFeS_2 + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.17
Fe:	$\eta CuFeS_2 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.18
S:	$2.\eta CuFeS_2 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.19

4.1.4 Os compostos de cobre:

CuS:

Cu:	$\eta CuS + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.20
S:	$\eta CuS + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.21

Cu_2S:

Cu:	$2.\eta Cu_2S + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.22
S:	$\eta Cu_2S + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.23

$CuSO_4$:

Cu:	$\eta CuSO_4 + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.24
S:	$\eta CuSO_4 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.25

CuO:

Cu:	$\eta CuO + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.26
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

$Cu(OH)_2$:

Cu:	$\eta Cu(OH)_2 + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.27
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Cu_2O:

Cu:	$2.\eta Cu_2O + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.28
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Cu°:

Cu:	$\eta Cu^o + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.29
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

4.1.5 Os compostos de ferro:

FeS_2:

Fe:	$\eta FeS_2 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.30
S:	$\eta FeS_2 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.31

FeS:

Fe:	$\eta FeS + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.32
S:	$\eta FeS + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.33

$FeSO_4$:

Fe:	$\eta FeS\,O_4 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.34
S:	$\eta FeS\,O_4 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.35

FeO.OH:

Fe:	$\eta FeO.OH + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.36
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

$Fe(OH)_3$:

Fe:	$\eta Fe(OH)_3 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.37
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Fe_2O_3:

Fe:	$2.\eta Fe_2O_3 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.38
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Fe_3O_4:

Fe:	$3.\eta Fe_3O_4 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.39
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

Fe^o:

Fe:	$\eta Fe^o + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.40
S:	$\Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.6

4.1.6 Os compostos de enxofre:

S^o:

S:	$\eta S^o + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.41
Pb:	$\Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.42
Zn:	$\Sigma(Zn) = N_{Zn}$	Eq. A - 1.43
Cu	$\Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.44
Fe:	$\Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.45

4.2 *Cálculo dos somatórios dos diversos elementos na forma dissolvida.*

De acordo com a restrição 2, o sistema está em equilíbrio e todas as reacções são reversíveis, por isso a concentração de cada composto dissolvido pode ser expressa em função de uma outra (do mesmo elemento) a partir de constantes de equilíbrio apropriadas. Assim, considerando todas as espécies dissolvidas da Tabela A - 1.1 e de acordo com a sequência 3(a) a (f), anteriormente estabelecida para o modelo genérico, é possível elaborar as seguintes tabelas resumo (Tabela A - 1.4 a Tabela A - 1.8) que nos mostram as várias transformações operadas.

4.2.1 Espécies dissolvidas de chumbo

Da Tabela A - 1.1 temos que os compostos de chumbo na forma dissolvida são: Pb^{2+}, $Pb(OH)_{2aq}$, $PbOH^+$, $Pb(OH)_3^-$, $HPbO_2^-$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_6(OH)_8^{4+}$. De seguida, transformar-se-ão as últimas sete espécies em função de Pb^{2+}, de onde resultará a tabela seguinte:

Tabela A - 1.4 – Transformação das espécies dissolvidas de chumbo em função de $[Pb^{2+}]$.

Reacção	Transformação em função $[Pb^{2+}]$	
$Pb^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_{2aq}+2H^+$	$\Delta_rG°_{Pb}[1]=23.40$	$[Pb(OH)_{2aq}]=[Pb^{2+}]*\frac{K_{Pb}[1]}{[H^+]^2}$
	$K_{Pb}[1]=6.944E-18$	
$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$	$\Delta_rG°_{Pb}[2]=9.93$	$[PbOH^+]=[Pb^{2+}]*\frac{K_{Pb}[2]}{[H^+]}$
	$K_{Pb}[2]=5.247E-08$	
$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+$	$\Delta_rG°_{Pb}[3]=36.81$	$[Pb(OH)_3^-]=[Pb^{2+}]*\frac{K_{Pb}[3]}{[H^+]^3}$
	$K_{Pb}[3]=1.024E-27$	
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HPbO_2^- + 3H^+$	$\Delta_rG°_{Pb}[4]=36.84$	$[HPbO_2^-]=[Pb^{2+}]*\frac{K_{Pb}[4]}{[H^+]^3}$
	$K_{Pb}[4]=9.824E-28$	
$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	$\Delta_rG°_{Pb}[5]=31.95$	$[Pb_3(OH)_4^{2+}]=[Pb^{2+}]^3*\frac{K_{Pb}[5]}{[H^+]^4}$
	$K_{Pb}[5]=3.755E-24$	
$4Pb^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	$\Delta_rG°_{Pb}[6]=26.31$	$[Pb_4(OH)_4^{4+}]=[Pb^{2+}]^4*\frac{K_{Pb}[6]}{[H^+]^4}$
	$K_{Pb}[6]=5.145E-20$	
$6Pb^{2+} + 8H_2O \rightleftharpoons Pb_6(OH)_8^{4+} + 8H^+$	$\Delta_rG°_{Pb}[7]=58.26$	$[Pb_6(OH)_8^{4+}]=[Pb^{2+}]^6*\frac{K_{Pb}[7]}{[H^+]^8}$
	$K_{Pb}[7]=1.945E-43$	

Somatório:

$$\sum(Pb)=\left(1+\frac{K_{Pb}[1]}{[H^+]^2}+\frac{K_{Pb}[2]}{[H^+]}+\frac{K_{Pb}[3]}{[H^+]^3}+\frac{K_{Pb}[4]}{[H^+]^3}\right)[Pb^{2+}]+\left(3\ \frac{K_{Pb}[5]}{[H^+]^4}\right)[Pb^{2+}]^3+$$
$$+\left(4\ \frac{K_{Pb}[6]}{[H^+]^4}\right)[Pb^{2+}]^4+\left(6\ \frac{K_{Pb}[7]}{[H^+]^8}\right)[Pb^{2+}]^6$$

Eq. A - 1.46

Como se pode ver na expressão anterior, todos os cálculos necessários para o desenvolvimento das equações de balanço de massa, em que entra este somatório, vão ser função do pH, do Eh e da concentração de cada uma das espécies dissolvidas de chumbo. Por isso fomos obrigados, para simplificar a programação do modelo, a introduzir uma entidades a que chamamos coeficientes de transformação, na forma de variáveis tri-indexadas, os COEF[i,j,m], em que i, identifica a espécie dissolvida, j e m, são respectivamente o pH e o Eh. Para este caso do somatório das espécies dissolvidas de chumbo os coeficientes são:

$$\text{COEFPB[1,j,m]} = 6\ \frac{K_{Pb}[7]}{[H^+]^8}$$

$$\text{COEFPB[2,j,m]} = 4\ \frac{K_{Pb}[6]}{[H^+]^4}$$

$$\text{COEFPB[3,j,m]} = 3\ \frac{K_{Pb}[5]}{[H^+]^4}$$

$$\text{COEFPB[4,j,m]} = \left(1+\frac{K_{Pb}[1]}{[H^+]^2}+\frac{K_{Pb}[2]}{[H^+]}+\frac{K_{Pb}[3]}{[H^+]^3}+\frac{K_{Pb}[4]}{[H^+]^3}\right)$$

Transformando-se assim, a Eq. A - 1.46, na seguinte expressão:

$$\sum(Pb) = COEFPB[1,j,m]\ [Pb^{2+}]^6 + COEFPB[2,j,m]\ [Pb^{2+}]^4 + \\ + COEFPB[3,j,m]\ [Pb^{2+}]^3 + COEFPB[4,j,m]\ [Pb^{2+}] \qquad \text{Eq. A - 1.47}$$

que será usada em todos cálculos relativos aos compostos de chumbo.

4.2.2 Espécies dissolvidas de zinco

Da Tabela A - 1.1 temos que os compostos de zinco na forma dissolvida são: Zn^{2+}, $Zn(OH)_{2aq}$, $ZnOH^+$, ZnO_2^{2-}, $HZnO_2^-$, $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$. Destas Zn^{2+} foi a espécie escolhida para exprimir as restantes. Da transformação resulta a tabela seguinte:

Tabela A - 1.5– Transformação das espécies dissolvidas de zinco em função de $[Zn^{2+}]$.

Reacção	Transformação em função $[Zn^{2+}]$	
$Zn^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_{2aq}+2H^+$	$\Delta_r G°_{Zn}[1]=38.16$	$[Zn(OH)_{2aq}]=[Zn^{2+}]*\frac{K_{Zn}[1]}{[H^+]^2}$
	$K_{Zn}[1]=1.064E-28$	
$Zn^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons ZnOH^++H^+$	$\Delta_r G°_{Zn}[2]=14.39$	$[ZnOH^+]=[Zn^{2+}]*\frac{K_{Zn}[2]}{[H^+]}$
	$K_{Zn}[2]=2.821E-11$	
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 4H^+$	$\Delta_r G°_{Zn}[3]=53.67$	$[ZnO_2^{2-}]=[Zn^{2+}]*\frac{K_{Zn}[3]}{[H^+]^4}$
	$K_{Zn}[3]=4.482E-40$	
$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HZnO_2^- + 3H^+$	$\Delta_r G°_{Zn}[4]=37.75$	$[HZnO_2^-]=[Zn^{2+}]*\frac{K_{Zn}[4]}{[H^+]^3}$
	$K_{Zn}[4]=2.120E-28$	
$Zn^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + 3H^+$	$\Delta_r G°_{Zn}[5]=37.74$	$[Zn(OH)_3^-]=[Zn^{2+}]*\frac{K_{Zn}[5]}{[H^+]^3}$
	$K_{Zn}[5]=2.130E-28$	
$Zn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	$\Delta_r G°_{Zn}[6]=53.61$	$[Zn(OH)_4^{2-}]=[Zn^{2+}]*\frac{K_{Zn}[6]}{[H^+]^4}$
	$K_{Zn}[6]=5.006E-40$	

Somatório:

$$\sum(Zn)=\left(1+\frac{K_{Zn}[1]}{[H^+]^2}+\frac{K_{Zn}[2]}{[H^+]}+\frac{K_{Zn}[3]}{[H^+]^4}+\frac{K_{Zn}[4]}{[H^+]^3}+\frac{K_{Zn}[5]}{[H^+]^3}+\frac{K_{Zn}[6]}{[H^+]^4}\right)*[Zn^{2+}] \qquad \text{Eq. A - 1.48}$$

Tal como anteriormente o somatório será transformado em função dos coeficientes tri-indexados:

$$COEFZN[1,j,m]=\left(1+\frac{K_{Zn}[1]}{[H^+]^2}+\frac{K_{Zn}[2]}{[H^+]}+\frac{K_{Zn}[3]}{[H^+]^4}+\frac{K_{Zn}[4]}{[H^+]^3}+\frac{K_{Zn}[5]}{[H^+]^3}+\frac{K_{Zn}[6]}{[H^+]^4}\right)$$

Transformando-se assim a Eq. A - 1.48 na seguinte expressão:

$$\sum(Zn)=COEFZN[1,j,m]*[Zn^{2+}] \qquad \text{Eq. A - 1.49}$$

que será usada em todos cálculos relativos aos compostos de zinco.

4.2.3 Espécies dissolvidas de cobre

Da Tabela A - 1.1 temos que os compostos de cobre na forma dissolvida são: Cu^+, Cu^{2+}, $Cu(OH)_{2aq}$, CuO_2^{2-}, $HCuO_2^-$. Destas Cu^{2+} foi a espécie escolhida para exprimir as restantes. Da transformação resulta a tabela seguinte

Tabela A - 1.6 – Transformação das espécies dissolvidas de cobre em função de $[Cu^{2+}]$.

Reacção	Transformação em função $[Cu^{2+}]$	
$Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + e$	$\Delta_r G°_{Cu}[1]=3.67$	$\left[Cu^{+}\right]=\left[Cu^{2+}\right]*10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh-E°_{Cu}[1]\right)}$
	$E°_{Cu}[1]=1.599E-01$	
$CuO_2^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons CuO_2^{2-} + 4H^{+}$	$\Delta_r G°_{Cu}[2]=10.52$	$\left[CuO_2^{2-}\right]=\left[Cu^{2+}\right]*\frac{K_{Cu}[1]}{\left[H^{+}\right]^4}$
	$K_{Cu}[1]=1.926E-08$	
$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HCuO_2^{-} + 3H^{+}$	$\Delta_r G°_{Cu}[3]=42.49$	$\left[HCuO_2^{-}\right]=\left[Cu^{2+}\right]*\frac{K_{Cu}[2]}{\left[H^{+}\right]^3}$
	$K_{Cu}[2]=7.034E-32$	
$Cu^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_{2aq}+2H^{+}$	$\Delta_r G°_{Cu}[4]=38.16$	$\left[Cu(OH)_{2aq}\right]=\left[Cu^{2+}\right]*\frac{K_{Cu}[3]}{\left[H^{+}\right]^2}$
	$K_{Cu}[3]=2.629E-40$	

Somatório:

$$\sum(Cu)=\left(1+10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh-E°_{Cu}[1]\right)}+\frac{K_{Cu}[1]}{\left[H^{+}\right]^4}+\frac{K_{Cu}[2]}{\left[H^{+}\right]^3}+\frac{K_{Cu}[3]}{\left[H^{+}\right]^2}\right)*\left[Cu^{2+}\right]$$

Eq. A - 1.50

ou, no caso da transformação ter sido feita em função de $[Cu^{+}]$, para as equações de balanço da calcocite e da cuprite:

$$\sum(Cu)=\left(1+10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh-E°_{Cu}[1]\right)}+\frac{K_{Cu}[1]}{\left[H^{+}\right]^4}+\frac{K_{Cu}[2]}{\left[H^{+}\right]^3}+\frac{K_{Cu}[3]}{\left[H^{+}\right]^2}\right)*10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh-E°_{Cu}[2]\right)}*\left[Cu^{2+}\right]$$

Eq. A - 1.51

No programa, dado que nos debatíamos com bastantes problemas de imprecisão, devido, provavelmente, ao tipo de representação dos números usada pela linguagem de programação, optamos por fazer a transformação de todos os compostos dissolvidos de cobre, em função de $[Cu^{+}]$ e só depois efectuar o somatório, embora ele pudesse ser feito pela simples multiplicação do somatório em $[Cu^{2+}]$, Eq. A - 1.50 , pelo factor de transformação de $[Cu^{2+}]$ em $[Cu^{+}]$:

$$\left[Cu^{2+}\right]=\left[Cu^{+}\right]*10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh-E°_{Cu}[1]\right)}$$

que é o está feito na Eq. A - 1.51.

Procedendo de modo semelhante ao que fizemos para o chumbo e zinco, o somatório será transformado em coeficientes:

$$COEFCU[1,j,m]=\left(1+10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh-E°_{Cu}[1]\right)}+\frac{K_{Cu}[1]}{\left[H^{+}\right]^4}+\frac{K_{Cu}[2]}{\left[H^{+}\right]^3}+\frac{K_{Cu}[3]}{\left[H^{+}\right]^2}\right)$$

Transformando-se assim o somatório das espécies iónicas de cobre, na forma $[Cu^{2+}]$, na seguinte expressão:

$$\sum(Cu) = COEFCU[1,j,m] * \left[Cu^{2+}\right] \qquad \text{Eq. A - 1.52}$$

ou então no caso da cuprite e calcocite, a Eq. A - 1.50, ficará:

$$\sum(Cu) = COEFCU[2,j,m] * \left[Cu^{+}\right] \qquad \text{Eq. A - 1.53}$$

4.2.4 Espécies dissolvidas de ferro

Da Tabela A - 1.1 temos que os compostos férricos na forma dissolvida são: Fe^{2+}, Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, $FeOH^{+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, FeO_2^{2-}, $HFeO_2^{-}$, $Fe(OH)_3^{-}$, $Fe(OH)_4^{2-}$ e $Fe_2(OH)_4^{2+}$. Destas Fe^{2+} foi a espécie escolhida para exprimir as restantes. Da transformação resulta a tabela seguinte:

Tabela A - 1.7 – Transformação das espécies dissolvidas de ferro em função de $[Fe^{2+}]$.

Reacção	Transformação em função $[Fe^{2+}]$	
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[1]$=17.75 $E^\circ_{Fe}[1]$=7.70E-01	$\left[Fe^{3+}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * 10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh - E^\circ_{Fe}[1]\right)}$
$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ + e$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[2]$=20.74 $E^\circ_{Fe}[2]$=8.99E-01	$\left[FeOH^{2+}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * 10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh - E^\circ_{Fe}[2]\right) + pH}$
$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{+} + H^+$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[3]$=14.39 $K_{Fe}[1]$=1.68E-07	$\left[FeOH^{+}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * \frac{K_{Fe}[1]}{\left[H^+\right]}$
$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{+} + 2H^+ + e$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[4]$=53.67 $E^\circ_{Fe}[3]$=1.26E00	$\left[Fe(OH)_2^{+}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * 10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh - E^\circ_{Fe}[3]\right) + 2pH}$
$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeO_2^{2-} + 4H^+$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[5]$=58.65 $K_{Fe}[2]$=101E-43	$\left[FeO_2^{2-}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * \frac{K_{Fe}[2]}{\left[H^+\right]^4}$
$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3^{-} + 3H^+$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[6]$=40.42 $K_{Fe}[3]$=2.32E-30	$\left[Fe(OH)_3^{-}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * \frac{K_{Fe}[3]}{\left[H^+\right]^3}$
$Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_4^{2-} + 4H^+$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[7]$=58.57 $K_{Fe}[4]$=1.16E-43	$\left[Fe(OH)_4^{2-}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * \frac{K_{Fe}[4]}{\left[H^+\right]^4}$
$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HFeO_2^{-} + 3H^+$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[8]$=40.45 $K_{Fe}[5]$=2.22E-30	$\left[HFeO_2^{-}\right] = \left[Fe^{2+}\right] * \frac{K_{Fe}[5]}{\left[H^+\right]^3}$
$2Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_4^{2+} + 4H^+ + 2e$	$\Delta_r G^\circ_{Fe}[9]$=39.31 $E^\circ_{Fe}[4]$=8.53E-01	$\left[Fe_2(OH)_4^{2+}\right] = \left[Fe^{2+}\right]^2 * 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E^\circ_{Fe}[4]\right) + 2pH}$

Somatório:

$$\sum(Fe)=\left(1+\frac{K_{Fe}[1]}{[H^+]}+\frac{K_{Fe}[2]}{[H^+]^4}+\frac{K_{Fe}[3]}{[H^+]^3}+\frac{K_{Fe}[4]}{[H^+]^4}+\frac{K_{Fe}[5]}{[H^+]^3}+10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{Fe}[1]\right)}+10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{Fe}[2]\right)+pH}+10^{\frac{F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{Fe}[3]\right)+2pH}\right)*\left[Fe^{2+}\right]+\left(2*10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{Fe}[4]\right)+2pH}\right)*\left[Fe^{2+}\right]^2$$

Eq. A - 1.54

ou então, em termos de variáveis:

$$\sum(Fe)=COEFFE[1,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^2+COEFFE[2,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]$$

Eq. A - 1.55

4.2.5 Espécies dissolvidas de enxofre

Da Tabela A - 1.1 temos que os compostos de enxofre na forma dissolvida são: S^{2-}, HS^-, H_2S_{aq}, H_2S_g, SO_4^{2-}, HSO_4^-, H_2SO_4, S_2^{2-}, S_3^{2-}, S_4^{2-} e S_5^{2-}. De seguida, transformar-se-ão as últimas dez espécies em função de S^{2-}. Dessa transformação resulta a tabela seguinte:

Tabela A - 1.8 – Transformação das espécies dissolvidas de enxofre em função de $[S^{2-}]$.

Reacção	Transformação em função $[S^{2-}]$	
$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$	$\Delta_rG^\circ_S[1]$=-17.63	$\left[HS^-\right]=\left[S^{2-}\right]*\left(K_S[1]*\left[H^+\right]\right)$
	$K_S[1]$=8.40E+12	
$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S_{aq}$	$\Delta_rG^\circ_S[2]$=-27.05	$\left[H_2S_{aq}\right]=\left[S^{2-}\right]*\left(K_S[2]*\left[H^+\right]^2\right)$
	$K_S[2]$=6.82E+19	
$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S_g$	$\Delta_rG^\circ_S[3]$=-28.50	$\left[H_2S_g\right]=\left[S^{2-}\right]*\left(K_S[3]*\left[H^+\right]^2\right)$
	$K_S[3]$=7.88E+20	
$S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	$\Delta_rG^\circ_S[4]$=28.22	$\left[SO_4^{2-}\right]=\left[S^{2-}\right]*10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{s}[1]\right)+8pH}$
	$E^\circ_S[1]$=1.53E-01	
$S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + 7H^+ + 8e$	$\Delta_rG^\circ_S[5]$=25.51	$\left[HSO_4^-\right]=\left[S^{2-}\right]*10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{s}[2]\right)+7pH}$
	$E^\circ_S[2]$=1.38E-01	
$S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 6H^+ + 8e$	$\Delta_rG^\circ_S[6]$=28.21	$\left[H_2SO_4\right]=\left[S^{2-}\right]*10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{s}[3]\right)+6pH}$
	$E^\circ_S[3]$=1.53E-01	

Tabela A - 1.8 (continuação)

$2S^{2-} \rightleftharpoons S_2^{2-} + 2e$	$\Delta_r G°_S[7]$=-22.05 $E°_S[4]$=-4.78E-01	$\left[S_2^{2-}\right] = \left[S^{2-}\right]^2 * 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[4]\right)}$
$2S^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e$	$\Delta_r G°_S[8]$=-4.97 $E°_S[5]$=2.69E-02	$\left[S_2O_3^{2-}\right] = \left[S^{2-}\right]^2 * 10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[5]\right)+6\,pH}$
$3S^{2-} \rightleftharpoons S_3^{2-} + 4e$	$\Delta_r G°_S[9]$=-43.98 $E°_S[6]$=-4.77E-01	$\left[S_3^{2-}\right] = \left[S^{2-}\right]^3 * 10^{\frac{4F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[6]\right)}$
$4S^{2-} \rightleftharpoons S_4^{2-} + 6e$	$\Delta_r G°_S[10]$=-65.58 $E°_S[7]$=-4.74E-01	$\left[S_4^{2-}\right] = \left[S^{2-}\right]^4 * 10^{\frac{6F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[7]\right)}$
$5S^{2-} \rightleftharpoons S_5^{2-} + 8e$	$\Delta_r G°_S[11]$=-86.92 $E°_S[8]$=-4.71E-01	$\left[S_5^{2-}\right] = \left[S^{2-}\right]^5 * 10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[8]\right)}$

Somatório:

$$\sum(S) = \left(5 * 10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[8]\right)}\right) * \left[S^{2-}\right]^5 + \left(4 * 10^{\frac{6F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[7]\right)}\right) * \left[S^{2-}\right]^4 +$$

$$+ \left(3 * 10^{\frac{4F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[6]\right)}\right) * \left[S^{2-}\right]^3 + 2 * \left(10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[5]\right)+6\,pH} + 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[4]\right)}\right) * \left[S^{2-}\right]^2 +$$

$$+ \left(\begin{array}{l} 1 + K_S[1] * \left[H^+\right] + K_S[2] * \left[H^+\right]^2 + K_S[3] * \left[H^+\right]^3 + 10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[3]\right)+6\,pH} + \\ + 10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[2]\right)+7\,pH} + 10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[1]\right)+8\,pH} \end{array}\right) * \left[S^{2-}\right]$$

Eq. A - 1.56

Este somatório, deverá ser, no caso de estarmos a estudar os sulfatos, multiplicado pelo factor de transformação de $[S^{2-}]$ em $[SO_4^{2-}]$ que é:

$$\left[S^{2-}\right] = \left[SO_4^{2-}\right] * 10^{\frac{-8F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[1]\right)-8\,pH}$$

e no caso da pirite deverá ser multiplicado por:

$$\left[S^{2-}\right] = \left[S_2^{2-}\right]^{1/2} * 10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh - E_s^*[4]\right)}$$

De novo os somatórios serão expressos em função dos coeficientes tri-indexadas, sendo:

$$COEFS[1,j,m]=5*10^{\frac{3F}{2.303RT}\left(Eh-E_s^*[8]\right)}$$

$$COEFS[2,j,m]=4*10^{\frac{6F}{2.303RT}\left(Eh-E_s^*[7]\right)}$$

$$COEFS[3,j,m]=3*10^{\frac{4F}{2.303RT}\left(Eh-E_s^*[6]\right)}$$

$$COEFS[4,j,m=2*\left(10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh-E_s^*[4]\right)}+10^{\frac{8F}{2.303RT}\left(Eh-E_s^*[5]\right)+6pH}\right)$$

$$COEFS[5,j,m]=1+K_S[1]*\left[H^+\right]+K_S[2]*\left[H^+\right]^2+K_S[3]*\left[H^+\right]^3+10^{\frac{8F}{2.303RT}(Eh-E_S^*[3]+6pH}+$$
$$+10^{\frac{8F}{2.303RT}(Eh-E_S^*[2]+7pH}+10^{\frac{8F}{2.303RT}(Eh-E_S^*[1]+8pH}$$

A Eq. A - 1.55 dá origem a:

$$\sum(S)=COEFS[1,j,m]*\left[S^{2-}\right]^5+COEFS[2,j,m]*\left[S^{2-}\right]^4+COEFS[3,j,m]*\left[S^{2-}\right]^3+$$
$$+COEFS[4,j,m]*\left[S^{2-}\right]^2+COEFS[5,j,m]*\left[S^{2-}\right]$$

Eq. A - 1.57

ou então no caso dos sulfatos a:

$$\sum(S)=COEFS[6,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^5+COEFS[7,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^4+COEFS[8,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^3+$$
$$+COEFS[9,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^2+COEFS[10,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]$$

Eq. A - 1.58

ou ainda para a pirite:

$$\sum(S)=COEFS[11,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{2.5}+COEFS[12,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^2+COEFS[13,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{1.5}+$$
$$+COEFS[14,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]+COEFS[15,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{0.5}$$

Eq. A - 1.59

4.3 *Escrita das equações de balanço de massa finais.*

Depois de todas as transformações terem sido feitas para todas as espécies dissolvidas, e tendo em conta que no caso dos sulfuretos e sulfatos a concentração de $[S^{2-}]$ (excepto para a pirite, onde teremos $[S_2^{2-}]$) e $[SO_4^{2-}]$, respectivamente, pode ser relacionada com os iões metálicos pela constante de equilíbrio, então as equações de balanço de massa transformam-se em equações polinomiais com uma, ou duas incógnitas, dependendo do mineral que estamos a analisar.

4.3.1. As espécies sólidas de chumbo

PbS:

As equações Eq. A - 1.1 e Eq. A - 1.2 podem transformar-se na equação:

$$\Sigma(Pb) - \Sigma(S) + (N_S - N_{Pb}) = 0$$

que por sua vez é, de acordo com as Eq. A - 1.47 e Eq. A - 1.57, igual a:

$$COEFPB[1,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^6 + COEFPB[2,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^4 + COEFPB[3,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^3 +$$
$$+ COEFPB[4,j,m]*\left[Pb^{2+}\right] - COEFS[1,j,m]*\left[S^{2-}\right]^5 - COEFS[2,j,m]*\left[S^{2-}\right]^4 -$$
$$- COEFS[3,j,m]*\left[S^{2-}\right]^3 - COEFS[4,j,m]*\left[S^{2-}\right]^2 - COEFS[5,j,m]*\left[S^{2-}\right] +$$
$$+ COEF[44,j,m] = 0$$

Eq. A - 1.60

em que COEF[44,j,m] = N_S - N_{Pb} e que por sua vez, pode ser transformada numa equação polinomial com a penas uma incógnita, visto que para a reacção:

$$PbS \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$$

cuja constante de equilíbrio é:

$$K_{PbS} = \frac{\left[Pb^{2+}\right] * \left[S^{2-}\right]}{[PbS]}$$

tendo em conta que os sólidos têm actividade unitária, então [S^{2-}], será :

$$\left[S^{2-}\right] = \frac{K_{PbS}}{\left[Pb^{2+}\right]}$$

logo, a Eq. A - 1.60, fica, após multiplicação por [Pb^{2+}]^5:

$$COEFPB[1,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{11} + COEFPB[2,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^9 + COEFPB[3,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^8 +$$
$$+ COEFPB[4,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^6 - COEFS[1,j,m]*K_{PbS}{}^5 - COEFS[2,j,m]*K_{PbS}{}^4*\left[Pb^{2+}\right] -$$
$$- COEFS[3,j,m]*K_{PbS}{}^3*\left[Pb^{2+}\right]^2 - COEFS[4,j,m]*K_{PbS}{}^2*\left[Pb^{2+}\right]^3 -$$
$$- COEFS[5,j,m]*K_{PbS}*\left[Pb^{2+}\right]^4 + COEF[44,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^5 = 0$$

ou ainda:

$$COEFPB[1,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{11}+COEFPB[2,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{9}+COEFPB[3,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{8}+$$
$$+COEFPB[4,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{6}+COEF[44,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{5}-COEFS[5,j,m]*K_{PbS}*\left[Pb^{2+}\right]^{4}-$$
$$-COEFS[4,j,m]*K_{PbS}{}^{2}*\left[Pb^{2+}\right]^{3}-COEFS[3,j,m]*K_{PbS}{}^{3}*\left[Pb^{2+}\right]^{2}-$$
$$-COEFS[2,j,m]*K_{PbS}{}^{4}*\left[Pb^{2+}\right]-COEFS[1,j,m]*K_{PbS}{}^{5}=0$$

Eq. A - 1.61

$PbSO_4$:

Procedendo de modo idêntico as equações de balanço de massa, Eq. A - 1.3 e Eq. A - 1.4, transformam-se na seguinte equação:

$$COEFPB[1,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{11}+COEFPB[2,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{9}+COEFPB[3,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{8}+$$
$$+COEFPB[4,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{6}+COEF[44,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{5}-COEFS[10,j,m]*K_{PbSO_4}*\left[Pb^{2+}\right]^{4}-$$
$$-COEFS[9,j,m]*K_{PbSO_4}{}^{2}*\left[Pb^{2+}\right]^{3}-COEFS[8,j,m]*K_{PbSO_4}{}^{3}*\left[Pb^{2+}\right]^{2}-$$
$$-COEFS[7,j,m]*K_{PbSO_4}{}^{4}*\left[Pb^{2+}\right]-COEFS[6,j,m]*K_{PbSO_4}{}^{5}=0$$

Eq. A - 1.62

PbO:

Para este sólido, porque se trata de um óxido, apenas teremos em conta o balanço para o chumbo, por isso a concentração $[Pb^{2+}]$ poderá ser determinada directamente pela equação:

$$PbO + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + H_2O$$

cuja constante de equilíbrio é:

$$K_{PbO}=\frac{\left[Pb^{2+}\right]*[H_2O]}{[PbO]*\left[H^+\right]}$$

Eq. A - 1.63

podendo o valor desta constante ser determinado a partir da variação de energia livre de reacção ($\Delta_r G°$) da Tabela A - 1.3. Da Eq. A - 1.63 calcular-se-á:

$$\left[Pb^{2+}\right]=10^{K_{PbO}-pH}$$

Eq. A - 1.64

PbO_2:

Pelo facto deste composto ser também um óxido o procedimento é semelhante ao anterior, podendo a sua reacção de equilíbrio ser expressa pelo potencial de oxidação:

$$Eh = E^{\circ}_{PbO_2} + \frac{RT}{2F} ln \frac{[PbO_2] * [H^+]^4}{[Pb^{2+}] * [H_2O]^2}$$

Eq. A - 1.65

podendo o potencial de oxidação padrão ($E^{\circ}_{PbO_2}$)ser determinado a partir do valor de $\Delta_r G°$ da Tabela A - 1.3. Da equação anterior, e atendendo a que, pelas restrições introduzidas ao modelo, se considera a actividade dos sólidos e da água unitária [Pb^{2+}] será:

$$[Pb^{2+}] = 10^{\frac{-2F}{2.303RT}(Eh - E^{\circ}_{PbO_2}) - 4pH}$$

Eq. A - 1.66

Pb_3O_4:

O procedimento é semelhante ao efectuado para PbO_2, do qual resulta:

$$[Pb^{2+}] = 10^{\frac{-2F}{6.909RT}(Eh - E^{\circ}_{Pb_3O_4}) - 8/3 pH}$$

Eq. A - 1.67

Pb°:

De modo semelhante ao anterior, resulta:

$$[Pb^{2+}] = 10^{\frac{2F}{2.303RT}(Eh - E^{\circ}_{Pb^{\circ}})}$$

Eq. A - 1.68

4.3.2. As espécies sólidas de zinco

ZnS:

As Eq. A - 1.10 e Eq. A - 1.11 podem dar origem a:

$$\Sigma(Zn) - \Sigma(S) + (N_S - N_{Zn}) = 0$$

que por sua vez, após substituição das Eq. A - 1.49 e Eq. A - 1.50 fica:

$$COEFZN[1,j,m] * [Zn^{2+}] - COEFS[1,j,m] * [S^{2-}]^5 - COEFS[2,j,m] * [S^{2-}]^4 - COEFS[3,j,m] * [S^{2-}]^3 -$$
$$- COEFS[4,j,m] * [S^{2-}]^2 - COEFS[5,j,m] * [S^{2-}] + (N_S - N_{Zn}) = 0$$

Eq. A - 1.69

Substituindo [S^{2-}] por:

$$\left[S^{2-}\right]=\frac{K_{ZnS}}{\left[Zn^{2+}\right]}$$

e ($N_S - N_{Zn}$) por COEF[45,j,m] e multiplicando depois a Eq. A - 1.69 por $[Zn^{2+}]^5$ fica:

$$COEFZN[1,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^6+COEF[45,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^5-COEFS[5,j,m]*K_{ZnS}*\left[Zn^{2+}\right]^4-$$
$$-COEFS[4,j,m]*K_{ZnS}{}^2*\left[Zn^{2+}\right]^3-COEFS[3,j,m]*K_{ZnS}{}^3*\left[Zn^{2+}\right]^2-$$
$$-COEFS[2,j,m]*K_{ZnS}{}^4*\left[Zn^{2+}\right]-COEFS[1,j,m]*K_{ZnS}{}^5=0$$

Eq. A - 1.70

$ZnSO_4$:

Procedendo de modo semelhante ao efectuado para a blenda as equações de balanço de massa para o sulfato de zinco, Eq. A - 1.12 e Eq. A - 1.13, transformam-se na seguinte equação:

$$COEFZN[1,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^6+COEF[45,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^5-COEFS[10,j,m]*K_{ZnSO_4}*\left[Zn^{2+}\right]^4-$$
$$-COEFS[9,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^2*\left[Zn^{2+}\right]^3-COEFS[8,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^3*\left[Zn^{2+}\right]^2-$$
$$-COEFS[7,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^4*\left[Zn^{2+}\right]-COEFS[6,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^5=0$$

Eq. A - 1.71

ZnO:

O procedimento para este óxido é semelhante ao de PbO, podendo por isso a concentração de Zn^{2+} ser expressa pela equação:

$$\left[Zn^{2+}\right]=10^{K_{ZnO}-pH}$$

Eq. A - 1.72

$Zn(OH)_2$:

Tal como anteriormente $[Zn^{2+}]$ pode ser expresso por:

$$\left[Zn^{2+}\right]=10^{K_{Zn(OH)_2}-2pH}$$

Eq. A - 1.73

Zn°:

Tal como em Pb°, a concentração de Zn^{2+} será:

$$\left[Zn^{2+}\right]=10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh-E^{\circ}_{Zn}\right)}$$

Eq. A - 1.74

4.3.3. As espécies sólidas de cobre e ferro

$CuFeS_2$:

As Eq. A - 1.17, Eq. A - 1.18 e Eq. A - 1.19 podem transformar-se em:

$$\Sigma(Cu) - \tfrac{1}{2}\,\Sigma(S) + (\tfrac{1}{2}N_S - N_{Cu}) = 0 \qquad \text{Eq. A - 1.75}$$

$$\Sigma(Fe) - \tfrac{1}{2}\,\Sigma(S) + (\tfrac{1}{2}N_S - N_{Fe}) = 0 \qquad \text{Eq. A - 1.76}$$

Substituindo os somatórios de cobre, ferro e enxofre pelos seus valores, expressos nas Eq. A - 1.52, Eq. A - 1.55 e Eq. A - 1.57, fica:

$$COEFCU[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right] - \tfrac{1}{2}*COEFS[1,j,m]*\left[S^{2-}\right]^5 - \tfrac{1}{2}*COEFS[2,j,m]*\left[S^{2-}\right]^4 - \\ - \tfrac{1}{2}*COEFS[3,j,m]*\left[S^{2-}\right]^3 - \tfrac{1}{2}*COEFS[4,j,m]*\left[S^{2-}\right]^2 - \tfrac{1}{2}*COEFS[5,j,m]*\left[S^{2-}\right] + \\ + (\tfrac{1}{2}N_s - N_{Cu}) = 0$$

Eq. A - 1.77

$$COEFFE[1,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^2 + COEFFE[2,j,m]*\left[Fe^{2+}\right] - \tfrac{1}{2}*COEFS[1,j,m]*\left[S^{2-}\right]^5 - \\ - \tfrac{1}{2}*COEFS[2,j,m]*\left[S^{2-}\right]^4 - \tfrac{1}{2}*COEFS[3,j,m]*\left[S^{2-}\right]^3 - \tfrac{1}{2}*COEF[4,j,m]*\left[S^{2-}\right]^2 - \\ - \tfrac{1}{2}*COEF[5,j,m]*\left[S^{2-}\right] + (\tfrac{1}{2}N_s - N_{Fe}) = 0$$

Eq. A - 1.78

Uma vez que temos ainda 3 incógnitas e apenas 2 equações, uma delas pode ser eliminada tendo em conta que pode ser expressa em função da constante de equilíbrio da calcopirite (K_{CuFeS_2}):

$$\left[Fe^{2+}\right] = \frac{K_{CuFeS_2}}{\left[Cu^{2+}\right]*\left[S^{2-}\right]^2} \qquad \text{Eq. A - 1.79}$$

Substituindo, na Eq. A - 1.79, $[Fe^{2+}]$ pelo valor vindo da equação anterior e multiplicando tudo por $[Cu^{2+}]^2 * [S^{2-}]^4$ fica:

$$COEFFE[1,j,m]*K_{CuFeS_2}{}^2 + COEFFE[2,j,m]*K_{CuFeS_2}*\left[Cu^{2+}\right]\left[S^{2-}\right]^2 - \\ - \tfrac{1}{2}COEFS[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^9 - \tfrac{1}{2}COEFS[2j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^8 - \\ - \tfrac{1}{2}COEFS[3,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^7 - \tfrac{1}{2}COEFS[4,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^6 - \\ - \tfrac{1}{2}COEFS[5,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^5 + (\tfrac{1}{2}N_S - N_{Fe})*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^4 = 0$$

Eq. A - 1.80

ou ainda, após alguns rearranjos:

$$COEFCU[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]-\tfrac{1}{2}*COEFS[1,j,m]*\left[S^{2-}\right]^5-\tfrac{1}{2}*COEFS[2,j,m]*\left[S^{2-}\right]^4-$$
$$-\tfrac{1}{2}*COEFS[3,j,m]*\left[S^{2-}\right]^3-\tfrac{1}{2}*COEFS[4,j,m]*\left[S^{2-}\right]^2-\tfrac{1}{2}*COEFS[5,j,m]*\left[S^{2-}\right]+$$
$$+COEF[42,j,m]=0$$

Eq. A - 1.81

$$-\tfrac{1}{2}COEFS[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^9-\tfrac{1}{2}COEFS[2j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^8-$$
$$-\tfrac{1}{2}COEFS[3,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^7-\tfrac{1}{2}COEFS[4,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^6-$$
$$-\tfrac{1}{2}COEFS[5,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^5+COEF[43,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^4+$$
$$+COEFFE[2,j,m]*K_{CuFeS_2}*\left[Cu^{2+}\right]\left[S^{2-}\right]^2+COEFFE[1,j,m]*K_{CuFeS_2}{}^2=0$$

Eq. A - 1.82

4.3.4. As espécies sólidas de cobre

CuS:

Seguindo a metodologia usada para os outros sulfuretos, as Eq. A - 1.20 e Eq. A - 1.21 tomarão a forma:

$$COEFCU[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]-COEFS[1,j,m]*\left[S^{2-}\right]^5-COEFS[2,j,m]*\left[S^{2-}\right]^4-$$
$$-COEFS[3,j,m]*\left[S^{2-}\right]^3-COEFS[4,j,m]*\left[S^{2-}\right]^2-COEFS[5,j,m]*\left[S^{2-}\right]+$$
$$+(N_s-N_{Cu})=0$$

Eq. A - 1.83

Que após substituição de

$$\left[S^{2-}\right]=\frac{K_{CuS}}{\left[Cu^{2+}\right]}$$

e multiplicação por $[Cu^{2+}]^5$ fica:

$$COEFCU[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^6+COEF[39,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^5-COEFS[5,j,m]*K_{CuS}*\left[Cu^{2+}\right]^4-$$
$$-COEFS[4,j,m]*K_{CuS}{}^2*\left[Cu^{2+}\right]^3-COEFS[3,j,m]*K_{CuS}{}^3*\left[Cu^{2+}\right]^2-$$
$$-COEFS[2,j,m]*K_{CuS}{}^4*\left[Cu^{2+}\right]-COEFS[1,j,m]*K_{CuS}{}^5=0$$

Eq. A - 1.84

Cu_2S:

As Eq. A - 1.22 e Eq. A - 1.23 transformar-se-ão na equação:

$$\Sigma(Cu) - 2\,\Sigma(S) + (2N_S - N_{Cu}) = 0$$

que após substituição dos somatórios fica:

$$COEFCU[2,j,m] * [Cu^+] - 2 * COEFS[1,j,m] * [S^{2-}]^5 - 2 * COEFS[2,j,m] * [S^{2-}]^4 -$$
$$- 2 * COEFS[3,j,m] * [S^{2-}]^3 - 2 * COEFS[4,j,m] * [S^{2-}]^2 - 2 * COEFS[5,j,m] * [S^{2-}] +$$
$$+ (2 * N_s - N_{Cu}) = 0$$

Eq. A - 1.85

Substituindo $[S^{2-}] = \frac{K_{CU_2S}}{[Cu^+]^2}$ e multiplicando a equação por $[Cu^+]^{10}$ resulta:

$$COEFCU[2,j,m] * [Cu^+]^{11} + COEF[40,j,m] * [Cu^+]^{10} - 2COEFS[5,j,m] * K_{Cu_2S} * [Cu+]^8 -$$
$$- 2COEFS[4,j,m] * K_{Cu_2S}{}^2 * [Cu+]^6 - 2COEFS[3,j,m] * K_{Cu_2S}{}^3 * [Cu+]^4 -$$
$$- 2COEFS[2,j,m] * K_{Cu_2S}{}^4 * [Cu+]^2 - 2COEFS[1,j,m] * K_{Cu_2S}{}^5 = 0$$

Eq. A - 1.86

$CuSO_4$:

Como nos outros sulfatos e sulfuretos a concentração de Cu^{2+} pode ser determinada pela equação:

$$COEFCU[1,j,m] * [Cu^{2+}]^6 + COEF[39,j,m] * [Cu^{2+}]^5 - COEFS[10,j,m] * K_{CuSO_4} * [Cu^{2+}]^4 -$$
$$- COEFS[9,j,m] * K_{CuSO_4}{}^2 * [Cu^{2+}]^3 - COEFS[8,j,m] * K_{CuSO_4}{}^3 * [Cu^{2+}]^2 -$$
$$- COEFS[7,j,m] * K_{CuSO_4}{}^4 * [Cu^{2+}] - COEFS[6,j,m] * K_{CuSO_4}{}^5 = 0$$

Eq. A - 1.87

CuO:

Semelhante à zincite, por isso $[Cu^{2+}]$ pode ser determinada pela equação:

$$[Cu^{2+}] = 10^{K_{CuO} - pH}$$

Eq. A - 1.88

$Cu(OH)_2$:

$$\left[Cu^{2+}\right] = 10^{KCu(OH)_2 - 2pH}$$

Eq. A - 1.89

Cu_2O:

$$\left[Cu^{+}\right] = 10^{K_{Cu_2O}{}^{1/2} - pH}$$

Eq. A - 1.90

Cu°:

Seguindo a metodologia dos restantes metais na forma nativa, $[Cu^{2+}]$ pode ser determinado a partir da equação:

$$\left[Cu^{2+}\right] = 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{Cu}\right)}$$

Eq. A - 1.91

4.3.5. As espécies sólidas de ferro

FeS_2:

Seguindo a metodologia dos outros sulfuretos teremos :

$$COEFFE[1,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^2 + COEFFE[2,j,m]*\left[Fe^{2+}\right] - COEFS[11,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{2.5} -$$
$$- COEFS[12,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^2 - COEFS[13,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{1.5} - COEFS[14,j,m]*\left[S_2^{2-}\right] -$$
$$- COEF[15,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{0.5} + (N_s - N_{Fe}) = 0$$

Eq. A - 1.92

Atendendo a que $\left[S_2^{2-}\right] = \dfrac{K_{FeS_2}}{\left[Fe^{2+}\right]}$ e multiplicando tudo por $[Fe^{2+}]^{2.5}$ a equação anterior fica:

$$COEFFE[1,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^{4.5} + COEFFE[2,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^{3.5} - COEF[41,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^{2.5} -$$
$$- COEFS[15,j,m]*K_{FeS_2}{}^{0.5}*\left[Fe^{2+}\right]^2 - COEFS[14,j,m]*K_{FeS_2}*\left[Fe^{2+}\right]^{1.5} -$$
$$- COEFS[13,j,m]*K_{FeS_2}{}^{1.5}*\left[Fe^{2+}\right] - COEFS[12,j,m]*K_{FeS_2}{}^{2}*\left[Fe^{2+}\right]^{0.5} -$$
$$- COEFS[11,j,m]*K_{FeS_2}{}^{2.5} = 0$$

Eq. A - 1.93

FeS:

As Eq. A - 1.32 e Eq. A - 1.33 seguindo o procedimento habitual para os sulfuretos, transformar-se-á na equação:

$$COEFFE[1,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^7 + COEFFE[2,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^6 - COEF[41,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^5 -$$
$$- COEFS[1,j,m]*K_{FeS}*\left[Fe^{2+}\right]^4 - COEFS[2,j,m]*K_{FeS}{}^2*\left[Fe^{2+}\right]^3 -$$
$$- COEFS[3,j,m]*K_{FeS}{}^3*\left[Fe^{2+}\right]^2 - COEFS[4,j,m]*K_{FeS}{}^4*\left[Fe^{2+}\right] -$$
$$- COEFS[5,j,m]*K_{FeS}{}^5 = 0$$

Eq. A - 1.94

$FeSO_4$:

As Eq. A - 1.34 e Eq. A - 1.35 seguindo o procedimento habitual para os sulfatos transformar-se-á na equação:

$$COEFFE[1,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^7 + COEFFE[2,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^6 + COEF[41,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^5 -$$
$$- COEFS[10,j,m]*K_{FeSO_4}*\left[Fe^{2+}\right]^4 - COEFS[9,j,m]*K_{FeSO_4}{}^2*\left[Fe^{2+}\right]^3 -$$
$$- COEFS[8,j,m]*K_{FeSO_4}{}^3*\left[Fe^{2+}\right]^2 - COEFS[7,j,m]*K_{FeSO_4}{}^4*\left[Fe^{2+}\right] -$$
$$- COEFS[6,j,m]*K_{FeSO_4}{}^5 = 0$$

Eq. A - 1.95

FeO.OH:

Tal como os restantes óxidos $[Fe^{2+}]$ pode ser determinada pela equação:

$$\left[Fe^{2+}\right] = 10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{FeO.OH}\right) - 3pH}$$

Eq. A - 1.96

$Fe(OH)_3$:

Tal como para a goethite $[Fe^{2+}]$ pode ser determinada pela equação:

$$\left[Fe^{2+}\right] = 10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{Fe(OH)_3}\right) - 3pH}$$

Eq. A - 1.97

Fe_2O_3:

Como para os outros óxidos de ferro $[Fe^{2+}]$ pode ser determinada pela equação:

$$\left[Fe^{2+}\right] = 10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{Fe_2O_3}\right) - 3pH}$$

Eq. A - 1.98

Fe_3O_4:

Tal como a hematite [Fe^{2+}] pode ser determinada pela equação:

$$\left[Fe^{2+}\right] = 10^{\frac{-2F}{6.909RT}\left(Eh - E^{\circ}_{Fe_2O_3}\right) - \frac{8}{3}pH}$$

Eq. A - 1.99

Fe°:

Para este sólido [Fe^{2+}] pode ser determinada pela equação:

$$\left[Fe^{2+}\right] = 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{Fe^{\circ}}\right)}$$

Eq. A - 1.100

4.3.6. O enxofre nativo

$$\left[S^{2-}\right] = 10^{\frac{-2F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{S^{\circ}}\right)}$$

Eq. A - 1.101

Capítulo IV - 2

A origem dos dados termodinâmicos

Les données sans modéle apportent la confusion ...
Mais des données incertaines de qualité variable sont source de conflits d'interprétation et donc, de nouveau, de confusion.
J. L. Lions, *Espace et environnement global,* 1990

Um ponto nevrálgico do trabalho foi a obtenção dos dados termodinâmicos e a sua qualidade, pois todo o processo que foi idealizado e seguido para construção dos Diagramas Eh/pH está baseada no conhecimento das energias livres de formação ($\Delta_f G°$) das várias espécies em jogo. Por essa razão, antes de proceder ao desenvolvimento do modelo fomos obrigados a fazer algumas pesquisas bibliográficas no sentido de encontrar os valores desejados.

Durante a elaboração do trabalho conducente às Provas de Capacidade Científica (Silva, 1990) essa etapa praticamente não existiu, pois a concepção do modelo foi precedida de uma fase de ponderação sobre o método a usar na elaboração dos Mapas Eh/pH, o Método Clássico dos diagramas geoquímicos Eh/pH (Garrels & Christ,1965) ou o Método das Equações de Balanço de Massa (Pritzker & Yoon, 1984), e cada um dos autores apresentava os dados termodinâmicos usados na construção dos seus diagramas. Uma vez decidido o método, restava-nos escolher qual das fontes usar para os dados termodinâmicos. Atendendo a que o método escolhido foi o das Equações de Balanço de Massa, decidimos por essa razão utilizar, sempre que possível, os dados usados por Yoon, ou seja, no caso dos compostos de chumbo e enxofre que eram comuns aos dois autores os valores escolhidos foram os desse autor. Para os restantes elementos (ferro e zinco), assim como algumas espécies de enxofre, os valores utilizados foram extraídos das tabelas termodinâmicas de Garrels.

Convém, no entanto, realçar que, na altura, essa escolha, foi baseada apenas na tentativa de, sempre que possível, os dados terem a mesma origem, assim como a preocupação de que a tabela adoptada fosse o mais completa possível. Dessa decisão resultou a Tabela IV - 2.1, adoptada nas referidas provas.

Tabela IV - 2.1 – Energias livres de formação ($\Delta_f G°$) da água e de todas as espécies sólidas e dissolvidas de chumbo, zinco, ferro e enxofre.

Chumbo		Ferro		Zinco		Enxofre		Água
PbS	-23.10	FeS_2	-36.00	ZnS	-47.40	S^{2-}	21.80	-56.69
$PbSO_4$	-193.89	FeS	-23.32	$ZnSO_4$	-208.31	HS^-	3.01	
PbO_2	-52.34	$FeSO_4$	-198.30	ZnO	-76.88	H_2S	-6.54	
Pb_2O_3	-98.42	Fe_2O_3	-177.10	$Zn(OH)_2$	-133.63	H_2S_g	-7.89	
Pb_3O_4	-147.60	Fe_3O_4	-242.40	Zn^{2+}	-35.184	SO_4^{2-}	-177.34	
$Pb(OH)_2$	-100.60	$Fe(OH)_2$	-155.57	$Zn(OH)^+$	-78.70	HSO_4^-	-179.94	
Pb^{2+}	-5.81	$Fe(OH)_3$	-166.00	ZnO_2^{2-}	-93.03	H_2SO_4	-177.34	
Pb^{4+}	72.30	Fe^{2+}	-20.30	$HZnO_2^-$	-110.90	S_2^{2-}	19.75	
$Pb(OH)_{2aq}$	-95.74	Fe^{3+}	-2.52					
$PbOH^+$	-52.82	$Fe(OH)^{2+}$	-55.91					
$Pb(OH)_3^-$	-136.75	$Fe(OH)_2^+$	-106.20					
$Pb(OH)_4^{2-}$	-178.91	FeO_4^{2-}	-111.00					
PbO_3^{2-}	-66.34	$HFeO_2^-$	-90.60					
PbO_4^{4-}	-66.42							
$Pb_2(OH)^{3+}$	-59.72							
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	-212.40							
$Pb_4(OH)_4^{4+}$	-223.80							
$Pb_6(OH)_8^{6+}$	-430.30							

Mas quando se iniciou o presente trabalho, porque os nossos objectivos eram mais ambiciosos, nomeadamente a necessidade de expandir o modelo de modo a contemplar outros metais, nomeadamente o cobre, fomos obrigados a recolher novos dados. Tendo em conta a nossa ligação, quer de docência, quer *afectiva*, a temas da área das Ciências da Terra as pesquisas efectuadas foram feitas, inevitavelmente, em

compêndios de geoquímica. E qual não foi o nosso espanto quando deparamos, nos vários livros consultados, com tabelas termodinâmicas muito pouco uniformes relativamente aos valores apresentados para um mesmo composto, bem como a grande variabilidade na selecção das substâncias apresentada por cada autor. Sem querermos, de modo algum, ser demasiado exaustivos, a tabela seguinte representa uma amostra da variabilidade da energia livre de formação de alguns compostos, assim como a sua presença na bibliografia. Do mesmo modo, a título meramente ilustrativo reproduzem-se alguns estatísticos básicos tendo em vista, não a homogeneização dos mesmos, mas tão somente ganhar sensibilidade aos valores numéricos.

Tabela IV - 2.2 - Energias livres de formação para os compostos de **chumbo**, segundo 3 fontes bibliográficas: Garrels (1965); Faure (1991); Woods (1987).

	Garrels	Faure	Woods	Média	Desvio
PbS	-23.10	[-22.20, -23.59]	[-22.16, -25.59]	-23.00	0.59
$PbSO_4$	-193.89	[-194.2, -194.42]	[-193.88, -194.36]	-194.22	0.20
PbO_2	-52.34	[-51.5, -52.95]	[-51.46, -52.34]	-51.98	0.33
Pb_2O_3	-98.42	-98.42	-98.42	-98.42	0.0014
Pb_3O_4	-147.60	[-143.6, -147.6]	[-143.69, -147.61]	-145.00	1.96
$Pb(OH)_2$	-100.60	[-100.6, -108.1]	[-100.6, -108.10]	-104.88	4.01
Pb^{2+}	-5.81	-5.83	[-5.81, -5.83]	-5.83	0.01
Pb^{4+}	72.30	72.3	72.3	72.26	0.07
$Pb(OH)_{2aq}$	-95.74	[-95.06, -97.6]	[-95.79, -97.61]	-96.19	0.92
$PbOH^+$	-52.82	[-52.09, -54.1]	[-53.56, -54.11]	-53.25	0.82
$Pb(OH)_3^-$	-136.75	[-137.6, -137.64]	[-137.57, -137.60]	-137.46	0.35
$Pb(OH)_4^{2-}$	-178.91	-178.78		-178.85	0.09
PbO_3^{2-}	-66.34	-66.3	-66.35	-66.33	0.03
PbO_4^{4-}	-67.42	-67.4	-67.42	-67.41	0.01
$HPbO_2^-$	-81.0	-80.9	[-80.88, -81.00]	-80.94	0.06
$Pb_2(OH)^{3+}$	-59.72	-59.76		-59.74	0.03
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	-212.40	-211.86		-212.13	0.38
$Pb_4(OH)_4^{4+}$	-223.80	-211.85		-217.83	8.45
$Pb_6(OH)_8^{6+}$	-430.30	-428.45		-429.88	0.60

Tabela IV - 2.3 - Energias livres de formação para os compostos de **cobre**, segundo 3 fontes bibliográficas: Garrels (1965); Faure (1991) e Woods (1987).

	Garrels	Faure	Woods	Média	Desvio
CuS	-11.7	[-11.7, -12.9]	[-11.71, -12.88]	-12.38	0.58
Cu_2S	-20.6	-20.6	[-20.46, -20.77]	-20.61	0.09
$CuFeS_2$		[-42.7, -45.6]	[-42.69, -45.55]	-44.29	1.48
$CuSO_4$	-158.2	-158.2	[-158.15, -158.29]	-158.20	0.05
CuO	-30.4	-30.7	[-29.80, -31.00]	-30.58	0.37
Cu_2O	-34.98	-35.1	[-34.89, -35.37]	-35.08	0.20
$Cu(OH)_2$	-85.3	-85.30	-85.30	-85.30	0
Cu^+	12.00	[11.95, 12.00]	[11.95, 12.00]	11.97	0.03
Cu^{2+}	15.35	15.65	[15.54, 15.70]	15.60	0.11
CuO_2^{2-}	-43.30	[-43.30, -43.88]	[-43.31, -43.88]	-43.54	0.28
$HcuO_2^-$	-61.42	[-61.42, -61.80]	-61.78	-61.61	0.21
$Cu(OH)_{2aq}$		59.53		-59.53	

Tabela IV - 2.4 - Energias livres de formação para os compostos de **zinco**, segundo 3 fontes bibliográficas: Garrels (1965); Faure (1991); Woods (1987).

	Garrels	Faure	Woods	Média	Desvio
ZnS	-47.40	[-48.11, -48.3]	[-47.39, -48.71]	-48.09	0.45
$ZnSO_4$	-208.31	[-208.1, -209.0]	[-207.6, -208.32]	-208.39	0.31
ZnO	-76.88	[-76.08, -76.6]	[-76.08, -76.89]	-76.58	0.31
$Zn(OH)_2$	-133.63	-132.68	[-132.84, -133.63]	-133.18	0.50
Zn^{2+}	-35.184	[-35.14, -35.2]	[-35.16, -35.21]	-35.18	0.02
$Zn(OH)^+$	-78.70	[-78.90, -81.39]	[-78.70, -79.64]	-79.42	1.03
$HZnO_2^-$	-110.90	[-109.2, -110.9]	[-109.25, -110.90]	-110.09	0.87
ZnO_2^{2-}	-93.03	[-91.8, -93.0]	[-91.83, -93.02]	-92.42	0.65
$Zn(OH)_{2aq}$		[-110.33, -128.0]	[-124.93, -127.96]	-124.01	6.87
$Zn(OH)_3^-$		[-165.9, -168.4]	[-165.92, -168.43]	-167.43	1.23
$Zn(OH)_4^{2-}$		[-205.2, -208.2]	[-205.19, -208.25]	-206.73	1.75

Tabela IV - 2.5 - Energias livres de formação para os compostos de **água**, segundo 3 fontes bibliográficas: Garrels (1965); Faure (1991); Woods (1987).

	Garrels	Faure	Woods	Média	Desvio
H_2O	-56.68	[-56.684, -56.687]	[-56.668, -56.692]	-56.69	0.01

Tabela IV - 2.6 - Energias livres de formação para os compostos de **ferro**, segundo 3 fontes bibliográficas: Garrels (1965); Faure (1991); Woods (1987).

	Garrels	Faure	Woods	Média	Desvio
FeS_2	-36.00	[-36.0, -39.9]	[-35.99, -39.98]	-38.48	1.38
FeS	-23.32	[-23.87, -24.0]	-23.33	-23.72	0.37
$FeSO_4$	-198.30	[-196.2, -198.3]	[-196.1, -198.3]	-197.08	1.14
Fe_2O_3	-177.10	[-177.39, -177.5]	[-176.77, -178.15]	-177.12	0.61
Fe_3O_4	-242.40	[-241.6, -243.1]	[-241.59, -243.14]	-242.43	0.55
FeOOH		[-116.77, -117.0]	[-116.78, -117.21]	-116.97	0.17
$Fe(OH)_2$	-115.57	[-115.6, -117.8]	[-115.56, -117.83]	-116.57	1.06
$Fe(OH)_3$	-166.00	[-166.0, -171.7]	[-165.99, -171.75]	-168.09	2.77
Fe^{2+}	-20.30	[-18.85, -22.0]	[-18.86, -22.04]	-20.66	1.40
Fe^{3+}	-2.52	[-1.1, -4.3]	[-1.10, -4.28]	-3.06	1.44
$HFeO_2^-$	-90.6		[-90.27, -90.63]	-90.50	0.20
$Fe(OH)^+$		[-64.2, -69.6]	[-64.20, -69.55]	-66.72	2.21
$Fe(OH)^{2+}$	-55.91	[-54.8, -58.0]	[-54.83, -58.01]	-56.26	1.52
$Fe(OH)_2^+$	-106.20	[-104.7, -109.3]	[-104.68, -109.27]	-106.68	2.03
$Fe(OH)_{2aq}$		[-109.5, -113.29]	[-147.99, -148.47]	-110.45	1.91
$Fe(OH)_3^-$		[-147.0, -148.5]	[-146.96, -148.47]	-147.90	0.67
$Fe(OH)_4^{2-}$		[-184.0, -185.5]	[-183.96, -185.52]	-184.87	0.72
$Fe_2(OH)_2^{4+}$		[-111.7, -117.46]	-111.69	-114.57	4.08
FeO_2^{2-}		-70.58		-70.58	
FeO_4^{2-}	-111.0		-111.69	-111.34	0.49

Tabela IV - 2.7 - Energias livres de formação para os compostos de **enxofre**, segundo 3 fontes bibliográficas: Garrels (1965); Faure (1991); Woods (1987).

	Garrels	Faure	Woods	Média	Desvio
S^{2-}	21.80	[20.51, 20.6]	[19.46, 21.96]	22.51	3.47
HS^-	3.01	[2.89, 2.93]	[2.80, 3.01]	2.91	0.06
H_2S	-6.54	[-6.65, -6.66]	[-6.64, -6.72]	-6.64	0.06
H_2S_g	-7.89	[-8.00, -8.02]	[-7.89, -8.03]	-7.99	0.06
SO_4^{2-}	-177.34	[-177.75 -177.95]	[-177.34, -177.96]	-177.76	0.23
HSO_4^-	-179.94	[-180.4, -180.69]	[-179.95, -180.66]	-180.41	0.29
H_2SO_4	-177.34	-177.75		-177.55	0.29
S_2^{2-}	19.75		[19.00, 19.74]	19.30	0.41
$S_2O_3^{2-}$	-127.2		[-122.80,-127,199]	-124.61	2.16
S_3^{2-}	17.97		[17.59, 17.97]	17.75	0.20
S_4^{2-}	16.61		[16.49, 16.61]	16.54	0.06
S_5^{2-}	15.69		[15.68, 15.70]	15.70	0.01

Como podemos ver pelas Tabela IV - 2.2 a Tabela IV - 2.7, enquanto que em alguns casos o valor de $\Delta_f G°$ para uma determinada espécie é semelhante, outros há em que energia livre de formação é bastante diferente, por exemplo a energia livre de formação do ferro férrico pode variar consoante a fonte entre [-1.1 e –4.3], apresentando mesmo um desvio padrão superior a alguns dos valores de $\Delta_f G°$. Perante esta disparidade, como interpretar os valores de uma tabela termodinâmica? Algumas das razões para esta variação poderão, certamente, prender-se, por exemplo com a época em que os valores foram determinados. Para estabelecer uma escala para os vários parâmetros termodinâmicos, de que a energia livre de formação é um exemplo, é necessário definir um estado de referência para os elementos químicos e seus compostos. Este estado é definido em termos de certas propriedades-padrão que definem o denominado estado-padrão. Actualmente a temperatura para o estado padrão é igual a 25°C (298.15°K), a pressão 1 bar e a actividade dos iões e moléculas, em solução aquosa, é igual a 1. Mas, até há pouco tempo atrás a pressão de referência era 1 atmosfera (1 atm = 0.986923 bar), por isso alguns dos valores mais antigos foram determinados não para uma pressão de 1 bar, mas sim para 1 atm. Desse modo, o coeficiente de pressão poderá afectar a $\Delta_f G°$ de algumas substâncias, por exemplo para os gases e algumas substâncias em que um dos elementos de referência está na forma gasosa. Por outro lado, é importante relembrar que as energias livres de formação, bem como as outras constantes termodinâmicas são medidas experimentais e, por isso, estão afectadas de erros de determinação que poderão ser, quer aleatórios, quer sistemáticos. Consequentemente, os valores apontados pelos diferentes autores para um dado composto podem apresentar desvios que poderão, ou não, estar dentro dos erros de medição. Tais discrepâncias nas constantes termodinâmicas afectam os resultados

dos cálculos nos quais eles são usados podendo ser a causa de inconsistências internas dos mesmos. Perante este panorama poderemos certamente retirar o seguinte:

- O intervalo de variação dos valores determinados para um mesmo composto indica-nos o grau de controvérsia acerca do melhor valor para esse composto.

- Habitualmente, considera-se que as tabelas são particularmente úteis não para conhecer o valor de uma energia de formação de um composto isolado, mas sim para comparar as entropias e as energias de Gibbs de uma reacção. Isto porque, enquanto que as energias de Gibbs de formação de espécies individuais podem variar muito de autor para autor, a energia de Gibbs de reacção poderá ser a mesma se todos os dados forem tirados da mesma fonte, pois os erros sistemáticos cometidos por cada um vão ser anulados quando se procede ao cálculo dessa energia de reacção.

Como já vimos anteriormente, na descrição do modelo, a determinação do contributo de cada espécie iónica de um determinado elemento para o balanço de massa desse elemento só é possível após transformação de todos os compostos (desse elemento) em apenas uma espécie Por exemplo, todos os iões plumbíferos são expressos em função da concentração de Pb^{2+}. E isso só é conseguido à custa da implementação de reacções de equilíbrio entre os dois termos, sendo de seguida calculada a energia livre de reacção. Desse modo, os erros inerentes às determinações da energia de formação de cada espécie seriam anulados, caso a origem dos valores fosse a mesma. Esta seria a situação desejável, mas na prática este objectivo só

dificilmente é alcançado. Por um lado, nem sempre os dados presentes tabelas publicadas têm a mesma origem experimental. Por outro lado, porque nem todas as tabelas apresentam os mesmos compostos, é necessário recorrer a mais que uma para encontrar todos os elementos que precisamos.

Por essa razão, e como à partida não tínhamos nenhuma certeza sobre se a variação dos valores termodinâmicos iria ou não afectar os diagramas Eh/pH que pretendíamos construir, efectuamos algumas corridas, para as mesmas condições, mas em que as energias livres de formação correspondiam a fontes diferentes, para testar a influência dos dados nos campos de estabilidade dos diferentes compostos. A Fig. IV - 2.1 e Fig. IV - 2.2 mostram-nos os diagramas Eh/pH obtidos para o sistema FeS_2 - H_2O (para N_{Fe} = 0.45 moles/l e N_S = 0.90 moles/l e para uma temperatura de 25°C) construídos com os dados termodinâmicos provenientes das fontes Garrels (1965) e Woods (1987), respectivamente.

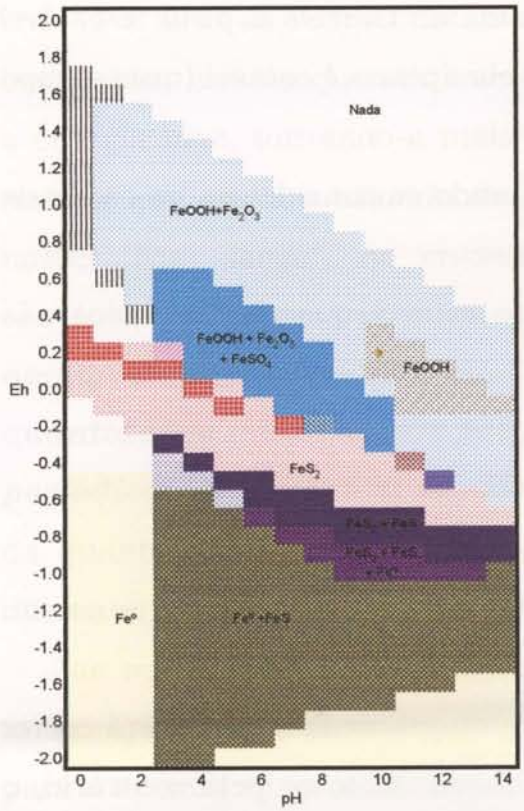


Fig. IV - 2.1 - Diagrama Eh/pH para o sistema FeS_2–H_2O com os dados termodinâmicos de Garrels (1965).

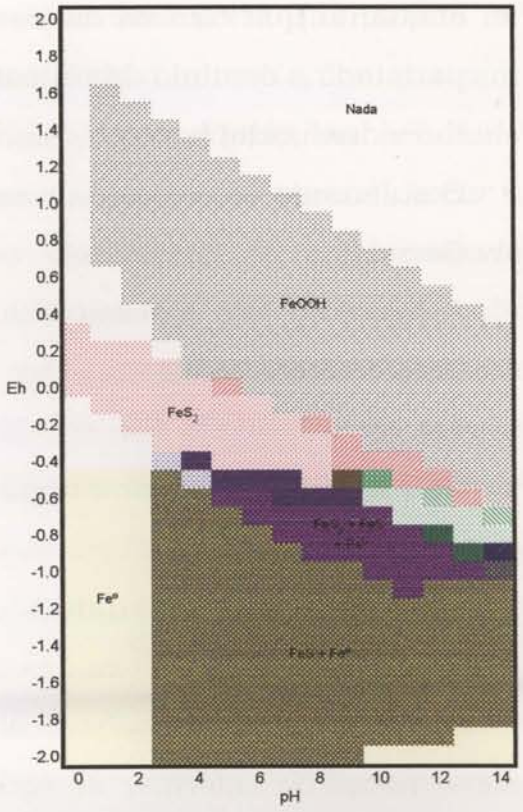
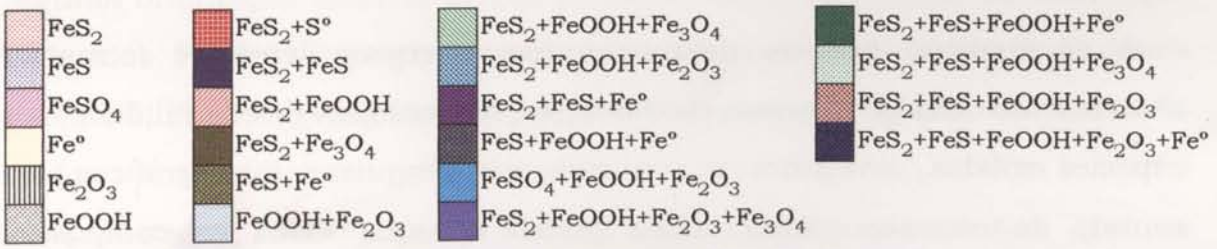


Fig. IV - 2.2 - Diagrama Eh/pH para o sistema FeS_2–H_2O com os dados termodinâmicos de Woods (1987).

Legenda:



Da análise das Fig. IV - 2.1 e Fig. IV - 2.2 verifica-se que, consoante os valores escolhidos, o resultado final, em termos de campos de estabilidade dos compostos sólidos, pode ser diferente, por exemplo:

- enquanto que com os dados provenientes de Garrels a pirite é estável para todo o domínio de pH para Woods ela apenas é estável (num campo individualizado) para pH inferior a 8;
- O sulfato de ferro existe unicamente quando se consideram os dados de Garrels;
- A hematite não é termodinamicamente estável quando os dados são considerados de Woods.

Daí, podemos concluir o seguinte:

1. Sempre que encontramos um diagrama Eh/pH ele transporta no seu seio a marca genética dos dados que lhe deram origem.
2. Assim sendo, a análise isolada de um diagrama Eh/pH poderá correr riscos de enfermar de sérias imprecisões. Mas, se pelo contrário, o nosso objectivo for a comparação de vários diagramas entre si, construídos com os mesmos dados de base, apenas para estudar a variação de determinado parâmetro essa análise já será mais segura.

A constatação que as diferenças nas energias livres de formação acarretavam consigo algumas modificações nos campos de estabilidade das espécies sólidas, levou-nos a continuar as pesquisas bibliográficas, no sentido de encontrar uma tabela global em que todos os compostos estivessem representados e que de preferência todos tivessem a mesma origem. Mas isso não foi tarefa fácil, nomeadamente no que diz respeito aos minerais. Em termos termodinâmicos a existência de minerais puros é altamente improvável, pois o facto de o comportamento da energia livre ser dominado pelo termo entrópico, significa que ela será substancialmente reduzida por uma pequena concentração de um segundo componente na

rede. Por isso as redes cristalinas têm sempre uma certa quantidade de impurezas, mesmo que mínima, que, aumentando a entropia, lhe abaixam a energia livre, tornando-a mais estável. *Este é, sem dúvida, um resultado notável que, embora estando de acordo com a experiência, parece chocar o nosso "bom senso"; no entanto, trata-se claramente de um resultado teoricamente necessário e que costuma designar-se por* ***princípio da omnipresença****, segundo o qual,* ***todo o mineral tem, mesmo que em quantidades mínimas, um pouco de cada um dos elementos da tabela periódica***", Madureira et al., 1996. Será pois de esperar que dependendo da quantidade de impurezas a energia livre de um mesmo mineral seja diferente.

Por outro lado, ao olhar para as tabelas apresentadas pelos vários autores, e mesmo para os vários valores apresentados pelo mesmo autor para o mesmo mineral, como por exemplo Woods (1987) que para a energia livre de formação da calcopirite apresenta os seguintes valores: -178.6, -187.9 e –190.6 kJ; é necessário escolher um, mas destes qual escolher? Perante este dilema e como não sabíamos como proceder tentamos obter alguma orientação externa acerca do modo como reconciliar os dados que tínhamos. Por isso, recorremos a um docente no Departamento de Química da FEUP, Prof. Eugénia Macedo, que habitualmente trabalha com bases de dados termodinâmicos, que, cuidadosa e atenciosamente, analisa todos os nossos dados, mas perante valores tão dispares mostra-nos que os diferenças dessa ordem de grandeza para um mesmo elemento são impossíveis e, portanto irreconciliáveis. A partir dessa data tomamos uma "*decisão*" que pautou o desenrolar futuro do trabalho: nunca analisar um diagrama isoladamente, mas sempre em função de um diagrama padrão construído a partir da mesma tabela de dados termodinâmicos e não comparar diagramas elaborados a partir dados termodinâmicos diferentes.

Isto é, os diagramas calculados não têm um valor absoluto mas sim relativo.

Posteriormente, numa outra fase do trabalho, resolvemos abandonar as energias livres de formação com que vinhamos trabalhando e passamos a usar os valores retirados de uma base de dados termodinâmicos incluída num *package* de *software* – *Outokumpu HSC Chemistry for Windows*. Com efeito, esta base de dados permitia-nos, de uma forma simples, obter valores de energias livres de formação para as várias substâncias, num intervalo de temperaturas compreendido entre 0 e 100°C, contrariamente À bibliografia até aí consultada que apenas fornecia dados para a temperatura de 25°C e 1bar de pressão. Com esta opção pretendíamos dotar os nossos Mapas Eh/pH de uma aproximação mais realista ao ambiente de uma célula de flutuação, contemplando temperaturas, por exemplo de 30 ou 40° C possivelmente atingíveis durante o período de Verão numa qualquer lavaria das nossas minas do Alentejo. Ora, valores desta ordem de grandeza podem alterar completamente as condições reinantes, podendo desencadear e acelerar fenómenos de oxidação–redução na superfície das partículas. Nas Fig. IV - 2.3 a Fig. IV - 2.6apresentam-se 4 sub-sistemas simples [Fe-S-H_2O, Pb-S-H_2O, Cu-Fe-S-H_2O e Zn-S-H_2O] gerados a partir dum modelo global com os 4 metais, simulando possíveis associações mineralógicas dos minérios de Aljustrel (que posteriormente iremos analisar noutro contexto – Cap. V – 4. Análise da flutuação diferencial de um minério complexo) às temperaturas de 15, 25, 35 e 45°C respectivamente.

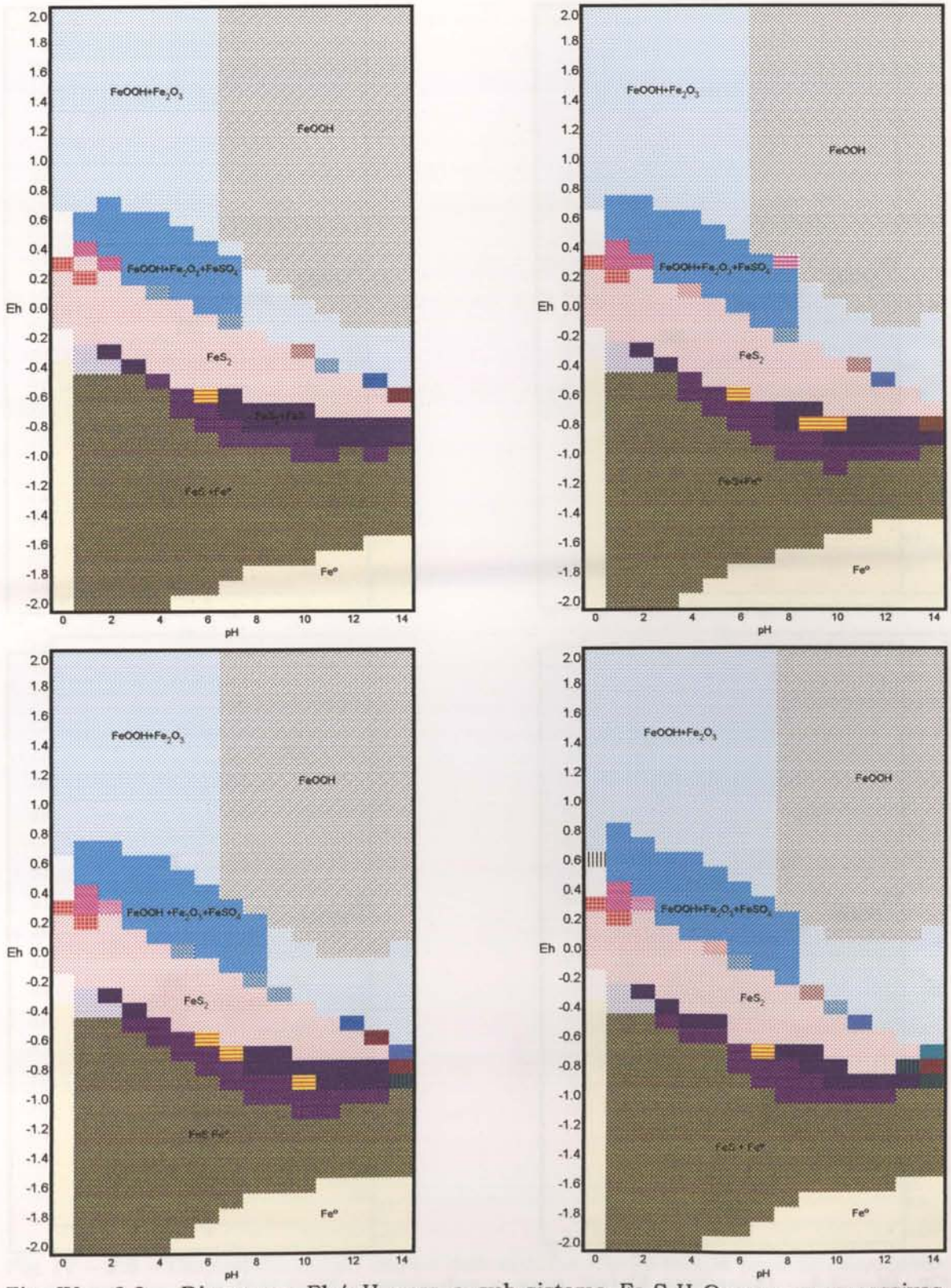


Fig. IV - 2.3 - Diagramas Eh/pH para o sub-sistema Fe-S-H_2O para as sucessivas temperaturas de 15, 25, 35 e 45°C (legenda na pág.IV - 2.17).

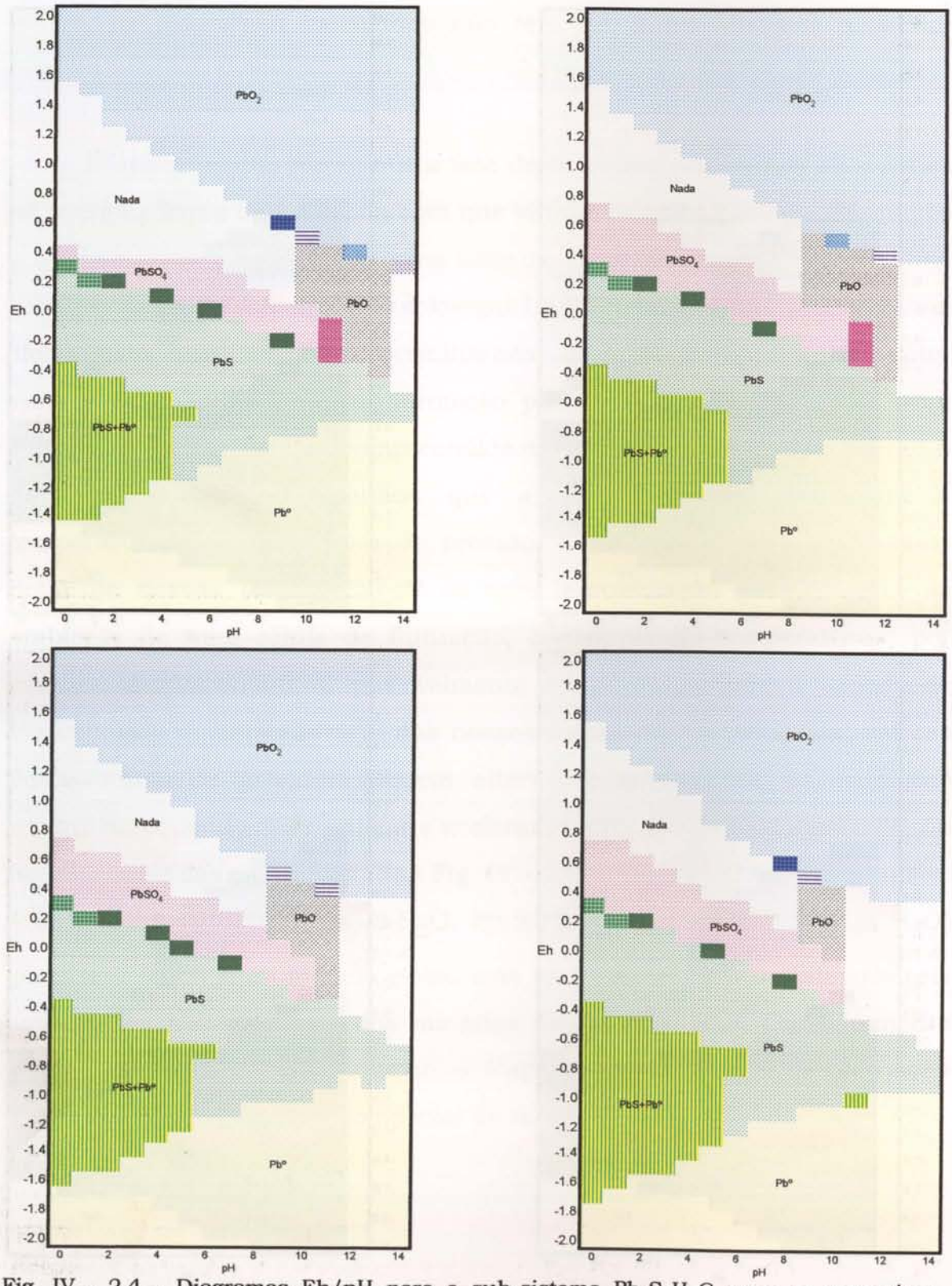


Fig. IV - 2.4 - Diagramas Eh/pH para o sub-sistema Pb-S-H_2O para as sucessivas temperaturas de 15, 25, 35 e 45°C (legenda na pág. IV – 2.17).

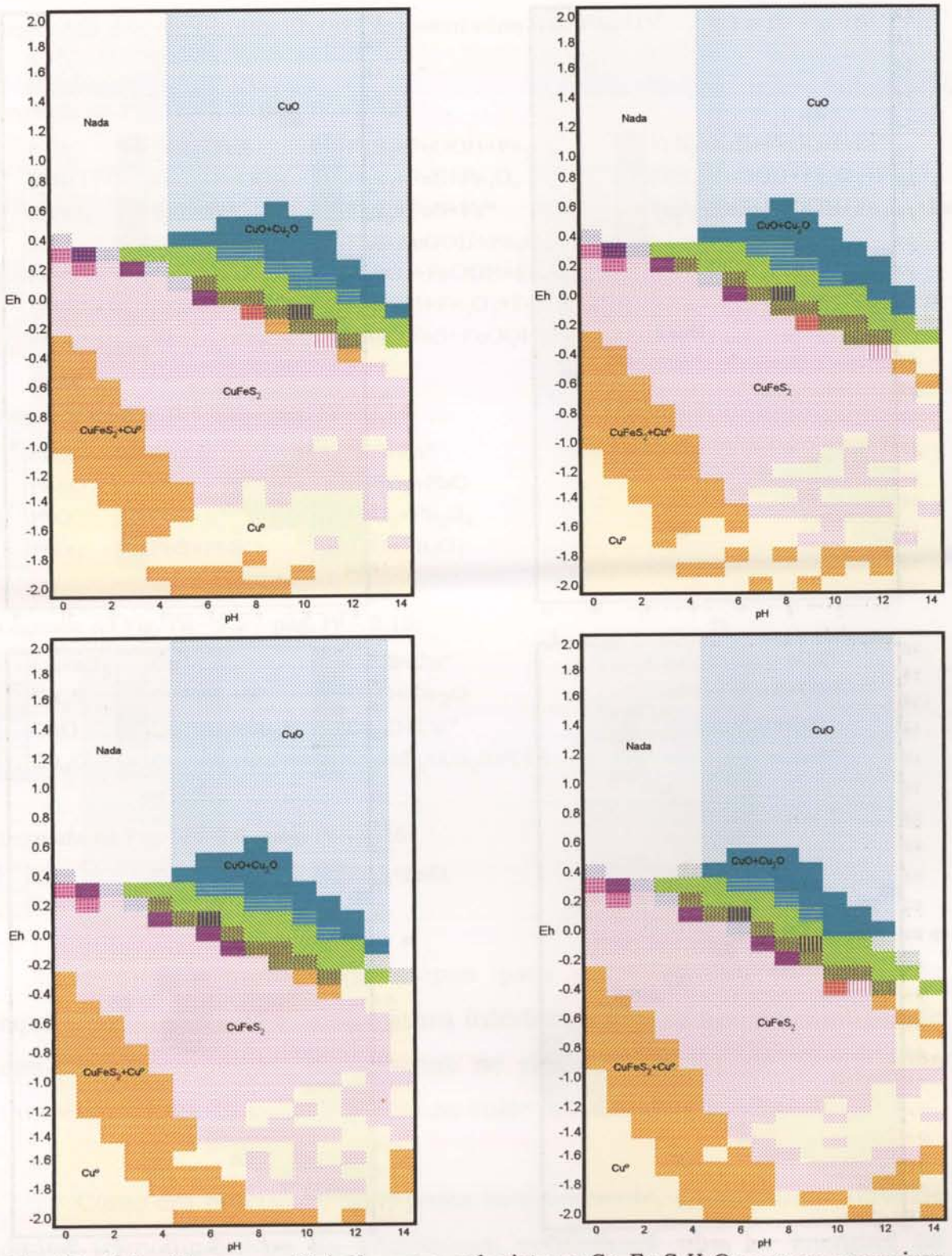


Fig. IV – 2.5 – Diagramas Eh/pH para o sub-sistema Cu-Fe-S-H_2O para as sucessivas temperaturas de 15, 25, 35 e 45ºC (a calcopirite é a única espécie de ferro representada)

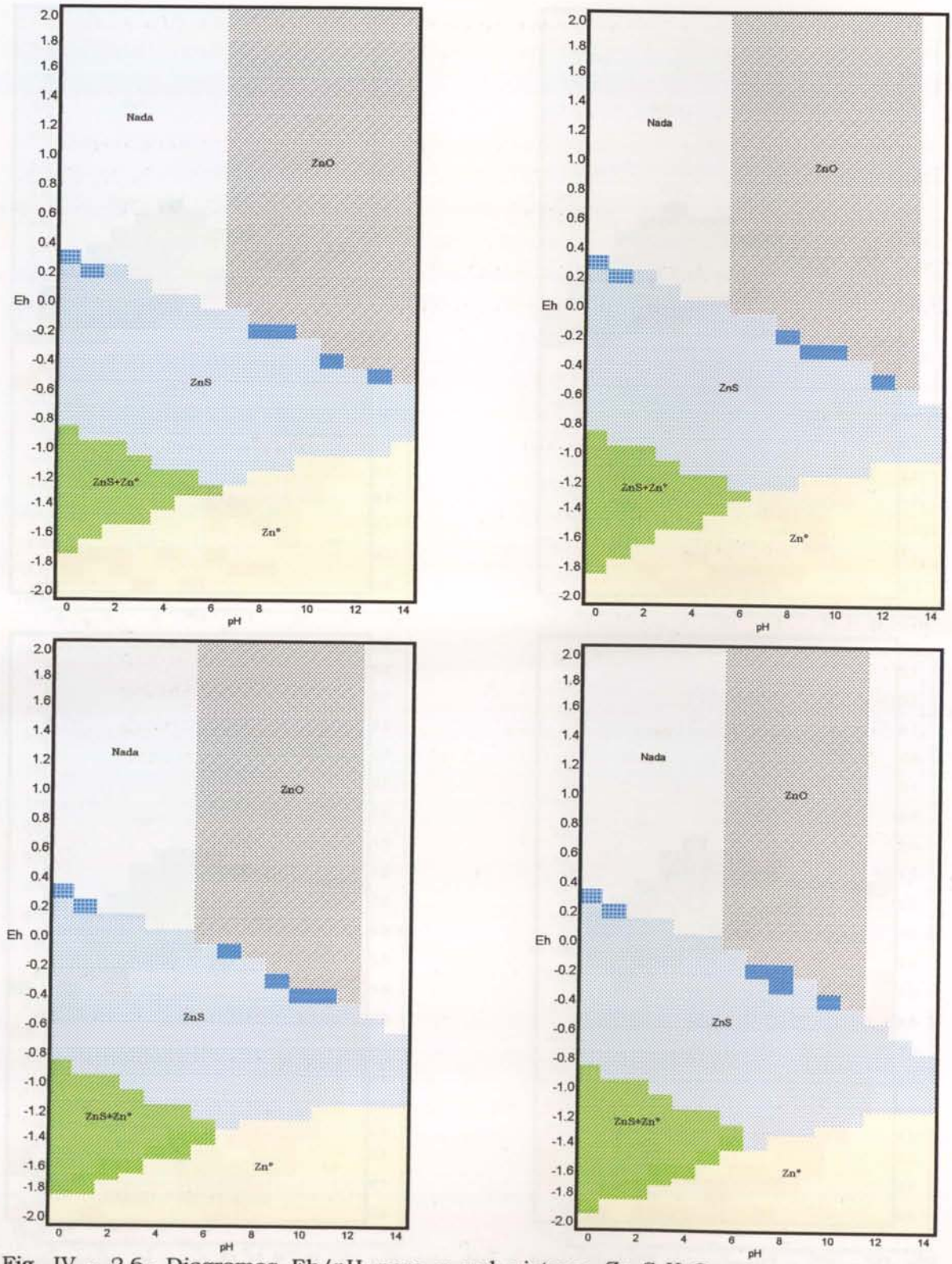
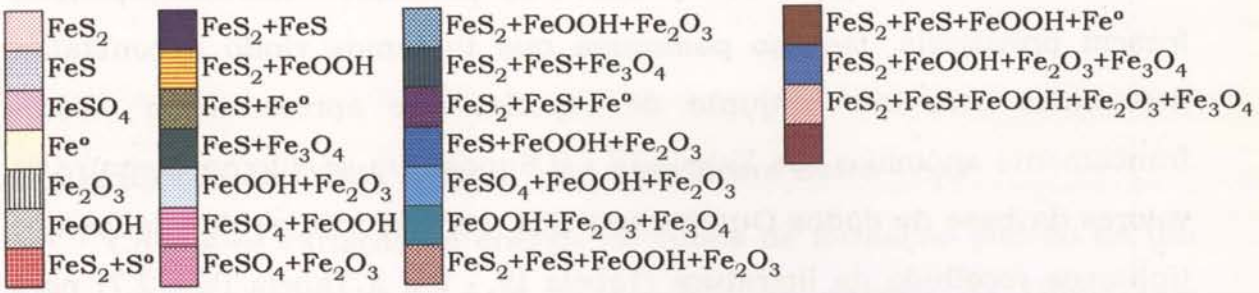


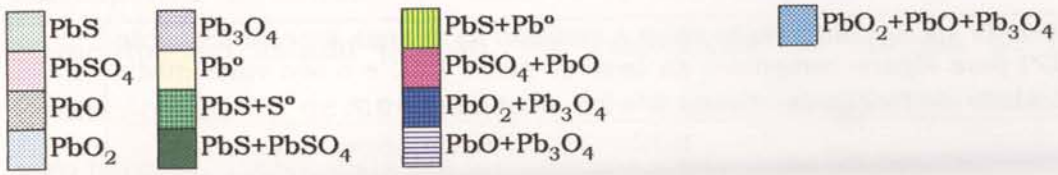
Fig. IV - 2.6- Diagramas Eh/pH para o sub-sistema Zn-S-H_2O para as sucessivas temperaturas de 15, 25, 35 e 45°C (legenda na pág.IV - 2.17).

Legendas dos diagramas Eh/pH apresentados nas Pág. IV – 2.13 a IV - 2.16:

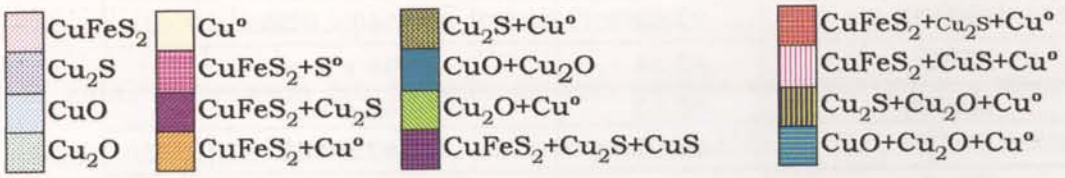
Legenda da Fig. IV - 2.3– pág. IV – 2.13:



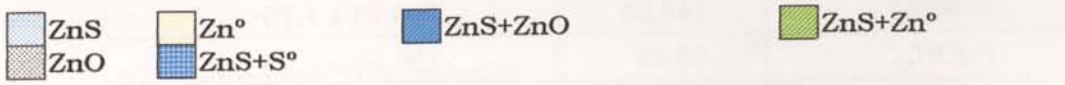
Legenda da Fig. IV - 2.4 – pág. IV – 2.14:



Legenda da Fig. IV – 2.5 – pág. IV – 2.15:



Legenda da Fig. IV - 2.6– pág. IV – 2.16:



Uma análise atenta dos mapas para as diferentes condições de equilíbrio mostra que a temperatura interfere com o campo de estabilidade dos vários compostos, não apenas no contexto da Eq. de Nernst mas também através da sua influência no valor dos dados termodinâmicos.

Como era previsível, do exposto anteriormente, ao analisar a base de dados termodinâmicos da *Outokumpu* verificamos que as energias de formação apresentadas para cada substância eram diferentes das listadas

nas Tabela IV - 2.2 a Tabela IV - 2.7 e, também que algumas das espécies nestas contempladas não se encontravam mencionadas na base de dados e vice versa. Se bem que numa primeira aproximação estas discrepâncias fossem previsíveis, face ao panorama que tínhamos vindo a constatar, deparamos com um conjunto de espécies que apresentavam valores francamente anómalos. Na Tabela IV - 2.8 mostram-se diferenças entre os valores da base de dados Outokumpu HSC com as médias dos dados que tínhamos recolhido da literatura (Tabela IV - 2.2 a Tabela IV - 2.7) para essas espécies.

Tabela IV - 2.8- Comparação entre a variação da energia livre de formação ($\Delta_f G°$) para alguns compostos da base de dados HSC e o seu valor médio calculado em função das Tabela IV - 2.2 a Tabela IV - 2.7.

	HSC	Valor médio da literatura
$Pb(OH)_{2aq}$	-67.25	-96.19 ± 0.92
$PbOH^+$	-42.16	-53.25 ± 0.82
$Pb(OH)_3^-$	-92.42	-137.46 ± 0.35
$HPbO_2^-$	-52.34	-80.94 ± 0.06
$Zn(OH)^+$	-68.63	-79.42 ± 1.03
ZnO_2^{2-}	-64.95	-92.42 ± 0.65
$HZnO_2^-$	-82.36	-110.09 ± 0.87
$Zn(OH)^{3-}$	-122.42	-167.43 ± 1.23
$Zn(OH)_4^{2-}$	-145.08	-206.73 ± 1.75
$Fe(OH)_2^+$	-83.48	-106.68 ± 2.03
FeO_2^{2-}	-44.72	-75.58
$Fe(OH)_3^-$	-104.48	-147.90 ± 0.67
$Fe(OH)_4^{2-}$	-124.86	-184.87 ± 0.72
$HFeO_2^-$	-64.41	-90.50 ± 0.20
CuO_2^{2-}	-17.60	-43.54 ± 0.28
$HCuO_2^-$	-35.50	-61.61± 0.21

Perante esta constatação fomos analisar a forma como era feita a pesquisa na base de dados. Aí verificamos que, uma vez seleccionada a espécie e definida a temperatura, ou o intervalo de temperaturas, e as

unidades, era necessário definir a forma pretendida para as energias livres de formação. Segundo o autor, duas formas são possíveis para a energia de Gibbs, a forma Normal - G_f^o ou a forma Delta - $\Delta_f G^o$.

O significado da forma Normal - G_f^o e da forma Delta - $\Delta_f G^o$

Chama-se variação de energia de Gibbs de formação padrão de um composto, forma Delta - $\Delta_f G^o$, à variação de energia de Gibbs que corresponde à síntese de uma mole do composto a partir dos seus elementos no estado padrão. Por convenção, a energia de Gibbs de formação padrão de um elemento qualquer na sua forma mais estável é zero (Chang, 1994). Esta é a forma mais comum na literatura.

Mas, existe um outro formato para apresentar os resultados, embora não muito utilizado, que é a forma Normal - G_f^o, ou seja os valores deixam de estar expressos em função de um estado de referência , mas sim em escala absoluta. Neste caso, as energias de Gibbs, G_f^o, estão relacionadas com $\Delta_f G^o$ pelas seguintes expressões:

$$\Delta G = G(espécies) - \Sigma G(elementos)$$

$$\Delta G = G(iões) - \Sigma G(elementos) + z/2 * G(H_{2\,g}) - z * (G(H^+))$$

sendo z igual à carga iónica.

Calculando os valores dė forma Normal G_f^o para todos os dados HSC na Tabela IV - 2.8, pode verificar-se na Tabela IV - 2.9 que estes se aproximam significativamente dos valores médios encontrados na bibliografia.

Tabela IV - 2.9 - Comparação entre as energias livres de formação na forma de Normal e Delta da base de dados HSC e os valores médios da bibliografia.

	Forma Delta $\Delta_f G°$	Forma Normal $G_f°$	Valor médio da literatura
$Pb(OH)_{2aq}$	-67.25	-95.8	-96.19 ± 0.92
$PbOH^+$	-42.16	-52.60	-53.25 ± 0.82
$Pb(OH)_3^-$	-92.42	-139.08	-137.46 ± 0.35
$HPbO_2^-$	-52.34	-82.38	-80.94 ± 0.06
$Zn(OH)^+$	-68.63	-77.42	-79.42 ± 1.03
ZnO_2^{2-}	-64.95	-94.83	-92.42 ± 0.65
$HZnO_2^-$	-82.36	-110.75	-110.09 ± 0.87
$Zn(OH)^{3-}$	-122.42	-167.43	-167.43 ± 1.23
$Zn(OH)_4^{2-}$	-145.08	-208.21	-206.73 ± 1.75
$Fe(OH)_2^+$	-83.48	-103.21	-106.68 ± 2.03
FeO_2^{2-}	-44.72	-73.57	-75.58
$Fe(OH)_3^-$	-104.48	-148.471	-147.90 ± 0.67
$Fe(OH)_4^{2-}$	-124.86	-186.96	-184.87 ± 0.72
$HFeO_2^-$	-64.41	-91.77	-90.50 ± 0.20
CuO_2^{2-}	-17.60	-46.87	-43.54 ± 0.28
$HCuO_2^-$	-35.50	-63.28	-61.61± 0.21

Perante tal situação, embora sem uma justificação minimamente validada, mas apenas porque estes valores eram mais próximos dos do intervalo de variação dos vários autores, decidimos que nesse casos os valores adoptados seriam os de $G_f°$ e não os $\Delta_f G°$.

Após esta tomada de decisão, fomos integrar os valores das energias livres de formação no nosso modelo. Até aqui, todo o trabalho tinha sido desenvolvido com um ficheiro de leitura contendo, para cada espécie, as respectivas energias livres de formação (para a temperatura de 25°C) que era lida no início do programa. Mas nesta fase decidimos fazer algumas alterações, nomeadamente a possibilidade de poder variar a temperatura.

Por isso era necessário definir uma "matriz" de $\Delta_f G°$ / temperaturas, que foi construída do seguinte modo:

1. No HSC, após a selecção da espécie em análise, são colhidos os valores correspondentes às energias livres de formação (na forma $\Delta_f G°$ ou $G_f°$ consoante o caso) para temperaturas compreendidas entre 0 a 100°C, com um intervalo de 1°C.

2. De seguida, esses valores são copiados para uma folha de cálculo EXCEL sendo-lhes depois ajustada uma função interpoladora, que poderá ser uma recta ou um polinómio de grau n (com n a variar entre 2 e 5).

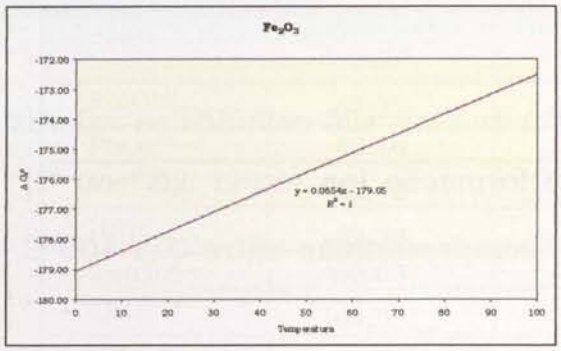
3. Uma vez integrada a função no programa, após a definição da temperatura de trabalho gerar-se-ão os valores das energias livres de formação, para os vários compostos.

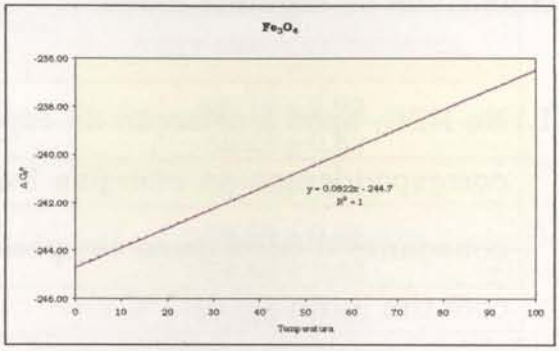
De seguida são apresentados as funções de variação da energia livre com a temperatura de cada substância que integra o modelo.

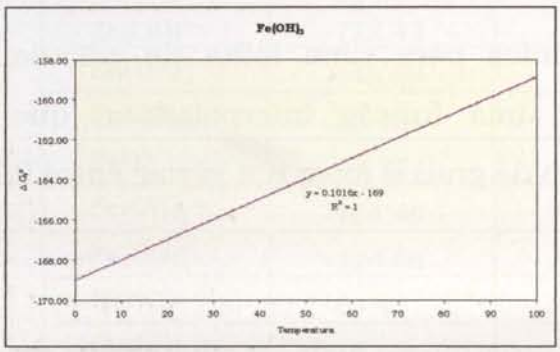
Funções de variação da energia livre de formação com a temperatura para as espécies que integram o modelo

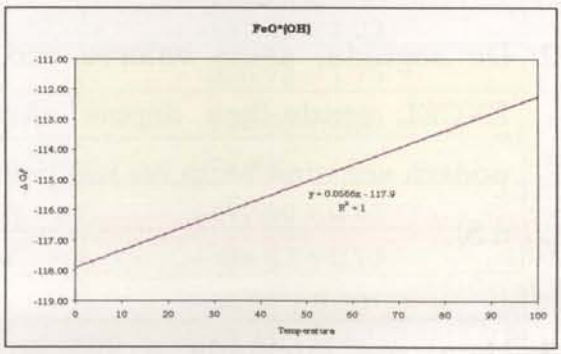
Nas páginas seguintes apresentam-se as funções interpoladoras, para cada substância, da variação da energia livre com a temperatura utilizada pelo modelo de cálculo.

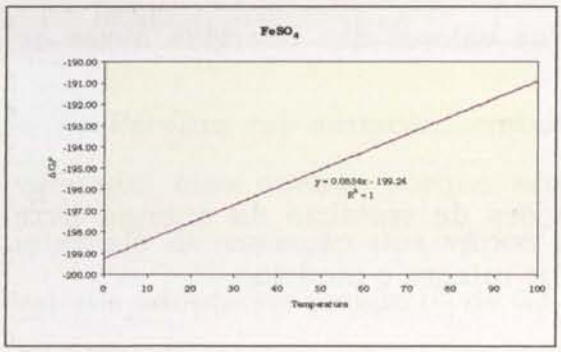
• Os sólidos

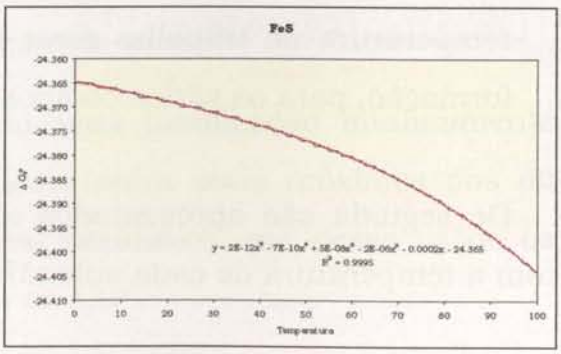

Fe_2O_3
y = 0.0554x - 179.05
R² = 1
Temperatura

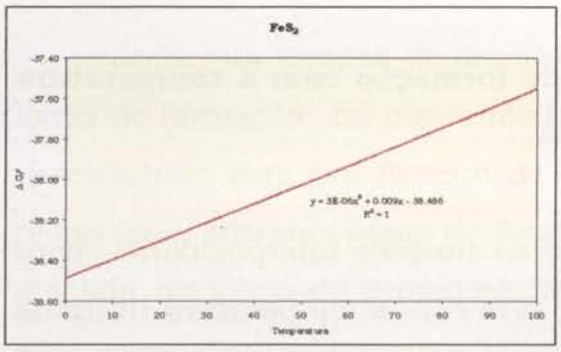

Fe_3O_4
y = 0.0922x - 244.7
R² = 1
Temperatura

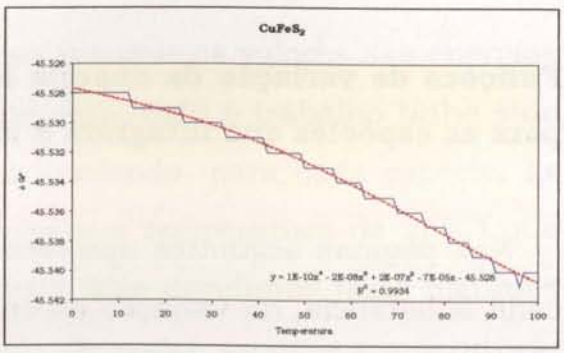

$Fe(OH)_3$
y = 0.1016x - 169
R² = 1
Temperatura

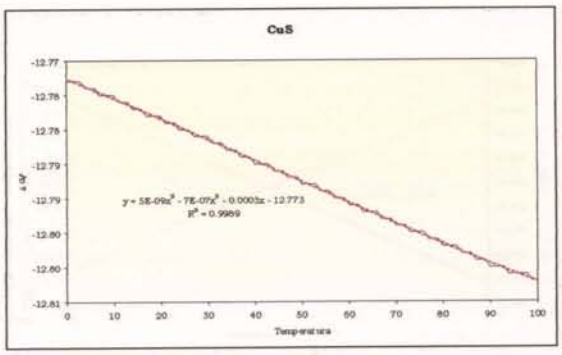

FeO*(OH)
y = 0.0566x - 117.9
R² = 1
Temperatura

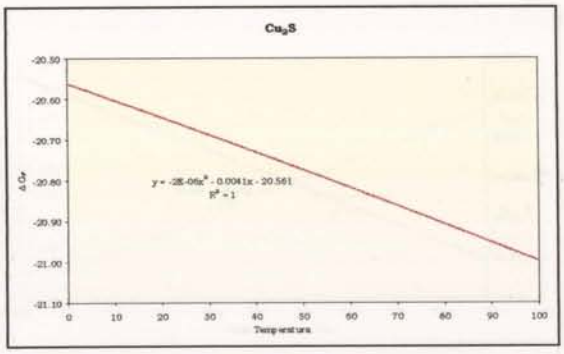

$FeSO_4$
y = 0.0834x - 199.24
R² = 1
Temperatura

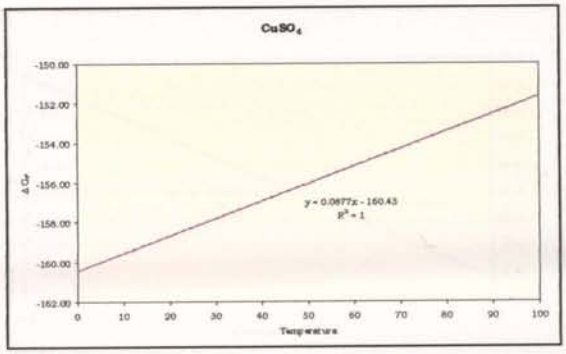

FeS
y = 2E-12x⁴ - 7E-10x³ + 5E-08x² - 2E-06x² - 0.0002x - 24.365
R² = 0.9995
Temperatura

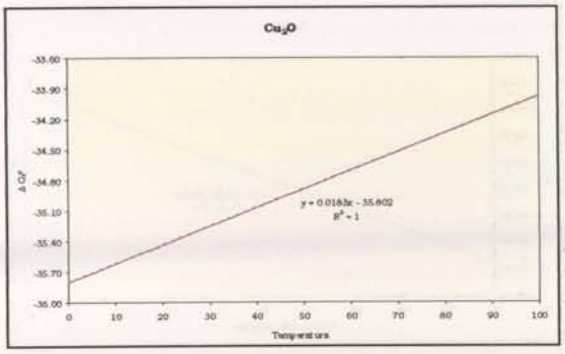

FeS_2
y = 3E-06x² + 0.009x - 38.486
R² = 1
Temperatura

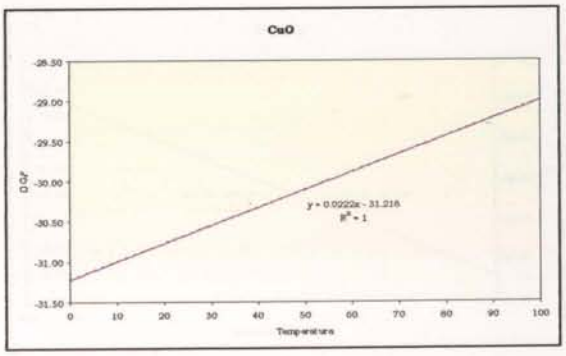

$CuFeS_2$
y = 1E-10x⁴ - 2E-08x³ + 2E-07x² - 7E-05x - 45.528
R² = 0.9934
Temperatura

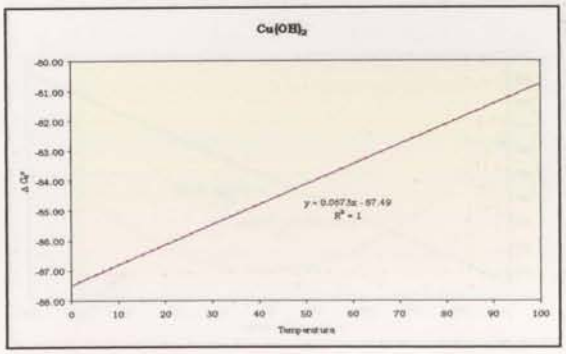

CuS
y = 5E-09x³ - 7E-07x² - 0.0003x - 12.773
R² = 0.9989
Temperatura

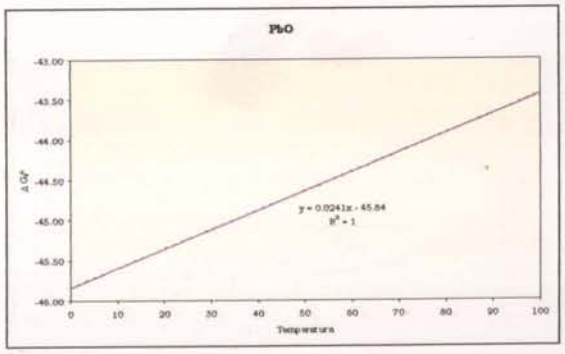

Cu2S
y = -2E-06x² - 0.0041x - 20.561
R² = 1
Temperatura

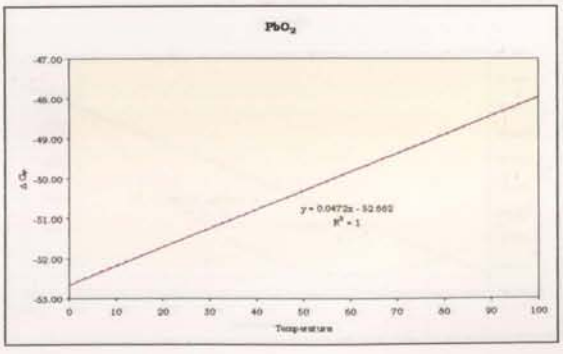

CuSO4
y = 0.0877x - 160.43
R² = 1
Temperatura

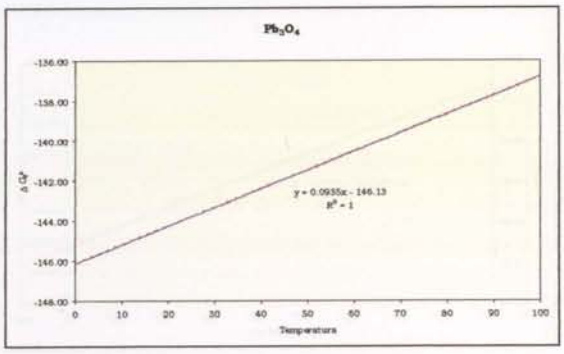

Cu2O
y = 0.0183x - 35.802
R² = 1
Temperatura

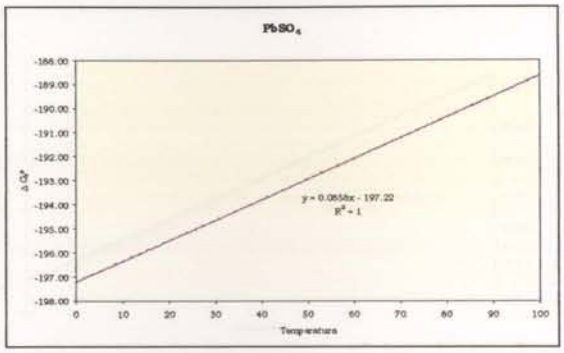

CuO
y = 0.0222x - 31.216
R² = 1
Temperatura

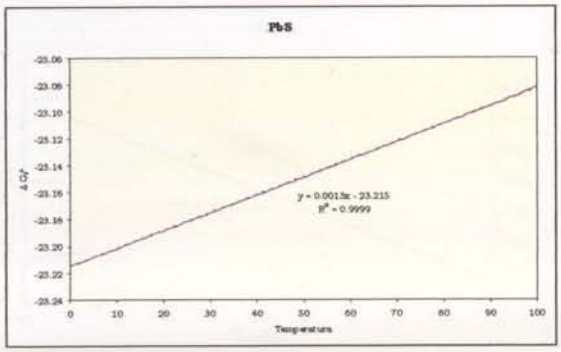

Cu(OH)2
y = 0.057x - 87.49
R² = 1
Temperatura

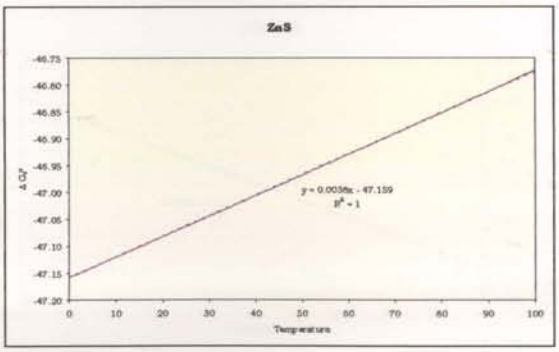

PbO
y = 0.0241x - 45.84
R² = 1
Temperatura

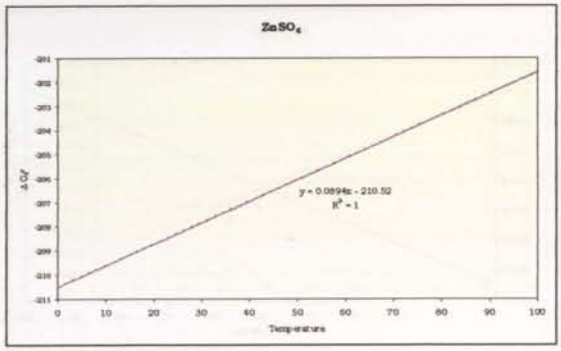

PbO2
y = 0.0472x - 52.562
R² = 1
Temperatura

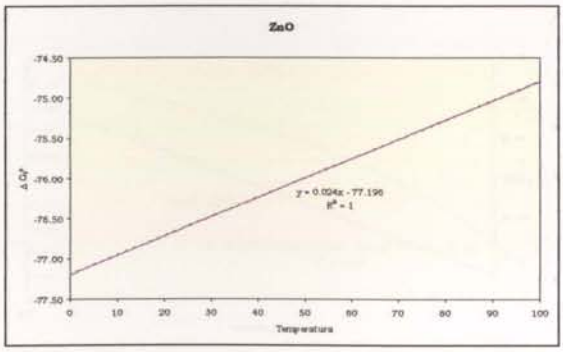

Pb_3O_4
y = 0.0935x - 146.13
R² = 1
Temperatura

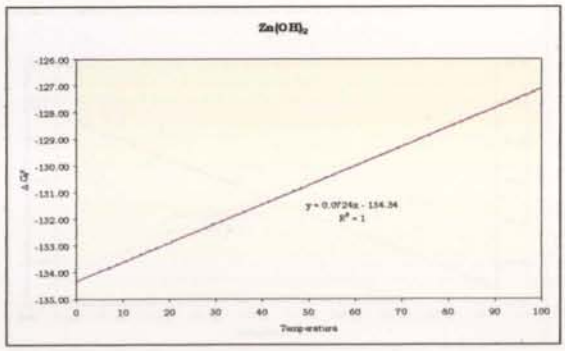

$PbSO_4$
y = 0.0858x - 197.22
R² = 1
Temperatura


PbS
y = 0.0013x - 23.215
R² = 0.9999
Temperatura

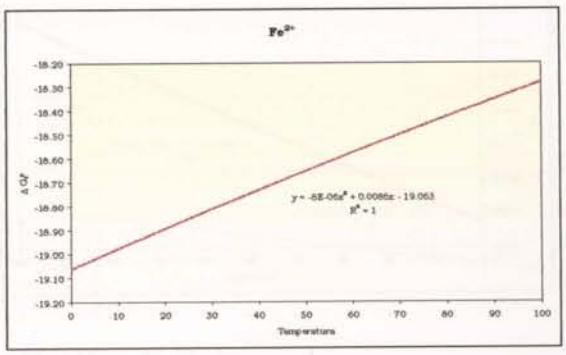

ZnS
y = 0.0036x - 47.159
R² = 1
Temperatura

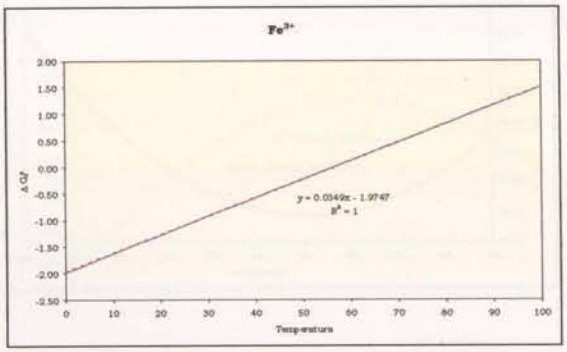

$ZnSO_4$
y = 0.0894x - 210.52
R² = 1
Temperatura

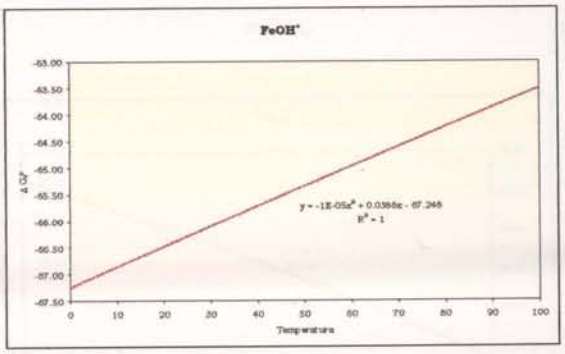

ZnO
y = 0.024x - 77.196
R² = 1
Temperatura

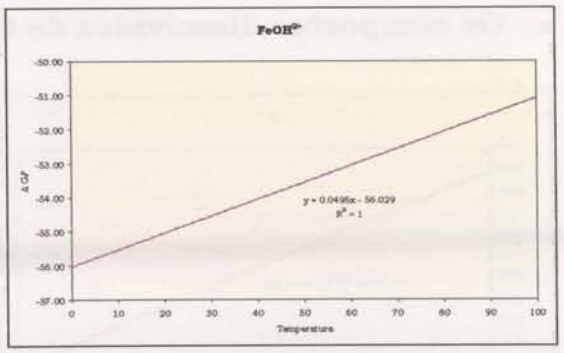

$Zn(OH)_2$
y = 0.0724x - 134.34
R² = 1
Temperatura

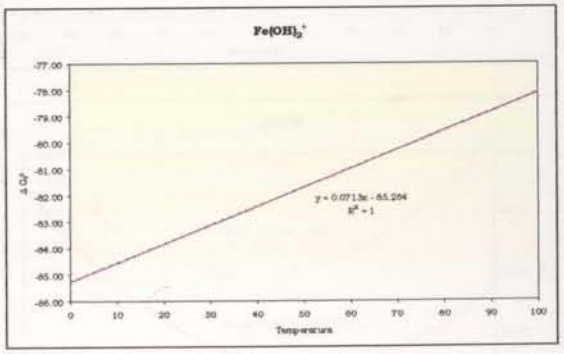
- **Os compostos dissolvidos de Ferro**

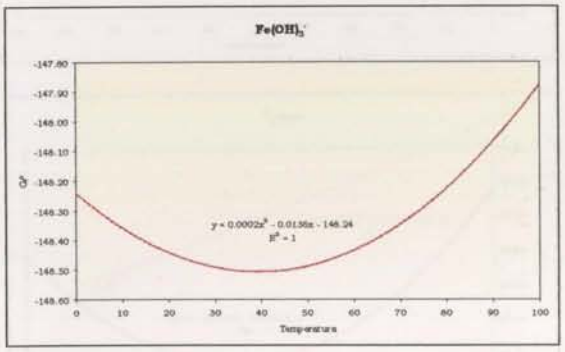


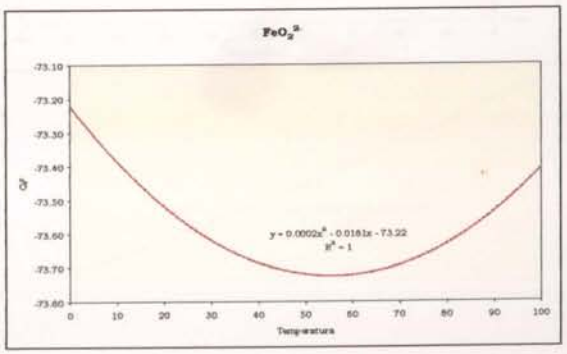


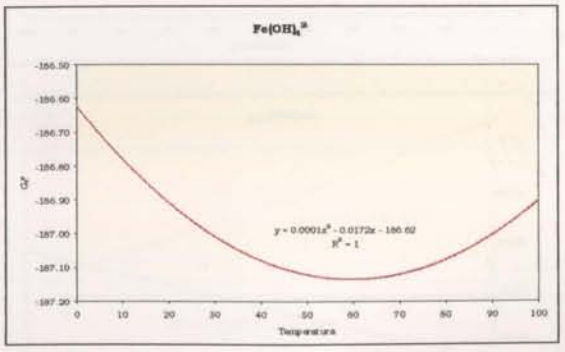


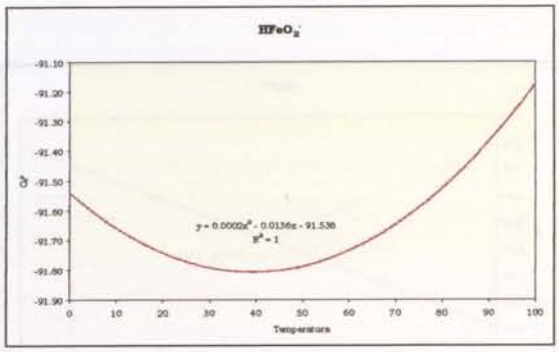


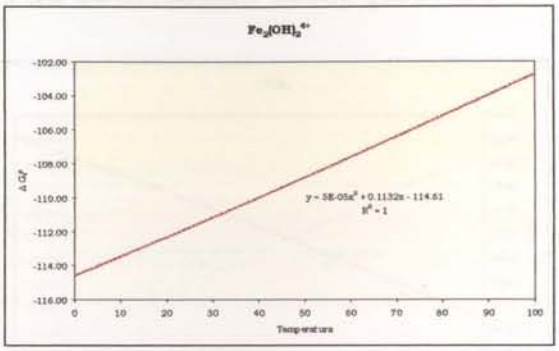




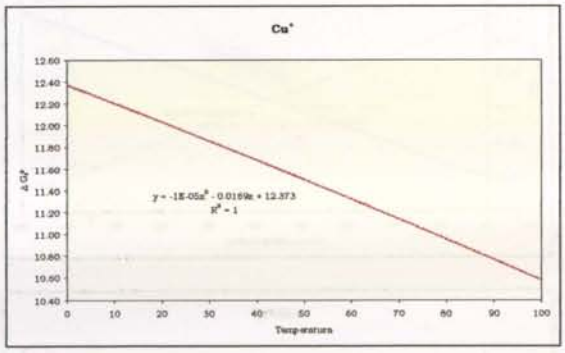


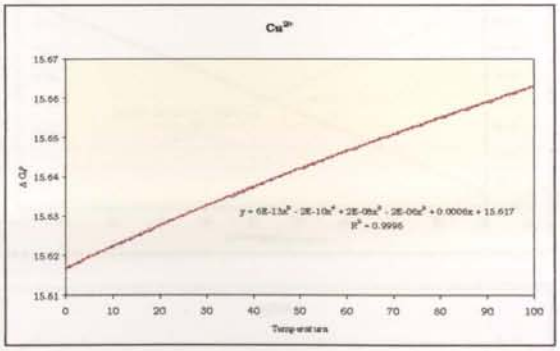


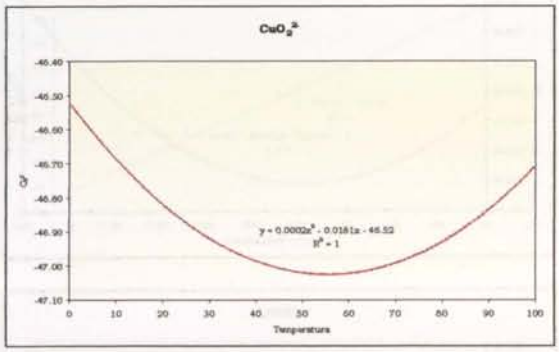


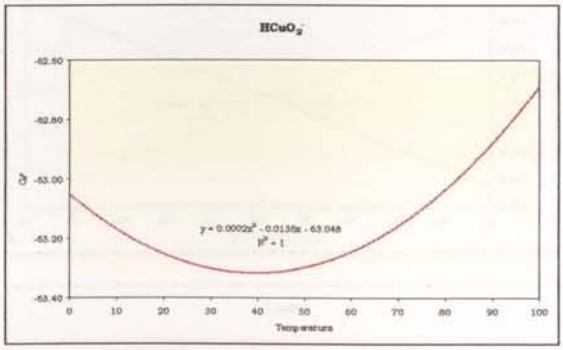


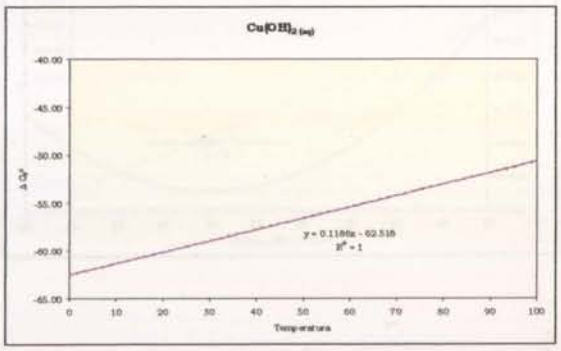
- **Os compostos dissolvidos de Cobre**



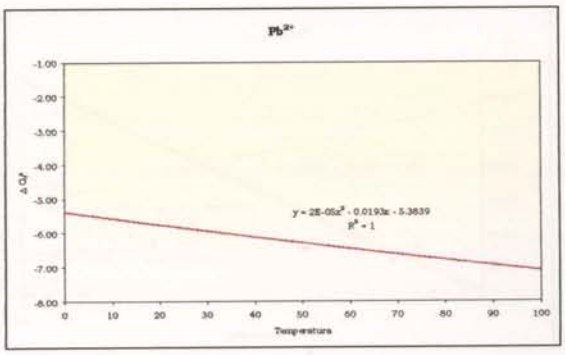


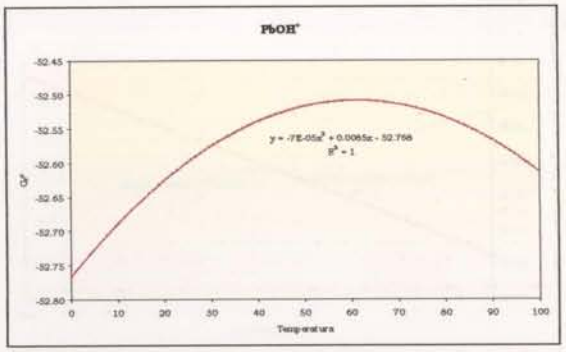


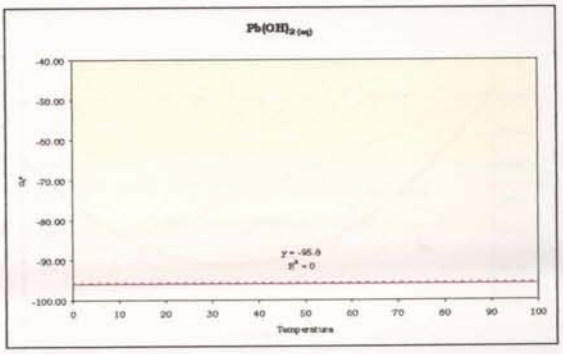


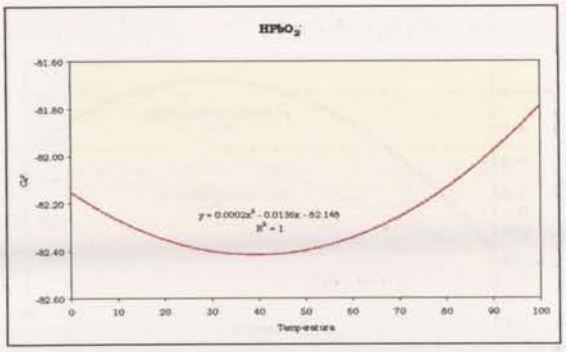


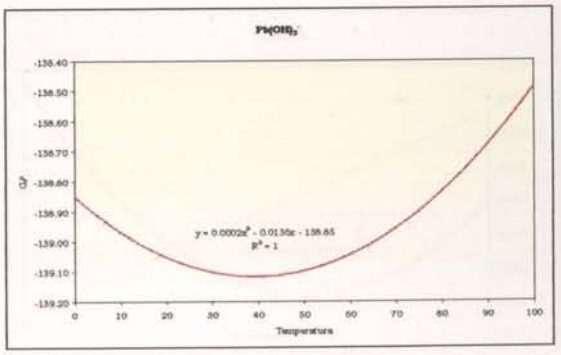
- **Os compostos dissolvidos de Chumbo**

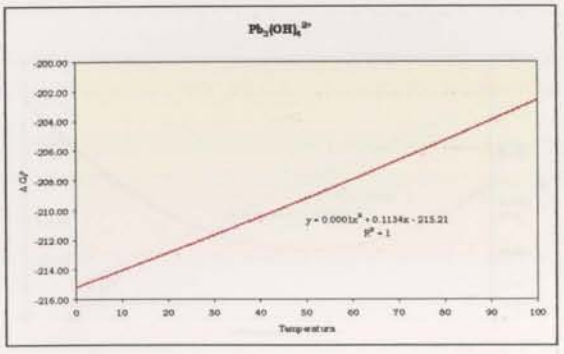


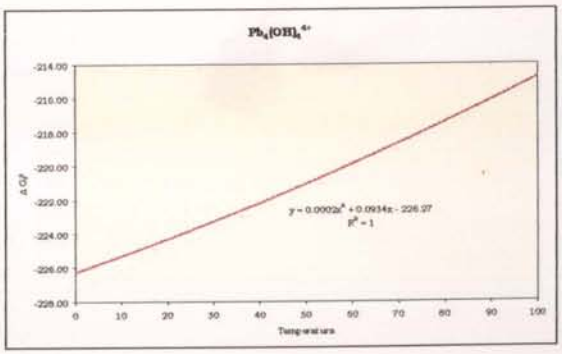


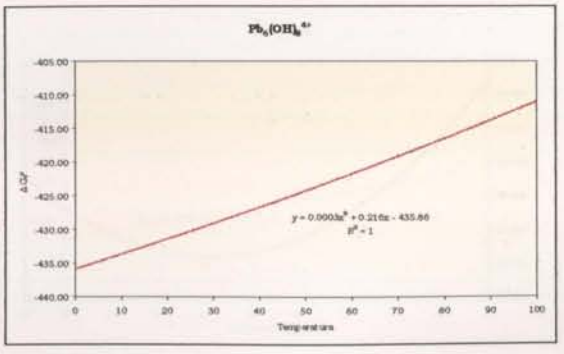




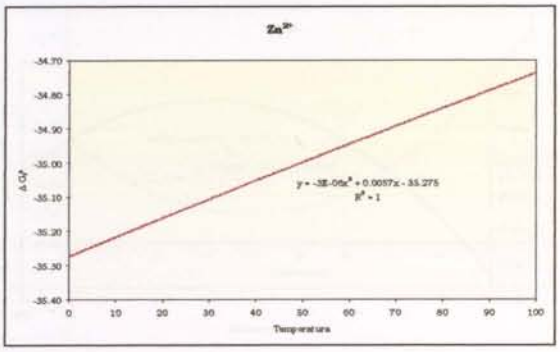


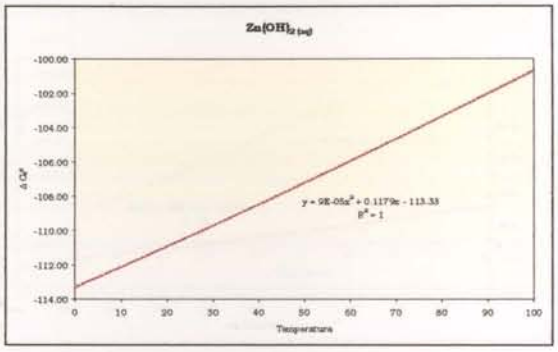


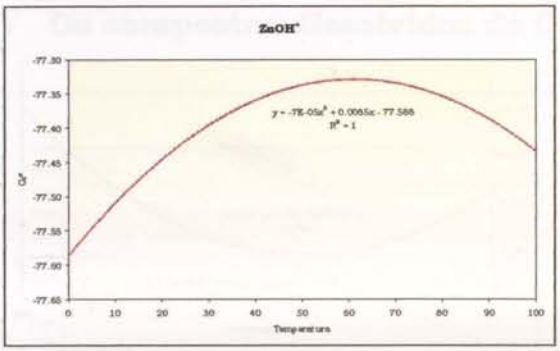


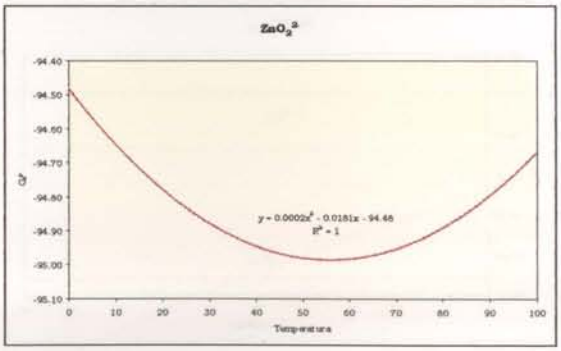


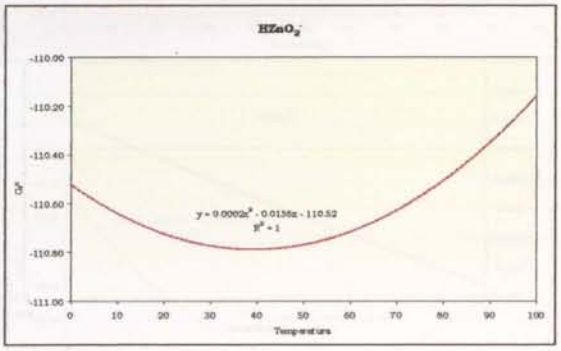
• Os compostos dissolvidos de Zinco

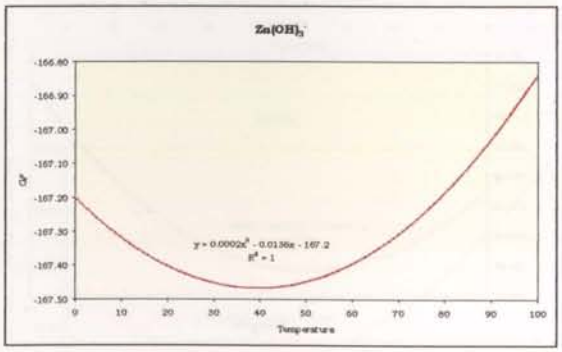


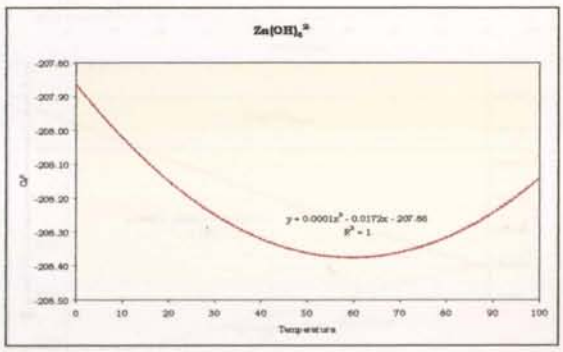




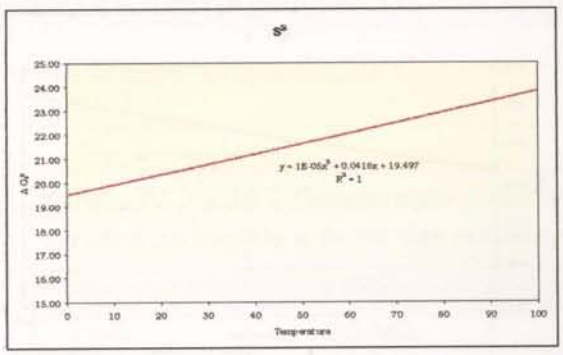


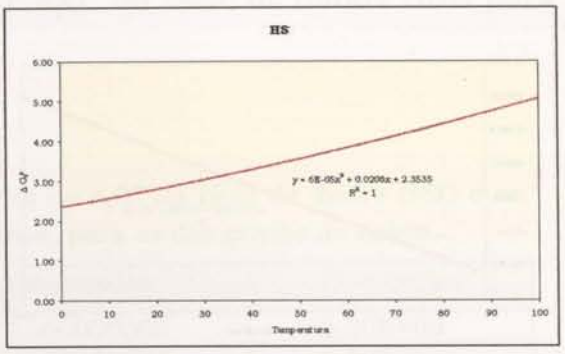


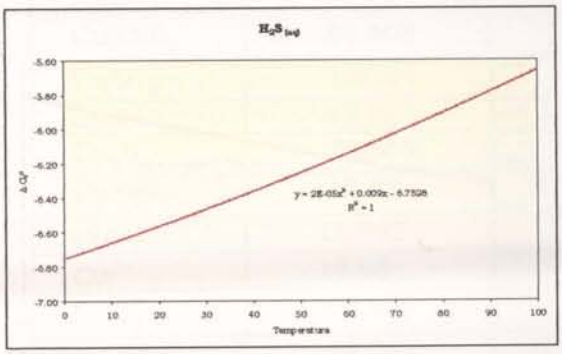


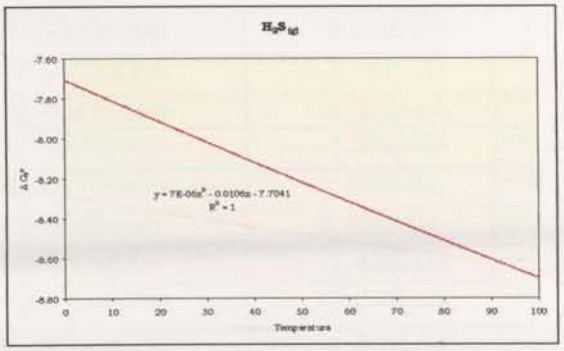


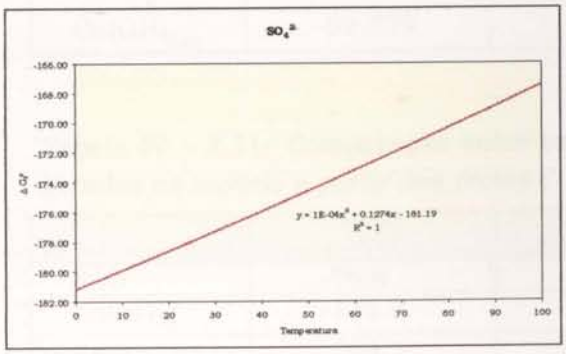
- **Os compostos dissolvidos de Enxofre**

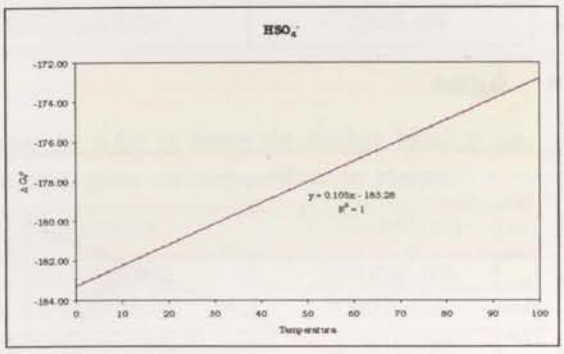


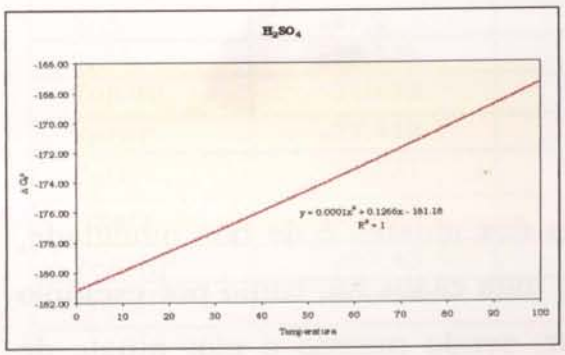


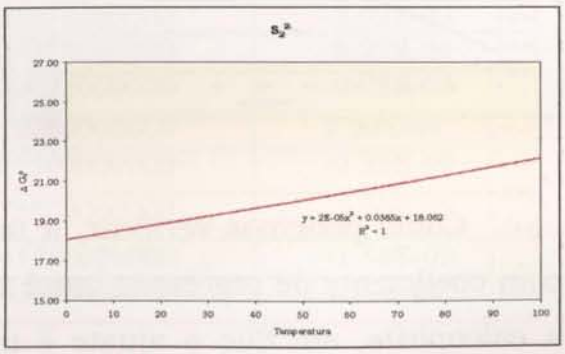


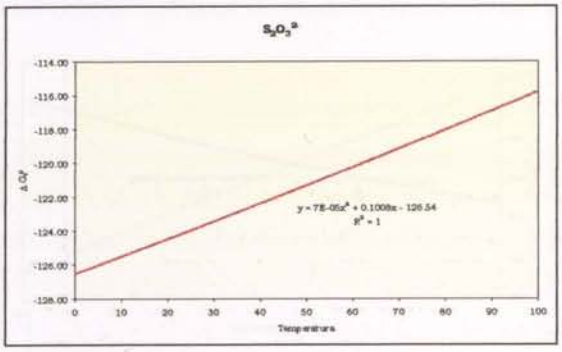


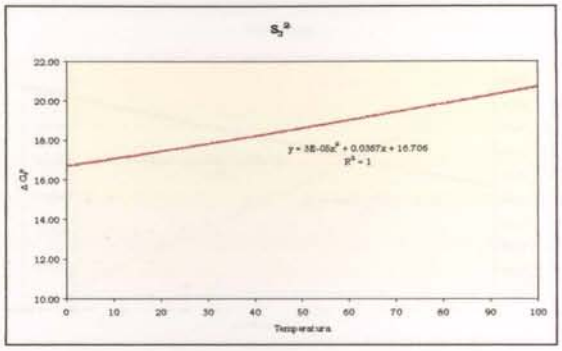


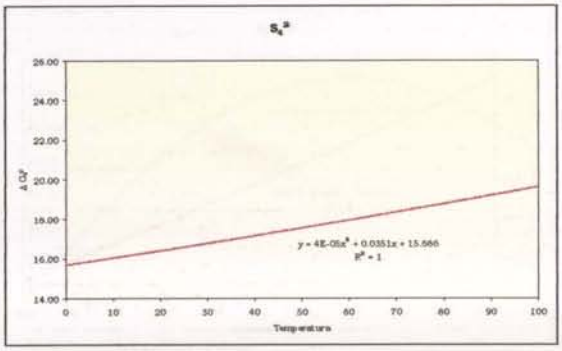


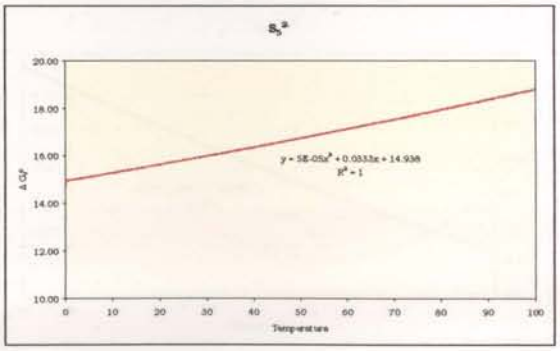




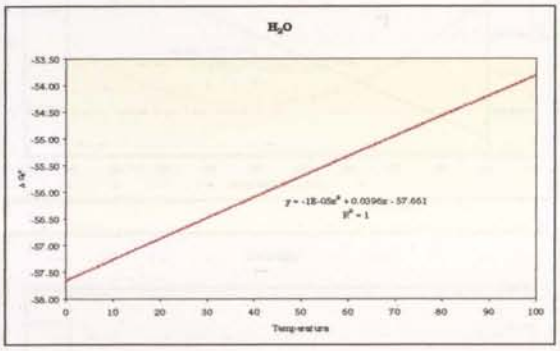








- **Água**



Como podemos verificar, a maioria dos ajustes é de boa qualidade, com coeficiente de regressão igual a um, mas casos há, como por exemplo a calcopirite, em que o ajuste é inferior, sendo mesmo o pior ajuste de todos, com um $R^2 = 0.9934$.

Nas tabelas seguintes comparam-se os resultados gerados pelas funções interpoladoras com os valores de $\Delta_f G°$ da base de dados HSC para uma temperatura de 25°C.

Tabela IV - 2.10 - Comparação entre os valores de $\Delta_f G°$ da base de dados HSC e os gerados no modelo a partir das rectas/polinómios, para os compostos de **cobre.**

	HSC	Valores gerados	Diferenças
CuO	-30.663	-30.663000000000	0.00E+00
Cu_2O	-35.344	-35.344500000000	5.00E-04
$Cu(OH)_2$	-85.808	-85.807500000000	-5.00E-04
$CuSO_4$	-158.24	-158.23750000000	-2.50E-03
CuS	-12.78	-12.779545410156	-4.55E-04
Cu_2S	-20.666	-20.664750000000	-1.25E-03
$CuFeS_2$	-45.53	-45.546859375000	1.69E-02
Cu^+	11.945	11.944250000000	7.50E-04
Cu^{2+}	15.63	15.631434824219	-1.43E-03
CuO_2^{2-}	-46.871	-46.847500000000	-2.35E-02
$HcuO_2^-$	-63.281	-63.263000000000	-1.80E-02
$Cu(OH)_{2aq}$	-59.559	-59.558250000000	-7.50E-04

Tabela IV - 2.11- Comparação entre os valores de $\Delta_f G°$ d base de dados HSC e os gerados no modelo a partir das rectas / polinómios, para os compostos de **zinco.**

	HSC	Valores gerados	Diferenças
ZnO	-76.6	-76.596000000000	-4.00E-03
$Zn(OH)_2$	-132.5	-132.53000000000	3.00E-02
$ZnSO_4$	-208.3	-208.28500000000	-1.50E-02
ZnS	-47.9	-47.896375000000	-3.62E-03
Zn^{2+}	-35.135	-35.134375000000	-6.25E-04
$Zn(OH)_{2\ aq}$	-110.33	-110.32625000000	-3.75E-03
$ZnOH^+$	-77.419	-77.419250000000	2.50E-04
ZnO_2^{2-}	-94.831	-94.807500000000	-2.35E-02
$HZnO_2^-$	-110.75	-110.73500000000	-1.50E-02
$Zn(OH)^{3-}$	-167.43	-167.41500000000	-1.50E-02
$Zn(OH)_4^{2-}$	-208.21	-208.22750000000	1.75E-02

Tabela IV - 2. 12 - Comparação entre os valores de $\Delta_f G°$ da base de dados HSC e os gerados no modelo a partir das rectas / polinómios, para os compostos de **chumbo**.

	HSC	Valores gerados	Diferenças
PbO	-45.239	-45.237500000000	-1.50E-03
PbO_2	-51.481	-51.481957031250	9.57E-04
Pb_3O_4	-143.79	-143.79000000000	0.00E+00
$PbSO_4$	-195.08	-195.07500000000	-5.00E-03
PbS	-23.182	-23.181279296875	-7.21E-04
Pb^{2+}	-5.854	-5.8539000000000	-1.00E-04
$Pb(OH)_{2aq}$	-95.8	-95.800000000000	0.00E+00
$PbOH^+$	-52.599	-52.599250000000	2.50E-04
$Pb(OH)_3^-$	-139.08	-139.06500000000	-1.50E-02
$HPbO_2^-$	-82.381	-82.363000000000	-1.80E-02
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	-212.3	-212.31250000000	1.25E-02
$Pb_4(OH)_4^{4+}$	-223.8	-223.81000000000	1.00E-02
$Pb_6(OH)_8^{6+}$	-430.25	-430.27250000000	2.25E-02

Tabela IV - 2.13- Comparação entre os valores de $\Delta_f G°$ da base de dados HSC e os gerados no modelo a partir das rectas / polinómios, para os compostos de **ferro.**

	HSC	Valores gerados	Diferenças
FeOOH	-116.48	-116.48500000000	5.00E-03
$Fe(OH)_3$	-166.46	-166.46000000000	0.00E+00
Fe_2O_3	-177.41	-177.41500000000	5.00E-03
Fe_3O_4	-242.6	-242.64500000000	4.50E-02
$FeSO_4$	-197.15	-197.15500000000	5.00E-03
FeS	-24.37	-24.374548632812	4.55E-03
FeS_2	-38.259	-38.259125000000	1.25E-04
Fe^{2+}	-18.853	-18.853000000000	0.00E+00
Fe^{3+}	-1.101	-1.1022000000000	1.20E-03
$FeOH^{2+}$	-54.794	-54.791500000000	-2.50E-03
$FeOH^+$	-66.291	-66.289250000000	-1.75E-03
$Fe(OH)_2^+$	-103.209	-103.21125000000	2.25E-03
FeO_2^{2-}	-73.571	-73.547500000000	-2.35E-02
$Fe(OH)_3^-$	-148.471	-148.45500000000	-1.60E-02
$Fe(OH)_4^{2-}$	-186.962	-186.98750000000	2.55E-02
$HFeO_2^-$	-91.771	-91.753000000000	-1.80E-02
$Fe_2(OH)_4^{2+}$	-111.743	-111.74875000000	5.75E-03

Tabela IV - 2.14- Comparação entre os valores de $\Delta_f G°$ da base de dados HSC e os gerados no modelo a partir das rectas / polinómios, para os compostos de **água.**

	HSC	Valores gerados	Diferenças
H_2O	-56.678	-56.772500000000	9.45E-02

Tabela IV - 2.15- Comparação entre os valores de $\Delta_f G°$ da base de dados HSC e os gerados no modelo a partir das rectas / polinómios, para os compostos de **enxofre**.

	HSC	Valores gerados	Diferenças
S^{2-}	20.547	20.543250000000	3.75E-03
HS^-	2.911	2.9110000000000	0.00E+00
H_2S	-6.516	-6.5153000000000	-7.00E-04
H_2S_g	-7.965	-7.9647250000000	-2.75E-04
SO_4^{2-}	-177.95	-177.94250000000	-7.50E-03
HSO_4^-	-180.66	-180.65500000000	-5.00E-03
H_2SO_4	-177.95	-177.95250000000	2.50E-03
S_2^{2-}	19.041	19.037525000000	3.48E-03
$S_2O_3^{2-}$	-123.98	-123.97625000000	-3.75E-03
S_3^{2-}	17.645	17.645250000000	-2.50E-04
S_4^{2-}	16.589	16.582250000000	6.75E-03
S_5^{2-}	15.803	15.801750000000	1.25E-03

Os valores gerados para as energias livres de formação são apresentados na tabela, exactamente com o mesmo número de dígitos com que saem do programa, sem nenhum arredondamento. E, como podemos ver para na maioria dos casos, esses valores apresentam já zeros após a quinta casa decimal (alguns já são zeros na 4ª casa) mas situações há em que nenhum dos dígitos é nulo. Ao tentar correlacionar este facto com as funções que lhe deram origem podemos concluir que:

- na maioria dos casos, sempre que o ajuste se faz a partir de uma recta, ou um polinómio de segundo grau, os valores gerados apresentam poucos dígitos não nulos à direita da virgula;

- para polinómios de grau superior a 2, verifica-se que à medida que o grau do polinómio aumenta, o número de dígitos dos resultados aumenta também.

Este facto prende-se com um problema de imprecisões numéricas, que iremos debater noutro capítulo.

Da análise das Tabela IV - 2.10 a Tabela IV - 2.15 verificamos que as energias livres de formação, embora não apresentando exactamente os mesmos valores que os existentes na base de dados, as diferenças são pouco significativas, mesmo nos casos em que os ajustes são inferiores Por exemplo, no caso da calcopirite em que R^2 = 0.9934 a diferença entre os valores é de 0.0169.

BIBLIOTECA
F.E.
PORTO

> Pues no sólo del incansable eruptar de las folgosas mandíbulas de las montañas, y en los ardientes surtidores que hierven en la tierra, y del seco respirar subterrráneo, se recoge gran cantidad; no hay ni una roca, no hay casi ninguna piedra que, por el roce de unas com otras, no desprenda olor a azufre y no declare com ello su presencia.
>
> Lomonósov, *Sobre las capas terrestres*, 1763
> Em A. Fersman, *Geoquímica recreativa*, 1966

A elaboração do modelo começou por uma primeira fase de definição do sistema em estudo. Na sequência do trabalho anterior (Silva, 1990), os ensaios preliminares com este novo modelo foram efectuados sobre o sistema Pb - Fe - Zn - S - H_2O. Posteriormente, a este foram adicionados mais alguns elementos, passando a considerar-se o sistema geral Pb - Fe - Zn - Cu - S - H_2O - Xantato (Etil e Amil). Mas a sua exploração permite definir subsistemas, de modo a ser possível trabalhar, não com a totalidade dos elementos, mas apenas com o número desejado. Desse modo, o primeiro sistema que começamos por analisar foi o PbS – H_2O. Por um lado, este tinha sido o mais explorado nas Provas de Capacidade Científica e, por outro lado, é também o mais ilustrativo, pois é o único em que as três famílias de minerais (sulfuretos, sulfatos e óxidos) tem uma representação no diagrama, contrariamente aos sistemas ZnS – H_2O e FeS – H_2O, em que apenas existem óxidos e sulfuretos. Daí ser mais fácil controlar o comportamento do modelo, dado que a resposta a qualquer alteração introduzida é mais facilmente visualizada pela alteração do domínio de estabilidade de um qualquer composto pertencente a uma destas famílias.

O sistema PbS – H_2O

Como vimos, a concepção do modelo apoia-se na definição das espécies sólidas e dissolvidas que irão integrá-lo. Por isso, o primeiro passo será: que a espécies escolher? Como já foi abordado no capítulo anterior (A origem dos dados termodinâmicos) a selecção é muito condicionada pelas fontes bibliográficas consultadas, uma vez que não há uma grande uniformidade na definição das espécies que cada autor considera nas suas tabelas de dados. Habitualmente, sucede que as tabelas são função dos objectivos ou temáticas abordadas em cada livro, sendo, por isso, frequente a não coincidência de espécies quando se comparam tabelas.

Sem nos preocuparmos agora com a quantificação das energias livres de formação ($\Delta_f G^o$) dessas substâncias iremos deter-nos apenas na descrição qualitativa das espécies e selecção dos compostos dissolvidos de chumbo e enxofre e dos sólidos a integrar no sistema.

De acordo com a filosofia do modelo, seleccionadas as espécies dissolvidas de chumbo são escritas reacções de equilíbrio entre cada uma delas e $[Pb^{2+}]$, de modo a que todos os iões plumbíferos venham expressos em função da concentração de $[Pb^{2+}]$. No caso dos compostos de enxofre essa transformação será feita, quer em função de S^{2-}, quer em função de SO_4^{2-}, dependendo de estarmos a estudar o comportamento da galena ou o da anglesite. De seguida, uma vez definidas as condições de trabalho – temperatura e o número total de moles de enxofre e chumbo disponíveis (N_S e N_{Pb}, respectivamente), para cada substância sólida considerada, são formuladas equações de balanço de massa que após resolução dão origem ao diagrama da Fig. IV - 3.1

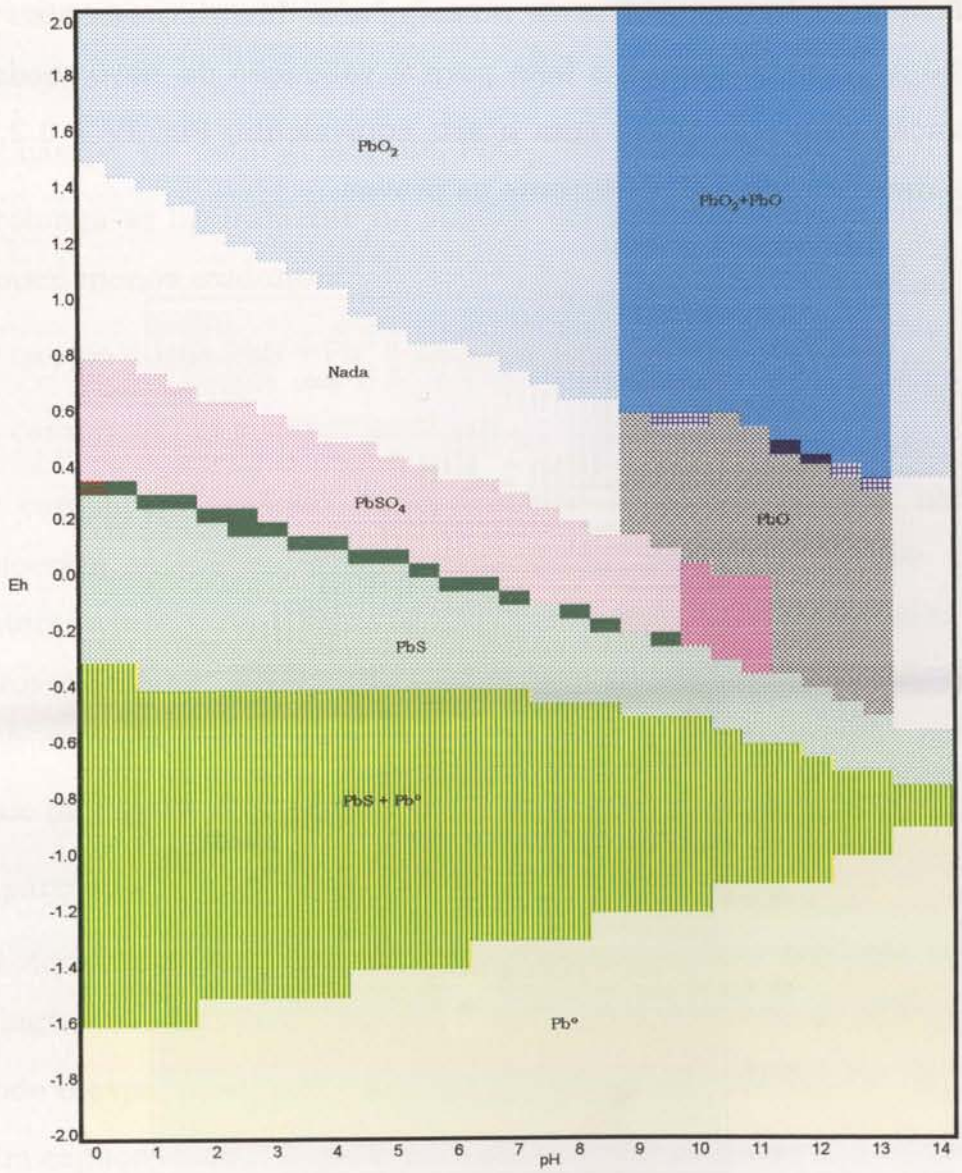


Fig. IV - 3.1 – Diagrama Eh/pH para o sistema PbS – H_2O, com $N_{Pb}=N_S=0.45$ moles/l.

Legenda:

PbS	PbO_2	PbS+Pb°	PbO+Pb_3O_4
$PbSO_4$	Pb°	$PbSO_4$+PbO	PbS+$PbSO_4$+S°
PbO	PbS+$PbSO_4$	PbO_2+PbO	PbO_2+Pb_3O_4+PbO

Pelo facto deste trabalho vir na sequência do anteriormente realizado em 1990 a primeira tentativa feita para a validação do novo modelo foi a comparação deste diagrama com o seu equivalente, Fig. IV - 3.2, gerado para as mesmas condições, durante as provas.

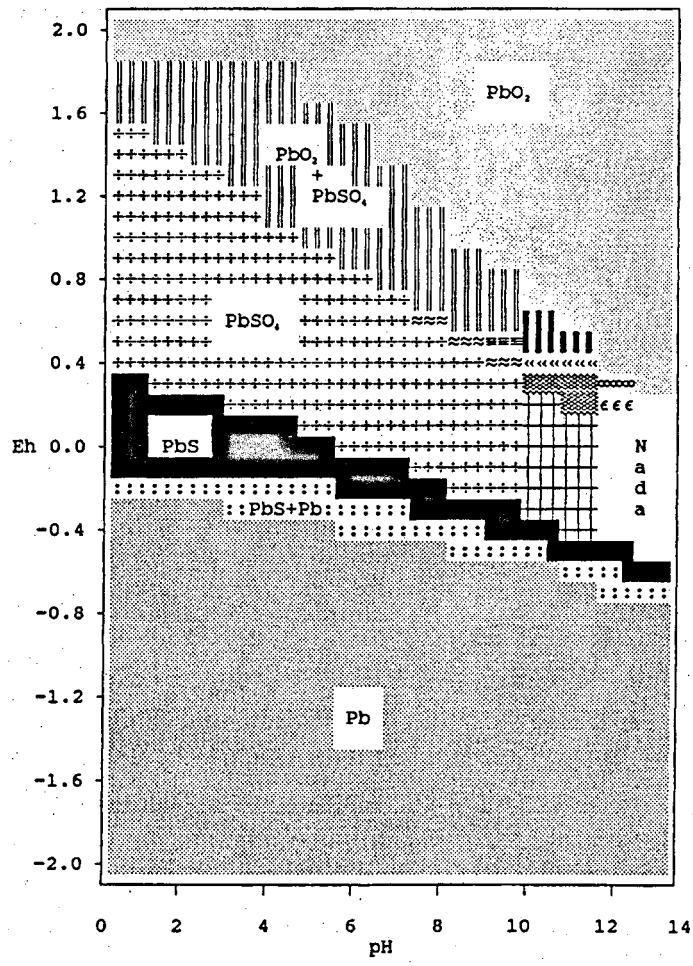


Fig. IV - 3.2 - Ensaio n°1: $N_{Pb} = N_S = 0.45$ moles/l (Silva, 1990)[1].

Comparando os dois diagramas, em termos de campo de estabilidade dos vários minerais, verificamos que:

1

Legenda: $Pb(OH)_2$ .. ++, Pb_3O_4 .. €€, $Pb(OH)_2+PbO_2$ .. ▮▮, $PbO_2+Pb_3O_4$ .. ∞∞; $Pb(OH)_2+Pb_3O_4$ .. ▩; $PbSO_4+Pb_3O_4$ .. ≈≈; $PbO_2+Pb(OH)_2+Pb_3O_4$ .. ≈≈; $PbSO_4+Pb(OH)_2+Pb_3O_4$ .. ▪▪

- O domínio ocupado pela galena é sensivelmente o mesmo nos dois casos.
- O campo de estabilidade de PbO_2, no diagrama da Fig. IV - 3.1 prolonga-se ligeiramente no sentido descendente para ambientes um pouco menos oxidantes.
- O campo duplo PbS + Pb° é mais extenso no novo modelo.
- O campo de Pb° é semelhante em ambos os casos.
- O campo denominado *Nada* (zona do diagrama em que nenhuma espécies sólida é termodinamicamente estável) é menos extenso lateralmente, na Fig. IV - 3.2, mas esta diferença deve, provavelmente, prender-se com o facto deste campo contactar com minerais diferentes, isto é, na Fig. IV - 3.1 temos $Pb(OH)_2$, enquanto que na Fig. IV - 3.2 temos PbO.
- Aparece um campo duplo de plattnerite com PbO.
- O domínio de estabilidade da anglesite é muito diferente nos dois diagramas. Enquanto que na Fig. IV - 3.2 o campo de $PbSO_4$ ocupa todo o espaço compreendido entre PbS e PbO_2, na Fig. IV - 3.1 existe um espaço entre a anglesite e a plattnerite em que nenhum composto é termodinamicamente estável.

Perante tal disparidade, interrogamo-nos sobre o que estaria a acontecer. E, a primeira hipótese colocada para justificar essas diferenças foi a existência de um qualquer erro no ciclo de testes da anglesite. Mas tal conjectura foi rapidamente afastada. Então, o passo seguinte foi analisar a definição do modelo. Por isso, foi necessário verificar todas as espécies

dissolvidas e sólidas que o integravam e compará-las com as do modelo de 1990,Tabela IV - 3.1.

Tabela IV - 3.1 - Espécies sólidas e dissolvidas do sistema PbS-H_2O no modelo de 1990 e no modelo actual.

Espécies dissolvidas S			Espécies dissolvidas Pb			Sólidos		
	1990	1998		1990	1998		1990	1998
SO_4^{2-}			Pb^{2+}			PbS		
S^{2-}			Pb^{4+}			$PbSO_4$		
HS^-			$PbOH^+$			Pb°		
H_2SO_4			$Pb(OH)_{2aq}$			PbO		
HSO_4^-			$Pb(OH)_3^-$			PbO_2		
H_2S_g			$Pb(OH)_4^{2-}$			$Pb(OH)_2$		
H_2S_{aq}			$HPbO_2^-$			Pb_2O_3		
S_2^{2-}			PbO_3^{2-}			Pb_3O_4		
$S_2O_3^{2-}$			PbO_4^{4-}			S°		
S_3^{2-}			$Pb_2(OH)^{3+}$					
S_4^{2-}			$Pb_3(OH)_4^{2+}$					
S_5^{2-}			$Pb_4(OH)_4^{4+}$					
			$Pb_6(OH)_8^{4+}$					

Da comparação concluiu-se que havia algumas alterações relativamente ao número e espécies discriminadas em ambos os modelos. Sendo a diferença mais marcante a introdução de vários iões poliatómicos de enxofre: $S_2O_3^-$, S_3^{2-}, S_4^{2-} e S_5^{2-}, bem como a eliminação de alguns iões plumbíferos. Admitindo que as diferenças poderiam eventualmente vir daí, foi feita uma série de corridas em que numa primeira fase se testou o efeito das espécies iónicas de chumbo e numa segunda fase as espécies de enxofre.

A influência dos iões plumbíferos

Para investigar porque eram diferentes os diagramas das figuras anteriores introduzimos no algoritmo as espécies sólidas e dissolvidas de chumbo, que tinham sido usadas em 1990 (Tabela IV - 3.1) e que entretanto tinham sido retiradas porque não existiam na base de dados *HSC*. Por essa razão introduziu-se no algoritmo o valor da energia livre de formação de cada um desses iões, não como função da temperatura, mas sim como constante para a temperatura de 25°C, por isso todos os ensaios que iremos descrever de seguida são para essa temperatura.

O diagrama da Fig. IV - 3.3 corresponde a um ensaio em que foram utilizadas as espécies dissolvidas de chumbo e as espécies sólidas correspondentes ao modelo de 1990 e as espécies dissolvidas de enxofre foram as do modelo actual.

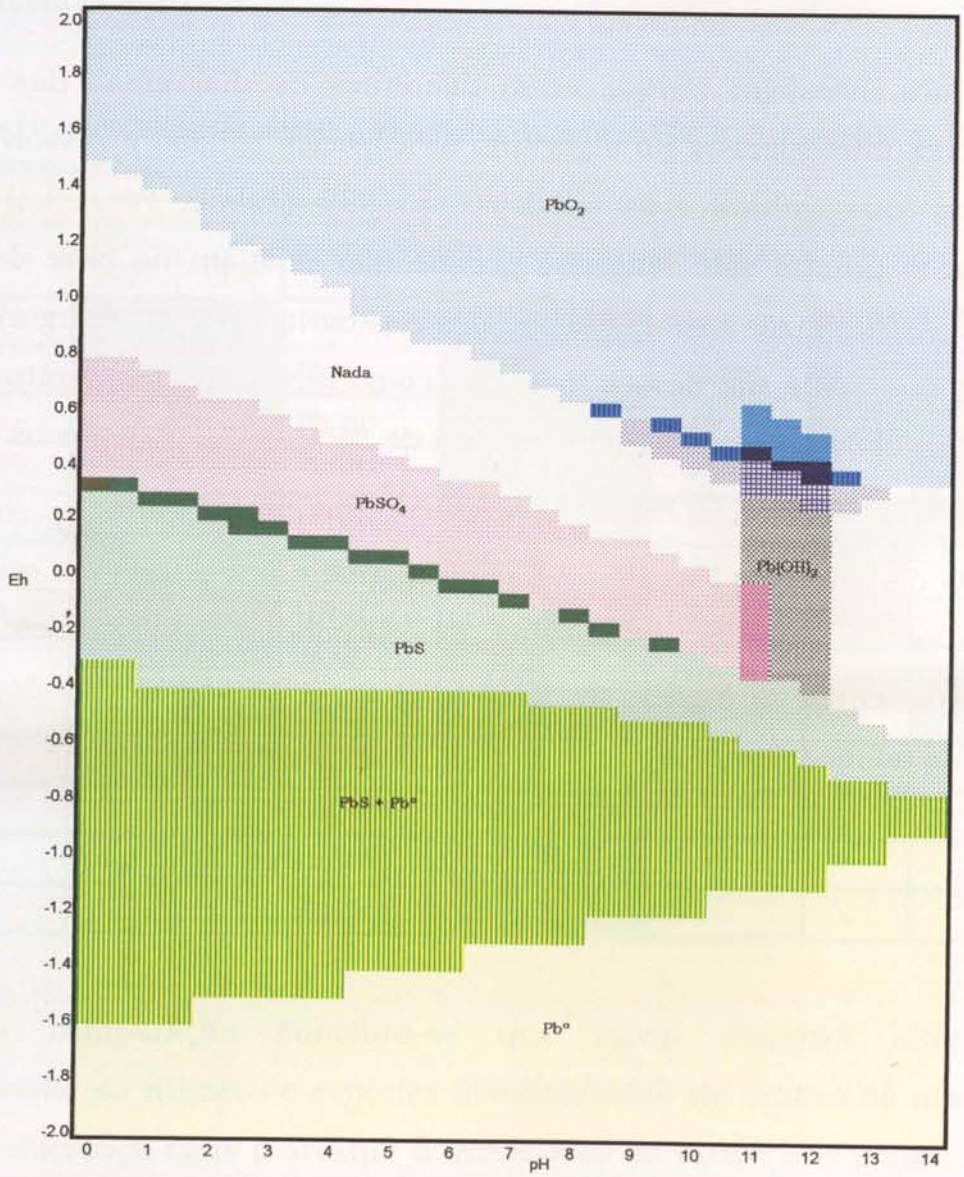


Fig. IV - 3.3 – Diagrama Eh/pH **GALENA 1** para o sistema PbS – H_2O, com todos os iões plumbíferos e com todos os iões poliatómicos de enxofre $S_2O_3^{2-}$, S_3^{2-}, S_4^{2-} e S_5^{2-}.

Legenda:

PbS	Pb_3O_4	$PbSO_4+Pb(OH)_2$	$PbS+PbSO_4+S°$
$PbSO_4$	Pb°	$PbO_2+Pb(OH)_2$	$PbO_2+Pb_3O_4+Pb(OH)_2$
$Pb(OH)_2$	$PbS+PbSO_4$	$PbO_2+Pb_3O_4$	
PbO_2	PbS+Pb°	$Pb(OH)_2+Pb_3O_4$	

Como podemos verificar da análise da Fig. IV - 3.3:

- campo da anglesite contínua a ser muito reduzido, relativamente à Fig. IV - 3.2, ou seja, tal como na Fig. IV - 3.1há um campo entre $PbSO_4$ e PbO_2 em que nenhum sólido é estável.
- O domínio de estabilidade da galena mantém-se invariável.
- O campo duplo PbO_2+PbO desaparece (o composto PbO já não é contemplado) sendo parcialmente substituído pelo campo PbS + $Pb(OH)_2$, mas este último de dimensões reduzidas.
- O domínio em que nenhum sólido é termodinamicamente estável para valores de pH muito alcalino aumenta, tal como na Fig. IV - 3.2.

Como resultado conclui-se que a diferença no comportamento $PbSO_4$, não está directamente dependente das espécies iónicas de chumbo inseridas no modelo, mas que o campo de estabilidade da anglesite deverá provavelmente ser muito condicionado pelas espécies poliatómicas de enxofre.

A influência das espécies poliatómicas de enxofre.

Para testar esta nova hipótese foi averiguar-se qual ou quais das novas espécies de enxofre provocariam tal comportamento. Por isso, na sequência da corrida anterior, que originou o diagrama da Fig. IV - 3.3, foi efectuada uma série de corridas, em que os diferentes iões poliatómicos de enxofre,

$S_2O_3^{2-}$, S_3^{2-}, S_4^{2-} e S_5^{2-}, foram sendo sucessivamente adicionados ao sistema.

1. Corrida **GALENA 2**:

   - Iões de enxofre presentes: SO_4^{2-}, S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$, $H_2S_{(aq)}$ e S_2^{2-}.
   - Resultado - Fig. IV - 3.4: O campo de estabilidade da anglesite aparece de novo em pleno, ocupando todo espaço compreendido entre a galena e a plattnerite.

     Verifica-se, também, que há um aumento do campo de estabilidade da galena, embora na forma de campo duplo PbS + Pb°.

Logo o comportamento de $PbSO_4$ é dependente dos polissulfuretos, mas de qual? Por isso se fizeram novas corridas em que estes iões foram sendo sucessivamente adicionados.

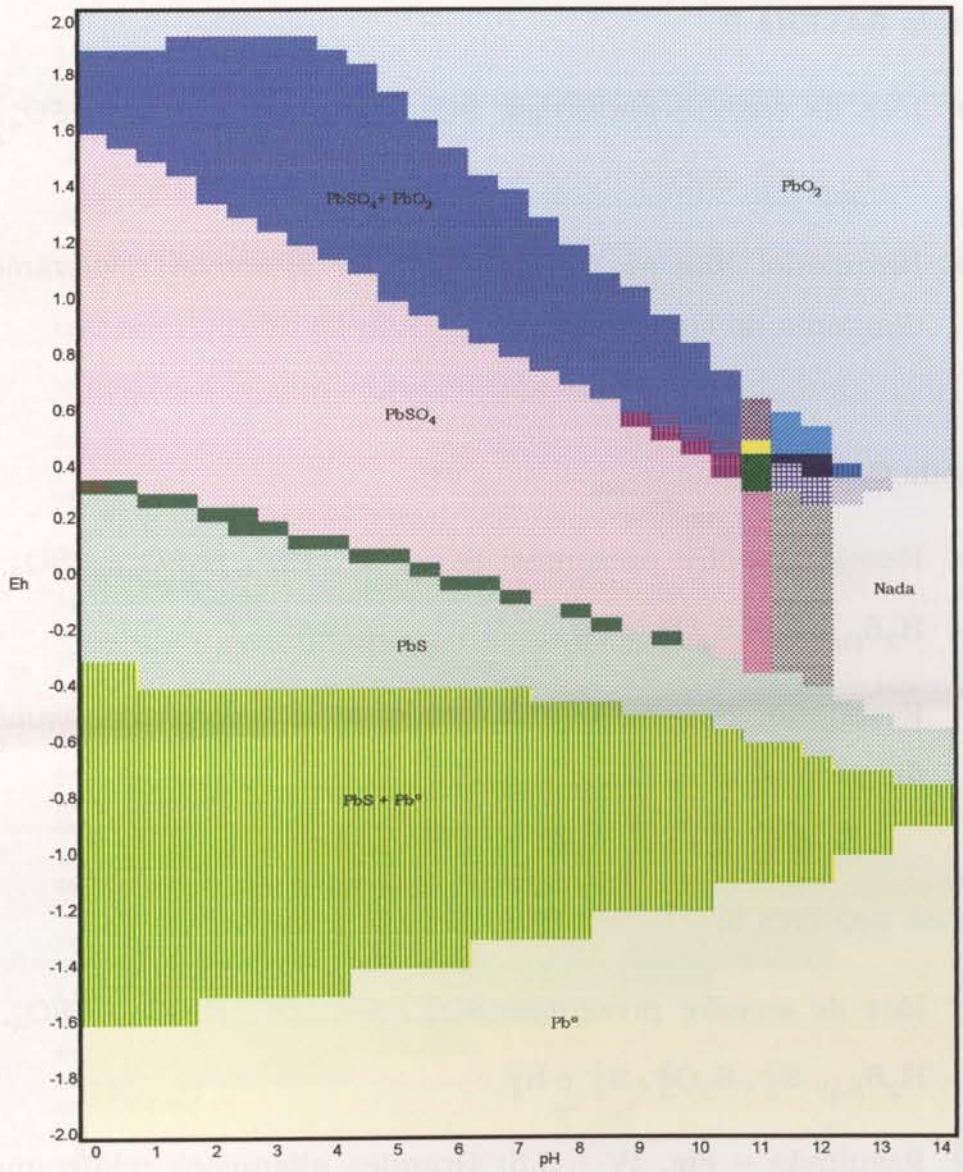


Fig. IV - 3.4 – Diagrama Eh/pH **GALENA 2** para o sistema PbS – H_2O, com todos os iões plumbíferos e com todos os iões poliatómicos de enxofre $S_2O_3^{2-}$, S_3^{2-}, S_4^{2-} e S_5^{2-}.

Legenda:

PbS	Pb°	$PbSO_4+Pb_3O_4$	$PbO_2+Pb_3O_4+Pb(OH)_2$
$PbSO_4$	PbS+$PbSO_4$	$PbO_2+Pb(OH)_2$	$PbSO_4+PbO_2+Pb_3O_4$
$Pb(OH)_2$	PbS+Pb°	$PbO_2+Pb_3O_4$	$PbSO_4+PbO_2+Pb(OH)_2$
PbO_2	$PbSO_4+PbO_2$	$Pb(OH)_2+Pb_3O_4$	$PbSO_4+Pb_3O_4+Pb(OH)_2$
Pb_3O_4	$PbSO_4+Pb(OH)_2$	PbS+$PbSO_4$+S°	$PbSO_4+PbO_2+Pb_3O_4+Pb(OH)_2$

2. Corrida **GALENA 3**:

   - Iões de enxofre presentes: SO_4^{2-}, S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$, $H_2S_{(aq)}$, S_2^{2-}, $S_2O_3^{2-}$.
   - Resultado: Não se verifica qualquer alteração relativamente ao diagrama da Fig. IV - 3.1.

3. Corrida **GALENA 4**:

   - Iões de enxofre presentes: SO_4^{2-}, S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$, $H_2S_{(aq)}$, S_2^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ e S_3^{2-}.
   - Resultado: Não se verifica qualquer alteração relativamente ao diagrama da Fig. IV - 3.1.

4. Corrida **GALENA 5:**

   - Iões de enxofre presentes: SO_4^{2-}, S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$, $H_2S_{(aq)}$, S_2^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S_3^{2-} e S_4^{2-}
   - Resultado – Fig. IV - 3.5: Grandes alterações relativamente ao diagrama da figura anterior. Como podemos verificar o campo da anglesite, com excepção do domínio de pH = 0, assume praticamente as dimensões do da Fig. IV - 3.3 (não se verificando qualquer alteração no campo de estabilidade da galena).

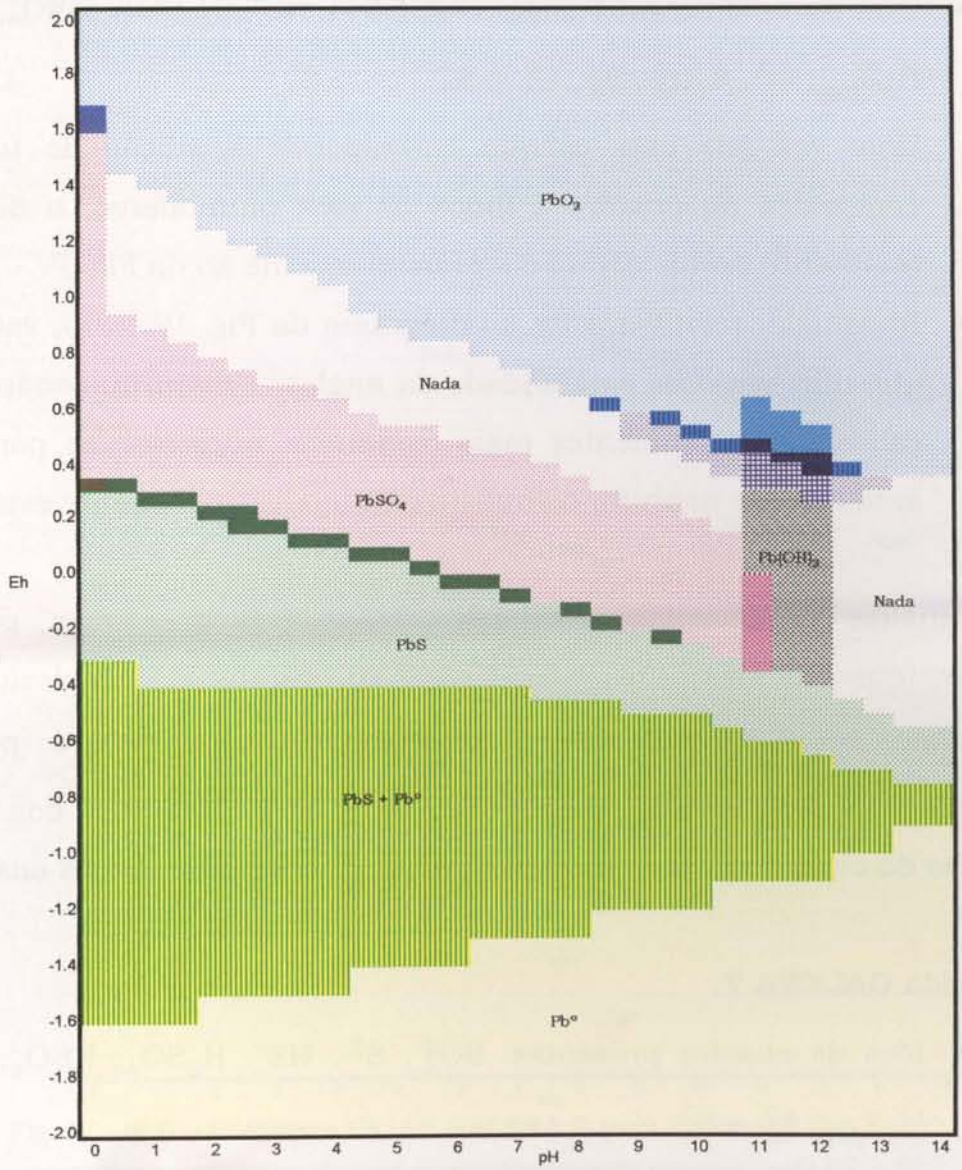


Fig. IV - 3.5 – Diagrama Eh/pH **GALENA 5** para o sistema PbS – H_2O, com todos as espécies iónicas de enxofre excepto o S_5^{2-}.

Legenda:

PbS	Pb_3O_4	$PbSO_4+Pb(OH)_2$	$PbS+PbSO_4+S°$
$PbSO_4$	Pb°	$PbO_2+Pb(OH)_2$	$PbO_2+Pb_3O_4+Pb(OH)_2$
$Pb(OH)_2$	$PbS+PbSO_4$	$PbO_2+Pb_3O_4$	
PbO_2	PbS+Pb°	$Pb(OH)_2+Pb_3O_4$	

5. Corrida **GALENA 6** :

   - Iões de enxofre presentes: SO_4^{2-}, S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$, $H_2S_{(aq)}$, S_2^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S_3^{2-}, S_4^{2-} e S_5^{2-}

     Uma vez que esta corrida corresponde à adição de todos os compostos de enxofre e todos os iões plumbíferos, o diagrama resultante desta corrida é o correspondente ao da Fig. IV - 3.3.
   - Resultado: relativamente ao diagrama da Fig. IV - 3.5, verifica-se que o domínio de estabilidade da anglesite diminui, sendo menos estável para ambientes mais oxidantes, aumentando por isso a área em que nenhum composto é termodinamicamente estável.

Da análise das corridas anteriores e respectivos diagramas, podemos concluir que as diferenças no comportamento da anglesite são, simultaneamente, dependentes dos iões S_4^{2-} e S_5^{2-}. Mas a pesquisa efectuada não nos permitia ainda verificar o peso de cada um dos iões na alteração do campo sulfato, por isso foram conduzidos mais dois ensaios.

6. Corrida **GALENA 7**:

   - Iões de enxofre presentes: SO_4^{2-}, S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$, $H_2S_{(aq)}$, S_2^{2-} e S_4^{2-}.
   - Resultado: a galena e a anglesite têm um comportamento semelhante ao da Fig. IV - 3.5, ou seja, o ião S_4^{2-} apenas afecta o comportamento da anglesite, pois o domínio da PbS é o mesmo .

7. Corrida **GALENA 8**:

   - Iões de enxofre presentes: SO_4^{2-}, S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$, $H_2S_{(aq)}$, S_2^{2-} e S_5^{2-}

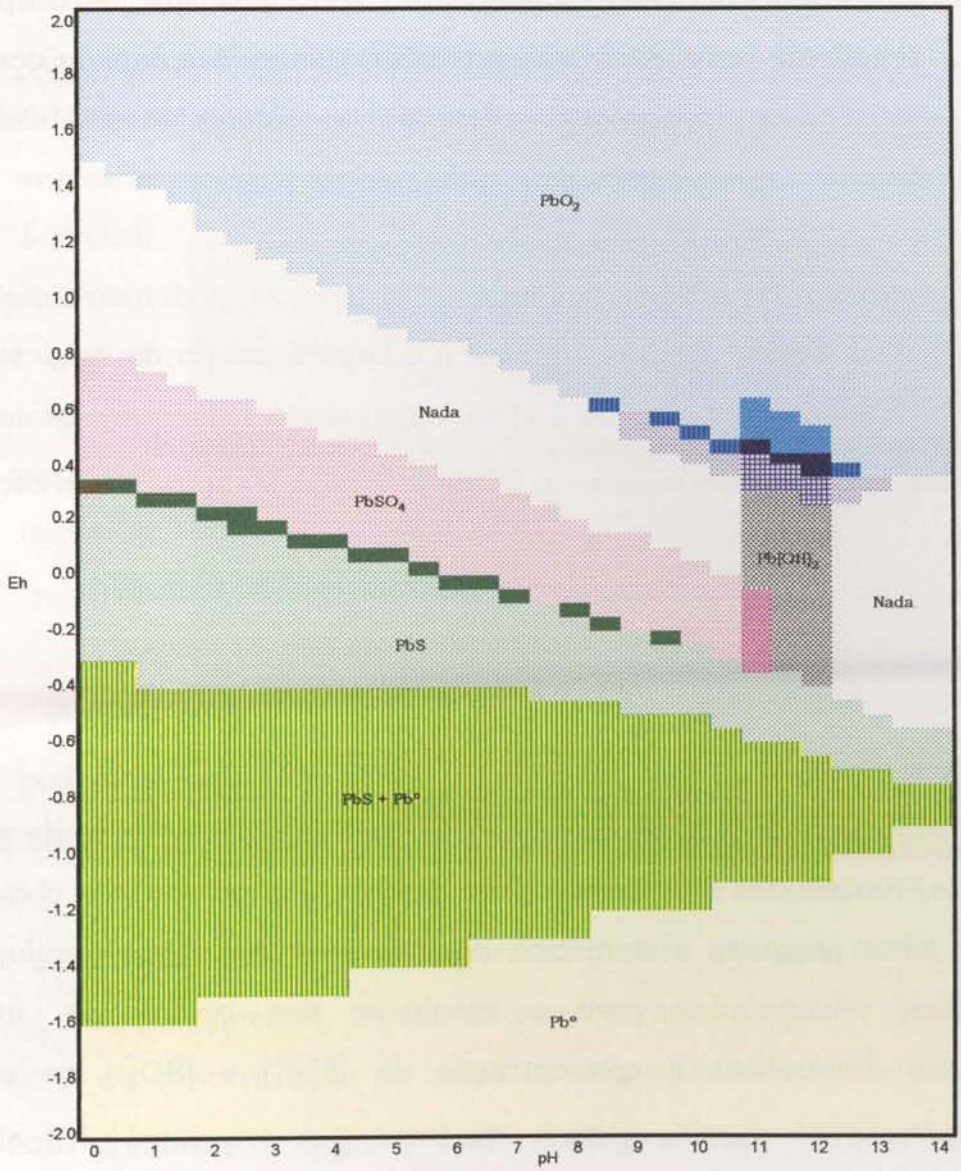


Fig. IV - 3. 6 – Diagrama Eh/pH **GALENA 8** para o sistema PbS – H_2O, com todos as espécies iónicas monoatómicas de enxofre mais S_2^{2-} e S_5^{2-}.

Legenda:

PbS	Pb_3O_4	$PbSO_4+Pb(OH)_2$	$PbS+PbSO_4+S°$
$PbSO_4$	Pb°	$PbO_2+Pb(OH)_2$	$PbO_2+Pb_3O_4+Pb(OH)_2$
$Pb(OH)_2$	$PbS+PbSO_4$	$PbO_2+Pb_3O_4$	
PbO_2	PbS+Pb°	$Pb(OH)_2+Pb_3O_4$	

- Resultado: No caso da anglesite, verifica-se que o campo *Nada* reaparece em toda a sua extensão, tomando o espaço desta, não se verificando qualquer alteração no campo de estabilidade da galena.

Conclusão: Da análise dos ensaios anteriores, podemos concluir que os iões polissulfureto apenas afectam o comportamento da anglesite, mas mais pronunciadamente por S_5^{2-}, pois o efeito deste sobrepõem-se ao de S_4^{2-}.

Mas falta-nos ainda saber o modo (e o porquê) como estes compostos afectam o comportamento da anglesite e galena.

As soluções dos polinómio

Uma vez isolada a causa do comportamento diferenciado da galena e anglesite, função dos iões de enxofre considerados no modelo, começamos a fazer uma pesquisa sistemática dos valores das *raízes (=solução dos polinómios)* encontradas para a resolução dos polinómios, que nos permitiam determinar a concentração de $[Pb^{2+}]$ e $[SO_4^{2-}]$ no caso da anglesite e $[S^{2-}]$ para a galena. Isto porque a primeira hipótese de explicação para tal facto foi a seguinte: uma vez que o número de espécies de enxofre é diferente no caso de **GALENA 2** e **GALENA 8**, então, provavelmente, o valor das raízes poderá também ser diferente em cada um dos casos. A verificar-se isso, então o somatório do total de espécies de enxofre (*sumSO42menos*) e de chumbo (*sumPb2mais*) dissolvidas deverá também ser diferente. Tendo em conta que o controlo da formação de um composto é feito comparando o número total de moles de enxofre e de chumbo dissolvidas com o número total de moles existente em cada ponto da matriz

Eh/pH (*RESTPB[j,m]* e *RESTS[j,m]*), então poder-se-á dar o caso do somatório das espécies iónicas ser superior à quantidade total de S e/ou de Pb disponível. Nesse caso, a anglesite não se formará. Então adicionou-se uma rotina para "debug" que escreve para um ficheiro todos os "passos" do cálculo de $PbSO_4$. Assim, como podemos ver na Tabela IV - 3.2 para cada sólido testado (no caso presente a anglesite) é possível saber a quantidade de Pb e S disponível para a reacção (*RESTPB^[j,m]* e *RESTS^[j,m]*, respectivamente), o valor da concentração de $[Pb^{2+}]$ (*ROOT[10,j,m]*) e somatório da concentração de todos os iões plumbíferos (*SumPbionico*), o valor de $[SO_4^{2-}]$ (*Sionico*) e o total de enxofre dissolvido (*SumSionico*), a concentração de anglesite - número de moles formadas (*MOLESPB[PbSO4]* e *MOLESS[PbSO4]*), bem como o número de moles de chumbo e enxofre gastas (*PBGASTO* e *SGASTO*, respectivamente).

```
PbSO4: begin
       if (RESTPB^[j,m] >0) and (RESTS^[j,m]>0)
         and (PBGASTO[j,m] < NPb) and (SGASTO[j,m] < NS)
       then begin
            SULFATOPB;
            if ROOT^[10,j,m]<>-1
            THEN BEGIN
                 aux:=CES^[11]/ROOT^[10,j,m];
                 formula:='2';
                 aux1:=COEFPB[1,j,m]*POT(ROOT^[10,j,m],6)+
                     + COEFPB[2,j,m]*POT(ROOT^[10,j,m],4);
                 sumPb2mais:=aux1+COEFPB[3,j,m]*POT(ROOT^[10,j,m],3)+
                             + COEFPB[4,j,m]*ROOT^[10,j,m];
                 aux2:=COEFS[6,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[7,j,m]*POT(aux,4)+
                     + COEFS[8,j,m]*POT(aux,3);
                sumSO42menos:=aux2+COEFS[9,j,m]*SQR(aux)+COEFS[10,j,m]*aux;

                 if (sumPb2mais > 0) and (sumSO42menos > 0)
                 and(sumPb2mais<RESTPB^[j,m]) and(sumSO42menos<RESTS^[j,m)
                 MOLESPB[PbSO4,j,m]:=RESTPB^[j,m]-sumPb2mais;
                 MOLESS[PbSO4,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumSO42menos;
                 then begin
                      if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                      else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                      RESTPB^[j,m]:=sumPb2mais;
                      RESTS^[j,m]:=sumSO42menos;
                      end;
                 else begin
                      MOLESPB[PbSO4,j,m]:=0;
                      MOLESS[PbSO4,j,m]:=0;
                      end;
                 END;
            end;
       end;
```

Tabela IV - 3.2 - Alguns exemplos retirados do ficheiro de testes para averiguar da formação de $PbSO_4$, no caso de **GALENA 2** e **GALENA 8**

GALENA 2	**GALENA 8**
pH = 0.00 Eh = 0.80 SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB = 4.5000000000000L-01 RESTS = 4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = 7.3278127778859L-04 SumPbionico = 7.3278131671545L-04 Sionico = 7.3756736387061L-06 SumSionico = 7.3278131671545L-04 MOLESPB[PbSO4] = 4.4926721868328L-01 PBGASTO = 4.4926721868328L-01 SGASTO = 4.4926721868328L-01	**pH = 0.00 Eh = 0.80** SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB = 4.5000000000000L-01 RESTS = 4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = -1.0000000000000L+00 SumPbionico = 0.0000000000000L+00 Sionico = 0.0000000000000L+00 SumSionico = 0.0000000000000L+00 MOLESPB[PbSO4] = 0.0000000000000L+00 PBGASTO = 0.0000000000000L+00 SGASTO = 0.0000000000000L+00
pH = 4.00 Eh = 1.20 SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB= 4.5000000000000L-01 RESTS= 4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = 7.3854564881359L-05 SumPbionico = 7.3893364744079L-05 Sionico = 7.3181062838904L-05 SumSionico = 7.3893364744077L-05 MOLESPB[PbSO4] = 4.4992610663526L-01 PBGASTO = 4.4992610663526L-01 SGASTO = 4.4992610663526L-01	**pH = 4.00 Eh = 1.20** SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB = 4.5000000000000L-01 RESTS = 4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = -1.0000000000000L+00 SumPbionico = 0.0000000000000L+00 Sionico = 0.0000000000000L+00 SumSionico = 0.0000000000000L+00 MOLESPB[PbSO4]=0.0000000000000L+00 PBGASTO = 0.0000000000000L+00 SGASTO = 0.0000000000000L+00
pH = 8.00 Eh = 0.00 SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB=4.5000000000000L-01 RESTS=4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = 2.6568968334395L-05 SumPbionico = 2.0342381180056L-04 Sionico = 2.0342361380008L-04 SumSionico = 2.0342381180059L-04 MOLESPB[PbSO4] = 4.4979657618820L-01 PBGASTO = 4.4979657618820L-01 SGASTO = 4.4979657618820L-01	**pH = 8.00 Eh = 0.00** SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB=4.5000000000000L- 01RESTS=4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = 2.6568968334395L-05 SumPbionico = 2.0342381180056L-04 Sionico = 2.0342361380008L-04 SumSionico = 2.0342381180059L-04 MOLESPB[PbSO4] = 4.4979657618820L-01 PBGASTO = 4.4979657618820L-01 SGASTO = 4.4979657618820L-01
pH = 14.00 Eh = -0.30 SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB = 4.5000000000000L-01 RESTS = 4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = 3.3199380744531L-13 SumPbionico = 1.6279945027285L+04 Sionico = 1.6279687850542L+04 SumSionico = 1.6279687850558L+04 MOLESPB[PbSO4] = 0.0000000000000L+00 PBGASTO = 0.0000000000000L+00 SGASTO = 0.0000000000000L+00	**pH = 14.00 Eh = -0.30** SOLIDO A TESTAR = PBSO4 RESTPB = 4.5000000000000L-01 RESTS = 4.5000000000000L-01 ROOT[10,j,m] = -1.0000000000000L+00 SumPbionico = 0.0000000000000L+00 Sionico = 0.0000000000000L+00 SumSionico = 0.0000000000000L+00 MOLESPB[PbSO4] = 0.0000000000000L+00 PBGASTO = 0.0000000000000L+00 SGASTO = 0.0000000000000L+00

Os exemplos apresentados na Tabela IV - 3.2, correspondentes a **GALENA 2** e **GALENA 8**, podem dividir-se em 2 grupos:

- Com formação de anglesite:

  GALENA 2: pH=0/Eh=0.8; pH=4/Eh=1.2; pH=8/Eh=0.0

  GALENA 8: pH=8/Eh=0.0

- Sem formação de anglesite:

  GALENA 2: pH=14/Eh=-0.3

  GALENA 8: pH=0/Eh=0.8; pH=4/Eh=1.2; pH=14/Eh=-0.3

Embora em termos de diagrama Eh/pH a representação "da não formação" de anglesite no caso de **GALENA 2** e **GALENA 8**, seja a mesma, o motivo da não existência de $PbSO_4$ é diferente. No primeiro caso, sucede que após a resolução do polinómio é encontrada uma solução (ROOT[10,j,m]=3.3199380744531L-13), mas o valor do somatório do total de espécies de chumbo e enxofre dissolvidos é superior à quantidade disponível nesse momento para esses elementos. Enquanto que, no segundo caso, a formação de anglesite nem chega a ser testada visto que a rotina de cálculo de raízes não encontra uma solução para o polinómio (por convenção, sempre que o polinómio não tem solução, admitimos que a raiz toma valor –1, ou seja, ROOT[10,j,m]=-1).

Fazendo uma pesquisa sistemática dos ficheiros de resultados das corridas foi possível elaborar as Tabela IV - 3.3 e Tabela IV - 3.4 nas quais se encontram especificadas os valores encontrados para a solução dos polinómios:

Tabela IV - 3.3- Mapa do valor das raízes para **GALENA 2**

Eh \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	5.03E-09	1.65E-09	7.09E-10	5.29E-10	1.55E-10	1.65E-13	1.59E-16	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.9	2.47E-07	8.11E-08	3.48E-07	2.59E-08	7.58E-09	7.92E-12	7.92E-15	9.37E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.8	1.21E-05	3.97E-06	1.70E-06	1.27E-06	3.71E-07	3.88E-10	3.88E-13	3.90E-16	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.7	4.61E-04	1.51E-04	6.49E-05	4.84E-05	1.77E-05	1.90E-08	2.72E-12	1.90E-14	2.19E-17	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.6	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.36E-05	9.33E-07	9.32E-10	9.32E-13	9.34E-16	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.5	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	3.88E-05	4.57E-08	4.57E-11	4.57E-14	4.68E-17	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.4	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.33E-05	2.24E-06	2.24E-09	2.24E-12	2.24E-15	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.3	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	6.00E-05	1.10E-07	1.10E-10	1.10E-13	1.10E-16	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.2	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.36E-06	5.38E-09	5.38E-12	5.38E-15	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1.1	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.80E-05	2.64E-07	2.64E-10	2.64E-13	2.65E-16	3.12E-18	3.12E-18	3.12E-18
1	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	1.18E-05	1.29E-08	1.29E-11	1.29E-14	1.56E-17	3.12E-18	3.12E-18
0.9	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.65E-05	6.32E-07	6.34E-10	6.34E-13	6.34E-16	3.12E-18	3.12E-18
0.8	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	3.11E-08	3.11E-11	3.11E-14	2.81E-17	3.12E-18
0.7	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.36E-07	1.52E-09	1.52E-12	1.52E-15	3.12E-18
0.6	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.68E-08	7.45E-11	7.46E-14	7.18E-17
0.5	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.08E-09	3.63E-13	3.66E-15
0.4	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.80E-11	1.58E-13
0.3	1.18E-03	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.84E-11	3.32E-13
0.2	-1	-1	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.84E-11	3.32E-13
0.1	-1	-1	-1	-1	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.84E-11	3.32E-13
0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.84E-11	3.32E-13
-0.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.84E-11	3.32E-13
-0.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.83E-11	3.32E-13
-0.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.83E-11	3.32E-13
-0.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1.09E-08	1.11E-09	2.83E-11	3.32E-13
-0.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2.83E-11	3.32E-13
-0.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3.32E-13
-0.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1.52E-11
-0.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-0.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Tabela IV - 3.4- Mapa do valor das raízes para **GALENA 8**.

Eh \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.7	7.33E-04	2.41E-04	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.6	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.5	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.4	7.33E-04	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.3	1.18E-03	2.41E-04	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.2	-1	-1	1.03E-04	7.70E-05	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
0.1	-1	-1	-1	-1	7.39E-05	7.34E-05	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	-1	-1	-1	-1	-1
0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	7.17E-05	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	-1	-1	-1	-1
-0.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	5.95E-05	2.66E-05	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	-1	-1	-1
-0.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3.15E-06	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	-1	-1
-0.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2.37E-07	1.70E-08	1.11E-09	2.83E-11	-1
-0.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1.09E-08	1.11E-09	2.83E-11	3.32E-13
-0.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2.83E-11	3.32E-13
-0.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3.32E-13
-0.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1.52E-11
-0.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-0.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Legenda:

Com formação de anglesite | Sem formação de anglesite | Diferença em relação a **GALENA 2**

Como é facilmente observado, quer pelas duas tabelas, quer pelas Fig. IV - 3.7 e Fig. IV - 3. 8, desenhadas a partir delas, há uma grande diferença entre a estrutura dos valores.

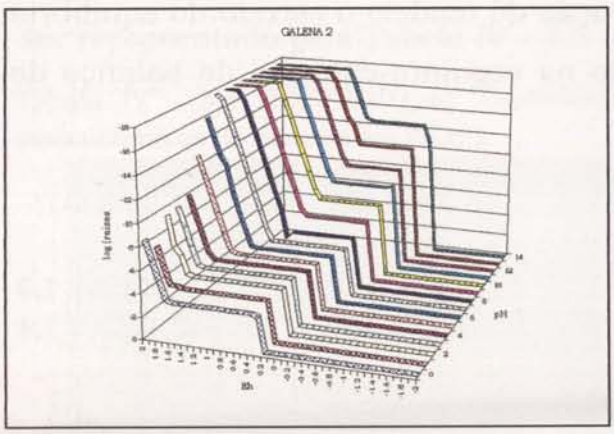


Fig. IV - 3.7 - Valor das raízes em GALENA 2.

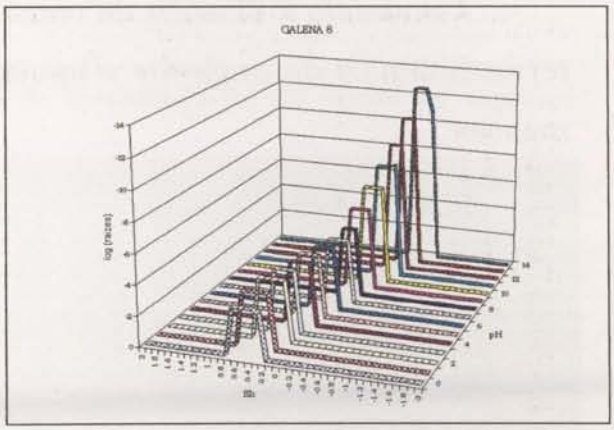


Fig. IV - 3. 8 - Valor das raízes em GALENA 8.

Enquanto que em **GALENA 2** é encontrada uma raiz para os polinómios num domínio alargado da matriz Eh/pH, no caso de **GALENA 8** o domínio de valores de raízes é muito reduzido, limitando-se a uma estreita faixa de potenciais de oxidação, que vai diminuindo de espessura à medida que o pH da polpa aumenta, e que se vai deslocando descendentemente para os ambientes menos oxidantes, sendo o restante domínio ocupado pelo valor fictício –1, correspondente à não existência de solução. Assim sendo, a hipótese inicialmente formulada não se confirma, uma vez que a não formação de anglesite não resulta do facto do somatório das espécies dissolvidas de Pb e S ultrapassar o número de moles disponível de cada elemento, mas sim porque o polinómio resultante da equação de balanço formulada não encontra solução. Por isso um novo caminho teve que ser pesquisado.

As transformações e seus coeficientes

Do exposto anteriormente, em relação aos valores encontrados para solução dos polinómios, o próximo passo é a analisar o valor dos *coeficientes de transformação.*

Atendendo à filosofia de construção do modelo o estudo do equilíbrio termodinâmico da anglesite é apoiado na seguinte equação de balanço de massas:

$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

Pb:	$\eta PbSO_4 + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A – 1.3
S:	$\eta PbSO_4 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.4

sendo, $\eta PbSO_4$ o número de moles de anglesite, Σ(Pb) e Σ(S) o número de moles de chumbo e enxofre dissolvidas e N_{Pb} e N_S o número total de moles de chumbo e enxofre, respectivamente. Uma vez que não é conhecida a contribuição dos vários compostos na forma dissolvida de chumbo e enxofre para o equilíbrio da anglesite, optamos, no caso do enxofre, por transformar cada um deles em função de concentração de $[SO_4^{2-}]$ eliminando assim algumas incógnitas da equação (procedendo-se de modo análogo para os iões plumbíferos). Após a transformação de cada uma dessas espécies é obtido o somatório:

$$\sum(S) = COEFS[6,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^5 + COEFS[7,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^4 + COEFS[8,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^3 + COEFS[9,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]^2 + COEFS[10,j,m]*\left[SO_4^{2-}\right]$$

$COEFS[6] = S_5^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

$COEFS[7] = S_4^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

$COEFS[8] = S_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

$COEFS[9] = S_2^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

$COEFS[10] = \text{Monoatómicos} \rightarrow SO_4^{2-}$

Passemos então a analisar o comportamento dos vários coeficientes de transformação (os COEF[i,j,m]) em função do pH e do Eh.

1. Transformação de S^{2-}, HS^-, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_2S_{(g)}$ e $H_2S_{(aq)}$ em $[SO_4^{2-}]$

Cada uma das espécies é transformada em $[SO_4^{2-}]$ podendo o somatório ser representado pela Tabela IV - 3.5

Tabela IV - 3.5 COEFS[10,j,m]: Coeficiente de transformação de todas as espécies monoatómicas de enxofre em $[SO_4^{2-}]$.

Eh \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.9	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.8	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.7	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.6	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.5	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.4	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.3	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.2	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1.1	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
1	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.9	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.8	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.7	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.6	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.5	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.4	99.35	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.3	110.6	984.51	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.2	4E+14	38540	9836.1	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0.1	1E+28	1E+18	1E+08	98352	983512	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
0	4E+41	4E+31	4E+21	4E+11	983554	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
-0.1	1E+55	1E+45	1E+35	1E+25	1E+15	1E+07	1E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
-0.2	5E+68	5E+58	5E+48	5E+38	5E+28	5E+18	6E+08	1E+09	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
-0.3	2E+82	2E+72	2E+62	2E+52	2E+42	2E+32	2E+22	2E+12	1E+10	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
-0.4	5E+95	5E+85	5E+75	5E+65	5E+55	5E+45	5E+35	6E+25	1E+16	1E+11	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
-0.5	2E+109	2E+99	2E+89	2E+79	2E+69	2E+59	2E+49	2E+39	3E+29	2E+20	1E+12	1E+13	1E+14	1E+15	1E+16
-0.6	6E+122	6E+112	6E+102	6E+92	6E+82	6E+72	6E+62	6E+52	1E+43	6E+33	6E+24	6E+15	1E+14	1E+15	1E+16
-0.7	2E+136	2E+126	2E+116	2E+106	2E+96	2E+86	2E+76	2E+66	4E+56	2E+47	2E+38	2E+29	2E+20	1E+15	1E+16
-0.8	6E+149	6E+139	6E+129	6E+119	6E+109	6E+99	6E+89	7E+79	1E+70	7E+60	6E+51	6E+42	7E+33	1E+25	9E+16
-0.9	2E+163	2E+153	2E+143	2E+133	2E+123	2E+113	2E+103	2E+93	4E+83	2E+74	2E+65	2E+56	2E+47	5E+38	3E+30
-1	7E+176	7E+166	7E+156	7E+146	7E+136	7E+126	7E+116	8E+106	1E+97	8E+87	7E+78	7E+69	8E+60	2E+52	9E+43
-1.1	2E+190	2E+180	2E+170	2E+160	2E+150	2E+140	2E+130	3E+120	5E+110	3E+101	2E+92	2E+83	3E+74	5E+65	3E+57
-1.2	8E+203	8E+193	8E+183	8E+173	8E+163	8E+153	8E+143	9E+133	2E+124	8E+114	8E+105	8E+96	9E+87	2E+79	1E+71
-1.3	3E+217	3E+207	3E+197	3E+187	3E+177	3E+167	3E+157	3E+147	5E+137	3E+128	3E+119	3E+110	3E+101	6E+92	3E+84
-1.4	9E+230	9E+220	9E+210	9E+200	9E+190	9E+180	9E+170	1E+161	2E+151	9E+141	9E+132	9E+123	1E+115	2E+106	1E+98
-1.5	3E+244	3E+234	3E+224	3E+214	3E+204	3E+194	3E+184	3E+174	6E+164	3E+155	3E+146	3E+137	3E+128	6E+119	4E+111
-1.6	1E+258	1E+248	1E+238	1E+228	1E+218	1E+208	1E+198	1E+188	2E+178	1E+169	1E+160	1E+151	1E+142	2E+133	1E+125
-1.7	3E+271	3E+261	3E+251	3E+241	3E+231	3E+221	3E+211	4E+201	6E+191	3E+182	3E+173	3E+164	4E+155	7E+146	4E+138
-1.8	1E+285	1E+275	1E+265	1E+255	1E+245	1E+235	1E+225	1E+215	2E+205	1E+196	1E+187	1E+178	1E+169	2E+160	1E+152
-1.9	4E+298	4E+288	4E+278	4E+268	4E+258	4E+248	4E+238	4E+228	7E+218	4E+209	4E+200	4E+191	4E+182	8E+173	5E+165
-2	+INF	1E+302	1E+292	1E+282	1E+272	1E+262	1E+252	1E+242	2E+232	1E+223	1E+214	1E+205	1E+196	3E+187	2E+179

Como podemos ver a tabela pode ser dividida em 3 áreas, a primeira, correspondente ao intervalo de Eh entre 2 e 0.4 volt, e abrangendo todo o domínio de pH. Esta, de uma forma simplista, pode ser representada por uma recta de inclinação 1.9939, ou para ser mais preciso por uma inclinação de $10^{1.99}$, visto que na figura não é considerado o valor absoluto dos coeficientes, por questões de representabilidade, mas seu logaritmo.

Em termos de interpretação, podemos afirmar que a área é caracterizada por um controlo exclusivo do pH, sendo nula a contribuição do Eh.

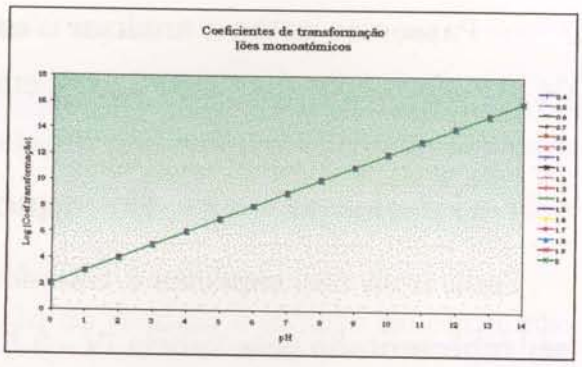


Fig. IV - 3. 9 - Transformação dos iões monoatómicos em SO_4^{2-} para Eh e [0.4 e 2].

Uma segunda área, correspondente ao intervalo de Eh [-0.8 a –2] e a todo o domínio de pH, pode ser definida. Sendo esta, por sua vez representada por um feixe de rectas paralelas, espaçadas entre si de cerca de 3E-13 e com uma inclinação média de 1E-10. Isto significa que, quer o pH, quer o Eh contribuem para a transformação.

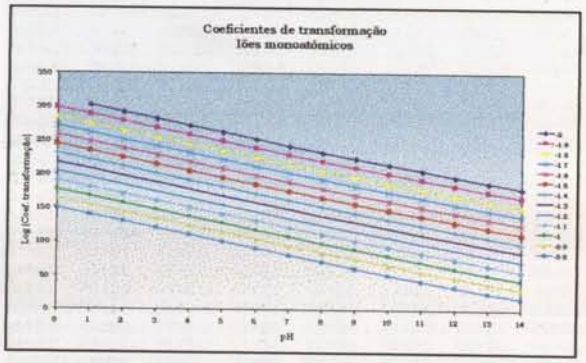


Fig. IV - 3. 10 - Transformação dos iões monoatómicos em SO_4^{2-} para Eh [-0.8 e -2].

A terceira área, intervalo de Eh [–0.8...0.4], apresenta um comportamento intermédio entre as duas anteriores. Como anteriormente, temos um feixe de rectas paralelas, cuja ordenada na origem vai diminuindo à medida que o potencial de oxidação aumenta, transformando-se então numa única recta, tal como no primeiro caso. Esta variação no comportamento das rectas, vai-se acentuando com o aumento do pH.

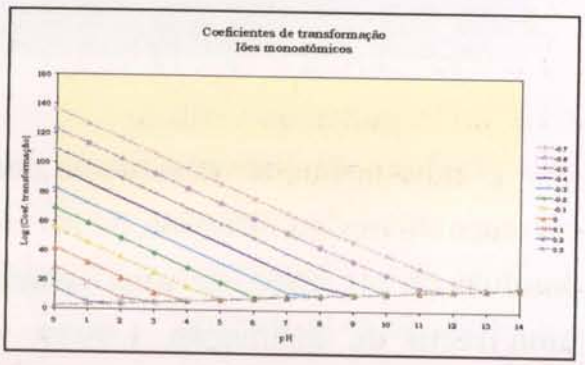


Fig. IV - 3. 11 - Transformação dos iões monoatómicos em SO_4^{2-} para Eh [-0.8 e 0.4]

2. **Transformação de S_2^{2-} e $S_2O_3^{2-}$ em $[SO_4^{2-}]$**

Cada uma das espécies é transformada em $[SO_4^{2-}]$ podendo o somatório ser representado pela Tabela IV - 3.6.

Tabela IV - 3.6 - COEFS[9,j,m]- Coeficiente de transformação de S_2^{2-} e $S_2O_3^{2-}$ em $[SO_4^{2-}]$.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	4E-233	4E-243	4E-253	4E-263	4E-273	4E-283	4E-293	4E-303	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
1.9	1E-219	1E-229	1E-239	1E-249	1E-259	1E-269	1E-279	1E-289	1E-299	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
1.8	4E-206	4E-216	4E-226	4E-236	4E-246	4E-256	4E-266	4E-276	4E-286	4E-296	4E-306	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
1.7	1E-192	1E-202	1E-212	1E-222	1E-232	1E-242	1E-252	1E-262	1E-272	1E-282	1E-292	1E-302	0E+00	0E+00	0E+00
1.6	5E-179	5E-189	5E-199	5E-209	5E-219	5E-229	5E-239	5E-249	5E-259	5E-269	5E-279	5E-289	5E-299	0E+00	0E+00
1.5	2E-165	2E-175	2E-185	2E-195	2E-205	2E-215	2E-225	2E-235	2E-245	2E-255	2E-265	2E-275	2E-285	2E-295	2E-305
1.4	5E-152	5E-162	5E-172	5E-182	5E-192	5E-202	5E-212	5E-222	5E-232	5E-242	5E-252	5E-262	5E-272	5E-282	5E-292
1.3	2E-138	2E-148	2E-158	2E-168	2E-178	2E-188	2E-198	2E-208	2E-218	2E-228	2E-238	2E-248	2E-258	2E-268	2E-278
1.2	6E-125	6E-135	6E-145	6E-155	6E-165	6E-175	6E-185	6E-195	6E-205	6E-215	6E-225	6E-235	6E-245	6E-255	6E-265
1.1	2E-111	2E-121	2E-131	2E-141	2E-151	2E-161	2E-171	2E-181	2E-191	2E-201	2E-211	2E-221	2E-231	2E-241	2E-251
1	6E-98	6E-108	6E-118	6E-128	6E-138	6E-148	6E-158	6E-168	6E-178	6E-188	6E-198	6E-208	6E-218	6E-228	6E-238
0.9	2E-84	2E-94	2E-104	2E-114	2E-124	2E-134	2E-144	2E-154	2E-164	2E-174	2E-184	2E-194	2E-204	2E-214	2E-224
0.8	7E-71	7E-81	7E-91	7E-101	7E-111	7E-121	7E-131	7E-141	7E-151	7E-161	7E-171	7E-181	7E-191	7E-201	7E-211
0.7	2E-57	2E-67	2E-77	2E-87	2E-97	2E-107	2E-117	2E-127	2E-137	2E-147	2E-157	2E-167	2E-177	2E-187	2E-197
0.6	8E-44	8E-54	8E-64	8E-74	8E-84	8E-94	8E-104	8E-114	8E-124	8E-134	8E-144	8E-154	8E-164	8E-174	8E-184
0.5	3E-30	3E-40	3E-50	3E-60	3E-70	3E-80	3E-90	3E-100	3E-110	3E-120	3E-130	3E-140	3E-150	3E-160	3E-170
0.4	9E-17	9E-27	9E-37	9E-47	9E-57	9E-67	9E-77	9E-87	9E-97	9E-107	9E-117	9E-127	9E-137	9E-147	9E-157
0.3	3E-03	3E-13	3E-23	3E-33	3E-43	3E-53	3E-63	3E-73	3E-83	3E-93	3E-103	3E-113	3E-123	3E-133	3E-143
0.2	1E+11	1E+01	1E-09	1E-19	1E-29	1E-39	1E-49	1E-59	1E-69	1E-79	1E-89	1E-99	1E-109	1E-119	1E-129
0.1	2E+34	2E+18	3E+04	3E-06	3E-16	3E-26	3E-36	3E-46	3E-56	3E-66	3E-76	3E-86	3E-96	3E-106	3E-116
Eh 0	7E+57	7E+41	7E+25	7E+09	1E-02	1E-12	1E-22	1E-32	1E-42	1E-52	1E-62	1E-72	1E-82	1E-92	1E-102
-0.1	3E+81	3E+65	3E+49	3E+33	3E+17	7E+01	4E-09	4E-19	4E-29	4E-39	4E-49	4E-59	4E-69	4E-79	4E-89
-0.2	2E+105	2E+89	2E+73	2E+57	2E+41	2E+25	2E+09	1E-05	1E-15	1E-25	1E-35	1E-45	1E-55	1E-65	1E-75
-0.3	7E+128	7E+112	7E+96	7E+80	7E+64	7E+48	7E+32	7E+16	7E+00	4E-12	4E-22	4E-32	4E-42	4E-52	4E-62
-0.4	3E+152	3E+136	3E+120	3E+104	3E+88	3E+72	3E+56	3E+40	3E+24	3E+08	5E-08	1E-18	1E-28	1E-38	1E-48
-0.5	2E+176	2E+160	2E+144	2E+128	2E+112	2E+96	2E+80	2E+64	2E+48	2E+32	2E+16	2E+00	5E-15	4E-25	4E-35
-0.6	7E+199	7E+183	7E+167	7E+151	7E+135	7E+119	7E+103	7E+87	7E+71	7E+55	7E+39	7E+23	7E+07	7E-09	2E-21
-0.7	3E+223	3E+207	3E+191	3E+175	3E+159	3E+143	3E+127	3E+111	3E+95	3E+79	3E+63	3E+47	3E+31	3E+15	3E-01
-0.8	1E+247	1E+231	1E+215	1E+199	1E+183	1E+167	1E+151	1E+135	1E+119	1E+103	1E+87	1E+71	1E+55	1E+39	1E+23
-0.9	7E+270	7E+254	7E+238	7E+222	7E+206	7E+190	7E+174	7E+158	7E+142	7E+126	7E+110	7E+94	7E+78	7E+62	7E+46
-1	3E+294	3E+278	3E+262	3E+246	3E+230	3E+214	3E+198	3E+182	3E+166	3E+150	3E+134	3E+118	3E+102	3E+86	3E+70
-1.1	+INF	1E+302	1E+286	1E+270	1E+254	1E+238	1E+222	1E+206	1E+190	1E+174	1E+158	1E+142	1E+126	1E+110	1E+94
-1.2	+INF	+INF	+INF	7E+293	7E+277	7E+261	7E+245	7E+229	7E+213	7E+197	7E+181	7E+165	7E+149	7E+133	7E+117
-1.3	+INF	+INF	+INF	+INF	3E+301	3E+285	3E+269	3E+253	3E+237	3E+221	3E+205	3E+189	3E+173	3E+157	3E+141
-1.4	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+293	1E+277	1E+261	1E+245	1E+229	1E+213	1E+197	1E+181	1E+165
-1.5	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	7E+300	7E+284	7E+268	7E+252	7E+236	7E+220	7E+204	7E+188
-1.6	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	3E+292	3E+276	3E+260	3E+244	3E+228	3E+212
-1.7	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+300	1E+284	1E+268	1E+252	1E+236
-1.8	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	6E+307	6E+291	6E+275	6E+259
-1.9	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	3E+299	3E+283
-2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+307

pH

Que, por sua vez, permite construir a Fig. IV - 3.12. onde podemos verificar que a transformação destes dois iões de enxofre é função, quer do Eh, quer do pH, sendo representada por um feixe de rectas cuja inclinação varia entre 1E-16,

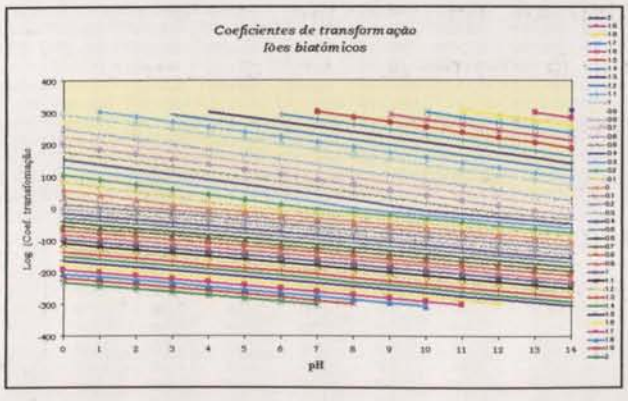


Fig. IV - 3.12 - Transformação dos iões biatómicos de enxofre em SO_4^{2-}

para potenciais de oxidação muito reduzidos, e 1E-10 para Eh muito oxidante. Dentro do feixe é também possível isolar 3 conjuntos de rectas, sendo estas em cada conjunto paralelas entre si e cujo afastamento é de 1E-24, aproximadamente, para o primeiro caso e de 1E-13 para os potenciais muito oxidantes. Esta diferença traduz a alternância do ião mais influente, ou seja, para os valores de Eh superiores a 0.2 volt o ião mais influente é o $S_2O_3^{2-}$, enquanto que para os potenciais de oxidação inferiores a zero o ião mais influente é o S_2^{2-}.

3. **Transformação de S_3^{2-} em $[SO_4^{2-}]$**

A transformação desta espécie dissolvida de enxofre pode ser representada pela Tabela IV - 3.7

Tabela IV - 3.7 – CO EFS[8,j,m]: Coeficiente de transformação de S_3^{2-} em $[SO_4^{2-}]$

Eh	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.1	3E-278	3E-302	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	2E-244	2E-268	2E-292	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9	1E-210	1E-234	1E-258	1E-282	1E-306	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.8	7E-177	7E-201	7E-225	7E-249	7E-273	7E-297	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.7	5E-143	5E-167	5E-191	5E-215	5E-239	5E-263	5E-287	0	0	0	0	0	0	0	0
0.6	3E-109	3E-133	3E-157	3E-181	3E-205	3E-229	3E-253	3E-277	3E-301	0	0	0	0	0	0
0.5	2E-75	2E-99	2E-123	2E-147	2E-171	2E-195	2E-219	2E-243	2E-267	2E-291	0	0	0	0	0
0.4	1E-41	1E-65	1E-89	1E-113	1E-137	1E-161	1E-185	1E-209	1E-233	1E-257	1E-281	1E-305	0	0	0
0.3	8E+00	8E-32	8E-56	8E-80	8E-104	8E-128	8E-152	8E-176	8E-200	8E-224	8E-248	8E-272	8E-296	0	0
0.2	5E+26	5E+02	5E-21	5E-45	5E-69	5E-93	5E-117	5E-141	5E-165	5E-190	5E-214	5E-238	5E-262	5E-286	0
0.1	3E+60	3E+36	3E+12	3E+01	3E-35	3E-59	3E-83	3E-107	3E-131	3E-155	3E-179	3E-203	3E-227	3E-251	3E-275
0	2E+94	2E+70	2E+46	2E+22	2E+00	2E-26	2E-50	2E-74	2E-98	2E-122	2E-146	2E-170	2E-194	2E-218	2E-242
-0.1	1E+128	1E+104	1E+81	1E+57	1E+33	1E+08	1E+01	1E-39	1E-63	1E-87	1E-111	1E-135	1E-159	1E-183	1E-207
-0.2	8E+161	8E+137	8E+114	8E+90	8E+66	8E+42	8E+17	8E+01	8E-30	8E-54	8E-78	8E-102	8E-126	8E-150	8E-174
-0.3	5E+195	5E+171	5E+148	5E+124	5E+100	5E+76	5E+52	5E+28	5E+03	5E-20	5E-44	5E-68	5E-92	5E-116	5E-140
-0.4	3E+229	3E+205	3E+182	3E+158	3E+134	3E+110	3E+86	3E+62	3E+38	3E+13	3E+01	3E-34	3E-58	3E-82	3E-106
-0.5	2E+263	2E+239	2E+216	2E+192	2E+168	2E+144	2E+120	2E+96	2E+72	2E+48	2E+24	2E+01	2E-24	2E-48	2E-72
-0.6	1E+297	1E+273	1E+250	1E+226	1E+202	1E+178	1E+154	1E+130	1E+106	1E+82	1E+58	1E+34	1E+09	1E+01	1E-38
-0.7	+INF	9E+306	9E+283	9E+259	9E+235	9E+211	9E+187	9E+163	9E+139	9E+115	9E+91	9E+67	9E+43	9E+18	9E+01
-0.8	+INF	+INF	+INF	6E+293	6E+269	6E+245	6E+221	6E+197	6E+173	6E+149	6E+125	6E+101	6E+77	6E+53	6E+29
-0.9	+INF	+INF	+INF	+INF	4E+303	4E+279	4E+255	4E+231	4E+207	4E+183	4E+159	4E+135	4E+111	4E+87	4E+63
-1	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	2E+289	2E+265	2E+241	2E+217	2E+193	2E+169	2E+145	2E+121	2E+97
-1.1	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	2E+299	2E+275	2E+251	2E+227	2E+203	2E+179	2E+155	2E+131
-1.2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+307	1E+285	1E+261	1E+237	1E+213	1E+189	1E+165
-1.3	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	6E+294	6E+270	6E+246	6E+222	6E+198
-1.4	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	4E+303	4E+279	4E+255	4E+231
-1.5	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	3E+290	3E+266
-1.6	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	2E+300
-1.7	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.8	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.9	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF

pH

Ou pela Fig. IV - 3.13, cuja análise nos permite verificar que a transformação de S_3^{2-} pode ser ilustrada por um conjunto de rectas paralelas, espaçadas de 6.5E+33, e de inclinação 1E-24. Significa isto que o equilíbrio entre S_3^{2-} e SO_4^{2-} é influenciado, simultaneamente, pelo pH e pelo Eh.

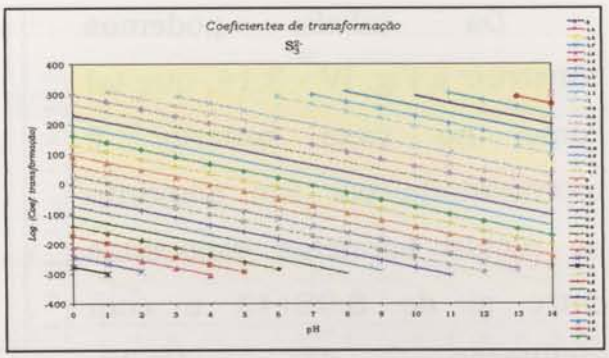


Fig. IV - 3.13 - Transformação de S_3^{2-} em SO_4^{2-}

4. **Transformação de S_4^{2-} em $[SO_4^{2-}]$**

A transformação desta espécie dissolvida de enxofre pode ser representada pela Tabela IV - 3.8.

Tabela IV - 3.8– COEFS[7,j,m]: Coeficiente de transformação de S_4^{2-} em $[SO_4^{2-}]$.

Eh \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9	8E-265	8E-297	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.8	7E-221	7E-253	7E-285	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.7	6E-177	6E-209	6E-241	6E-273	6E-305	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.6	5E-133	5E-165	5E-197	5E-229	5E-261	5E-293	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	5E-89	5E-121	5E-153	5E-185	5E-217	5E-249	5E-281	0	0	0	0	0	0	0	0
0.4	4E-45	4E-77	4E-109	4E-141	4E-173	4E-205	4E-237	4E-269	4E-301	0	0	0	0	0	0
0.3	4E-01	4E-33	4E-65	4E-97	4E-129	4E-161	4E-193	4E-225	4E-257	4E-289	0	0	0	0	0
0.2	3E+43	3E+11	3E-21	3E-53	3E-85	3E-117	3E-149	3E-181	3E-213	3E-245	3E-277	0	0	0	0
0.1	3E+87	3E+55	3E+23	3E-09	3E-41	3E-73	3E-105	3E-137	3E-169	3E-201	3E-233	3E-265	3E-297	0	0
0	3E+131	3E+99	3E+67	3E+35	3E+03	3E-29	3E-61	3E-93	3E-125	3E-157	3E-189	3E-221	3E-253	3E-285	0
-0.1	2E+175	2E+143	2E+111	2E+79	2E+47	2E+15	2E-17	2E-49	2E-81	2E-113	2E-145	2E-177	2E-209	2E-241	2E-273
-0.2	2E+219	2E+187	2E+155	2E+123	2E+91	2E+59	2E+27	2E-05	2E-37	2E-69	2E-101	2E-133	2E-165	2E-197	2E-229
-0.3	2E+263	2E+231	2E+199	2E+167	2E+135	2E+103	2E+71	2E+39	2E+07	2E-25	2E-57	2E-89	2E-121	2E-153	2E-185
-0.4	2E+307	2E+275	2E+243	2E+211	2E+179	2E+147	2E+115	2E+83	2E+51	2E+19	2E-13	2E-45	2E-77	2E-109	2E-141
-0.5	+INF	+INF	2E+287	2E+255	2E+223	2E+191	2E+159	2E+127	2E+95	2E+63	2E+31	2E-01	2E-33	2E-65	2E-97
-0.6	+INF	+INF	+INF	1E+299	1E+267	1E+235	1E+203	1E+171	1E+139	1E+107	1E+75	1E+43	1E+11	1E-21	1E-53
-0.7	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+279	1E+247	1E+215	1E+183	1E+151	1E+119	1E+87	1E+55	1E+23	1E-09
-0.8	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+291	1E+259	1E+227	1E+195	1E+163	1E+131	1E+99	1E+67	1E+35
-0.9	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	9E+302	9E+270	9E+238	9E+206	9E+174	9E+142	9E+110	9E+78
-1	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	8E+282	8E+250	8E+218	8E+186	8E+154	8E+122
-1.1	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	7E+294	7E+262	7E+230	7E+198	7E+166
-1.2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	7E+306	7E+274	7E+242	7E+210
-1.3	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	6E+286	6E+254
-1.4	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	5E+298
-1.5	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.6	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.7	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.8	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.9	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF

Da tabela podemos construir a Fig. IV - 3.14, que tal como no caso anterior é representada por um conjunto de rectas paralelas espaçadas entre si de 8.9E+43 e com inclinação de 1E-32. Concluindo-se, igualmente, que o equilíbrio entre estes iões é função do pH e do Eh.

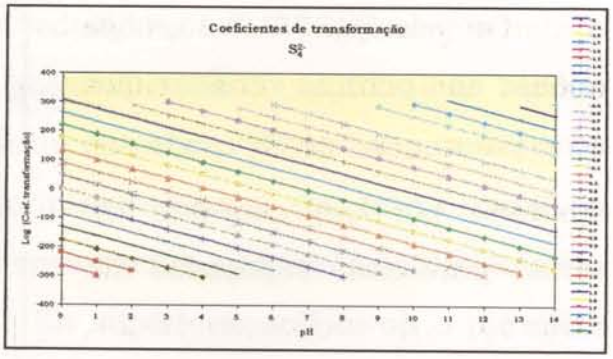


Fig. IV - 3.14 - Transformação de S_4^{2-} em SO_4^{2-}

5. Transformação de S_5^{2-} em $[SO_4^{2-}]$

A transformação deste ião pode ser representada pela Tabela IV – 3.9.

Tabela IV - 3.9- COEFS[6,j,m] – Coeficiente de transformação de S_5^{2-} em $[SO_4^{2-}]$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.8	3E-266	3E-306	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.7	3E-212	3E-252	3E-292	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.6	4E-158	4E-198	4E-238	4E-278	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	5E-104	5E-144	5E-184	5E-224	5E-264	5E-304	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.4	6E-50	6E-90	6E-130	6E-170	6E-210	6E-250	6E-290	0	0	0	0	0	0	0	0
0.3	8E+04	8E-36	8E-76	8E-116	8E-156	8E-196	8E-236	8E-276	0	0	0	0	0	0	0
0.2	9E+58	9E+18	9E-22	9E-62	9E-102	9E-142	9E-182	9E-222	9E-262	9E-302	0	0	0	0	0
0.1	1E+113	1E+73	1E+33	1E-07	1E-47	1E-87	1E-127	1E-167	1E-207	1E-247	1E-287	0	0	0	0
Eh 0	1E+167	1E+127	1E+87	1E+47	1E+07	1E-33	1E-73	1E-113	1E-153	1E-193	1E-233	1E-273	0	0	0
-0.1	2E+221	2E+181	2E+141	2E+101	2E+61	2E+21	2E-19	2E-59	2E-99	2E-139	2E-179	2E-219	2E-259	2E-299	0
-0.2	2E+275	2E+235	2E+195	2E+155	2E+115	2E+75	2E+35	2E-05	2E-45	2E-85	2E-125	2E-165	2E-205	2E-245	2E-285
-0.3	+INF	3E+289	3E+249	3E+209	3E+169	3E+129	3E+89	3E+49	3E+09	3E-31	3E-71	3E-111	3E-151	3E-191	3E-231
-0.4	+INF	+INF	3E+303	3E+263	3E+223	3E+183	3E+143	3E+103	3E+63	3E+23	3E-17	3E-57	3E-97	3E-137	3E-177
-0.5	+INF	+INF	+INF	+INF	4E+277	4E+237	4E+197	4E+157	4E+117	4E+77	4E+37	4E-03	4E-43	4E-83	4E-123
-0.6	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	5E+291	5E+251	5E+211	5E+171	5E+131	5E+91	5E+51	5E+11	5E-29	5E-69
-0.7	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	6E+305	6E+265	6E+225	6E+185	6E+145	6E+105	6E+65	6E+25	6E-15
-0.8	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	8E+279	8E+239	8E+199	8E+159	8E+119	8E+79	8E+39
-0.9	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	9E+293	9E+253	9E+213	9E+173	9E+133	9E+93
-1	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+308	1E+268	1E+228	1E+188	1E+148
-1.1	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	1E+282	1E+242	1E+202
-1.2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	2E+296	2E+256
-1.3	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.4	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.5	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.6	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.7	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.8	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-1.9	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
-2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF

pH

Tabela IV - 3.10 - Exemplos da variação dos coeficientes função do pH e Eh de trabalho.

pH	Eh	COEFS[10,j,m]	COEFS[9,j,m]	COEFS[8,j,m]	COEFS[7,j,m]	COEFS[6,j,m]
0	2	99.35	4E-233	0	0	0
	1	99.35	6E-98	2E-278	0	0
	0	4E+41	7E+57	2E+94	3E+131	1E+167
	-1	7E+176	3E+294	+INF	+INF	+INF
	-2	+INF	+INF	+INF	+INF	+INF
1	2	984.51	4E-243	0	0	0
	1	984.51	6E-108	2E-268	0	0
	0	4E+31	7E+41	2E+70	3E+99	1E+127
	-1	7E+166	3E+278	+INF	+INF	+INF
	-2	1E+302	+INF	+INF	+INF	+INF
2	2	9836.1	4E-253	0	0	0
	1	9836.1	6E-118	2E-292	0	0
	0	4E+21	7E+25	2E+46	3E+67	1E+87
	-1	7E+156	3E+262	+INF	+INF	+INF
	-2	1E+292	+INF	+INF	+INF	+INF
3	2	98352	4E-263	0	0	0
	1	98352	6E-128	0	0	0
	0	4E+11	7E+9	2E+22	3E+35	1E+47
	-1	7E+146	3E+246	+INF	+INF	+INF
	-2	1E+282	+INF	+INF	+INF	+INF
4	2	983512	4E-273	0	0	0
	1	983512	6E-138	0	0	0
	0	983554	1E-02	2E+02	3E+03	1E+07
	-1	73+136	3E+230	+INF	+INF	+INF
	-2	1E+272	+INF	+INF	+INF	+INF
5	2	1E+07	4E-283	0	0	0
	1	1E+07	6E-148	0	0	0
	0	1E+07	1E-12	2E-26	3E-29	1E-33
	-1	7E+126	3E+214	+INF	+INF	+INF
	-2	1E+262	+INF	+INF	+INF	+INF
6	2	1E+08	4E-293	0	0	0
	1	1E+08	6E-158	0	0	0
	0	1E+08	1E-22	2E-50	3E-61	1E-73
	-1	7E+116	3E+198	2E+288	+INF	+INF
	-2	1E+252	+INF	+INF	+INF	+INF
7	2	1E+09	4E-303	0	0	0
	1	1E+09	6E-168	0	0	0
	0	1E+09	1E-32	2E-74	3E-93	1E-113
	-1	8E+106	3E+182	2E+264	+INF	+INF
	-2	1E+242	+INF	+INF	+INF	+INF
8	2	1E+10	0	0	0	0
	1	1E+10	6E-178	0	0	0
	0	1E+10	1E-42	2E-98	3E-125	1E-153
	-1	1E+97	3E+166	2E+40	+INF	+INF
	-2	1E+232	+INF	+INF	+INF	+INF
9	2	1E+11	0	0	0	0
	1	1E+11	6E-188	0	0	0
	0	1E+11	1E-52	2E-122	3E-157	1E-193
	-1	8E+87	3E+150	2E+216	8E+282	+INF
	-2	1E+223	+INF	+INF	+INF	+INF
10	2	1E+12	0	0	0	0
	1	1E+12	6E-198	0	0	0
	0	1E+12	1E-62	2E-146	3E-189	1E-233
	-1	7E+78	3E+134	2E+192	8E+250	1E+308
	-2	1E+214	+INF	+INF	+INF	+INF
11	2	1E+13	0	0	0	0
	1	1E+13	6E-208	0	0	0
	0	1E+13	1E-72	2E-170	3E-221	1E-273
	-1	7E+69	3E+118	2E+168	8E+218	1E+688
	-2	1E+205	+INF	+INF	+INF	+INF
12	2	1E+14	0	0	0	0
	1	1E+14	6E-218	0	0	0
	0	1E+14	1E-82	2E-194	3E-253	0
	-1	8E+60	3E+102	2E+144	8E+186	1E+228
	-2	1E+196	+INF	+INF	+INF	+INF
13	2	1E+15	0	0	0	0
	1	1E+15	6E-228	0	0	0
	0	1E+15	1E-92	2E-218	3E-285	0
	-1	2E+52	3E+86	2E+120	8E+154	1E+188
	-2	3E+187	+INF	+INF	+INF	+INF
14	2	1E+16	0	0	0	0
	1	1E+16	6E-238	0	0	0
	0	1E+16	1E-102	2E-242	0	0
	-1	9E+43	3E+70	2E+96	8E+122	1E+148
	-2	2E+179	1E+307	+INF	+INF	+INF

Além desta variação, é também visível, na tabela resumo, mas principalmente nas matrizes individuais, que existem elementos nulos que definem uma área, uma segunda área de valores numéricos e ainda uma outra cujos elementos estão codificados pela designação +INF. Ao tentar interpretar os elementos nulos, bem como os codificados, começamos antes de mais por averiguar os limites de representabilidade da linguagem de programação utilizada - o PASCAL para UNIX. No nosso programa, os valores são representados em vírgula flutuante usando o máximo de capacidade permitida pela linguagem. Que é, neste caso a representação do tipo Longreal, cujos limites estão compreendidos entre os valores:

$-1.797693134862315*10^{308}$ .. $-4.940656458412466*10^{-324}$, 0, $4.940656458412466*10^{-324}$ .. $1.797693134862315*10^{308}$

possuindo, por isso esta representação, uma precisão e um intervalo de variação muito maior que as restantes representações de reais, como por exemplo a do tipo Real: $-3.402823*10^{38}$ ... $-1.401298*10^{-45}$, 0, $1.401298*10^{-45}$.. $3.402823*10^{38}$.

Confrontando estes limites de representação com os valores dos coeficientes e sua evolução ao longo de cada coluna, traduzida, na análise feita anteriormente, pela distância entre as diferentes rectas, começamos a suspeitar que os valores previsíveis para os elementos codificados, provavelmente, ultrapassariam os limites da representação PASCAL. Por isso, fomos analisar a forma dos vários coeficientes de transformação concluindo daí que, maioritariamente, eles estão na forma de exponenciais de 10. Então, fomos calcular, não o valor dos coeficientes (pois como vimos não é possível), mas sim os valores dos vários expoentes destas variáveis.

Tabela IV - 3.11- Expoentes dos coeficientes de S_4^{2-}

Eh \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	-7.5E+02	-7.8E+02	-8.1E+02	-8.4E+02	-8.8E+02	-9.1E+02	-9.4E+02	-9.7E+02	-1.0E+03	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03	-1.2E+03
1.9	-7.0E+02	-7.4E+02	-7.7E+02	-8.0E+02	-8.3E+02	-8.6E+02	-9.0E+02	-9.3E+02	-9.6E+02	-9.9E+02	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03
1.8	-6.6E+02	-6.9E+02	-7.2E+02	-7.6E+02	-7.9E+02	-8.2E+02	-8.5E+02	-8.8E+02	-9.2E+02	-9.5E+02	-9.8E+02	-1.0E+03	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03
1.7	-6.2E+02	-6.5E+02	-6.8E+02	-7.1E+02	-7.4E+02	-7.8E+02	-8.1E+02	-8.4E+02	-8.7E+02	-9.0E+02	-9.4E+02	-9.7E+02	-1.0E+03	-1.0E+03	-1.1E+03
1.6	-5.7E+02	-6.0E+02	-6.4E+02	-6.7E+02	-7.0E+02	-7.3E+02	-7.6E+02	-8.0E+02	-8.3E+02	-8.6E+02	-8.9E+02	-9.2E+02	-9.6E+02	-9.9E+02	-1.0E+03
1.5	-5.3E+02	-5.6E+02	-5.9E+02	-6.2E+02	-6.6E+02	-6.9E+02	-7.2E+02	-7.5E+02	-7.8E+02	-8.2E+02	-8.5E+02	-8.8E+02	-9.1E+02	-9.4E+02	-9.8E+02
1.4	-4.8E+02	-5.2E+02	-5.5E+02	-5.8E+02	-6.1E+02	-6.4E+02	-6.8E+02	-7.1E+02	-7.4E+02	-7.7E+02	-8.0E+02	-8.4E+02	-8.7E+02	-9.0E+02	-9.3E+02
1.3	-4.4E+02	-4.7E+02	-5.0E+02	-5.4E+02	-5.7E+02	-6.0E+02	-6.3E+02	-6.6E+02	-7.0E+02	-7.3E+02	-7.6E+02	-7.9E+02	-8.2E+02	-8.6E+02	-8.9E+02
1.2	-4.0E+02	-4.3E+02	-4.6E+02	-4.9E+02	-5.2E+02	-5.6E+02	-5.9E+02	-6.2E+02	-6.5E+02	-6.8E+02	-7.2E+02	-7.5E+02	-7.8E+02	-8.1E+02	-8.4E+02
1.1	-3.5E+02	-3.8E+02	-4.2E+02	-4.5E+02	-4.8E+02	-5.1E+02	-5.4E+02	-5.8E+02	-6.1E+02	-6.4E+02	-6.7E+02	-7.0E+02	-7.4E+02	-7.7E+02	-8.0E+02
1	-3.1E+02	-3.4E+02	-3.7E+02	-4.0E+02	-4.4E+02	-4.7E+02	-5.0E+02	-5.3E+02	-5.6E+02	-6.0E+02	-6.3E+02	-6.6E+02	-6.9E+02	-7.2E+02	-7.6E+02
0.9	-2.6E+02	-3.0E+02	-3.3E+02	-3.6E+02	-3.9E+02	-4.2E+02	-4.6E+02	-4.9E+02	-5.2E+02	-5.5E+02	-5.8E+02	-6.2E+02	-6.5E+02	-6.8E+02	-7.1E+02
0.8	-2.2E+02	-2.5E+02	-2.8E+02	-3.2E+02	-3.5E+02	-3.8E+02	-4.1E+02	-4.4E+02	-4.8E+02	-5.1E+02	-5.4E+02	-5.7E+02	-6.0E+02	-6.4E+02	-6.7E+02
0.7	-1.8E+02	-2.1E+02	-2.4E+02	-2.7E+02	-3.0E+02	-3.4E+02	-3.7E+02	-4.0E+02	-4.3E+02	-4.6E+02	-5.0E+02	-5.3E+02	-5.6E+02	-5.9E+02	-6.2E+02
0.6	-1.3E+02	-1.6E+02	-2.0E+02	-2.3E+02	-2.6E+02	-2.9E+02	-3.2E+02	-3.6E+02	-3.9E+02	-4.2E+02	-4.5E+02	-4.8E+02	-5.2E+02	-5.5E+02	-5.8E+02
0.5	-8.9E+01	-1.2E+02	-1.5E+02	-1.8E+02	-2.2E+02	-2.5E+02	-2.8E+02	-3.1E+02	-3.4E+02	-3.8E+02	-4.1E+02	-4.4E+02	-4.7E+02	-5.0E+02	-5.4E+02
0.4	-4.5E+01	-7.7E+01	-1.1E+02	-1.4E+02	-1.7E+02	-2.0E+02	-2.4E+02	-2.7E+02	-3.0E+02	-3.3E+02	-3.6E+02	-4.0E+02	-4.3E+02	-4.6E+02	-4.9E+02
0.3	-1.0E+00	-3.3E+01	-6.5E+01	-9.7E+01	-1.3E+02	-1.6E+02	-1.9E+02	-2.3E+02	-2.6E+02	-2.9E+02	-3.2E+02	-3.5E+02	-3.9E+02	-4.2E+02	-4.5E+02
0.2	4.3E+01	1.1E+01	-2.1E+01	-5.3E+01	-8.5E+01	-1.2E+02	-1.5E+02	-1.8E+02	-2.1E+02	-2.5E+02	-2.8E+02	-3.1E+02	-3.4E+02	-3.7E+02	-4.1E+02
0.1	8.7E+01	5.5E+01	2.3E+01	-9.1E+00	-4.1E+01	-7.3E+01	-1.1E+02	-1.4E+02	-1.7E+02	-2.0E+02	-2.3E+02	-2.7E+02	-3.0E+02	-3.3E+02	-3.6E+02
0	1.3E+02	9.9E+01	6.7E+01	3.5E+01	2.8E+00	-2.9E+01	-6.1E+01	-9.3E+01	-1.3E+02	-1.6E+02	-1.9E+02	-2.2E+02	-2.5E+02	-2.9E+02	-3.2E+02
-0.1	1.7E+02	1.4E+02	1.1E+02	7.9E+01	4.7E+01	1.5E+01	-1.7E+01	-4.9E+01	-8.1E+01	-1.1E+02	-1.5E+02	-1.8E+02	-2.1E+02	-2.4E+02	-2.7E+02
-0.2	2.2E+02	1.9E+02	1.5E+02	1.2E+02	9.1E+01	5.9E+01	2.7E+01	-5.3E+00	-3.7E+01	-6.9E+01	-1.0E+02	-1.3E+02	-1.7E+02	-2.0E+02	-2.3E+02
-0.3	2.6E+02	2.3E+02	2.0E+02	1.7E+02	1.3E+02	1.0E+02	7.1E+01	3.9E+01	6.7E+00	-2.5E+01	-5.7E+01	-8.9E+01	-1.2E+02	-1.5E+02	-1.9E+02
-0.4	3.1E+02	2.7E+02	2.4E+02	2.1E+02	1.8E+02	1.5E+02	1.1E+02	8.3E+01	5.1E+01	1.9E+01	-1.3E+01	-4.5E+01	-7.7E+01	-1.1E+02	-1.4E+02
-0.5	3.5E+02	3.2E+02	2.9E+02	2.5E+02	2.2E+02	1.9E+02	1.6E+02	1.3E+02	9.5E+01	6.3E+01	3.1E+01	-1.4E+00	-3.3E+01	-6.5E+01	-9.7E+01
-0.6	3.9E+02	3.6E+02	3.3E+02	3.0E+02	2.7E+02	2.3E+02	2.0E+02	1.7E+02	1.4E+02	1.1E+02	7.5E+01	4.3E+01	1.1E+01	-2.1E+01	-5.3E+01
-0.7	4.4E+02	4.1E+02	3.7E+02	3.4E+02	3.1E+02	2.8E+02	2.5E+02	2.1E+02	1.8E+02	1.5E+02	1.2E+02	8.6E+01	5.4E+01	2.2E+01	-9.5E+00
-0.8	4.8E+02	4.5E+02	4.2E+02	3.9E+02	3.5E+02	3.2E+02	2.9E+02	2.6E+02	2.3E+02	1.9E+02	1.6E+02	1.3E+02	9.8E+01	6.6E+01	3.4E+01
-0.9	5.3E+02	4.9E+02	4.6E+02	4.3E+02	4.0E+02	3.7E+02	3.3E+02	3.0E+02	2.7E+02	2.4E+02	2.1E+02	1.7E+02	1.4E+02	1.1E+02	7.8E+01
-1	5.7E+02	5.4E+02	5.1E+02	4.7E+02	4.4E+02	4.1E+02	3.8E+02	3.5E+02	3.1E+02	2.8E+02	2.5E+02	2.2E+02	1.9E+02	1.5E+02	1.2E+02
-1.1	6.1E+02	5.8E+02	5.5E+02	5.2E+02	4.9E+02	4.5E+02	4.2E+02	3.9E+02	3.6E+02	3.3E+02	2.9E+02	2.6E+02	2.3E+02	2.0E+02	1.7E+02
-1.2	6.6E+02	6.3E+02	5.9E+02	5.6E+02	5.3E+02	5.0E+02	4.7E+02	4.3E+02	4.0E+02	3.7E+02	3.4E+02	3.1E+02	2.7E+02	2.4E+02	2.1E+02
-1.3	7.0E+02	6.7E+02	6.4E+02	6.1E+02	5.7E+02	5.4E+02	5.1E+02	4.8E+02	4.5E+02	4.1E+02	3.8E+02	3.5E+02	3.2E+02	2.9E+02	2.5E+02
-1.4	7.5E+02	7.1E+02	6.8E+02	6.5E+02	6.2E+02	5.9E+02	5.5E+02	5.2E+02	4.9E+02	4.6E+02	4.3E+02	3.9E+02	3.6E+02	3.3E+02	3.0E+02
-1.5	7.9E+02	7.6E+02	7.3E+02	6.9E+02	6.6E+02	6.3E+02	6.0E+02	5.7E+02	5.3E+02	5.0E+02	4.7E+02	4.4E+02	4.1E+02	3.7E+02	3.4E+02
-1.6	8.3E+02	8.0E+02	7.7E+02	7.4E+02	7.1E+02	6.7E+02	6.4E+02	6.1E+02	5.8E+02	5.5E+02	5.1E+02	4.8E+02	4.5E+02	4.2E+02	3.9E+02
-1.7	8.8E+02	8.5E+02	8.1E+02	7.8E+02	7.5E+02	7.2E+02	6.9E+02	6.5E+02	6.2E+02	5.9E+02	5.6E+02	5.3E+02	4.9E+02	4.6E+02	4.3E+02
-1.8	9.2E+02	8.9E+02	8.6E+02	8.3E+02	7.9E+02	7.6E+02	7.3E+02	7.0E+02	6.7E+02	6.3E+02	6.0E+02	5.7E+02	5.4E+02	5.1E+02	4.7E+02
-1.9	9.7E+02	9.3E+02	9.0E+02	8.7E+02	8.4E+02	8.1E+02	7.7E+02	7.4E+02	7.1E+02	6.8E+02	6.5E+02	6.1E+02	5.8E+02	5.5E+02	5.2E+02
-2	1.0E+03	9.8E+02	9.5E+02	9.1E+02	8.8E+02	8.5E+02	8.2E+02	7.9E+02	7.5E+02	7.2E+02	6.9E+02	6.6E+02	6.3E+02	5.9E+02	5.6E+02

Tabela IV - 3.12- Expoentes dos coeficientes de S_5^{2-}

Eh \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	-9.1E+02	-9.5E+02	-9.9E+02	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.3E+03	-1.3E+03	-1.4E+03	-1.4E+03	-1.4E+03	-1.5E+03
1.9	-8.6E+02	-9.0E+02	-9.4E+02	-9.8E+02	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.3E+03	-1.3E+03	-1.3E+03	-1.4E+03	-1.4E+03
1.8	-8.1E+02	-8.5E+02	-8.9E+02	-9.3E+02	-9.7E+02	-1.0E+03	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.3E+03	-1.3E+03	-1.4E+03
1.7	-7.5E+02	-7.9E+02	-8.3E+02	-8.7E+02	-9.1E+02	-9.5E+02	-9.9E+02	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.3E+03	-1.3E+03
1.6	-7.0E+02	-7.4E+02	-7.8E+02	-8.2E+02	-8.6E+02	-9.0E+02	-9.4E+02	-9.8E+02	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03	-1.2E+03	-1.3E+03
1.5	-6.4E+02	-6.8E+02	-7.2E+02	-7.6E+02	-8.0E+02	-8.4E+02	-8.8E+02	-9.2E+02	-9.6E+02	-1.0E+03	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03	-1.2E+03
1.4	-5.9E+02	-6.3E+02	-6.7E+02	-7.1E+02	-7.5E+02	-7.9E+02	-8.3E+02	-8.7E+02	-9.1E+02	-9.5E+02	-9.9E+02	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03	-1.2E+03
1.3	-5.4E+02	-5.8E+02	-6.2E+02	-6.6E+02	-7.0E+02	-7.4E+02	-7.8E+02	-8.2E+02	-8.6E+02	-9.0E+02	-9.4E+02	-9.8E+02	-1.0E+03	-1.1E+03	-1.1E+03
1.2	-4.8E+02	-5.2E+02	-5.6E+02	-6.0E+02	-6.4E+02	-6.8E+02	-7.2E+02	-7.6E+02	-8.0E+02	-8.4E+02	-8.8E+02	-9.2E+02	-9.6E+02	-1.0E+03	-1.0E+03
1.1	-4.3E+02	-4.7E+02	-5.1E+02	-5.5E+02	-5.9E+02	-6.3E+02	-6.7E+02	-7.1E+02	-7.5E+02	-7.9E+02	-8.3E+02	-8.7E+02	-9.1E+02	-9.5E+02	-9.9E+02
1	-3.7E+02	-4.1E+02	-4.5E+02	-4.9E+02	-5.3E+02	-5.7E+02	-6.1E+02	-6.5E+02	-6.9E+02	-7.3E+02	-7.7E+02	-8.1E+02	-8.5E+02	-8.9E+02	-9.3E+02
0.9	-3.2E+02	-3.6E+02	-4.0E+02	-4.4E+02	-4.8E+02	-5.2E+02	-5.6E+02	-6.0E+02	-6.4E+02	-6.8E+02	-7.2E+02	-7.6E+02	-8.0E+02	-8.4E+02	-8.8E+02
0.8	-2.7E+02	-3.1E+02	-3.5E+02	-3.9E+02	-4.3E+02	-4.7E+02	-5.1E+02	-5.5E+02	-5.9E+02	-6.3E+02	-6.7E+02	-7.1E+02	-7.5E+02	-7.9E+02	-8.3E+02
0.7	-2.1E+02	-2.5E+02	-2.9E+02	-3.3E+02	-3.7E+02	-4.1E+02	-4.5E+02	-4.9E+02	-5.3E+02	-5.7E+02	-6.1E+02	-6.5E+02	-6.9E+02	-7.3E+02	-7.7E+02
0.6	-1.6E+02	-2.0E+02	-2.4E+02	-2.8E+02	-3.2E+02	-3.6E+02	-4.0E+02	-4.4E+02	-4.8E+02	-5.2E+02	-5.6E+02	-6.0E+02	-6.4E+02	-6.8E+02	-7.2E+02
0.5	-1.0E+02	-1.4E+02	-1.8E+02	-2.2E+02	-2.6E+02	-3.0E+02	-3.4E+02	-3.8E+02	-4.2E+02	-4.6E+02	-5.0E+02	-5.4E+02	-5.8E+02	-6.2E+02	-6.6E+02
0.4	-4.9E+01	-8.9E+01	-1.3E+02	-1.7E+02	-2.1E+02	-2.5E+02	-2.9E+02	-3.3E+02	-3.7E+02	-4.1E+02	-4.5E+02	-4.9E+02	-5.3E+02	-5.7E+02	-6.1E+02
0.3	4.9E+00	-3.5E+01	-7.5E+01	-1.2E+02	-1.6E+02	-2.0E+02	-2.4E+02	-2.8E+02	-3.2E+02	-3.6E+02	-4.0E+02	-4.4E+02	-4.8E+02	-5.2E+02	-5.6E+02
0.2	5.9E+01	1.9E+01	-2.1E+01	-6.1E+01	-1.0E+02	-1.4E+02	-1.8E+02	-2.2E+02	-2.6E+02	-3.0E+02	-3.4E+02	-3.8E+02	-4.2E+02	-4.6E+02	-5.0E+02
0.1	1.1E+02	7.3E+01	3.3E+01	-6.9E+00	-4.7E+01	-8.7E+01	-1.3E+02	-1.7E+02	-2.1E+02	-2.5E+02	-2.9E+02	-3.3E+02	-3.7E+02	-4.1E+02	-4.5E+02
0	1.7E+02	1.3E+02	8.7E+01	4.7E+01	7.1E+00	-3.3E+01	-7.3E+01	-1.1E+02	-1.5E+02	-1.9E+02	-2.3E+02	-2.7E+02	-3.1E+02	-3.5E+02	-3.9E+02
-0.1	2.2E+02	1.8E+02	1.4E+02	1.0E+02	6.1E+01	2.1E+01	-1.9E+01	-5.9E+01	-9.9E+01	-1.4E+02	-1.8E+02	-2.2E+02	-2.6E+02	-3.0E+02	-3.4E+02
-0.2	2.8E+02	2.4E+02	2.0E+02	1.6E+02	1.2E+02	7.5E+01	3.5E+01	-4.7E+00	-4.5E+01	-8.5E+01	-1.2E+02	-1.6E+02	-2.0E+02	-2.4E+02	-2.8E+02
-0.3	3.3E+02	2.9E+02	2.5E+02	2.1E+02	1.7E+02	1.3E+02	8.9E+01	4.9E+01	9.4E+00	-3.1E+01	-7.1E+01	-1.1E+02	-1.5E+02	-1.9E+02	-2.3E+02
-0.4	3.8E+02	3.4E+02	3.0E+02	2.6E+02	2.2E+02	1.8E+02	1.4E+02	1.0E+02	6.4E+01	2.4E+01	-1.6E+01	-5.6E+01	-9.6E+01	-1.4E+02	-1.8E+02
-0.5	4.4E+02	4.0E+02	3.6E+02	3.2E+02	2.8E+02	2.4E+02	2.0E+02	1.6E+02	1.2E+02	7.8E+01	3.8E+01	-2.4E+00	-4.2E+01	-8.2E+01	-1.2E+02
-0.6	4.9E+02	4.5E+02	4.1E+02	3.7E+02	3.3E+02	2.9E+02	2.5E+02	2.1E+02	1.7E+02	1.3E+02	9.2E+01	5.2E+01	1.2E+01	-2.8E+01	-6.8E+01
-0.7	5.5E+02	5.1E+02	4.7E+02	4.3E+02	3.9E+02	3.5E+02	3.1E+02	2.7E+02	2.3E+02	1.9E+02	1.5E+02	1.1E+02	6.6E+01	2.6E+01	-1.4E+01
-0.8	6.0E+02	5.6E+02	5.2E+02	4.8E+02	4.4E+02	4.0E+02	3.6E+02	3.2E+02	2.8E+02	2.4E+02	2.0E+02	1.6E+02	1.2E+02	8.0E+01	4.0E+01
-0.9	6.5E+02	6.1E+02	5.7E+02	5.3E+02	4.9E+02	4.5E+02	4.1E+02	3.7E+02	3.3E+02	2.9E+02	2.5E+02	2.1E+02	1.7E+02	1.3E+02	9.4E+01
-1	7.1E+02	6.7E+02	6.3E+02	5.9E+02	5.5E+02	5.1E+02	4.7E+02	4.3E+02	3.9E+02	3.5E+02	3.1E+02	2.7E+02	2.3E+02	1.9E+02	1.5E+02
-1.1	7.6E+02	7.2E+02	6.8E+02	6.4E+02	6.0E+02	5.6E+02	5.2E+02	4.8E+02	4.4E+02	4.0E+02	3.6E+02	3.2E+02	2.8E+02	2.4E+02	2.0E+02
-1.2	8.2E+02	7.8E+02	7.4E+02	7.0E+02	6.6E+02	6.2E+02	5.8E+02	5.4E+02	5.0E+02	4.6E+02	4.2E+02	3.8E+02	3.4E+02	3.0E+02	2.6E+02
-1.3	8.7E+02	8.3E+02	7.9E+02	7.5E+02	7.1E+02	6.7E+02	6.3E+02	5.9E+02	5.5E+02	5.1E+02	4.7E+02	4.3E+02	3.9E+02	3.5E+02	3.1E+02
-1.4	9.2E+02	8.8E+02	8.4E+02	8.0E+02	7.6E+02	7.2E+02	6.8E+02	6.4E+02	6.0E+02	5.6E+02	5.2E+02	4.8E+02	4.4E+02	4.0E+02	3.6E+02
-1.5	9.8E+02	9.4E+02	9.0E+02	8.6E+02	8.2E+02	7.8E+02	7.4E+02	7.0E+02	6.6E+02	6.2E+02	5.8E+02	5.4E+02	5.0E+02	4.6E+02	4.2E+02
-1.6	1.0E+03	9.9E+02	9.5E+02	9.1E+02	8.7E+02	8.3E+02	7.9E+02	7.5E+02	7.1E+02	6.7E+02	6.3E+02	5.9E+02	5.5E+02	5.1E+02	4.7E+02
-1.7	1.1E+03	1.0E+03	1.0E+03	9.7E+02	9.3E+02	8.9E+02	8.5E+02	8.1E+02	7.7E+02	7.3E+02	6.9E+02	6.5E+02	6.1E+02	5.7E+02	5.3E+02
-1.8	1.1E+03	1.1E+03	1.1E+03	1.0E+03	9.8E+02	9.4E+02	9.0E+02	8.6E+02	8.2E+02	7.8E+02	7.4E+02	7.0E+02	6.6E+02	6.2E+02	5.8E+02
-1.9	1.2E+03	1.2E+03	1.1E+03	1.1E+03	1.0E+03	9.9E+02	9.5E+02	9.1E+02	8.7E+02	8.3E+02	7.9E+02	7.5E+02	7.1E+02	6.7E+02	6.3E+02
-2	1.2E+03	1.2E+03	1.2E+03	1.1E+03	1.1E+03	1.0E+03	1.0E+03	9.7E+02	9.3E+02	8.9E+02	8.5E+02	8.1E+02	7.7E+02	7.3E+02	6.9E+02

Como é visível pelas Tabela IV - 3.11e Tabela IV - 3.12 para os casos exemplificados dos expoentes dos coeficientes de transformação dos iões S_4^{2-} e S_5^{2-} todos os elementos nulos das Tabela IV - 3.9 e Tabela IV - 3.10 são valores próximos de $4.940656458412466*10^{-324}$ (área sombreada a amarelo), enquanto que os elementos codificados com +INF correspondem a valores superiores a $1.797693134862315*10^{308}$ (área sombreada a azul).

Colocando agora lado a lado diagrama Eh/pH da Fig. IV - 3.3, correspondente a **GALENA 1**, com a Tabela IV - 3.12, a semelhança é quase perfeita no que respeita ao campo de estabilidade da anglesite. No referido diagrama Eh/pH, o campo denominado *Nada* está completamente integrado dentro da mancha amarela, correspondente, como vimos, a valores inferiores ao limite mínimo de representabilidade da linguagem de programação. Donde se conclui que, provavelmente, durante o processo de cálculo dos coeficientes de transformação, quando estes se aproximam de valores correspondentes ao limite de representabilidade da linguagem, o programa aborta a pesquisa da anglesite. O resultado deste falhanço traduzir-se-á no diagrama Eh/pH pela codificação *Nada*, uma vez que nessa área não há mais nenhum sólido estável. A área correspondente à mancha azul não tem qualquer influência na construção do campo de estabilidade deste composto. Isto porque ela se situa numa zona em que a anglesite não chega sequer a ser testada, pois todo o chumbo e/ou enxofre já foram consumidos pelos minerais que a antecederam, por exemplo, o chumbo e enxofre nativo e a galena.

Este é apenas um dos muitos problemas numéricos que desde o início do trabalho, em 1989, nos tem vindo periodicamente a atormentar. E, porque achamos que este é um assunto de grande importância no desenvolvimento todo trabalho decidimos mesmo dedicar-lhe um capítulo –

Cap. IV – 4. Os problemas numéricos.

Continuando a análise que estávamos fazendo acerca dos vários compostos de enxofre, podemos neste momento concluir que o campo de estabilidade da anglesite é fortemente afectada pela integração no sistema PbS – H_2O dos iões S_4^{2-} e S_5^{2-}. Mas, este comportamento é, unicamente, justificado pela instabilidade numérica resultante da linguagem usada. Uma vez que o valor dos seus coeficientes é tão imensamente pequeno que, caso fosse possível a resolução do polinómio, qualquer que fosse a raiz daí resultante, estes não iriam contribuir significativamente para o somatório das espécies iónicas de enxofre. Logo, em princípio a sua introdução não deveria afectar tão profundamente o domínio de estabilidade termodinâmica da anglesite. Por isso, é muito difícil apresentar uma conclusão acerca dos compostos dissolvidos de enxofre a utilizar, pois como vimos eles são apenas dependentes dos limites de representabilidade da linguagem.

A título de conclusão, embora só com alguma boa vontade ela possa assim ser chamada, podemos mostrar uma ou duas figuras, que para a actual situação ilustram resumidamente tudo o que até aqui foi exposto relativamente ás espécies dissolvidas de enxofre.

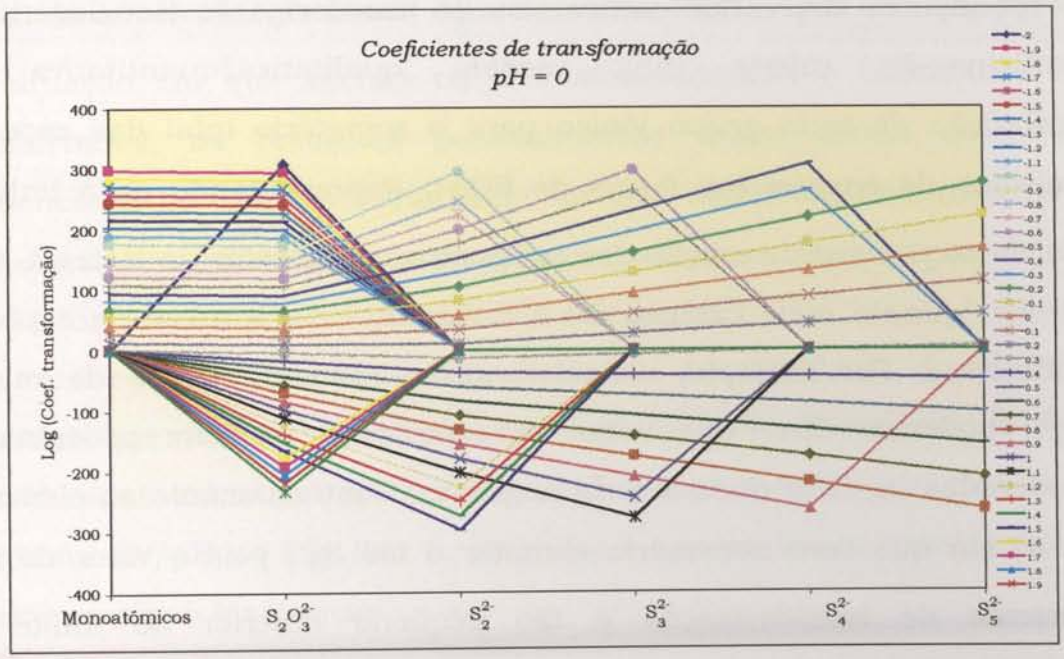


Fig. IV - 3.16 - Coeficientes de transformação para pH=0 com Eh a variar entre –2 e 2 volt.

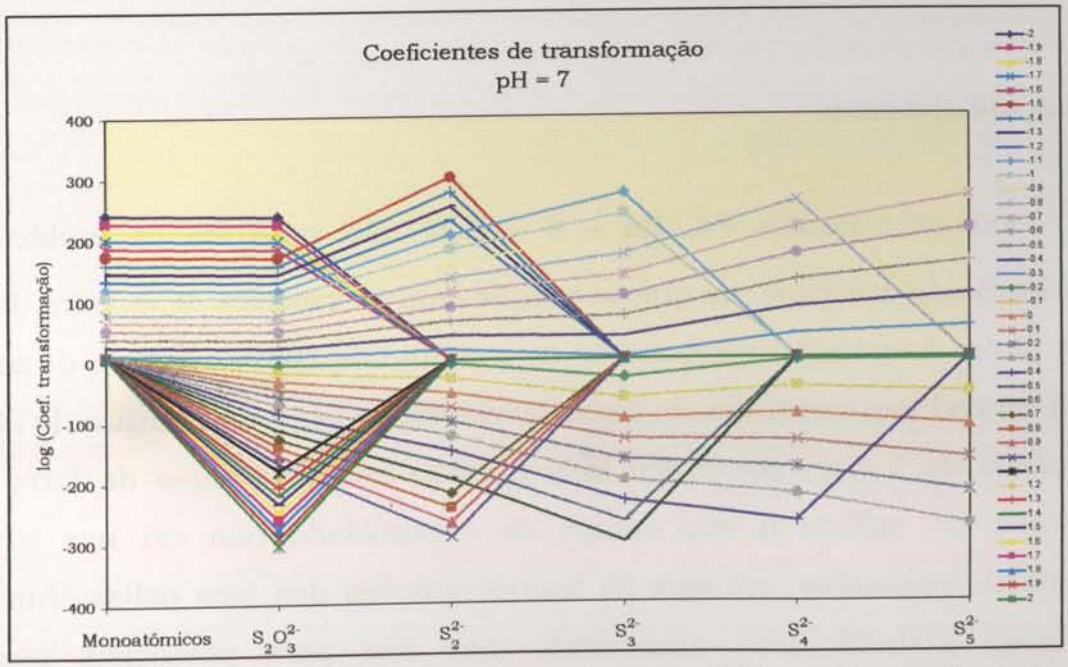


Fig. IV - 3.17 - Coeficientes de transformação para pH=7 com Eh a variar entre –2 e 2 volt

As duas figuras anteriores, construídas com os valores correspondentes aos vários coeficientes de transformação (seu logaritmo) permitir-nos-ão inferir uma medida qualitativa/quantitativa da contribuição de cada grupo iónico para o somatório total das espécies dissolvidas de enxofre (na forma de SO_4^{2-}). Representando cada linha a evolução sequencial da adição dos sucessivos compostos ao sistema o da anglesite, quanto mais extensa for a linha, maior o número de espécies significativas. Por exemplo, considerando o elemento (0, 0) da matriz Eh/pH podemos dizer que todas as espécies de enxofre poderão ser consideradas no ciclo de testes da anglesite. Contrariamente ao elemento (0, 0.4) em que será necessário eliminar o ião S_5^{2-}, pois o valor do seu coeficiente de transformação é tão pequeno (inferior ao limite de representabilidade da linguagem) que ele irá provocar instabilidades numéricas ao sistema, por isso deverá ser retirado.

Os outros sistemas

Para os sistemas **Fe, Zn – S – H_2O** não surgiram os problemas anteriormente descritos, no que se prende com os espécies de enxofre. Pois, como já era do nosso conhecimento do trabalho de 1990, o sulfato de zinco não é estável nas condições de trabalho consideradas: temperatura de 25°C e pressão de 1 bar, por outro lado quando nos diagramas do ferro há formação de sulfato o seu campo de estabilidade não cai nas zonas demasiado oxidantes, em que as transformações dos iões polissulfuretos provocam instabilidades numéricas, mas sim para potenciais menos oxidantes.

Para os sistemas cupríferos foram realizados vários ensaios, seguindo a metodologia usada com o sistema PbS - H_2O, ou seja, partindo da situação em que apenas os iões monoatómicos e biatómicos eram considerados, os restantes polissulfuretos foram sendo adicionados sequencialmente. E, contrariamente ao que acontecia nos restantes, a introdução dos polissulfuretos provoca alterações no campo de estabilidade dos sulfuretos, mais concretamente da calcopirite.

Um exemplo ilustrativa deste fenómeno é a simulação do minério de Aljustrel que vai ser estudado no Cap. V - 4. Nesse estudo foram consideradas todas as espécies dissolvidas de enxofre, contrariamente ao diagrama Eh/pH da Fig. IV - 3. 18 em que apenas foram consideradas as espécies mono e biatómicas.

ENSAIO PADRÃO1:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
6.11E-02 M	3.33E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3. 36E+00 M	0

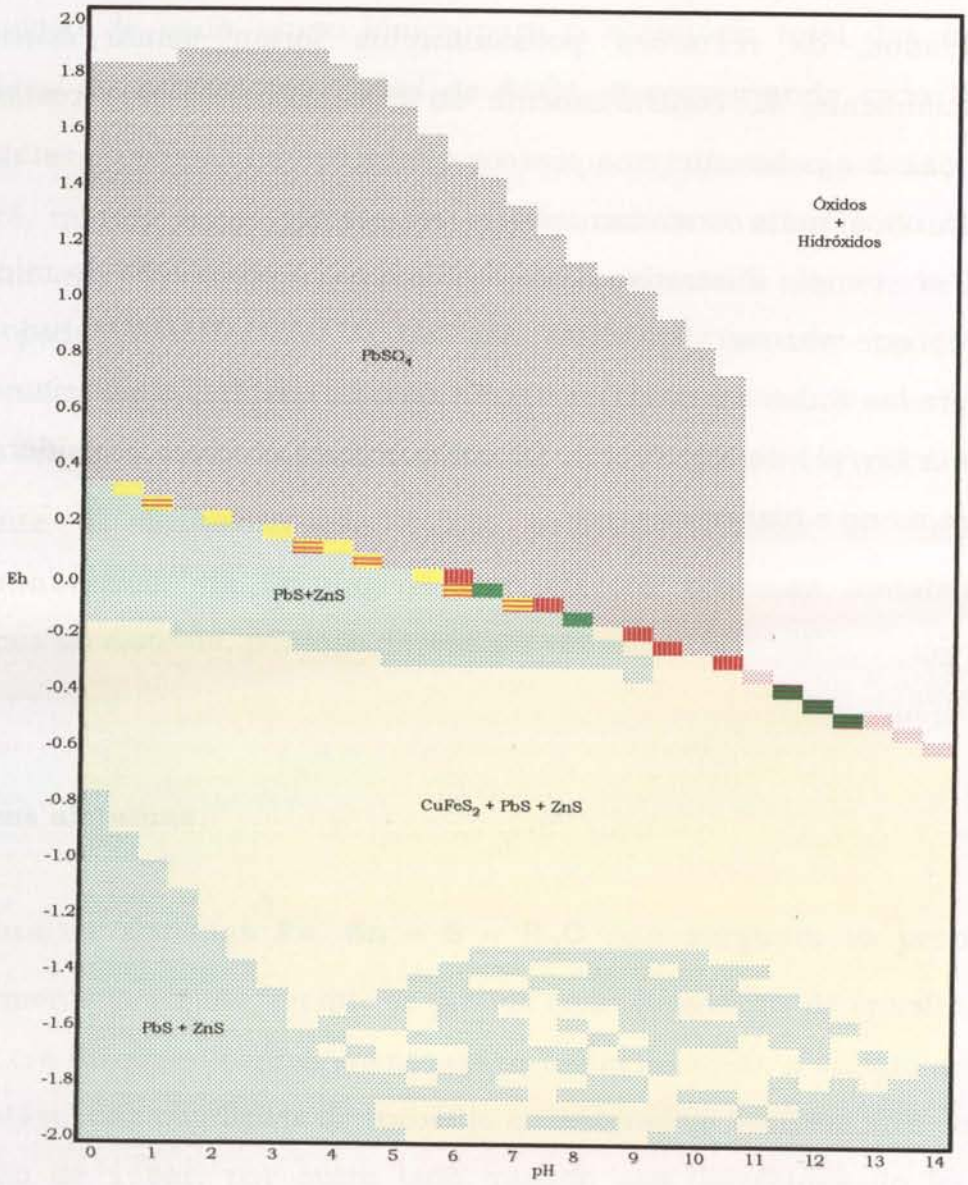
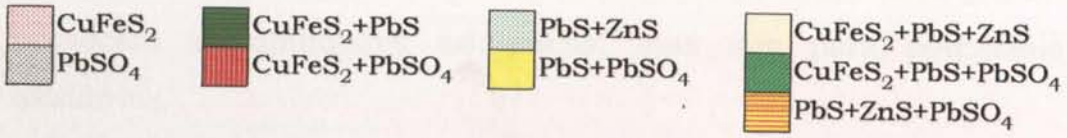


Fig. IV - 3. 18 – Diagrama Eh/pH PADRAO1, representando apenas o campo de estabilidade da calcopirite, galena, blenda e anglesite.

Legenda:



A comparação entre os diagramas Eh/pH da Fig. IV - 3. 18 e Fig. V – 4.1 mostra-nos que:

- O campo de estabilidade da anglesite é, tal como concluímos anteriormente, muito mais extenso quando os polissulfuretos não são considerados.
- O campo de estabilidade da calcopirite sofre alterações. Enquanto que na Fig. V - 4.1 esta era estável até potenciais ligeiramente oxidantes, permitindo mesmo a formação de campos duplos com a anglesite, na Fig. IV - 3. 18 o seu campo de estabilidade encontra-se em potenciais mais redutores.

  Como resultado deste comportamento há uma individualização do campo de estabilidade da galena e blenda (PbS+ZnS) na Fig. IV - 3. 18.
- Uma outra diferença encontrada quando polissulfuretos não são incluídos é um aumento significativo do campo de estabilidade da galena. Na Fig. V- 4.1 verifica-se que à medida que o valor de pH aumenta o limite inferior do campo vai-se deslocando progressivamente para potenciais menos oxidantes, ficando reduzido para a pH=14 a uma estreita faixa.
- Embora de certo modo na continuação da conclusão anterior, verifica-se desaparecimento do cobre, chumbo e zinco nativos característicos dos ambientes muito redutores. Esta modificação surge porque para esta configuração $CuFeS_2$, PbS e ZnS conseguem ser estáveis até Eh=-2 V.

A conclusão que acabámos de retirar, relativamente ao comportamento da galena, encontra-se de certo modo em desacordo com a encontrada anteriormente durante a exploração do sistema PbS-H_2O. Aí, tínhamos concluído que as espécies dissolvidas de enxofre

apenas controlavam o domínio de estabilidade da anglesite não se verificando qualquer alteração para o da galena. Mas esta diferença não significa que um delas está errada, significa apenas que o sistema considerado é diferente. Ou seja, um sistema é definido simultaneamente pelas espécies sólidas e dissolvidas mas também pela quantidade total de metal e enxofre incluída.

Conclui-se assim que a impossibilidade de garantir um procedimento, ou critérios exaustivos, para a escolha das espécies a incluir no cálculo de cada caso em estudo pode ser ultrapassada admitindo que:

- cada diagrama calculado não tem valor absoluto mas sim interesse relativo quando os detalhes dos campos de estabilidade dos compostos são analisados face a um diagrama *padrão de referência.*

Todo o bom Cristão deve precatar-se dos matemáticos e de todos aqueles que fazem vãs profecias, porque existe o perigo de que os matemáticos tenham feito um pacto com o Demónio para obscurecer os espíritos e levar os homens para as profundas do Inferno.

Santo Agostinho

Um dos pontos nevrálgicos de todo o trabalho foi a implementação das equações de balanço de massa para um sistema concreto visto que ele acarretava consigo uma complexidade matemática elevada tornando-se necessário resolver sistemas de equações polinomiais de grau elevado, normalmente sétimo ou superior, resolução geralmente difícil, devido a mau condicionamento.

Este foi um problema que já tinha surgido durante a realização do nosso anterior trabalho (Silva, 1990). Nessa data, a necessidade de simplificar as rotinas de cálculo numérico, sem escamotear o problema da legitimidade de algumas soluções encontradas, levou-nos a optar pelo cálculo de **Mapas Eh/pH**, em vez dos tradicionais diagramas. Assim, em vez de identificarmos as tradicionais linhas de transição entre duas espécies sólidas, isto é, as fronteiras dos campos de fases, determinamos, para cada par de valores de uma matriz Eh/pH, qual ou quais as espécies sólidas que se encontram em equilíbrio termodinâmico. Como vimos, esta abordagem, se bem sucedida, tem as vantagens de:

a) identificar positivamente, e não apenas por inferência, as fases presentes;
b) fornecer dados sobre as quantidades de cada fase no equilíbrio;

enquanto a abordagem tradicional apenas tem a vantagem (que operacionalmente é inconveniente) de fornecer os prolongamentos metastáveis das fronteiras dos campos.

Era nossa convicção, no momento em que adoptamos tal solução, que esta não seria de complexidade substancialmente diferente, em termos práticos, dos tradicionais diagramas, pois recorrendo a uma maior precisão e a algum esforço de interpolação seria possível recuperar a imagem dos diagramas tradicionais. Hoje a nossa posição é um pouco diferente, já não temos a certeza que a linha de transição entre duas espécies seja uma meta desejável. Como tentaremos mostrar neste capítulo, o sistema de equações apesar de extremamente pesado dentro dum campo de estabilidade de um composto, tem um comportamento perfeitamente previsível, mas quando se aproxima das fronteiras de um campo de fases começa a ter um comportamento muito instável. Por exemplo, quando pretendíamos definir o campo de estabilidade da calcopirite deparávamo-nos com algumas situações intrigantes, do tipo: em dois pontos muito próximos, que por isso nos traduziam condições de Eh/pH muito semelhantes, num a calcopirite encontrava condições termodinâmicas para existir enquanto no outro não.

Essa instabilidade, supostamente intrínseca, seria, naturalmente, agravada pelas imprecisões de métodos numéricos não especialmente sofisticados e por uma computação digital não especialmente precisa em termos de número de casa decimais retidas na apresentação dos dados e na realização dos cálculos. Tornava-se, pois, necessária uma investigação em maior profundidade, mesmo não sendo esse o nosso objectivo primário nem a nossa especialidade científica.

O método da bissecção

O método utilizado para a resolução dos polinómios foi, no caso de termos apenas uma equação (com uma única incógnita) o método da bissecção, método esse já anteriormente usado em 1990 (Silva, 1990). Outros métodos existem para a determinação de raízes de uma equação, mas o facto de este ser o mais simples de implementar em uma rotina de cálculo (pois, uma vez identificado o intervalo em cujos os extremos a função tem sinais contrários, ele apresenta o método mais simples de o reduzir, consistindo apenas no cálculo da função no seu ponto médio) levou-nos a optar por ele.

A escolha dos limites do intervalo, em cujos extremos a função tem sinais opostos, foi definido tendo em conta o significado físico das incógnitas nas funções. No nosso caso, estas são o resultado da manipulação de duas (ou mais) equações de balanço de massa de dois elementos (na forma sólida e dissolvida) expressa em função da concentração de um composto dissolvido de um dos elementos. Ora, na natureza, dependendo das condições estabilidade (neste caso de Eh e pH) um qualquer composto ou existe nessa forma, apresentando uma determinada concentração, de valor positivo, ou simplesmente não existe e então apresenta uma concentração nula. Nesta base, podemos por isso definir o limite inferior para o intervalo de variação das raízes que deverá, por essa razão, ser zero, pois apenas raízes de valor positivo, ou nulo terão significado. Mas, atendendo ao facto, já várias vezes abordado, da dimensão assumida por alguns dos coeficientes das funções, que em alguns casos apresentam expoentes extremamente pequenos, com uma ordem de grandeza de cerca de 1.0E–300 (ou inferiores), definiu-se como limite inferior do intervalo, não o valor zero, mas sim o valor 1.0E-100.

Quanto ao limite superior do intervalo, seguindo uma filosofia semelhante à do anterior, colocamos, numa primeira fase, a correspondente ao nosso primeiro trabalho, o limite em 1.0E+200. Mas posteriormente, fruto da "experiência" adquirida durante esse trabalho e na fase exploratória do actual, que nos mostrou que, em todas as situações experimentadas, o valor máximo apresentado pelas raízes era sempre inferior ao valor de metal disponível para reagir (N_{Pb}, N_{Zn}, N_{Fe} e N_{Cu}), o limite superior do intervalo foi definido como sendo igual ao valor de cada uma dessas quantidades.

Uma vez determinado o intervalo, e iniciado o processo, falta decidir como pará-lo. Existem (Madureira, 1995), basicamente, quatro tipos de critérios distintos, aplicáveis de acordo com o objectivo em vista:

- $|x_1-x_2| \leq \varepsilon$, critério de precisão absoluta (sob a condição de ε ser maior que a distância de dois números representáveis consecutivos na vizinhança da raiz, sob pena de o processo não terminar);
- $|(x_1-x_2)/a| \leq \varepsilon$ ou $|(x_1-x_2)/b| \leq \varepsilon$, critério de precisão relativa (sob a condição de a raiz não ser demasiado próxima de zero, sob pena de o processo não terminar);
- $|f(x_1)-f(x_2)| \leq \varepsilon$, critério de anulação da função (sob a condição de a derivada da função não ter, nas vizinhanças da raiz, valor absoluto demasiado alto, sob pena de o processo não terminar);
- n=N, sendo N pre-fixado

Começamos, inicialmente, por considerar um critério de precisão absoluto, ensaiando vários valores de ε. Mas, pelo facto de as raízes

assumirem valores muito distintos dependendo das condições de oxidação e de pH reinantes em cada ponto do diagrama, verificava-se que em determinadas situações a bissecção rapidamente isolava uma raiz, enquanto que, noutros casos isso nunca acontecia, o que provavelmente significava que o erro tolerado era, nessas situações, menor que a distância de dois números representáveis consecutivos na vizinhança da raiz. Para ter uma ideia do número de iterações que estava sendo efectuado, completou-se este critério de precisão absoluta, com um outro, função do número de iterações realizadas, impondo que o processo seria interrompido, quando o número de iterações atingisse o valor 10.000 (e posteriormente 20.000). E verificamos que em algumas situações a rotina de cálculo parava unicamente nessa situação. Por isso, devido à dificuldade em implementar as restrições impostas por este critério (semelhante, sob este ponto de vista, ao segundo e terceiro critérios) passamos a usar o quarto.

Para estabelecer um critério simples e eficiente deste último tipo podemos partir do critério do erro absoluto da raiz procurando que a máquina estabeleça o intervalo mais pequeno que pode representar. Por isso consideramos que o número de iterações deverá ser:

$$n \leq 3.3 \times n_M + \log_{10}(b-a)$$

em que (a, b) é o intervalo inicial e n_M é o número de dígitos da mantissa da representação decimal externa (isto é, dos outputs). Que é, no nosso caso, segundo os outputs impressos, de 14, logo a fórmula anterior deveria ser:

$$n \leq 46.2 + \log_{10}(b-a).$$

```
PROCEDURE BLENDA;
var
a,b,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
cc                    :LongReal;
i                     :Integer;
BEGIN
  for i:=1 to 45 do begin cf[i]:=COEF[i,j,m]; end;
  nit[ZnS]:=0;
  INFO:=0;
  a:=1.0000000000000L-100;  b:=RESTZN^[j,m];
  a0:=a; b0:=b;
  repeat
    Fa:=FBlenda(cf,a);  Fb:=FBlenda(cf,b);
    nit[ZnS]:= nit[ZnS]+1;
    if Fa*Fb<0 then
    begin
      corda:=(a+b)/2;
      Fcorda:=FBlenda(cf,corda)
      if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
    end
    else INFO:=1;
    cc:=abs(a0-b0);
  until (nit[ZnS]>(46.2+LOG(abs(cc)))) or (INFO=1);
  if INFO=0
  then ROOT^[13,j,m]:=corda
  begin
    if abs(Fa)<abs(Fb) then ROOT^[13,j,m]:=a else ROOT^[13,j,m]:=b;
  end
  else ROOT^[13,j,m]:=-1;
END;
```

Mas na realidade este não foi o valor escolhido, pois quando se tentou implementar o controlo verificou-se, por comparação com diagramas anteriormente desenhados, que ele apenas funcionava para determinados compostos e só em algumas situações. Isto porque corridas que cumpriam exactamente as mesmas condições (o mesmo sistema com os mesmos compostos sólido e dissolvidos e as mesmas energias livres de formação, os mesmos inputs inicias para o total de enxofre e de metal) e que diferiam apenas no fecho da método da bissecção tinham como resultado final diferentes diagramas Eh/pH.

A evolução dos diagramas Eh/pH vs o número de iterações

A situação descrita pode facilmente ser avaliada pela sequência de diagramas, para o sistema ZnS–H_2O, apresentados de seguida.

Como inputs inicias foram considerados em todas as corridas:

- N_{Zn}=1.000E-06 moles/l
- N_S=1.000E-01moles/l

Do Cap. IV – 1. sabemos que os sólidos que integram este sistema são: blenda, zincite, zinco nativo, $ZnSO_4$, $Zn(OH)_2$. Sabemos, igualmente, que os campos de estabilidade da blenda e do sulfato de zinco serão definidos tendo na "retaguarda" equações polinomiais de sexta ordem, resultante da transformação das equações de balanço de massa:

ZnS:

Zn: $\eta ZnS + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$ Eq. A – 1.10

S: $\eta ZnS + \Sigma(S) = N_S$ Eq. A – 1.11

$ZnSO_4$:

Zn: $\eta ZnSO_4 + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$ Eq. A – 1.12

S: $\eta ZnSO_4 + \Sigma(S) = N_S$ Eq. A – 1.13

que, nos permitem calcular a concentração de Zn^{2+} em equilíbrio com os respectivos sólidos. Sendo as duas equações polinomiais:

ZnS:

$$COEFZN[1,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^6 + COEF[45,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^5 - COEFS[5,j,m]*K_{ZnS}*\left[Zn^{2+}\right]^4 -$$
$$- COEFS[4,j,m]*K_{ZnS}{}^2*\left[Zn^{2+}\right]^3 - COEFS[3,j,m]*K_{ZnS}{}^3*\left[Zn^{2+}\right]^2 -$$
$$- COEFS[2,j,m]*K_{ZnS}{}^4*\left[Zn^{2+}\right] - COEFS[1,j,m]*K_{ZnS}{}^5 = 0$$

Eq. A - 1.70

$ZnSO_4$:

$$COEFZN[1,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^{6}+COEF[45,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^{5}-COEFS[10,j,m]*K_{ZnSO_4}*\left[Zn^{2+}\right]^{4}-$$
$$-COEFS[9,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^{2}*\left[Zn^{2+}\right]^{3}-COEFS[8,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^{3}*\left[Zn^{2+}\right]^{2}-$$
$$-COEFS[7,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^{4}*\left[Zn^{2+}\right]-COEFS[6,j,m]*K_{ZnSO_4}{}^{5}=0$$

Eq. A – 1.71

encontrando-se os valores dos respectivos coeficientes listados no ***Anexo 3.*** Para os restantes sólidos, porque pertencem à família dos óxidos, ou então são elementos nativos, a definição dos seus campos de estabilidade será independente do balanço de massas simultâneo para zinco – enxofre, dependendo apenas do equilíbrio com a água. Logo, não traduzidos por equações polinomiais de ordem elevada, como os anteriores, mas sim por simples equações de primeira ou segunda ordem. Daí, que nesta análise a nossa atenção será primordialmente focada no caso da blenda e sulfato de zinco, pois serão nesses que o método de bissecção será utilizado para a resolução dos respectivos polinómios.

Passemos então a apresentar a sequência de corridas efectuadas, correspondendo cada uma delas a um número de diferente de iterações, segundo uma evolução crescente no número de iterações com que o método de bissecção é terminado.

1. Corrida **TRIZN**

- Em que o número de iterações, de acordo com a explicação anteriormente, deverá ser :

$$\mathbf{n \leq 46.2 + \log_{10}|a-b|}$$

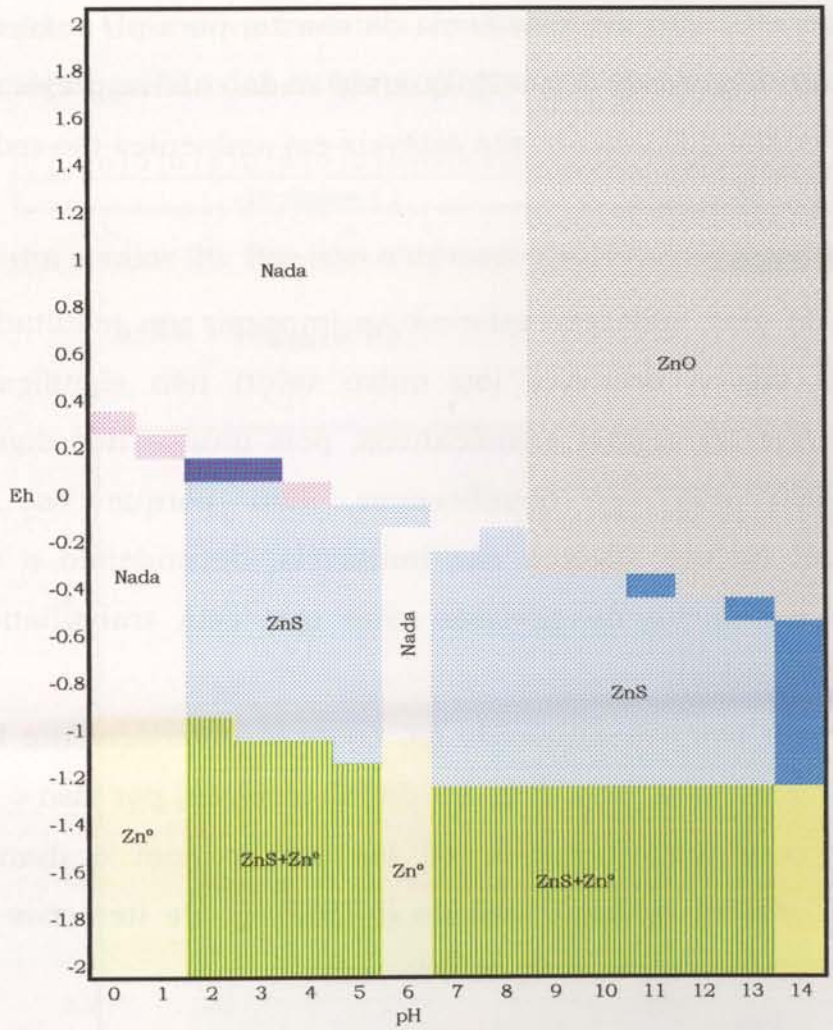


Fig. IV - 4.1 - Diagrama Eh/pH **TRIZN** com $n \leq 46.2 + \log_{10}|a-b|$.

Legenda:

ZnS	ZnO	Zn°	S°
ZnS + Zn°	ZnS + S°	ZnS + ZnO	ZnS + Zn° + ZnO

Como podemos ver pelo diagrama gerado, Fig. IV - 4.1, existem duas situações um pouco estranhas:

- a primeira prende-se com o facto de para pH=6 a blenda, ao contrário do que seria de prever, por comparação com o seu comportamento no restante diagrama, não existir praticamente em toda a gama do potencial de oxidação (excepto para Eh = -0.1);

- uma outra situação, é a existência da zincite, para pH = 14 e em todo o domínio do Eh, desde [-2, +2], quando nada o faria prever, pois regra geral os óxidos dificilmente são estáveis em ambientes tão redutores.

2. Corrida **TRIZN1**

O facto de uma aplicação informática imprimir um resultado com, por exemplo 25 dígitos decimais (ou outro valor) não significa que esse resultado tenha 25 dígitos significativos, pois muitos dos dígitos mais à direita podem não ser significativos. Isto porque os limites de "significância" de um sistema são imutáveis, dependendo o número de dígitos que ele aceita da precisão com que está trabalhando (HP-UX Floating-Point Guide).

O programa por nós elaborado foi, como já anteriormente foi referido, desenvolvido em Pascal sob Unix em dupla precisão, por isso o número de dígitos que o sistema aceita é 16 (de acordo com o manual que o acompanha). Assim sendo, o cálculo do número de iterações a usar no método de bissecção far-se-á de acordo com :

$$3.3*16+ \log_{10}|b-a|$$

ou seja, o número de iterações deverá ser:

$$\mathbf{n \leq 52.8 + \log_{10}|a-b|}$$

Mas esta corrida tem como resultado final um diagrama Eh/pH semelhante ao da Fig. IV - 4.1 não se encontrado, por essa razão, representado no texto.

3. Corrida **TRIZN2**

Embora com consciência de que o sistema apenas aceitava 16 dígitos, mas porque o diagrama da corrida anterior continuava a ser pouco

coerente, fizemos uma nova tentativa, tendo em conta o número de dígitos e a representação gráfica dos outputs, efectuando-se a seguinte contagem:

0	.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		L	0	0	0
16 dígitos + 1																+	3			

da qual resulta o valor 20. Por isso o número de iterações deverá ser:

$$n \leq 66 + \log_{10}|a-b|$$

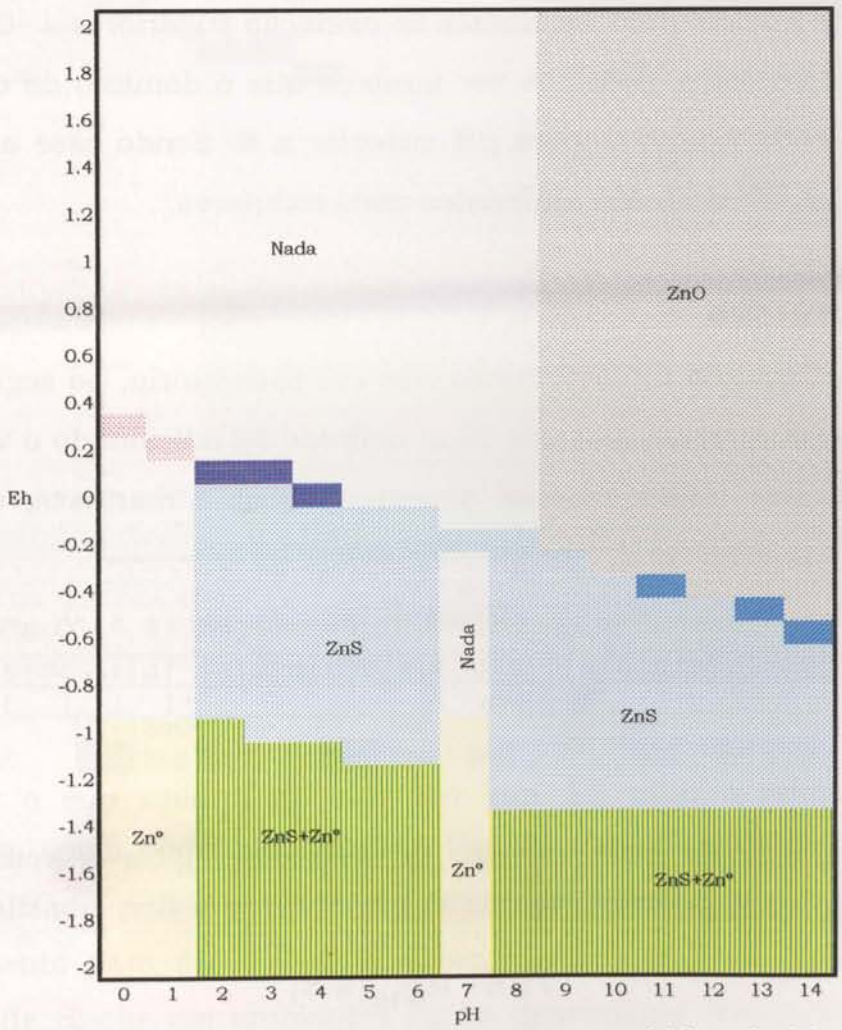


Fig. IV - 4. 2 - Diagrama Eh/pH **TRIZN2** com $n \leq 66 \log_{10}|a-b|$.

Legenda:

ZnS	ZnO	Zn°	S°
ZnS + Zn°	ZnS + S°	ZnS + ZnO	ZnS + Zn° + ZnO

Da sua análise e comparação com o diagrama Eh/pH da figura anterior verificamos que:

- a inexistência de blenda para pH=6 desaparece;
- mas, curiosamente, ela simplesmente se desloca para pH=7 (que anteriormente permitia a sua formação);
- relativamente ao problema da existência de ZnO em ambientes redutores este desaparece, mantendo-se o domínio de estabilidade da zincite apenas para ambientes de oxidação superiores a –0.6 volt;
- por outro lado, podemos ver também que o domínio de estabilidade da blenda aumenta para pH superior a 8. Sendo esse alargamento feito na direcção dos ambientes mais redutores.

4. Corrida **TRIZN3**

Como o diagrama anterior ainda não era satisfatório, no seguimento da linha de rumo anterior, ao valor 20 aí definido foi adicionado o valor 2, que corresponde aos sinais +/- que precedem, quer a mantissa, quer o seu expoente:

+/-	0	.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		L	+/-	0	0	0
1	16 dígitos + 1																+	1		3		

do qual resulta o valor 22, que por sua vez implica que o número de iterações a efectuar pelo método de bissecção para a resolução dos polinómios deverá ser:

$$72.6 + \log_{10}|a-b|$$

Sendo o diagrama resultante o da figura seguinte:

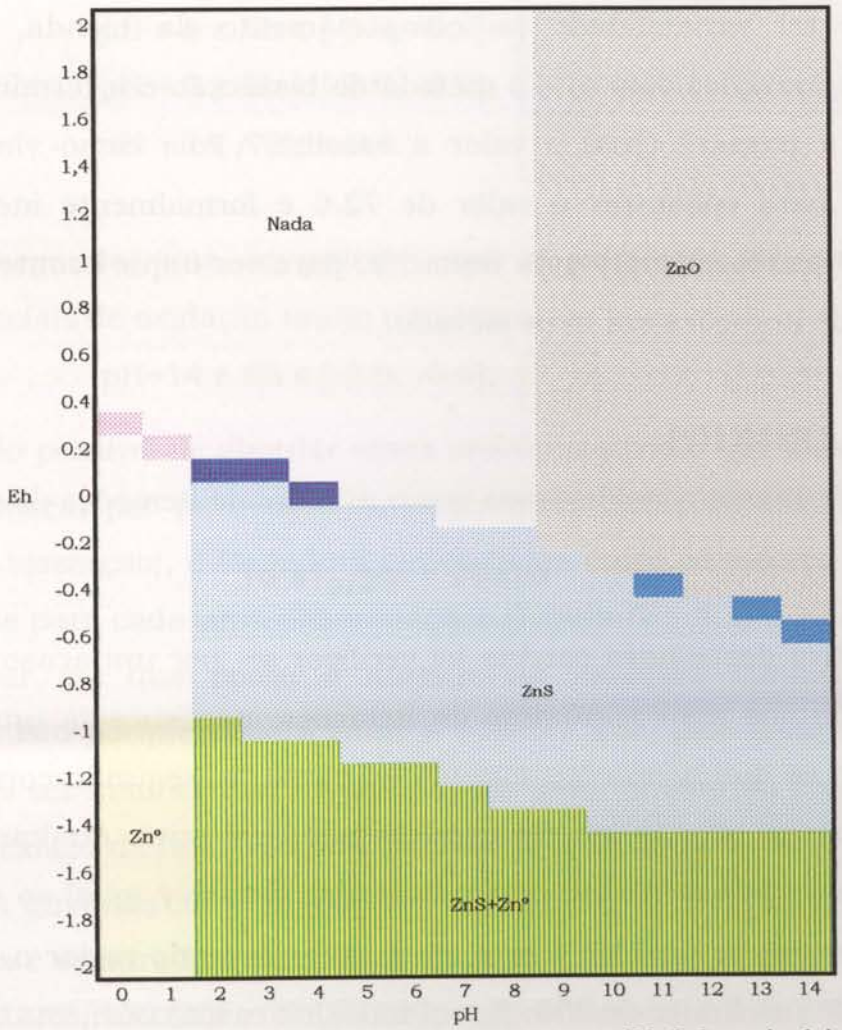


Fig. IV - 4. 3 - Diagrama Eh/pH **TRIZN3** com $n \leq 72.6+\log_{10}|a-b|$.

Legenda:

ZnS	ZnO	Zn°	S°
ZnS + Zn°	ZnS + S°	ZnS + ZnO	ZnS + Zn° + ZnO

Agora, como podemos ver, pela Fig. IV - 4. 3, aparentemente, tudo está normalizado, pois a inexistência de blenda, inicialmente, para pH = 6 e posteriormente para pH = 7 desaparece, assim como se mantém a não existência de zincite em ambientes muito deprimidos. Verifica-se também que a campo de estabilidade da blenda aumenta para pH superior a 9, e tal como no ensaio anterior esse aumento dá-se no sentido dos potenciais mais redutores.

Perante tal variabilidade no comportamento da blenda, função do número de iterações com que o método de bissecção era terminado, o que se estava a passar? Qual o valor a escolher? Pois como vimos toda a explicação para encontrar o valor de 72.6 é formalmente inconsistente. Fomos por isso fazer mais uma tentativa, para ver o que acontecia quando o número de iterações era mais elevado.

5. Corrida **TRIZN100**

Para este ensaio consideramos que o número de iterações deveria ser:

$$\mathbf{n \leq 100 + \log_{10}|a-b|}$$

O objectivo desta nova corrida foi verificar se, por um acaso, pelo facto de aumentarmos mais o número de iterações, não sucedia um fenómeno semelhante ao que aconteceu quando se passa da segunda corrida para a terceira, ou seja se não irá desaparecer para um outro qualquer valor de pH. Mas isso não aconteceu, pois o diagrama gerado é igual ao da Fig. IV - 4. 3. Vários outros ensaios foram conduzidos fazendo variar o número de iterações até um limite de 250. E, em todos os casos, verificou-se que para as condições iniciais (N_{Zn}=1.0E-06 e N_S = 1.0E-01) não se registava qualquer alteração no diagrama da Fig. IV - 4. 3.

Da análise conjunta dos 3 diagramas Eh/pH anteriores, gerados para diferente número de iterações, podemos, em resumo, dividir os problemas encontrados em dois tipos:

- o primeiro, que diz respeito à existência, ou não, de blenda (ou seja à sua estabilidade termodinâmica):

- pH = 6 e Eh ϵ [-2.0, -0.2];
- pH = 7 e Eh ϵ [-2.0, -0.2];
- pH = 14 / Eh =-0.6:



- um segundo, que se prende com a existência de zincite para potenciais de oxidação muito redutores:
  - pH=14 e Eh ϵ [-2.0, -0.6];



Um modo possível de abordar esses problemas (visto que eles aparecem ou desaparecem por influência do número de iterações efectuados pelo método da bissecção), é fazendo a comparação entre os valores das raízes encontradas para cada uma das situações (Tabela IV - 4.1) com o objectivo de averiguar até que ponto o número de iterações condiciona esses resultados. Isto porque poderá estar a suceder que, pelo facto do número de iterações ser insuficiente, o valor isolado pelo método da bissecção não ser o valor exacto da raiz, mas sim um valor aproximado.

Em cada uma das corridas (nos casos que estamos a estudar), o número de iterações é sempre fixo em todo o diagrama, sendo, 37, 60, 67 e 95, em **TRIZN**, **TRIZN2**, **TRIZN3** e **TRIZN100**, respectivamente. Isto porque, como foi dito anteriormente, para esta análise unicamente se considerou o sistema ZnS - H_2O, por isso a blenda é sempre o primeiro sólido a ser testado. Logo, para a definição do intervalo (a, b) teremos que:

- a=1.0000000000E-100
- b=1.0000000000E-06 (=N_{Zn}).

Como para esta análise apenas estamos interessados no valor das raízes, da tabela foram eliminados todos os casos em que a função não encontrava uma raiz, que correspondiam à situação de FA*FB>0.

Tabela IV - 4.1- Valor das raízes correspondentes aos 3 diagramas das figuras anteriores e a TRIZN100

pH	Eh	TRIZN NIT = 37	TRIZN2 NIT = 60	TRIZN3 NIT = 67	TRIZN100 NIT = 95
2	[-2.0, 0.0]	3.3094080677256E-07	3.3094080675311E-07	3.3094080675311E-07	3.3094080675311E-07
	0.1	3.3094081236050E-07	3.3094081199173E-07	3.3094081199173E-07	3.3094081199173E-07
3	[-2.0, –0.1]	3.3094189129770E-09	3.3094189102982E-09	3.3094189102989E-09	3.3094189102988E-09
	0		3.3094189103124E-09	3.3094189103073E-09	3.3094189103075E-09
	0.1	2.9461675183848E-07	2.9461675222701E-07	2.9461675222701E-07	2.9461675222701E-07
4	[-2.0, –0.2]	3.3094082027674E-11	3.3094190193594E-11	3.3094190187155E-11	3.3094190187275E-11
	-0.1				3.3094190187276E-11
	0	3.3896882086992E-11	3.3897302436969E-11	3.3897302431862E-11	3.3897302431933E-11
5	[-2.0,–0.3]	3.3108517527580E-13	3.3094190854399E-13	3.3094190210470E-13	3.3094190198501E-13
	-0.2				3.3094190198504E-13
	–0.1.		3.3094428175673E-13	3.3094428730784E-13	3.3094428735052E-13
6	[-2.0, –0.4]	3.2596290111542E-15	3.3094167406489E-15	3.3094191831395E-15	3.3094190236928E-15
	-0.3				3.3094190236938E-15
	-0.2				3.3094190331084E-15
	–0.1	2.3832591250539E-10	2.3832566049720E-10	2.3832566049209E-10	2.3832566049201E-10
7	[-2.0, –0.5]	4.6566128730774E-16	3.3089975204348E-17	3.3094194051841E-17	3.3094194068763E-17
	-0.4				3.3094194068803E-17
	-0.3				3.3094194163446E-17
	–0.2		7.4705752695081E-16	7.4706307806593E-16	7.4706311680076E-16
8	[-2.0, –0.6]	4.6566128730774E-16	3.3395508580725E-19	3.3106850594322E-19	3.3094577252128E-19
	-0.5				3.3094577252291E-19
	-0.4				3.3094577645956E-19
	-0.3			3.3328895199247E-17	3.3309426263316E-19
	-0.2	7.1396215353161E-08	7.1396214919353E-08	7.1396214919355E-08	7.1396214919355E-08
9	[-2.0, –0.7]	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	3.3306690738755E-21	3.3132895588233E-21
	-0.6				3.3132895588914E-21
	-0.5				3.3132897224835E-21
	-0.4				3.3136892936697E-21
	-0.3	2.1373853087425E-13	2.1390832927182E-13	2.1390832638524E-13	2.1390832639884E-13
10	[-2.0, –0.8	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	2.2204460492503E-22	3.6964729195616E-23
	-0.7				3.6964729198140E-23
	-0.6				3.6964735298748E-23
	0.5				3.6979392888817E-23
	-0.4		6.4659388954169E-19	6.4104277441857E-19	6.4092211928312E-19
11	[-2.0, –0.8]	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	2.2204460492503E-22	4.2014808989931E-24
	-0.7				4.2014809213588E-24
	-0.6				4.2015345938897E-24
	-0.5				6.2089545048509E-24
	-0.4	6.4088497310877E-11	6.4088514655225E-11	6.4088514649674E-11	6.4088514649603E-11
12	[-2.0, –0.8]	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	2.2204460492503E-22	3.8738484159940E-24
	-0.7				3.8738484402278E-24
	-0.6				3.8739124048061E-24
	–0.5		1.9200996348445E-16	1.9201373824274E-16	1.9201394929444E-16
13	[-2.0, –0.8]	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	2.2204460492503E-22	3.8705720911650E-24
	-0.7				3.8705721154493E-24
	-0.6			6.6613381477509E-22	5.7915860096754E-22
	-0.5	1.9201390910894E-08	1.9201390910894E-08	1.9201390813758E-08	1.9201390813758E-08
14	[-2.0,-0.8]	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	2.2204460492503E-22	3.8705393279162E-24
	-0.7				3.8722629577931E-24
	-0.6	5.7276338338852E-14	5.7528801278295E-14	5.7528802832607E-14	5.7528802851981E-14

Como podemos constatar por esta tabela e pela seguinte (Tabela IV - 4.2), as diferenças existentes entre os valores das raízes isolados pelo método de bissecção em cada uma das corridas é, em termos absolutos bastante pequena, mas quando esse valor é analisado em termos relativos essa variação atinge, em alguns casos, valores bastante elevados, podendo atingir variações de quase 100 %.

Tabela IV - 4.2 – Diferenças entre os valores das raízes entre TRIZN / TRIZN2, TRIZN2 / TRIZN3 e respectivas variações.

pH	Eh	TRIZN / TRIZN2		TRIZN2 / TRIZN3	
		Diferença	Variação (%)	Diferença	Variação (%)
2	[-2.0, 0.0]	1.9449994051327E-17	0.0000000058772	0.0000000000000E+00	0.0000000000000
	0.1	3.6876998138903E-16	0.0000001114308	0.0000000000000E+00	0.0000000000000
3	[-2.0, –0.1]	2.6788000119249E-18	0.0000000809447	7.0020838852614E-22	0.0000000000212
	0	2.6646002159395E-18	0.0000000805157	5.0999820666957E-21	0.0000000001541
	0.1	3.8852998949905E-16	0.0000001318764	0.0000000000000E+00	0.0000000000000
4	[-2.0, –0.1]	1.0816591999504E-16	0.0003268436934	6.4390000703115E-21	0.0000000194566
	0	4.2034997700566E-16	0.0012400844890	5.1070001772053E-21	0.0000000150661
5	[-2.0, –0.2]	1.4326673181002E-16	0.0432718655224	6.4392900177150E-21	0.0000019457463
	–0.1.	1.4089351906999E-16	0.0425550672731	5.5511099846701E-21	0.0000016773549
6	[-2.0,–0.2]	4.9787729494700E-17	1.5274047851559	2.4424906006770E-21	0.0000738042620
	–0.1	2.5200818998317E-16	0.0001057409945	5.1100116316229E-21	0.0000000021441
7	[-2.0, –0.3]	4.3257131210339E-16	92.8939819335937	4.2188474930067E-21	0.0127496242199
	–0.2	2.8139623964307E-16	60.4293823242181	5.5511151199574E-21	0.0007430639435
8	[-2.0, –0.4]	4.6532733222193E-16	99.9282836914062	2.8865798640300E-21	0.8643617021290
	-0.3	4.6532733222193E-16	99.9282836914062	3.2994940113440E-17	98.9980013324450
	-0.2	4.3380800334563E-16	0.0000006076064	1.9984683599281E-21	0.0000000000028
9	[-2.0, –0.4]	4.6565418188038E-16	99.9984741210937	3.7747582837255E-21	53.1249999999996
	-0.3	1.6979839756700E-16	0.0794421094187	2.8865799577117E-21	0.0000013494472
10	[-2.0, –0.5]	4.6565418188038E-16	99.9984741210937	6.8833827526760E-21	96.8750000000000
	-0.4	4.6501469341820E-16	99.8611450195313	5.5511151231201E-21	0.8585164835156
11	[-2.0, –0.5]	4.6565418188038E-16	99.9984741210937	6.8833827526760E-21	96.8750000000000
	-0.4	1.7344348002828E-17	0.0000270631217	5.5510022956902E-21	0.0000000086615
12	[-2.0, –0.6]	4.6565418188038E-16	99.9984741210937	6.8833827526760E-21	96.8750000000000
	–0.5	2.7365132382329E-16	58.7661743164067	3.7747582900217E-21	0.0019659179250
13	[-2.0, –0.7]	4.6565418188038E-16	99.9984741210937	6.8833827526760E-21	96.8750000000000
	-0.6	4.6565418188038E-16	99.9984741210937	6.4392935428259E-21	90.6250000000001
	-0.5	0.0000000000000E+00	0.0000000000000	9.7135998003114E-17	0.0000005058800
14	[-2.0, -0.7]	4.6565418188038E-16	99.9984741210937	6.8833827526760E-21	96.8750000000000
	-0.6	2.5246293944300E-16	0.4407805155934	1.5543120033590E-21	0.0000027017980

De seguida, para cada um dos casos com problemas do primeiro tipo, pH=6, pH=7 e pH=14 (os sombreados a azul nas tabelas anteriores) fomos analisar as repercussões que a variação do valor das raízes, fruto do número de iterações efectuadas, teria nos cálculos subsequentes, a

determinação da concentração de $[S^{2-}]$ e os somatórios de todas as espécies dissolvidas de zinco e enxofre, que na tabela seguinte são Siónico, SUMZN e SUMS, respectivamente.

Tabela IV - 4.3 – Valores assumidos pelas raízes, $[S^{2-}]$ e respectivos somatórios

pH	Eh		TRIZN	TRIZN2	TRIZN3
6	[-2.0, –0.2]	RAIZ	3.2596290111542E-15	3.3094167406489E-15	3.3094191831395E-15
		SUMZN	3.2596290111876E-15	3.3094167406829E-15	3.3094191831735E-15
		Siónico	1.1874051551089E-10	1.1695415219385E-10	1.1695406587676E-10
		SUMS	1.0152645955040E-01	9.9999068985607E-02	9.9998995182085E-02
	–0.1	RAIZ	2.3832591250539E-10	2.3832566049720E-10	2.3832566049209E-10
		SUMZN	2.3832591250784E-10	2.3832566049964E-10	2.3832566049454E-10
		Siónico	1.6240367028909E-15	1.6240384201653E-15	1.6240384202001E-15
		SUMS	9.9998894496211E-02	9.9999000236150E-02	9.9999000238292E-02
7	[-2.0, –0.3]	RAIZ	4.6566128730774E-16	3.3089975204348E-17	33094194051841E-17
		SUMZN	4.6566128735555E-16	3.3089975207745E-17	3.3094194055239E-17
		Siónico	8.3118360857625E-10	1.1696896923267E-08	1.1695405802976E-08
		SUMS	7.1068529914002E-03	1.0001174954786E-01	9.9999000051132E-02
	–0.2	RAIZ	4.6566128730774E-16	7.4705752695081E-16	7.4706307806593E-16
		SUMZN	4.6566128735555E-16	7.4705752702752E-16	7.4706307814264E-16
		Siónico	8.3118360857625E-10	5.1809936342987E-10	5.1809551364891E-10
		SUMS	1.6042897973755E-01	9.9999748241458E-02	9.9999005184896E-02
14	[-2.0, -0.7]	RAIZ	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	2.2204460492503E-22
		SUMZN	9.6211353511204E-16	1.4680687486451E-20	4.5877148395159E-22
		Siónico	8.3118360857625E-10	5.4473448971653E-05	1.7431183670929E-03
		SUMS	8.3118367964478E-10	5.4472453629200E-05	1.7431185161344E-03
	-0.6	RAIZ	5.7276338338852E-14	5.7528801278295E-14	5.7528802832607E-14
		SUMZN	1.1833996581878E-13	1.1886158432586E-13	1.1886158753726E-13
		Siónico	6.7575903136281E-12	6.7279348875420E-12	6.7279347057667E-12
		SUMS	1.0043977885541E-01	9.9999002735568E-02	9.9999000033796E-02

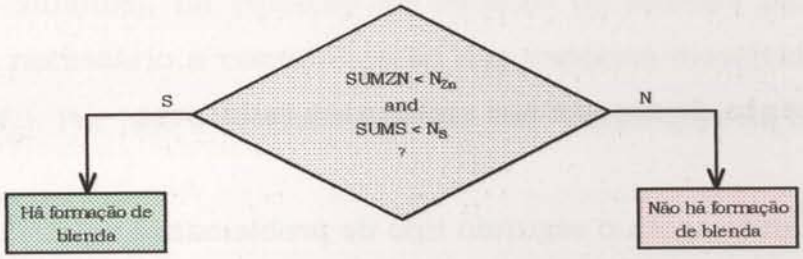
Legenda:

Formação de blenda

Sem formação de blenda

Da tabela, podemos concluir que as pequenas diferenças entre as raízes encontradas para os vários números de iterações têm enorme repercussão no diagrama final gerado, pois elas condicionam o campo de estabilidade, gerado pelo modelo, para blenda. Por exemplo, analisando detalhadamente o caso de pH=6 e Eh ϵ[-2.0, -0.2], podemos verificar que diferença entre os valores da raiz em **TRIZN**, com um número de iterações igual a 37, e **TRIZN2**, com um número de iterações igual a 60, é de

simplesmente 4.97877294947E-17 (Tabela IV - 4.2). Mas esta pequena diferença, quando examinada em termos dos somatórios das espécies dissolvidas, torna-se extremamente importante, pois todo o controlo de formação de uma espécie é dependente da resposta à seguinte interrogação:



No caso em observação, para um número de iterações (NIT) igual a 37 o somatório das espécies dissolvidas de enxofre é igual a 1.0152645955040E-01, logo superior ao valor de N_S (que como foi referido no início é igual a 1.0E-01), por isso a resposta à pergunta anterior é negativa, logo não há formação de blenda. Contrariamente, no caso de NIT = 60 e 67, SUMS é igual a 9.999906898560E-02 e 9.9998995182085E-02, respectivamente, por isso inferior a 1.0E-01, logo sendo possível a formação de ZnS.

Aparentemente a exposição que vimos apresentando apontava para uma melhoria nos resultados à medida que o número de iterações ia aumentado, mas este facto apenas é valido dentro de determinados limites. Isto é, dependendo do mineral que está sendo testado, acontece que quando o número de iterações é demasiado elevado o método consegue isolar uma raiz, mas porque é necessário continuar a iterar até que o critério de fecho se cumpra, inexplicavelmente no final das iterações o valor apresentado pela raiz é de –1 (o que equivale à situação em que nenhuma

raiz é encontrada). Por isso, da análise que acabamos de efectuar acerca do problema do primeiro tipo, e por uma questão de segurança, optámos por fixar no nosso programa o número de iterações em:

$$n \leq 200 + \log_{10}|a-b|$$

pois este valor mostrou-se satisfatório para todos os minerais estudados.

O aparecimento de zincite em ambientes redutores

Abordando agora o segundo tipo de problemas, a existência de zincite em ambientes muito redutores (pH = 14; Eh ϵ [-2, -0.7]), este terá de ser visto segundo a perspectiva da existência de campos duplos.

Do Cap. IV – 1 podemos retirar que para o sistema em análise, ZnS – H_2O, a ordenação dos compostos sólidos, feita segundo uma sequência crescente das energias livres de reacção ($\Delta_r G^o$), será: ZnS, $ZnSO_4$, ZnO, $Zn(OH)_2$ e Zn^o. Por isso, e porque a blenda é o primeiro sólido a ser testado, (após a determinação pelo método da bissecção da raiz do polinómio, descrito anteriormente), verifica-se, que apesar das diferenças apresentadas pelos valores encontrados para as raízes nas corridas **TRIZN**, **TRIZN2** e **TRIZN3** (Tabela IV - 4.1) a blenda formar-se-á nos três casos, pois os respectivos somatórios iónicos, embora sendo diferentes entre si (Fig. IV - 4. 3), são sempre inferiores a N_{Zn} e N_S. Segundo a filosofia inerente ao modelo, após o teste de um sólido é contabilizado a quantidade de cada elemento (zinco e enxofre) ainda disponível para reagir, que é calculada como sendo igual ao somatório de todos os compostos dissolvidos de cada elemento. Assim sendo da (Tabela IV - 4.3) podemos verificar que ficou ainda algum zinco [9.6211353511204E-16,

1.4680687486451E-20 e 4.5877148395159E-22 moles/l] disponível para reagir e formar um novo composto Seguindo a sequência ditada pela ordenação dos sólidos, o sólido seguinte a ser testado será o sulfato de zinco (que não se forma em todo o diagrama, tal como acontece na natureza), logo seguido pela zincite.

Contrariamente ao que acontece para a blenda (e outros os sulfuretos e sulfatos), na equação de balanço de massas para a zincite apenas será necessário a contabilização das espécies dissolvidas de zinco (pois $\Sigma(S) = N_S$). Por isso a determinação de $[Zn^{2+}]$ será feita na forma:

$$\left[Zn^{2+}\right] = 10^{K_{ZnO}-pH} \qquad \text{Eq. A - 1. 72}$$

sendo K_{ZnO} a constante de equilíbrio da zincite.

Uma vez determinado o valor da concentração de Zn^{2+} (*Zniónico*) far-se-á o somatório de todas as espécies dissolvidas de zinco e então, por comparação com a quantidade de zinco disponível (*RESTZN*), poder-se-á analisar se este mineral se forma ou não.

Tabela IV - 4.4 – Valores de $[Zn^{2+}]$ e somatório de todos os compostos dissolvidos em equilíbrio com a zincite

pH	Eh			TRIZN	TRIZN2	TRIZN3
14	[-2.0, -0.7]	ZnS	RAIZ	4.6566128730774E-16	7.1054273576010E-21	2.2204460492503E-22
			SUMZN	9.6211353511204E-16	1.4680687486451E-20	4.5877148395159E-22
			Siónico	8.3118360857625E-10	5.4473448971653E-05	1.7431183670929E-03
			SUMS	8.3118367964478E-10	5.4472453629200E-05	1.7431185161344E-03
		ZnO	RESTZN	9.6211353511204E-16	1.4680687486451E-20	4.5877148395159E-22
			Zniónico	1.4217313125662E-17	1.4217313125662E-17	1.4217313125662E-17
			SUMZN	2.9374718843840E-17	2.9374718843840E-17	2.9374718843840E-17
	-0.6	ZnS	RAIZ	5.7276338338852E-14	5.7528801278295E-14	5.7528802832607E-14
			SUMZN	1.1833996581878E-13	1.1886158432586E-13	1.1886158753726E-13
			Siónico	6.7575903136281E-12	6.7279348875420E-12	6.7279347057667E-12
			SUMS	1.0043977885541E-01	9.9999002735568E-02	9.9999000033796E-02
		ZNO	RESTZN	1.1833996581878E-13	1.1886158432586E-13	1.1886158753726E-13
			Zniónico	1.4217313125662E-17	1.4217313125662E-17	1.4217313125662E-17
			SUMZN	2.9374718843840E-17	2.9374718843840E-17	2.9374718843840E-17

Legenda: Formação de zincite Não formação de zincite

Quando se efectuam os cálculos relativos à zincite, porque $[Zn^{2+}]$ é apenas dependente do pH (Eq. A –1. 72), o somatório das espécies dissolvidas de zinco, é para toda a gama de Eh igual a 2.9374718843840E-17 moles/l. Ora quando, para Eh ϵ [-2.0, -0.7], este valor é comparado com a quantidade de zinco disponível, após a formação de ZnS, verifica-se que, quando NIT = 37, ele é inferior, logo a zincite poder-se-á formar. Mas, no caso de TRIZN2 e TRIZN3 o somatório das espécies dissolvidas é superior ao RESTZN, por isso nesse caso não é possível a formação deste zincite. Para Eh = -0.6, SUMZN é sempre inferior à quantidade de metal ainda existente na forma dissolvida, por isso ZnO formar-se-á nos 3 ensaios.

Em resumo, ainda que de um modo indirecto, o número de iterações efectuadas pelo método da bissecção na pesquisa das raízes dos polinómios relativos à blenda acaba por se propagar aos outros compostos, afectando os seus cálculos e assim condicionando o desenho do seu campo de estabilidade. Embora esta conclusão tenha sido tirada apenas em função dos somatórios do metal na forma dissolvida, neste caso SUMZN, ela será igualmente válida, quando num sistema global trabalhamos com vários sulfuretos. Nesse caso não será o metal disponível para reagir que vai controlar a precipitação dos sulfuretos, mas sim a quantidade de enxofre disponível.

O método de Newton

Na realização de uma corrida, para um sistema global, em que se pretendia a simulação de uma flutuação diferencial de um minério complexo de calcopirite, galena, blenda e pirite, em que a quantidade total

de cobre, chumbo, zinco, ferro e enxofre presente num litro de solução foram considerados como sendo:

- N_{Cu}= 3.951263E-02 moles/l
- N_{Pb}= 1.27790834E-01 moles/l
- N_S= 2.175530653 moles/l
- N_{Fe}= 1.282037821 moles/l
- N_{Zn}= 7.26189368E-01 moles/l

que são equivalentes a uma polpa de flutuação contendo 35 % de sólidos em peso de um minério com densidade de 3 e um teor de:

- 0.55 % Cu
- 5.80 % Pb
- 10.40 % Zn
- 15.20 % Fe

Uma vez definida a concentração total de cada elemento (N_{Cu}, N_{Pb}, N_{Zn}, N_{Fe} e N_S) o passo seguinte foi a implementação das equações de balanço de massa para os quatro minerais:

$CuFeS_2$:

Cu:	$\eta CuFeS_2 + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 1.17
Fe:	$\eta CuFeS_2 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 1.18
S:	$2.\eta CuFeS_2 + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.19

PbS:

Pb:	$\eta PbS + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$	Eq. A - 1.1
S:	$\eta PbS + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A - 1.2

ZnS:

Zn:	$\eta ZnS + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$	Eq. A – 1.10
S:	$\eta ZnS + \Sigma(S) = N_S$	Eq. A – 1.11

FeS_2:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe:} & \eta FeS_2 + \Sigma(Fe) = N_{Fe} \\ \text{S:} & \eta FeS_2 + \Sigma(S) = N_S \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Eq. A - 1.30} \\ \text{Eq. A – 1.31} \end{array}$$

Dado que, em todos os cálculos necessários para o desenvolvimento das equações de balanço de massa, os somatórios das espécies dissolvidas de cada elemento são função da concentração de todos os compostos (nessa forma), que, por sua vez, são condicionadas pelo potencial de oxidação e pelo pH, as equações anteriores são transformadas em função de uma entidade, a que chamamos coeficientes de transformação, na forma de variáveis tri-indexadas, os COEF[i,j,m] (em que i identifica a espécie dissolvida, j e m são, respectivamente, o pH e Eh), cujos valores se encontram no Anexo 3. Dessa transformação resultam as equações:

$CuFeS_2$:

$$\begin{aligned} & COEFCU[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right] - \tfrac{1}{2}*COEFS[1,j,m]*\left[S^{2-}\right]^5 - \tfrac{1}{2}*COEFS[2,j,m]*\left[S^{2-}\right]^4 - \\ & - \tfrac{1}{2}*COEFS[3,j,m]*\left[S^{2-}\right]^3 - \tfrac{1}{2}*COEFS[4,j,m]*\left[S^{2-}\right]^2 - \tfrac{1}{2}*COEFS[5,j,m]*\left[S^{2-}\right] + \\ & + COEF[42,j,m] = 0 \end{aligned} \qquad \text{Eq. A – 1.81}$$

$$\begin{aligned} & -\tfrac{1}{2}COEFS[1,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^9 - \tfrac{1}{2}COEFS[2j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^8 - \\ & -\tfrac{1}{2}COEFS[3,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^7 - \tfrac{1}{2}COEFS[4,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^6 - \\ & -\tfrac{1}{2}COEFS[5,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^5 + COEF[43,j,m]*\left[Cu^{2+}\right]^2\left[S^{2-}\right]^4 + \\ & + COEFFE[2,j,m]*K_{CuFeS_2}*\left[Cu^{2+}\right]\left[S^{2-}\right]^2 + COEFFE[1,j,m]*K_{CuFeS_2}{}^2 = 0 \end{aligned} \qquad \text{Eq. A – 1.82}$$

PbS:

$$COEFPB[1,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{11} + COEFPB[2,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{9} + COEFPB[3,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{8} +$$
$$+ COEFPB[4,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{6} + COEF[44,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^{5} - COEFS[5,j,m]*K_{PbS}*\left[Pb^{2+}\right]^{4} -$$
$$- COEFS[4,j,m]*K_{PbS}{}^{2}*\left[Pb^{2+}\right]^{3} - COEFS[3,j,m]*K_{PbS}{}^{3}*\left[Pb^{2+}\right]^{2} -$$
$$- COEFS[2,j,m]*K_{PbS}{}^{4}*\left[Pb^{2+}\right] - COEFS[1,j,m]*K_{PbS}{}^{5} = 0$$

Eq. A - 1.61

ZnS:

$$COEFZN[1,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^{6} + COEF[45,j,m]*\left[Zn^{2+}\right]^{5} - COEFS[5,j,m]*K_{ZnS}*\left[Zn^{2+}\right]^{4} -$$
$$- COEFS[4,j,m]*K_{ZnS}{}^{2}*\left[Zn^{2+}\right]^{3} - COEFS[3,j,m]*K_{ZnS}{}^{3}*\left[Zn^{2+}\right]^{2} -$$
$$- COEFS[2,j,m]*K_{ZnS}{}^{4}*\left[Zn^{2+}\right] - COEFS[1,j,m]*K_{ZnS}{}^{5} = 0$$

Eq. A – 1.70

FeS_2:

$$COEFFE[1,j,m]*\left[Fe^{2+}\right]^{2} + COEFFE[2,j,m]*\left[Fe^{2+}\right] - COEFS[11,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{2.5} -$$
$$- COEFS[12,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{2} - COEFS[13,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{1.5} - COEFS[14,j,m]*\left[S_2^{2-}\right] -$$
$$- COEF[15,j,m]*\left[S_2^{2-}\right]^{0.5} + (N_s - N_{Fe}) = 0$$

Eq. A – 1.93

O resultado dessa corrida encontra-se expresso pelo diagrama Eh/pH da Fig. IV - 4.4, para uma matriz de pares de valores Eh/pH definida por Eh ϵ [-2.0, +2.0] e pH ϵ [0, +14], com uma discretização 0.1 e 1.0, respectivamente, para cada uma das variáveis. Como veremos em seguida o campo da calcopirite tem um comportamento muito estranho, aparecendo em determinados locais e desaparecendo logo de seguida, mesmo em condições muito semelhantes.

Dada a intrínseca heterogeneidade espacial de uma polpa real Minério fragmentado–Água–Ar, é de esperar que os valores locais do Eh e do pH flutuem de ponto para ponto pelo que, a verificar-se efectivamente uma tal situação, ela significará uma alta variabilidade das fases sólidas em presença e, portanto, uma potencial incontrolabilidade dos resultados da flutuação. No nosso caso, como podemos ver, pela figura, o comportamento da calcopirite muda quando o pH é superior a 7. Ou seja, para pH<7, verifica-se que este mineral tem um comportamento regular, distribuindo-se regularmente por dois campos: um em que apenas a calcopirite é estável, e um segundo, por baixo deste, em que a calcopirite é estável juntamente com o cobre nativo. Mas quando o pH ultrapassa este valor começa a aparecer um comportamento, com o aparecimento de pequenas ilhas isoladas de calcopirite no meio do campo de estabilidade do cobre metálico, como é, por exemplo, o caso de: pH = 9, 10, 11 e 12 com Eh = -1.7; ou ainda pH = 14 ; Eh = -1.5 e –1.6. Ora as condições são muito semelhantes, por isso o que acontece para termos em uns casos calcopirite, quando nada o fazia prever.

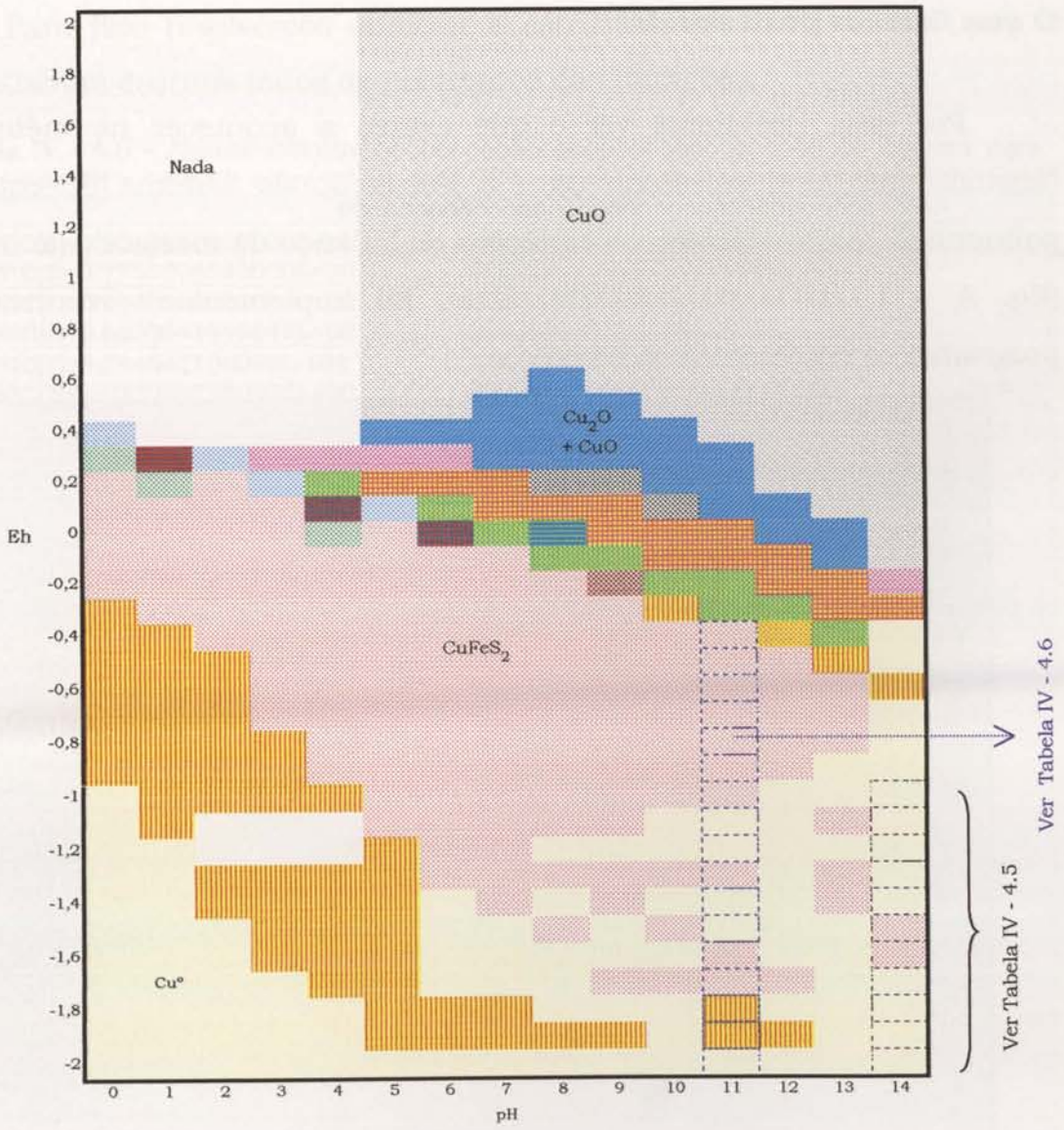


Fig. IV - 4.4 – Diagrama Eh/pH **TUDO409** com: N_{Cu}=3.951263E-02; N_{Pb}=1.27790834E-01; N_{Zn}=7.26189368E-01; N_{Fe}=1.282037821E+00 e N_S=1.75530653E+00 moles/l (no diagrama apenas estão representados os compostos de cobre).

Legenda:

$CuFeS_2$	$CuFeS_2 + Cu°$	$CuFeS_2 + Cu_2S + CuS$	$Cu_2O + CuO$
$Cu°$	$CuFeS_2 + Cu_2S$	$CuFeS_2 + Cu_2S + Cu°$	
Cu_2S	$CuFeS_2 + S°$	$CuFeS_2 + CuS + Cu°$	
Cu_2O	$Cu_2S + Cu°$	$Cu_2S + Cu° + Cu_2O$	
CuO	$Cu_2O + Cu°$	$Cu° + Cu_2O + CuO$	

O que fizemos para resolver

Por isso, decidimos ver o que estava a acontecer no método de Newton, que foi o escolhido para a resolução do sistema de equações polinomiais que traduziam as equações de balanço de massa deste mineral (Eq. A – 1. 81 e A – 1. 82). Este, foi implementado recorrendo a programação em Pascal sob Unix.

```
  PROCEDURE CALCOPIRITE;
  var
  Jacob,jacinv,adj:array[1..2,1..2] of LongReal;
  SOLINIC:array[1..2] of LongReal;
  SOL:array[1..2] of LongReal;
  FUN:array [1..2] of LongReal;
  PROD:array [1..2] of LongReal;
  difin:array [1..2] of LongReal;
  dif:array [1..2] of LongReal;
  det,sum: LongReal;
  i,ll:integer;
  BEGIN
    for i:=1 to 45 do begin cf[i]:=COEF[i,j,m]; end;
    for i:=1 to 45 do begin cfs[i]:=COEFS[i,j,m]; end;
    x0:=NCu;   y0:=NS;
    SOLINIC[1]:=x0;      SOLINIC[2]:=y0;
    SOL[1]:=x0;      SOL[2]:=y0;
    nit[CuFeS2]:=0;
    repeat
      FOR i:=1 to 2 do begin    SOLINIC[i]:=SOL[i];    end;
      nit[CuFeS2]:=nit[CuFeS2]+1;
      if SOL[1]=0 then SOL[1]:=1.0000000000000000L-100;
      if SOL[2]=0 then SOL[2]:=1.0000000000000000L-100;
      Jacob [1,1]:=DFXcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Jacob [1,2]:=DFYcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Jacob [2,1]:=DGXcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Jacob [2,2]:=DGYcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Fun[1]:=Fcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Fun[2]:=Gcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      det:=Jacob[1,1]*Jacob[2,2]-Jacob[2,1]*Jacob[1,2];
      adj[1,1]:=Jacob[2,2]/det;
      adj[1,2]:=-Jacob[2,1]/det;
      adj[2,1]:=-Jacob[1,2]/det;
      adj[2,2]:=Jacob[1,1]/det;
      Jacinv[1,1]:=adj[1,1];
      Jacinv[1,2]:=adj[2,1];
      Jacinv[2,1]:=adj[1,2];
      Jacinv[2,2]:=adj[2,2];
      for i:=1 to 2 do
      begin
        sum:=0;
        FOR ll:=1 to 2 do
        begin
          sum:=sum+Jacinv[i,ll]*Fun[ll];
        end;
        Prod[i]:=sum;
      end;
      SOL[1]:=SOLINIC[1]-Prod[1];
      SOL[2]:=SOLINIC[2]-Prod[2];
      dif[1]:=abs(SOLINIC[1]- SOL[1]);
      dif[2]:=abs(SOLINIC[2]-SOL[2]);
    until (dif[1]<1.0000000000000000L-50) and (dif[2]<1.0000000000000000L-50)
       or (nit[CuFeS2]=1.0000000000000000L+0+04);
    ROOT^[4,j,m]:=SOL[1];                              (*RAIZ PARA Cu2+*)
    ROOT^[5,j,m]:=CES^[7]/(SOL[1]*SQR(SOL[2]));        (*RAIZ PARA Fe2+*)
     ROOT^[6,j,m]:=SOL[2];                              (*RAIZ PARA S2-*)
  END;
```

Para isso resolvemos analisar a estrutura dos ficheiros em que se encontravam escritos todos os resultados das iterações.

Tabela IV - 4.5 – Alguns resultados das raízes geradas pelo método de Newton para valores de pH = 14 e Eh entre [-1.0, –2.0] (NIT – número de iterações realizadas).

PH = 14.00 Eh = -1.00		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[1]=-4.744647108098L-101	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[1]=-3.520157052630L-110	
SOLINIC[1]=4.744647108098L-101	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3
pH = 14.00 Eh = -1.10		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-4.744647106186L-101	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-4.744647106186L-101	SOL[1]=-1.465026925590L-113	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3
pH = 14.00 Eh = -1.20		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-4.744647106185L-101	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-4.744647106185L-101	SOL[1]=-1.268970918658L-116	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3
pH = 14.00 Eh = -1.30		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-4.744647106185L-101	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-4.744647106185L-101	SOL[1]=-6.344854593289L-117	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3
pH = 14.00 Eh = -1.40		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-4.744647106185L-101	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-4.744647106185L-101	SOL[1]=-6.344854593289L-117	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3
pH = 14.00 Eh = -1.50		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=-6.9388939039072L-18	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=-6.9388939039072L-18	SOL[1]=5.8212388127071L-29	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=3.1608893419402L+00	
SOLINIC[1]=5.8212388127071L-29	SOL[1]=4.3290886935867L-29	
SOLINIC[2]=3.1608893419402L+00	SOL[2]=2.8463961151657L+00	
...	...	
SOLINIC[1]=4.5573051420447L-49	SOL[1]=4.1214501049464L-49	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=4.1214501049464L-49	SOL[1]=4.0758669849035L-49	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT=72

Tabela IV - 4.5 (continuação)

pH = 14.00 Eh = -1.60		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=6.9388939039072L-18	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=6.9388939039072L-18	SOL[1]=1.1879135896980L-30	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=3.1608893419310L+00	
SOLINIC[1]=1.1879135896980L-30	SOL[1]= 8.8330902632365L-31	
SOLINIC[2]=3.1608893419310L+00	SOL[2]=2.8465137926216L+00	
...	...	
SOLINIC[1]=4.2103144174331L-49	SOL[1]=4.0795487550252L-49	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]= .0795487550252L-49	SOL[1]=4.0753615009001L-49	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 69
pH = 14.00 Eh = -1.70		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-4.744647106185L-101	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-4.744647106185L-101	SOL[1]=-6.344854593289L-117	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3
pH = 14.00 Eh = -1.80		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-4.744647106185L-101	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-4.744647106185L-101	SOL[1]=-6.344854593289L-117	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3
pH = 14.00 Eh = -1.90		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=6.9388939039072L-18	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=6.9388939039072L-18	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=3.1608893419312L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-2.236965732618L-101	
SOLINIC[2]=3.1608893419312L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-2.236965732618L-101	SOL[1]=6.344854593289L-117	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=6.344854593289L-117	SOL[1]=7.044203657368L-133	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 5
pH = 14.00 Eh = -2.00		
SOLINIC[1]=3.9512630000000L-02	SOL[1]=0.0000000000000L+00	
SOLINIC[2]=2.1755306530000L+00	SOL[2]=2.6233041919047L+00	
SOLINIC[1]=0.0000000000000L+00	SOL[1]=-4.744647106185L-101	
SOLINIC[2]=2.6233041919047L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	
SOLINIC[1]=-4.744647106185L-101	SOL[1]=-6.344854593289L-117	
SOLINIC[2]=1.9339847280905L+00	SOL[2]=1.9339847280905L+00	NIT= 3

E verificámos que para determinadas situações, que nos casos apresentados na Tabela IV - 4.5, correspondem a pH = 14 e Eh = -2.0, -1.8, -1.7, -1.4, -1.3, -1.2, -1.1 e 1.0, o método de Newton toma um valor zero para a primeira solução, vindo a terminar ao fim de 3 iterações, sempre

com um valor negativo para a primeira raiz (SOL[1]). Uma outra ocorrência semelhante é o que acontece para Eh = -1.9, onde o valor zero não aparece logo na primeira iteração, como nos casos anteriores, mas sim na segunda, vindo o processo a terminar ao fim da quinta iterações também com um valor negativo para a primeira raiz. Na tabela existe uma outra situação, ainda não analisada, que correspondem a Eh=-1.5 e –1.6 (os sombreados vermelho). Para estes, o método de Newton nunca assume o valor zero, para qualquer uma das raízes, e a corrida prossegue, terminando ao fim de aproximadamente 70 iterações. E, porque o método encontra duas raízes reais e positivas, o programa entra no ciclo seguinte, que corresponde ao teste de pesquisa da existência de calcopirite, que, nestes casos, é transposto tendo como resultado final a existência de calcopirite (igualmente, sombreado vermelho no diagrama Eh/pH da Fig. IV - 4.4.

A primeira hipótese que levantamos para tentar justificar o fim da pesquisa para um tão baixo número de iterações foi o facto de que quando acontecia uma situação de SOL=0, substituirmos no algoritmo esse valor por 1.000000L-100. A introdução deste pequeno artifício resultou na necessidade de ultrapassar um problema imposto pela linguagem de programação usada, que é a não existência da *função potência.* Ora como as nossas funções são equações polinomiais de grau nove, foi necessário definir à cabeça do programa essa função (POT), que foi feita em termos de logaritmos naturais. Ora como o logaritmo neperiano de zero é menos infinito (-∞) sucedia que quando uma das raízes assumia o valor zero, surgia um fenómeno de *overflow* e o programa abortava. Daí termos decidido fazer a substituição anteriormente referida, atribuindo nessas

```
FUNCTION POT(b, e: LongReal):LongReal;
begin
     POT:=exp(e*ln(b));
end;
```

situações um valor muito pequeno, que escolhemos que fosse o valor 1.000000L-100. Acreditando que os problemas no método de Newton adviriam daí, resolvemos eliminar essa condição e manter SOL = 0. Para que essa modificação fosse viável procedemos, em simultâneo, à decomposição factorial das funções que definiam o sistema, eliminando assim todas as potências. Mas, comparando os resultados práticos dessa modificação, verificamos que ele é nulo, pois o diagrama gerado era exactamente igual ao da Fig. IV - 4.4. Por isso o problema não poderia estar aí.

Visto que esse palpite não se confirmava passamos a analisar a quantidade de calcopirite formada, calculada no programa pela diferença entre o número total de moles de espécies dissolvidas de cada elemento e o total disponível. De acordo com as equações de balanço de massa, Equação 52, 53 e 54, esse valor tanto poderá ser calculado a partir do balanço de massa do cobre, como do ferro ou do enxofre. Daí, termos optado por calculá-lo via os 3 elementos.

```
CuFeS2:begin
      CALCOPIRITE;
      if (ROOT^[4,j,m]>0) and (ROOT^[5,j,m]>0) and (ROOT^[6,j,m]>0)
      THEN BEGIN
            sumCu2mais:=COEFCU[1,j,m]*ROOT^[4,j,m];
            sumFe2mais:=COEFFE[1,j,m]*SQR(ROOT^[5,j,m])+COEFFE[2,j,m]*ROOT^[5,j,m];
            aux:=COEFS[1,j,m]*POT(ROOT^[6,j,m],5)+COEFS[2,j,m]* POT(ROOT^[6,j,m],4)+
                 +COEFS[3,j,m]*POT(ROOT^[6,j,m],3);
            sumS2menos:=aux+COEFS[4,j,m]*SQR(ROOT^[6,j,m])+COEFS[5,j,m]*ROOT^[6,j,m];
            if (sumCu2mais > 0) and (sumFe2mais > 0) and (sumS2menos > 0)
                and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m]) and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
            then begin
                  MOLESCU[CuFeS2,j,m]:=RESTCU^[j,m]-sumCu2mais;
                  MOLESFE[CuFeS2,j,m]:=RESTFE^[j,m]-sumFe2mais;
                  MOLESS[CuFeS2,j,m]:=5.0000000000000000000L-01*(RESTS^[j,m]-sumS2menos);
                  if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                  else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                  RESTCU^[j,m]:=sumCu2mais;
                  RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                  RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                end
            else begin
                  MOLESCU[CuFeS2,j,m]:=0;
                  MOLESFE[CuFeS2,j,m]:=0;
                  MOLESS[CuFeS2,j,m]:=0;
                end;
      end;
```

Determinada a quantidade de calcopirite formada, utilizando os dados relativos a cada um dos metais, podemos agora debruçar-nos um pouco sobre esses resultados, Tabela IV - 4.6. Os exemplos escolhidos, para serem apresentados nesta tabela, podiam perfeitamente ter sido os já incluídos na Tabela IV - 4.5, pois as situações e explicações são muito semelhantes. Mas, acabamos por optar pelos casos de pH=11 e Eh compreendido entre [-2.0, -0.4] pois este é um exemplo mais ilustrativo do fenómeno em análise, dado apresentar várias situações de calcopirite no seio cobre nativo (ou o contrário).

Tabela IV - 4.6 – Alguns exemplos da quantidade de calcopirite formada, determinada a partir da equação de balanço de Cu, S e Fe (MOLESCU, MOLESS e MOLESFE).

pH = 11.00 Eh = -0.40	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9512630000000L-02	
pH = 11.00 Eh = -0.50	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	
pH = 11.00 Eh = -0.60	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	
pH = 11.00 Eh = -0.70	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	
pH = 11.00 Eh = -0.80	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	
pH = 11.00 Eh = -0.90	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	
pH = 11.00 Eh = -1.00	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	
pH = 11.00 Eh = -1.10	
MOLESCU[CUFES2]=0.000000000000L+00 MOLESS[CUFES2]= 0.000000000000L+00 MOLESFE[CUFES2]= 0.000000000000L+00	O método de Newton termina com NIT=3 e uma raiz negativa. Sem formação de calcopirite.

Tabela IV - 4.6 (continuação)

pH = 11.00 Eh = -1.20	
MOLESCU[CUFES2]=0.000000000000L+00 MOLESS[CUFES2]= 0.000000000000L+00 MOLESFE[CUFES2]= 0.000000000000L+00	O método de Newton termina com NIT=3 e uma raiz negativa. Sem formação de calcopirite.
pH = 11.00 Eh = -1.30	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	Há formação de calcopirite no meio Cu°, pois o método de Newton encontra 2 raízes reais
pH = 11.00 Eh = -1.40	
MOLESCU[CUFES2]=0.000000000000L+00 MOLESS[CUFES2]= 0.000000000000L+00 MOLESFE[CUFES2]= 0.000000000000L+00	O método de Newton termina com NIT=3 e uma raiz negativa. Sem formação de calcopirite.
pH = 11.00 Eh = -1.50	
MOLESCU[CUFES2]=0.000000000000L+00 MOLESS[CUFES2]= 0.000000000000L+00 MOLESFE[CUFES2]= 0.000000000000L+00	O método de Newton termina com NIT=3 e uma raiz negativa. Sem formação de calcopirite.
pH = 11.00 Eh = -1.60	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	Há formação de calcopirite no meio Cu°, pois o método de Newton encontra 2 raízes reais
pH = 11.00 Eh = -1.70	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	Há formação de calcopirite no meio Cu°, pois o método de Newton encontra 2 raízes reais
pH = 11.00 Eh = -1.80	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	Há formação de calcopirite no meio Cu°, pois o método de Newton encontra 2 raízes reais
pH = 11.00 Eh = -1.90	
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=1.278583882285L+00	Há formação de calcopirite no meio Cu°, pois o método de Newton encontra 2 raízes reais
pH = 11.00 Eh = -2.00	
MOLESCU[CUFES2]=0.000000000000L+00 MOLESS[CUFES2]= 0.000000000000L+00 MOLESFE[CUFES2]= 0.000000000000L+00	O método de Newton termina com NIT=3 e uma raiz negativa. Sem formação de calcopirite.

O que verificamos da análise desses valores é que, para algumas situações, quando os cálculos eram feitos com a equação de balanço relativa ao ferro o número de moles de calcopirite formada é bastante superior ao número de moles que se formariam usando as equações de balanço dos outros elementos. Esta é, aparentemente uma situação insensata, pois as equações de balanço de massa dizem-nos que os resultados terão de ser iguais. Uma maneira de ultrapassar esse problema,

pensamos nós, era excluir as situações em que isso sucedia, ou seja, todos os casos em que a quantidade formada fosse diferente seriam excluídos. Mas, atendendo a que seria utópico, dados os problemas de imprecisão, querer que os valores fossem exactamente iguais, admitimos, que estes poderiam diferir 1.00000000L-13. A escolha do valor do erro foi feita, tendo em conta o número de casas decimais com que os *outputs* eram apresentados. Feita essa modificação um novo diagrama Eh/ph foi gerado - Fig. IV - 4.5.

Confrontando este diagrama com o da Fig. IV - 4.4, podemos verificar que eles são substancialmente distintos, particularmente no domínio alcalino. Dessa comparação realça-se que:

- até pH=5 (inclusive) não há alterações;
- em pH=6 alguma calcopirite desaparece, sendo substituída, em alguns casos por covelite (Eh = -0.3 e -0.4), num outro pelo campo duplo CuS + Cu° (Eh=-0.5) e ainda por cobre nativo nas restantes situações.
- em pH = 7 tal como anteriormente alguma da calcopirite foi substituída por CuS (Eh = -0.3 e -0.4), sendo nos restantes substituída por Cu°.
- para pH > 8 o diagrama muda completamente. A transição entre pH = 7 e pH = 8 é perfeitamente visível, havendo uma quebra nítida na distribuição da calcopirite. Praticamente toda a calcopirite desapareceu, ficando apenas reduzida a uma "fita" muito fina que correspondia ao limite superior do domínio de estabilidade deste mineral, no diagrama da Fig. IV - 4.4. A calcopirite é, em todas as situações substituída por cobre nativo

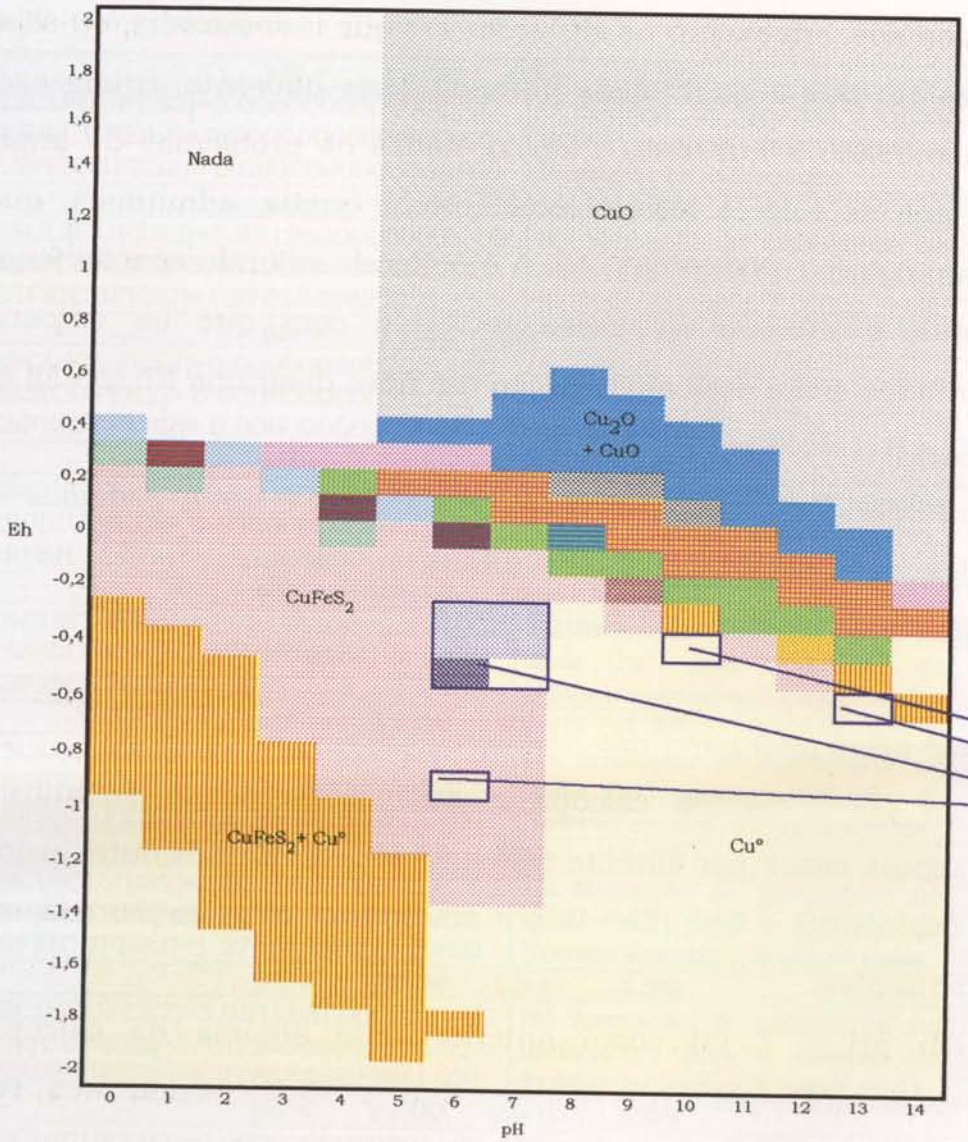


Tabela IV - 4.7

Fig. IV - 4.5 – Diagrama Eh/pH **NOVO1** em que foram eliminadas todas as situações em que o resultado do balanço de massa para $CuFeS_2$ calculado pelos 3 elementos diferiam entre si de um valor igual ou superior a 1.000000E-13.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- Cu°
- Cu_2S
- Cu_2O
- CuO
- $CuFeS_2$ + Cu°
- $CuFeS_2$ + Cu_2S
- $CuFeS_2$ + S°
- Cu_2S + Cu°
- Cu_2O + Cu°
- $CuFeS_2$ + Cu_2S + CuS
- $CuFeS_2$ + Cu_2S + Cu°
- $CuFeS_2$ + CuS + Cu°
- Cu_2S + Cu° + Cu_2O
- Cu° + Cu_2O + CuO
- Cu_2O + CuO
- CuS
- CuS + Cu°

Nitidamente, esta não tinha sido a melhor solução para resolver o problema da existência de calcopirite, em pequenas ilhas isoladas, no seio do campo do cobre nativo. É claro que elas desapareceram, como pretendíamos, mas com elas praticamente toda a calcopirite existente para pH superior a 7. Perante tal anomalia voltamos a analisar de novo o ficheiro onde se encontrava registada a quantidade de calcopirite formada, calculada a partir das equações de balanço de cada um dos seus constituinte metálicos. Dessa análise resulta que na maioria dos casos em que a calcopirite era eliminada, a quantidade de calcopirite formada, quando calculada pela equação de balanço de massa do ferro era bastante superior ao valor apresentado pelos outros elementos. Mas, verifica-se também que, em algumas situações, essa diferença era diminuta (tabela 3), mas como os 3 valores são diferentes estes casos são rejeitados e por isso não entram no ciclo de testes da calcopirite.

Tabela IV - 4.7 – Alguns exemplos que ilustram a rejeição da calcopirite por pequenas diferenças existentes quando a quantidade formada deste mineral é calculada a partir da equação de balanço de massa para o Cu, S e Fe.

pH = 6.00 Eh = -0.90		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9512630000057L-02		
pH = 6.00 Eh = -0.50		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9512630000137L-02		
pH = 6.00 Eh = -0.40		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9512630000012L-02		
pH = 6.00 Eh = -0.30		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]==3.9512630000417L-02		
pH = 7.00 Eh = -0.50		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9512282579538L-02		

Tabela IV - 4.7 (continuação)

pH = 7.00 Eh = -0.40		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9512690600700L-02		
pH = 7.00 Eh = -0.30		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9512879368584L-02		
pH = 10.00 Eh = -0.40		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9513343004034L-02		
pH = 13.00 Eh = -0.60		
MOLESCU[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESS[CUFES2]=3.9512630000000L-02 MOLESFE[CUFES2]=3.9513026077596L-02		

Como podemos ver pela Tabela IV - 4.7 o facto de a quantidade de calcopirite formada, quando calculada a partir do balanço de cada um dos elementos, ser ligeiramente diferente, levou o programa a rejeitar estas situações. Mas, estes pontos seriam, provavelmente, locais potenciais para a sua existência. Isto, porque analisando a Fig. IV - 4.5, podemos verificar que o primeiros caso da tabela coincide com a existência uma pequena ilha de cobre metálico no meio do campo da calcopirite; os seis seguintes correspondem também a "buraco" agora preenchido com covelite e/ou cobre metálico; enquanto os dois últimos se encontram no alinhamento do delgado campo de calcopirite existente em ambiente alcalino. Por isso, acreditando que estas situações eram provocadas por um controlo demasiado apertado, tendo em conta a existência de imprecisões nos cálculos, o controlo foi alargado ligeiramente, passando a admitir-se um erro de 1.0000000000000L-13 sendo gerado um novo diagrama (o **NOVO2**, não apresentado pois é semelhante ao da Fig. IV - 4.5). Posteriormente, este limite é alargado, passando a admitir-se uma erro de 8.0000000000000L-07 e o diagrama agora obtido, mostra-nos que todos os casos referidos na Tabela IV - 4.7 desapareceram, passando esses locais a

ser preenchidos por calcopirite, mas continua a verificar-se uma quase inexistência de calcopirite, para pH>8. Logo este não deveria ser um método de resolver o problema do aparecimento de pequenas ilhas de calcopirite, no meio de cobre metálico, pois como vimos o resultado final, foi um quase desaparecimento desta para pH>8.

Um pequeno parêntesis na exposição: analisemos de novo o modo como é calculado o número de moles de cada composto formado. Formuladas as equações de balanço de massa, para o cobre, ferro e enxofre, quando pretendemos resolvê-las, verificamos que temos, inicialmente, 4 incógnitas e apenas 3 equações. Visto que uma das incógnitas ($\eta CuFeS_2$) é comum às 3 equações, ela pode tirada de uma equação e posteriormente substituída nas outras duas, ficando assim as 3 equações reduzidas a duas e as 4 incógnitas reduzidas a 3. Uma destas incógnitas pode ainda ser eliminada pela substituição da razão entre o produto de solubilidade (K_{CuFeS2})e os outros elementos.

$CuFeS_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^{2-}$ $\qquad K_{CuFeS2} = [Cu^{2+}] * [Fe^{2+}] * [S^{2-}]^2$

Logo

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_{CuFeS_2}}{[Cu^{2+}] * [S^{2-}]^2}$$

Mas este é um raciocínio demasiado simplista, pois o produto de solubilidade só é válido quando apenas temos um precipitado e a sua forma dissolvida, caso contrário teremos que ter em conta o fenómeno do ião comum, significando isto que quando há uma terceira espécie uma das duas precipita mais do que seria quimicamente previsível. Por isso, tentando interpretar a maior quantidade de ferro no caso da calcopirite anteriormente descrito, talvez possamos admitir que o ferro precipitou não apenas como calcopirite, mas como uma outra espécie que não a calcopirite. Logo, não será correcta a solução anteriormente preconizada de eliminar a calcopirite quando a solução das 3 equações de balanço, para cada um dos elementos for diferente.

Continuando a reflectir nos casos inicialmente referidos, alguns dos quais apresentados na Tabela IV - 4.5, porque será que, umas vezes o método de Newton, ao fim de aproximadamente 100 iterações, encontrava uma solução para a resolução do sistema de equações, enquanto noutras isso não acontecia, apresentando ao fim de 3 ou 4 iterações um valor negativo para uma das raízes? A hipótese seguinte foi a de que talvez existissem raízes estranhas, quer devido às imprecisões numéricas, quer mesmo devido à manipulação das expressões. Como vimos no **Anexo 1**, as equações antes de chegarem à forma final que nos permite calcular as raízes, já foram bastante manipuladas, por exemplo, inicialmente

polinómios que eram de grau 5, Eq. A – 1.77 e A – 1.78, passam a polinómios de grau 9, Eq. A – 1.81 e A – 1.82, quando se procede à substituição de $[Fe^{2+}]$ e, posteriormente, se faz o desembaraçar de parêntesis. Tudo isto poderá ter introduzido raízes estranhas. Por isso, para as situações duvidosas, já apresentadas, optamos por traçar os gráficos aproximados das funções (Eq. A – 1.81 e A – 1.82), pois as suas intersecções dar-nos-ão uma primeira aproximação do valor das raízes.

Mas, pelo facto de todo o programa ter sido desenvolvido em Pascal sob Unix, por isso de difícil visualização gráfica do comportamento das funções, recorremos (após uma tentativa falhada do ***SURFER*** dada a complexidade das funções) a um software de manipulação algébrica – ***Maple V Release 3*** (a nossa opção por este software foi baseada apenas no facto de ser um manipulador algébrico de fácil utilização e já usado por nós para outros fins). Tendo em conta, que este software permitia, para além representação gráfica das funções, a resolução numérica das equações (embora não especificando o método ou métodos usados), aproveitou-se também para resolver os sistemas e posteriormente comparar as soluções apresentadas por este programa e os valores gerados pelo nosso modelo, para assim ter uma ideia da precisão com que estávamos a trabalhar.

No Maple, as funções foram construídas usando os valores dos coeficientes (em anexo) calculados previamente pelo programa em PASCAL. E de seguida cada sistema de equações (um por cada par Eh/pH) foi resolvido várias vezes, pois o software permitia trabalhar com um número de dígitos variável. Dessas várias resoluções resultam as tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9 para pH igual a 9, 10, 11, 12, 13 e 14, respectivamente, nas quais se encontram registada apenas as raízes para um número de dígitos igual a 10, 15 e 20, embora outros valores tenham também sido ensaiados.

Tabela IV - 4.8 –Raízes obtidas para pH=9 no programa(Newton) e no Maple

Eh	Newton		MAPLE – 10 DÍGITOS				MAPLE – 15 DÍGITOS				MAPLE – 20 DÍGITOS				
			1 ª RAIZ	2 ª RAIZ	3 ª RAIZ	4 ª RAIZ	1 ª RAIZ	2 ª RAIZ	3 ª RAIZ	4 ª RAIZ	1 ª RAIZ	2 ª RAIZ	3 ª RAIZ	4 ª RAIZ	5 ª RAIZ
-0.1	SOL[1]	5.26E+00													
	SOL[2]	4.23E-33													
-0.2	SOL[1]	7.66E-12	X=X				-8.65E-05	-6.51E-35	-1.03E-04		-8.65E-05	-6.51E-35	-1.03E-04		
	SOL[2]	1.13E-24	Y=0				Y=0	1.13E-22	-2.10E-23		Y=0	1.13E-22	-2.10E-23		
-0.3	SOL[1]	6.90E-39	X=0				-3.78E-09	6.58E-24			-3.78E-09	-4.15E-29	-4.48E-09		
	SOL[2]	3.78E-11	Y=0				Y = 0	1.70E-08			Y = 0	1.70E-08	-3.15E-09		
-0.4	SOL[1]	6.16E-51	-3.60E-08	-4.27E-08	3.33E-18		-3.60E-08	-4.27E-08	6.43E-23		-3.60E-08	-4.27E-08	-1.07E-28		
	SOL[2]	2.26E-04	Y=0	-4.20E-05	2.26E-04		Y=0	-4.20E-05	2.26E-04		Y=0	-4.20E-05	2.26E-04		
-0.5	SOL[1]	6.79E-51	-7.35E-10	-6.12E-20	-8.71E-10		-7.35E-10	1.97E-24	-8.71E-10		-7.35E-10	-1.56E-30	-8.71E-10		
	SOL[2]	2.64E-04	Y =0	2.26E-04	-4.20E-05		Y =0	2.26E-04	-4.20E-05		Y=0	2.26E-04	-4.20E-05		
-0.6	SOL[1]	8.84E-51	-1.50E-11	-1.82E-21	-1.63E-04	-1.78E-11	-1.50E-11	2.34E-26	-1.78E-11		-1.50E-11	2.17E-31	-1.78E-11	3.57E-22	
	SOL[2]	2.64E-04	Y = 0	2.26E-04	-2.47E+05	-4.20E-05	Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05		Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05	-2.47E+05	
-0.7	SOL[1]	5.80E-51	-3.06E-13	-1.00E-28	-3.62E-13		-3.06E-13	5.32E-28	-3.62E-13	-7.13E-14	-3.06E-13	4.24E-33	-3.62E-13	-4.81E-18	-8.00E-03
	SOL[2]	2.64E-04	Y=0	2.26E-04	-4.20E-05		Y=0	2.26E-04	-4.20E-05	-1.47E+13	Y=0	2.26E-04	-4.20E-05	-1.47E+13	-5.95E+10
-0.8	SOL[1]	7.55E-51	-6.24E-15	1.00E-30	-9.75E+01	-7.39E-15	-6.24E-15	-1.00E-35	-9.75E+01	-7.39E-15	-6.24E-15	-1.00E-35	-9.75E+01	-7.39E-15	
	SOL[2]	2.64E-04	Y=0	2.26E-04	-3.54E+16	-4.20E-05	Y=0	2.26E-04	-3.54E+16	-4.20E-05	Y=0	2.26E-04	-3.54E+16	-4.20E-05	
-0.9	SOL[1]	9.83E-51	-1.27E-16	X = 0	-4.78E+03	-1.51E-16	-1.27E-16	X = 0	-4.78E+03	-1.51E-18	-1.27E-16	X = 0	-4.78E+03	-1.51E-16	
	SOL[2]	2.64E-04	Y = 0	2.26E-04	-8.50E+19	-4.20E-05	Y = 0	2.26E-04	-8.50E+19	-4.20E-05	Y = 0	2.26E-04	-8.50E+19	-4.20E-05	
-1.0	SOL[1]	6.42E-51	X=0	-4.81E-19			-2.60E-18	1.00E-38	-3.08E-20	-2.34E+05	-2.60E-18	X = 0	-3.08E-18	-2.34E+05	
	SOL[2]	2.64E-04	Y=0	-4.20E-05			Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05	-2.04E+23	Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05	-2.04E+23	
-1.1	SOL[1]	9.17E-51	X=0	-9.82E-21			-5.30E-20	X = 0	-6.28E-20		-5.30E-20	X = 0	-6.28E-20	-1.15E+09	
	SOL[2]	2.64E-04	Y=0	-4.20E-05			Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05		Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05	-4.91E+26	
-1.2	SOL[1]	-6.9E-108	X=0				-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21		-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21	-5.63E+10	
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05		Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05	-1.18E+30	
-1.3	SOL[1]	8.11E-51	X=0				X = 0	-4.09E-24			-2.20E-23	X = 0	-2.61E-23		
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y=0	-4.20E-05			Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05		
-1.4	SOL[1]	5.33E-51	X=0				-4.50E-25	-1.00E-50	-5.33E-26		-4.50E-25	-1.00E-50	-5.33E-26		
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y=0	2.26E-04	-4.20E-05		Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05		
-1.5	SOL[1]	-5.0E-118	X=0				-9.18E-27	1.00E-52	-1.09E-26		-9.18E-27	1.00E-52	-1.09E-26		
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05		Y = 0	2.26E-04	-4.20E-05		
-1.6	SOL[1]	-2.0E-121	X=0				X=0				X=0	-3.47E-29			
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y=Y				Y=0	-4.20E-05			
-1.7	SOL[1]	5.93E-51	X=0				X=0				X=0	-7.08E-31			
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y=Y				Y=0	-4.20E-05			
-1.8	SOL[1]	-3.6E-128	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-1.9	SOL[1]	7.18E-52	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-2	SOL[1]	-6.2E-135	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.64E-04	Y=Y				Y=Y				Y=Y				

Tabela IV - 4.9- Raízes obtidas para pH=10 e Eh[-2, -0.1] no programa e no Maple.

Eh	Newton		MAPLE – 10 DÍGITOS				MAPLE – 15 DÍGITOS				MAPLE – 20 DÍGITOS				
			1 ª RAIZ	2 ª RAIZ	3 ª RAIZ	4 ª RAIZ	1 ª RAIZ	2 ª RAIZ	3 ª RAIZ	4 ª RAIZ	1 ª RAIZ	2 ª RAIZ	3 ª RAIZ	4 ª RAIZ	5 ª RAIZ
-0.1	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.2	SOL[1]	8.46E-04	X=X				X=X				X=X				
	SOL[2]	1.60E-29	Y=0				Y=0				Y=0				
-0.3	SOL[1]	6.88E-22	X=0				-1.76E-06	1.31E-26	-2.09E-06		-1.76E-06	1.31E-26	-2.09E-06		
	SOL[2]	3.78E-19	Y=0				Y = 0	3.78E-17	-7.00E-18		Y = 0	3.78E-17	-7.00E-18		
-0.4	SOL[1]	6.26E-49	-3.60E-08	-4.27E-08	8.23E-18		-3.60E-08	-4.27E-08	-1.26E-22		-3.60E-08	-4.27E-08	-4.72E-28		
	SOL[2]	1.25E-05	Y=0	-2.32E-04	1.25E-05		Y=0	-2.32E-04	1.25E-05		Y=0	-2.32E-04	1.25E-05		
-0.5	SOL[1]	9.54E-51	-7.354-10	-8.71E-10	1.24E-19		-7.34E-10	-8.71E-10	-2.94E-25		-7.34E-10	-8.71E-10	1.08E-29		
	SOL[2]	2.47E-03	Y =0	-4.57E-04	2.47E-03		Y =0	-4.57E-04	2.47E-03		Y=0	-4.57E-04	2.47E-03		
-0.6	SOL[1]	6.21E-51	-1.50E-11	-1.78E-11	-2.70E-22	-6.86E-04	-1.50E-11	2.68E-31	-1.78E-11	3.47E-23	-1.50E-11	2.68E-31	-1.78E-11	3.47E-23	
	SOL[2]	2.47E-03	Y = 0	-4.57E-04	2.47E-03	-1.15E+05	Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-1.15E+05	Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-1.15E+05	
-0.7	SOL[1]	8.10E-51	-3.06E-13	1.00E-28	-3.62E-13		-3.06E-13	4.85E-28	-3.62E-13	-4.28E-15	-3.06E-13	-2.11E-33	-3.62E-13	5.82E-20	-3.36E-04
	SOL[2]	2.47E-03	Y=0	2.47E-03	-4.57E-04		Y=0	2.47E-03	4.57E-04	-1.35E+12	Y=0	-2.47E-04	-4.57E-04	-1.35E+12	-2.77E+10
-0.8	SOL[1]	5.29E-51	-6.24E-15	-7.40E-15	-1.00E-30	-8.21E-01	-6.24E-15	-1.00E-35	-8.21E-01	-7.39E-15	-6.24E-15	-3.61E-35	3.45E-19	-7.40E-15	
	SOL[2]	2.47E-03	Y=0	-4.57E-04	2.47E-03	-3.25E+15	Y=0	2.47E-03	-3.25E+15	-4.57E-04	Y=0	2.47E-03	-3.25E+15	-4.57E-04	
-0.9	SOL[1]	6.91E-51	-1.27E-16	X = 0	-4.02E+01	-1.51E-16	-1.27E-16	X = 0	-1.51E-16	-4.20E+01	-1.27E-16	X = 0	-1.51E-16	-4.02E+01	
	SOL[2]	2.47E-03	Y = 0	2.47E-03	-7.80E+18	-4.57E-04	Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-7.80E+18	Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-7.80E+18	
-1.0	SOL[1]	9.15E-51	X=0	-4.82E-20			-2.60E-18	X = 0	-3.08E-18	-1.97E+03	-2.60E-18	X = 0	-3.08E-18	-1.97E+03	
	SOL[2]	2.47E-03	Y=0	-4.57E-04			Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-1.87E+22	Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-1.87E+22	
-1.1	SOL[1]	-1.4E-105	X=0	-9.82E-21			-5.30E-20	-1.00E-40	-6.28E-20	-9.67E+04	-5.30E-20	X = 0	-6.28E-20	-9.67E+04	
	SOL[2]	2.47E-03	Y=0	-4.57E-04			Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-4.50E+25	Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-4.50E+25	
-1.2	SOL[1]	-5.8E-109	X=0				-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21		-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21	-4.74E+08	
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y = 0	2.47E-03	4.57E-04		Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04	-1.08E+29	
-1.3	SOL[1]	5.70E-51	X=0				-2.20E-23	X = 0	-2.61E-23		-2.20E-23	X = 0	-2.61E-23		
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04		Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04		
-1.4	SOL[1]	-1.0E-115	X=0				X = 0	-8.34E-26			-4.50E-25	X = 0	-5.33E-25		
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y=0	-4.57E-04			Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04		
-1.5	SOL[1]	9.71E-51	X=0				X = 0				-9.18E-27	X = 0	-1.09E-26		
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y = 0				Y = 0	2.47E-03	-4.57E-04		
-1.6	SOL[1]	-1.7E-122	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y=Y				Y = 0				
-1.7	SOL[1]	8.28E-51	X=0				X=0	-7.08E-31			X=0	-7.08E-31			
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y=Y	-4.57E-04			Y=0	-4.57E-04			
-1.8	SOL[1]	-5.8E-129	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-1.9	SOL[1]	-2.6E-113	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-2	SOL[1]	-2.6E-113	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.47E-03	Y=Y				Y=Y				Y=Y				

Legenda:

raízes positivas no Maple raízes positivas no Newton raízes positivas em ambos

Tabela IV - 4.10 - Raízes obtidas para pH=11 pelo método de Newton e no Maple

Eh	Newton		MAPLE – 10 DÍGITOS				MAPLE – 15 DÍGITOS				MAPLE – 20 DÍGITOS				
			1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	5ª RAIZ
-0.1	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.2	SOL[1]	NAN	X=X				X=X				X=X				
	SOL[2]	NAN	Y=0				Y=0				Y=0				
-0.3	SOL[1]	8.45E-08	X=0				-8.77E-07	-9.91E-25			-8.77E-07	5.80E-27	-1.04E-06		
	SOL[2]	4.02E-26	Y=0				Y=0	3.78E-25			Y=0	3.78E-25	-7.00E-26		
-0.4	SOL[1]	7.86E-32	-3.53E-08	-4.18E-08	1.11E-17		-3.53E-08	-4.18E-08	5.62E-23		-3.53E-08	-4.18E-08	4.22E-28		
	SOL[2]	1.26E-13	Y=0	-2.33E-12	1.26E-11		Y=0	-2.33E-12	1.26E-11		Y=0	-2.33E-12	1.26E-11		
-0.5	SOL[1]	5.26E-51	-7.34E-10	-1.49E-19	-8.704-10		-7.34E-10	-1.30E-24	-8.70E-10		-7.34E-10	7.87E-30	-8.70E-10		
	SOL[2]	2.45E-02	Y=0	2.45E-02	-4.54E-03		Y=0	2.45E-02	-4.54E-03		Y=0	2.45E-02	-4.54E-03		
-0.6	SOL[1]	6.46E-51	-1.50E-11	-1.78E-11	-1.47E-14	2.37E-21	-1.50E-11	-7.49E-27	-1.78E-11		-1.50E-11	-1.06E-31	-1.78E-11	-2.98E-26	
	SOL[2]	2.46E-02	Y = 0	-4.56E-03	-5.63E+05	2.46E+02	Y=0	2.46E-02	-4.56E-03		Y = 0	2.46E-02	-4.56E-03	-5.68E+04	
-0.7	SOL[1]	8.43E-51	-3.06E-13	X=0	-3.62E-13		-3.06E-13	4.32E-28	-3.62E-13	-5.88E-17	-3.06E-13	-1.05E-33	-1.52E-05	-3.67E-22	-3.62E-13
	SOL[2]	2.46E-02	Y=0	2.46E-02	-4.56E-03		Y=0	2.46E-02	-4.56E-03	-1.35E+11	Y=0	2.46E-02	-1.37E+10	-1.35E+11	-4.56E-03
-0.8	SOL[1]	5.51E-51	-6.24E-15	X=0	-7.40E-15	-8.24E-03	-6.24E-15	X=0	-7.40E-15		-6.24E-15	8.79E-35	-7.40E-15	-6.12E-21	
	SOL[2]	2.46E-02	Y=0	2.46E-02	-4.56E-03	-3.25E+14	Y=0	2.46E-02	-4.56E-03		Y=0	2.46E-02	-4.56E-03	-3.25E+14	
-0.9	SOL[1]	7.54E-51	X=0	-4.18E-19	-8.24E-03		-2.60E-18	X=0	-8.24E-03	-3.08E-18	-2.60E-18	X = 0	-8.24E-03	-3.08E-18	
	SOL[2]	2.46E-02	Y=0	-4.56E-03	-7.81E+17		Y=0	2.46E-02	-7.81E+17	-4.56E-03	Y = 0	2.46E-02	-7.81E+17	-4.56E-03	
-1.0	SOL[1]	5.78E-51	X=0	-6.13E-18			-2.60E-18	X=0	-8.73E-18	-2.52E+02	-2.60E-18	X = 0	-8.73E-18	-2.52E+02	
	SOL[2]	2.46E-02	Y=0	-4.56E-03			Y=0	1.93E-03	-4.56E-03	-1.88E+21	Y = 0	1.93E-03	-4.56E-03	-1.88E+21	
-1.1	SOL[1]	-1.1E-105	X=0				-5.30E-20	-1.00E-40	-9.70E+02	-6.28E-20	-5.30E-20	X = 0	-9.70E+02	-6.28E-20	
	SOL[2]	2.46E-02	Y=0				Y=0	2.46E-02	-4.51E+24	-4.56E-03	Y = 0	2.46E-02	-4.51E+24	-4.56E-03	
-1.2	SOL[1]	-4.6E-109	X=0				-1.08E-23	X=0	-1.28E-21	-4.75E+04	-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21	-4.57E+04	
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=0	2.46E-02	-4.56E-03	-1.08E+28	Y = 0	2.46E-02	-4.56E-03	-1.08E+28	
-1.3	SOL[1]	5.94E-51	X=0				-2.20E-23	X = 0	-2.61E-23		-2.20E-23	X = 0	-2.61E-23		
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y = 0	2.46E-02	-4.56E-03		Y = 0	2.46E-02	-4.56E-03		
-1.4	SOL[1]	-3.3E-120	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=0				Y=0				
-1.5	SOL[1]	-3.3E-120	X=0				-4.50E-25	X=0	-5.33E-25		-4.50E-25	X = 0	-5.33E-25		
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=0	2.46E-02	-4.56E-03		Y = 0	2.46E-02	-4.56E-03		
-1.6	SOL[1]	6.61E-51	X=0				X=0				X = 0	-3.47E-29			
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=Y				Y = 0	-4.56E-03			
-1.7	SOL[1]	8.64E-51	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=Y				Y=0				
-1.8	SOL[1]	5.66E-51	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-1.9	SOL[1]	7.38E-52	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-2	SOL[1]	0.00E+00	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.46E-02	Y=Y				Y=Y				Y=Y				

Tabela IV - 4.11- Raízes obtidas. para pH=12. pelo método de Newton e no Maple.

Eh	Newton		MAPLE – 10 DÍGITOS				MAPLE – 15 DÍGITOS				MAPLE – 20 DÍGITOS				
			1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	5ª RAIZ
-0.1	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.2	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.3	SOL[1]	2.19E-05	X=X												
	SOL[2]	8.37E-29	Y=0												
-0.4	SOL[1]	1.72E-13	X=0				-9.61E-10	-1.14E-09	6.11E-26		-9.61E-10	-1.14E-09	3.28E-30		
	SOL[2]	1.28E-21	Y=0				Y=0	-2.33E-20	1.26E-19		Y=0	-2.33E-20	1.26E-19		
-0.5	SOL[1]	1.63E-40	-4.21E-11	1.61E-20	-4.99E-10		-4.21E-10	-4.99E-10	3.47E-25		-4.21E-10	-4.99E-10	3.24E-30		
	SOL[2]	4.20E-08	Y = 0	4.20E-06	-7.78E-07		Y=0	-7.78E-07	4.20E-06		Y=0	-7.78E-07	4.20E-06		
-0.6	SOL[1]	9.50E-51	-1.48E-11	3.01E-24*	-1.75E-11		-1.48E-11	-3.37E-26	-1.75E-11		-1.48E-11	-5.36E-32	-1.75E-11	1.81E-26	
	SOL[2]	1.40E-10	Y = 0	2.23E-01	-4.13E-02		Y=0	2.23E-01	-4.13E-02		Y = 0	2.23E-01	-4.13E-02	-2.96E+04	
-0.7	SOL[1]	6.30E-51	-3.06E-13	X=0	-3.62E-13		-3.06E-13	4.27E-24	2.71E-33	-5.11E-05	-3.06E-13	4.27E-24	2.71E-33	-5.11E-05	-3.62E-13
	SOL[2]	2.23E-01	Y=0	2.23E-01	-4.13E-02		Y=0	-1.50E+10	2.23E-01	-7.18E+09	Y=0	-1.50E+10	2.23E-01	-7.12E+09	-4.13E-02
-0.8	SOL[1]	5.76E-54	-6.24E-15	X=0	-1.01E-04	-7.39E-15	-6.24E-15	1.18E-34	-7.39E-15	-1.37E-24	-6.24E-15	1.18E-34	-7.39E-15	-1.37E-24	
	SOL[2]	2.23E-01	Y=0	2.23E-01	-3.59E+13	-4.13E-02	Y=0	2.23E-01	4.13E-02	-3.59E+13	Y=0	2.23E-01	-4.13E-02	-3.59E+13	
-0.9	SOL[1]	5.44E-51	-1.27E-16	X=0	-4.93E-03	-1.51E-16	1.27E-16	X=0	-4.93E-03	-1.51E-16	-1.27E-16	X = 0	-4.93E-03	-1.51E-16	
	SOL[2]	2.23E-01	Y=0	2.23E-01	-8.63E+16	-4.13E-02	Y=0	2.23E-01	-8.63E+16	-4.13E-02	Y = 0	2.23E-01	-8.63E+16	-4.13E-02	
-1.0	SOL[1]	-1.5E-105	X=0	-2.42E-01	-4.81E-19		-2.60E-18	X=0	-2.42E-01	-3.08E-18	-2.60E-18	X = 0	-2.42E-01	-3.08E-18	
	SOL[2]	2.23E-01	Y=0	-2.07E+20	-4.13E-02		Y=0	2.23E-01	2.70E+20	-4.13E-02	Y = 0	2.23E-01	-2.07E+20	-4.13E-02	
-1.1	SOL[1]	-5.9E-109	X=0				-5.30E-20	1.00E-40	-1.18E+01	-6.28E-22	-5.30E-20	-1.00E-45	-1.18E-23	-6.28E-22	
	SOL[2]	2.23E-01	Y=0				Y=0	2.23E-01	4.98E+23	-4.13E-02	Y = 0	2.23E-01	-4.98E+23	-4.13E-02	
-1.2	SOL[1]	-2.4E-112	X=0				-1.08E-21	X=0	-1.28E-21		-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21	-5.80E+02	
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=0	2.23E-01	-4.13E-02		Y = 0	2.23E-01	-4.23E-02	-1.20E+27	
-1.3	SOL[1]	-1.0E-115	X=0				-2.20E-23	X = 0	-2.84E+04	-2.61E-23	-2.20E-23	X = 0	-2.84E+04	-2.61E-23	
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y = 0	2.23E-01	-2.88E+30	-4.13E-02	Y = 0	2.23E-01	-2.88E+30	-4.13E-02	
-1.4	SOL[1]	-4.2E-119	X=0				X=0				-4.50E-25	-5.33E-25	1.00E-50		
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=0				Y = 0	-4.13E-02	2.23E-01		
-1.5	SOL[1]	-1.8E-122	X=0				X=0				-9.18E-27	-1.09E-26	-1.00E-52		
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=Y				Y = 0	-4.13E-02	2.23E-01		
-1.6	SOL[1]	7.3E-126	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=Y				Y = 0				
-1.7	SOL[1]	6.56E-51	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=Y				Y=0				
-1.8	SOL[1]	0.00E+00	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-1.9	SOL[1]	2.76E-51	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-2	SOL[1]	0.00E+00	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	2.23E-01	Y=Y				Y=Y				Y=Y				

Legenda:

raízes positivas no Maple | raízes positivas no Newton | raízes positivas em ambos

Tabela IV - 4.12 - Raízes obtidas, para pH=13, pelo método de Newton e no Maple

Eh	Newton		MAPLE – 10 DÍGITOS				MAPLE – 15 DÍGITOS				MAPLE – 20 DÍGITOS				
			1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	5ª RAIZ
-0.1	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.2	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.3	SOL[1]	-2.31E-03	X=X	X=X			X=X				X=0	-3.81E+13			
	SOL[2]	-4.34E-31	Y=0	Y=0			Y=0				Y=0	-7.78E-15			
-0.4	SOL[1]	3.69E-10	X=0				X=0				-1.85E-13	-4.41E-34			
	SOL[2]	2.51E-24	Y=0				Y=0				Y=0	1.26E-27			
-0.5	SOL[1]	2.22E-21	-1.85E-13	1.63E-24	-2.20E-13		-1.85E-13	-2.20E-13	-9.18E-34		-1.85E-13	-2.20E-13	-9.18E-34		
	SOL[2]	4.20E-16	Y = 0	4.20E-14	-7.78E-15		Y=0	-7.78E-15	4.20E-14		Y=0	-7.78E-15	4.20E-14		
-0.6	SOL[1]	2.06E-48	-1.83E-13	-3.31E-15	7.73E-24	-2.17E-13	-1.83E-13	7.51E-29	-2.17E-13		-1.83E-13	5.02E-33	-2.17E-13	-7.43E-28	
	SOL[2]	1.38E-02	Y = 0	-1.00E+08	1.38E-02	-2.56E-03	Y=0	1.38E-02	-2.56E-03		Y=0	1.38E-02	-2.56E-03	6.77E+04	
-0.7	SOL[1]	7.44E-51	-1.15E-13	X=0	-1.37E-13		-1.15E-13	6.47E-22	1.16E-28	1.78E-06	-1.15E-13	-1.53E-26	8.78E-34	1.78E-06	-1.37E-13
	SOL[2]	1.44E+00	Y=0	1.14E+00	-2.11E-01		Y=0	-2.93E+09	1.14E+00	-4.16E+09	Y=0	-2.93E+09	1.14E+00	-4.16E+09	-2.11E-01
-0.8	SOL[1]	6.70E-51	-6.03E-15	X=0	-3.72E-04	-7.15E-15	-6.03E-15	1.00E-35	-7.15E-15		-6.03E-15	-2.63E-24	-2.39E-34	-7.15E-15	
	SOL[2]	1.44E+00	Y=0	1.14E+00	-7.03E+12	-2.11E-01	Y=0	1.14E+00	2.11E-01		Y=0	-7.03E+12	1.14E+00	-2.11E-01	
-0.9	SOL[1]	-9.5E-105	-1.27E-16	X=0	-1.89E-04	-1.51E-16	-1.27E-16	X=0	-1.89E-04	-1.51E-16	-1.27E-18	X = 0	-1.51E-16		
	SOL[2]	1.44E+00	Y=0	1.14E+00	-1.69E+16	-2.11E-01	Y=0	1.14E+00	-1.69E+16	-2.11E-01	Y = 0	1.14E+00	-2.11E-01		
-1.0	SOL[1]	-4.0E-108	X=0				-2.60E-18	1.00E-43	-9.25E-03	-3.08E-18	-2.60E-16	1.00E-43	-9.25E-03	-3.08E-18	
	SOL[2]	1.44E+00	Y=0				Y=0	1.14E+00	-4.06E+19	-2.11E-01	Y = 0	1.14E+00	-4.06E+18	-2.11E-01	
-1.1	SOL[1]	9.44E-51	X=0				-5.30E-20	-4.53E-01	-2.00E-40	-6.28E-20	-5.30E-20	-4.53E-01	-1.00E-45	-6.28E-20	
	SOL[2]	2.23E-01	Y=0				Y=0	-9.75E+22	1.14E+00	-2.11E-01	Y = 0	-9.75E+22	1.14E+00	-2.11E-01	
-1.2	SOL[1]	-6.9E-115	X=0				-1.08E-21	X=0	-1.28E-21		-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21	-2.22E+01	
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=0	1.14E+00	-2.11E-01		Y = 0	1.14E+00	-2.11E-01	-2.34E+26	
-1.3	SOL[1]	8.07E-51	X=0				X=0				-2.20E-23	X = 0	-1.09E+03	-2.61E-23	
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=0				Y = 0	1.14E+00	-5.63E+29	-2.11E-01	
-1.4	SOL[1]	5.32E-51	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=0				Y = 0				
-1.5	SOL[1]	-5.0E-125	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=Y				Y = 0				
-1.6	SOL[1]	2.1E-128	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=Y				Y = 0				
-1.7	SOL[1]	-8.2E-132	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=Y				Y = 0				
-1.8	SOL[1]	-3.5E-133	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=Y				Y = Y				
-1.9	SOL[1]	-1.5E-138	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=Y				Y = Y				
-2	SOL[1]	-3.5E-133	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=Y				Y = Y				

Tabela IV - 4. 13- Raízes obtidas, para pH=14, pelo método de Newton e no Maple

Eh	Newton		MAPLE – 10 DÍGITOS				MAPLE – 15 DÍGITOS				MAPLE – 20 DÍGITOS				
			1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	1ª RAIZ	2ª RAIZ	3ª RAIZ	4ª RAIZ	5ª RAIZ
-0.1	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.2	SOL[1]	NAN													
	SOL[2]	NAN													
-0.3	SOL[1]	-1.80E-01	X=X	X=X			X=X	X=X			X=X	X=X			
	SOL[2]	-3.36E-33	Y=0	-4.50E+12			Y=0	-4.50E+12			Y=0	-4.50E+12			
-0.4	SOL[1]	3.13E-08	X=0	-3.00E+15			X=0	-4.00E+10			X=0	-4.00E+10			
	SOL[2]	1.94E-26	Y=0	4.50E+12			Y=0	-4.50E+12			Y=0	-4.50E+12			
-0.5	SOL[1]	5.41E-15	X=0	1...			-2.03E-17	-1.86E-32	-2.03E-17	1.79E+00	-2.03E-17	-2.41E-17	-2.31E-37		
	SOL[2]	1.12E-19	Y=0	-4.50E+10			Y=0	4.20E-22	-4.50E+12	-4.50E+12	Y=0	-7.78E-23	4.20E-22		
-0.6	SOL[1]	7.80E-29	X=0	X=X	X=X		X=0	X=X	X=X	X=X	-2.03E-17	3.96E-37	-2.41E-17		
	SOL[2]	1.40E-10	Y=0	-2.59E-09	Y=0		Y=Y	-2.59E-09	Y=0	-2.82E+09	Y=0	1.40E-08	-2.59E-09		
-0.7	SOL[1]	-4.9E-110	-2.03E-17	X=0	-2.41E-17		-2.03E-17	X=0	-2.41E-17	-3.37E-10	-2.03E-17	2.90E-37	-1.04E-30	2.89E-10	-2.41E-17
	SOL[2]	1.93E+00	Y=0	1.93E+00	-3.58E-01		Y=0	1.93E+00	-3.58E-01	-3.21E+09	Y=0	1.93E+00	1.72E+09	-3.21E+09	-3.58E-01
-0.8	SOL[1]	2.0E-103	-2.02E-17	X=0	-2.40E-17	-4.33E-07	-2.02E-17	X=0	-2.40E-17		-2.02E-17	X=0	-2.40E-17		
	SOL[2]	1.93E+00	Y=0	1.93E+00	-3.58E-01	-4.14E+12	Y=0	1.93E+00	-3.58E-01		Y=0	1.93E+00	-3.58E-01		
-0.9	SOL[1]	-8.5E-107	-1.75E-17	-1.75E-17	-1.75E-17		-1.75E-17	X=0	-9.01E-04	-2.08E-17	-1.75E-17	X = 0	-2.08E-17		
	SOL[2]	1.93E+00	Y=0	-9.95E+15	-3.58E-01		Y=0	1.93E+00	-9.95E+15	-3.58E-01	Y = 0	1.93E+00	-3.58E-01		
-1.0	SOL[1]	-3.5E-110	X=0				-2.30E-18	X=0	-2.85E-03	-2.73E-18	-2.30E-18	X = 0	-2.85E-03	-2.73E-18	
	SOL[2]	1.93E+00	Y=0				Y=0	1.93E+00	-2.39E+19	-3.58E-01	Y = 0	1.93E+00	-2.39E+19	-3.58E-01	
-1.1	SOL[1]	-1.5E-113	X=0				-5.28E-20	X=0	-1.57E-01	-6.26E-20	-5.28E-20	-1.00E-45	-1.57E-01	-6.26E-20	
	SOL[2]	1.93E+00	Y=0				Y=0	1.93E+00	-5.74E+22	-3.58E-01	Y = 0	1.93E+00	-5.74E+22	-3.58E-01	
-1.2	SOL[1]	-1.3E-113	X=0				-1.08E-21	X=0	-1.28E-21		-1.08E-21	X = 0	-1.28E-21	-7.71E+00	
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=0	1.93E+00	-3.58E-01		Y = 0	1.93E+00	-3.58E-01	-1.38E+26	
-1.3	SOL[1]	6.3E-117	X=0				X=0				-2.20E-23	X = 0	-3.78E+02	-2.61E-23	
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=0				Y = 0	1.93E+00	-3.32E+29	-3.58E-01	
-1.4	SOL[1]	6.3E-117	X=0				X=0				-4.11E-25	X = 0	-4.87E-25		
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=0				Y = 0	1.93E+00	-3.58E-01		
-1.5	SOL[1]	4.08E-49	X=0				X=0				-9.18E-28	-1.00E-52	-1.09E-26		
	SOL[2]	1.44E+00	Y=Y				Y=Y				Y = 0	1.93E+00	-3.58E-01		
-1.6	SOL[1]	4.08E-49	X=0				X=0				X = 0				
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=Y				Y = 0				
-1.7	SOL[1]	-6.3E-117	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=Y				Y=0				
-1.8	SOL[1]	-6.3E-117	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-1.9	SOL[1]	-7.0E-117	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=Y				Y=Y				
-2	SOL[1]	7.0E-117	X=0				X=0				X=0				
	SOL[2]	1.93E+00	Y=Y				Y=Y				Y=Y				

Legenda:

raízes positivas no Maple | raízes positivas no Newton | raízes positivas em ambos

Da análise destas tabelas as conclusões possíveis são pouco claras, mesmo olhando apenas para as soluções apresentadas pelo Maple, pois como pode observar-se, os valores das raízes encontradas para o sistema de equações, são muito variáveis em função do número de dígitos com que se trabalha. Embora, não esteja expresso nas tabelas, verificava-se, por vezes, que a resolução do mesmo sistema de equações, quando executado em momentos diferentes, podia apresentar soluções diferentes. Nesses casos, curiosamente sucedia que a solução encontrada para o valor da incógnita x era zero, ou então dois número aproximadamente simétricos, como por exemplo, no caso de pH=9 e Eh=-0.5 (entre outros), que apresentamos de seguida (a31 e a32 são, respectivamente a Eq. A – 1.81 e A – 1.82):

```
> a31:=-3.1099520539008E-4*y^5 – 4.616715708507E-3*y^4 -
> –4.0723478834560E-2*y^3 - 1.8151189346724E-1*y^2 -
> - 4.630725231190E+3*y + 1.4269505240121E+11*x +
> + 1.0482526965000;
```

$$a31 := -0.00031099520539008y^5 - 0.004616715708507y^4 - 0.040735478834560y^3 - 0.18151189246724y^2 - 4630.1725231190y + 0.4269505240121\ 10^{12}x + 1.0482526965000$$

```
>
>a32:=-3.1099520539008E-4*y^9*x^2 – 4.616715708507E-3*y^8*x^2 -
> – 4.0723478834560E-2*y^7*x^2 - 1.8151189346724E-1*y^6*x^2 -
> - 4.630725231190E+3*y^5*x^2 - 1.9427249450000E-01*y^4*x^2 +
> + 1.2246204316779E-59*y^2*x + 1.996380473809E-150;
```

$$a32 := -0.00031099520539008y^9x^2 - 0.004616715708507y^8x^2 - 0.040735478834560y^7x^2 - 0.18151189246724y^6x^2 - 4630.1725231190y^5x^2 - 0.19427249450000y^4x^2 + 0.12246204316779\ 10^{-58}y^2x + 0.1996380473809\ 10^{-149}$$

```
>Digits:=20;
```

$$Digits := 20$$

```
solve({a31,a32},{x,y});
```

$$\{y = 0, x = -.73461040089369714836\ 10^{-11}\}$$
$$\{y = .00022639603210507939599, x = -.156395\ 10^{-31}\}$$
$$\{y = -.00004195793868360782 7581, x = -.870755621930360 37163\ 10^{-11}\}$$

Comparação dos os valores das raízes com os da página seguinte para igual número de dígitos.

```
Digits:=14;
```

Digits :=14

```
>solve({a31,a32},{x,y});
```

$$\{y = 0, x = -.73461040089370\ \ 10^{-11}\}$$
$$\{x = -.156395\ \ 10^{-31}, y = .000226396032105 08\}$$
$$\{y = -.000041957938683608, x = -.87075562193036\ \ 10^{-11}\}$$

Para este n.º de dígitos, verifica-se que, não há nenhum par de raízes positivas Comparar com os resultados para igual n.º de dígitos.

```
>Digits:=5;
>Digits:=9;
>Digits:=10;
>Digits:=15;
```

Digits :=15

```
>solve({a31,a32},{x,y});
```

$$\{x = -.1283616\ \ 10^{-25}, y = .000226396032105079\}$$
$$\{x = -.87075562193036\ \ 10^{-11} y = -.000041957938683608\}$$
$$\{x = -.734610400893697\ \ 10^{-11}, y = 0\}$$

Comparar estes resultados com os apresentados na pág. seguinte para o mesmo número de dígitos.

```
>Digits:=30;
```

Digits :=30

```
>solve({a31,a32},{x,y});
```

$$\{y = 0, x = -.734610400893697148359704631571\ \ 10^{-11}\}$$
$$\{x = -.995142\ \ 10^{-41} y = .000226396032105079395990481991540\}$$
$$\{y = -.000041957938683607827580521953 7389, x = -.870755621930360371625296962413\ \ 10^{-11}\}$$

```
>Digits:=10;
>Digits:=11;
>Digits:=12;
>Digits:=13;
>Digits:=14;
```

Digits :=14

```
>solve({a31,a32},{x,y});
```

$$\{y = 0, x = -.73461040089370\ \ 10^{-11}\}$$
$$\{x = .196824\ \ 10^{-25}, y = .000226396032105 08\}$$
$$\{y = -.000041957938683608, x = -.87075562193036\ \ 10^{-11}\}$$

Como já vimos antes, para este n.º de dígitos, o sistema não tinha nenhum par de raízes positivas. Mas, para estas três tentativas, verifica-se que na última não há também nenhuma raiz positiva (este caso é igual ao da pág. anterior), mas nas outras duas a 2º raiz é positiva. Por outro lado, pode verificar-se também que o valor de x, para a 2ª raiz, é aproximadamente simétrico do valor apresentado no caso anterior

```
>Digits:=14;
```

Digits :=14

```
>solve({a31,a32},{x,y});
```

$$\{y = 0, x = -.73461040089370\ \ 10^{-11}\}$$
$$\{x = .196824\ \ 10^{-25}, y = .000226396032105 08\}$$
$$\{y = -.000041957938683608, x = -.87075562193036\ \ 10^{-11}\}$$

```
>Digits:=14;
```

Digits :=14

```
>solve({a31,a32},{x,y});
```

$$\{y = 0, x = -.73461040089370\ \ 10^{-11}\}$$
$$\{x = -.156395\ \ 10^{-31}, y = .000226396032105 08\}$$
$$\{y = -.000041957938683608, x = -.87075562193036\ \ 10^{-11}\}$$

```
>Digits:=15;
                              Digits := 15
>solve({a31,a32},{x,y});
{y = 0, x = -.734610400893697 10^-11}
{x = .196824 10^-25, y = .000226396032105080}
{y = -.000041957938683608 0, x = -.870755621930361 10^-11}
>
>Digits:=15;
                              Digits := 15
>solve({a31,a32},{x,y});
{y = 0, x = -.734610400893697 10^-11}
{x = .196824 10^-25, y = .000226396032105080}
{y = -.000041957938683608 0, x = -.870755621930361 10^-11}
```

A comparação destes resultados com o apresentado na página anterior, para o mesmo número de dígitos, mostra-nos que eles são diferentes. Enquanto na pág. anterior não havia nenhum par de valores positivos, aqui temos que a segunda raiz é positiva. Verifica-se também que o valor de x na 2ª raiz é aproximadamente simétrica da anterior

```
>Digits:=16;
>Digits:=17;
>Digits:=18;
>Digits:=19;
>Digits:=20;
                              Digits := 20
>solve({a31,a32},{x,y});
{y = 0, x = -.7346104008936971 5000 10^-11}
{y = .000226396032105080 00000, x = .196824 10^-25}
{y = -.000041957938683608 000000, x = -.870755621930360 93458 10^-11}
>Digits:=20;
                              Digits := 20
>solve({a31,a32},{x,y});
{y = 0, x = -.7346104008936971 5000 10^-11}
{y = .000226396032105080 00000, x = .196824 10^-25}
{y = -.000041957938683608 000000, x = -.870755621930360 93458 10^-11}
>Digits:=21;
>Digits:=22;
>Digits:=23;
```

Para além de aqui a 2ª raiz ter valores positivos para x e y, também se vê que os valores para as outras raízes são também diferentes, embora apenas nas últimas casa decimais

Os resultados acima apresentados, correspondem à resolução do mesmo sistema de equações em dois momentos distintos no tempo. Este distanciamento é perfeitamente notado quando se comparam os várias raízes. Pois as soluções encontradas para este sistema de equações são, numa das fases pares de valores negativos, para todos os dígitos em análise, enquanto que, na outra fase para o mesmo y o valor do x

correspondente é positivo. Uma outra coisa estranha acontece, também, com o valor de x nestes casos. Contrariamente a todas as outras raízes, o número de casas decimais com que o valor de x vem expresso neste caso é sempre independente do número de dígitos com que o sistema de equações é resolvido. Será que este facto poderá ser encarado como uma repercussão de que algo sucedeu durante a resolução do sistema, devido à dificuldade de isolar esta raiz? Mas esta, não é uma situação, que ocorra para todos os pares de valores ensaiados, ela apenas começa a aparecer quando nos estamos a aproximar da fronteiras do campo de fases.

Uma outra conclusão possível (embora não muito clara, como todas as conclusões tiradas desta análise) é a constatação de que, maioritariamente, desaparecem todas as ilhas isoladas de calcopirite que existiam para potenciais de oxidação mais redutores (inferiores a -1.1 volt). Porém, infelizmente, outras novas situações surgem, como é o caso, por exemplo de pH = 12 / Eh = -1.4, que para um número de dígitos igual a 20, apresenta uma raiz positiva *{x = 1.00E-50 e y = 2.23E-01}*. Mas, olhando este valor e comparando-o com os valores apresentados pelo método de Newton, para o mesmo pH (Tabela IV - 4.11), nas situações em que apenas este encontra valores positivos para as raízes (os sombreados a amarelo na tabela), por exemplo para Eh = -1.7 *{x = 6.56E-51 e y = 2.23E-01}* verificamos que os valores encontrados para y são iguais, enquanto que os de x, embora não sendo iguais, têm uma ordem de grandeza semelhante. O que, mais uma vez, vem de encontro com a nossa suspeita de que a instabilidade dos sistemas de equação resultantes do estabelecimento do equilíbrio termodinâmico para calcopirite são o reflexo da própria instabilidade física do mineral. E que essa instabilidade se acentua à

medida que nos aproximamos das fronteiras (superior ou inferior) do campo de estabilidade da calcopirite.

A título de resumo da análise feita às soluções apresentadas pelo Maple, para a resolução dos sistemas de equações implementados para pH ϵ [9, 14] e Eh ϵ [-2, -0.1], apresentamos um esquema possível para a distribuição da calcopirite, Fig. IV - 4.6. Mas, na elaboração do campo de estabilidade não entramos em conta com o teste de averiguação da existência deste mineral, ou seja, consideramos que sempre que as raízes são positivas existe calcopirite. Em paralelo, podemos ver também a distribuição desse mineral, gerada pelo modelo.

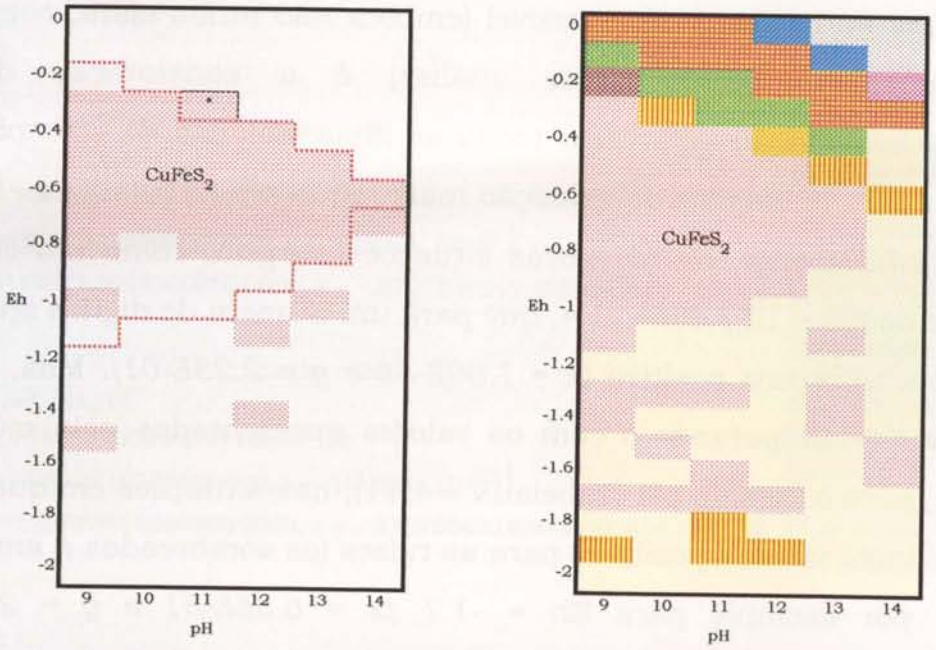


Fig. IV - 4.6 - Comparação entre a distribuição da calcopirite admitindo as raízes vindas do Maple (diagrama da esquerda) e do método de Newton, (diagrama da direita – adaptado da Fig. IV - 4.4).

Legenda:

$CuFeS_2$ | $CuFeS_2 + Cu^o$ | $CuFeS_2+CuS+Cu^o$ | $CuFeS_2+Cu_2S+Cu^o$

Cu^o | $Cu_2S + Cu^o$ | $Cu_2O + Cu^o$ | Cu_2O

CuO | $Cu_2O + CuO$ | Limite do campo $CuFeS_2$ gerado pelo modelo

Nota:

* Neste caso as duas soluções para a raiz são positivas, mas a calcopirite não poderá formar-se porque a quantidade de enxofre e/ou cobre e/ou ferro disponível não é suficiente.

Da sua comparação verifica-se que a fronteira superior do campo de estabilidade da calcopirite é aproximadamente idêntica em ambas as figuras (exceptuando-se apenas pH = 9; Eh = -0.2), mas o mesmo já não se poderá afirmar quanto ao limite inferior. O que mais uma vez nos vem realçar que a nossa opção pelos Mapas Eh/pH em detrimento dos diagramas Eh/pH clássicos foi uma escolha correcta. Pois, por exemplo neste caso da calcopirite, onde deveríamos colocar o limite inferior do seu campo?

Alguns gráficos das funções

De seguida, passaremos a apresentar alguns gráficos representativos de algumas das situações anteriormente abordadas. Como não poderíamos apresentar todos os casos estudados tentamos seleccionar um exemplo ilustrativo de todas as situações focadas:

- Raiz positiva apenas no método de Newton - pH = 9 ; Eh -1.7:

  { *x* = 5.93E-51; *y* = 2.64E-04}

- Raiz positiva apenas no Maple – pH = 12; Eh = -1.4:

  { *x* = 1.00E-51; *y* = 2.23E-01}

- Raiz positiva em ambos – pH = 13; Eh = -0.5:

  Newton: { *x* = 2.22E-21; *y* = 4.20E-16}

  Maple: { *x* = 1.63E-26; *y* = 4.20E-16}

- Raiz positiva ou negativa – pH = 9; Eh = -0.5.

  { x = 1.97E-25; y = 2.26E-16}

  { x = -1.56E-31; y = 2.26E-04}

O tipo de gráfico escolhido para a representação das funções foi um gráfico de 3 dimensões, com escala vertical automática:

```
>D7:=plot3d(a7, x=-0.5..0.5, y=-0.5..2.5, title=`D7`):
>D8:=plot3d(a8, x=-0.5..0.5, y=-0.5..2.5, title=`D8`):
```

e com escala vertical ampliada:

```
>D7:=plot3d(a7, x=-0.5..0.5, y=-0.5..2.5, view [-1..1], title=`D7`):
>D8:=plot3d(a8, x=-0.5..0.5, y=-0.5..2.5, view [-1..1], title=`D8`):
>with(plots):
>display(D7);
>display(D8);
>display([D7,D8]);
```

pH = 9 ; Eh = -1.7

$$a7 := -.1660085800699\ 10^{-165}y^5 - .9117281706073\ ^{-124}y^4 - .29761940654455\ 10^{-82}y^3 -$$
$$-.49062457190224\ 10^{-41}y^2 - 4630.1725231190y + .2744648938776\ 10^{32} + 1.0482526965000$$

$$a8 := -.1660085800699\ 10^{-165}y^9x^2 - .9117281706073\ ^{-124}y^8x^2 - .29761940654455\ 10^{-82}y^7x^2 -$$
$$-.49062457190224\ 10^{-41}y^6x^2 - 4630.1725231190y^5x^2 - .19427249450000y^4x^2 +$$
$$+.12246204316779\ 10^{-58}y^2x + .5396193615926\ 10^{-190}$$

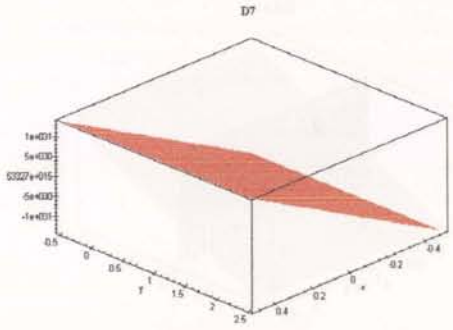


Fig. IV - 4.7 - Gráfico da função ***a7*** com escala vertical automática.

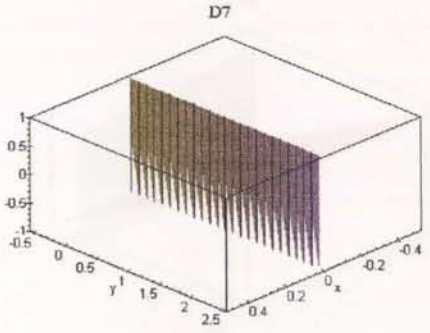


Fig. IV - 4.8 - Gráfico da função ***a7*** com escala vertical ampliada - z=[-1,1]

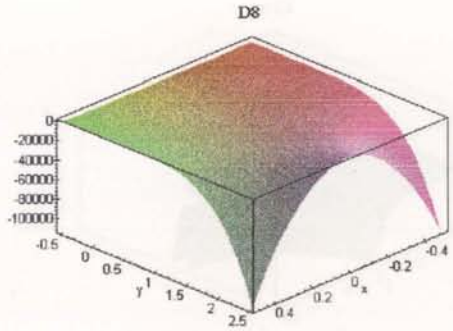


Fig. IV - 4. 9 - Gráfico da função ***a8*** com escala vertical automática.

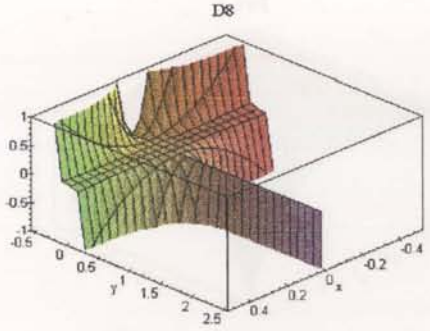


Fig. IV - 4.10 - Gráfico da função ***a8*** com escala vertical ampliada - z=[-1, 1]

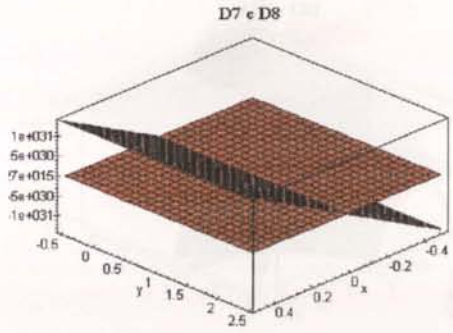


Fig. IV - 4.11 – Intersecção da função ***a7*** com ***a8***, em escala vertical automática

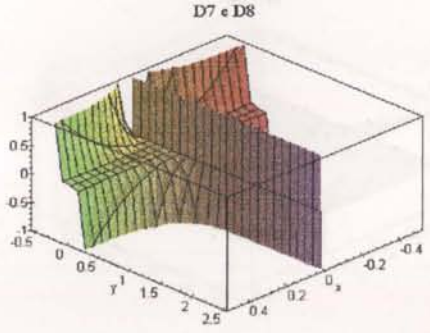


Fig. IV - 4.12 - Intersecção da função ***a7*** e ***a8***, em escala vertical ampliada - z=[-1, 1]

pH = 12 ; Eh = -1.4

$$a13 := -.6141667837085\ 10^{-125} y^5 - .24321044149278\ ^{-93} y^4 - .57245208458888\ 10^{-62} y^3 - \\ -.68043750359490\ 10^{-31} y^2 - 4.7021286629163 y + .23305978218918\ 10^{27} x + 1.0482526965000$$

$$a14 := -.6141667837085\ 10^{-125} y^9 x^2 - .24321044149278\ ^{-93} y^8 x^2 - .57245208458888\ 10^{-62} y^7 x^2 - \\ -.68043750359490\ 10^{-31} y^6 x^2 - 4.7021286629163 y^5 x^2 - .19427249450000 y^4 x^2 + \\ +.35599558958274\ 10^{-54} y^2 x + .7483874072388\ ^{-174}$$

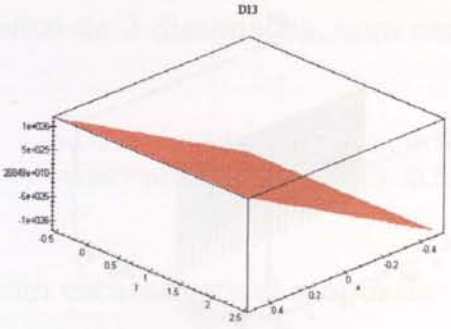


Fig. IV - 4.13 - Gráfico da função ***a13*** com escala vertical automática.

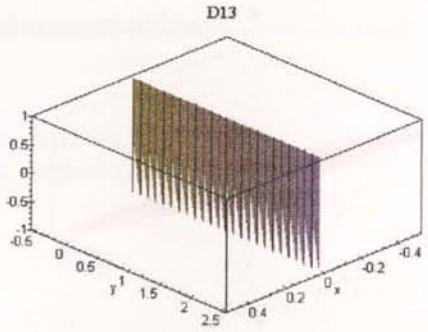


Fig. IV - 4.14 - Gráfico da função ***a13*** com escala vertical ampliada - z=[-1,1]

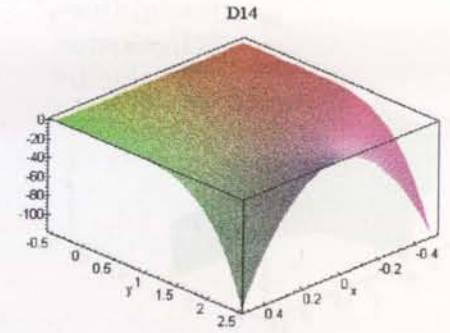


Fig. IV - 4.15 - Gráfico da função ***a14*** com escala vertical automática.

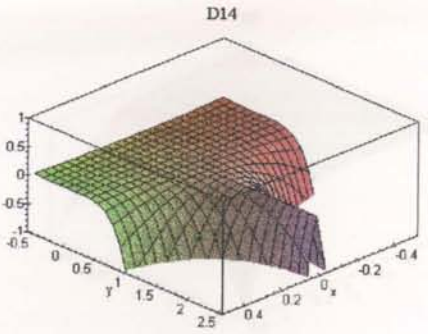


Fig. IV - 4.16 - Gráfico da função ***a14*** com escala vertical ampliada - z=[-1, 1]

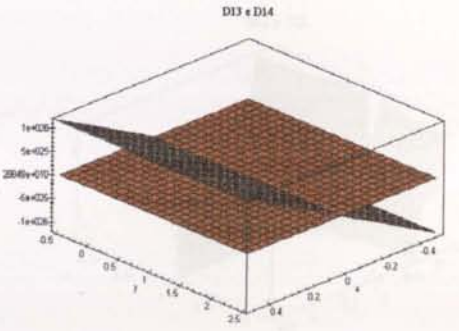


Fig. IV - 4.17 – Intersecção da função ***a13*** e ***a14***, em escala vertical automática

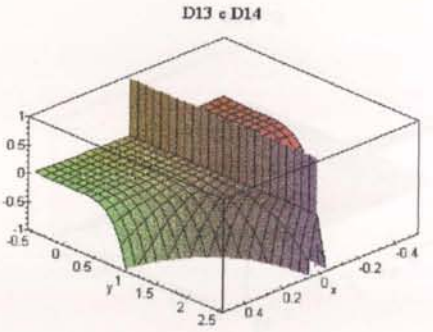


Fig. IV - 4.18 - Intersecção da função ***a13*** e ***a14***, em escala vertical ampliada– z=[-1, 1]

- **pH = 13 ; Eh = -0.5**

$$a3 := -.00031099520539008y^5 - .004616715708507y^4 - .040735778834560y^3 -$$
$$- .55478608861081\ 10^7 y^2 - .24986727967304\ 10^{16} y + .56588961226704\ 10^{15} x + 1.0482526965000$$
$$a4 := -.00031099520539008y^9x^2 - .004616715708507y^8x^2 - .040735778834560y^7x^2 -$$
$$- .55478608861081\ 10^7 y^6x^2 - .24986727967304\ 10^{16} y^5x^2 - .19427249450000y^4x^2 +$$
$$+ .48486764163179\ 10^{-51} y^2 x + .1996380473809\ 10^{-141}$$

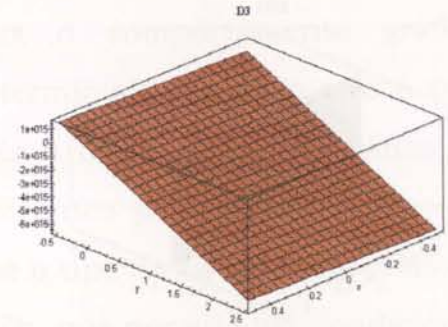


Fig. IV - 4.19 - Gráfico da função ***a3*** com escala vertical automática.

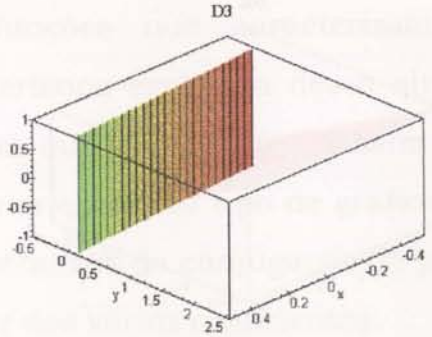


Fig. IV - 4.20 - Gráfico da função ***a3*** com escala vertical ampliada (z=[-1,1])

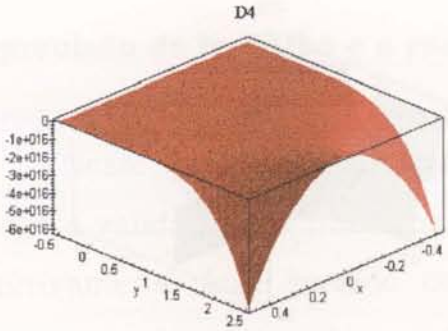


Fig. IV - 4.21 - Gráfico da função ***a4*** com escala vertical automática.

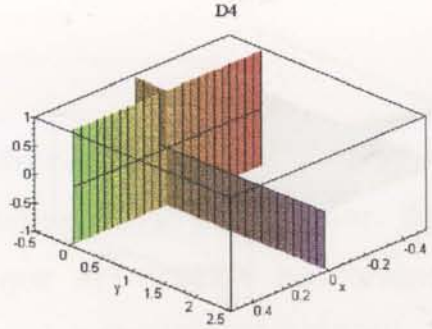


Fig. IV - 4.22 - Gráfico da função ***a4*** com escala vertical ampliada (z=[-1, 1])

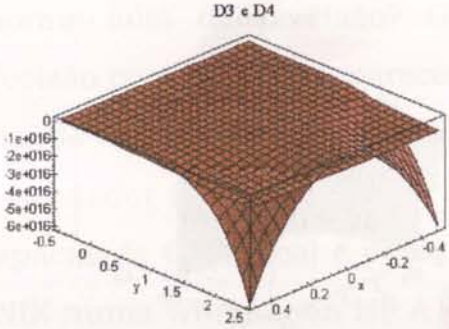


Fig. IV - 4.23 – Intersecção da função ***a3*** com ***a4***, em escala vertical automática

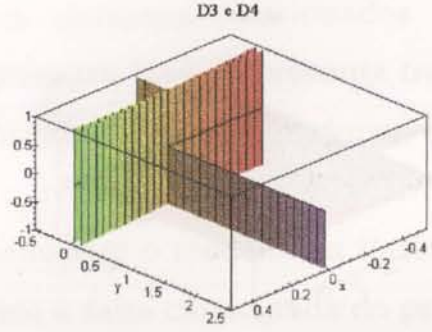


Fig. IV - 4.24 - Intersecção da função ***a3*** e ***a4***, em escala vertical ampliada -z=[-1, 1]

- **pH = 9 ; Eh = -0.5**

$$a31 := -.00031099520539008y^5 - ..004616715708507y^4 - .040735778834560y^3 -$$
$$-.18151189246724y^2 - 4630.1725231190y + .14269505240121\ 10^{12}x + 1.0482526965000$$
$$a32 := -.00031099520539008y^9x^2 - .004616715708507y^8x^2 - .040735778834560y^7x^2 -$$
$$-.18151189246724y^6x^2 - 4630.1725231190y^5x^2 - .19427249450000y^4x^2 +$$
$$+.12246204316779\ 10^{-58}y^4x + .1996380473809\ 10^{-149}$$

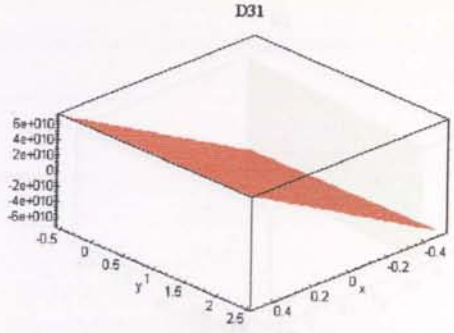


Fig. IV - 4. 25 - Gráfico da função ***a31*** com escala vertical automática.

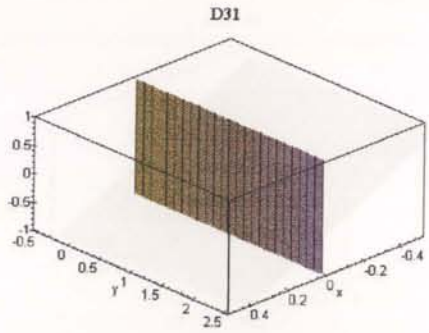


Fig. IV - 4.26 - Gráfico da função ***a31*** com escala vertical ampliada (z=[-1,1])

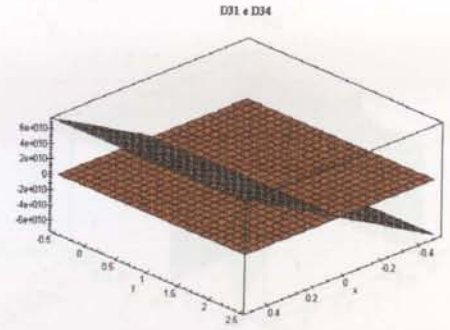


Fig. IV - 4.27 - Gráfico da função ***a32*** com escala vertical automática.

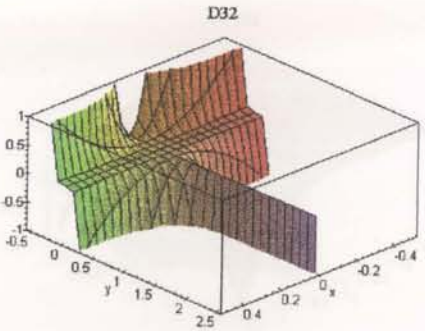


Fig. IV - 4.28 - Gráfico da função ***a32*** com escala vertical ampliada (z=[-1, 1])

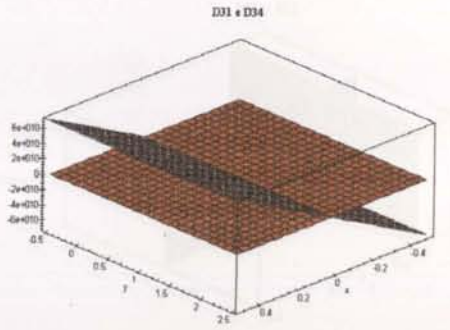


Fig. IV - 4.29 – Intersecção da função ***a31*** e ***a32***, em escala vertical automática

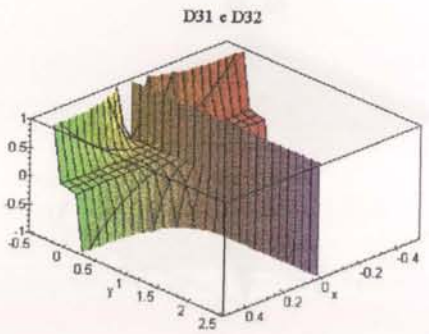


Fig. IV - 4.30 - Intersecção da função ***a31*** e ***a32***, em escala vertical ampliada -z=[-1, 1]

Tal como na análise feita às soluções dos polinómios, as conclusões a tirar do estudo dos gráficos são muito pouco esclarecedoras, pois dificilmente se consegue identificar a intercepção das duas funções. Eventualmente, poderemos concluir que cada uma das situações ilustradas tem um desenvolvimento gráfico das funções segundo "estilos" diferentes. Mas o comportamento gráfico das funções que caracterizam uma determinada situação não é uma característica exclusiva dessa situação, pois o mesmo tipo de gráfico aparece em outras situações. Assim como, diferentes situações podem ter exactamente o mesmo tipo de gráfico. Mais que o tipo de situação os gráficos são ilustrativos da conjugação do pH com o Eh, que por sua vez condicionam o valor dos vários coeficientes.

A precisão de trabalho e a realidade

Neste ponto da situação será talvez pertinente interrogarmo-nos sobre a validade dos números com que temos vindo a trabalhar. Será que efectivamente fará sentido considerar que em **TRIZN** há formação de zincite, sendo o seu número de moles igual a 9.3273881626820L-16, por litro de solução, quando desde o início do trabalho lutamos com uma enorme falta de precisão? Os primeiros sintomas relacionados com a precisão começaram a aparecer logo na primeira fase do presente trabalho, quando nos vimos confrontados com a necessidade de abandonar o micro computador (onde tínhamos construído o trabalho submetido a Provas de Capacidade Científica) e passamos a desenvolver o modelo em Pascal para UNIX numa Worksation HP A1097C, devido à falta capacidade do primeiro. Nessa fase começamos por repetir algumas das corridas efectuadas anteriormente e verificamos que os resultados eram diferentes. Acontecia

sistematicamente que todos os outputs numéricos impressos eram sempre valores com 13 casas decimais sem praticamente zeros à direita da vírgula. Sendo, essa situação particularmente notória nos valores das energias livres, que como vimos no capítulos "Os dados termodinâmicos", são gerados a partir de rectas ou polinómios.

```
PROCEDURE GIBBS;
BEGIN
 ELS[H2O]:=-1.00L-5*SQR(TC)+0.0396*TC-57.661;
 ELS[S2-]:=1.00L-5*SQR(TC)+0.0416*TC+19.497;
 ELS[HS-]:=6.00L-5*SQR(TC)+0.0208*TC+2.3535;
 ...
 ELFE[Fe2+]:=-8.00L-6*SQR(TC)+0.0086*TC-19.063;
 ELFE[Fe3+]:=0.0349*TC-1.9747;
...
 ELCU[Cu+]:=-1.00L-5*SQR(TC)-0.0169*TC+12.373;
 ELCU[Cu2+]:=6.00L-15*POT(TC,5)-7.00L-12*POT(TC,4)+4.00L-9*POT(TC,3)-
...
 ELZN[Zn+]:=-3.00L-6*SQR(TC)+0.0057*TC-35.275;
 ELZN[ZnOH+]:=-7.00L-6*SQR(TC)+0.0348*TC-69.5;
 ...
 ELPB[Pb2+]:=2.00L-5*SQR(TC)-0.0193*TC-5.3839;
 ELPB[PbOH+]:=-7.00L-6*SQR(TC)+0.0403*TC-43.168;
 ...
 ELFE[Fe3O4s]:=0.0822*TC-244.7;
 ELFE[FeSs]:=8.00L-16*POT(TC,6)-1.00L-12*POT(TC,5)+7.00L-10*POT(TC,4)-
            -5.00L-7*POT(TC,3)+2.00L-5*SQR(TC)-0.0007*TC-24.362;
 ELFE[FeS2s]:=3.00L-6*SQR(TC)+0.009*TC-38.486;
 ELCU[CuSs]:=7.00L-14*POT(TC,6)-2.00L-11*POT(TC,5)+9.00L-10*POT(TC,4)+
           +1.00L-8*POT(TC,3)-3.00L-6*SQR(TC)-0.0002*TC-12.773;
 ELCU[Cu2Ss]:=-2.00L-6*SQR(TC)-0.0041*TC-20.561;
 ELCU[CuFeS2s]:=-7.00L-9*POT(TC,3)+1.00L-5*SQR(TC)-0.001*TC-45.528;
 ELZN[ZnSs]:=1.00L-6*SQR(TC)+0.0038*TC-47.992;
 ELPB[PbO2s]:=-2.00L-12*POT(TC,5)+4.00L-10*POT(TC,4)-3.00L-8*POT(TC,3)-
            -1.00L-6*SQR(TC)+0.0474*TC-52.666;
 ELPB[PbSs]:=5.00L-12*POT(TC,5)-1.00L-9*POT(TC,4)+1.00L-7*POT(TC,3)-
            -4.00L-6*SQR(TC)+0.0014*TC-23.215;
 ...
END;
```

Uma outra coisa sucedia também, quando a uma constante era atribuída um valor e posteriormente esta era escrito num ficheiro, sem qualquer cálculos efectuado, o número apresentado no ficheiro era diferente do inicialmente atribuído à constante. Por exemplo, se considerarmos como constante a energia livre de formação de $Pb(OH)_{2aq}$ que para 25°C igual a -95.8 kcal / mole o valor apresentado no ficheiro era de –9.58003051758L+01.

Perante estes acontecimentos reflectiu-se um pouco e, como já foi referido o facto de estarmos a trabalhar em dupla precisão, o número de dígitos com que o computador trabalha é 16, por isso acabamos por ao introduzir os nossos valores normalizados, fazê-lo com 15 dígitos após a vírgula fizeram-se alguns ensaios com operações muito simples e verificou-se, por exemplo, que:

- 0.0858 * 2 = 1.7159999907017L-01

enquanto

- 8.5800000000000L-02*2 = 1.7160000000000L-01

Estes resultados apontavam para que o problema encontrado era o resultado da forma como os valores eram introduzidos, pois quando estes eram introduzidos na forma normalizada os erros de arredondamento, que advêm por um lado, da conversão de decimal para binário e depois a operação inversa, e por outro lado da normalização dos valores antes da operação de conversão, eram minimizados. Assim todos os números que entram nas equações de rectas ou polinómios dos cálculos das energias livres de formação dos vários compostos foram reescritos para a forma normalizada.

Esta normalização foi feita, inicialmente, atendendo ao número de casa decimais apresentadas nos outputs numéricos, ou seja após a vírgula teríamos 13 dígitos. Com esta alteração o "ruído" de alguns dos valores desaparece. Mas, como já foi referido, o facto de estarmos a trabalhar em dupla precisão, o sistema trabalha com um número de dígitos igual a 16, por isso aos valores previamente normalizados, introduziram-se mais 2 dígitos após a vírgula. Com esta modificação, praticamente todos os valores das energias livres foram melhorados, mantendo-se o ruído apenas para as energias livres dos compostos cujos cálculos são o resultado de polinómios.

Na tentativa de melhorar estes últimos, procedeu-se a uma outra alteração, que foi a decomposição das potências em produto de factores. Por exemplo, a forma da equação da Cu^{2+} passa a ser:

```
ELCU[Cu2+]:=6.000000000000000L-15*SQR(TC)*SQR(TC)*TC-
           -7.000000000000000L-12*SQR(TC)*SQR(TC)+4.000000000000000L-09*SQR(TC)*TC-
           -1.000000000000000L-6*SQR(TC)+6.000000000000000L-03*TC+
           +1.561700000000000L+01;
```

Mas com esta modificação também não consegue eliminar-se o ruído. Na tabela seguinte encontram-se alguns dos resultados gerados pelo programa antes e depois da normalização de todos os dados de entrada

Tabela IV - 4.14 – Comparação entre os valores gerados com dados não normalizados e após normalização.

	Valores sem normalização	**Valores após a normalização**
ELS[S^{2-}]	2.0543249743432L+01	2.0543250000000L+01
ELS[HS^-]	2.9109998907894L+00	2.9110000000000L+00
ELS[H_2S_{aq}]	-6.5152999974787L+00	-6.5153000000000L+00
ELS[H_2O]	-5.6677249303460L+01	-5.6677250000000L+01
ELFE[Fe^{2+}]	-1.8852999718040L+01	-1.8853000000000L+01
ELFE[Fe^{3+}]	-1.1022000126541L+01	-1.1022000000000L+01
ELFE[$FeOH^+$]	-6.6289251061529L+01	-6.6289250000000L+01
ELCU[Cu^+]	1.1944250164181L+01	1.1944250000000L+01
ELCU[Cu^{2+}]	1.5631434451091L+01	1.5631434824219L+01
ELCU[$Cu(OH)_{2aq}$]	-5.9558249120414L+01	-5.9558250000000L+01
ELZN[Zn^{2+}]	-3.5134376523476L+01	-3.5134375000000L+01
ELZN[$ZnOH^+$]	-6.8634374987781L+01	-6.8634375000000L+01
ELPB[Pb^{2+}]	-5.8539001841098L+00	-5.8539000000000L+00
ELPB[$PbOH^+$]	-4.216487425610L+01	-4.2164875000000L+01
ELFE[Fe_2O_{3s}]	-1.7741500312835L+02	-1.7741500000000L+02
ELFE[Fe_3O_{4s}]	-2.4264499699324L+02	-2.4264500000000L+02
ELFE[FeS_s]	-2.4374548143907L+01	-2.4374548632812L+01
ELFE[FeS_{2s}]	-3.8259125070721L+01	-3.8259125000000L+01
ELCU[CuS_s]	-1.2779545173519L+01	-1.2779545410156L+01
ELCU[Cu_2S_s]	-2.0664750824478L+01	-2.0664750000000L+01
ELCU[$CuFeS_{2s}$]	-4.5546859254117L+01	-4.5546859375000L+01
ELZN[ZnS_s]	-4.7896375578233L+01	-4.7896375000000L+01
ELPB[PbO_{2s}]	-5.1481957361549L+01	-5.1481957031250L+01
ELPB[PbS_s]	-2.3181279450711L+01	-2.3181279296875L+01

Para completar o raciocínio feito sobre a validade dos números com que trabalhamos, quando sabemos que os valores obtidos vêm "carregados" de erros de arredondamento, alguns dos quais conseguimos minimizar, mas outros não, podemos adicionar um outro argumento, embora de natureza completamente diferente. É um facto que os números gerados pelos cálculos se traduzem em diagramas Eh/pH, que por sua vez se lêem como campos de estabilidade dos minerais. Mas, por outro lado, não podemos esquecer-nos do objectivo inicial deste trabalho, logo nesta perspectiva, até que ponto tem significado considerar uma quantidade tão pequena de um sólido, como a que exemplificamos pela zincite, quando por exemplo sabemos que os métodos mais sofisticados de análise química, nomeadamente a espectrometria de emissão com plasma, não conseguem detectar quantidades inferiores a 1 ppm (para o zinco)? Será que podemos considerar aquela quantidade de zincite, como sendo um mineral?

Conclui-se assim que:

- As instabilidades numéricas associadas ao cálculo de raízes pelo método de Newton, no caso da calcopirite, assim como as dificuldades encontradas no fecho do método da bissecção, para os restantes sulfuretos, sulfatos e compostos xânticos, afectam praticamente todos os cálculos efectuados. Mas, elas são particularmente intensas nas zonas de transição entre campos de fases

Da necessidade de simplificar as rotinas de cálculo numérico, mas sem escamotear o problema da legitimidade das soluções, sugiram, em 1990, os Mapas Eh/pH , que nos obrigou a mudar a filosofia de abordagem dos diagramas Eh/pH. Em vez dos tradicionais diagramas com linhas de

transição entre duas espécies sólidas, temos um programa que determina, para cada par de valores Eh/pH de uma matriz, qual, ou quais as espécies sólidas que se encontram em equilíbrio termodinâmico. Naquela data pensávamos que esta realidade não era muito diferente, na prática, dos clássicos diagramas Eh/pH, pois com um aumento de precisão e utilizando intervalos cada vez menores entre os sucessivos pares Eh/pH conseguir-se-ia um varrimento contínuo de toda a matriz. Uma posterior interpolação entre pontos sucessivos recuperaria a imagem dos diagramas tradicionais.

A nossa convicção actual sobre a validade e o significado da interpolação entre pares Eh/pH sucessivos é um pouco diferente. Hoje estamos plenamente convencidos das vantagens trazidas pelos Mapas Eh/pH, pois atendendo às diversas instabilidades numéricas encontradas e seu significado em termos físico-químicos, será que a fronteira entre duas fases se pode representar por uma linha, ou pelo contrário a transição entre duas fases não é instantânea mas processa-se a partir de uma área de indefinição? Pensamos que a segunda hipótese é mais plausível, por isso, toda a investigação apresentada neste trabalho, foi desenvolvida de acordo com a filosofia dos Mapas Eh/pH, embora, exclusivamente por questão de notação, nos refiramos habitualmente a diagramas Eh/pH.

Conclui-se assim que a impossibilidade de ultrapassar os problemas numéricos pode ser ultrapassado admitindo que cada diagrama calculado não tem valor absoluto (tal como foi referido no capitulo anterior) mas sim interesse relativo quando os detalhes dos campos de estabilidade dos compostos são analisados face a um diagrama *padrão de referência.*

> The principles of froth flotation are a complex combination of laws of surface chemistry, colloidal chemistry, crystallography, and physics, which even after 50 years are not clearly understood. Its results are obtained by specific chemical reagents and the control of chemical conditions.
>
> P.R. Hines, *Before flotation*, 1962

Inclusão dos xantatos no sistema
Passagem aos Mapas Eh/pH para sistemas Sulfuretos-Xantatos $-H_2O$

O grande desenvolvimento tecnológico atingido pela flutuação por espumas deve-se à descoberta da possibilidade de modificar drasticamente a flutuabilidade natural dos minerais.

A selectividade do processo resulta da maior ou menor facilidade com que a superfície dos minerais reage com a água, ou seja, das ligações químicas que se desenvolvem na interfase sólido-água. De acordo com essas ligações os minerais podem ser classificados em dois grupos: os polares e os não polares. Os minerais não polares apresentam, à superfície, ligações moleculares relativamente fracas dificultando a sua hidratação, conferindo-lhe, por isso propriedades hidrofóbicas. Pelo contrário, os minerais polares possuem ligações covalentes ou iónicas fortes e exibem altas energias livres superficiais. Por essa razão, quando um mineral é colocado em água ele é hidratado rapidamente devido às fortes reacções criadas entre a sua superfície e as moléculas de água, o que lhe irá conferir características hidrófilas, que serão tanto maiores quanto maior a percentagem de carácter iónico.

De acordo com o seu comportamento, em processos de flutuação, os minerais podem ser classificados do seguinte modo:

1. Minerais não metálicos, normalmente não polares - grafite, enxofre, molibdenite, diamante, carvão e talco.
2. Sulfuretos de metais pesados e metais nativos - galena, blenda, calcopirite, etc.
3. Minerais oxidados de metais não ferrosos - cerussite, smithosnite, malaquite, etc.
4. Minerais que contêm catiões de cálcio, magnésio, bário e estrôncio, normalmente do tipo polar - calcite, fluorite, apatite, barite, magnesite, etc.
5. Óxidos, silicatos e aluminosilicatos – sílica, feldspatos, hematite, pirolusite, etc.
6. Sais solúveis de metais alcalinos e alcalino-terrosos - silvite, gesso, etc.

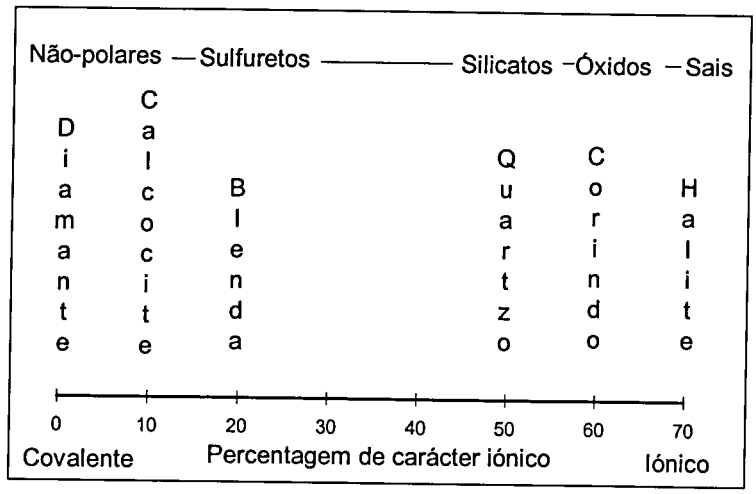


Fig. IV - 5. 1 – Gradação entre ligação iónica e covalente.

Como podemos verificar, da Fig. IV - 5. 1, as ligações moleculares dos sulfuretos apresentam uma baixa percentagem de carácter iónico daí podermos dizer que, de um modo geral, os sulfuretos e, em particular os

minerais de brilho metálico têm um elevado grau de hidrofobicidade, enquanto que os óxidos e sais têm elevado carácter iónico daí serem fortemente hidrófilos. O que significa que as substâncias naturais, como por exemplo o carvão, talco e enxofre, são naturalmente aerófilas, enquanto a maioria dos minerais é mais ou menos hidrófilo.

Mas o comportamento dos minerais na água pode ser alterado através de reacções químicas, induzidas por determinadas substâncias, que se desenvolvem na superfície dos minerais. Essa modificação só foi possível graças ao fabrico de reagentes específicos caracterizados por terem uma molécula de cadeia comprida, que dum lado é constituída por uma cadeia orgânica hidrocarbonatada (de ligação predominantemente covalente, não decomponível pela água, não-reactiva, aerófila e, portanto flutuável) e no extremo oposto apresenta um radical activo dissociável (tiol – mercaptan, tiocarboxil – xantatos, carboxil – ácidos gordos, etc.) e quimicamente afim para determinadas espécies minerais (ligações tipo iónico, decomponível pela água, polar). Esta estrutura é característica da maioria dos reagentes orgânicos de flutuação, independentemente do fim a que se destinam (colectores, espumantes, etc.). É interessante considerar as propriedades comuns das substâncias polares, com base na sua estrutura e a natureza das forças actuantes, prende-se com o facto de elas serem responsáveis por algumas características particulares de cada grupo individual de reagentes. Umas das especificidades dos reagentes orgânicos é a existência de séries homólogas, em que algumas das propriedades ligadas com a rotura das ligações químicas, como por exemplo: energia livre, calor e entropia de formação, variam aditivamente, e na proporção do comprimento da cadeia, ou, por outras palavras, com o número de grupos CH_2 das cadeias hidrocarbonatadas.

Dos reagentes usados nas operações de flutuação os denominados colectores aniónicos são os mais comuns. Embora eles possam assumir várias notações químicas e comerciais, normalmente são agrupados num pequeno número de classes baseadas no grupo activo, isto é no grupo ácido, que determina a sua capacidade em se ligar com as partículas minerais, e na cadeia hidrocarbonatada, que determina a sua solubilidade e a aerofilização do revestimento do mineral e que lhe confere uma variedade e multiplicidade de nomes. Embora estes integrem vários grupos de colectores, a nossa preocupação centrar-se-á apenas nos xantatos, pois estes foram os reagentes, do tipo colector, que escolhemos para incluir no modelo desenvolvido no presente trabalho.

Algumas considerações acerca dos xantatos

Uma vez que estes reagentes são os colectores mais importantes para a flutuação dos sulfuretos, bem como para a flutuação de alguns minérios oxidados de cobre e chumbo, passaremos de seguida em revista algumas das suas propriedades.

Os xantatos alcalinos foram sintetizados pela primeira vez em 1822 por Zeise, mas o seu uso, em termos industriais, apenas se inicia em meados dos anos trinta. Sendo a sua utilização como reagente de flutuação introduzida por Keller em 1924 (*U.S. Pat. 1, 554, 216 / 1925*).

Os xantatos (ou xantogenatos) pertencem ao grupo dos derivados dos ácidos tiocarbônico, que inclui os :

- monotiocarbonatos – ROCOSM (ou H);
- ditiocarbonatos, ou xantatos - ROCSSM;
- tritiocarbonatos - RSCSSM.

em que R é um radical alquilo e M um metal (Na ou K), ou H que denominará o ácido.

Destes três, os xantatos são os que oferecem o maior interesse técnico devido à sua elevada actividade química, ou por outras palavras, elevada solubilidade (muito maior que os monotiocarbonatos, e apenas ligeiramente menor que os tritiocarbonatos), bem como ao seu fácil processo de síntese. Podendo estes ser vistos como produto de reacção de um álcool com o bisulfureto de carbono. A reacção teórica que origina o ácido xântico é representada pela seguinte expressão:

$$ROH + CS_2 \rightarrow ROCSSH$$

Os sais alcalinos dos ácidos xânticos são produzidos a partir da reacção de um hidróxido alcalino (KOH ou NaOH), um álcool e bisulfureto de carbono:

$$ROH + CS_2 + KOH \rightarrow ROSCCK + H_2O$$

Estes reagentes, usados como colectores dos minérios de sulfuretos, são compostos instáveis em soluções aquosas. O modo como a sua decomposição se processa tem sido estudado por vários autores (Kakovsky, 1957, Majima, 1961, Du Rietz, 1976, Dautzenberg, 1984, entre outros), mas basicamente ela poder-se-á dar de dois modos:

1. *Pela cisão de bisulfureto de carbono molecular (CS_2) com formação de uma quantidade equivalente de álcool e um hidróxido. Por exemplo, a decomposição do xantato de potássio, poder-se-á exprimir pela reacção inversa da reacção anterior.*

De acordo com Dautzenberg (1984), a descrição da cinética da decomposição dum xantato num meio aquoso pode considerar-se como um

processo de hidrólise do CS_2 formado na reacção primária anterior. Mas este processo pode ser acompanhado por reacções paralelas e subsequentes que envolvem a formação e decomposição de tiocarbonatos e alquilo–monotiocarbonatos (pseudo-xantatos). Na Fig. IV - 5.2. são esquematizadas os vários processos que ocorrem numa solução contendo xantatos.

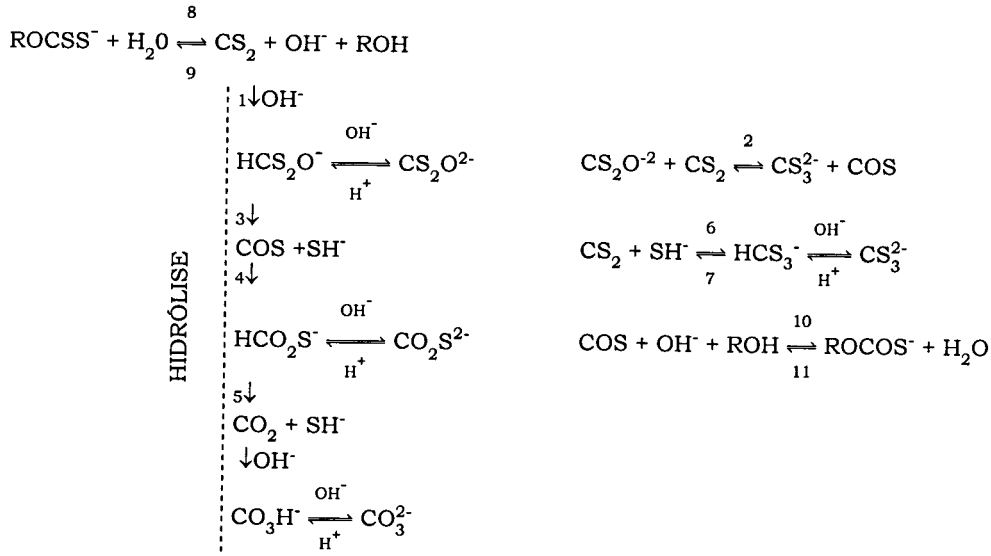


Fig. IV - 5.2 –Algumas das reacções que ocorrem numa solução contendo xantatos.

Como pode ver-se, na Fig. IV - 5.2, a decomposição dos xantatos processa-se em várias fases e em vários compostos, mas, Du Rietz (1976) esquematiza esse procedimento de um modo mais simplificado ao dizer que em soluções ácidas a decomposição dos xantatos se dá seguindo a fraccionação do ácido xântico, de acordo com a reacção:

$$H^+ + ROCS_2^- \rightleftharpoons HX \rightarrow ROH + CS_2$$

com o ácido xântico e o ião xântico em equilíbrio, sendo a velocidade da hidrólise proporcional à concentração do ião H^+. A decomposição das soluções de xantatos têm as seguintes características: para pH < 0.5 a

velocidade de decomposição é independente do pH; para a gama de pH entre 0.5 e 8 a velocidade aumenta com o aumento do pH; e para pH entre 8 e 12 a velocidade é também independente do pH. A gama de pH entre 7 e 12 é a região de maior interesse para os processos de flutuação. A Fig. IV - 5.3mostra a variação do período de semi-vida de decomposição com a variação do pH para o etilxantato de potássio. Registando-se a existência de uma pequena variação destes valores para os restantes xantatos.

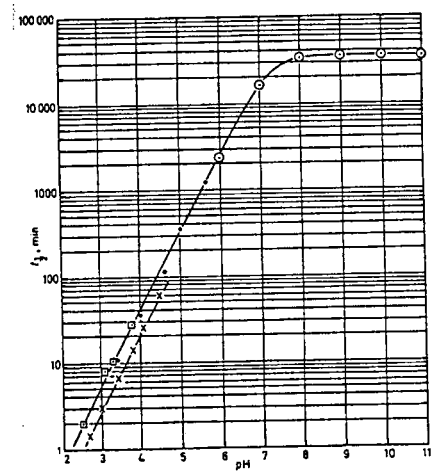


Fig. IV - 5.3 – Variação do tempo de decomposição do etilxantato com o pH: □ Allison et al. ; x Iwasaki et al.; ● Homylev; ⊙ Finkelstein (Granville et al, 1972).

No nosso trabalho as reacções descritas por Dautzenberg não são contemplados, pois não encontramos na literatura dados relativos às energias livres dessas reacções. Os únicos dados que nos foi possível colher apenas dizem respeito ao ácido xântico, cuja decomposição se dá, segundo Majima (1961), de acordo a reacção:

$$HROCSS \rightleftharpoons H^+ + ROCSS^-$$

podendo a sua constante de dissociação ser expressa pela seguinte equação:

$$K_d = \frac{[H^+]\ [ROCSS^-]}{[HROCSS]}$$

onde K_d é a constante de dissociação, $[H^+]$, $[ROCSS^-]$ e $[HROCSS]$ são, respectivamente, a concentração do hidrogenião, do ião xântico e do ácido xântico não dissociado. Como podemos ver da equação, a constante de dissociação é directamente proporcional à concentração do ião H^+, o que

significa que a concentração do ião xântico varia muito com a alcalinidade do sistema. Na, Fig. IV - 5. **1** encontram-se listados os valores das constantes de dissociação de vários ácidos xânticos, para a temperatura de 25°C :

Tabela IV - 5.1 - Constantes de dissociação do ácido xântico, para 25°C (Majima, 1961).

Grupo alquilo (R)	**Fórmula**	**Constante de dissociação (K_d)**
Metilo (CH_3)	CH_3OCS_2H	3.4×10^{-2}
Etilo (C_2H_5)	$C_2H_5OCS_2H$	2.9×10^{-2}
Propilo (C_3H_7)	$C_3H_7OCS_2H$	2.5×10^{-2}
Butilo (C_4H_9)	$C_4H_9OCS_2H$	2.3×10^{-2}
Amilo (C_5H_{11})	$C_5H_{11}OCS_2H$	1.9×10^{-2}
Iso-Propilo (C_3H_7)	$C_3H_7OCS_2H$	2.0×10^{-2}
Iso-Butilo (C_4H_9)	$C_4H_9OCS_2H$	1.4×10^{-2}

Como podemos ver, na Tabela IV - 5.1, as constantes de dissociação (ou produto de solubilidade) dos vários ácidos xânticos diminuem com o aumento do número de carbonos do grupo alquilo. Mas a solubilidade não depende apenas do comprimento da cadeia, mas é também afectada pela estrutura da própria cadeia. As cadeias ramificadas (estruturas de prefixo iso) têm solubilidades menores que os seus correspondentes de cadeia linear. Uma tendência similar é observada na relação entre a velocidade de decomposição dos iões xânticos e o número de carbonos (que é respectivamente, 233, 226, 214, 209, 211, 207 e 202 mole/min). O que significa que dissociação e decomposição estão sujeitas à influência da estrutura do grupo alquilo, como anteriormente tinha sido apontado.

2. *Um outro processo de decomposição dos xantatos prende-se com fenómenos de oxidação. Para soluções muito alcalinas, ocorrem*

reacções mais complexas, de que resulta a formação de sulfuretos e tritiocarbonatos. Por outro lado, para a gama de pH superior a 12 a reacção considerada como sendo a mais provável é a oxidação dos xantatos a dixantogénio (dixantato) de acordo com a reacção:

$$2(ROCS_2^-K^+)+H_2O+ 1/2\ O_2 \rightarrow (ROCS_2)_2 + 2K^+OH^-$$

O dixantato é um produto oleoso que adere a todas as superfícies minerais diminuindo a selectividade da flutuação.

O potencial de oxidação padrão (E°) desta reacção foi determinado por vários autores, usando métodos de potenciometria, espectrofotometria e eléctrodos indicadores redox, verificando-se diferenças bastante significativas nos resultados apresentados por cada um. As determinações de potenciometria dão um resultado médio para o potencial de oxidação do etilxantato de cerca de –0.07 V (Granville et al., 1972) e –0.069 V (Du Rietz, 1976); e E° = -0.155 V para o hexilxantato.

Os complexos metal–xantato

O uso dos reagentes polares, denominados frequentemente de heteropolares, permite que, à custa de reacções físico-químicas de adsorsão da sua parte reactiva com as moléculas superficiais dos minerais, se obtenha nestes um revestimento de propriedades altamente aerófilas devido à justaposição dessas moléculas lado a lado com as cadeias hidrocarbonatadas viradas para fora – fenómeno de formação de micelas. O mecanismo de adsorsão dos reagentes colectores na superfície dos minerais têm sido sujeito a grandes investigações nos últimos anos. Tendo resultado desses estudos várias teorias, nomeadamente:

- **A teoria química** de Taggart (1956): todos os reagentes dissolvidos actuam através de reacções químicas entre o reagente e as partículas. Esta teoria assume que o mineral, ou os produtos de oxidação que ocorrem na sua superfície, é mais solúvel que o produto formado pela reacção da superfície do mineral com os iões colectores.
- **A teoria da permuta iónica** de Gaudin (1957): Quando o colector está presente como uma monocamada ou menos, não há necessariamente uma relação directa com o produto de solubilidade. Esta teoria assume que o xantato é adsorvido na superfície do mineral por permuta com iões adsorvidos, tais como os carbonatos, hidróxilos e iões de enxofre.
- **A teoria da molécula neutra** de Cook e Nixon (1950): é baseada na hidrólise do xantato a ácido xântico em solução. De acordo com esta teoria é necessário o ácido xântico para formar e decompor moléculas de água por combinação do ião hidrogénio do ácido xântico e oxidrilo adsorvido.
- **O modelo electroquímico** (de Tolun and Kitchener, 1964; Majima and Takeda, 1968; Allison et al., 1972; Woods, 1976 e Chander, 1988): quando um sulfureto é colocado numa solução aquosa, o mineral desenvolve um potencial denominado de "*rest potencial*". Quando este potencial é maior que o potencial reversível da oxidação do xantato, o xantato é oxidado electroquimicamente a dixantato na superfície do mineral, enquanto que o oxigénio é transformado em oxidrilo.

A regra de que o oxigénio é necessário para a adsorsão do colectores nos sulfuretos é controversa. Alguns autores (Taggart, Gaudin e Woods) defendem que a presença do oxigénio é primordial para a adsorsão dos

colectores do tipo tiol. Enquanto outros defendem que a presença do oxigénio na monocamada de revestimento inibe a adsorsão do xantato. Fuerstenau et al. (1990) tem uma opinião semelhante, pois segundo ele o oxigénio é, aparentemente, adsorvido mais rapidamente na superfície da galena e por isso bloqueia a adsorsão dos iões xânticos. Mas, segundo este autor, a blenda apresenta um comportamento contrastante com a galena, pois a presença de algum oxigénio aumenta a extensão da adsorsão de xantato.

Apesar das inúmeras investigações, sobre a natureza química destas interacções, levadas a cabo nas últimas décadas, uma outra matéria de alguma controvérsia diz respeito à natureza dos produtos formados na superfície dos minerais quando estes reagem com soluções aquosas de xantatos, sendo frequentemente sugeridas as seguintes possibilidades:

- o complexo metal–xantato;
- o dixantato;
- o ácido xântico;
- uma mistura destes.

Uma outra dúvida resulta de saber se os produtos formados são ou não semelhantes para todos os sulfuretos. Duas linhas principais têm sido apontadas. Uma que aponta para que todos os minerais reajam com as soluções xânticas formando uma mistura de metal – xantato com dixantato. Uma segunda, sugerindo que os sulfuretos, nomeadamente a galena, blenda e pirite, têm comportamentos diferenciados e por isso os produtos formados na sua superfície são também diferentes. Ora, o conhecimento dos produtos de reacção é obviamente essencial para o conhecimento destes sistemas. Por isso, trabalhos laboratoriais têm sido

desenvolvidos para estudar o comportamento de vários sulfuretos perante soluções de xantatos homólogos (Allison, 1972).

Tabela IV - 5.2 – Produtos formados na superfície dos minerais em solução aquosa de xantatos (Allison, 1972).

Mineral	Xantato					
	Metil	Etil	Propil	Butil	Amil	Hexil
Galena	MX	MX	MX	MX	MX	MX
Blenda	NI	NI	NI	NI	NI	MX
Calcopirite	X_2	X_2	X_2	X_2	X_2	X_2
Calcocite	NI	NI	MX	MX	MX	MX
Covelite	X_2	X_2	X_2+ MX	X_2+ MX	X_2+ MX	X_2+ MX
Pirite	X_2	X_2	X_2	X_2	X_2	X_2
Pirrotite	NI	X_2	X_2	X_2	X_2	X_2

Legenda:

MX- metal-xantato X_2 - dixantato NI- não identificados

A Tabela IV - 5.2 mostra os produtos identificados que foram extraídos da superfície dos vários minerais após eles terem sido tratados durante 10 min. com cada um dos xantatos homólogos. De acordo com Allison a não identificação de qualquer produto de reacção na superfície dos minerais, não implica que estes não sejam passíveis de se formar, podem simplesmente não ter sido detectados pelo facto de as reacções serem muito lentas e por isso não ter havido tempo suficiente para o desenvolvimento da reacção entre o mineral e a solução xântica e, por essa razão, a quantidade de produto formado ser insuficiente. Nos casos em que a identificação foi possível, verifica-se que os produtos de reacção são quer o xantato–metal, quer o dixantato. Estes resultados poderão indicar que os produtos de reacção ocorrem preferencialmente numa destas duas formas.

Identificados os principais produtos de reacção formados na superfície dos minerais, façamos algumas considerações sobre o mecanismo de

reacção, continuando para isso a considerar que os xantatos em solução têm um comportamento análogo ao do ácido xântico.

Como vimos na Tabela IV - 5.1, a constante de dissociação do ácido etilxântico [$C_2H_5OCS_2H$) numa solução aquosa é $2.9x10^{-2}$ a 25°C, para um potencial iónico igual a zero. Mas este valor aumenta muito com o aumento do potencial iónico. Portanto, para uma gama de pH em que a decomposição dos iões etilxantato seja lenta, por exemplo para pH>5, pode considerar-se que o ácido xântico está completamente dissociado. Por isso, a reacção de formação de um complexo metal-xantato com o ácido etilxântico poder-se-á dar de acordo com a reacção:

$$Mt^{2+} + 2\ C_2H_5OCS_2^- \rightleftharpoons Mt(C_2H_5OCS_2)_2$$

cuja constante de formação K será:

$$K = \frac{[Mt(C_2H_5OCS_2)_2]}{[Mt^{2+}]\ [C_2H_5OCS_2^-]^2}$$

Segundo Kakovsky (1957), o comprimento da cadeia dos complexos formados pelos xantatos com metais pesados, uma vez que os seus calores de fusão (Q_{fus}) são sempre os mesmos, é acompanhado (desde o etilo ao decilo) por uma variação constante igual a 4.2, por cada grupo CH_2 adicionado ($\Delta f_{CH_2} = 4.2$), no produtos de actividade e é independente da natureza do metal. Mas para sais de ácidos gordos em que n>8, o Q_{fus} cresce com o aumento do comprimento da cadeia, por isso Δf torna-se maior que 4.2. E com o aumento do comprimento da cadeia a solubilidade do reagente em água pode atingir valores extremamente pequenos. Um grupo não polar muito longo poderá compensar a baixa intensidade da ligação química, mas regra geral esta é acompanhada por uma diminuição

das especificidades dos diferentes sais, logo os reagentes irão interactuar com os sais metálicos de um modo pouco selectivo.

Tal como a constante de dissociação dos vários ácidos xânticos, a constante de formação, ou por outras palavras, o produto de actividade ou solubilidade do complexo metal-xantato varia com o comprimento da cadeia do grupo alquilo, independente da natureza do sal metálico, o que permite definir um factor de actividade -*f*- igual a:

$$f = K^{1/m} \qquad \text{Eq. IV - 5. 1}$$

sendo m a valência do catião e *K* o produto de actividade. A vantagem da introdução deste factor prende-se com o facto de o seu valor médio poder ser usado nos cálculos aproximados dos produtos de actividade de xantatos homólogos, se pelo menos o produto de actividade de um dos seus membros é conhecido.

Tabela IV - 5.3– Valores médios do coeficiente de actividade usados nos cálculos dos produtos de actividade de xantatos homólogos (Kakovsky, 1957).

Grupos Alquilo	Factor de actividade
Etilo- propilo	$f_{2,3} = 3.6$
Etilo- butilo	$f_{2,4} = 11.2$
Etilo – amilo	$f_{2,5} = 55$
Etilo – hexilo	$f_{2,6} = 175$
Etilo – heptilo	$f_{2,7} = 535$
Etilo – octilo	$f_{2,8} = 6000$
Etilo – nonilo	$f_{2,9} = 16500$
Etilo – decilo	$f_{2,10} = 97500$

Devendo os cálculos ser efectuados de acordo com a fórmula:

$$K_n(f_{2,n})^m = K_K(f_{2,K})^m \qquad \text{Eq. IV - 5.2}$$

Sendo, por exemplo, interessante notar que o aumento valor médio do factor f, por cada grupo CH_2 adicionado, é igual a $(97500)^{1/8} = 4.2$, tal como tinha sido apontado anteriormente.

Partindo, por exemplo, do etilxantato de zinco – $Zn(C_2H_5OCSS)_2$ cujo produto de actividade é igual a $4.9x10^{-9}$ (Kakovsky, 1957) para a temperatura de 25°C, o amilxantato de zinco $[Zn(C_5H_{11}OCSS)_2]$ correspondente terá o seguinte produto de actividade:

- Da Tabela IV - 5.3: $f_{2,5} = 55$
- aplicando a Eq. IV - 5.2

$$4.9\ \ 10^{-9} = K * 55^2$$

$$K = \frac{4.9\ \ 10^{-9}}{55^2} = 1.6\ \ 10^{-12}$$

que é, como podemos ver pela Tabela IV - 5.4, um valor muito próximo do valor determinado, por Kakovsky, para o amilxantato de zinco.

Tabela IV - 5.4 – Produto de actividade do xantato de zinco com cadeias de diferente comprimento (Kakovsky, 1957).

Grupo alquilo	**Coeficientes de actividade**
Etilo	4.90×10^{-9}
Propilo	3.40×10^{-10}
Butilo	3.70×10^{-11}
Amilo	1.55×10^{-12}
Hexilo	1.25×10^{-13}
Heptilo	1.35×10^{-14}
Octilo	1.50×10^{-16}
Iso-Propilo	2.20×10^{-10}
Iso-Butilo	2.75×10^{-11}
Iso- Amilo	3.10×10^{-12}

Por isso um raciocínio semelhante pode ser desenvolvido para os restantes xantatos metálicos.

A escolha dos dados termodinâmicos

Um processo de flutuação não se realiza numa etapa única, mas sim numa bateria de células com unidades apuradoras, desengrossadoras e reclamadoras, operando em série e reguladas de modo a que o poder de recuperação aumenta à medida que teor vai diminuindo. Em flutuação não existe um colector específico para cada mineral, não sendo, normalmente, usado um único, mas sim uma combinação de colectores, sendo essa combinação dependente da paragénese do minério. Por outro lado, os vários sulfuretos têm diferentes estruturas cristalinas que condicionam a sua flutuabilidade devendo esta ser potenciada pelo colector, que será tanto mais poderoso, quanto menor a flutuabilidade. Da combinação mineral a flutuar – unidade de flutuação resulta a escolha do colector.

Como no modelo não podíamos atender a todas as combinações destes factores a nossa opção, relativamente aos colectores, foi feita escolhendo, entre os xantatos, o mais selectivo e o menos selectivo, daí todos os nossos ensaios terem sido feitos para o etil- e o amilxantato de potássio. Como foi referido, o etilxantato de potássio é um xantato de cadeia curta, por isso, particularmente útil quando se deseja uma selectividade máxima. Enquanto que o amilxantato, porque tem uma cadeia de maior comprimento, é um reagente mais poderoso que permite aumentar a recuperação, por isso mesmo, menos selectivo.

Tendo em conta as referências feitas anteriormente num outro capítulo, acerca da origem dos dados termodinâmicos, procuramos, igualmente, que todos os compostos do tipo metal-xantato tivessem a mesma fonte bibliográfica. Por isso, sempre que possível, todos os dados termodinâmicos, usados na definição dos sistemas **Sulfuretos–Xantatos–Água,** terão como origem os valores apresentados por Kakovsky para as constantes de formação dos complexos metal-etilxantato. Encontrando-se na Tabela IV - 5.5 os produto de solubilidade do etilxantato de zinco, chumbo, ferro e cobre (+):

Tabela IV - 5.5 - Produto de solubilidade de alguns compostos do tipo metal-etilxantato, para a temperatura de 25°C (Kakovsky, 1957).

Complexo metal-etilxantato	**Produto de solubilidade**
CuC_2H_5OCSS	5.2×10^{-20}
$Pb(C_2H_5OCSS)_2$	1.7×10^{-17}
$Zn(C_2H_5OCSS)_2$	4.9×10^{-9}
$Fe(C_2H_5OCSS)_2$	8.0×10^{-8}

Tendo em conta os valores desta tabela e os factores de actividade, f, apresentados na Tabela IV - 5.3 e sua utilidade, estes quando substituídos na Tabela IV - 5.2 permitir-nos-ão calcular os produtos de solubilidade dos complexos metal–amilxantato correspondentes, Tabela IV - 5. 6.

Tabela IV - 5. 6 - Produto de actividade de alguns compostos do tipo metal - etil- e amilxantato, para t = 25°C (valores calculados segundo a Eq. IV - 5.2).

Metal	**Grupo alquilo**	**Produto de solubilidade (K)**	**Log K**
Cobre (+)	Etil	5.2×10^{-20}	-19.28
	Amil	9.45×10^{-22}	-21.02
Chumbo	Etil	1.7×10^{-17}	-16.778
	Amil	5.62×10^{-21}	-20.25
Zinco	Etil	4.9×10^{-9}	-8.31
	Amil	1.55×10^{-12}	-11.81
Ferro	Etil	8×10^{-8}	-7.10
	Amil	2.64×10^{-11}	-10.58
Cobre (2+)*	Etil	8.48×10^{-24}	-23.07
	Amil	2.80×10^{-27}	-26.55

Os valores dos produtos de solubilidade dos compostos de cobre (2+) não são apresentados por Kakovsky, mas eles podem ser calculados indirectamente, ou então pesquisados de outras fontes bibliográficas. Nós optamos por calculá-los.

De acordo com as lei de Hess, quando os reagentes são convertidos em produtos, a variação da entalpia de formação padrão ($\Delta_f H°$) é a mesma quer a reacção se dê num só passo ou numa série de passos. Por outras palavras, se pudermos decompor a reacção que nos interessa numa série de reacções para as quais $\Delta_f H°$ seja conhecida, podemos calcular ($\Delta_f H°$) para a reacção global. Sendo esta lei igualmente válida para as restantes variáveis termodinâmicas do sistema.

Por isso, se a reacção global de formação do etilxantato de cobre (2+) tiver a forma:

$$2EtX^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu(EtX)_2$$

- ela poder-se-á decompor nas seguintes reacções:

  Reacção 1: $Cu(EtX)_2 + 2e \rightleftharpoons 2\ EtX^- + Cu^o$

  com um potencial de oxidação padrão igual a 0.343 V (Hepel, 1977);

  e

  Reacção 2: $Cu^o \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$

  com uma energia livre de reacção igual 15.65 (tabela 4, de "O modelo").

- que somadas dão:

$$2EtX^- \rightleftharpoons Cu(EtX)_2 - Cu^{2+}$$

ou rearranjando

$$2EtX^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu(EtX)_2$$

- sendo a variação da energia livre da reacção global:

$2\ EtX^- + Cu^o \rightleftharpoons Cu(EtX)_2 + 2e$	$\Delta_r G_1 = -15.82$
$-\ Cu^o \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	$\Delta_r G_2 = 15.65$
$2EtX^- \rightleftharpoons Cu(EtX)_2 - Cu^{2+}$	$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_1 - \Delta_r G_2$
ou rearranjando	$\Delta_r G_3 = -15.82 - 15.65$
$2EtX^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu(EtX)_2$	$= -31.47$

- logo, se a variação da energia livre da reacção global é igual a –31.47, a constante de formação será:

$$\log K = \frac{\Delta_r G}{-2.303\ RT}$$

$$\log K = \frac{-31.47}{-1.364} = 23.071$$

que é o valor apresentado na Tabela IV - 5. 6, para o logaritmo do produto de actividade do etilxantato de cobre (2+). A partir deste valor, tal como para os restantes complexos metálicos, a constante de formação do amilxantato será calculada usando o processo definido por Kakovsky.

Até ao momento foram apenas apresentados os dados relativos aos produtos de solubilidade dos complexos metal-xantato, mas estes não são os únicos compostos xânticos que definem os sistemas. Por isso, é também necessário caracterizar as restantes espécies xânticas: os ácidos e iões xânticos e os dixantatos (na forma sólidos e aquosa). Mas contrariamente aos primeiros, os dados termodinâmicos destes compostos encontram-se mais dispersos nas fontes bibliográficas, não nos sendo assim possível encontrar uma origem comum para todos.

- Os **ácidos xânticos** (etilxântico e amilxântico), no presente trabalho decompõem-se, de acordo com Majima (1961), segundo as reacções apresentadas na Tabela IV - 5. 7.

Tabela IV - 5. 7 – Constantes de dissociação e energias livres de reacção dos ácidos etil e amilxântico, para a temperatura de 25°C (Majima , 1961).

Reacção	Const. Dissociação (K_d)	Log Kd	Energia livre de reacção ($\Delta_r G$)
$C_2H_5OCS_2H \rightleftharpoons H^+ + C_2H_5OCS_2^-$	2.9×10^{-2}	-1.538	2.097
$C_5H_{11}OCS_2H \rightleftharpoons H^+ + C_5H_{11}OCS_2^-$	1.9×10^{-2}	-1.,21	2.348

Nota: por uma questão de simplificação passaremos a usar a seguinte denominação:

- Ácido etilxântico: $C_2H_5OCS_2H \rightarrow HEtX$;
- Ácido amilxântico: $C_5H_{11}OCS_2H \rightarrow HAmX$;

- Ião etilxântico: $C_2H_5OCS_2^- \rightarrow EmX^-$;
- Ião amilxântico: $C_5H_{11}OCS_2^- \rightarrow AmX^-$;
- Etildixantato: $(C_2H_5OCS_2)_2 \rightarrow EtX_2$;
- Amildixantato: $(C_5H_{11}OCS_2)_2 \rightarrow AmX_2$;

♦ Os **dixantatos**, resultantes dos fenómenos de oxidação do iões xânticos, em ambientes oxidantes.

Tabela IV - 5. 8 – Constantes de equilíbrio e energias livres de reacção do etil- e amildixantato sólido, para a temperatura de 25°C.

Reacção	Potencial de oxidação padrão (E^o)	Log K	Energia livre de reacção ($\Delta_r G$)
$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_{2\,s} + 2e$	- 69 mV [1]	2.333	-3.182
$2AmX^- \rightleftharpoons AMX_{2\,s} + 2e$	- 160 mV (*)	5.41	-7.379

(*) Num trabalho sobre as propriedades dos dixantatos, Kakovsky & Arashkevick (1968) definem para as séries homólogas dos xantatos a relação:

$$E^o = -0.07 - 0.03\,(n-2) \quad (volt)$$

onde *n* é a número de carbonos da cadeia do álcool usado para produzir o xantato. Logo o potencial de oxidação padrão da reacção de formação do amildixantato será igual a –0.16 volts.

♦ Os xantatos quando colocados numa solução aquosa podem também decompor-se formando **dixantato aquoso**, de acordo com a reacção:

$$2C_2H_5OCS_2^- \rightleftharpoons (C_2H_5OCS_2)_{2\,aq} + 2e$$

[1] Du Rietz (1976)

cuja constante de equilíbrio será calculada indirectamente a partir das seguintes reacções:

$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_{2\,s} + 2e$ $\quad Log\ K_1 = 2.33$

$EtX_{2\,s} \rightleftharpoons EtX_{2\,aq}$ $\quad Log\ K_2 = -4.90$ [2]

$2EtX^- + EtX_{2\,s} \rightleftharpoons EtX_{2\,s} + 2e + EtX_{2\,aq}$ $\quad Log\ K_3 = Log\ K_1 + Log\ K_2$

ou rearanjando: $\quad = + 2.33 - 4.90$

$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_{2\,aq} + 2e$ $\quad = - 2.57$

ou no caso dos colectores do tipo amilxantato

$2AmX^- \rightleftharpoons AmX_{2\,s} + 2e$ $\quad Log\ K_1 = +5.41$

$AmX_{2\,s} \rightleftharpoons AmX_{2\,aq}$ $\quad Log\ K_2 = -7.72$ [3]

$2AmX^- + AmX_{2\,s} \rightleftharpoons AmX_{2\,s} + 2e + AmX_{2\,aq}$ $\quad Log\ K_3 = Log\ K_1 + Log\ K_2$

ou rearanjando: $\quad = 5.41 - 7.72$

$2AmX^- \rightleftharpoons AmX_{2\,aq} + 2e$ $\quad = -2.31$

Como síntese pode ser elaborada a seguinte tabela:

Tabela IV - 5. 9 – Constantes de equilíbrio e energias livres de reacção do etil- e amildixantato aquoso, para a temperatura de 25°C.

Reacção	**Log K**	**Energia livre de reacção ($\Delta_r G$)**
$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_{2\,aq} + 2e$	-2.57	3.505
$2AmX^- \rightleftharpoons AmX_{2\,aqs} + 2e$	- 2.31	3.151

[2] Tipman and Leja (1973)
[3] Hamilton and Woods (1979)

Antes de passarmos no ponto seguinte talvez seja oportuno reflectir sobre a validade dos dados termodinâmicos escolhidos. Porquê estes e não outros? Porque fomos calcular alguns quando na literatura eles existiam?

Relativamente aos complexos metal-etilxantato a selecção não foi difícil, pois na bibliografia consultada, maioritariamente todos os autores são unânimes na adopção dos dados provenientes de Kakovsky (1957). E quando acontece não citarem este autor directamente, mas sim um outro verifica-se, por vezes, que o segundo autor tem como referência bibliográfica Kakovsky. Daí a nossa escolha.

Quando tentamos encontrar uma fonte bibliográfica para os complexos metal-amilxantato esta tarefa foi mais difícil, pois contrariamente ao que acontecia com os complexos metal–etilxantato, que são os eleitos pela maioria dos autores que estudam este tema, os amilxantatos não reúnem o consenso. Daí termos reunido muito poucos dados, além de que alguns se referiam não ao amilxantato de estrutura linear (que foi o que escolhemos para o modelo) mas sim ao iso- amil de estrutura ramificada, que tem diferentes propriedades. Como não encontramos dados para todos os complexos metálicos, optámos por calcular todos os valores das constantes de equilíbrio. Esta é talvez uma opção um pouco discutível, mas pensamos que um trabalho de investigação não deve servir apenas para apresentar os seus próprios resultados, ele deve servir igualmente para reunir informações dispersas que podem, no futuro, ser úteis para o desenvolvimento de trabalhos deste género. Regras como as encontradas por Kakovsky para o cálculo de constantes de equilíbrio de xantatos homólogos, ou então para o cálculo do potencial de oxidação padrão de dixantatos homólogos, embora não permitam calcular os valores exactos destas variáveis, mas sim valores aproximados, elas são extremamente úteis se pretendermos estender os

nossos sistemas a outros xantatos. Em todos os cálculos efectuados houve sempre o cuidado de validar os valores obtidos comparando-os com os existentes na literatura. Sempre que tal procedimento foi possível, verificou-se que os resultados obtidos estavam muito próximos dos referidos por outros autores. Como vimos no capítulo dos dados termodinâmicos, raramente duas fontes bibliográficas apresentam os mesmos valores para o mesmo composto, por isso a análise de um diagrama Eh/pH isolado é pouco significativa. O importante num estudo deste tipo é encontrar um diagrama padrão, gerado para um conjunto imutável de dados termodinâmicos, e só depois analisar a sequência de diagramas obtidos quando uma determinada variável é modificada. Só assim as conclusões poderão ser validadas num processo de análise e refutação.

Os sistemas Sulfuretos–Xantatos–Água

Uma vez reunidos os dados termodinâmicos necessários, estamos em condições de aplicar os passos do modelo de cálculo desenvolvido no Cap. IV – 1 para definir os campos de estabilidade de cada complexo metal-xantato.

Cumprindo mais um dos objectivos do trabalho, este capítulo vai encerrar com a apresentação de um sistema global em que, para além de todos os sulfuretos (galena, blenda, calcopirite, covelite, calcocite, pirite e pirrotite), está também presente uma certa quantidade de um xantato (etil- ou amilxantato). Neste caso poderão formar-se os seguintes compostos metal-xantato: etil- e amilxantato de chumbo – $Pb(EtX)_2$ e $Pb(AmX_2)$, etil- e amilxantato de zinco – $Zn(EtX)_2$ e $Zn(AmX)_2$, etil- e amilxantato de cobre

(2+) – $Cu(EtX)_2$ e $Cu(AmX)_2$, etil- e amilxantato de cobre (+) - CuEtX e CuAmX, etil- e amilxantato de ferro – $Fe(EtX)_2$ e $Fe(AmX)_2$, para além do etil- e amildixantato - EtX_2 e AmX_2.

Tal como anteriormente, a definição do sistema e sua apresentação poder-se-á esquematizar em 4 passos:

1. Implementação das equações de balanço de massa iniciais para todos os sólidos.
2. Cálculo dos somatório de todas as espécies xânticas existentes na solução na forma dissolvida.
3. Transformação das equações de balanço de massa iniciais em equações polinomiais com uma única incógnita.
4. O cálculo do diagrama.

Seguindo todos os passos para a aplicação do modelo de cálculo, para o que desde já se remete o leitor para o Anexo a este capítulo, obteremos o Mapa Eh/pH para o sistema Cu-Pb-Zn-Fe-S-H_2O-Xantato que se apresenta na Fig. IV - 5.4 para as seguintes condições:

- Minério complexo, contendo calcopirite, galena, blenda e pirite
- Adição de 10^{-6} moles/l de etilxantato de potássio

Legenda:

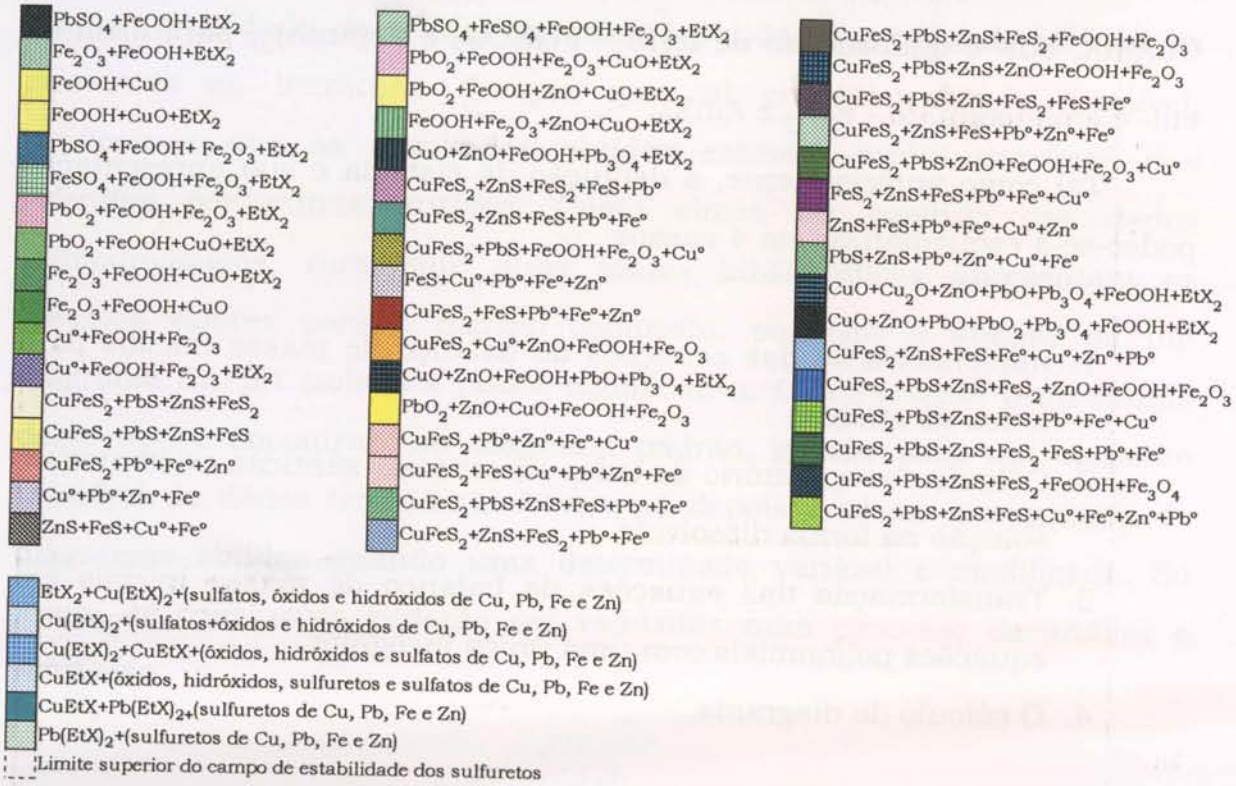

PbSO4+FeOOH+EtX2
Fe2O3+FeOOH+EtX2
FeOOH+CuO
FeOOH+CuO+EtX2
PbSO4+FeOOH+ Fe2O3+EtX2
FeSO4+FeOOH+Fe2O3+EtX2
PbO2+FeOOH+Fe2O3+EtX2
PbO2+FeOOH+CuO+EtX2
Fe2O3+FeOOH+CuO+EtX2
Fe2O3+FeOOH+CuO
Cu°+FeOOH+Fe2O3
Cu°+FeOOH+Fe2O3+EtX2
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS
CuFeS2+Pb°+Fe°+Zn°
Cu°+Pb°+Zn°+Fe°
ZnS+FeS+Cu°+Fe°
PbSO4+FeSO4+FeOOH+Fe2O3+EtX2
PbO2+FeOOH+Fe2O3+CuO+EtX2
PbO2+FeOOH+ZnO+CuO+EtX2
FeOOH+Fe2O3+ZnO+CuO+EtX2
CuO+ZnO+FeOOH+Pb3O4+EtX2
CuFeS2+ZnS+FeS2+FeS+Pb°
CuFeS2+ZnS+FeS+Pb°+Fe°
CuFeS2+PbS+FeOOH+Fe2O3+Cu°
FeS+Cu°+Pb°+Fe°+Zn°
CuFeS2+FeS+Pb°+Fe°+Zn°
CuFeS2+Cu°+ZnO+FeOOH+Fe2O3
CuO+ZnO+FeOOH+PbO+Pb3O4+EtX2
PbO2+ZnO+CuO+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+Pb°+Zn°+Fe°+Cu°
CuFeS2+FeS+Cu°+Pb°+Zn°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Pb°+Fe°
CuFeS2+ZnS+FeS2+Pb°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+ZnO+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeS+Fe°
CuFeS2+ZnS+FeS+Pb°+Zn°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnO+FeOOH+Fe2O3+Cu°
FeS2+ZnS+FeS+Pb°+Fe°+Cu°
ZnS+FeS+Pb°+Fe°+Cu°+Zn°
PbS+ZnS+Pb°+Zn°+Cu°+Fe°
CuO+Cu2O+ZnO+PbO+Pb3O4+FeOOH+EtX2
CuO+ZnO+PbO+PbO2+Pb3O4+FeOOH+EtX2
CuFeS2+ZnS+FeS+Fe°+Cu°+Zn°+Pb°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+ZnO+FeOOH+Fe2O3
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Pb°+Fe°+Cu°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeS+Pb°+Fe°
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS2+FeOOH+Fe3O4
CuFeS2+PbS+ZnS+FeS+Cu°+Fe°+Zn°+Pb°
EtX2+Cu(EtX)2+(sulfatos, óxidos e hidróxidos de Cu, Pb, Fe e Zn)
Cu(EtX)2+(sulfatos+óxidos e hidróxidos de Cu, Pb, Fe e Zn)
Cu(EtX)2+CuEtX+(óxidos, hidróxidos e sulfatos de Cu, Pb, Fe e Zn)
CuEtX+(óxidos, hidróxidos, sulfuretos e sulfatos de Cu, Pb, Fe e Zn)
CuEtX+Pb(EtX)2+(sulfuretos de Cu, Pb, Fe e Zn)
Pb(EtX)2+(sulfuretos de Cu, Pb, Fe e Zn)
Limite superior do campo de estabilidade dos sulfuretos

Diagrama Eh/pH para o sistema Pb-Zn-Cu-Fe-S-H_2O-EtX

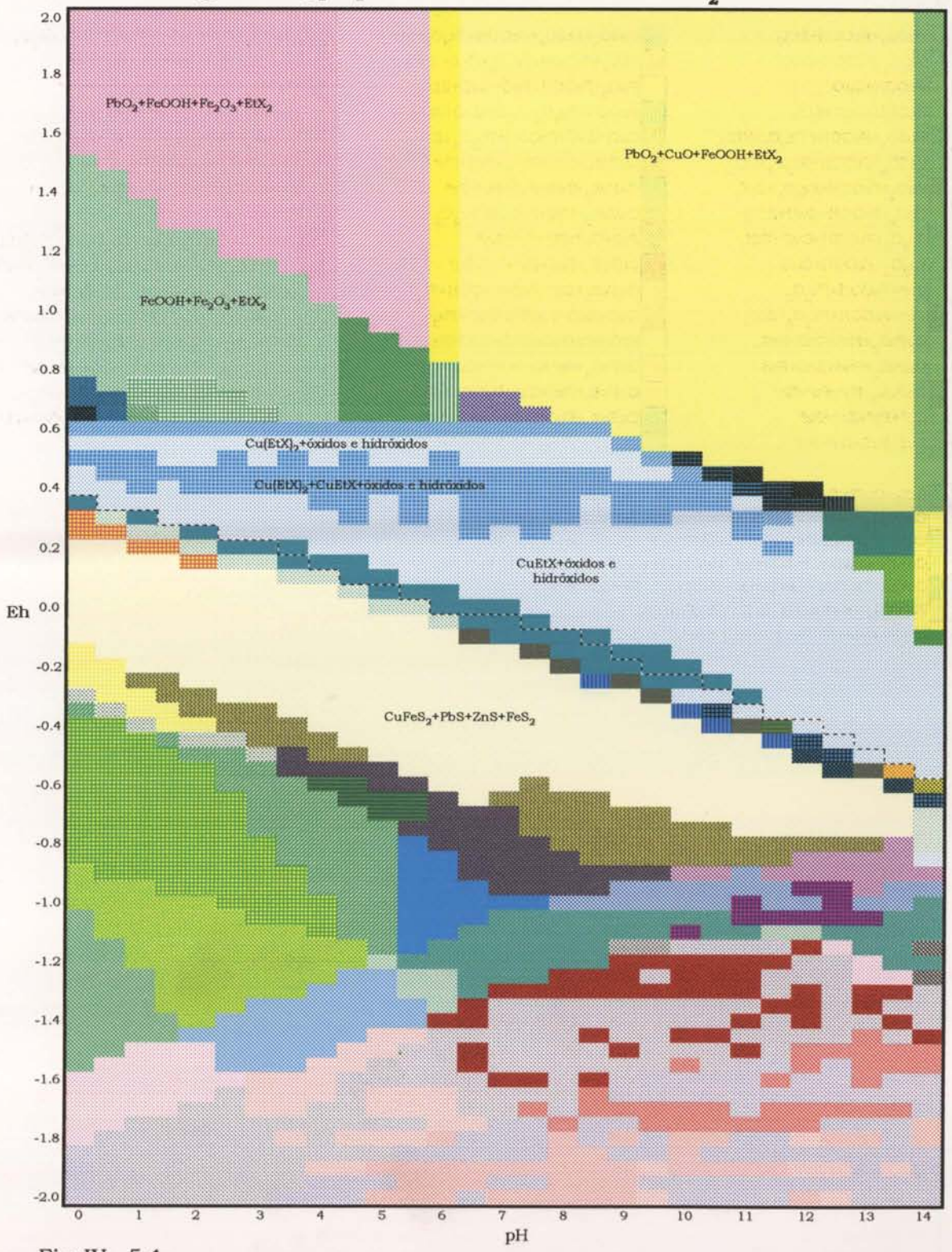


Fig. IV - 5.4

So many variables influence flotation that it will be long before every one of them can be investigated and its influence on the process determined.

I. W. Wark, *Principles of flotation*, 1938

Tal como no Anexo 1 (anexo ao Modelo de cálculo) onde se procedeu à particularização do modelo de cálculo para o sistema Cu-Pb-Zn-Fe-S-H_2O, neste anexo faremos a concretização do modelo para sistemas Sulfuretos-Xantatos-H_2O, cumprindo mais um dos objectivos deste trabalho. A metodologia adoptada foi semelhante à usada para o sistema global, por isso abordaremos apenas os aspectos relativos às espécies xânticas

1. *Escrita de todas as equações de balanço massa iniciais*

Para a implementação destas equações continuaremos a usar a notação simbólica definida no modelo genérico, que tem o seguinte significado:

- Cada reacção de equilíbrio é reversível podendo ser caracterizada pela sua constante de equilíbrio:

$$K_{MtX_2} = \frac{[Mt^{2+}][X^-]^2}{[MtX_2]}$$

sendo K_{MtX_2} a constante de equilíbrio da reacção e $[Mt^{2+}]$, $[X^-]$ e $[MtX_2]$ a concentração (ou actividade) do ião metálico, do ião xântico e do complexo metal–xantato, respectivamente.

- E as equações de balanço de massa terão a forma:

Metal:	$\eta MtX_2 + \Sigma(Mt) = N_{Mt}$
Xantato:	$2\,\eta MtX_2 + \Sigma(X) = N_X$

sendo:

ηMtX_2 = número de moles de MtX_2 (complexo metal-xantato), por litro de solução;

$\Sigma(Mt)$ e $\Sigma(X)$ = número total de moles de espécies dissolvidas de chumbo e enxofre, respectivamente, por litro de solução;

N_{Mt} e N_X = número total de moles de espécies metálicas e xantato, respectivamente, por litro de solução.

I. Complexo etilxantato de chumbo:

$Pb(EtX)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2EtX^-$

$$K_{Pb(EtX)_2} = \frac{[Pb^{2+}]\,[EtX^-]^2}{[Pb(EtX)_2]}$$

Chumbo: $\eta Pb(EtX)_2 + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$ Eq. A - 2.1

Etilxantato: $2\,\eta Pb(EtX)_2 + \Sigma(EtX) = N_{EtX}$ Eq. A - 2.2

II. Complexo amilxantato de chumbo:

$Pb(AmX)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2AmX^-$

$$K_{PbAMX_2} = \frac{[Pb^{2+}]\,[AmX^-]^2}{[Pb(AmX)_2]}$$

Chumbo: $\eta Pb(AmX)_2 + \Sigma(Pb) = N_{Pb}$ Eq. A - 2.3

Amilxantato: $2\,\eta Pb(AmX)_2 + \Sigma(AmX) = N_{AmX}$ Eq. A - 2.4

III. Complexo etilxantato de zinco:

$Zn(EtX)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2EtX^-$

$$K_{ZnEtX_2} = \frac{[Zn^{2+}]\,[EtX^-]^2}{[Zn(ETX)_2]}$$

Zinco: $\eta Zn(EtX)_2 + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$ Eq. A - 2.5

Etilxantato: $2\,\eta Zn(EtX)_2 + \Sigma(EtX) = N_{EtX}$ Eq. A - 2.6

IV. Complexo amilxantato de zinco:

$Zn(AmX)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2AmX^-$

$$K_{ZnAmX\,2}\,\frac{[Zn^{2+}]\,[AmX^-]^2}{[Zn(AmX)_2]}$$

Zinco: $\eta Zn(AmX)_2 + \Sigma(Zn) = N_{Zn}$ Eq. A - 2.7

Amilxantato: $2\,\eta Zn(AmX)_2 + \Sigma(AMX) = N_{amX}$ Eq. A - 2.8

V. Complexo etilxantato de cobre (2+):

$Cu(EtX)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2EtX^-$

$$K_{CuEtX_2} = \frac{[Cu^{2+}][EtX^-]^2}{[Cu(EtX)_2]}$$

Cobre:	$\eta Cu(EtX)_2 + \Sigma(Cu) = N_{cu}$	Eq. A - 2.9
Etilxantato:	$2\,\eta Cu(EtX)_2 + \Sigma(ETX) = N_{etX}$	Eq. A - 2.10

VI. Complexo amilxantato de cobre (2+):

$Cu(AmX)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2AmX^-$

$$K_{CuAmX_2} = \frac{[Cu^{2+}][AmX^-]^2}{[Cu(AmX)_2]}$$

Cobre:	$\eta Cu(AmX)_2 + \Sigma(Cu) = N_{cu}$	Eq. A - 2.11
Amilxantato:	$2\,\eta Cu(AmX)_2 + \Sigma(AmX) = N_{AmX}$	Eq. A - 2.12

VII. Complexo etilxantato de cobre (+):

$CuEtX \rightleftharpoons Cu^+ + EtX^-$

$$K_{CuEmX} = \frac{[Cu^+][EmX^-]}{[CuEmX]}$$

Cobre:	$\eta CuEtX + \Sigma(Cu) = N_{Cu}$	Eq. A - 2.13
Etilxantato:	$\eta CuEtX + \Sigma(EtX) = N_{EtX}$	Eq. A - 2.14

VIII. Complexo amilxantato de cobre (+):

$CuAmX \rightleftharpoons Cu^+ + AmX^-$

$$K_{CuAmX} = \frac{[Cu^+][AmX^-]}{[CuAmX]}$$

Cobre:	$\eta CuAmX + \Sigma(Cu) = N_{cu}$	Eq. A - 2.15
Amilxantato:	$\eta CuAmX + \Sigma(AmX) = N_{amX}$	Eq. A - 2.16

IX. Complexo etilxantato de ferro:

$Fe(EtX)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2EtX^-$

$$K_{FeEmX_2} = \frac{[Fe^{2+}][EmX^-]^2}{[Fe(EmX)_2]}$$

Ferro:	$\eta Fe(EtX)_2 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$	Eq. A - 2.17
Etilxantato:	$2\,\eta Fe(EtX)_2 + \Sigma(EtX) = N_{EtX}$	Eq. A - 2.18

X. Complexo amilxantato de ferro:

$Fe(AmX)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2AmX^-$

$$K_{FeAmX_2} = \frac{[Fe^{2+}][AmX^-]^2}{[Fe(AmX)_2]}$$

Ferro: $\eta Fe(AmX)_2 + \Sigma(Fe) = N_{Fe}$ Eq. A - 2.19

Amilxantato: $2\,\eta Fe(AmX)_2 + \Sigma(AmX) = N_{AmX}$ Eq. A - 2.20

XI. Etildixantato (sólido):

$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_{2\,s} + 2e$

Etilxantato: $2\,\eta EtX_2 + \Sigma(EtX) = N_{etX}$ Eq. A - 2.21

XII. Amildixantato (sólido):

$2AmX^- \rightleftharpoons AmX_{2\,s} + 2e$

Amilxantato: $2\,\eta AmX_2 + \Sigma(AmX) = N_{amX}$ Eq. A - 2.22

2. Cálculo dos somatórios dos compostos xânticos na forma dissolvida

De acordo com a restrição 2 - Reversibilidade (Cap. IV – 1. O modelo de cálculo) o sistema está em equilíbrio e todas as reacções são reversíveis, por isso a concentração de cada composto dissolvido pode ser expressa em função de uma outra (do mesmo elemento) a partir de constantes de equilíbrio apropriadas. Atendendo a que já foram calculados, no capitulo. 4, os somatórios de todas as espécies metálicas dissolvidas limitar-nos-emos a fazer as transformações dos compostos xânticos dissolvidos. Seguindo a sequência estabelecida para o modelo genérico é possível elaborar as seguintes tabelas.

Tabela A - 2.1 – Transformação das espécies dissolvidas de etilxantato em função de [EtX^-].

Reacção	Transformação em função [EtX^-]	
$EtX^- + H^+ \rightleftharpoons HEtX$	$\Delta_r G^\circ_{EtX}[1]$=-2.097	$[HEtX] = [EtX^-] * K_{EtX} * [H^+]$
	$K_{EtX}[1]$=1.538	
$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_{2\,aq} + 2e$	$\Delta_r G^\circ_{EtX}[2]$=3.505	$[EtX_{2aq}] = [EtX^-]^2 * 10^{\frac{2F}{2.303RT}(Eh - E^\circ_{EtX}[1])}$
	$E^\circ_{EtX}[1]$=7.60E-02	

Somatório:

$$\sum(EtX) = \left(1 + K_{EtX}[1] * [H^+]\right) * [EtX^-] + \left(2 * 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{EtX}[1]\right)}\right) * [EtX^-]^2 \qquad \text{Eq. A - 2.23}$$

Como pode ver-se na expressão anterior, todos os cálculos necessários para o desenvolvimento das equações de balanço de massa, em que este somatório entra, são função do pH, do Eh e da concentração de cada uma das espécies de dissolvidas de etilxantato. Por isso, tal como fizemos no modelo genérico, introduzimos os coeficientes de transformação, na forma de variáveis tri-indexadas, os COEFX[i, j, m], em que i, identifica a espécie dissolvida, j e m, são respectivamente o pH e Eh. Desse modo a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\sum(EtX) = COEFX[1, j, m] * [EtX^-]^2 + COEFX[2, j, m] * [EtX^-] \qquad \text{Eq. A - 2.24}$$

Tabela A - 2.2 – Transformação das espécies dissolvidas de amilxantato em função de [AmX^-]

Reacção	Transformação em função [AmX^-]	
$AmX^- + H^+ \rightleftharpoons HamX$	$\Delta_r G^{\circ}_{AmX}[1]$=-2.35	$[HAmX] = [AmX^-] * K_{AmX} * [H^+]$
	$K_{AmX}[1]$=1.723	
$2AmX^- \rightleftharpoons AmX_{2\ aq} + 2e$	$\Delta_r G^{\circ}_{AmX}[2]$=3.15	$[AmX_{2aq}] = [AmX^-]^2 * 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{AmX}[1]\right)}$
	$E^{\circ}_{AmX}[1]$=6.80E-02	

Somatório:

$$\sum(AmX) = \left(1 + K_{AmX}[1] * [H^+]\right) * [AmX^-] + \left(2 * 10^{\frac{2F}{2.303RT}\left(Eh - E^{\circ}_{AmX}[1]\right)}\right) * [AmX^-]^2 \qquad \text{Eq. A - 2.25}$$

ou então, em termos de variáveis tri-indexadas:

$$\sum(AmX) = COEFX[1, j, m] * [AmX^-]^2 + COEFX[2, j, m] * [AmX^-] \qquad \text{Eq. A - 2.26}$$

Nota: Na Eq. A - 2.24 e Eq. A - 2.26 os coeficientes tri-indexados têm a mesma denominação, COEFX[1,j,m] e COEFX[2,j,m], embora durante a corrida do algoritmo eles assumam valores diferentes consoante o xantato que está sendo testado. Isto é possível porque no modelo nunca são consideramos os dois colectores em simultâneo.

3. *Escrita das equações de balanço massa finais*

Depois de terem sido feitas as transformações de todas as espécies dissolvidas e tendo em conta que concentração do ião xântico pode ser relacionada com os iões metálicos pela constante de equilíbrio (K_{MtX_2}), então as equações de balanço de massa iniciais transformam-se em equações polinomiais com uma única incógnita.

I. Complexo etilxantato de chumbo:

As Eq. A - 2.1 e Eq. A - 2.2 podem ser transformadas na equação:

$$\Sigma\,(Pb) - \tfrac{1}{2}\,\Sigma(EtX) + (\tfrac{1}{2}N_{EtX} - N_{Pb}) = 0$$

que após substituição dos somatórios fica:

$$\begin{aligned} &COEFPB[1,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^6 + COEFPB[2,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^4 + \\ &+ COEFPB[3,j,m]*\left[Pb^{2+}\right]^3 + COEFPB[4,j,m]*\left[Pb^{2+}\right] - \\ &- \tfrac{1}{2}COEFX[1,j,m]*\left[EtX^-\right]^2 - \tfrac{1}{2}COEFX[2,j,m]*\left[EtX^-\right] + \\ &+ \tfrac{1}{2}N_{EtX} + N_{Pb} = 0 \end{aligned} \qquad \text{Eq. A - 2.27}$$

Esta equação pode ser transformada numa equação polinomial com apenas uma incógnita, pois a equação de equilíbrio permite-nos estabelecer a seguinte igualdade:

$$K_{PbEtX_2} = \frac{\left[Pb^{2+}\right]\left[EtX^-\right]^2}{\left[Pb(EtX)_2\right]}$$

tendo em conta que os sólidos têm actividades unitárias, então $[Pb^{2+}]$ será:

$$\left[Pb^{2+}\right] = \frac{K_{PbEtX_2}}{\left[Pb(EtX)_2\right]\left[EtX^-\right]^2}$$

logo a Eq. A - 2.27 fica, após multiplicação por $[EtX^-]^{12}$:

$$\begin{aligned} &COEFPB[1,j,m]*\left(K_{PbEtX_2}\right)^6 + COEFPB[2,j,m]1*\left(K_{PbEtX_2}\right)^4 1*\left[EtX^-\right]^4 + \\ &+ COEFPB[3,j,m]*\left(K_{PbEtX_2}\right)^3 *\left[EtX^-\right]^6 + COEFPB[4,j,m]*\left(K_{PbEtX_2}\right)*\left[EtX^-\right]^{10} - \\ &- \tfrac{1}{2}COEFX[1,j,m]*\left[EtX^-\right]^{14} - \tfrac{1}{2}COEFX[2,j,m]*\left[EtX^-\right]^{13} + COEFX[14,j,m]*\left[EtX^-\right]^{12} = 0 \end{aligned}$$

ou ainda:

$$-\tfrac{1}{2}COEFX[1,j,m]*[EtX^-]^{14}-\tfrac{1}{2}COEFX[2,j,m]*[EtX^-]^{13}+COEFX[14,j,m]*[EtX^-]^{12}+$$
$$+COEFPB[4,j,m]*(K_{PbEtX_2})*[EtX^-]^{10}+COEFPB[3,j,m]*(K_{PbEtX_2})^3*[EtX^-]^6+$$
$$+COEFPB[2,j,m]*(K_{PbEtX_2})^4 1*[EtX^-]^4+COEFPB[1,j,m]*(K_{PbEtX_2})^6=0$$

Eq. A - 2.28

Repetindo esta metodologia para a sequência de compostos entre II e X serão obtidas todas as equações de balanço de massa finais, na forma de equações polinomiais. Pelos motivos já referidos acerca dos valores de COEFX[1,j,m] e COEFX[2,j,m] optamos por não apresentar as equações finais dos complexos amilxantato-metal.

III. Complexo etilxantato de zinco:

$$-\tfrac{1}{2}COEFX[1,j,m]*[EtX^-]^4-\tfrac{1}{2}COEFX[2,j,m]*[EtX^-]^3+$$
$$+COEFX[16,j,m]*[EtX^-]^2+COEFZN[1,j,m]*K_{ZnEtX_2}=0$$

Eq. A - 2.29

V. Complexo etilxantato de cobre (2+):

$$-\tfrac{1}{2}COEFX[1,j,m]*[EtX^-]^4-\tfrac{1}{2}COEFX[2,j,m]*[EtX^-]^3+$$
$$+COEFX[15,j,m]*[EtX^-]^2+COEFCU[1,j,m]*K_{CuEtX_2}=0$$

Eq. A - 2.30

VII. Complexo etilxantato de cobre (+):

$$-COEFX[1,j,m]*[EtX^-]^3-COEFX[2,j,m]*[EtX^-]^2+$$
$$+COEFX[18,j,m]*[EtX^-]+COEFCU[2,j,m]*K_{CuEtX}=0$$

Eq. A - 2.31

IX. Complexo etilxantato de ferro:

$$-\tfrac{1}{2}COEFX[1,j,m]*[EtX^-]^6-\tfrac{1}{2}COEFX[2,j,m]*[EtX^-]^5+$$
$$+COEFX[17,j,m]*[EtX^-]^4+COEFFE[2,j,m]*K_{FeEtX_2}*[EtX^-]^2+$$
$$+COEFFE[1,j,m]*(K_{FeEtX_2})^2=0$$

Eq. A - 2.32

XI. Complexo etildixantato :

Para este sólido apenas teremos de ter em conta o balanço para o etilxantato, pois o número total de moles de espécies metálicas dissolvidas (ΣMt) é igual ao número total de moles consideradas (N_{Mt}). Por isso a concentração de [EtX^-] poderá ser determinada directamente pela equação:

$$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_{2\ s} + 2e$$

cujo potencial de oxidação é:

$$Eh = E^{\circ}_{EtX_2} + \frac{RT}{2F} ln \frac{[EtX_2]}{[EtX^-]^2}$$

podendo o potencial de oxidação padrão ($E^{\circ}_{EtX_2}$) ser retirado da Tabela IV – 5. 8. Da equação anterior e atendendo a que se considera que os sólidos têm actividade unitária, [EtX^-] será:

$$[EtX^-] = 10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh - E^0_{EtX_2}\right)}$$ Eq. A - 2.33

XII. Complexo amildixantato :

Tal como no caso anterior o [AmX^-] será calculado a partir da equação:

$$[AmX^-] = 10^{\frac{-F}{2.303RT}\left(Eh - E^0_{AmX_2}\right)}$$ Eq. A - 2.34

Chegados a este ponto, as várias equações polinomiais serão resolvidas para determinar o valor da concentração do ião xântico ([EtX^- ou AmX^-]). Tal como no caso dos sulfuretos, o método usado para a resolução dos polinómios foi o método da bissecção.

Cálculo do diagrama Eh/pH

O procedimento a seguir será semelhante ao descrito aquando da apresentação genérica do modelo (Cap. IV –1. O modelo de cálculo) por isso apenas referiremos a ordem pela qual os vários compostos xânticos serão testados.

A ordem em que cada um dos composto é testado far-se-á de acordo com uma ordenação, feita previamente, segundo uma sequência crescente da variação das energia livre de reacção ($\Delta_r G^{\circ}$). Desta sequência farão parte todos os sólidos, logo será necessário

Capítulo V

A exploração do modelo

> O que conta não são os métodos ou as técnicas, mas uma certa sensibilidade para os problemas e uma paixão ardente por eles; ou como diziam os gregos, o dom natural de experimentar admiração.
>
> K.R. Popper, 1969
> Cit. in *Enciclopédia Einaudi, 21*

A implementação do modelo teórico, descrito no capítulo IV - 1 não se afigurou um procedimento muito simples. Se, por um lado, já estávamos à espera que os sistemas concretos trouxessem consigo alguns problemas de instabilidade numérica associada ao cálculo de raízes, pois esse fenómeno já tinha sido identificado anteriormente (Silva, 1990), os outros dois problemas encontrados – a selecção dos dados termodinâmicos e a influência das espécies dissolvidas no campo de estabilidade de alguns minerais - foram uma surpresa, pois não nos tínhamos apercebido deles nesse trabalho. A convicção de que estes aspectos são factores importantes na definição dos campos de estabilidade das várias fases representadas num diagramas Eh/pH, e por outro lado, a nossa sensação de que habitualmente se presta pouca atenção a estes aspectos, levou-nos a individualizar cada um deles num capítulo próprio. Assim, surgiu na estrutura geral do trabalho um grupo de capítulos, em que cada um destes assuntos são abordados, e a partir dos quais se tomam algumas decisões que pautaram o desenvolvimento da investigação:

- Atendendo à disparidade, quer qualitativa, quer quantitativa, dos dados termodinâmicos, a análise isolada de um diagrama Eh/pH poderá correr riscos de enfermar de algumas imprecisões. Isto porque, as várias fases sólidas representadas no diagrama são o

reflexo das espécies sólidas e dissolvidas que integram o modelo, bem como do valor da energia livre de formação de cada espécie (Cap. IV -2).

- Os valores extremamente elevados, ou extremamente diminutos assumidos pelos coeficientes de transformação dos vários iões poliatómicos de enxofre em ião sulfato influenciam o campo de estabilidade da anglesite, que assumirá dimensões mais reduzidas no caso de todos os iões polimetálicos serem integrados no sistema. Uma conclusão contrária pode ser tirada quando se analisa o campo de estabilidade da calcopirite. Neste caso a presença destas espécies dissolvidas permite que a calcopirite seja estável até potenciais mais oxidantes (Cap. IV - 3).

- As instabilidades numéricas associadas ao cálculo de raízes pelo método de Newton, no caso da calcopirite, assim como as dificuldades encontradas no fecho do método da bissecção, para os restantes sulfuretos, sulfatos e compostos xânticos, afectam praticamente todos os cálculos efectuados. Mas, elas são particularmente intensas nas zonas de transição entre campos de fases (Cap. IV -4).

O modelo apresentado nos capítulos anteriores, foi desenvolvido segundo uma perspectiva global, permitindo uma análise conjunta dos 4 principais sulfuretos: galena, blenda, calcopirite e pirite. No entanto, o algoritmo de cálculo permite construir, quer sistemas simples, quer combinações de dois ou três sulfuretos. Assim, munidos de um

instrumento de cálculo de diagramas Eh/pH estávamos em condições para estudar sistemas geoquímicos que condicionam a génese de determinados jazigos ou, numa outra perspectiva, interpretar o comportamento dos vários sulfuretos presentes numa polpa de flutuação quando são adicionados alguns reagentes.

No nosso trabalho anterior foi feita a validação geoquímica dos diagramas produzidos com o modelo.

No decorrer deste capítulo, movidos por objectivos centrados exclusivamente na interpretação do comportamento de polpas de flutuação, apresentamos um conjunto de ensaios de simulação com o modelo de cálculo desenvolvido para analisar o sistema Sulfuretos-Xantatos-H_2O

A definição dos domínios de estabilidade dos vários complexos metal–xantatos, associada percentagem de composto metal-xantato formado, bem como á espessura do campo (no eixo vertical, intervalo de Eh) permite-nos encontrar os ambientes, em termos de pH e Eh óptimos, para a flutuação de cada mineral, que nos ajudarão na implementação de estratégias de flutuação diferencial.

Um dos raciocínios em que a tecnologia dos reagentes assenta diz-nos que o carácter aérofilo dos xantatos aumenta com o comprimento da sua cadeia hidrocarbonatada. Mas, este princípio pode também ser analisado em função dos produtos de solubilidade dos compostos metal–xantato, uma vez que o aumento do comprimento da cadeia é acompanhado por uma diminuição do produto de solubilidade dos compostos metal-xantato formado Essa é a razão porque a flutuação da blenda é feita habitualmente com amilxantato de potássio e só muito raramente com etilxantato, e quando isso acontece a quantidade de reagente usada é muito superior à que seria usada no caso do amilxantato.

Ao assumirmos no início do trabalho que a flutuação deveria ser encarada conceptualmente como o prolongamento dos processos geoquímicos naturais previámos que as condições de flutuação da galena e da blenda fossem muito semelhantes, pois as associações paragenéticas destes dois minerais é muito comum nos jazidos de sulfuretos independentemente da sua origem. Uma outra estratégia possível para a separação da galena e blenda seria a utilização de reagentes modificadores das propriedades superficiais da blenda, ou seja a utilização de depressores. Estes reagentes ao actuarem na superfície da blenda inibem a sua flutuação, o que permitiria a colectagem e consequente flutuação da galena. Posteriormente, a utilização de outros reagentes, os activadores, como por exemplo o $CuSO_4$ que promovem a formação de xantatos de cobre recuperariam de novo as características de flutuação da blenda.

A utilização de um mesmo colector em diferentes dosagens é uma outra metodologia usada em flutuação diferencial para a separação dos vários sulfuretos de um minério complexo.

Este capítulo, no qual pretendíamos apresentar a exploração modelo de construção de diagramas Eh/pH, acaba por se ramificar em quatro, tratando com o detalhe conveniente os seguintes temas:

- *Cap V – 1. Mapas Eh/pH simulando sistemas simples com aplicação em flutuação.*
- *Cap V – 2. Análise da influência do comprimento da cadeia hidrocarbonatada dos xantatos na flutuação da blenda*
- *Cap V – 3. Análise da depressão e activação da blenda.*
- *Cap V – 4. Análise da flutuação diferencial de um minério complexo.*

> Os sábios do Egipto [...] para designar as coisas sabiamente, não usam letras desenhadas que se desenvolvam em discursos e proposições e representem sons e palavras; desenham imagens, cada uma das quais se refere a uma coisa distinta, e esculpem-nas nos templos [...]. Todo o sinal gravado é pois uma ciência, uma sabedoria, uma coisa real, apreendida de um só golpe [...].
>
> Plotino (*Enéades* V, 8, 5-6)
> cit. U. Eco, *A procura da língua perfeita*, 1996

Apesar dos grandes debates que têm existido acerca dos produtos formados, na superfície dos minerais, quando os xantatos são adsorvidos, e acerca do que confere a hidrofobicidade aos sulfuretos o consenso parece ainda não existir. Com o presente trabalho, não pretendemos de modo algum resolver esses problemas, pois o nosso modelo foi implementado admitindo o equilíbrio termodinâmico entre todos as espécies sem atender a qualquer restrição cinética. Por outro lado, ele carece igualmente de uma trabalho experimental, que possa comprovar, ou refutar, os resultados obtidos. O modo que encontramos para dar suporte ao modelo, foi a confrontação dos nossos resultados com os inúmeros estudos realizados por vários autores que nas últimas décadas se têm vindo a dedicar a este tema. Esta confrontação de resultados, terá assim um efeito duplo, por um lado permite a validação do nosso modelo e por outro poderá dar uma modesta contribuição para a discussão.

Assim, na validação que vamos fazer neste capítulo, decidimos estudar os comportamentos da galena, blenda, calcopirite e pirite quando ao sistema adicionamos o mesmo colector, o etilxantato de potássio, nas seguintes quantidades: 10^{-7}, 10^{-5} e 10^{-3} moles/l. Por isso iremos considerar 4 sistemas simples:

- $PbS - H_2O$ com $N_{Pb} = N_S = 0.45$ moles/l;
- $ZnS - H_2O$ com $N_{Zn} = N_S = 0.45$ moles/l;
- $CuFeS_2 - H_2O$ com $N_{Cu} = N_{Fe} = 0.45$ moles/l e $N_S = 0.90$ moles/l;
- $FeS_2 - H_2O$ com $N_{Fe} = N_S = 0.45$ moles/l.

Num capítulo mais à frente vai ser considerado um sistema global, quando for abordado o caso dos minérios de Aljustrel.

Começaremos este estudo pela apresentação dos diagramas padrão, para podermos analisar o comportamento do sistema sem qualquer colector para posteriormente averiguar as alterações sofridas pela introdução do etilxantato. Assim este capítulo terá a seguinte sequência:

◊ Apresentação dos diagramas padrão para cada um dos 4 sistemas isolados.

◊ Apresentação dos diagramas resultantes da adição de 10^{-7} moles/l de etilxantato de potássio (KEX).

◊ Apresentação dos diagramas resultantes da adição de 10^{-5} moles/l de etilxantato de potássio (KEX).

◊ Apresentação dos diagramas resultantes da adição de 10^{-3} moles/l de etilxantato de potássio (KEX).

◊ A leitura dos Mapas Eh/pH.

◊ Ensaio de validação do modelo de cálculo

◊ Uma leitura quantitativa dos Mapas.

◊ A influência do Eh na formação de $Pb(EtX)_2$.

◊ A influência do pH na formação de $Pb(EtX)_2$.

◊ O paralelismo entre a percentagem de compostos metal-xantato e a recuperação de um processo de flutuação.

Os ensaios padrão

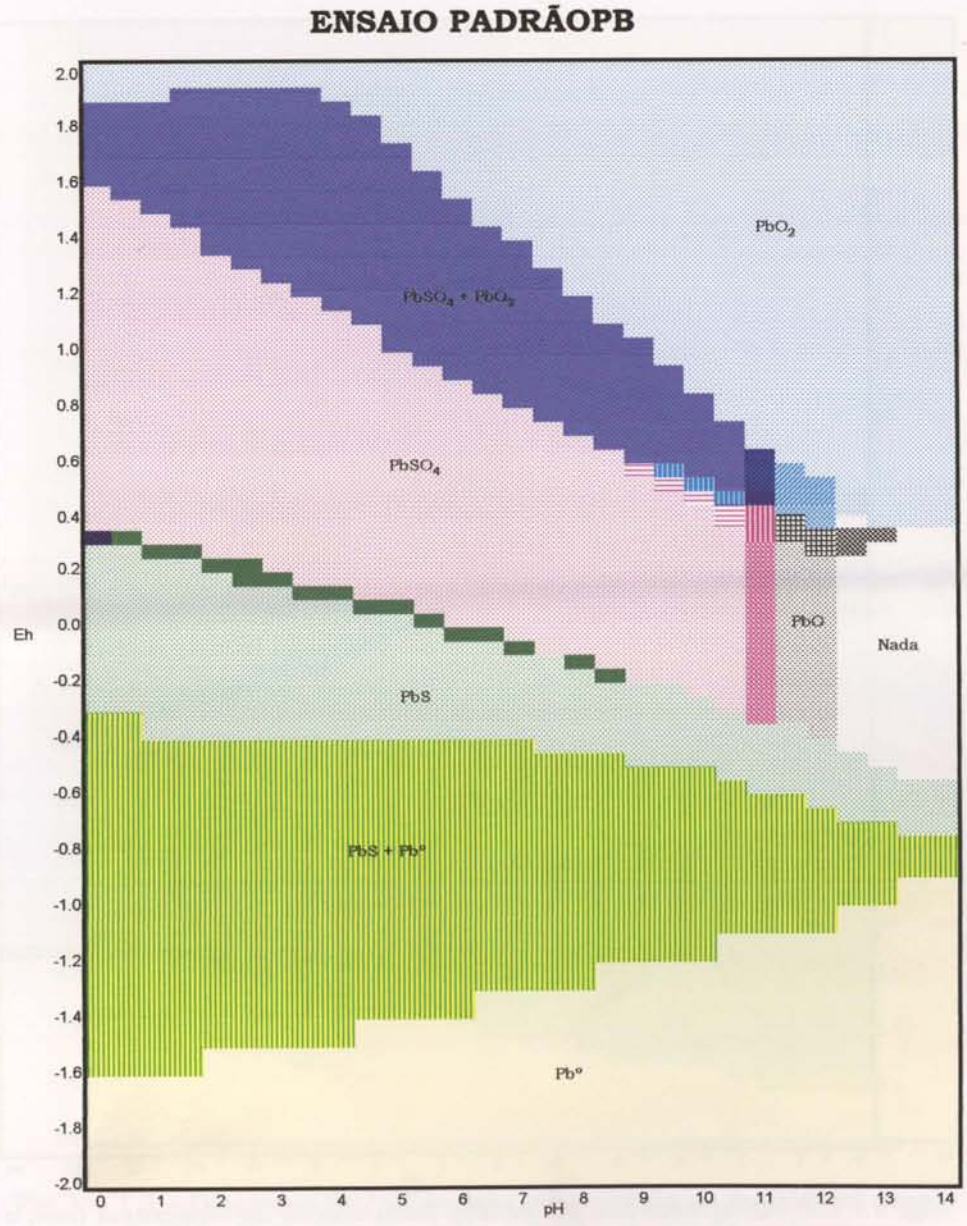


Fig. V - 1.1 – Diagrama Eh/pH padrão (sem adição de reagentes) para o sistema **PbS–H_2O**, com $N_{Pb} = N_S = 0.45$ moles/l.

Legenda:

PbS	Pb_3O_4	$PbSO_4+Pb_3O_4$	$PbO+PbO_2+Pb_3O_4$
Pb°	PbS + Pb°	$PbSO_4$ + PbO	$PbSO_4+PbO+PbO_2$
$PbSO_4$	PbS+S°	$PbO+Pb_3O_4$	$PbSO_4+PbO+Pb_3O_4$
PbO_2	$PbS+PbSO_4$	$PbO_2+Pb_3O_4$	$PbSO_4+PbO_2+Pb_3O_4$
PbO	$PbSO_4+PbO_2$	$PbO+PbO_2$	$PbSO_4+PbO+PbO_2+Pb_3O_6$

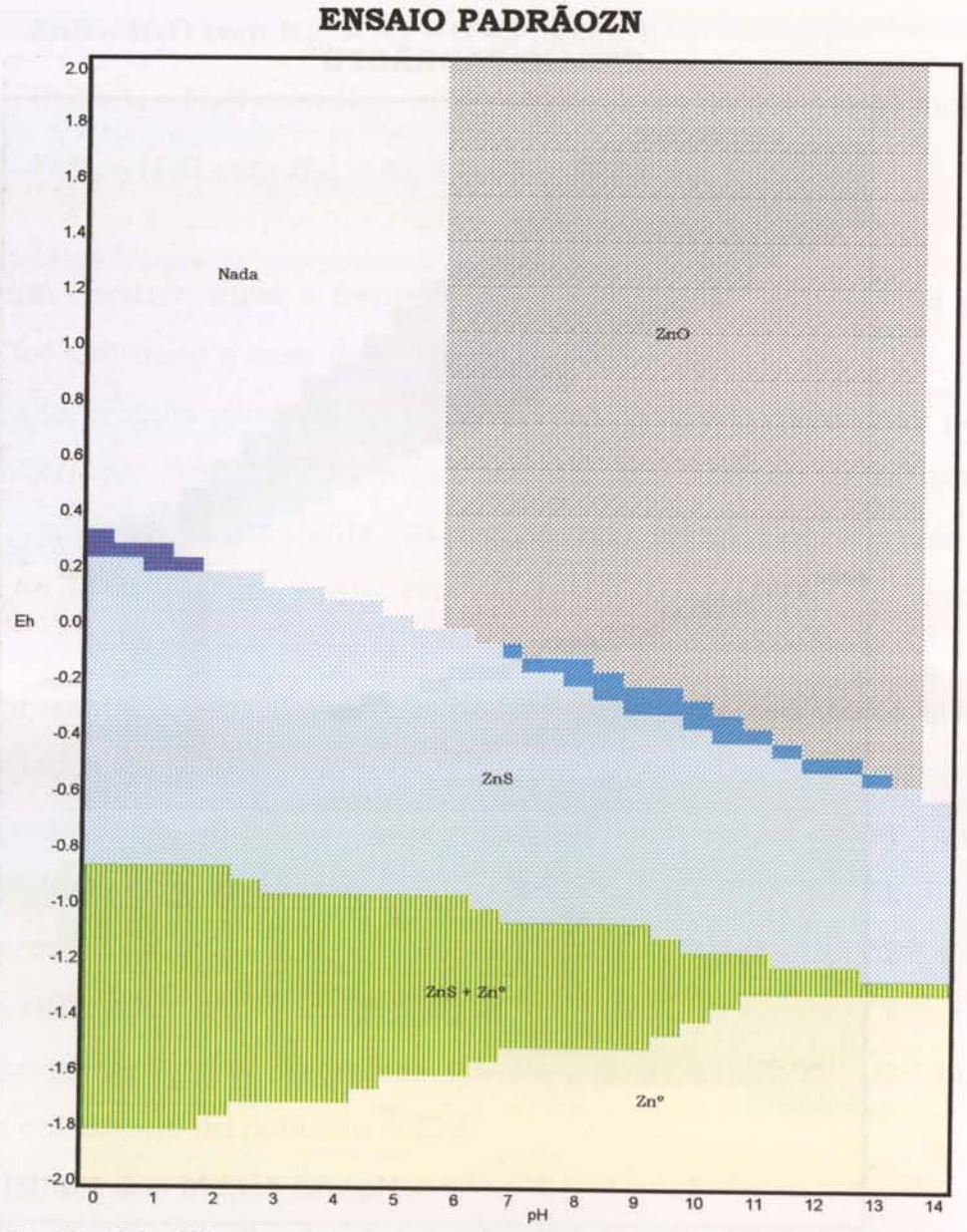


Fig. V - 1.2 – Diagrama Eh/pH padrão (sem adição de reagentes) para o sistema **ZnS–H_2O**, com $N_{Zn} = N_S = 0.45$ moles/l.

Legenda:

ZnS	ZnO	ZnS + Zn°
Zn°	ZnS + ZnO	ZnS + S°

ENSAIO PADRÃOCUFE

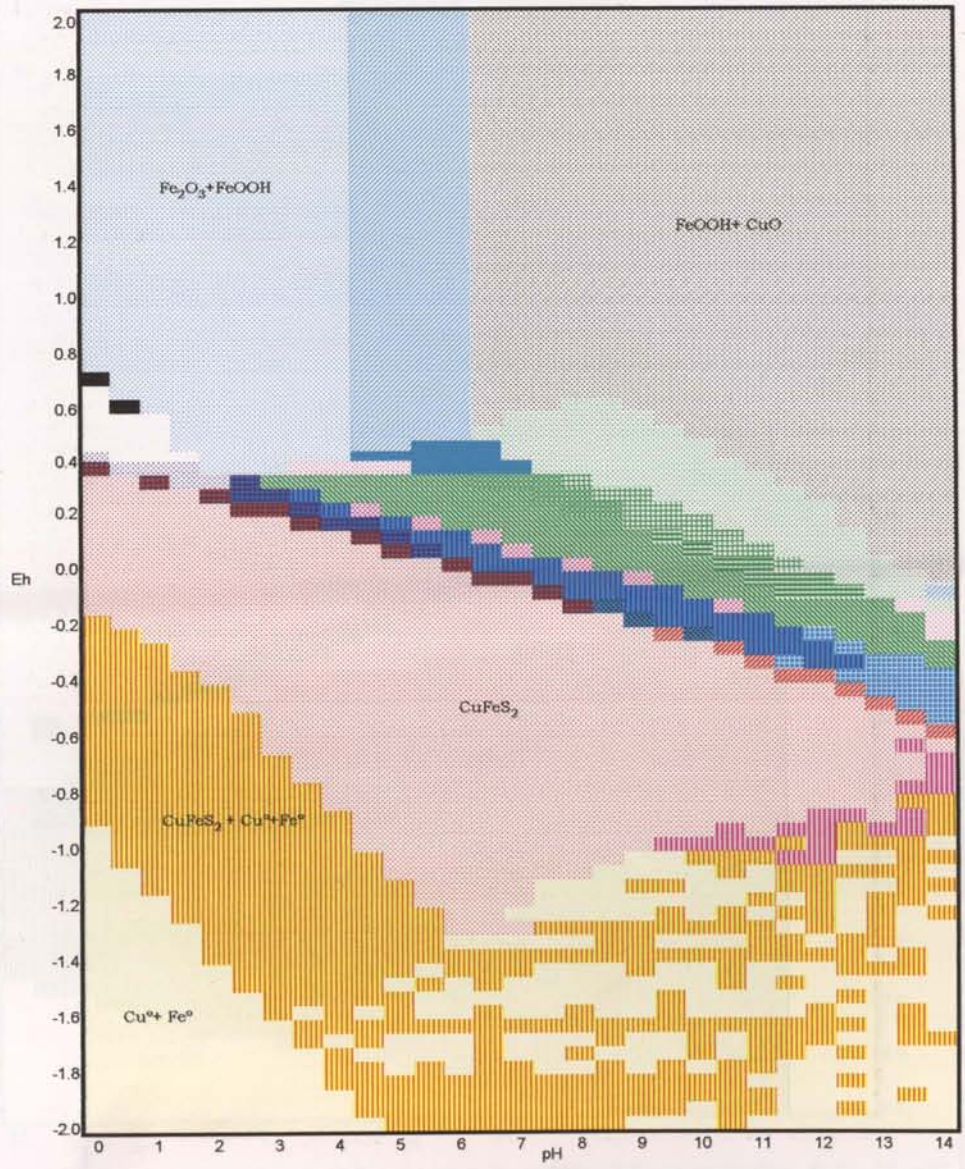


Fig. V - 1.3 – Diagrama Eh/pH padrão (sem adição de reagentes) para o sistema **$CuFeS_2$–H_2O**, com $N_{Cu} = N_{Fe} = 0.45$ e $N_S = 0.90$ moles/l.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- Cu_2S
- Fe_2O_3
- Cu^o+Fe^o
- FeS_2+Cu^o
- $CuFeS_2+Cu^o$
- $CuFeS_2+Cu_2S$
- $FeOOH+Fe_2O_3$
- $CuO+FeOOH$
- $CuFeS_2+ Cu^o+Fe^o$
- $CuFeS_2+Cu_2S+Cu^o$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+FeOOH+Cu^o$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu^o$
- $Cu_2S+Cu^o+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu^o$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu^o$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu^o$
- $Cu_2S+Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu^o$

ENSAIO PADRÃOFE

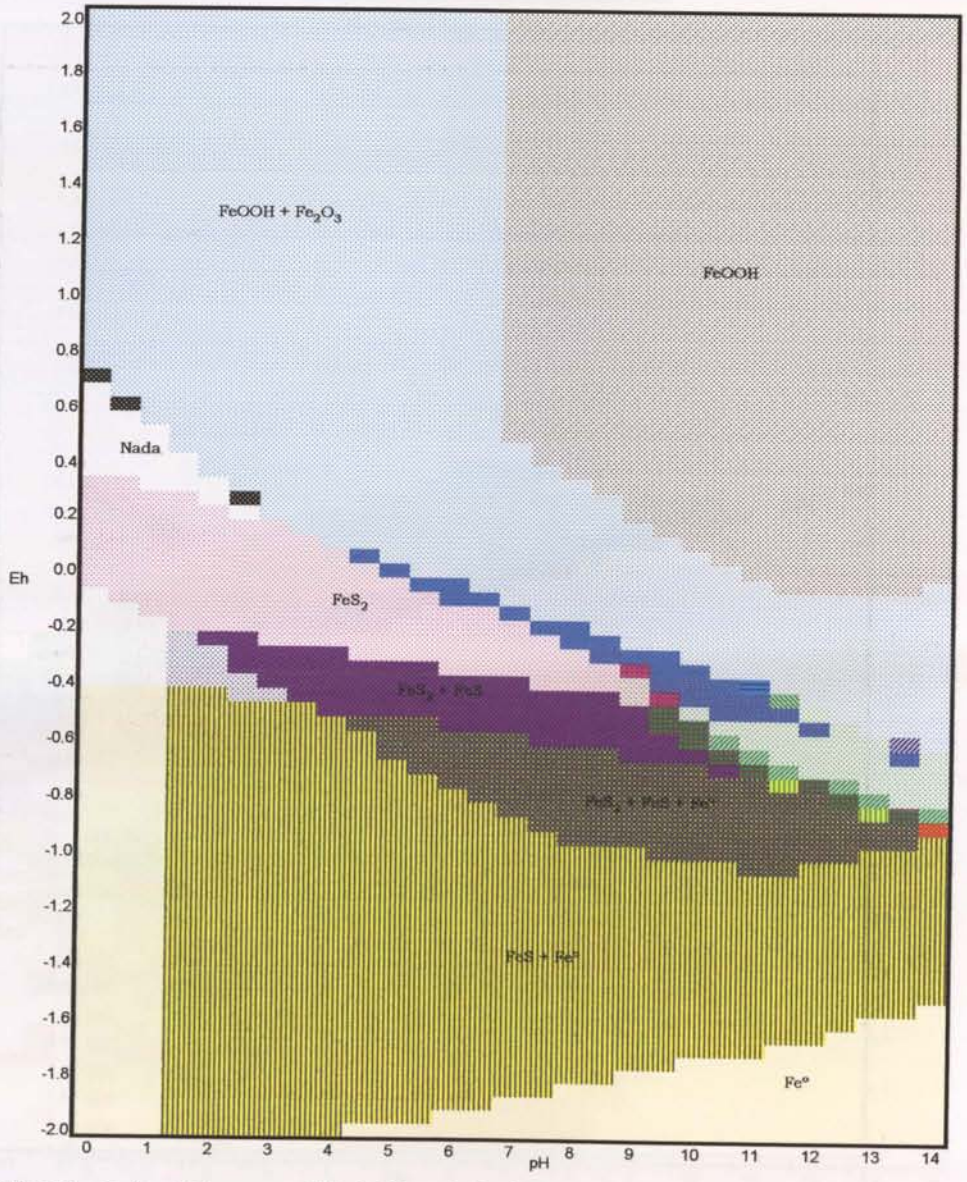


Fig. V - 1.4 – Diagrama Eh/pH padrão (sem adição de reagentes) para o sistema **FeS_2–H_2O**, com $N_{Fe} = N_S = 0.45$ moles/l.

Legenda:

- FeS_2
- FeS
- Fe°
- Fe_2O_3
- FeOOH
- FeS_2+FeS
- FeS_2+Fe_3O_4
- FeS + Fe°
- FeOOH+Fe_2O_3
- FeS_2+FeS+Fe°
- FeS_2+FeS+Fe_3O_4
- FeS_2+FeOOH+Fe_2O_3
- FeS_2+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeS+FeOOH+Fe_2O_3
- FeS+Fe_3O_4+Fe°
- FeS_2+FeS+Fe_3O_4+Fe°
- FeS_2+FeS+FeOOH+Fe_2O_3
- FeS_2+FeS+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeS_2+FeOOH+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeS+FeOOH+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeS_2+FeS+FeOOH+Fe_2O_3+Fe_3O_4

Os ensaios com adição de 10^{-7} moles/l de KEX

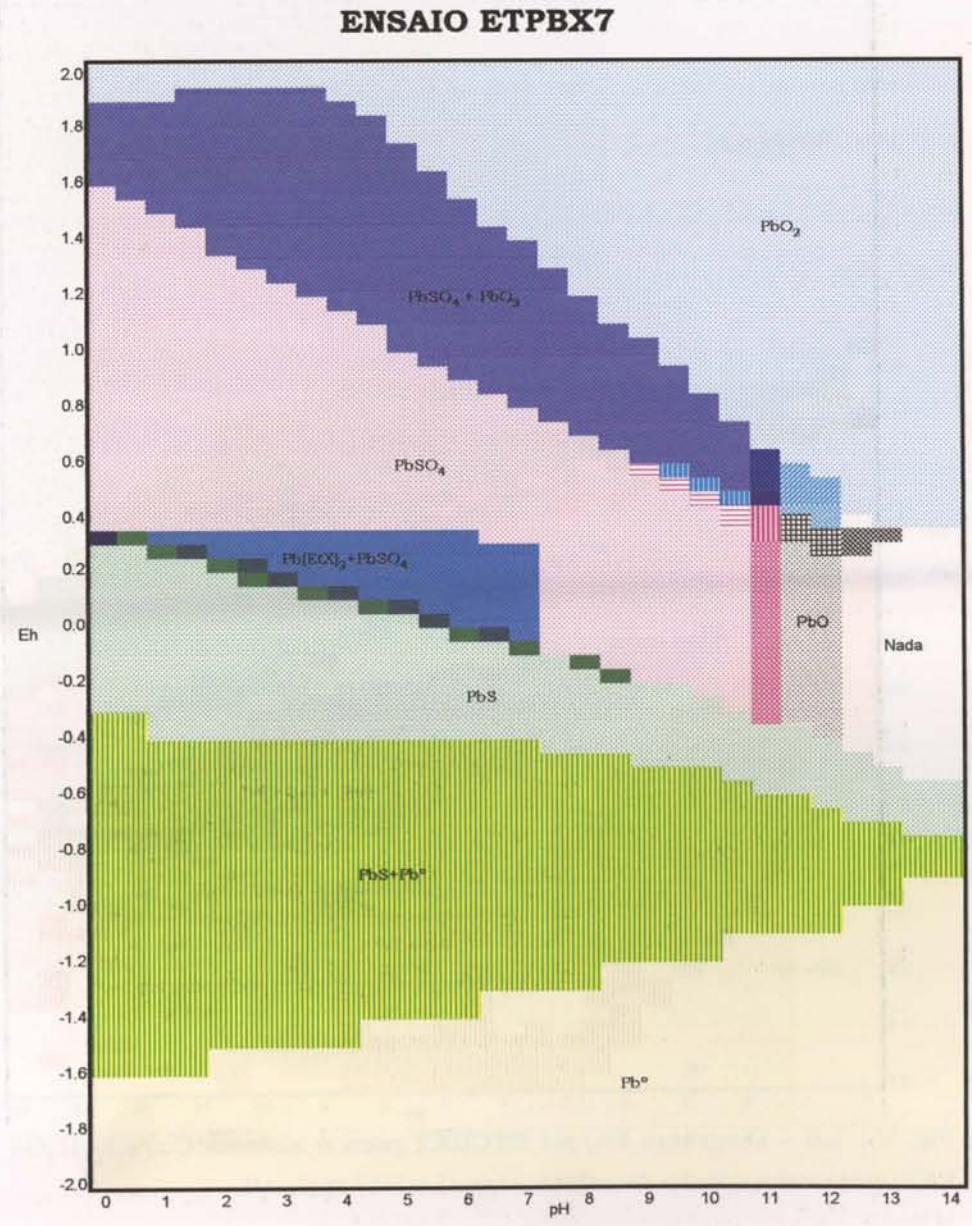


Fig. V - 1.5 – Diagrama Eh/pH **ETPBX7** para o sistema PbS–H_2O– KEX, para uma adição de colector igual a 10^{-7} moles/l.

Legenda:

- PbS
- Pb°
- $PbSO_4$
- PbO_2
- PbO
- Pb_3O_4
- PbS + Pb°
- PbS +S°
- PbS+ $PbSO_4$
- $PbSO_4$ + PbO
- $PbSO_4$ + PbO_2
- $PbSO_4$+Pb_3O_4
- $PbSO_4$+Pb(EtX)$_2$
- PbO+PbO_2
- PbO+Pb_3O_4
- PbO_2+Pb_3O_4
- PbS+$PbSO_4$+Pb(EtX)$_2$
- PbO+PbO_2+Pb_3O_4
- $PbSO_4$+PbO+PbO_2
- $PbSO_4$+PbO+Pb_3O_4
- $PbSO_4$+PbO_2+Pb_3O_4
- $PbSO_4$+PbO+PbO_2+Pb_3O_4

ENSAIO ETCUFEX7

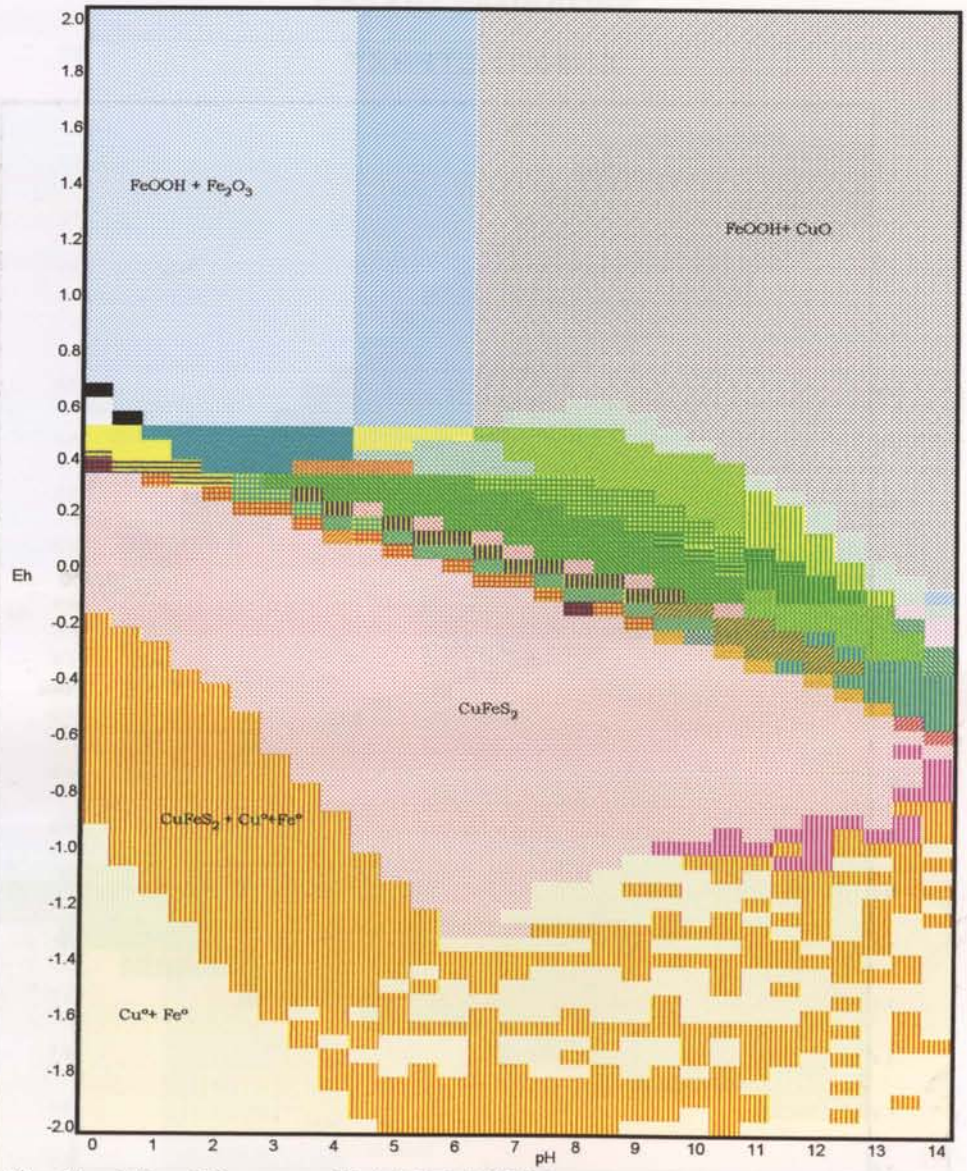


Fig. V - 1.6 – Diagrama Eh/pH **ETCUX7** para o sistema $CuFeS_2$–H_2O–KEX, para uma adição de colector igual a 10^{-7} moles/l.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- $Cu(EtX)_2$
- Fe_2O_3
- $Cu°+Fe°$
- $FeS_2+Cu°$
- $CuFeS_2+Cu°$
- $Cu_2S+Cu(EtX)_2$
- $CuFeS_2+Cu_2S$
- $FeOOH+Fe_2O_3$
- $CuO+FeOOH$
- $CuFeS_2+CuEtX$
- $CuFeS_2+Cu°+Fe°$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH$
- $CuFeS_2+Cu°+CuEtX$
- $CuFeS_2+Cu_2S+CuEtX$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°$
- $CuFeS_2+Cu_2S+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+CuEtX$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+CuEtX$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2S+Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$

Os ensaios com adição de 10^{-5} moles/l de KEX

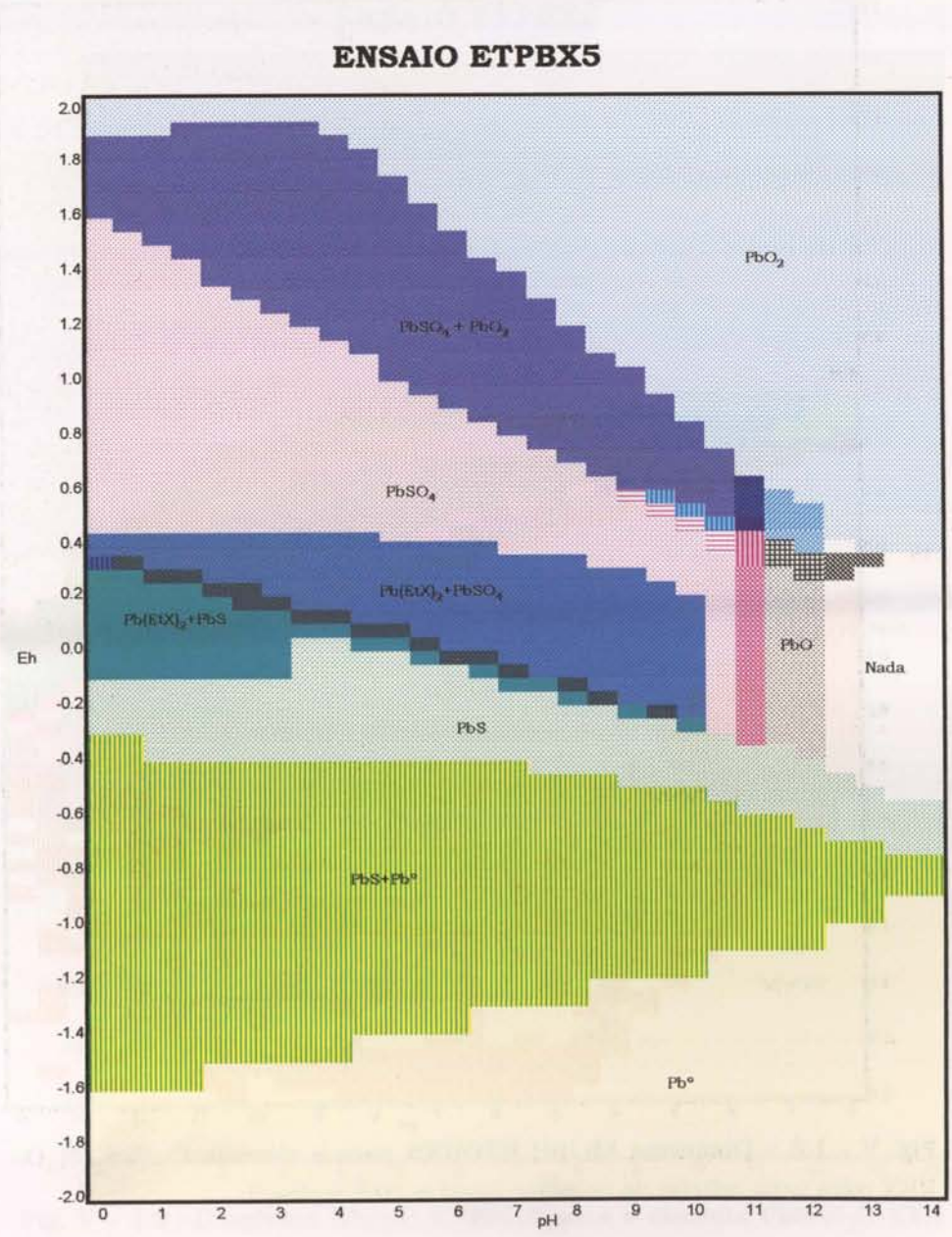


Fig. V - 1.7 – Diagrama Eh/pH **ETPBX5** para o sistema PbS–H_2O–KEX para uma adição de colector igual a 10^{-5} moles/l.

Legenda:

PbS	PbS + Pb°	PbO + PbO_2	$PbSO_4$+PbO+PbO_2
Pb°	PbS+Pb(EtX)$_2$	PbO+Pb_3O_4	$PbSO_4$+PbO+Pb_3O_4
$PbSO_4$	$PbSO_4$+PbO_2	PbO_2+Pb_3O_4	$PbSO_4$+PbO_2+Pb_3O_4
PbO_2	$PbSO_4$ + PbO_2	PbS+$PbSO_4$+Pb(EtX)$_2$	$PbSO_4$+PbO+PbO_2+Pb_3O_4
PbO	$PbSO_4$+Pb(EtX)$_2$	PbS+S°+ Pb(EtX)$_2$	
Pb_3O_4	$PbSO_4$+ PbO	PbO+PbO_2+Pb_3O_4	

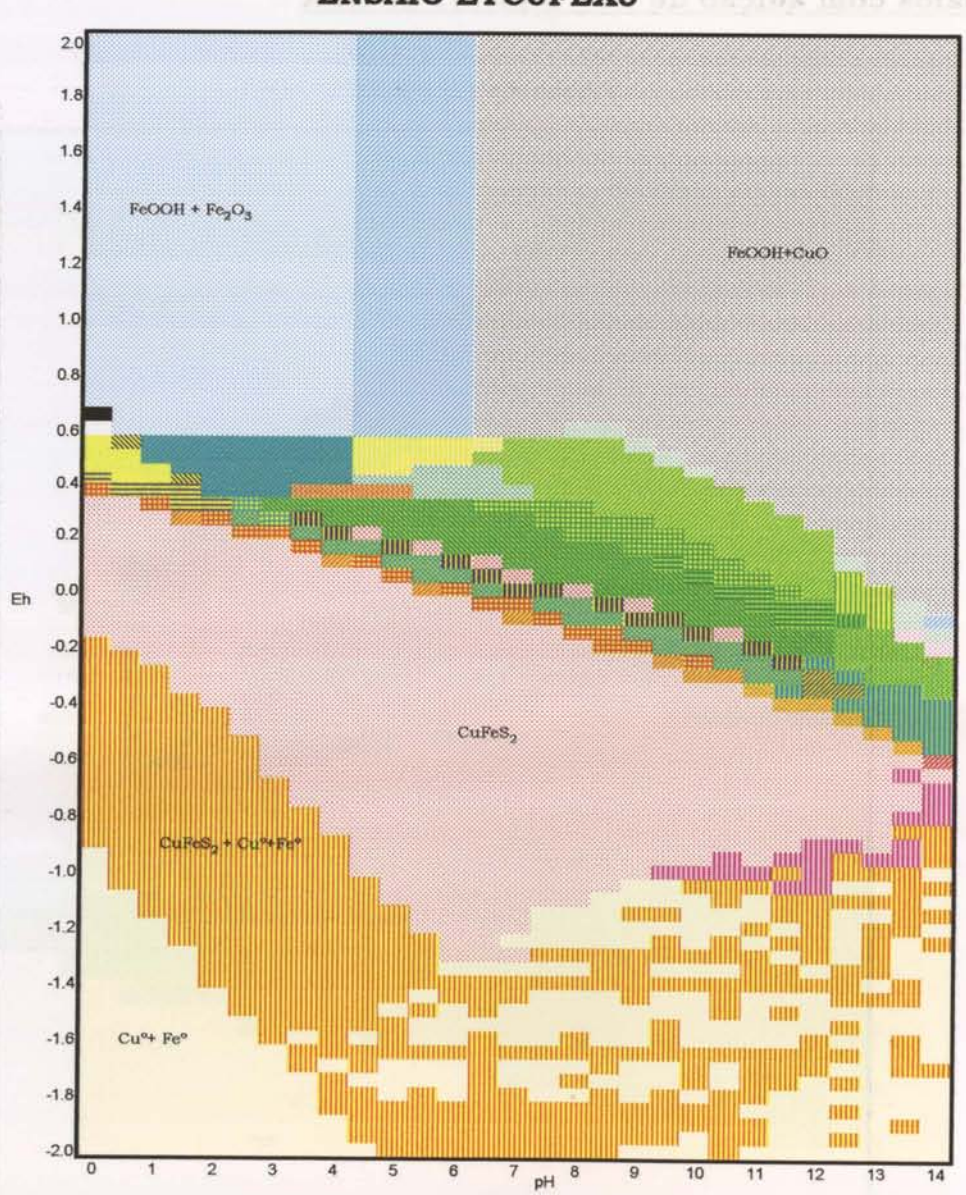


Fig. V - 1.8 – Diagrama Eh/pH **ETCUX5** para o sistema $CuFeS_2$–H_2O–KEX para uma adição de colector igual a 10^{-5} moles/l.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- $Cu(EtX)_2$
- Fe_2O_3
- $Cu°+Fe°$
- $FeS_2+Cu°$
- $CuFeS_2+Cu°$
- $Cu_2S+Cu(EtX)_2$
- $Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $FeOOH+Fe_2O_3$
- $CuO+FeOOH$
- $CuFeS_2+CuEtX$
- $CuFeS_2+Cu°+Fe°$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH$
- $CuFeS_2+Cu_2S+CuEtX$
- $CuFeS_2+Cu°+CuEtX$
- $CuO+FeOOH+Cu(EtX)_2$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+CuEtX$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+CuEtX$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$

Os ensaios com adição de 10^{-3} moles/l de KEX

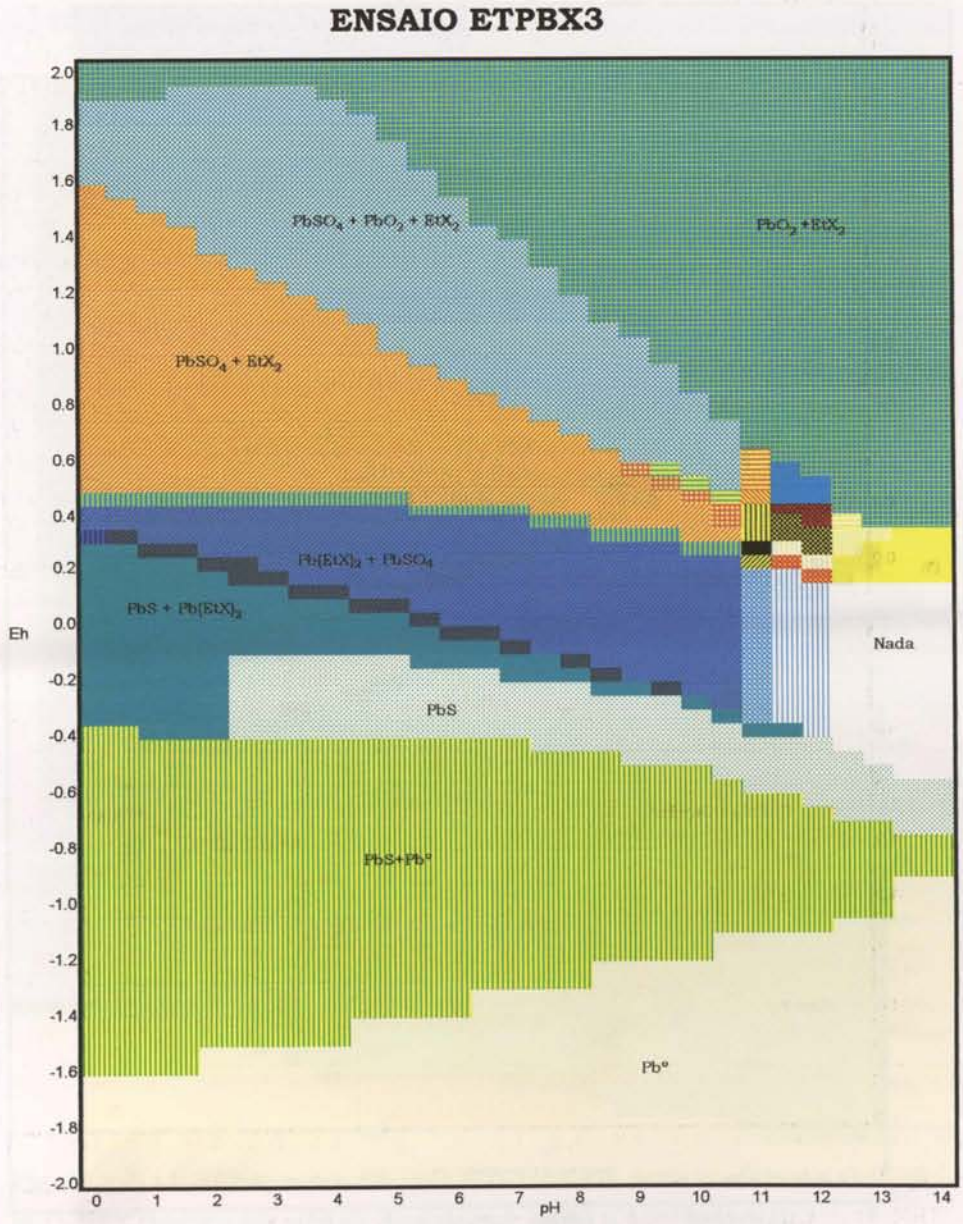


Fig. V - 1.9 –Diagrama Eh/pH **ETPBX3** para o sistema PbS–H_2O-KEX para uma adição de colector igual a 10^{-3} moles/l.

Legenda:

- PbS
- Pb°
- EtX_2
- PbS+Pb°
- $PbS+Pb(EtX)_2$
- $PbSO_4+EtX_2$
- $PbSO_4+Pb(EtX)_2$
- $PbO+Pb(EtX)_2$
- $PbO+EtX_2$
- PbO_2+EtX_2
- $Pb_3O_4+EtX_2$
- $PbS+S°+Pb(EtX)_2$
- $PbS+PbSO_4+Pb(EtX)_2$
- $PbSO_4+Pb(EtX)_2+EtX_2$
- $PbSO_4+PbO_2+EtX_2$
- $PbSO_4+Pb_3O_4+EtX_2$
- $PbSO_4+PbO+Pb(EtX)_2$
- $PbSO_4+PbO+EtX_2$
- $PbO+Pb(EtX)_2+EtX_2$
- $PbO+Pb_3O_4+EtX_2$
- $PbO+PbO_2+EtX_2$
- $PbO+PbSO_4+EtX_2$
- $PbO_2+Pb_3O_4+EtX_2$
- $PbSO_4+PbO_2+Pb_3O_4+EtX_2$
- $PbSO_4+PbO+PbO_2+EtX_2$
- $PbSO_4+PbO+Pb_3O_4+EtX_2$
- $PbO+PbO_2+Pb_3O_4+EtX_2$
- $PbSO_4+PbO+PbO_2+Pb_3O_4+EtX_2$

ENSAIO ETZNX3

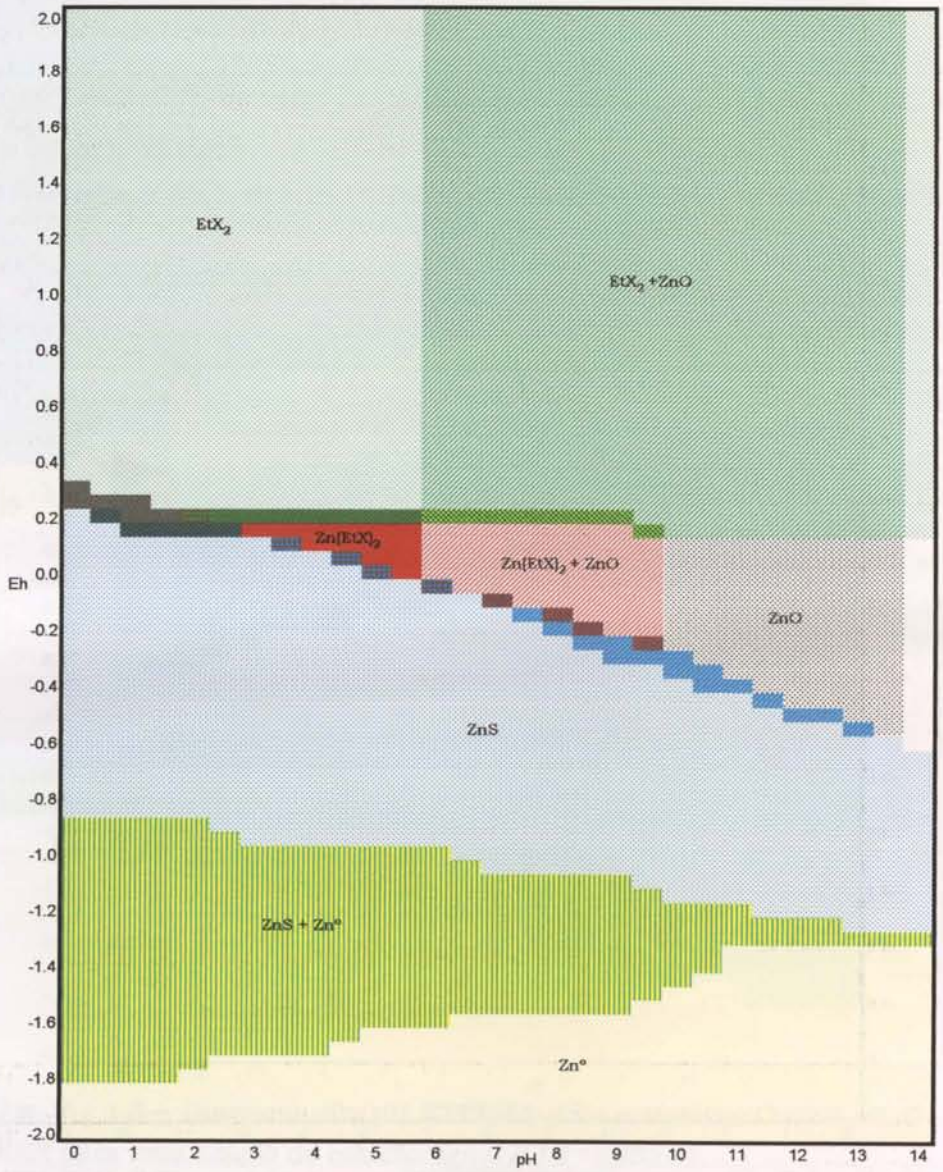


Fig. V - 1.10 – Diagrama Eh/pH **ETZNX3** para o sistema ZnS–H_2O–KEX, com uma adição de colector igual a 10^{-3} moles/l.

Legenda:

ZnS	$Zn(EtX)_2$	$Zn(EtX)_2$ + ZnO	ZnS + $Zn(EtX)_2$ + ZnO
Zn°	ZnS + Zn°	$Zn(EtX)_2$ + EtX_2	ZnS + $Zn(EtX)_2$ + EtX_2
ZnO	ZnS + ZnO	ZnS + $Zn(EtX)_2$	$Zn(EtX)_2$ + EtX_2 + ZnO
EtX_2	ZnO + EtX_2	ZnS + EtX_2	ZnS + S° + EtX_2

ENSAIO ETCUFEX3

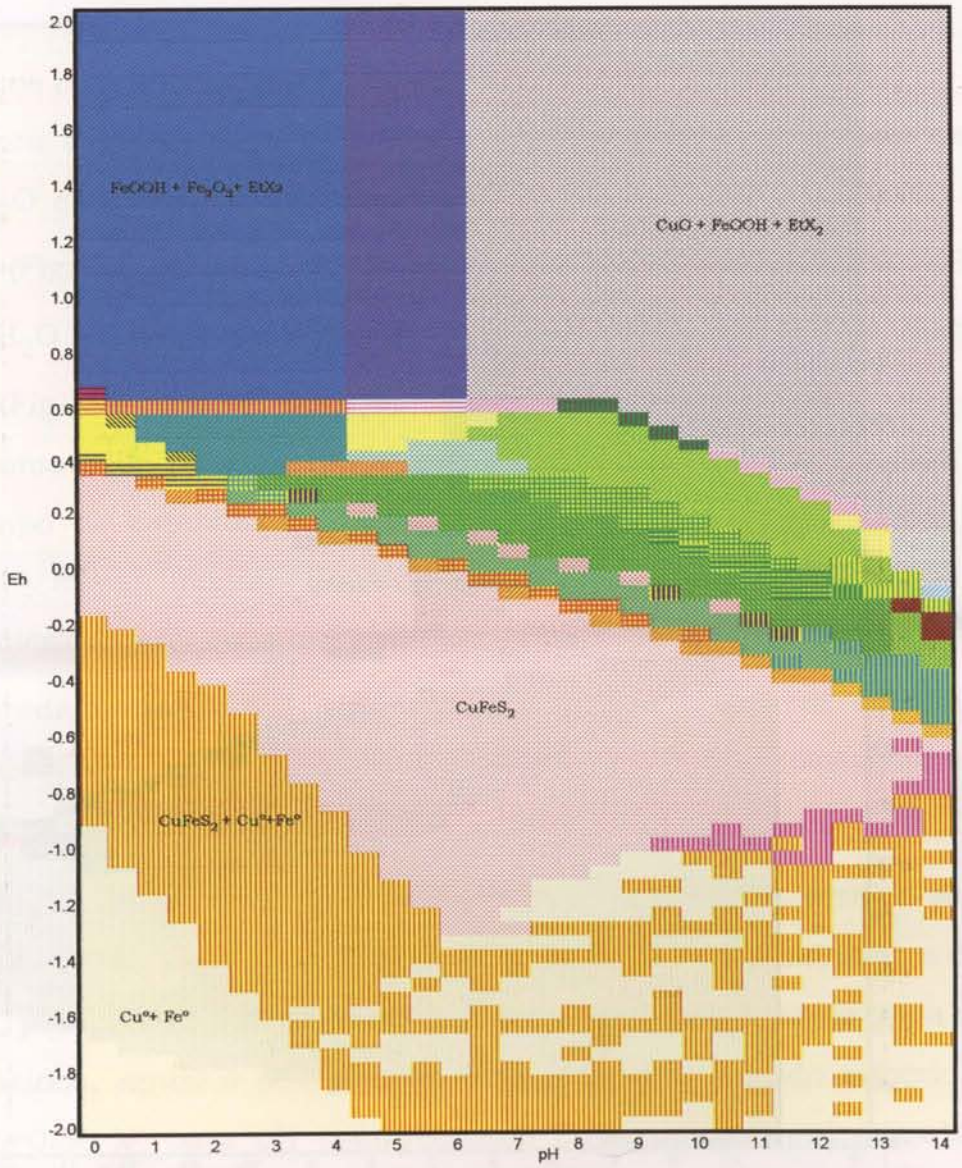


Fig. V - 1.11 – Diagrama Eh/pH **ETCUFEX3** para o sistema $CuFeS_2$–H_2O-KEX, para uma adição de colector igual a 10^{-3} moles/l.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- $Cu(EtX)_2$
- $Cu°+Fe°$
- $FeS_2+Cu°$
- $CuO+FeOOH$
- $Cu_2S+Cu(EtX)_2$
- $Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $CuFeS_2+CuEtX$
- $Fe_2O_3+EtX_2$
- $Cu(EtX)_2+EtX_2$
- $CuFeS_2+Cu°+Fe°$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3$
- $CuFeS_2+Cu_2S+CuEtX$
- $CuFeS_2+Cu°+CuEtX$
- $CuO+FeOOH+Cu(EtX)_2$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $FeOOH+Fe_2O_3+EtX_2$
- $CuO+FeOOH+EtX_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+CuEtX$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3+EtX_2$
- $CuO+FeOOH+Cu(EtX)_2+EtX_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+CuEtX$
- $Cu_2O+FeOOH+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+CuEtX$
- $Cu_2S+Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$
- $FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2+EtX_2$
- $Cu_2S+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+FeOOH+Fe_2O_3+Cu°+CuEtX$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu°+Cu(EtX)_2$
- $Cu_2O+CuO+FeOOH+Cu(EtX)_2+EtX_2$
- $CuO+FeOOH+Fe_2O_3+Cu(EtX)_2+EtX_2$

ENSAIO ETFEX3

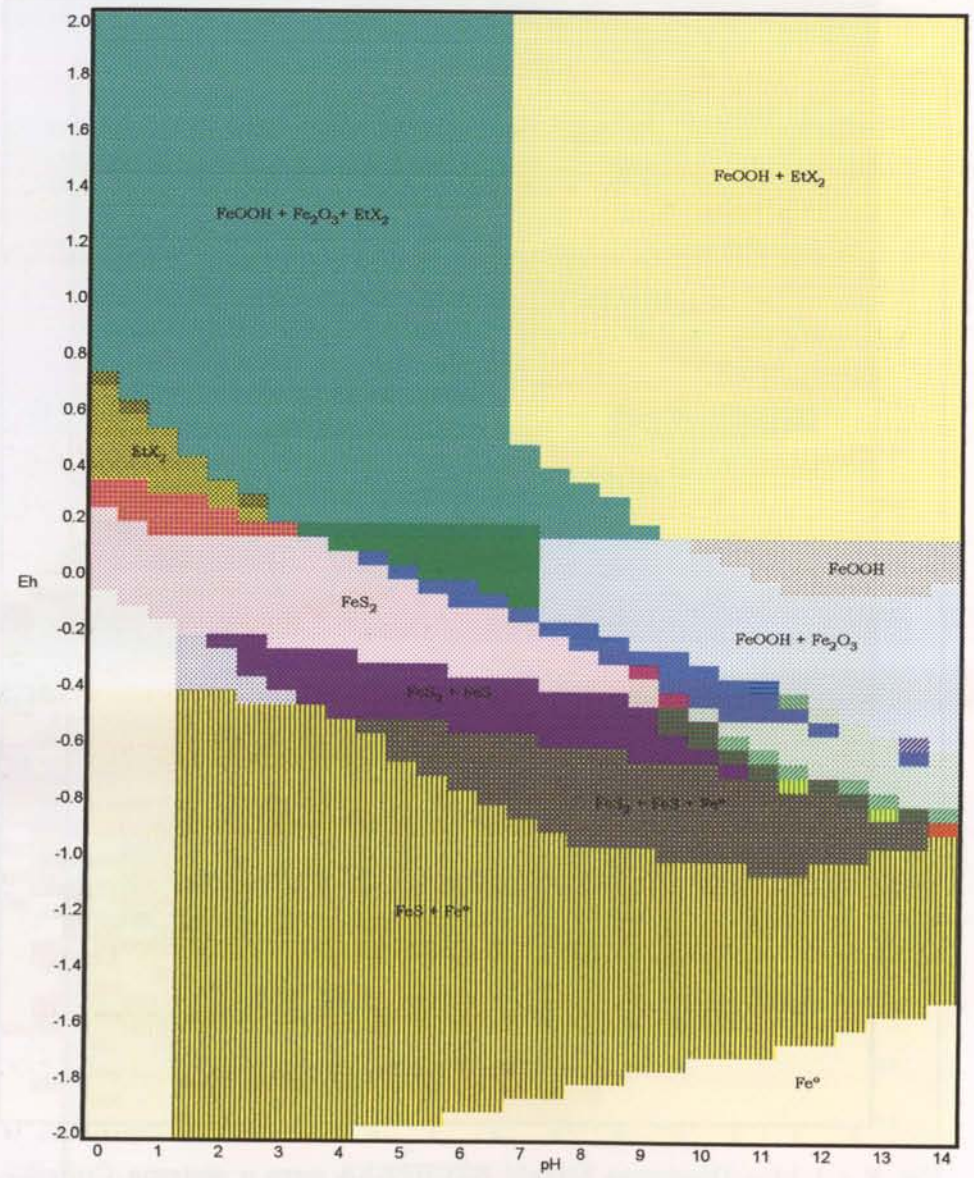


Fig. V - 1.12 – Diagrama Eh/pH **ETFEX3** para o sistema FeS_2–H_2O-KEX, para uma adição de colector igual a 10^{-3} moles/l.

Legenda:

- FeS_2
- FeS
- Fe^o
- FeOOH
- EtX_2
- FeS_2+FeS
- FeS_2+Fe_3O_4
- FeS+Fe^o
- FeOOH+Fe_2O_3
- FeS_2+EtX_2
- FeOOH+EtX_2
- Fe_2O_3+EtX_2
- FeS_2+FeS+Fe^o
- FeS_2+FeS+Fe_2O_3
- FeS_2+FeOOH+Fe_2O_3
- FeS+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeS+FeOOH+Fe_3O_4
- FeS+Fe_3O_4+Fe^o
- FeOOH+Fe_2O_3+Fe$(EtX)_2$
- FeOOH+Fe_2O_3+EtX_2
- FeS_2+FeS+Fe_3O_4+Fe^o
- FeS_2+FeS+FeOOH+Fe_2O_3
- FeS_2+FeS+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeS_2+FeOOH+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeS+FeOOH+Fe_2O_3+Fe_3O_4
- FeOOH+Fe_2O_3+Fe$(EtX)_2$+EtX_2
- FeS_2+FeS+FeOOH+Fe_2O_3+Fe_3O_4

A leitura dos mapas

1) Ensaios com adição de **10^{-7} moles/l** de KEX

Para esta dosagem de xantato verifica-se que apenas os sistemas PbS– H_2O e $CuFeS_2$ – H_2O apresentam a formação de complexos metal–xantato (Fig. V - 1.5 e Fig. V - 1.6), enquanto que para o sistema FeS_2–H_2O e ZnS–H_2O os diagramas gerados são iguais aos respectivos diagramas padrão (Fig. V - 1.2 e Fig. V - 1.4).

Como pode ver-se pela Fig. V - 1.5 o xantato de chumbo não possui um campo de estabilidade termodinâmica próprio, mas coexiste com a anglesite numa região limitada superiormente pelo Eh=0.30 V e inferiormente pela transição $PbSO_4$/PbS, para o intervalo de pH compreendido entre 1 e 7. Verifica-se também que, em determinados pontos do diagrama, $Pb(EtX)_2$ também pode coexistir simultaneamente com $PbSO_4$ e PbS.

Mas quando se analisa o sistema com calcopirite, verifica-se que o xantato de cobre, para além de coexistir com os óxidos e hidróxidos de ferro e cobre, pode também existir sozinho, numa pequena área na zona dos pH muito ácidos, sendo o seu campo de estabilidade limitado superiormente pelo Eh=0.50 V, para pH compreendido entre 0 e 9, prolongando-se de seguida para Eh=0.40 V / pH=14, e inferiormente pelo limite superior do campo da calcopirite. O xantato de cobre pode existir, quer na forma de CuEtX, quer na forma de $Cu(EtX)_2$, que por sua vez podem existir em simultâneo ou isolados. Em toda a exploração que iremos fazer de seguida, referir-nos-emos normalmente aos dois em conjunto, mas como pode ver-se no diagrama Eh/pH da Fig. V - 1.6 $Cu(EtX)_2$ predomina nos potenciais mais oxidantes, mas vai diminuindo à medida que o ambiente se torna

mais redutor, nunca se verificando, por exemplo a coexistência de $Cu(EtX)_2$ com calcopirite. Esta distribuição encontrada para os duas formas de xantato de cobre estão de acordo com os cálculos efectuados por Hepel (1977) para o sistema formado por cobre metálico – etilxantato de potássio, que nos mostram que o $CuEtX_2$ é estável em ambientes mais oxidantes enquanto o CuEtX o é em ambientes mais redutores. Verifica-se também, para esta concentração de xantato, que para pH superior a 10.5, o único xantato de cobre existente é CuEtX.

2) Ensaios com adição de **10^{-5} moles/l** de KEX

Para esta série de ensaios em que se considerou uma concentração de etilxantato de potássio igual a 10^{-5} moles/l os compostos metal-xantato continuam a existir apenas nos sistemas PbS–H_2O e $CuFeS_2$ (Fig. V - 1.7 e Fig. V - 1.8).

A comparação entre o diagrama Eh/pH da Fig. V - 1.7 (com $N_{EtX}=10^{-5}$ M) com o diagrama Eh/pH da Fig. V - 1.5 (com $N_{EtX}=10^{-7}$ M) mostra-nos que este aumento na quantidade de etilxantato de potássio se traduz numa expansão enorme do campo de estabilidade do etilxantato de chumbo. Este composto, que continua a coexistir predominantemente com a anglesite, é agora estável até ambientes ligeiramente mais oxidantes (Eh = 0.40 V para pH ≤ 4.5 inclinando depois para Eh=0.15 V / pH=10). Mas a principal diferença entre os dois digramas é o aumento considerável do *campo duplo* PbS + $Pb(EtX)_2$, que anteriormente se limitava a uma ténue faixa na transição PbS/$PbSO_4$, passando agora a abranger potenciais bastante mais redutores, principalmente nos ambientes muito ácidos (para pH ≤ 3), com um Eh=-0.10 V. Para os valores de pH compreendidos entre 3.5 e 10 este

campo duplo continua a corresponder a uma faixa estreita que acompanha a transição $PbS/PbSO_4$, o que mostra que com o aumento do pH o campo de estabilidade do $Pb(EtX)_2$ se desloca para ambientes mais redutores.

Mas quando se analisa o diagrama Eh/pH relativo ao sistema $CuFeS_2$–H_2O da Fig. V - 1.8, verifica-se que o campo de estabilidade do xantato de cobre também sofre um aumento relativamente ao anteriormente gerado para uma concentração de 10^{-7} M (Fig. V - 1.6). Mas, contrariamente ao que acontecia no sistema plumbífero, este aumento é pouco significativo, resumindo-se a uma ligeira extensão do campo de estabilidade dos xantatos de cobre para ambientes ligeiramente mais oxidantes, no seu limite superior, e mais redutores no limite inferior. Relativamente ao posicionamento de CuEtX e $Cu(EtX)_2$ continua a verificar-se a mesma distribuição notando-se no entanto que a fronteira de $CuEtX_2/CuEtX$ se desloca para ambientes mais alcalinos.

3) Ensaios com adição de **10^{-3} moles/l** de KEX

Os diagramas Eh/pH resultantes dos ensaios relativos a esta quantidade de etilxantato potássio apresenta dois novos acontecimentos, por um lado o aparecimento do dixantato (EtX_2) em todos os sistemas considerados e por outro a formação de xantato de zinco (Fig. V - 1.10) e xantato de ferro (Fig. V - 1.12).

No **ENSAIO ETPBX3** (Fig. V - 1.9), a linha que marca o limite inferior de EtX_2 é definida por Eh=0.50 V para pH ≤ 8, inclinando depois para Eh=0.15 V / pH=12. Para potenciais de oxidação superiores a estes valores o dixantato "invade" todo o diagrama, podendo existir sozinho numa pequena região para pH muito alcalino, mas maioritariamente ele coexiste

com outros sólidos, formando campos duplos, triplos, etc., com todos os óxidos e com a anglesite. Para condições mais redutoras o EtX_2 dá lugar ao $Pb(EtX)_2$ que coexiste com $PbSO_4$, PbS e S° como no caso anterior e com PbO pela primeira vez. O *campo duplo* $Pb(EtX)_2$ + $PbSO_4$ mantém-se praticamente inalterável, mas o campo PbX_2+PbS cresce consideravelmente o que provoca o desaparecimento de todo o campo da galena para pH inferiores a 2. Mas mesmo para esta, relativamente grande, quantidade de xantato, verifica-se que ainda existe uma região do diagrama de dimensões bastante significativas em que a galena é estável sozinha. Este facto vai de encontro a alguns dos argumentos apresentados por alguns autores que preconizam um modelo electroquímico para a interacção do xantato na superfície dos minerais, pois segundo o diagrama a adsorsão não é favorecida em condições muito redutoras.

Quando se analisa o **ENSAIO ETZNX3**, Fig. V - 1.10, verifica-se que etilxantato de zinco - $Zn(ETX)_2$ é estável quando é adicionada uma quantidade de etilxantato de potássio igual a 10^{-3} moles/l. O seu campo de estabilidade ocupa o núcleo central do diagrama, para uma gama de pH entre 3 e 10 e numa faixa estreita de potenciais, cuja espessura vai aumentando com o aumento do pH. O composto $Zn(EtX)_2$ precipitado pode existir sozinho em ambientes ácidos (pH entre 3 e 6) numa faixa de potenciais limitada superiormente pelo potencial de oxidação de 0.2 V e inferiormente pelo campo de estabilidade da blenda. Ou então, poderá coexistir com o EtX_2 (para Eh=0.2 V) e com ZnS em ambientes mais redutores. Em ambientes com pH mais alcalino o etilxantato de zinco coexiste com a zincite para potenciais mais oxidantes e com a blenda e ZnO para potenciais mais redutores. Tal como acontecia no sistema PbS – H_2O o

dixantato ocupa toda a área do diagrama correspondente aos potenciais mais oxidantes, podendo existir sozinho, para pH inferior a 6 ou então coexistir com a zincite.

As conclusões retiradas da análise do diagrama Eh/pH (Fig. V - 1.11) gerado pelo **ENSAIO ETCUFEX3** para uma concentração de etilxantato de potássio igual a 10^{-3} moles/l, são muito semelhantes às já referidas para os restantes ensaios. Ou seja, este aumento na dosagem de xantato traduz-se numa ligeira expansão do campo de estabilidade do xantato de cobre e no aparecimento do dixantato, que pode formar um campo próprio ou coexistir com $Cu(EtX)_2$ ou com os óxidos de ferro e/ou cobre.

Ao estudar o diagrama Eh/pH resultante do **ENSAIO ETFEX3**, Fig. V - 1.12, verifica-se que esta quantidade de etilxantato de potássio já permite a formação de xantato de ferro - $Fe(EtX)_2$. Mas o seu campo de estabilidade encontra-se restrito a uma pequena área compreendida entre pH 3.5 e 7 sendo limitada superiormente pelo aparecimento do dixantato, que se forma para poteciais superiores a 0.15 V, e inferiormente pela transição FeS_2/óxidos de ferro. Tal como acontece nos restantes sistemas (à excepção de $ZnS–H_2O$) o xantato de ferro não possui um campo de estabilidade próprio coexistindo os óxidos e hidróxidos. Ou então, poderá coexistir com o EtX_2 (para Eh=0.15 V) e com ZnS em ambientes mais redutores. Neste ensaio (tal como anteriormente acontecia nos outros sistemas) o dixantato ocupa toda a área do diagrama correspondente aos potenciais mais oxidantes, podendo existir sozinho, para pH inferior a 2.5 ou então coexistir com a pirite em ambientes muito ácidos, ou ainda com a hematite ou a goethite.

Os ensaios que acabamos de apresentar, correspondentes a dosagens aproximadamente de 0.035, 3.5 e 350 g/ton de etilxantato de potássio inserem-se numa investigação mais vasta que abrangia concentrações superiores e inferiores às apresentadas. Por isso, as conclusões que passamos a enumerar resultantes da análise dos vários diagramas Eh/pH (Fig. V - 1.5 a Fig. V - 1.12) serão, por vezes, completadas com alguns dados retirados desses outros ensaios não apresentados:

- Pequenas concentrações de etilxantato de potássio são suficientes para a formação de xantato de chumbo e cobre. Mas verifica-se também que $Pb(EtX)_2$ só precipita para concentrações de xantato superiores a 10^{-8} moles/l, contrariamente ao conjunto CuEtX + $Cu(EtX)_2$ que se forma para valores de concentração ainda menores.

- A formação de etilxantato de zinco só é possível para concentrações suficientemente elevadas (esta conclusão será retomada e analisada posteriormente aquando do estudo da influência do comprimento da cadeia hidrocarbonatada dos xantatos na flutuação da blenda).

- A formação de etilxantato de ferro só é possível para concentrações elevadas, e apenas em ambientes ácidos.

- Para os vários sistemas, os cálculos mostram que para quantidades suficientemente altas de etilxantato de potássio os complexos etilxantato–metal são os compostos termodinamicamente estáveis em ambientes mais redutores, enquanto que o dixantato é sólido estável em condições mais oxidantes.

- É de notar igualmente que os compostos metal–xantato e o dixantato praticamente não coexistem, verificando-se apenas a existência de uma faixa estreita de campo duplo para as quantidades de xantato mais elevadas (superior a 10^{-3} moles/l) que correspondem a valores bastante superiores ao valor médio de etilxantato de potássio usado em condições normais de flutuação (50 – 150 gr /ton).

- Os vários compostos metal–xantato têm, predominantemente, domínios de estabilidade termodinâmica semelhantes aos dos sulfatos (no sistema PbS–H_2O) e dos óxidos e hidróxidos, que tem como resulta o aparecimento de *campos duplos*, como por exemplo $Pb(EtX)_2$ + $PbSO_4$, ou então *campos triplos* ou outros.

- O limite superior do campo de estabilidade dos compostos metal–xantato é definido pela quantidade de etilxantato de potássio ao sistema, visto que o aumento na quantidade de xantato se traduz no seu deslocamento para potenciais mais oxidantes

- Estes limites são igualmente impostos pelo balanço de massas relativos ao etilxantato, pois o único parâmetro modificado nos diferentes ensaios, de um mesmo sistema, é a quantidade de xantato - N_{EtX}, e um aumento na quantidade de KEX adicionado traduz-se num aumento do domínio de estabilidade dos compostos metal–xantato.

- No caso do sistema PbS–H_2O o aumento da concentração de etilxantato tem como resultado a invasão do campo de estabilidade da galena, para pH inferior a 2, pelo composto $Pb(EtX)_2$.

De todas as conclusões apresentadas a que se refere à coexistência dos compostos metal–etilxantato com os sulfatos foi aquela que para nós teve maior impacto. Desde o início do trabalho anterior que uma consideração, feita por Pritzker and Yoon (1984), sobre a necessidade da existência de oxigénio para produzir a oxidação da galena a anglesite, pois só assim este sulfureto poderia flutuar, nos deixou alguma perplexidade. Este facto era para nós um pouco estranho, pois habitualmente a anglesite só dificilmente é flutuada. Mas, mal tivemos à nossa disposição um diagrama para o sistema PbS-EtX-H_2O logo nos apercebemos, com alguma surpresa, que o xantato de chumbo coexistia maioritariamente com a anglesite sendo o seu limite inferior marcado pela transição $PbS/PbSO_4$. Mesmo nas corridas em que são ensaiadas quantidades elevadas de etilxantato, embora se verifica um aumento considerável da coexistência da galena com o xantato de chumbo, o campo em que $Pb(EtX)_2$ coexiste com a anglesite é sempre mais extenso.

Após algumas reflexões a explicação que encontramos para tal fenómeno foi a seguinte: como vimos no Cap. IV - 5 os complexos metal–xantato têm origem segundo reacções do tipo:

$$Pb^{2+} + 2EtX^{-} \rightleftharpoons Pb(EtX)_2$$

por isso para que a reacção se processe é necessário que o xantato reaja com as fases superficiais do mineral. Ora o comportamento geoquímico da galena, diz-nos que este mineral, tal como os restantes sulfuretos, só é estável em ambientes redutores, por isso quando é colocada em contacto com o ar instabiliza-se e reage até que um novo equilíbrio termodinâmico seja encontrado, podendo essa instabilização dar origem um novo mineral ou simplesmente dar origem a vários iões plumbíferos. Ao analisar o diagrama Eh/pH padrão gerado para o sistema PbS-H_2O, este mostra-nos

que $PbSO_4$, PbO_2, Pb_3O_4, PbO e S° são os possíveis produtos da reacção, dependendo das condições de Eh/pH existente em cada momento. Com bases nos cálculos podemos apontar para que, na gama típica de condição de pH da flutuação, as seguintes reacções sejam as esperadas:

$$PbS + 4H_2O \rightleftharpoons PbSO_4 + 8H^+ + 8e \qquad \text{para pH<11}$$

e

$$PbS + 5H_2O \rightleftharpoons PbO + 10H^+ + SO_4^{2-} + 8e \qquad \text{para pH>11}$$

A reacção de oxidação:

$$PbS \rightleftharpoons S^\circ + Pb^{2+} + 2e$$

que alguns autores (Woods, 1976) usam para explicar a adsorsão química dos xantatos, ocorre também mas só numa pequena região para pH<1.

Mas tendo em conta que a formação de novos minerais são sempre reacções que decorrem em tempo geológico, e que a instabilização da galena pode igualmente ocorrer quando ela reage com a solução contendo colector, ou ainda durante o processo de exploração do minério, provavelmente a modificação nas propriedades superficiais da galena resultará apenas a formação iões plumbíferos que poderão ser usados na reacção de formação do xantato de chumbo. Parece haver algumas evidências de que átomos de enxofre e chumbo podem ser removidos da superfície da galena sem formarem enxofre e chumbo nativos como seria de prever a partir da reacção anterior. Sato (1960) e mostraram que a galena e sulfuretos similares, podem assumir uma gama alargada de potenciais que pode ser determinada estequiometricamente. Também, estudos electroquímicos sugerem que a oxidação inicial da galena para potenciais moderados envolve a remoção de iões plumbíferos da estrutura do mineral com permanência do enxofre nos lugares normais da estrutura, isto é, por

reacção incongruente. Por isso a lixiviação inicial da galena poderia processar-se a partir da reacção:

$$PbS + 2xh^{+} = Pb_{1-x}S + xPb^{2+}$$

Mas admitindo que a oxidação da galena se processou até a formação de um revestimento completo, ou parcial, de anglesite a coexistência preferencial de $Pb(EtX)_2$ com $PbSO_4$ continua a ser explicado, se olharmos para os valores dos produtos de solubilidade da galena e anglesite, $K_{PbS}=10^{-27.76}$ e $K_{PbSO_4}=10^{-8.27}$, respectivamente. Uma vez que a galena tem um produto de solubilidade muito menor que a anglesite ela é muito mais insolúvel, por isso anglesite decompor-se-á mais facilmente libertando os iões plumbíferos necessários à formação de $Pb(EtX)_2$. O que permite explicar o facto de o domínio de coexistência de $Pb(EtX)_2$ com a galena ser muito menor que o de coexistência com a anglesite.

Ensaio de validação do modelo de cálculo

Apesar dos grandes debates que têm existido acerca dos produtos formados, na superfície dos minerais, quando os xantatos são adsorvidos, e acerca do que confere a hidrofobicidade aos sulfuretos o consenso parece ainda não existir.

Por exemplo, Leppinen (1989) desenvolve alguns trabalhos usando técnicas de espectroscopia de reflexão (Attenuated total reflection - ATR) para identificar os compostos formados durante as reacções electroquímicas desenvolvidas na superfície de alguns sulfuretos quando estes são colocados em soluções contendo xantatos. A Fig. V - 1.13 mostra

o espectro de reflexão para o etilxantato de potássio adsorvido na superfície da galena, calcopirite e pirite.

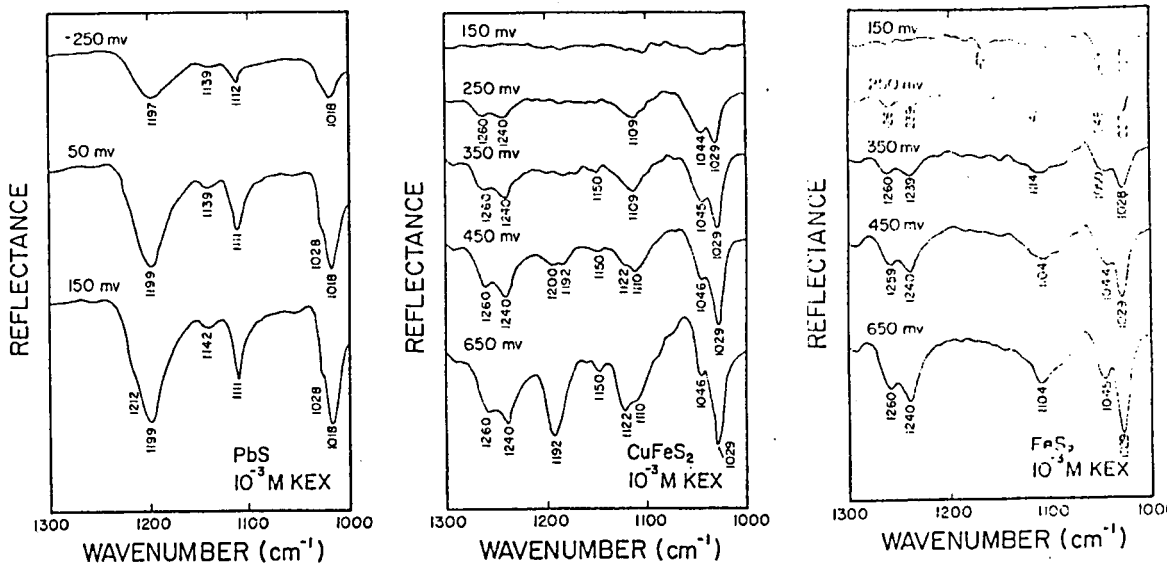


Fig. V - 1.13 - Espectro de reflexão FTIR (Fourier transform infra red) do etilxantato adsorvido na superfície da galena, calcopirite e pirite para diferentes potenciais numa solução com um pH=9.2 e 10^{-3} M de etilxantato de potássio (Leppinen et al, 1989).

Os espectros representados na figura após comparação com os espectros de referência padrão do etilxantato de chumbo, cobre (I) e ferro (III) da Fig. V - 1.14 permite tirar algumas conclusões acerca dos produtos formados na superfície desses minerais. Pode, por exemplo, verificar-se que o espectro de reflexão para o etilxantato adsorvido na superfície da galena é similar ao do xantato de chumbo, enquanto que os espectros na superfície da calcopirite e pirite são diferentes dos respectivos metal–xantatos. O que significa que o xantato ao

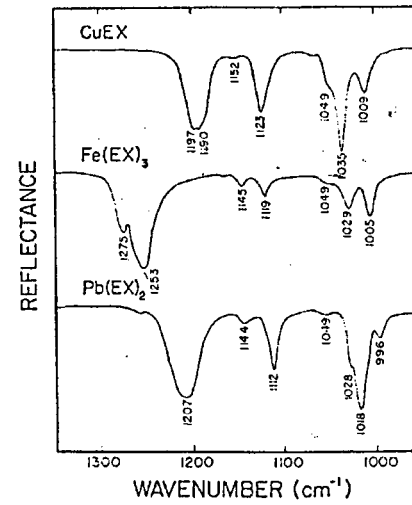


Fig. V - 1.14 - Espectro de reflexão FTIR para os compostos de etilxantato de cobre (I), ferro(III) e chumbo – CuEX, $Fe(EX)_3$ e $Pb(EX)_2$. (Leppinen et al, 1989).

ser absorvido na superfície da galena dá origem à formação de compostos do tipo etilxantato de chumbo enquanto que a sua adsorsão na calcopirite e pirite não dá origem exclusivamente $Fe(EtX)_3$ e CuEtX, podendo outros compostos ser também formados.

Se analisarmos os resultados previstos pelo nosso modelo, para uma simulação dos sistema PbS – H_2O, $CuFeS_2$ – H_2O e FeS_2 – H_2O, com adição de 10^{-3} moles/l de etilxantato (**ENSAIO ETPBX3**, **ENSAIO ETCUFEX3** e **ENSAIO ETFEX3** -Fig. V - 1.9, Fig. V - 1.11 e Fig. V - 1.12, respectivamente) pode verificar-se que:

- para a gama de potenciais compreendidos entre –250 e 150 mV, correspondentes aos estudos conduzidos por Leppinen, o composto xântico formado no sistema PbS – H_2O é o $Pb(EtX)_2$, que é concordante com o trabalho do referido autor.

- para a gama de potenciais compreendidos entre 150 e 650 mV, o compostos xânticos formado no sistema $CuFeS_2$ – H_2O são $Cu(EtX)_2$ + CuEtX e EtX_2. A presença do xantato de cobre (II) e do dixantato pode ser uma hipótese para explicação da diferença existente entre o espectro de reflexão do etilxantato adsorvido na superfície da calcopirite e o espectro de reflexão padrão de CuEtX.

- no sistema FeS_2–H_2O para além da formação de dixantato foi também encontrado $Fe(EtX)_2$. Segundo o referido autor alguns dos picos encontrados no espectro de reflexão das espécies xânticas na pirite são coincidentes com os do espectro do dixantato, mas que a análise

detalhada para várias concentrações de etilxantato mostraram que o dixantato ocorre na pirite não sozinho, mas com outros composto, provavelmente $Fe(EtX)_3$, $Fe(EtX)_2$ ou hidróxidos de ferro xânticos. Como no nosso sistema os hidróxidos xânticos não foram considerados, desconhecemos as suas condições termodinâmicas, mas fazendo um paralelo com os óxidos e hidróxidos minerais poderemos dizer que eles encontrar-se-iam nas zonas oxidantes do diagrama, o que estaria de acordo com as conclusões do referido autor.

Os resultados por nós obtidos estão também de acordo com alguns dos dados obtidos por Allison (1972) – Tabela V - 1.1. Este autor. após um tratamento de vários sulfuretos durante 10 minutos com uma solução contendo etilxantato, identifica os produtos formados na superfície de cada sulfureto, concluindo que o $Pb(EtX)_2$ é o principal composto formado na superfície da galena, embora em determinadas condições seja possível encontrar uma pequena quantidade dixantato coadsorvido com o xantato de chumbo na superfície da galena. Mas nessa situação a quantidade de EtX_2 representa menos que 1% do total dos compostos formados. Na superfície da calcopirite e pirite apenas consegue identificar dixantato, enquanto que na blenda nenhum composto foi identificado. O mesmo autor, nos seus ensaios mediu também o valor do Eh dos eléctrodos preparados com vários sulfuretos, na presença de 6.25E-04 moles/l de KEX, para um pH=7 e encontrou um valor de 0.06, -0.15, 0.14 e 0.22 V, respectivamente para a galena, blenda, calcopirite e pirite.

Tabela V - 1.1 – Compostos identificados e valor de Eh medido na superfície dos eléctrodos de sulfuretos numa solução de 6.25E-04 M de KEX (Allison, 1972).

Mineral	Composto formado	Eh (V)
Galena	$Pb(EtX)_2$	+0.06
Blenda	Não identificado	-0.15
Pirite	EtX_2	+0.22
Calcopirite	EtX_2	+0.14

Embora nenhum dos ensaios apresentado tenha sido efectuado para um concentração de 6.25E-04 moles/l de etilxantato de potássio, a comparação entre os ensaios com 10^{-5} e 10^{-3} moles/l permite-nos dizer que:

- O valor de Eh medido na superfície do eléctrodo de galena, +0.06 V, se encontra dentro dos limites de estabilidade termodinâmica do composto $Pb(EtX)_2$ definidos pelo nosso modelo.

- Para a blenda Allison não consegue identificar nenhum composto formado na superfície do eléctrodo, sendo o valor do potencial medido igual a -0.15 V. Se no nosso diagrama Eh/pH da Fig. V - 1.10 implantarmos o ponto Eh=-0.15 V / pH=7, verificamos que ele se posiciona no campo de estabilidade termodinâmica da blenda (uma conclusão semelhante poderá ser encontrada repetindo o processo no diagrama Eh/pH correspondente à adição de 10^{-4} moles/l de etilxantato que se encontra integrado no estudo da influência do comprimento da cadeia hidrocarbonatada dos xantatos). O que significa que esse potencial é demasiado redutor para permitir a presença de $Zn(EtX)_2$ ou de EtX_2, visto que uma concentração de 10^{-4} M já é suficiente para a formação de dixantato.

- Embora alguns autores, como o já referido Leppinen, apontem para a existência na superfície da pirite de outros compostos xânticos para além do dixantato, os nossos resultados vão de encontro aos de Allison. Pois, para o valor de Eh por ele medido (0.22 V) para um pH=7, o nosso modelo previu que o composto xântico termodinamicamente estável seria o EtX_2.
- Da comparação entre os resultados gerados pelas nossas simulações e os dados de Allison os resultados mais dissonantes são os relativos à calcopirite, pois, segundo esse autor, para o potencial medido na superfície do eléctrodo (+0.14 V) o composto formado seria o dixantato. Ora, em qualquer um dos ensaios realizados, ao ponto Eh=0.14 V / pH=7 corresponde a existência de xantato de cobre, encontrando-se EtX_2 apenas para potenciais mais oxidantes.

Mas o trabalho de Roos (1990), em que ele desenvolve alguns estudos electroquímicos baseados em voltametria ciclíca de pequena amplitude (SACV) levados a cabo com eléctrodos de calcopirite numa solução aquosa de xantato, mostra que as espécies de xantato de cobre, tais como o CuEtX e o $CUEtX_2$ são responsáveis pela hidrofobização da calcopirite. Sendo de esperar dos resultados dos testes de SCAV que a formação destas espécies resulte da reacção directa entre os iões de cobre e de xantato e, dos dados termodinâmicos, que ocorra para potenciais superiores a –300 mV vs. SCE. As espécies de xantato de cobre podem também ser formadas pela reacção entre os produtos de oxidação da calcopirite e iões xânticos entre –100 e 0 mV vs. SCE. Alguns testes de flutuação efectuados pelo autor confirmaram as conclusões anteriores de que o dixantato sozinho não seria suficiente para conferir flutuabilidade aos grãos de calcopirite (tal como Allison apontava) visto que a flutuabilidade diminui para potenciais onde a

decomposição das espécies de xantato de cobre ocorrem, isto é acima de 100 mV vs. SCE.

Se analisarmos agora os nossos diagramas Eh/pH e lhe implantarmos os valores referidos por Roods (após conversão da escala de potenciais) verificamos que esses valores se encontram dentro da área de estabilidade de CuEtX + $Cu(EtX)_2$.

Uma leitura quantitativa dos mapas

Até aqui temo-nos limitado a analisar os diagramas em termos de campo de estabilidade termodinâmica de cada fase, não tendo ainda referido nada acerca da quantidade existente de cada fase. Como foi expresso durante o desenvolvimento do modelo uma das sua qualidades / vantagens, relativamente aos diagramas clássicos é a possibilidade de saber a cada momento (pH/Eh) a quantidade de cada sólido formado. Isto é possível porque no programa as fases insolúveis também estão incluídas nas equações de balanço de massa, o que significa que o número de moles de cada fase sólida estável é uma consequência directa dos cálculos. Esta capacidade do modelo poderia ter sido usada para fazer um controlo das espécies a representar nos diagramas Eh/pH, pois sabemos da análise efectuada aos ficheiros de resultados, que muitas das espécies se formam em quantidades infinitamente pequenas, por isso poderiam ser eliminadas, sendo por isso necessário definir um limite mínimo abaixo do qual elas não seriam significativas. Mas tendo em conta todos os problemas de instabilidade numérica e imprecisões de que os nossos cálculos padecem, optamos por não impor nenhum limite, representando no diagrama todas

as espécies que o modelo encontrava como termodinamicamente estável em cada ponto.

Mas esta capacidade pode ser usada segundo uma outra perspectiva, como por exemplo para analisar a influência da variação de um parâmetro, como por exemplo a quantidade de etilxantato de potássio, na formação dos compostos metal–xantato e dixantato. Esta análise permitir-nos-á comparar as previsões do modelo termodinâmico para os vários sistemas que temos vindo a estudar com os dados experimentais da adsorsão, ou com os dados da flutuação. Essa comparação será feita estudando o efeito do pH e do Eh na percentagem inicialmente adicionada de etilxantato de potássio que se transformou em xantato de chumbo, zinco, cobre e ferro. O parâmetro escolhido para representar a quantidade de metal-xantato e dixantato formada será a percentagem entre o número de moles formadas de cada um destes compostos e a quantidade de xantato inicialmente adicionada, por exemplo, % $Pb(EtX)_2$.

Por uma questão de simplificação e de não tornar a exposição demasiado extensa optámos por analisar detalhadamente apenas o sistema PbS–H_2O, por isso iremos apenas analisar e interpretar a influência do potencial de oxidação e do pH na percentagem de $Pb(EtX)_2$ formada, que será calculado de acordo com a equação:

$$\%Pb(EtX)_2 = \frac{2\eta Pb(EtX)_2}{N_{EtX}} * 100\%$$

Sendo o número de moles de $Pb(EtX)_2$ formado ($\eta Pb(EtX)_2$) calculado pela diferença entre a quantidade de xantato inicialmente adicionada (N_{EtX})e somatório das espécies xânticas na forma dissolvidas existente para cada par Eh/pH:

BIBLIOTECA F.E. PORTO

$$\eta Pb(EtX)_2 = \frac{N_{EtX} - \left(\left[EtX^-\right] + \left[HEtX\right] + \left[EtX_{2aq}\right] \right)}{2}$$

O número de moles de $Pb(EtX)_2$ pode igualmente ser calculado a partir da equação de balanço de massas feita para o chumbo, que será:

$$\eta Pb(EtX)_2 = N_{Pb} - \left(\begin{array}{l} \left[Pb^{2+}\right] + \left[Pb(OH)_{2aq}\right] + \left[PbOH^+\right] + \left[Pb(OH)_3^-\right] + \\ + \left[HPbO_2^-\right] + \left[Pb_3(OH)_4^{2+}\right] + \left[Pb_4(OH)_4^{4+}\right] + \left[Pb_6(OH)_8^{4+}\right] \end{array} \right)$$

A influência do potencial de oxidação na formação de $Pb(EtX)_2$

As figuras seguintes mostram-nos a % $Pb(EtX)_2$ formada para vários potenciais e para vários valores de pH, e referem-se aos ensaios **ETPBX7**, **ETPBX5** e **ETPBX3**, que correspondem concentrações de 10^{-7}, 10^{-5} e 10^{-3} moles /l de etilxantato de potássio, respectivamente.

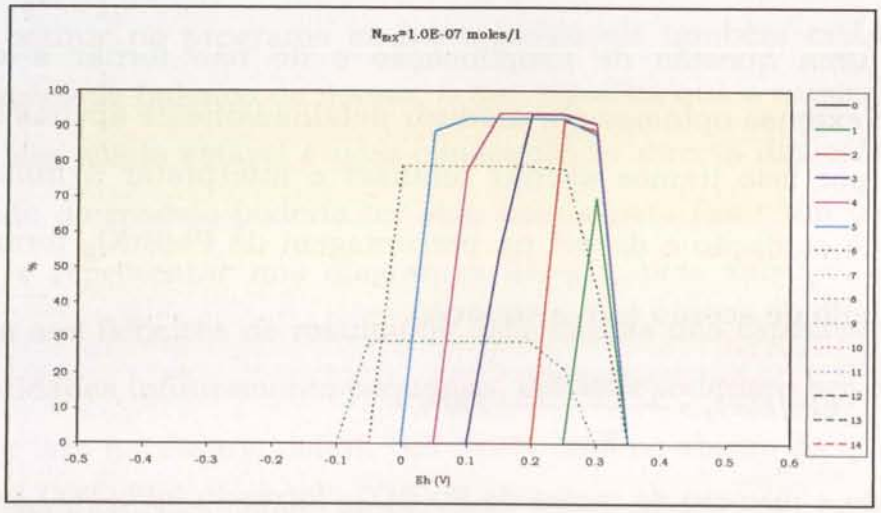


Fig. V - 1.15 - O efeito do Eh na percentagem de $Pb(EtX)_2$ formado para uma concentração de 10^{-7} M de KEX, para vários pH.

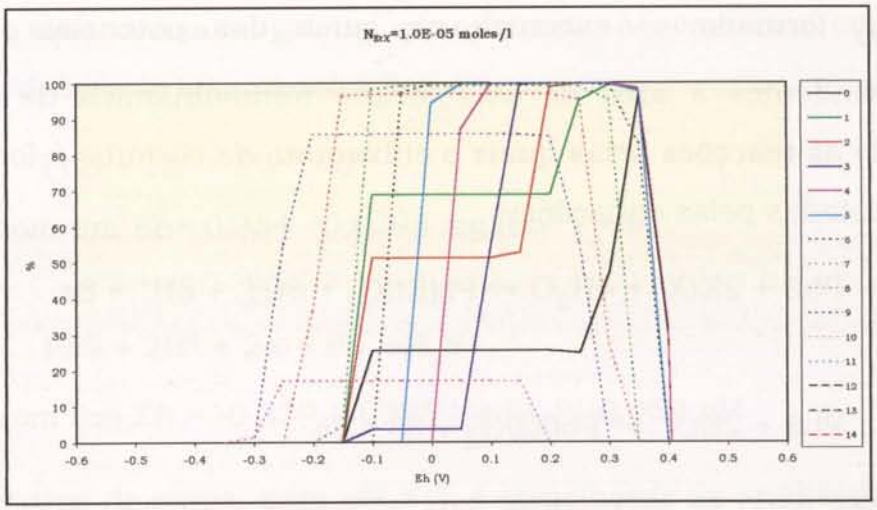


Fig. V - 1.16 - O efeito do Eh na percentagem de $Pb(EtX)_2$ formado para uma concentração de 10^{-5} M de KEX, para vários pH

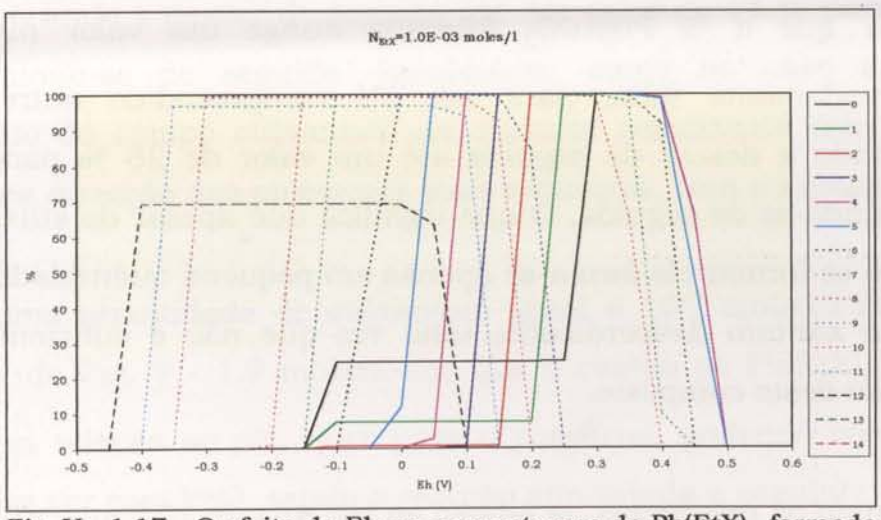


Fig. V - 1.17 - O efeito do Eh na percentagem de $Pb(EtX)_2$ formado para uma concentração de10^{-3} M de KEX e para vários pH

A análise quantitativa dos gráficos (Fig. V - 1.15, Fig. V - 1.16 e Fig. V - 1.17) e a sua confrontação com os respectivos diagramas Eh/pH, permite-nos interpretar algumas das conclusões tiradas anteriormente quando se procedeu à leitura qualitativa desses diagramas. Assim teremos:

1) Para uma quantidade de 10^{-7} moles/l de etilxantato de potássio, o diagrama Eh/pH (Fig. V - 1.5) mostra-nos que praticamente todo o

$Pb(EtX)_2$ formado se encontra na gama dos potenciais oxidantes correspondentes à área de estabilidade termodinâmica da anglesite. Podendo as reacções pelas quais o etilxantato de chumbo é formado ser representadas pelas equações:

$$PbS + 2EtX^- + 4H_2O \rightleftharpoons Pb(EtX)_2 + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$$

e

$$PbS + 2EtX^- \rightleftharpoons Pb(EtX)_2 + S^o + 2e$$

Por outro lado, vê-se também que o campo estabilidade de $Pb(EtX)_2$ aumenta para pH crescentes na direcção dos potenciais redutores.

A análise quantitativa feita a partir da Fig. V - 1.15, permite-nos concluir que a % $Pb(EtX)_2$ formada atinge um valor máximo de aproximadamente 92%, para um pH compreendido entre 2 e 4, começando a descer de seguida até um valor de 28 % para pH=7 e extinguindo-se de seguida. O que significa que apesar do etilxantato de chumbo se formar ele forma-se apenas em pequena quantidade, sendo o restante xantato desperdiçado, uma vez que não é suficiente para a formação deste composto.

2) Analisando os resultados da adição ao sistema de 10^{-5} moles/l, (Fig. V - 1.16) verifica-se que as curvas de distribuição de % $Pb(EtX)_2$ se podem dividir em dois tipos. Um, correspondente aos ambientes muito ácidos, pH < 3, em que a % de $Pb(EtX)_2$ é muito elevada, da ordem de quase 100% para ambientes oxidantes, caindo de seguida para valores intermédios, onde se mantém até que o potencial de oxidação atinge valores de potencial negativos. A forma característica destas curvas pode ser interpretada como o resultado do fenómeno de decomposição

anódica que afecta a galena quando esta se encontra em soluções ácidas, de acordo com as reacções:

$$PbS + 2h^+ = Pb^{2+} + S^\circ$$

com um $Eh = 0.354 + 0.0295 \log [Pb^{2+}] + S^\circ$

e

$$PbS + 2H^+ + 2e^- = Pb^\circ + H_2S$$

com um $Eh = -0.339 - 0.0295 \log [H_2S] - 0.059\ pH$

O outro tipo de curva, para pH > 3, é semelhante às analisadas no caso anterior, verificando-se que a % de $Pb(EtX)_2$ formada atinge um valor máximo de aproximadamente 100% para um pH compreendido entre 4 e 8, começando a descer de seguida até um valor de 17 % para pH=10 e extinguindo-se de seguida. Igualmente, como no caso anterior, o aumento do campo etilxantato de chumbo coexistente com anglesite, dá-se na direcção dos potenciais mais redutores, com o aumento do pH.

3) Para uma quantidade de etilxantato igual a 10^{-3} moles/l o diagrama Eh/pH da Fig. V - 1.9 mostra-nos que o campo de $Pb(EtX)_2$ aumenta, quer em relação ao pH, quer para o potencial, podendo coexistir pela primeira vez com PbO, sendo a reacção apropriada a seguinte:

$$2PbS + 2EtX^- + 8H_2O \rightleftharpoons PbO + Pb(EtX)_2 + 2SO_4^{2-} + 16\ H^+ + 14e$$

Verifica-se também que para este ensaio a concentração de xantato já é suficiente para a formação de dixantato que irá resultar da oxidação do etilxantato de chumbo, de acordo com a reacção:

$$Pb(EtX)_2 \rightarrow EtX_2 + Pb^{2+} + 2e$$

e da oxidação dos iões xânticos:

$$2EtX^- \rightleftharpoons EtX_2 + 2e$$

Da análise do gráfico da percentagem de $Pb(EtX)_2$ formado (Fig. V - 1.17), vemos que para pH maior que 4 o comportamento das curvas, tal como anteriormente, denota um aumento do campo de $Pb(EtX)_2$ no sentido dos ambientes redutores à medida que o pH aumenta. Mas contrariamente ao que acontecia na Fig. V - 1.16 o estilo característico dos pH muito ácidos, praticamente desaparece, mantendo-se apenas para pH ≤ 1, mas com % $Pb(EtX)_2$ muito menores.

Mas o facto de, para esta concentração, a formação de dixantato já ser possível o gráfico da Fig. V - 1.17, construído considerando apenas $Pb(EtX)_2$, necessita de ser actualizado, transforma-se na Fig. V - 1.18, representativa do quantidade total de compostos xânticos formados - $Pb(EtX)_2 + EtX_2$.

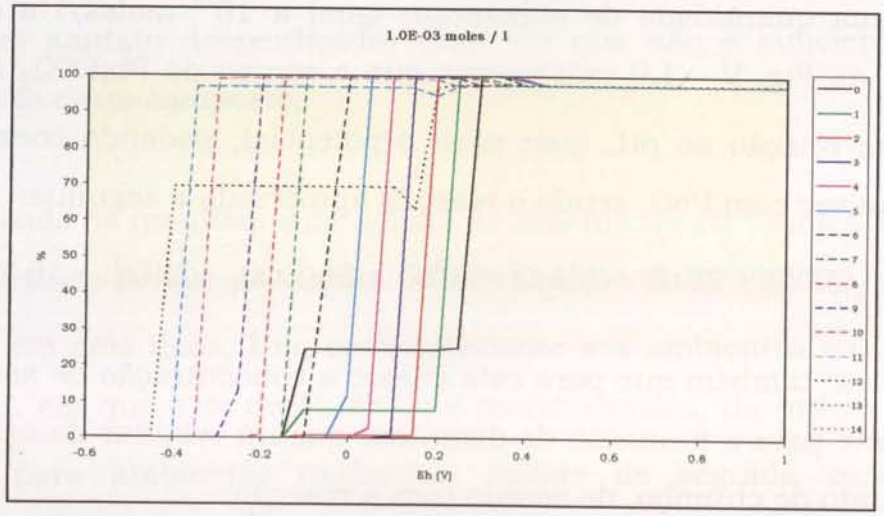


Fig. V - 1.18 - O efeito do Eh na percentagem total de espécies formadas ($Pb(EtX)_2 + EtX_2$) para uma concentração de 10^{-3} M de etilxantato de potássio, para vários valores de pH.

Como podemos ver pela Fig. V - 1.18, à medida que o potencial e o pH vão aumentando todos os perfis vão convergindo sucessivamente para um único correspondente a uma % de cerca de 97%. Verifica-se também que com o aumento do potencial a oxidação do $Pb(EtX)_2$ em dixantato acarreta consigo uma diminuição da percentagem de compostos formados e por isso adsorvidos na superfície da galena, o que em termos de flutuação se poderá traduzir num decréscimo da recuperação.

Relacionando agora a descrição dos perfis de $\%Pb(EtX)_2$ com os respectivos mapas e centrando-nos apenas no ensaio correspondente à adição de 10^{-5} moles/l (Fig. V - 1.16), notamos, por exemplo, que para um pH=0 e para a gama de potenciais –0.1 / 0.25 V apenas 25 % do xantato está na forma de $Pb(EtX)_2$ que são os potenciais em que o etilxantato de potássio coexiste com a galena. Quando o potencial sobe para 0.3 V verifica-se que esta percentagem aumenta para aproximadamente o dobro e que para potenciais superiores praticamente todo o xantato precipita na forma de $Pb(EtX)_2$. Ora, este aumento corresponde, como podemos ver na Fig. V - 1.17, ao momento em que a galena deixa de existir, passando a formar-se anglesite que irá coexistir com o etilxantato de chumbo. O que significa que este comportamento está em harmonia com os valores do produto de solubilidade da galena e da anglesite ($K_{PbS}=10^{-27.76}$ e $K_{PbSO_4}=10^{-8.27}$), que nos indicam que a anglesite é mais solúvel que a galena, por isso, esta ao hidrolizar-se disponibilizará uma maior quantidade de iões Pb^{2+} para a formação de $Pb(EtX)_2$.

Para os restantes perfis verifica-se que com o aumento do potencial a % $Pb(ETX)_2$ sobe abruptamente desde zero até um máximo onde permanece durante um certo intervalo antes de cair de novo para zero para um outro potencial crítico.

Como conclusão da análise da dependência de $Pb(EtX)_2$ formado com o Eh podemos referir que:

- sob condições extremamente redutoras ou oxidantes, o $Pb(EtX)_2$ nunca é estável e, por isso, para níveis de etilxantato de potássio insuficientes para a formação de dixantato, não será de esperar que a flutuação ocorra (Fig. V - 1.15 e Fig. V - 1.16). Mas que para concentrações mais elevadas de etilxantato de potássio, por exemplo 10^{-3} moles/l o dixantato já se forma em ambientes oxidantes, por isso já será possível a flutuação em ambientes mais oxidantes (Fig. V - 1.18).

A influência do pH na formação de $Pb(EtX)_2$

Para estudar a dependência de $Pb(EtX)_2$ do pH, tal como no caso do Eh, recorremos aos perfis de variação da percentagem de xantato de chumbo formada, mas optamos apenas por apresentar gráfico correspondente à adição de 10^{-5} moles/l de etilxantato de potássio.

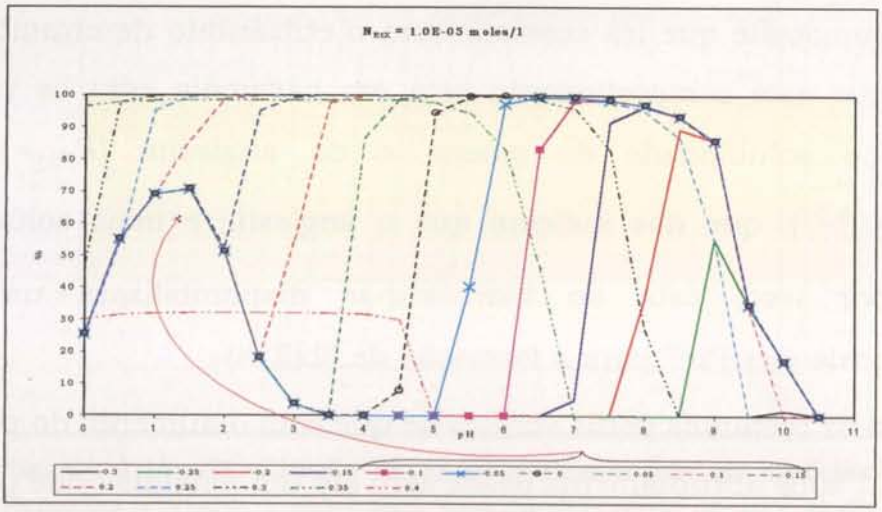


Fig. V - 1.19 – A influência do pH na percentagem total de espécies xânticas formadas para uma concentração de 10^{-5} moles/l de etilxantato de potássio, para vários Eh.

que na da galena. O hiato existente entre os dois máximos, em que a formação do xantato de chumbo é inibida, poderá ser interpretado como um reflexo da transição de PbS para $PbSO_4$ e da diferença na solubilidade dos dois minerais. A forma das várias curvas pode ser explicada do seguinte modo: inicialmente, para baixos pH, a galena é suficientemente solúvel havendo por isso iões Pb^{2+} suficientes para que $Pb(EtX)_2$ precipite. Com o aumento do pH os iões plumbíferos são esgotados pela hidrólise, e por isso o $Pb(EtX)_2$ desaparece completamente, até que a transição de fases $PbS/PbSO_4$ é encontrada. E aí, como o a anglesite é mais solúvel ela é e capaz de fornecer mais iões Pb^{2+} para que o etilxantato de chumbo possa reaparecer. É de notar que o hiato é mais estreito à medida que o potencial se torna mais positivo acabando por desaparecer para potenciais mais oxidantes. Este facto é devido às condições de estabilidade termodinâmica da anglesite, que, como podemos ver pela Fig. V - 1.1, em ambientes mais ácidos é estável para potenciais mais oxidantes. Para valores de Eh superiores a 0.2 V apenas existe anglesite, por isso não há a formação de nenhum hiato.

O paralelismo entre a percentagem de compostos metal-xantato e a recuperação de um processo de flutuação.

Um outro tipo de análise pode também ser feito a partir dos gráficos anteriormente apresentados, pois é de realçar que a forma geral das curvas representativas da quantidade de $Pb(EtX)_2$ em função da variação do potencial é muito similar ao observado experimentalmente por alguns

autores sobre a variação da flutuabilidade dos sulfuretos, por exemplo, galena (Fig. V - 1.20) e calcocite (Fig. V - 1.21) em função do potencial.

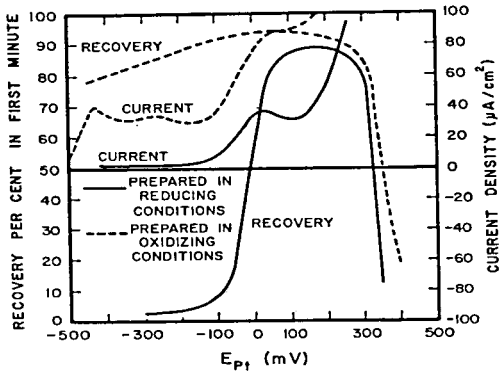


Fig. V - 1.20 – Recuperação da flutuação e corrente anódica da galena em função do potencial na presença de etilxantato para um pH=8, após preparação em ambientes oxidantes e redutores (Woods and Richardson, 1986).

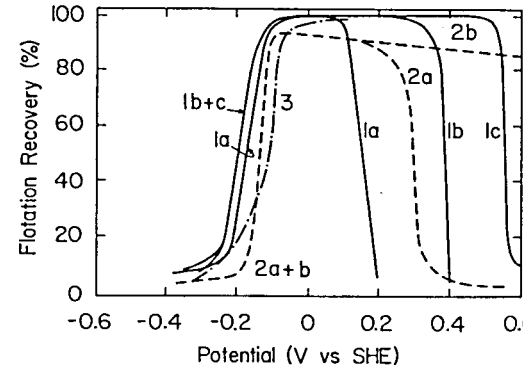


Fig. V - 1.21 – Recuperação da flutuação da calcocite com etilxantato em função do potencial numa solução com diferentes pH's: 1 e 2(a) pH=11; 1 e 2(b) pH=8; 1(c) pH=5; 3 pH=9.2, encontrados por vários autores (Woods and Richardson, 1986).

Do resultado desses trabalhos experimentais pode concluir-se que com o aumento do potencial a recuperação da flutuação aumenta rapidamente para um potencial crítico, permanecendo nesse nível durante um determinado intervalo de variação do Eh, até que atinge um outro valor critico do potencial que provoca uma descida igualmente abrupta da recuperação para valores da ordem de zero. O que significa que a flutuação não é possível sob condições muito redutoras nem muito oxidantes.

Dos resultados gerados pelo modelo não podemos inferir nada relativamente às possíveis recuperações esperadas para os ensaios de flutuação simulados, no entanto, a partir dos vários diagramas Eh/pH anteriormente apresentados, poderemos dizer que uma flutuação em que o etilxantato de potássio seja o colector utilizado com uma concentração de 10^{-3} moles/l, dever-se-á realizar para:

- um pH inferior a 12 , no caso da galena;
- para qualquer valor de pH, no caso da calcopirite;
- para pH inferior a 9.5, no caso da blenda;
- para pH inferior a 7, no caso da pirite.

Mas por outro lado, sabemos que para que os sulfuretos flutuem é necessário a formação e adsorsão de compostos metal–xantato que conferirá hidrofobicidade à superfície desses minerais. Por isso, pensamos que não será desapropriado fazer uma analogia entre a recuperação e a quantidade de moles de complexo metal-xantato formadas. Mas não se pode, de modo algum, esquecer que esta "medida" (% $Pb(EtX)_2$, % CuEtX + $Cu(EtX)_2$, %$Zn(EtX)_2$ ou % $Fe(EtX)_2$) é apenas um indicador qualitativo da maior ou menor possibilidade de flutuação. Isto porque se a percentagem de metal-xantato formado for muito baixa, certamente a desejável hidrofobilicidade será igualmente reduzida. Contrariamente, se todo o xantato introduzido for utilizado na formação desses complexo, então a probabilidade de adsorsão deste composto será maior, logo uma maior hidrofobicidade será de esperar.

Nessa perspectiva podemos, por exemplo, analisar o comportamento de calcopirite quando ao sistema são adicionadas quantidades sucessivas de etilxantato de potássio. Como vimos anteriormente nos diagramas Eh/pH gerados para o sistema $CuFeS_2$–H_2O com concentrações de 10^{-7}, 10^{-5} e 10^{-3} moles/l de xantato (Fig. V - 1.6, Fig. V - 1.8 e Fig. V - 1.11) o campo de estabilidade dos xantatos de cobre abrangia toda a gama de pH.

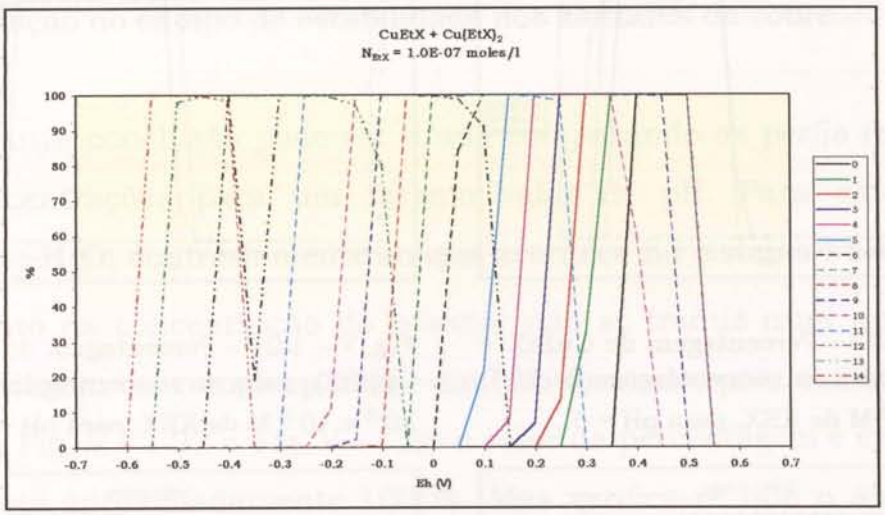


Fig. V - 1.22 – Percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ formado para uma concentração de 10^{-7} moles/l de etilxantato de potássio, para vários valores de pH.

Como pode ver-se na Fig. V - 1.22, para a menor concentração de etilxantato ensaiada, a percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ formado é praticamente 100% em toda a gama de pH. Por outro lado, verifica-se que à medida que o pH aumenta o campo de estabilidade dos xantatos de cobre prolonga-se para potenciais mais redutores, até que o pH se torna muito alcalino (pH=11) e o campo começa a diminuir, acabando por fixar-se nos ambientes exclusivamente redutores (para pH=13 e 14). Para as restantes concentrações de etilxantato de potássio verifica-se que a distribuição compostos xânticos formados, para os vários valores de pH é semelhante à encontrada para 10^{-7} moles/l, daí teremos decidido não os apresentar todos os perfis, optando por comparar o campo de estabilidade de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ apenas em 3 situações, pH=5, pH=8, pH=11 e pH=14.

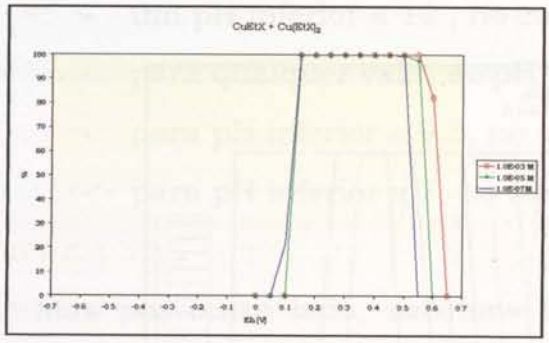


Fig. V - 1.23 - Percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ para as concentrações de 10^{-7}, 10^{-5} e 10^{-3} M de KEX, para pH = 5.

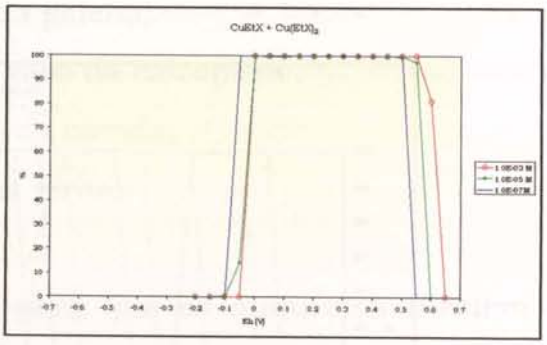


Fig. V - 1.24 - Percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ para as concentrações de 10^{-7}, 10^{-5} e 10^{-3} M de KEX, para pH = 8.

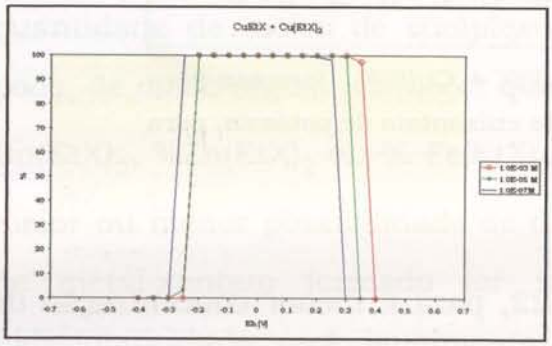


Fig. V - 1.25 - Percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ para as concentrações de 10^{-7}, 10^{-5} e 10^{-3} M de KEX, para pH = 11.

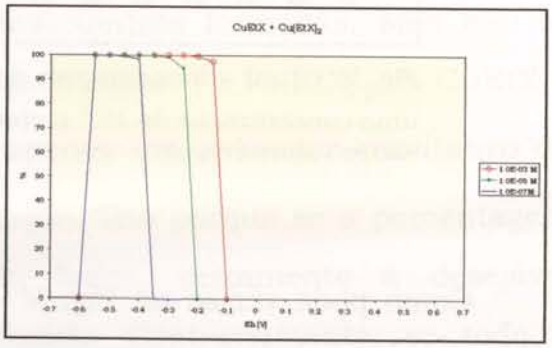


Fig. V - 1.26 - Percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ para as concentrações de 10^{-7}, 10^{-5} e 10^{-3} M de KEX, para pH = 14.

A observação das 4 figuras anteriores, representativas dos perfis de distribuição de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ formado para 3 concentrações diferentes de etilxantato de potássio, para pH=5, pH=8, pH=11 e pH=14, mostra-nos que:

- tal como anteriormente tinha sido referido a propósito da Fig. V - 1.22 verifica-se que o campo de estabilidade dos xantatos de cobre aumenta à medida que o pH se torna mais alcalino, sendo esse aumento no sentido dos ambientes mais redutores. Mas quando o pH se torna muito

alcalino $Cu(EtX)_2$ deixa de ser estável, assistindo-se por isso a uma diminuição do campo de estabilidade dos xantatos de cobre.

- uma outra conclusão pode ser tirada comparando os perfis relativos às 3 concentrações para um mesmo valor de pH. Para este sistema $CuFeS_2$–H_2O, contrariamente ao que acontece no sistema PbS–H_2O, um aumento na concentração do colector não se traduz num aumento da percentagem de complexo metal–xantato formado, pois como pode ver-se nas Fig. V - 1.23 a Fig. V - 1.26 o valor da percentagem é em todos os casos de aproximadamente 100 %. Mas verifica-se que o aumento da concentração se traduz num alargamento do campo de estabilidade dos xantatos de cobre até potenciais mais oxidantes, sendo o seu limite inferior praticamente inalterado.

Como vimos da análise que acabamos de fazer, quer um aumento do pH (excepto para pH muito alcalino) quer um aumento na concentração, implicam um aumento no campo de estabilidade de CuEtX + $CuEtX_2$ para ambientes de potencial mais reduzido, sendo sempre a percentagem destes compostos formados igual a 100 %. O que significaria, de acordo com analogia há pouco estabelecida, que a probabilidade da calcopirite flutuar seria igualmente elevada para qualquer valor de pH escolhido. Mas, se tivermos em conta a dificuldade que existe em definir o que é o potencial se oxidação de uma polpa de flutuação (o potencial na superfície dos minerais, o potencial de mistura, etc.) e, consequentemente, a dificuldade em encontrar um valor para o Eh, adicionando a isso a dificuldade que existe em manter esse valor inalterável durante toda uma operação de flutuação devido a vários factores, como por exemplo, a adição de reagentes e constante aerização da polpa, os nossos diagramas Eh/pH e os perfis

representativos da percentagem de compostos metal–xantato formados têm que ser lidos tomando em consideração as variabilidades que são introduzidas pelas incertezas dos dados utilizados. Se por um lado pretendemos que essa percentagem seja o máximo possível, pois esta representará uma maior probabilidade de adsorsão dos compostos xânticos e consequentemente uma maior hidrofobicidade da superfície do mineral. Por outro lado, pretendemos que esse valor máximo se mantenha durante um intervalo mais longo, que nos nossos diagramas significa uma gama de potenciais de oxidação mais extensa, pois assim poderemos lidar melhor com a incerteza do valor de Eh na polpa em cada instante. Complementando a analogia anterior com esta nova premissa, poder-se-á concluir da Fig. V - 1.22 que a flutuação da calcopirite se deverá realizar numa gama de pH compreendida entre 7 e 10. Este intervalo é igualmente válido para as concentrações de 10^{-5} e 10^{-7} moles/l de etilxantato de potássio, pois para estas corridas estes são também os valores de pH em que percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ assume um valor máximo para um intervalo de Eh mais abrangente.

Segundo esta perspectiva, se recuarmos um pouco e analisarmos o sistema PbS – H_2O podemos concluir que, por exemplo para uma concentração de 10^{-3} moles/l de etilxantato de potássio (Fig. V - 1.17), o pH mais aconselhável para a flutuação se deverá situar entre 8 e 10.

Uma conclusão idêntica será tirada futuramente para o sistema ZnS-H_2O quando este sistema for analisado em pormenor durante o estudo da influência do comprimento da cadeia hidrocarbonatada do xantatos na flutuação da blenda. Desse estudo ir-se-á concluir que a flutuação da blenda com etilxantato de potássio dever-se-á processar com um pH a compreendido entre 8 e 9.

Para o sistema FeS_2–H_2O os diagramas Eh/pH gerados para diferentes concentrações de etilxantato de potássio mostraram-nos que a formação de $Fe(EtX)_2$ só é possível para concentrações superiores a 10^{-3} moles/l (Fig. V - 1.12) e para pH compreendido entre 3.5 e 7. Podendo a variação da percentagem de xantato de ferro formado em função do potencial de oxidação ser analisada na figura:

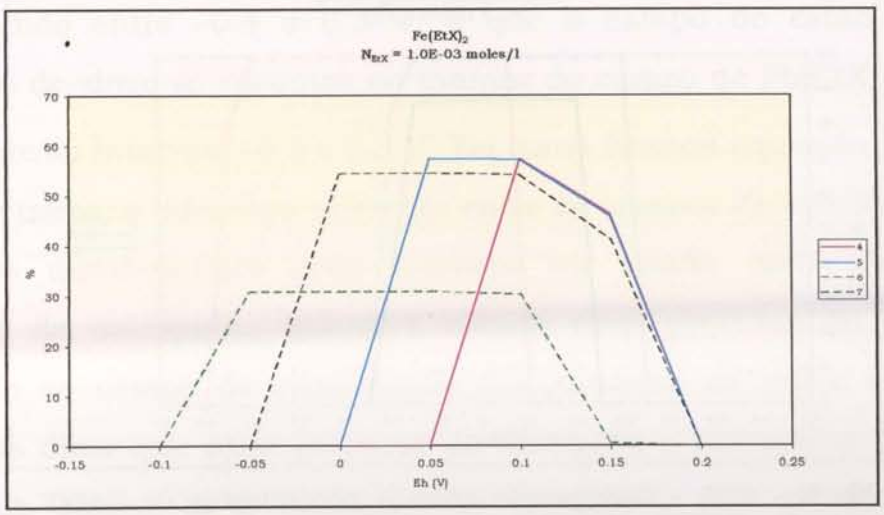


Fig. V - 1.27 – Percentagem de $Fe(EtX)_2$ formado para uma concentração de 10^{-3} moles/l de KEX para vários pH.

Como pode ver-se a formação de xantato de ferro só é possível dentro dum limite muito estreito de pH, e mesmo aí a percentagem de $Fe(EtX)_2$ apenas atinge um máximo de cerca de 50% para pH=4, 5 e 6 diminuindo depois para 30 % e extinguido-se de seguida para pH=8. Se continuarmos a ter em conta a analogia anteriormente estabelecida, podemos dizer que a flutuação da pirite se deverá efectuar para pH compreendido entre 4 e 6, o que vai de encontro a uma das regras empíricos da flutuação, que nos diz que a pirite deverá ser flutuada numa polpa com pH ácido.

Em resumo, a análise que acabamos de fazer permite-nos separar os 4 sulfuretos que vimos analisando em dois grupos, em termos de pH de flutuação:

- um grupo, constituído pela calcopirite, galena e blenda, que se caracteriza pelo pH mais aconselhável para a flutuação ser encontrar entre 8 e 10;
- o segundo grupo, formado apenas pela pirite, que é caracterizado por uma flutuação em meio ácido.

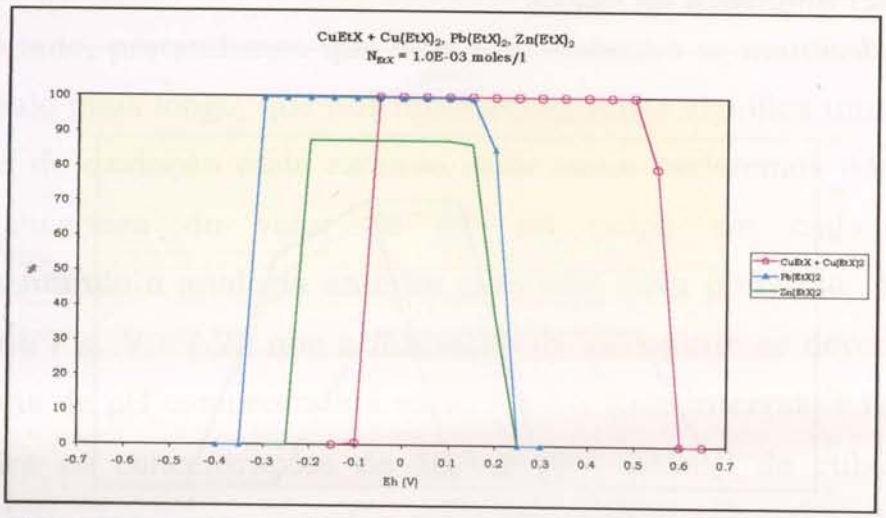


Fig. V - 1.28 – Comparação entre a percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$, $Pb(EtX)_2$ e $Zn(EtX)_2$ formados para uma concentração de 10^{-3} moles/l de etilxantato de potássio e para um pH = 9.

Esta diferenciação feita em termos de pH permite-nos separar a pirite dos restantes sulfuretos se a flutuação for efectuada em meio ácido. Mas como os outros 3 sulfuretos possuem valores de pH aconselháveis idênticos não poderemos separá-los, se apenas tivermos em conta esse parâmetro, teremos ainda que proceder a mais uma análise para tentar encontrar uma separação. Nesse sentido apresentamos de seguida um gráfico que compara o campo de estabilidade dos vários compostos metal-xantato, para um pH=9. Este valor foi escolhido, apenas porque é o ponto médio do intervalo, e porque as conclusões retiradas a partir dele são extensíveis aos outros.

Como vemos pela Fig. V - 1.28, para um pH=9, a percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$ e $Pb(EtX)_2$ formados apresentam valores semelhantes e da ordem dos 100%, enquanto $Zn(EtX)_2$ não atinge 90%. Mas ao analisar cada um dos perfis verifica-se que os etilxantatos de cobre são estáveis para potenciais mais oxidantes, com Eh a variar entre 0.15 e 0.65 V, enquanto o etilxantato de chumbo é estável para potenciais mais redutores, Eh compreendido entre –0.4 e 0.3 V, e que o campo de estabilidade do etilxantato de zinco se encontra no interior do campo de $Pb(EtX)_2$, com Eh pertencente ao intervalo –0.3 e 0.3 V. Tal como fizemos aquando da análise dos pH óptimos, a diferença existente entre os campos de estabilidade dos compostos metal-xantato pode também ser usada para promover a separação da calcopirite, galena e blenda num processo de flutuação. Atendendo ao campo de estabilidade dos xantatos de cobre e chumbo, poderemos dizer que num processo de flutuação a calcopirite poder-se-á separar da galena se a flutuação for conduzida com potenciais mais oxidantes, enquanto que a separação inversa da galena de uma polpa com calcopirite será possível se o potencial for mais reduzido. Esta conclusão vem de encontro à encontrada por Guy e Trahar (1984) cujos estudos mostraram que em sistemas minerais simples a calcopirite pode ser flutuada da galena com potenciais mais oxidantes, enquanto que a separação inversa da galena da calcopirite será possível em condições mais redutoras (Woods et al, 1986). Esta conclusão é igualmente válida para os restantes valores do intervalo de pH aconselhável para a flutuação destes dois minerais.

Enquanto que, para esta concentração de etilxantato de potássio a separação entre a calcopirite e galena se pode processar facilmente invocando apenas a variação do potencial de oxidação da polpa, a separação entre a galena e blenda é difícil, pois como vimos na Fig. V -

1.28, a diferença entre os potenciais de oxidação dos respectivos metal–xantatos é mínima. No entanto, para o caso em análise a percentagem de $Zn(EtX)_2$ é menor que a de $Pb(EtX)_2$, significando que a adsorsão do composto xântico na superfície da blenda seria menor, o que de acordo com a analogia previamente feita, implicaria uma menor hidrofobicidade, logo a probabilidade da blenda flutuar seria também menor. Mas, de qualquer modo ela flutuaria sempre, em maior ou menor quantidade, o que provocaria uma contaminação no concentrado de galena. Para fazer face a esta situação podemos lançar mão de algumas estratégias:

- a variação da quantidade de colector utilizado. Por exemplo, se em vez de uma concentração de 10^{-3} moles/l fosse usada uma concentração de 10^{-5} moles/l essa situação já não sucedia, pois não havia formação de $Zn(EtX)_2$, sendo a distribuição dos compostos metal–xantato, para o mesmo valor de pH=9, apresentada na Fig. V - 1.29:

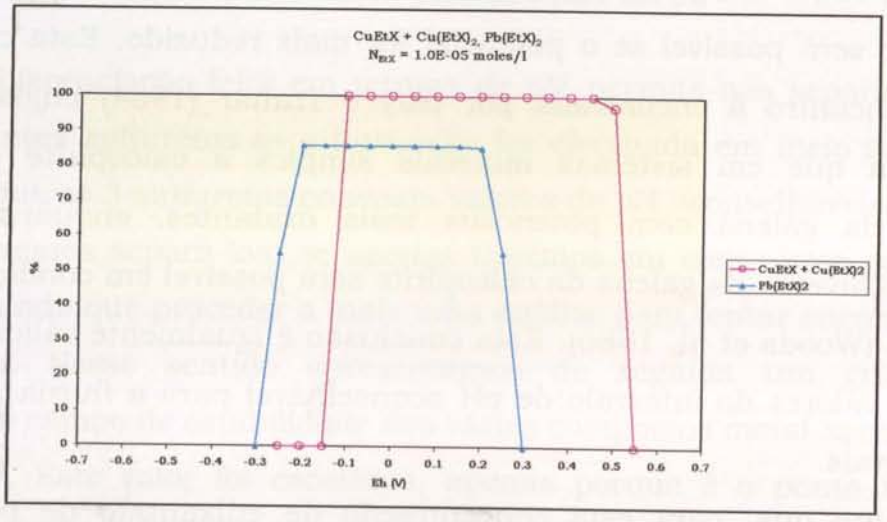


Fig. V - 1.29 – Comparação entre a percentagem de CuEtX + $Cu(EtX)_2$, $Pb(EtX)_2$ e $Zn(EtX)_2$ formados para uma concentração de 10^{-5} moles/l de etilxantato de potássio e para um pH = 9.

Como podemos ver pela Fig. V - 1.29, para esta concentração de etilxantato de potássio, não há formação de $Zn(EtX)_2$ o que significaria que a flutuação da blenda seria muito difícil. A inexistência de xantato de zinco para esta concentração de etilxantato vem de encontro a um dos pressupostos que habitualmente acompanha a flutuação da blenda, que nos diz que este mineral só é flutuável com xantatos de potássio, se for utilizado um xantato de cadeia suficientemente longa ou então uma concentração suficientemente elevada.

Por outro lado, podemos também constatar que a percentagem de $Pb(EtX)_2$ formado diminui, enquanto que CuEtX + $Cu(EtX)_2$ se mantém nos 100%, sofrendo apenas um ligeiro deslocamento para potenciais um pouco menos oxidantes. O que significaria que a galena se tornaria menos flutuável. Esta característica poderia também ser usada como uma alternativa para uma flutuação diferencial de calcopirite, galena e blenda.

Uma outra estratégia possível para a separação da galena e blenda seria a utilização de reagentes modificadores das propriedades superficiais da blenda, ou seja a utilização de depressores. Estes reagentes ao actuarem na superfície da blenda inibem a sua flutuação, o que permitiria a colectagem e consequente flutuação da galena. Posteriormente, a utilização de outros reagentes, os activadores, promoveriam de novo as características de flutuação da blenda.

Estas são algumas das metodologias possíveis para a separação dos principais sulfuretos e a sua individualização permiti-nos tratá-los separadamente nos capítulos seguintes, onde serão analisados de um modo mais detalhado. Assim teremos:

- Análise da depressão e activação da blenda;

- Análise da influência do comprimento da cadeia hidrocrbonatada dos xantatos na flutuação da blenda;

- Análise da flutuação diferencial de um minério complexo.

As coisas belas,
as que deixam cicatrizes nas memórias dos homens,
por que motivo serão belas?
E belas, para quê?

Se acaso as coisas não são coisas em si mesmas,
mas só são coisas quando coisas percebidas,
porque direi das coisas que são belas?
E belas, para quê?

Se acaso as coisas forem coisas em si mesmas,
sem precisarem de ser coisas percebidas,
para quem serão belas essas coisas?
E belas, para quê?

A. Gedeão, *Poema das coisas belas*
In Poesia Completa, 1996

Análise da influência do comprimento da cadeia hidrocarbonatada dos xantatos na flutuação da blenda

A tecnologia do fabrico dos reagentes baseia-se fundamentalmente em dois raciocínios:

- A parte reactiva da molécula, para ser específica de determinado mineral (ou minerais), deverá ser estudada em termos de reactividade química e compatibilidade geométrica com as moléculas / iões exibidos pelos planos cristalinos das faces dos grãos minerais;
- O carácter aerófilo do revestimento produzido por um dado reagente aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonatada.

Dos sulfuretos comuns a blenda é aquele que tradicionalmente é mais difícil de flutuar. Por isso as sua características de flutuação têm sido

objecto de um grande número de estudos, quer na ausência, quer na presença de activadores, e com vários tipos de colectores. Neste capítulo não nos iremos prender com os problemas da activação (que serão abordados no Cap. V – 3.), mas apenas com o comportamento da blenda em presença de dois colectores diferentes, pois esse é um dos métodos encontrados para ultrapassar os problemas da fraca flutuabilidade deste mineral. Segundo as rotinas empíricas de flutuação a escolha de um colector de cadeia mais longa conduz a melhores recuperações. Daí o aparecimento da regra de que a blenda pode ser flutuada sem activação prévia se for utilizado um xantato de cadeia suficientemente longa ou com uma concentração de xantato suficientemente elevada.

Utilizemos então o sistema **ZnS – Xantato – Água** para ilustrar a dependência da flutuação de um mineral do comprimento da cadeia hidrocarbonatada. A estratégia seguida para investigar esta questão consistiu em:

- Comparar o comportamento (evolução) dos vários minerais, principalmente da blenda, quando são utilizadas diferentes quantidades de um mesmo tipo de xantato.
- Estudar a evolução dos campos de estabilidade dos vários compostos sólidos perante dois xantatos homólogos, a saber o etil- e o amilxantato de potássio (KEX e KAX, respectivamente).

Para iniciar o estudo, começamos por realizar um ensaio padrão, que correspondia à não adição de nenhum xantato, para uma concentração de zinco e enxofre igual a 4.5E-01 moles/l, (N_{Zn} e N_S respectivamente), sendo o diagrama gerado semelhante ao diagrama Eh/pH da Fig. V – 1.2 (Cap. IV -1). De seguida são efectuadas duas séries de corridas - **ETZNX** e **AMZNX** -

na primeira são adicionadas quantidades sucessivamente maiores de etilxantato de potássio, tendo por objectivo estudar a evolução dos diagramas gerados para diferentes concentração de um mesto tipo de xantato. Posteriormente, todos os ensaios foram repetidos para as mesmas concentração de amilxantato de potássio (KAX) para averiguar o comportamento do sistema perante este colector de cadeia mais longa.

As simulações com etilxantato de potássio

Ensaiando sucessivamente as concentrações de 10^{-9}, 10^{-8}, 10^{-7}, 10^{-6} e 10^{-5} moles/l de KEX, não se constatou formação de qualquer espécie xântica, sendo os diagramas obtidos semelhantes ao da Fig. V – 1.2.

Os diagramas seguintes, gerados para concentrações de N_{EtX} de 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} e 10^{-1} moles/l já mostram a formação de vários compostos xânticos.

A) **ENSAIO ETZNX4**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l
- N_S=4.5E-01 moles/l
- N_{EtX}=1.0E-04 moles/l

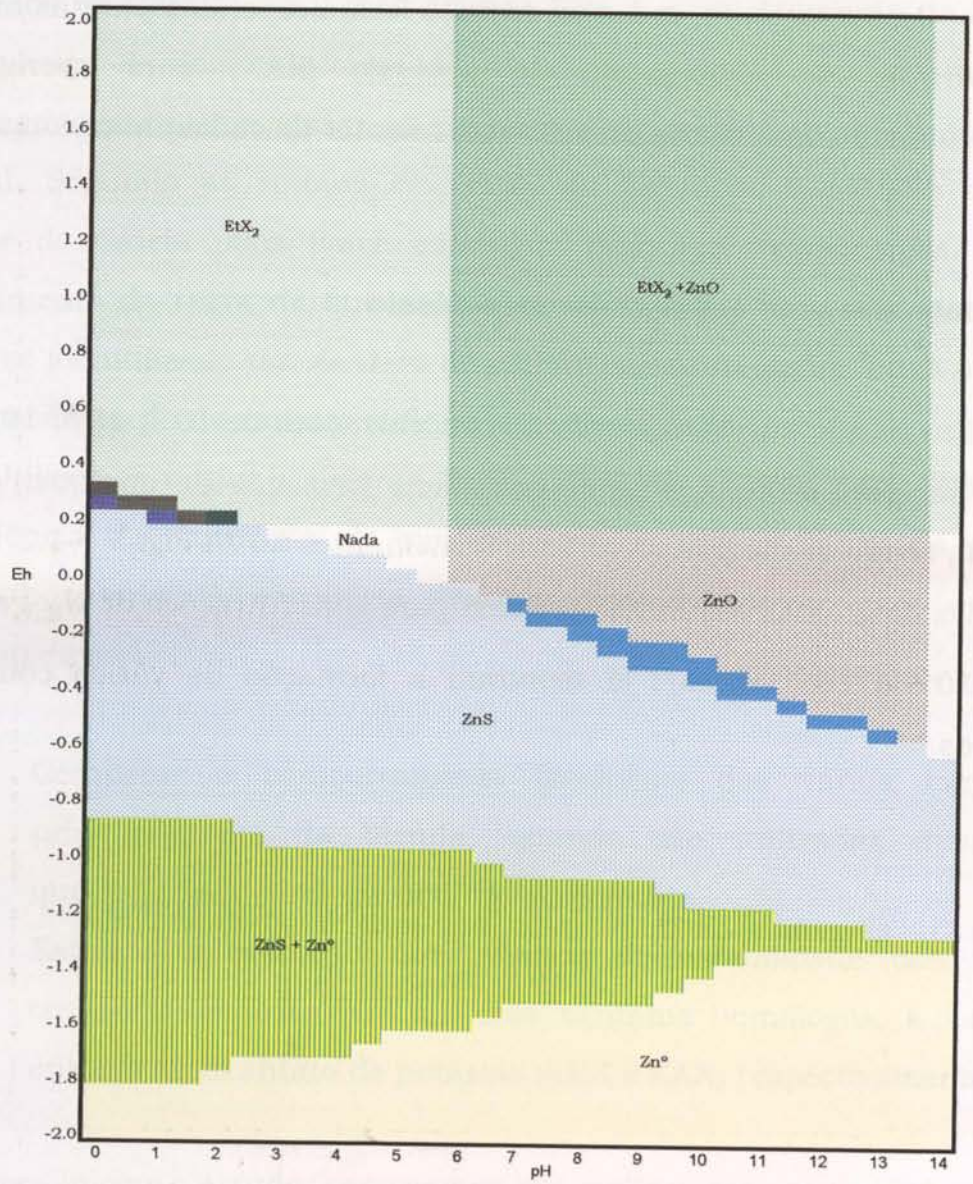


Fig. V - 2.1 – Diagrama Eh/pH **ETZNX4** com N_{Zn}=4.5E-01; N_S=4.5E-01 e N_{EtX}=1.0E-04 moles/l

Legenda:

ZnS
ZnO
Zn°
EtX_2
ZnS + ZnO
$ZnS + EtX_2$
ZnS + Zn°
ZnS + S°
EtX_2 + ZnO
ZnS+ S° + EtX_2

B) **ENSAIO ETZNX3**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{EtX}=1.0E-03 moles/l

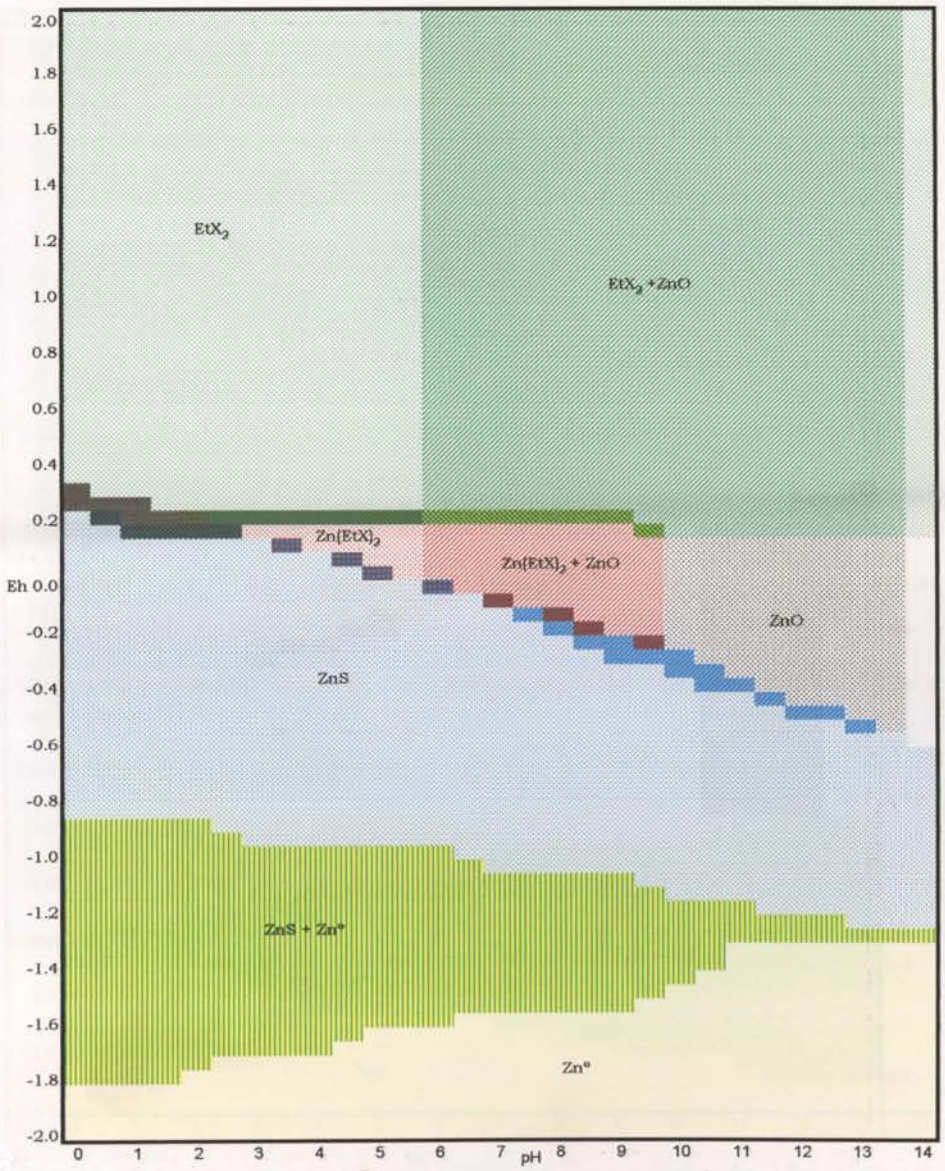


Fig. V - 2.2 – Diagrama Eh/pH **ETZNX3** com adição de 10^{-3} moles/l de etilxantato de potássio.

Legenda:

ZnS	$Zn(EtX)_2$	$Zn(EtX)_2$ + ZnO	ZnS + $Zn(EtX)_2$+ZnO
Zn°	ZnS + Zn°	$Zn(EtX)_2$+EtX_2	ZnS+$Zn(EtX)_2$ + EtX_2
ZnO	ZnS + ZnO	ZnS+$Zn(EtX)_2$	$Zn(EtX)_2$ +EtX_2+ZnO
EtX_2	ZnO+EtX_2	ZnS+EtX_2	ZnS+S°+EtX_2

C) **ENSAIO ETZNX2**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{EtX}=1.0E-02 moles/l

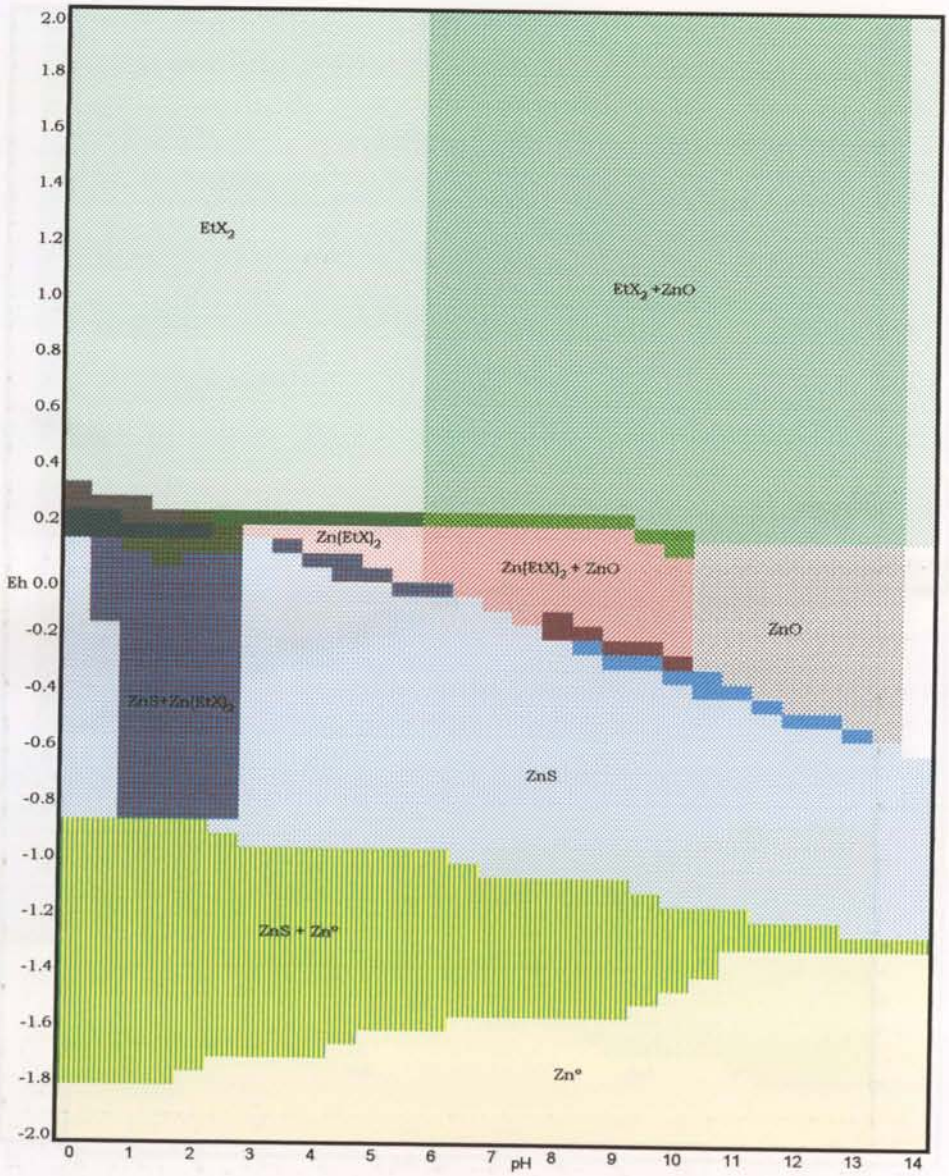


Fig. V - 2.3 – Diagrama Eh/pH **ETZNX2** com adição de 10^{-2} moles/l de etilxantato de potássio.

Legenda:

ZnS	$Zn(EtX)_2$	$Zn(EtX)_2$ + ZnO	ZnS + $Zn(EtX)_2$+ZnO
Zn°	ZnS + Zn°	$Zn(EtX)_2$+EtX_2	ZnS+$Zn(EtX)_2$ + EtX_2
ZnO	ZnS + ZnO	ZnS+$Zn(EtX)_2$	$Zn(EtX)_2$ +EtX_2+ZnO
EtX_2	ZnO+EtX_2	ZnS+EtX_2	ZnS+S°+EtX_2

D) **ENSAIO ETZNX1**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{EtX}=1.0E-01 moles/l

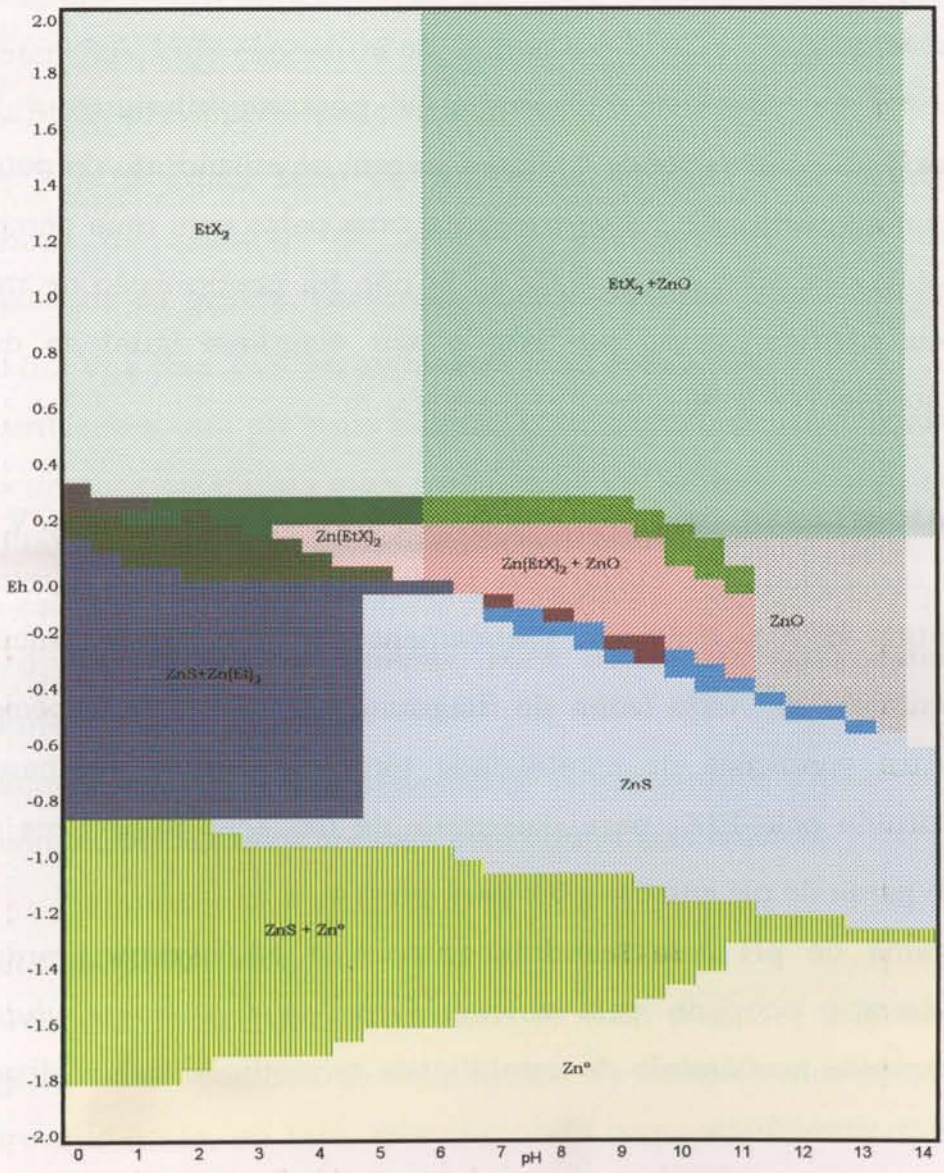


Fig. V - 2.4 – Diagrama Eh/pH **ETZNX1** com adição de 10^{-1} moles/l de etilxantato de potássio.

Legenda:

- ZnS
- Zn°
- ZnO
- EtX_2
- $Zn(EtX)_2$
- ZnS + Zn°
- ZnS + ZnO
- $ZnS+Zn(EtX)_2$
- $ZnS+EtX_2$
- $ZnO+EtX_2$
- $Zn(EtX)_2$ + ZnO
- $Zn(EtX)_2+EtX_2$
- $ZnS+S°+EtX_2$
- ZnS + $Zn(EtX)_2$+ZnO
- $ZnS+Zn(EtX)_2$ + EtX_2
- $Zn(EtX)_2$ +EtX_2+ZnO
- $ZnS+S°+Zn(EtX)_2$ +EtX_2

A leitura dos mapas

Da sequência de ensaios realizados para o sistema blenda–etilxantato verificou-se que:

- Para concentrações de etilxantato de potássio inferiores a **1.0E-05 moles/l** (que corresponde a uma dosagem de etilxantato de potássio de aproximadamente de 3.5 gr/ton, para uma polpa com uma percentagem de sólidos de 35% e com S.G. de 3) não há precipitação de nenhuma espécie xântica, sendo por isso o seu diagrama igual ao diagrama padrão (Fig. IV - 1.2).

- **ENSAIO ETZNX4**: concentração igual a **1.0E-04 moles/l** (Fig. V - 2.1)
  Esta quantidade de etilxantato já é suficiente para a formação de dixantato (EtX_2). Por isso, praticamente, todo o campo inicialmente denominado de *Nada* (zona do diagrama em nenhuma espécie sólida encontra condições de estabilidade termodinâmicas) desaparece e é substituído pelo EtX_2 para potenciais de oxidação superiores a 0.2 V numa gama de pH entre 0 e 6 e para pH=14.
  Na gama de pH compreendida entre 6 e 13.5 (zona do diagrama inicialmente ocupada pela zincite) forma-se um *campo duplo*, que corresponde ao domínio de estabilidade termodinâmica de dixantato e ZnO em simultâneo.
  Em condições muito ácidas (pH < 2) o EtX_2 pode coexistir quer com a blenda, quer com o enxofre nativo.

- **ENSAIO ETZNX3**: para a concentração de **1.0E-03 moles/l**
  Como pode ver-se pela Fig. V - 2.2 o etilxantato de zinco - $Zn(ETX)_2$ é estável quando é adicionada uma quantidade de etilxantato de potássio

igual a 10^{-3} moles/l, que corresponde a uma dosagem de cerca de 350 gr/ton de xantato. O seu campo de estabilidade ocupa o núcleo central do diagrama, para uma gama de pH entre 3 e 10 e numa faixa estreita de potenciais, cuja espessura vai aumentando com o aumento do pH.

O $Zn(EtX)_2$ precipitado pode existir sozinho em ambientes ácidos (pH entre 3 e 6) numa faixa de potenciais limitada superiormente pelo potencial de oxidação de 0.2 V e inferiormente pelo campo de estabilidade da blenda. Ou então, poderá coexistir com o EtX_2 (para Eh igual 0.2 V) e com ZnS em ambientes mais redutores.

Em ambientes com pH mais alcalino o etilxantato de zinco coexiste com a zincite para potenciais mais oxidantes e em ambientes mais redutores simultaneamente com a blenda e ZnO.

Para esta concentração o dixantato continua a precipitar, verificando-se que o seu campo se estende para ambientes ligeiramente mais redutores.

Verifica-se também o aparecimento de vários campos triplos em que um dos compostos xânticos coexiste com outros dois sólidos.

- **ENSAIO ETZNX2** para 1.0E-02 moles/l de KEX

  Com este aumento na concentração de KEX (Fig. V - 2.3) resulta um alargamento do domínio de estabilidade do complexo metal-xantato na zona muito ácida, ou seja, este composto começa a *invadir* o campo da blenda para pH =0.5 a 2.5. Por outro lado, verifica-se também que o seu campo de estabilidade se estende para pH mais alcalinos.

  Relativamente ao campo do dixantato, nota-se um ligeiro aumento no sentido dos ambientes mais redutores.

- **ENSAIO AMZNX1** com adição de 1.0E-01 moles/l de KEX
  Para este valor da concentração de etilxantato continua a verificar-se um aumento no campo de estabilidade de $Zn(EtX)_2$, sendo de realçar a sobreposição quase total do campo da blenda para pH inferiores a 4.5 (Fig. V - 2.4). Para ambientes mais alcalinos há também um ligeiro aumento do campo de estabilidade deste complexo metal-xantato.
  O domínio de estabilidade do dixantato prolonga-se ligeiramente para ambientes mais redutores.

Da análise desta série de ensaios, em que o colector usado foi o etilxantato de potássio, pode concluir-se que o aparecimento de $Zn(EtX)_2$ só foi possível à custa de uma grande quantidade de reagente. Isto significa, se considerarmos que a flutuabilidade da blenda é conferida pela formação de um revestimento (total ou parcial) de etilxantao de zinco, que em termos de flutuação provavelmente este não deverá ser o xantato mais aconselhável, ou então que este mineral não poderá ser flutuado directamente.

As simulações com amilxantato de potássio

Todos os ensaios anteriormente apresentados são repetidos, mas agora o xantato considerado passa a ser o amilxantato de potássio.

Mas, contrariamente ao que acontecia na série de ensaios anterior, verificou a precipitação de espécies xânticas a partir de concentrações superiores a 10^{-8} moles/l.

A) **ENSAIO AMZNX7**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{AmX}=1.0E-07 moles/l

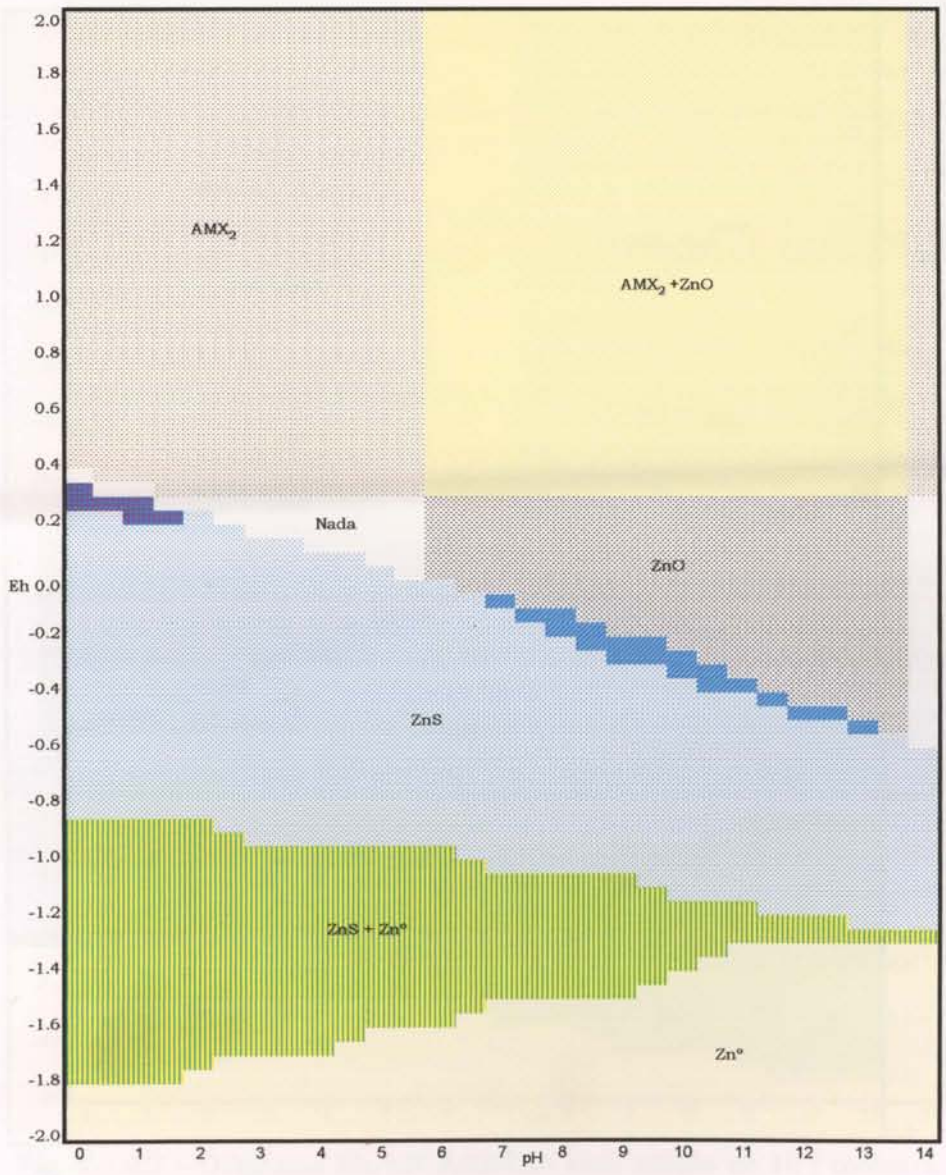


Fig. V - 2.5 – Diagrama Eh/pH **AMZNX7** com adição de 10^{-7} moles/l de amilxantato de potássio.

Legenda:

ZnS	ZnO	ZnS + ZnO	ZnO+AmX_2
Zn°	AmX_2	ZnS + ZnO	ZnS+S°

B) **ENSAIO AMZNX6**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{AmX}=1.0E-06 moles/l

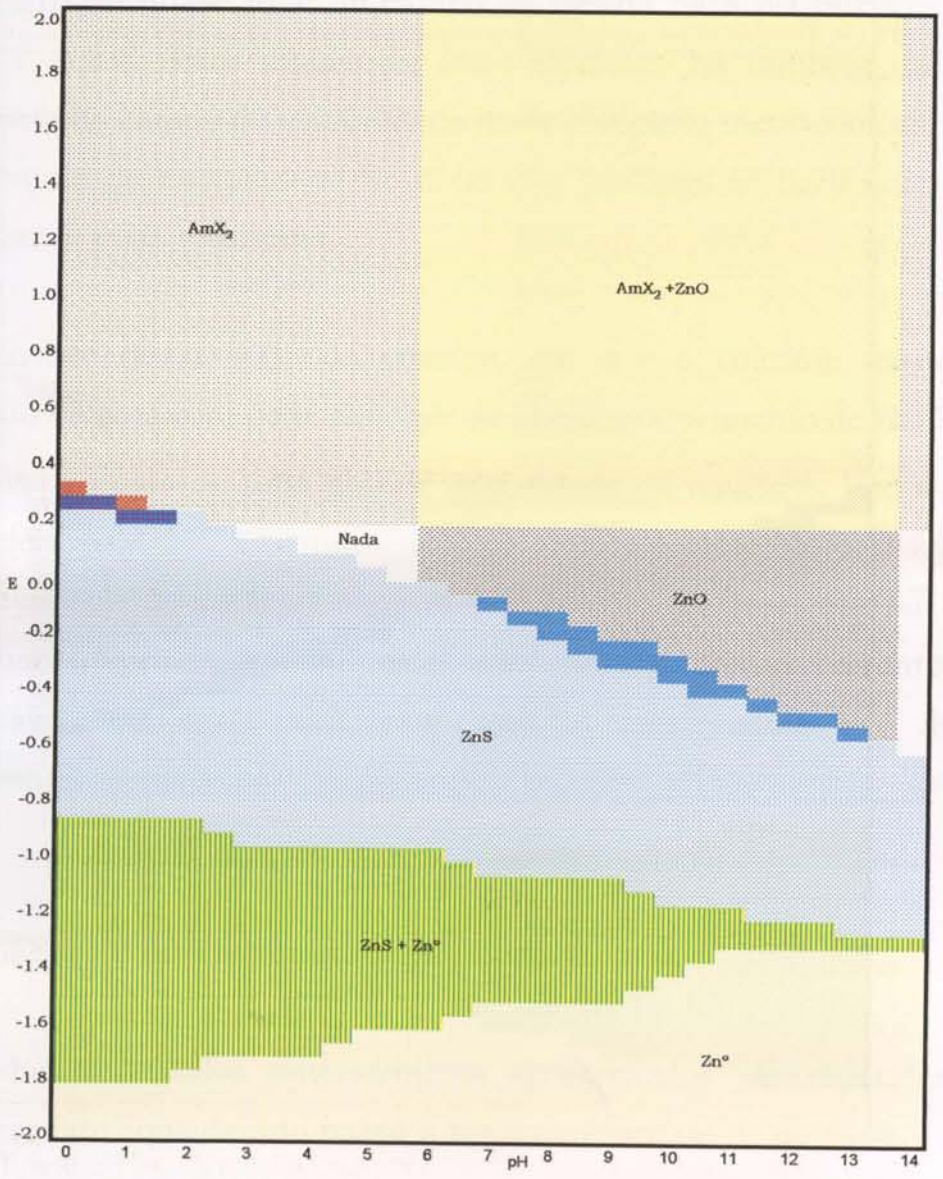


Fig. V - 2.6 – Diagrama Eh/pH **AMZNX6** com adição de 10^{-6} moles/l

Legenda:

ZnS, Zn°, ZnO | AmX_2, ZnS + ZnO | ZnS + ZnO, ZnO+AmX_2 | ZnS + S°, ZnS+S°+AmX_2

C) **ENSAIO AMZNX5**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{AmX}=1.0E-05 moles/l

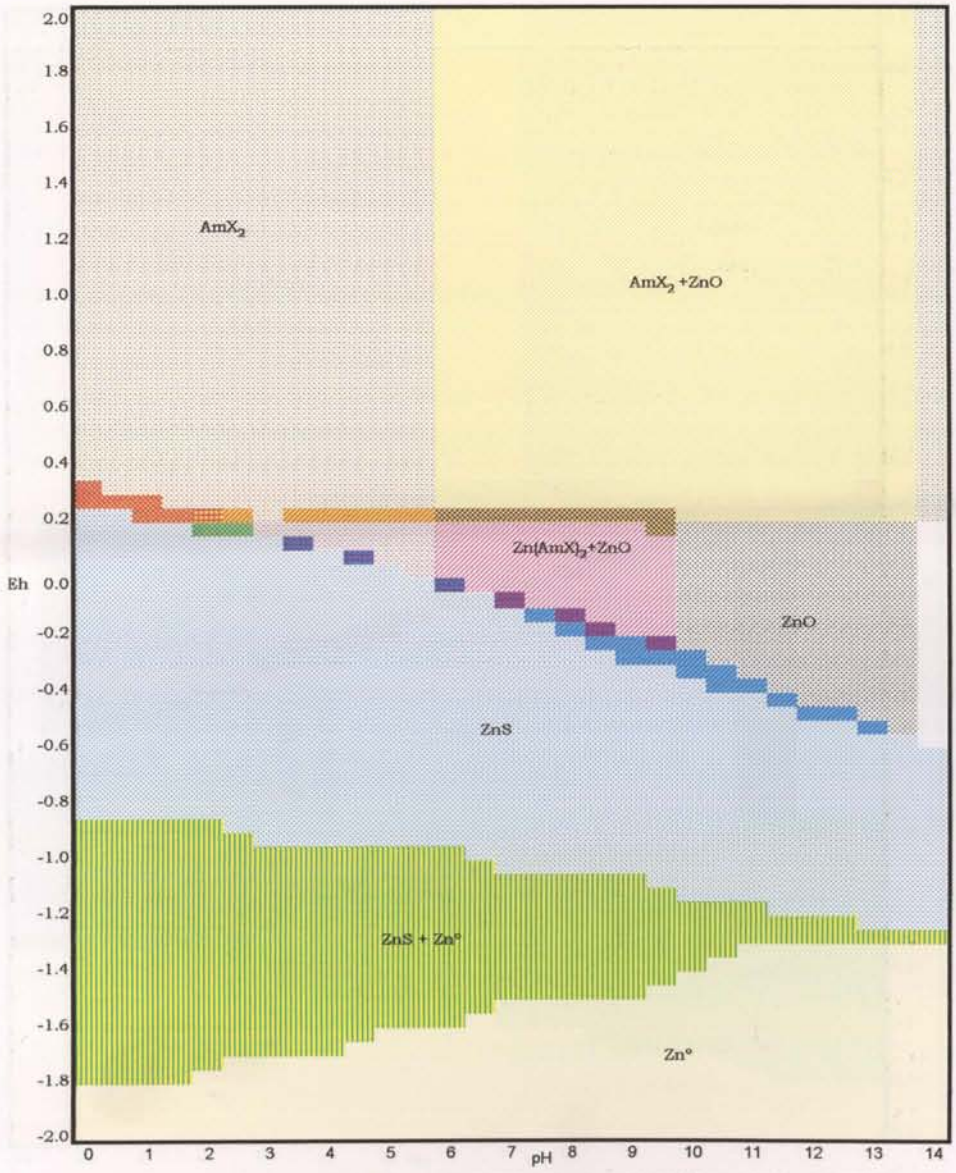


Fig. V - 2.7 – Diagrama Eh/pH **AMZNX5** com adição de 10^{-5} moles/l. de amilxantato de potássio.

Legenda:

ZnS	$Zn(AmX)_2$	$Zn(AmX)_2$ + ZnO	ZnS + $Zn(AmX)_2$+ZnO
Zn°	ZnS + Zn°	$Zn(AmX)_2$+AmX_2	ZnS+$Zn(AmX)_2$ + AmX_2
ZnO	ZnS + ZnO	ZnS+$Zn(AmX)_2$	$Zn(AmX)_2$ +AmX_2+ZnO
AmX_2	ZnO+AmX_2	ZnS+AmX_2	ZnS+S°+AmX_2

D) **ENSAIO AMZNX4**:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{AmX}=1.0E-04 moles/l

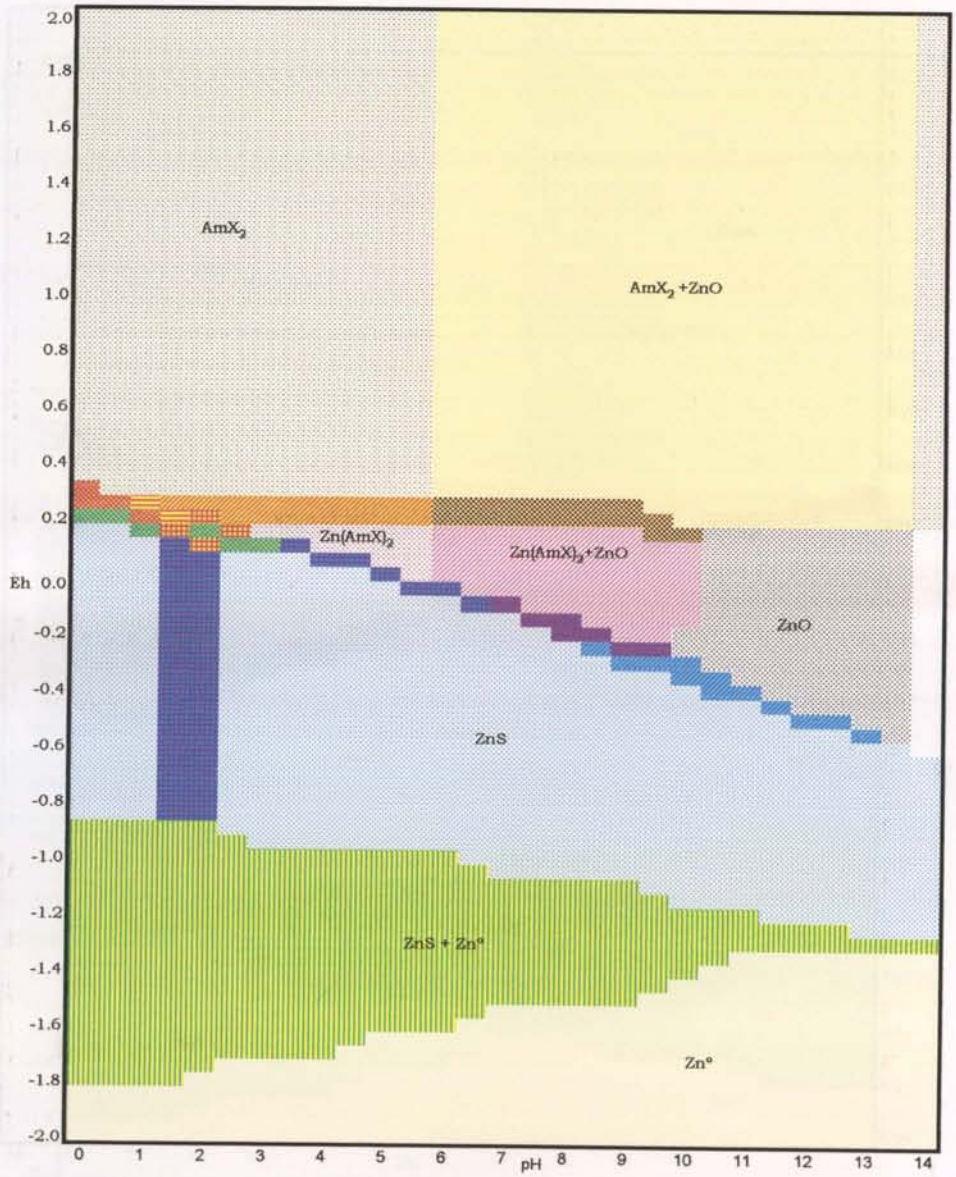


Fig. V - 2.8 – Diagrama Eh/pH **AMZNX4** com N_{AmX} = 1.0E-04 moles/l.

Legenda:

ZnS	$Zn(AmX)_2$	$Zn(AmX)_2$ + ZnO	ZnS + $Zn(AmX)_2$+ZnO
Zn°	ZnS + Zn°	$Zn(AmX)_2$+AmX_2	ZnS+$Zn(AmX)_2$ + AmX_2
ZnO	ZnS + ZnO	ZnS+$Zn(AmX)_2$	$Zn(AmX)_2$ +AMX_2+ZnO
AmX_2	ZnO+AmX_2	ZnS+AmX_2	ZnS+S°+AmX_2
			ZnS+S°+AmX_2+$Zn(AmX)_2$

ENSAIO AMZNX3:

Com:

- N_{Zn}=4.5E-01 moles/l • N_S=4.5E-01 moles/l • N_{AmX}=1.0E-03 moles/l

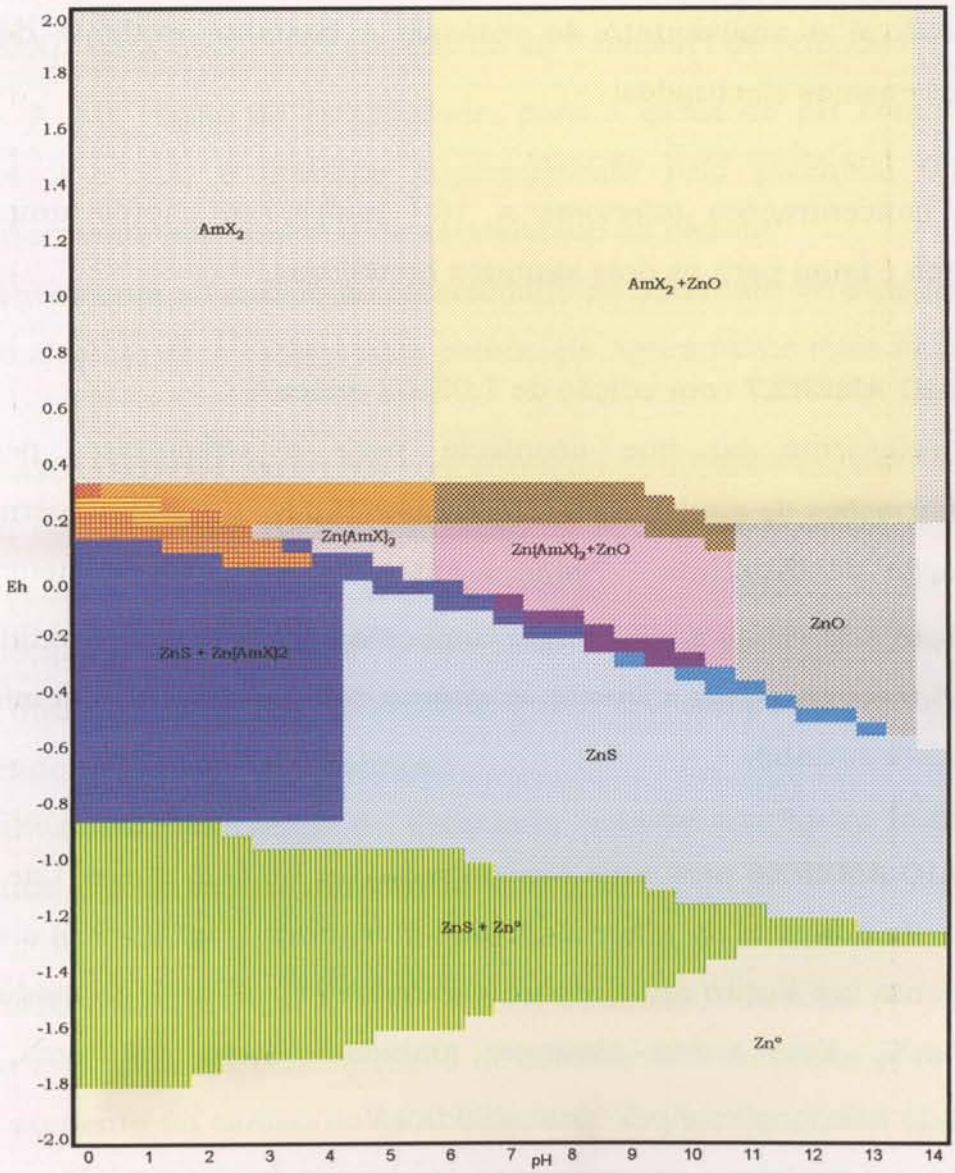


Fig. V - 2.9 – Diagrama Eh/pH **AMZNX3** com adição de 10^{-3} moles/l de etilxantato de potássio.

Legenda:

ZnS	$Zn(AmX)_2$	$Zn(AmX)_2$ + ZnO	ZnS + $Zn(AmX)_2$+ZnO
Zn°	ZnS + Zn°	$Zn(AmX)_2$+AmX_2	ZnS+$Zn(AmX)_2$ + AmX_2
ZnO	ZnS + ZnO	ZnS+$Zn(AmX)_2$	$Zn(AmX)_2$ +AmX_2+ZnO
AmX_2	ZnO+AmX_2	ZnS+S°+AmX_2	ZnS+$Zn(AmX)_2$+AmX_2+S°

A leitura dos diagramas

A diferença entre o comportamento do sistema quando o colector considerado é o amilxantato de potássio é bastante evidente desde os primeiros ensaios efectuados:

- Para concentrações inferiores a 10^{-7} moles/l o comportamento do sistema é igual para os dois xantatos homólogos.

- **ENSAIO AMZNX7** com adição de 1.0E-07 moles/l
  Contrariamente ao que acontecia para o etilxantato, pequenas concentrações de amilxantato - 10^{-7} moles/l (Fig. V - 2.5), já permitem a formação de dixantato - AmX_2 - em ambientes com potenciais de oxidação superiores a 0.3 V. Este composto para pH compreendido entre 6 e 13.5 coexiste com a zincite, enquanto que nos restantes domínios de pH existe sozinho.

- **ENSAIO AMZNX6** para uma concentração de 1.0E-06 moles/l de KAX.
  Para este aumento da quantidade de amilxantato (Fig. V - 2.6) o sistema apresenta um ligeiro aumento no campo de estabilidade termodinâmica de AmX_2. Este passa abranger ambientes mais redutores, sendo limitado inferiormente pelo potencial 0.2 V.
  Verifica-se também o aparecimento de campos duplos e triplos em que o dixantato pode coexistir com a blenda e com o enxofre nativo em ambientes muito ácidos.

- **ENSAIO AMZNX5** com adição de 1.0E-05 moles/l de KAX.

  Para esta quantidade de xantato verifica-se que já há formação de $Zn(AmX)_2$ (Fig. V - 2.7), sendo a extensão do seu campo semelhante à de $Zn(EtX)_2$ para uma concentração de 10^{-3} moles/l de etilxantato (Fig. V - 2.2). A sua região de estabilidade, para a gama de pH compreendida entre 2 e 9.5, é limitada superiormente pelo potencial 0.25 V e inferiormente pelo domínio de estabilidade da blenda.

  Relativamente ao campo de estabilidade do dixantato verifica-se que em meio alcalino ele é estável para potenciais ligeiramente mais redutores.

- **ENSAIO AMZNX4** para uma concentração de 1.0E-04 moles/l de KAX

  Com este aumento na concentração de KAX (Fig. V - 2.8) resulta um alargamento do domínio de estabilidade do complexo metal-xantato, começando este a "invadir" o campo da blenda, para pH entre 1 e 1.5. Por outro lado, verifica-se também que o seu campo de estabilidade se estende para pH mais alcalinos.

  Relativamente ao campo do dixantato, nota-se um ligeiro aumento no sentido dos ambientes mais redutores.

- **ENSAIO AMZNX3** com adição de 1.0E-03 moles/l de KAX

  Para este valor da concentração de amilxantato continua a verificar-se um aumento no campo de estabilidade de $Zn(AmX)_2$, sendo de realçar a sobreposição quase total do campo da blenda para pH inferiores a 4 (Fig. V - 2.9). Para ambientes mais alcalinos há também um ligeiro aumento do campo de estabilidade deste complexo metal-xantato.

  O domínio de estabilidade do dixantato prolonga-se ligeiramente para ambientes mais redutores.

A interpretação dos resultados

Da comparação entre os vários diagramas gerados para cada um dos colectores podemos tirar duas conclusões. Uma relacionada com a tipo de xantato, que como já vimos diferem entre si pelo número de grupos CH_2 que compõem a cadeia hidrocarbonatada de cada um (dois e cinco, respectivamente para o etilxantato e amilxantato) e uma outra relacionada com a quantidade de colector usado. Assim para o primeiro tipo teremos que:

- Para qualquer concentração de etilxantato de potássio inferior a 10^{-3} moles/l o único composto xântico que se forma é o dixantato.
- Mas quando o etilxantato é substituído pelo amilxantato verifica-se que para uma concentração de 10^{-5} moles/l para além da formação de dixantato há também precipitação de amilxantato de zinco;

Enquanto que, para o segundo tipo de conclusões:

- Nos ensaios relativos ao amilxantato o campo de estabilidade do complexo amilxantato-metal aumenta à medida que a concentração de xantato aumenta. Para o etilxantato não foi possível retirar uma conclusão semelhante pois, só se constatou a formação de etilxantato de zinco para concentrações elevadas deste colector, e investigar valores superiores tornaria os ensaios pouco irreais.

Destas conclusões verifica-se que a evolução dos diagramas gerados para o sistema com etil- e amilxantato realça o comportamento da blenda em flutuação. Com efeito, sabe-se que este mineral só dificilmente é flutuado com etilxantato de potássio, usando-se normalmente xantatos de cadeia mais longa, ou então uma grande quantidade de etilxantato.

Estas são também as conclusões encontradas por Fuerstenau et al (1974), a partir de ensaios de flutuação em célula Hallimond, que mostram que a recuperação da blenda, para um pH constante, é função da concentração do xantato e do comprimento da cadeia.

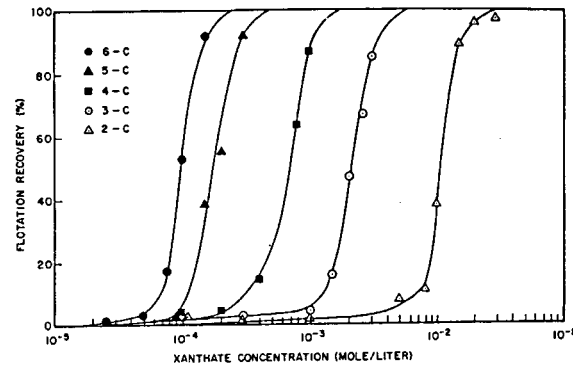


Fig. V - 2.10 – Recuperação da flutuação da blenda, para pH=3.5, em função da concentração e comprimento da cadeia hidrocarbonatada do xantato (Fuerstenau et al, 1974).

Os ensaios conduzidos por este autor merecem uma pequena reflexão, pois ao escolher um pH=3.5 contraria uma das regras empíricas flutuação, que é a utilização de pH alcalino na flutuação da blenda. A análise dos diagramas Eh/pH das Fig. V - 2.3 e Fig. V - 2.4 (para a adição de KEX)e Fig. V - 2.8 e Fig. V - 2.9 (para a adição de KAX) sugere uma justificação possível para esse facto, pois aparentemente é no campo de pH ácido que o domínio de estabilidade dos compostos metal-xantato, $Zn(EtX)_2$ e $Zn(AmX)_2$, respectivamente, é mais extenso na escala do Eh (vertical). Dado que o controlo do potencial no interior de uma célula é sempre uma tarefa difícil, a escolha de um pH numa zona de maior largura do campo de estabilidade torna a flutuação insensível a uma maior variação do Eh. Da análise desses diagramas Eh/pH verifica-se também que o prolongamento do campo de estabilidade do xantato de zinco para potenciais mais redutores se dá para uma concentração de 10^{-2} moles/l no caso do xantato ser o etilxantato enquanto que no caso do amil- tal fenómeno acontece para uma concentração 100 vezes inferior. Este facto pode também ser relacionado com os vários perfis da recuperação da Fig. V - 2.10, que nos mostram que quando o colector escolhido é o amilxantato se obtém uma

recuperação de 100% para uma concentração de aproximadamente 4E-04 moles/l, enquanto que para uma concentração idêntica etilxantato a recuperação é praticamente nula.

Dos resultados gerados pelo modelo não podemos inferir nada relativamente às possíveis recuperações esperadas para os ensaios de flutuação simulados, no entanto a partir deles poderemos dizer que a flutuação se deverá realizar para pH inferior a 9.5, no caso de ser escolhido o etilxantato de potássio e que para esse colector a concentração não deverá ser inferior 10^{-3} moles/l - Fig. V - 2.2.

Mas, por outro lado sabemos que, para que a blenda flutue, é necessária a formação e adsorsão de compostos metal–xantato, neste caso $Zn(EtX)_2$, que conferirá hidrofobicidade à superfície desse mineral. Por isso, tal como anteriormente, não será completamente descabido fazer uma analogia entre a recuperação e a quantidade de moles de complexo metal-xantato formadas (percentagem de moles formadas de complexo metal-xantato relativamente ao total de xantato adicionado). Convém no entanto não esquecer que esta "medida" (% $Zn(EtX)_2$ ou % $Zn(AmX)_2$) é simplesmente um indicador qualitativo da maior ou menor possibilidade de flutuação. Isto porque se a percentagem de xantato de zinco formada for muito baixa, certamente a desejável hidrofobicidade da blenda será igualmente reduzida. Contrariamente, se todo o xantato introduzido for utilizado na formação de complexo metal–xantato, então a probabilidade de adsorsão deste composto será maior, logo uma maior hidrofobicidade será de esperar. Por exemplo, se analisarmos o caso anteriormente referido para o ensaio com uma concentração de 10^{-3} moles/l de etilxantato de potássio a percentagem de $Zn(EtX)_2$ formada terá uma distribuição semelhante à da figura seguinte

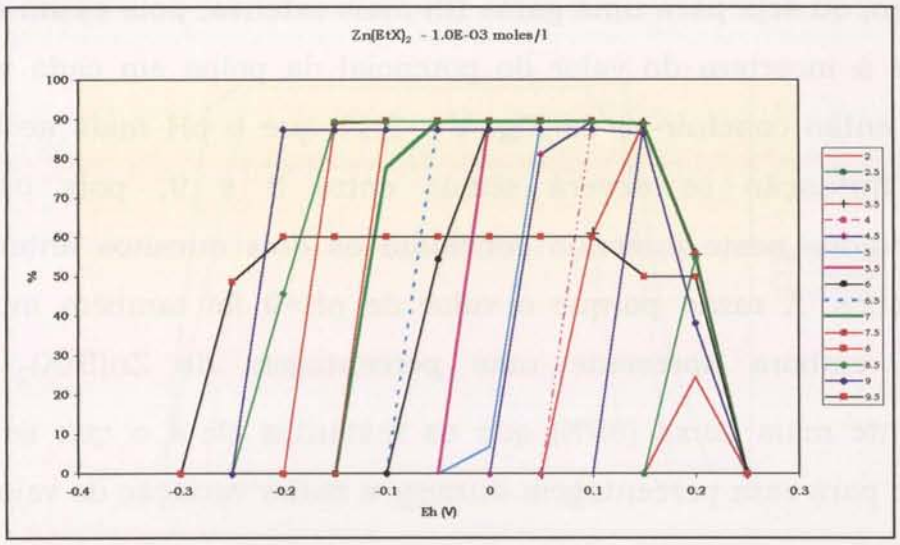


Fig. V - 2.11 - Percentagem de $Zn(EtX)_2$ formado para a concentração de etilxantato de potássio igual a 10^{-3} moles/l, para vários valores de pH.

Como pode ver-se na Fig. V - 2.11 a percentagem de $Zn(EtX)_2$ apresenta inicialmente um valor bastante baixo, da ordem de 25%, para pH=2, mas rapidamente sobe para o valor máximo de 90% para pH=3.5. Uma vez atingido esse valor, verifica-se que ele se mantém à medida que a alcalinidade aumenta até pH=8.5, começando a diminuir de seguida extinguindo-se para pH=9.5. Por outro lado, verifica-se também que à medida que o pH aumenta o campo de estabilidade de $Zn(EtX)_2$ se prolonga para ambientes de potencial mais reduzido. Ora se tivermos em conta a dificuldade que existe em manter o valor de Eh durante uma operação de flutuação, devido, entre outros factores, à constante aerização da polpa, este deverá ser um aspecto importante a ter em consideração. Se por um lado pretendemos uma % $Zn(EtX)_2$ máxima, pois esta representará a maior probabilidade de adsorsão do composto metal–xantato que se traduzirá numa maior hidrofobicidade da superfície do mineral, por outro lado

estamos interessados em que esse valor se mantenha durante um período mais longo, ou seja para uma gama Eh mais extensa, pois assim se poderá fazer face à incerteza do valor do potencial da polpa em cada momento. Podendo então concluir-se da Fig. V - 2.11 que o pH mais aconselhável para a flutuação se deverá situar entre 8 e 9, pois os valores compreendidos neste intervalo conciliam os dois quesitos anteriormente apresentados. A razão porque o valor de pH=9 foi também incluído no intervalo, embora apresente uma percentagem de $Zn(EtX)_2$ formada ligeiramente mais baixa (88%) que os restantes ele é o que se mantém constante para essa percentagem durante a maior variação do valor de Eh.

Poder-se-ia elaborar também uma análise semelhante para descrever o comportamento do sistema quando o amilxantato de potássio é o colector considerado. Da comparação entre os vários ensaios **AMZNX** (Fig. V - 2.5 a Fig. V - 2.9) verificou-se que para concentrações superiores 10^{-5} moles/l é já possível a formação de $Zn(AmX)_2$. A elaboração dos gráficos semelhantes ao da figura anterior (não apresentados) levou-nos a concluir que a gama de pH mais favorável para a flutuação se situa entre 8 e 10, pois são estes valores que permitem uma percentagem máxima de $Zn(AmX)_2$ durante um intervalo maior de variação de Eh. Para comparar a resposta do sistema à variação da concentração do amilxantato (Fig. V - 2.12) escolhemos os três ensaios em que houve formação de xantato de zinco (**AMZNX5**, **AMZNX4** e **AMZNX3**), sendo a análise feita para pH=9, que corresponde ao ponto médio do intervalo anterior.

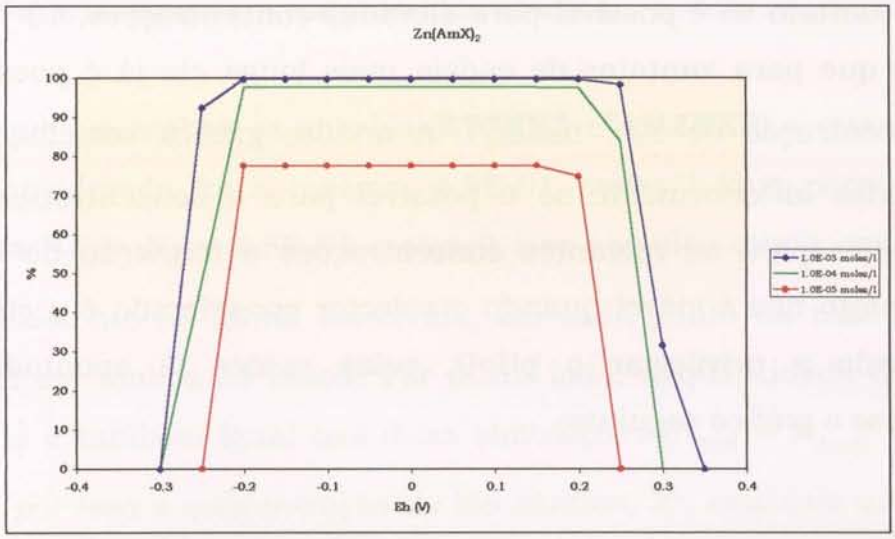


Fig. V - 2.12 - Percentagem do número de moles de $Zn(AmX)_2$ formadas, para concentrações de 10^{-5}, 10^{-4} e 10^{-3} moles/l de amilxantato de potássio e para pH=9.

Como pode verificar-se na Fig. V - 2.12, à medida que a quantidade de colector aumenta, aumenta também a percentagem de $Zn(AmX)_2$ formado, sendo os valores máximos de cada ensaio 77%, 97% e praticamente 100%, respectivamente para uma adição de 10^{-5}, 10^{-4} e 10^{-3} moles/l de KAX. Continuando a utilizar a analogia entre a quantidade de $Zn(AmX)_2$ formado e a recuperação, podemos verificar que esta conclusão vai de encontro à de Fuerstenau, Fig. V - 2.10, que nos mostra que a recuperação sobe com o aumento da concentração. Por outro lado, verifica-se também que o aumento da percentagem de xantato de zinco é acompanhada por um aumento na extensão do intervalo de variação do potencial da polpa.

Retomando o objectivo inicial deste capítulo, que é o estudo da repercussão do comprimento da cadeia hidrocarbonatada do xantato no comportamento do sistema ZnS–Xantato–H_2O para dois xantatos

homólogos, verificamos que no caso do colector de cadeia curta a formação do metal–xantato só é possível para elevadas concentrações, 10^{-3} moles/l, enquanto que para xantatos de cadeia mais longa ela já é possível para uma concentração de 10^{-5} moles/l. A análise gráfica semelhante às já apresentadas anteriormente só é possível para a concentração de 10^{-3} moles/l, pois para as restantes concentrações a formação do complexo metal–xantato não é viável quando o colector considerado é o etilxantato. Continuando a privilegiar o pH=9, pelas razões já apontadas, pode construir-se o gráfico seguinte:

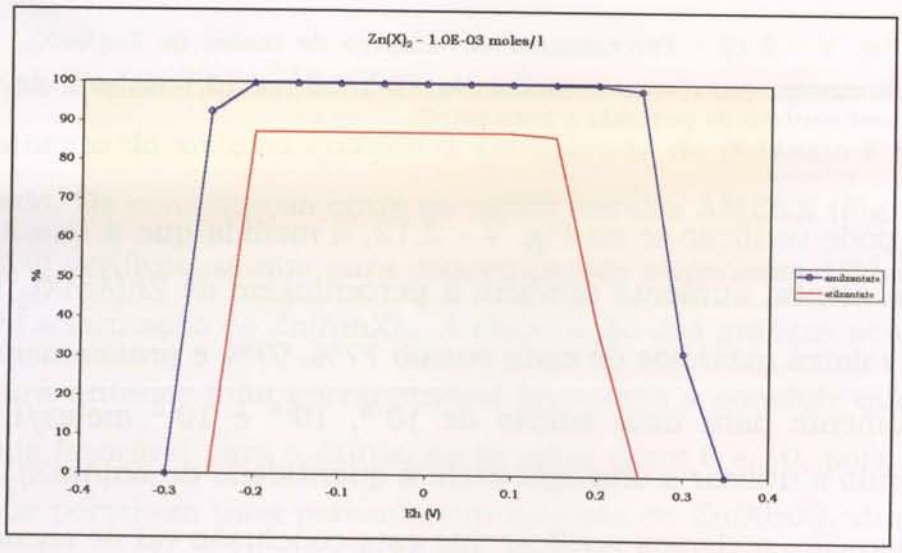


Fig. V - 2.13 – Percentagem do número de moles de complexo metal–xantato $[Zn(X)_2]$, $Zn(EtX)_2$ e $Zn(AmX)_2$ formadas, para a concentração de 1.0E-03 moles/l de etil- e amilxantato, respectivamente, para pH=9.

Como podemos ver da Fig. V - 2.13, a zona mais favorável para a flutuação aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonatada do xantato. Sendo esse aumento não apenas em termos de extensão do intervalo de Eh, mas também relativamente ao número de moles do composto metal–xantato $[Zn(X)_2]$ formado. Para tentar interpretar estes

resultados faremos de seguida uma análise em termos de balanço de massa do que se passa em cada um dos ensaios.

Visto que em ambos os ensaios (**ETZNX3** e **AMZNX3**) a quantidade de blenda considerada foi a mesma, 4.5E-01 moles/l (que para o modelo representa $N_{Zn} = N_S$ = 4.5E-01 moles/l) isso significa que a concentração de Zn^{2+} existente na forma dissolvida, em cada ponto da matriz Eh/pH, será igual em ambos os casos. Por outro lado, a quantidade de colector adicionada é também igual nas duas simulações ($N_{EtX} = N_{AmX}$ = 1.0E-03 moles/l), por isso a concentração do ião xântico, X^-, existente em cada nó da matriz, deverá ser igual em ambos os casos. Sabemos também que a formação do xantato de zinco pode ser descrita pela reacção:

$$Zn^{2+} + 2X^- \rightleftharpoons Zn(X)_2$$

que pela lei da acção de massas nos permite escrever:

$$[Zn^{2+}] * [X^-] = K_{Zn(X)_2}$$

Se como vimos $[Zn^{2+}]$ e $[X^-]$ é igual em **ETZNX3** e **AMZNX3**, a diferença entre os diagramas Eh/pH gerados apenas poderá ser justificada pelos produtos de solubilidade de cada um dos compostos metal–xantato, ou seja, pelos valores de $K_{Zn(EtX)_2}$ e $K_{Zn(AmX)_2}$, que são, como vimos na Tabela IV - 5.6 , respectivamente:

- $K_{Zn(EtX)_2} = 4.90 \times 10^{-9}$
- $K_{Zn(AmX)_2} = 1.55 \times 10^{-12}$

Estes valores permitem-nos dizer que o amilxantato de zinco é mais insolúvel que o etilxantato de zinco, por isso para que o primeiro composto se forme a concentração de $[Zn^{2+}]$ e $[X^-]$ poderá apresentar valores inferiores aos que seriam necessários para a formação de $Zn(EtX)_2$. Podendo desta forma fazer-se a interpretação da diferença existente entre os diagramas Eh/pH gerados para na série **ETZNX** e **AMZNX**. Assim, teremos que:

- no caso do colector ser o etilxantato de potássio, porque o produto de solubilidade de $Zn(EtX)_2$ tem um valor superior, a concentração dos iões zincíferos e /ou xânticos necessários para a formação do xantato de zinco deverá ser maior;

- contrariamente, quando amilxantato de potássio é o colector considerado, o facto do produto de solubilidade de $Zn(AmX)_2$ ser inferior, permite a formação do xantato de zinco para concentrações de iões zincíferos e /ou xânticos inferiores.

Estando assim justificado o aparecimento de xantato de zinco para uma concentração de amilxantato igual a 10^{-5} moles/l, enquanto que no caso do etilxantato ele só é formado para uma concentração de 10^{-3} moles/l.

Há dez minutos que tenho os olhos postos
nas águas desta ribeira.
...
A ribeira que flutua no céu,
a nuvem que desliza sobre os seixos,
os seixos em torno de que a água sorri,
o salgueiro de onde pendem e se desprendem lágrimas verdes,
tudo são momentos de momentos,
fragmentos de momentos,
partículas de momentos.
Este salgueiro verde,
este que eu vejo com os elementares olhos desta cara,
deve-me a sua existência,
a mim, e só a mim, que também sou fragmento de momento.

E contudo,
há dez longos minutos que tenho os olhos postos
nas águas desta ribeira.
Há dez longos minutos que penso e que repenso
em coisas já pensadas e repensadas
que outros já pensaram e repensaram antes de mim
e que outros hão-de pensar e repensar depois de mim.

A.Gedeão, *Poema dos olhos na ribeira*
in Poesia Completa, 1996

Quer nos depósitos sedimentares, como nos magmáticos ou hidrotermais as associações de sulfuretos de chumbo e zinco são muito comuns, sendo a sua distribuição sistematicamente zonada. Num esquema idealizado de um fluido ascendente, as mudanças nas condições químicas, temperatura e pressão ao longo das fissuras têm como resultado a deposição de diferentes minerais em halos concêntricos situados a diferentes distâncias da fonte, enquanto que num jazigo singenético os sulfuretos podem ser zonados paralelamente à linha de costa. Mas, em qualquer um dos casos, se considerarmos um fluido progredindo no sentido de condições mais oxidantes a blenda formar-se-á antes ou simultaneamente com a galena, mas alguma galena formar-se-á depois da blenda. Por exemplo, nos jazigos do tipo Mississipy Valley, segundo Pierre

Nicolini (1970), vamos encontrar o chumbo sobrepondo-se ao zinco. Tal distribuição pode ser observada, por exemplo, no diagramas Eh/pH da Fig. V - 3.1, gerado em 1990, para um sistema em que a galena e blenda são consideradas em simultâneo, que nos mostra que o campo de estabilidade da blenda, se prolonga para ambientes mais deprimidos.

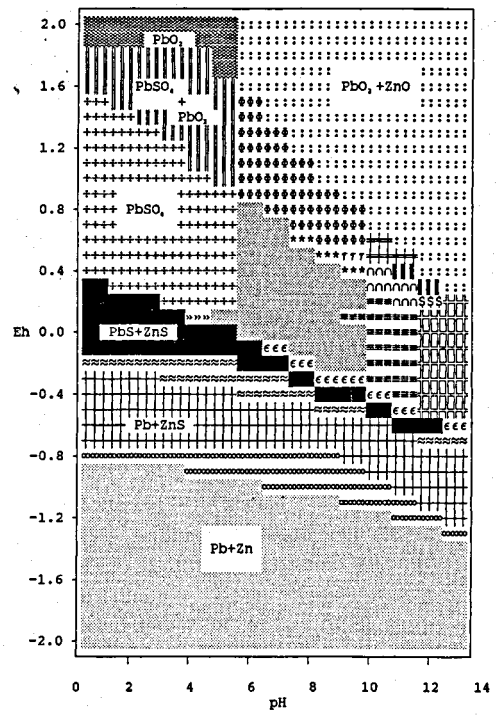


Fig. V - 3.1 - Diagrama Eh/pH para o sistema PbS–ZnS–H_2O (Silva, 1990)[1].

Ao assumirmos no início do trabalho que um processo de flutuação de sulfuretos deveria ser encarado conceptualmente como o prolongamento dos processos geoquímicos naturais que originaram o jazigo, então será de prever que as condições de flutuação destes dois minerais sejam muito semelhantes. O que efectivamente acontece, por isso desde muito cedo se começou a utilizar reagentes que auxiliassem a separação destes minerais

1

Legenda:PbS .. »», ZnO.. ╫; $PbSO_4$+ZnO.. ▒; Pb_3O_4+ZnO.. $$; $Pb(OH)_2$+ZnO.. ≡≡; PbS+ZnO .. €€; PbS+ZnS+Pb ... ≈≈; ZnS+Pb+Zn ... ∞∞; PbO_2+$PbSO_4$+ZnO ... ♦♦; $PbSO_4$+Pb_3O_4+ZnO ... **; $Pb(OH)_2$+PbO_2+ZnO-...╪; $Pb(OH)_2$+Pb_3O_4+ZnO ...∩∩; PbO_2+$PbSO_4$+Pb_3O_4+ZnO ...rr; PbO_2+$Pb(OH)_2$+Pb_3O_4+ZnO ...‖

por flutuação. A introdução do sulfato de zinco na célula de flutuação era, já em 1919, um procedimento habitual para a depressão da blenda.

Tendo em conta estes dois fenómenos, por um lado a coincidência quase completa dos campos de estabilidade da galena e blenda, e por outro a utilização do $ZnSO_4$ como depressor da blenda, resolvemos no trabalho anterior (Silva, 1990) debruçarmo-nos um pouco sobre o papel do sulfato de zinco no sistema para tirar algumas ilações sobre o comportamento do campo de estabilidade da blenda, em termos de Eh/pH na presença deste e na sua ausência. Para o efeito, na altura foram realizados alguns ensaios em que para além da galena e blenda foi considerado também o sulfato de zinco numa proporção variando entre 50 gr/ton até 1.5 kg/ton. O mapa Eh/pH representado na Fig. V - 3.3 corresponde ao ensaio em que o sulfato de zinco é adicionado numa proporção de 1.0 kg/ton.

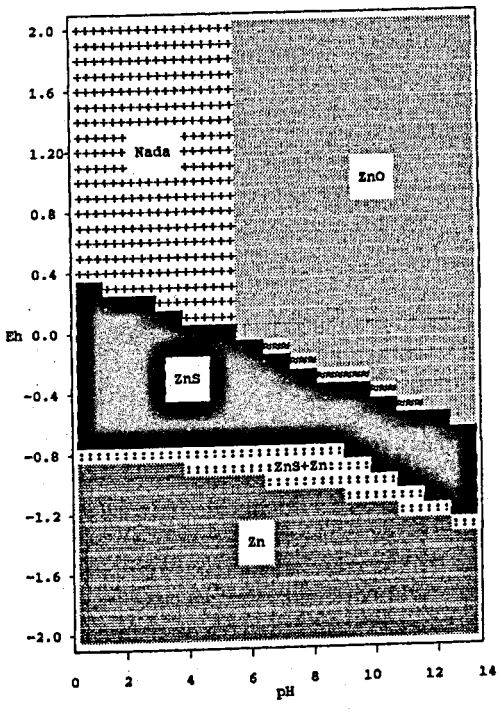


Fig. V - 3.2 - Diagrama Eh/pH sem adição de $ZnSO_4$ (Silva, 1990).

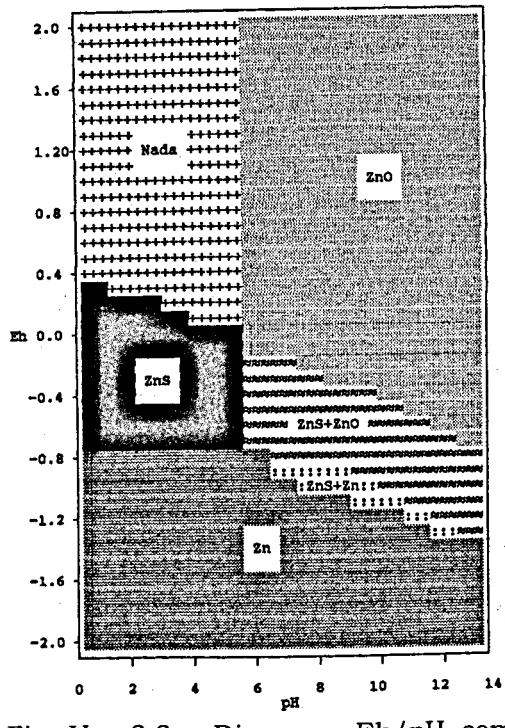


Fig. V - 3.3 - Diagrama Eh/pH com adição de $ZnSO_4$ na proporção de 1kg/ton (Silva, 1990).

Comparando a Fig. V - 3.3 (com depressão da blenda) com a Fig. V - 3.2 (sem depressão da blenda), verificamos que:

- Praticamente todo o campo de estabilidade da blenda, para pH superior a 5, é invadido pelo aparecimento de zincite.

O que significa que a blenda deixa de existir como composto isolado, passando a existir conjuntamente com os óxidos. Em termos de flutuação isso significa que ela deixa de ser flutuável naturalmente.

Em 1990 a nossa análise de uma flutuação diferencial de um minério de galena – blenda, terminou nesta fase, ou seja, com a depressão da blenda ficavam criadas as condições para que a galena flutuasse sozinha. Mas hoje, encontramo-nos em condições de prosseguir esse estudo, pois o modelo agora desenvolvido permite a introdução, quer de colectores (na forma de xantatos), quer do habitual activador da blenda, o sulfato de cobre.

A activação da blenda

Nas últimas décadas têm sido grandes os avanços no sentido de compreender as reacções nas superfície dos minerais, sendo o principal resultado o reconhecimento de que as reacções envolvem transferência de cargas, daí a aplicação de técnicas electroquímicas para realizar esses estudos. Mas, contrariamente aos restantes sulfuretos a blenda é uma excepção, pois a sua baixa reactividade tem impossibilitado a aplicação das técnicas electroquímicas. A incapacidade de estudar electroquimicamente a

blenda tem sido particularmente frustrante por causa do papel importante desempenhado pela activação na sua flutuação. Muitas questões continuam ainda sem resposta acerca da natureza e mecanismo das reacções de activação em que os iões zinco da rede atómica trocam com catiões como, por exemplo, Cu^{2+}. Embora não haja certeza sobre quais os produtos que se formam resultantes da activação da blenda por catiões de cobre, ou outros, sabe-se, no entanto, que alguns deles são condutores, podendo assim desenvolver-se alguns estudos electroquímicos Por exemplo, Terms and Richardson (1986) utilizando métodos de espectroscopia de raio X (XPS) sugerem que o cobre está presente na superfície da blenda na forma de um composto do tipo sulfureto de cobre(I), enquanto outros autores (Finkelstein and Allison , 1976) indicam que o cobre está na forma de covelite. Mais recentemente (Buckley et al, 1986), usando as mesmas técnicas não observa o desenvolvimento de nenhuma dessas fases, sugerindo que o cobre estaria presente na rede da blenda formando uma fase superficial metaestável segundo a reacção:

$$ZnS + xCu^{2+} \rightarrow Zn_{1-x}Cu_xS + xZn^{2+}$$

Hoje, apesar do grande desenvolvimento tecnológico da flutuação, continuamos, tal como nos primórdios a lidar com alguns fenómenos para os quais ainda não se encontrou uma resposta, como por exemplo, qual ou quais os produtos e mecanismos responsáveis pelo modificação das propriedades superficiais da blenda na presença de iões cobre. Em 1914 a descoberta acidental de que o sulfato de cobre (resultante da combinação do ácido sulfúrico, adicionado para produzir uma polpa com pH ácido com *"folha"* de cobre que revestia uma célula de flutuação construída em madeira) tinha a propriedade de activar a blenda aumentando a sua flutuabilidade, transformou este acontecimento numa rotina empírica que

se conservou até aos nossos dias, sempre se pretende flutuar blenda, quer directamente, quer após a sua depressão com $ZnSO_4$. Por outro lado, é também reconhecido que a flutuabilidade da blenda aumenta por activação induzida, quando esta está em presença de calcopirite, por efeito dos iões Cu^{2+} resultantes da lixiviação deste último mineral.

Embora não tenhamos pretensões em resolver a questão anteriormente colocada com o modelo termodinâmico que desenvolvemos iremos simular de seguida uma adição de cobre ao sistema $ZnS–H_2O$. Assim, tendo como ponto de partida o diagrama Eh/pH da Fig. V –1.2 iremos de seguida interpretar:

- As modificações resultantes da adição de diferentes quantidades de cobre.

No que se segue haverá adição de cobre e não de $CuSO_4$, para não alterar a quantidade de enxofre inicial. Assim, para o primeiro ensaio realizado, **BLENDACU7**, teremos:

- N_{Zn} = 0.45 moles/l • N_S = 0.45 moles/l • $N_{Cu} = 10^{-7}$ moles/l

e para o segundo, **BLENDACU3**, teremos:

- N_{Zn} = 0.45 moles/l • N_S = 0.45 moles/l • $N_{Cu} = 10^{-3}$ moles/l

ENSAIO BLENDACU7

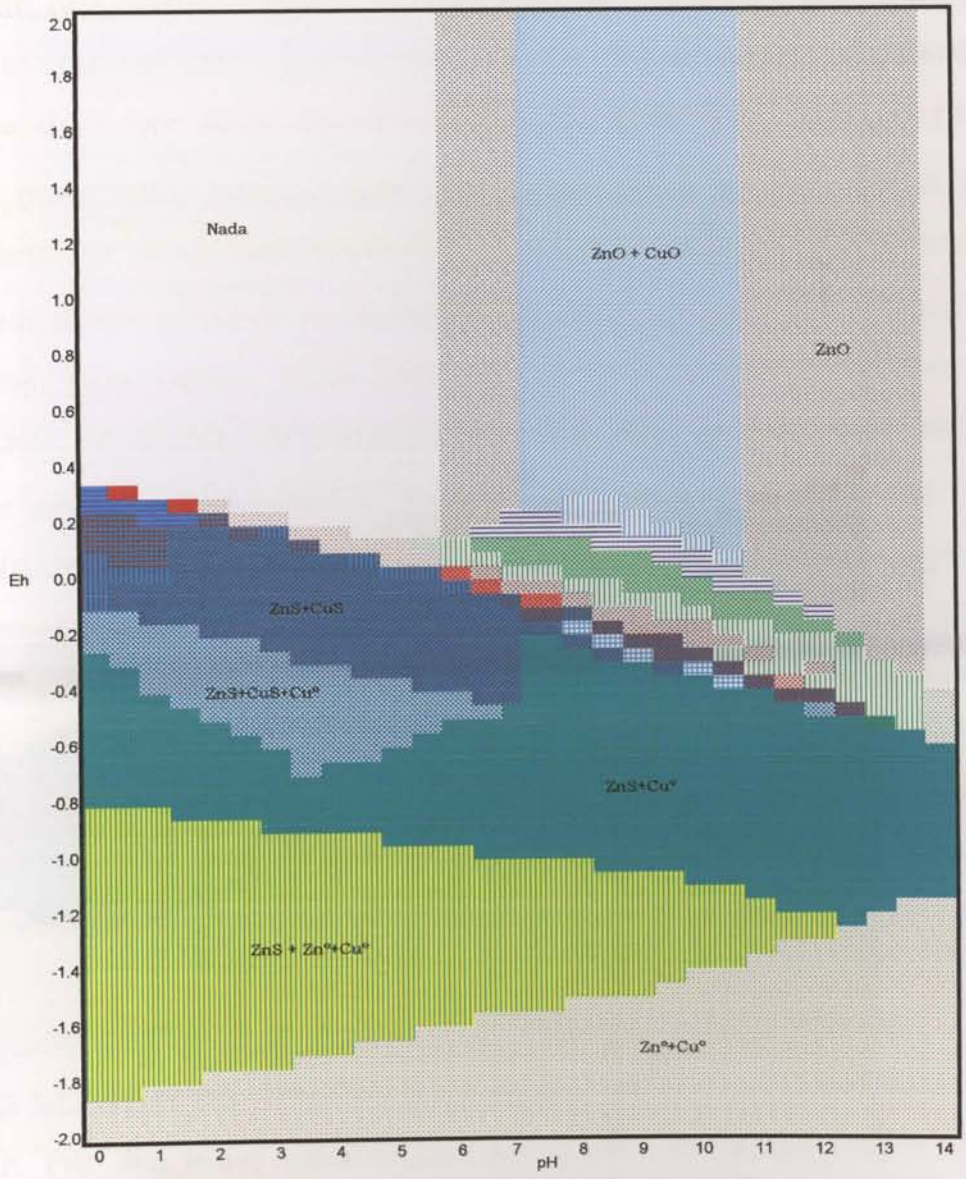


Fig. V - 3.4 – Diagrama Eh/pH **BLENDACU7** para o sistema $ZnS–H_2O$ com adição de 10^{-7} moles/l de cobre.

Legenda:

- ZnO
- Cu_2S
- Cu°
- $ZnS+Cu_2S$
- ZnS+CuS
- Zn°+Cu°
- $ZnO+Cu_2S$
- ZnO+Cu°
- ZnO+CuO
- $ZnO+Cu_2O$
- Cu_2S+CuS
- $ZnS+ZnO+Cu_2S$
- ZnS+ZnO+CuS
- ZnS+ZnO+Cu°
- ZnS+Zn°+Cu°
- $ZnS+Cu_2S+CuS$
- ZnS+CuS+Cu°
- $ZnO+Cu_2S+Cu°$
- ZnO+CuS+Cu°
- $ZnO+Cu_2O+CuO$
- $ZnO+Cu_2O+Cu°$
- $ZnS+Cu_2S+CuS+S°$
- ZnS+ZnO+CuS+Cu°

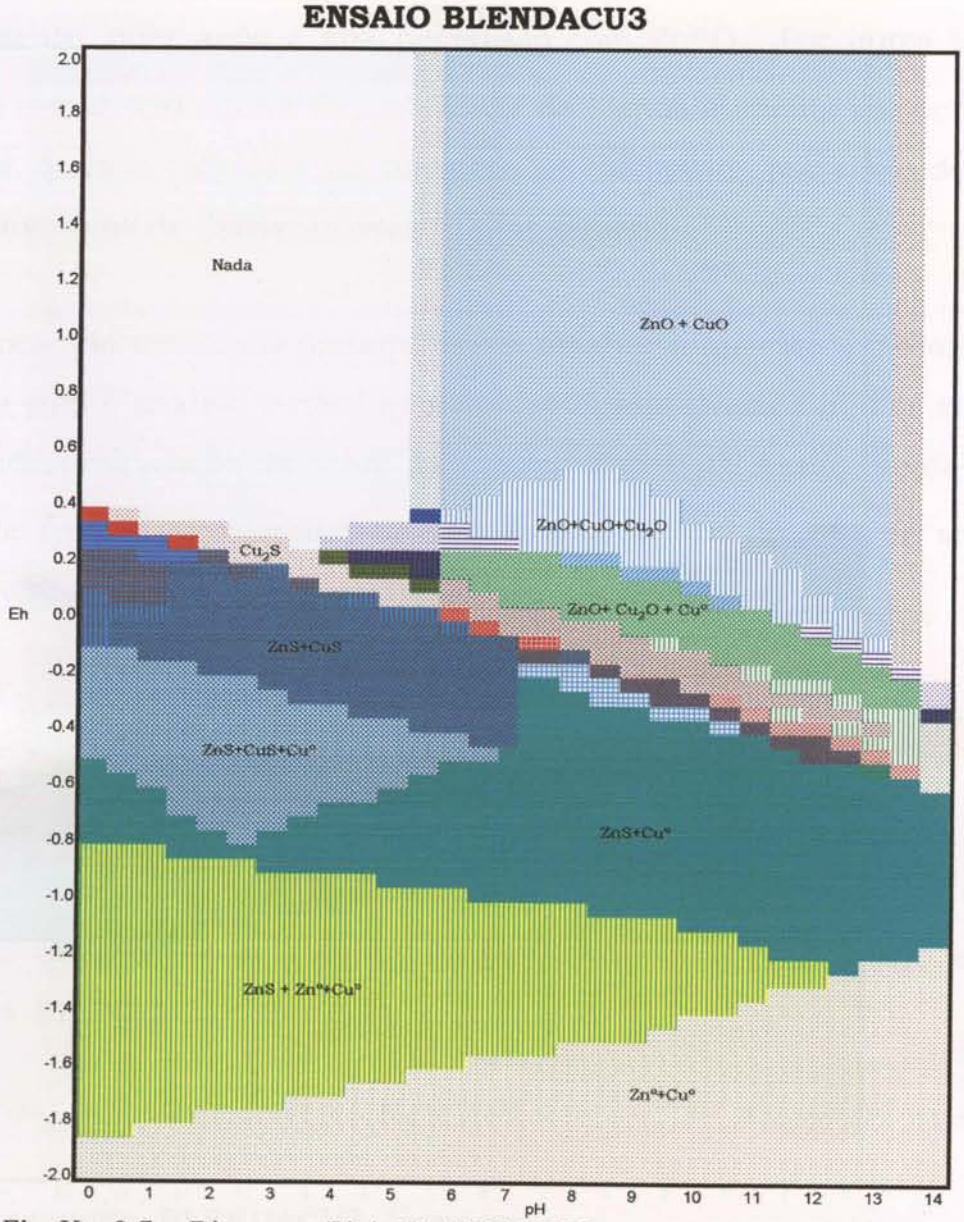


Fig. V - 3.5 – Diagrama Eh/pH **BLENDACU3** para o sistema ZnS–H_2O com adição de 10^{-3} moles/l de cobre.

Legenda:

- ZnO
- Cu_2S
- Cu^o
- CuO
- Cu_2O
- $ZnS+Cu_2S$
- ZnS+CuS
- $ZnS+Cu^o$
- Zn^o+Cu^o
- $ZnO+Cu_2S$
- $ZnO+Cu^o$
- ZnO+CuO
- $ZnO+Cu_2O$
- Cu_2S+CuS
- Cu_2S+Cu^o
- Cu_2O+CuO
- Cu_2O+Cu^o
- $ZnS+ZnO+Cu_2S$
- ZnS+ZnO+CuS
- $ZnS+ZnO+Cu^o$
- $ZnS+Zn^o+Cu^o$
- $ZnS+Cu_2S+CuS$
- $ZnS+CuS+Cu^o$
- $ZnO+Cu_2S+Cu^o$
- $ZnO+CuS+Cu^o$
- $ZnO+Cu_2O+CuO$
- $ZnO+Cu_2O+Cu^o$
- $ZnS+Cu_2S+CuS+S^o$
- $ZnS+ZnO+CuS+Cu^o$
- $ZnO+Cu_2O+CuO+Cu^o$

Os dois ensaios apresentados inserem-se num investigação mais vasta, em que outras concentrações foram analisadas, mas optou-se por apresentar apenas estes, pois pensamos que eles mostram perfeitamente a presença do cobre num sistema $ZnS–H_2O$, dado que, logo no primeiro ensaio, para uma concentração de cobre igual a 10^{-7} moles/l, que corresponderia, em termos de $CuSO_4$, a aproximadamente 0.035 gr/ton, a influência deste metal é já bastante evidente. E com o aumento dessa proporção, para valores mais próximos de uma situação real, ou seja a quantidade de $CuSO_4$ de aproximadamente 350 gr/ton, essa influência torna-se ainda mais acentuada. Com efeito, como pode ver-se na Fig. V - 3.4, **ENSAIO BLENDACU7**, a introdução de 10^{-7} moles/l de cobre tem como consequência um aparecimento generalizado de compostos de cobre em todo o diagrama. O campo de estabilidade da blenda é invadido por minerais de cobre, que deixa de ser estável sozinha para passar a coexistir maioritariamente com cobre metálico e covelite, e em menor quantidade com calcocite. Nas zonas mais oxidantes do diagrama a zincite, para além de ser estável sozinha passa a coexistir com os óxidos de cobre.

Quando se considera a concentração de cobre igual a 10^{-3} moles/l, **ENSAIO BLENDACU3** - Fig. V - 3.5 , verifica-se um acentuar do fenómeno anterior. Por um lado, nota-se um aumento considerável do campo de estabilidade do cobre metálico e da cuprite, que passam a ser estáveis em ambientes mais oxidantes e ligeiramente mais ácidos. Por outro lado, pode observar-se também que o campo de estabilidade de CuO aumenta consideravelmente, ocupando quase por completo o campo da zincite, podendo também existir sozinho para pH = 5.5.

Se por um lado já concluímos, da observação das duas figuras anteriores, que vários compostos de cobre podem coexistir com a blenda, podemos ainda estudar, em termos quantitativos, a reacção deste mineral à presença de cobre, bastando para isso comparar o número de moles de blenda formada, na presença e na ausência de cobre (Tabela V - 3.1). Os valores de pH a analisar foram escolhidos apenas com a preocupação de analisar o comportamento da blenda em meio ácido e em meio alcalino, enquanto que na escolha dos valores de Eh se procurou que o estudo incidisse preferencialmente no limite superior do seu campo de estabilidade (pois esta é a zona mais sensível e mais afectada pelos problemas numéricos, por isso se fez a comparação numa faixa com a largura de 0.40 V contada a partir desse limite), embora também se analise o seu limite inferior, bem como dois pontos no interior do campo de estabilidade.

Tabela V - 3.1 – Comparação entre o número de moles de blenda formada na presença de cobre (para uma concentração igual a 10^{-3} moles/l) e na sua ausência.

pH = 0			pH = 4			pH = 8			pH=12		
Eh	Sem Cu	Com Cu	Eh	Sem Cu	Com Cu	Eh	Sem Cu	Com Cu	Eh	Sem Cu	Com Cu
0.30	3.930E-1	3.928E-1	0.05	4.493E-1	4.487E-1	-0.15	2.466E-1	2.436E-1	-0.45	5.859E-2	5.809E-2
0.20	4.318E-1	4.316E-1	-0.05	4.500E-1	4.490E-1	-0.25	4.500E-1	4.490E-1	-0.55	4.500E-1	4.500E-1
0.10	4.318E-1	4.316E-1	-0.15	4.500E-1	4.490E-1	-0.35	4.500E-1	4.500E-1	-0.65	4.500E-1	4.500E-1
0.00	4.318E-1	4.316E-1	-0.25	4.500E-1	4.490E-1	-0.45	4.500E-1	4.500E-1	-0.75	4.500E-1	4.500E-1
-0.10	4.318E-1	4.316E-1	-0.35	4.500E-1	4.490E-1	-0.55	4.500E-1	4.500E-1	-0.85	4.500E-1	4.500E-1
-0.40	4.318E-1	4.313E-1	-0.55	4.500E-1	4.409E-1	-0.80	4.500E-1	4.500E-1	-1.00	4.500E-1	4.500E-1
-1.00	4.318E-1	4.318E-1	-1.15	4.500E-1	4.500E-1	-1.20	4.500E-1	4.500E-1	-1.15	4.500E-1	4.500E-1
-1.85	4.318E-1	4.318E-1	-1.70	4.500E-1	4.500E-1	-1.50	4.500E-1	4.500E-1	-1.30	4.500E-1	4.500E-1

Como pode ver-se pela Tabela V - 3.1 a comparação entre o número de moles formadas de blenda na presença (*Com Cu*)e na ausência (*Sem Cu*) de cobre, apresenta dois tipos de comportamento:

- um, que se caracteriza pela diminuição do número de moles formadas, quando ao sistema é adicionado 10^{-3} moles/l de cobre;
- e um outro em que a adição de cobre não produz qualquer efeito.

Uma justificação possível para estes dois comportamentos pode ser encontrada se na Fig. V - 3.5 forem implantados os pares de valores Eh/pH listados na Tabela V - 3.1. Dessa implantação verifica-se que o primeiro caso corresponde à situação em que a blenda coexiste com a covelite e/ou calcocite, enquanto que os restantes pares de valores correspondem à coexistência desta com o cobre metálico. O que significa que no primeiro caso parte do enxofre foi usado na formação dos sulfuretos de cobre, pois este metal tem maior afinidade para o enxofre que o zinco[2], enquanto que no segundo caso as condições termodinâmicas reinantes não permitem a formação dos sulfuretos de cobre, por isso ele precipita na forma metálica, não se verificando qualquer "disputa" pelo enxofre. Embora na tabela não esteja representado, verifica-se que quando a precipitação de blenda diminui há um aumento na quantidade de zincite formada.

Mas, como já várias vezes foi referido, o modelo é apenas termodinâmico, não nos permitindo afirmar qual, ou quais, os produtos que se formariam em situação análoga numa célula de flutuação, no entanto perante estes resultados podemos certamente concluir que a presença de cobre irá promover alterações na superfície da blenda, podendo verificar-se a formação de compostos de cobre que irão aderir / adsorver à sua superfície, ou então poder-se-á verificar apenas a existência de permutas iónicas entre os iões Zn^{2+} e Cu^{2+}.

---

[2] Série de Schurmann – série de afinidades crescentes para o enxofre dos metais pesados: manganês, arsénio, ferro, cobalto, níquel, zinco, chumbo, estanho, antimónio, cádmio, bismuto, cobre, prata e mercúrio.

Apesar da incerteza acerca dos produtos formados na superfície da blenda em presença de cobre, que poderá resultar da introdução de $CuSO_4$, ou simplesmente, no caso de sulfuretos polimetálicos da presença de iões Cu^{2+} provenientes da lixiviação da calcopirite, passaremos de seguida a analisar como se comporta este sistema quando lhe é adicionado etilxantato de potássio. Com esse objectivo foi efectuada uma série de corridas em que foram testadas várias concentrações de cobre e de etilxantato. A Fig. V - 3.6, **ENSAIO BLENDACU5ETX7**, corresponde a um ensaio com:

- N_{Zn}=0.45 moles/l
- N_S=0.45 moles/l
- N_{Cu}=0.45 moles/l
- $N_{EtX}=10^{-7}$ moles/l

Sendo o seu objectivo estudar a influência da adição uma pequena quantidade de xantato a um sistema $ZnS–H_2O$ activado com cobre numa proporção intermédia.

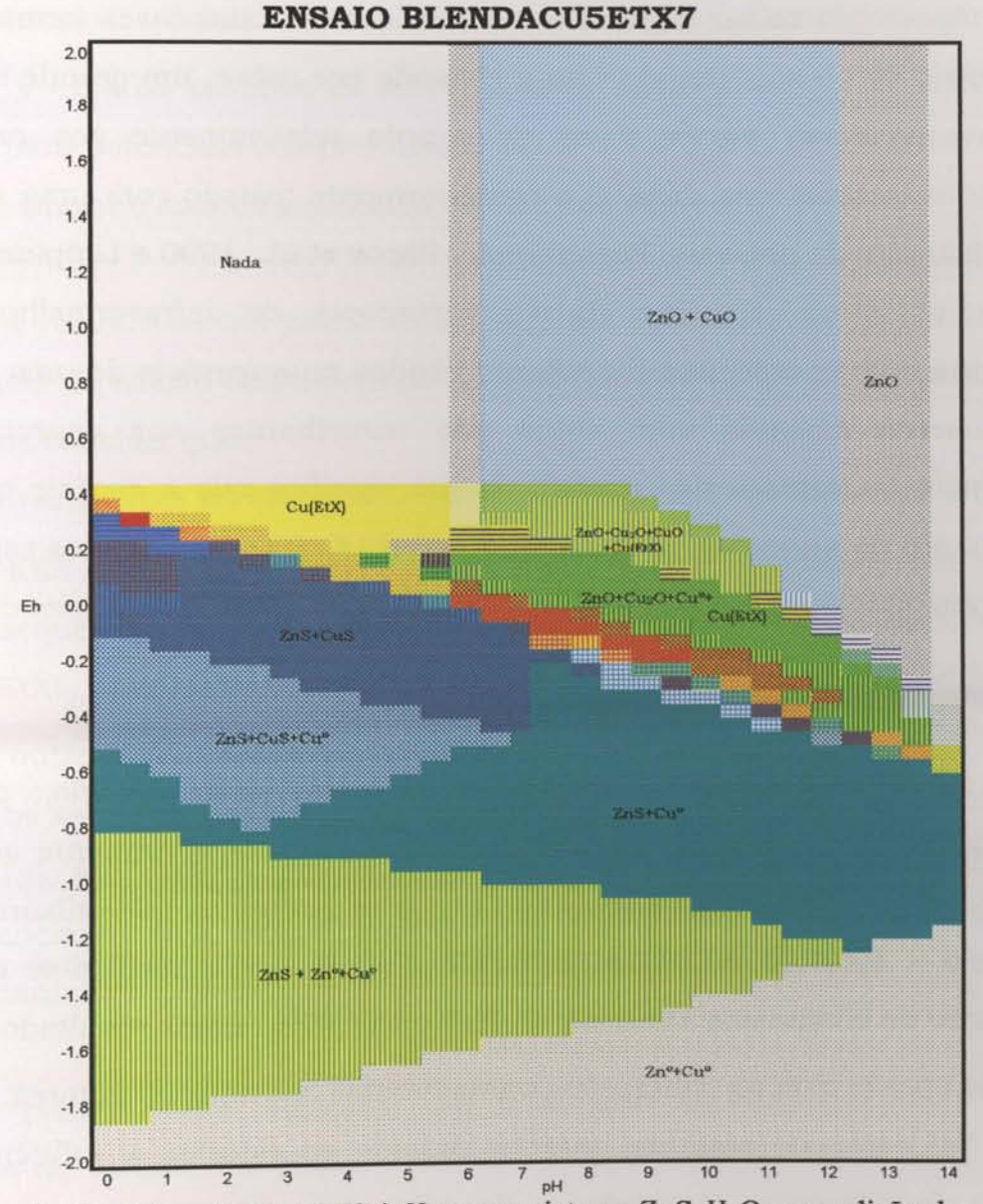


Fig. V - 3.6 – Diagrama Eh/pH para o sistema $ZnS–H_2O$ com adição de 10^{-5} moles/l de cobre e 10^{-7} moles/l de etilxantato de potássio.

Legenda:

- ZnO
- Cu°
- Cu(EtX)
- $ZnS+Cu_2S$
- ZnS+CuS
- ZnS+Cu°
- Zn°+Cu°
- ZnO+Cu°
- ZnO+CuO
- $ZnO+Cu_2O$
- Cu_2S+CuS
- ZnO+Cu(EtX)
- $Cu_2S+Cu(EtX)$
- Cu°+CuEtX
- $Cu_2O+Cu(EtX)$
- $ZnS+ZnO+Cu_2S$
- ZnS+ZnO+CuS
- ZnS+Zn°+Cu°
- $ZnS+Cu_2S+CuS$
- ZnS+CuS+Cu°
- $ZnO+Cu_2O+CuO$
- $ZnO+Cu_2O+Cu°$
- $ZnS+Cu_2S+CuEtX$
- $ZnO+Cu_2S+Cu(EtX)$
- ZnO+Cu°+Cu(EtX)
- ZnO+CuO+Cu(EtX)
- $ZnO+Cu_2O+Cu(EtX)$
- $Cu_2S+CuS+Cu(EtX)$
- $Cu_2S+Cu°+Cu(EtX)$
- $Cu_2O+Cu°+Cu(EtX)$
- $ZnS+Cu_2S+CuS+S°$
- ZnS+ZnO+CuS+Cu°
- $ZnS+ZnO+Cu_2S+CuEtX$
- ZnS+ZnO+CuS+CuEtX
- ZnS+ZnO+Cu°+CuEtX
- $ZnO+Cu_2S+Cu°+CuEtX$
- ZnO+CuS+Cu°+CuEtX
- $ZnO+Cu_2O+CuO+Cu(EtX)$
- $ZnO+Cu_2O+Cu°+Cu(EtX)$
- ZnS+ZnO+CuS+Cu°+CuEtX

Apesar de reinar alguma controvérsia acerca das fases formadas na superfície da blenda quando esta é activada por cobre, um grande número de investigadores parece estar de acordo relativamente aos produtos formados quando este mineral é posteriormente tratado com uma solução de etilxantato de potássio. Por exemplo, Popov et al., 1990 e Leppinen et al, 1989, utilizando técnicas de espectroscopia de infravermelhos (IR), mostram que os espectros de reflexão obtidos na superfície de uma blenda previamente activada com cobre são semelhantes aos espectros de referência do xantato de cobre (I), o que significa que a espécie química dominante na superfície do mineral é o CuEtX. A análise desses espectros mostram igualmente presença de $Cu(EtX)_2$ na superfície da blenda, mas em menor quantidade.

Se analisarmos os resultados previstos pelo modelo, para a simulação de um sistema formado por uma blenda previamente activada com cobre ao qual se adicionou uma pequena quantidade de etilxantato de potássio – **ENSAIO BLENDACU5ETX7**, Fig. V - 3.6, verifica-se que há formação de compostos xânticos: CuEtX e $Cu(EtX)_2$. Estes resultados estão pois de acordo com as conclusões apresentados por aqueles autores.

Tal como no capítulo anterior quando se estudou a influência da adição de diferentes quantidades de etilxantato de potássio no sistema $CuFeS_2 - H_2O$ (Fig. V -1.6, Fig. V -1.8 e Fig. V –1.11), verifica-se a seguinte distribuição dos xantatos de cobre: CuEtX é a espécie mais abundante nas zonas mais redutoras e mais alcalinas, começando a desaparecer, para dar lugar a $Cu(EtX)_2$, à medida que o potencial de oxidação vai aumentando (para simplificar a legenda do diagrama Eh/pH optou-se por utilizar a denominação genérica de Cu(EtX), quer para a representação da

coexistência dos dois xantatos, quer para $Cu(EtX)_2$). Como pode ser visto na Fig. V - 3.6 os xantatos de cobre, podem existir sozinhos em ambientes ácidos para potenciais compreendidos entre 0.2 e 0.4 V, ou coexistir com a blenda, zincite e com os sulfuretos e óxidos de cobre.

Se recuarmos um pouco até ao capítulo anterior onde foi estudada a influência da adição de etilxantato de potássio aos vários sistemas simples podemos concluir que:

- Contrariamente ao que acontecia no sistema simples $ZnS–H_2O$ a adição de KEX com uma concentração igual a 10^{-7} moles/l tem como consequência o aparecimento de compostos xânticos, não na forma de $Zn(EtX)_2$, mas na forma de xantatos de cobre.
- Por outro lado, verifica-se também que no diagrama Eh/pH da Fig. V - 3.6 os xantatos de cobre, tal como acontecia no diagrama Eh/pH da Fig. V -1.6, são estáveis em todo o domínio de pH, embora em termos de potenciais estes sejam estáveis em ambientes ligeiramente menos oxidantes.

Isto poderá querer significar que o facto de se adicionar cobre a um sistema de blenda, ele passa a ter um comportamento semelhante a um sistema com cobre, em que a formação e adsorsão dos xantatos de cobre na superfície da blenda será a responsável pela hidrofobicidade da blenda e consequente flutuação desta.

Uma aplicação

Nos exemplos previamente apresentados, para a depressão e activação da blenda, para além de os dois fenómenos terem sido analisados

isoladamente, os valores escolhidos para o zinco, enxofre, cobre e etilxantato de potássio ensaiados correspondem a uma aplicação genérica. Por isso, de seguida iremos estudar uma situação concreta de uma flutuação diferencial clássica de galena – blenda.

Embora o caso que passaremos a analisar fosse retirado de uma fonte bibliográfica bastante antiga – Froth Flotation 50TH Anniversary Volume, 1962, pensamos que apesar dos seus quase 40 anos a filosofia de abordagem a uma flutuação diferencial Pb - Zn mantém-se actual. A nossa escolha recaiu sobre o circuito de tratamento de minérios de *The Bunker Hill Co., Kellogg, Idaho*, com as seguintes características:

- **Mineralização**: Galena, blenda, tetraedrite e pirite, que ocorrem juntamente com siderite, ankerite e quartzo.

- **Diagrama de tratamento**: O *overflow* do classificador primário é flutuado produzindo um concentrado de galena de grão grosseiro que é, posteriormente, apurado em 2 estágios. Os estéreis do desengrossamento são flutuados de novo obtendo-se um concentrado de reclamação que, combinado com os estéreis do apuramento, é submetido a um classificação por ciclonagem e o *overflow* regressa ao desengrossamento. Os estéreis da reclamação são também classificados em ciclones, com o

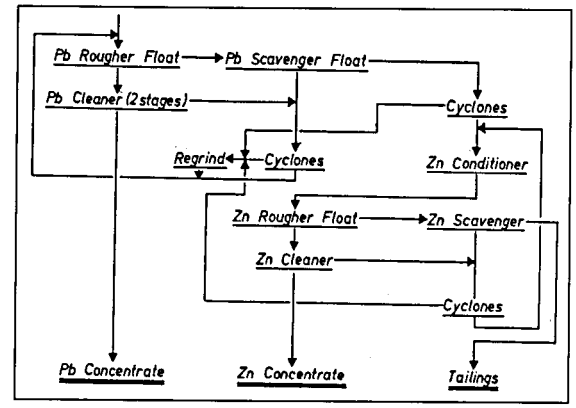


Fig. V - 3.7 – Diagrama de tratamento de minérios de *The Bunker Hill Co., Kellogg, Idaho* (Tveter et al., 1962).

underflow a ser remoído e a regressar ao desengrossamento. O *overflow* deste último ciclone irá alimentar o circuito do zinco. O desengrossamento do zinco e reclamação da blenda seguem o esquema do circuito da galena, mas apenas com um único estágio de apuramento. Os estéreis do apuramento e os concentrados do desengrossamento são classificados sendo o *overflow* recirculado para a alimentação do desengrossamento do zinco. O *underflow* do ciclone é remoído juntamente com o chumbo e regressam ao desengrossamento de chumbo. A flutuação do zinco processa-se após a blenda ser activada pelo condicionamento com alimentação fresca e reagentes frescos.

- **Reagentes:**

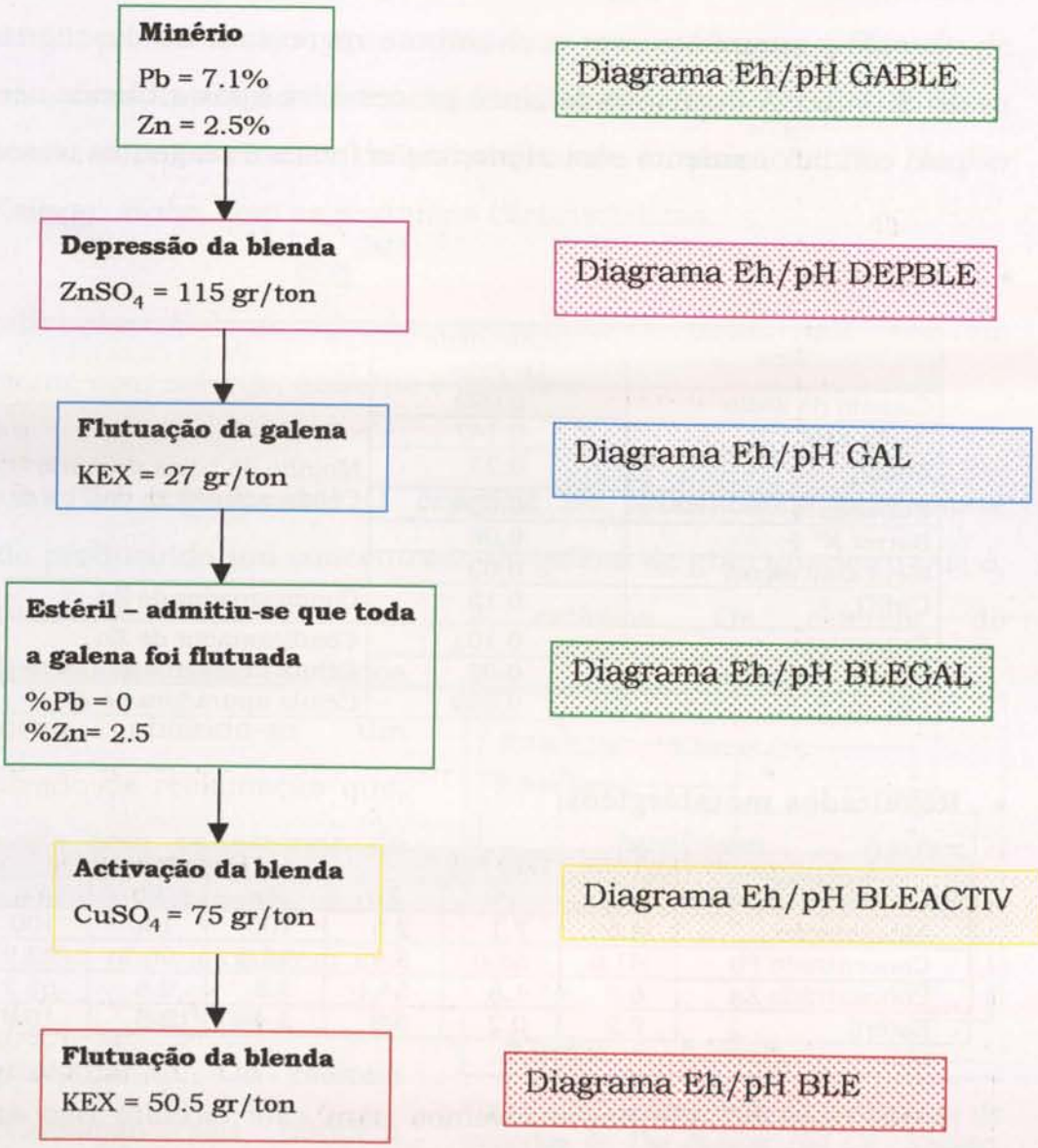
Tipo	Quantidade Lb /ton	Ponto de adição
Cianeto de sódio	0.092	Moinho de bolas primário Célula apuradora de Pb
"Soda ash"	0.147	
$ZnSO_4$	0.23	
Etilxantato	0.054	
Barret N° 4	0.08	
Metil amil álcool	0.02	
$CuSO_4$	0.15	Condicionador de Zn
Etilxantato	0.101	Condicionador de Zn Célula desengrossadora de Zn
Barret – álcool mix	0.02	
Cal	0.059	Célula apuradora de Zn

- **Resultados metalúrgicos:**

Produto	Teor (%)			Distribuição (%)		
	Ag	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn
Alimentação	4.6	7.1	2.5	100	100	100
Concentrado Pb	41.6	66.0	5.9	92.8	96.7	23.9
Concentrado Zn	5.8	1.8	54.1	3.8	0.8	65.2
Estéril	0.2	0.2	0.3	3.4	2.5	10.9

No trabalho que desenvolvemos para este circuito não analisamos todos os parâmetros descritos, quer relativamente aos reagentes, quer às espécies minerais presentes, concentrando-nos apenas na flutuação da

galena e blenda e considerando unicamente como reagentes o $ZnSO_4$, $CuSO_4$ e etilxantato. Assim, teremos o seguinte esquema simplificado, constituído por 6 etapas encadeadas, correspondendo cada etapa a uma situação investigada, sendo por isso cada uma delas caracterizada por um diagrama Eh/pH.



ENSAIO GABLE

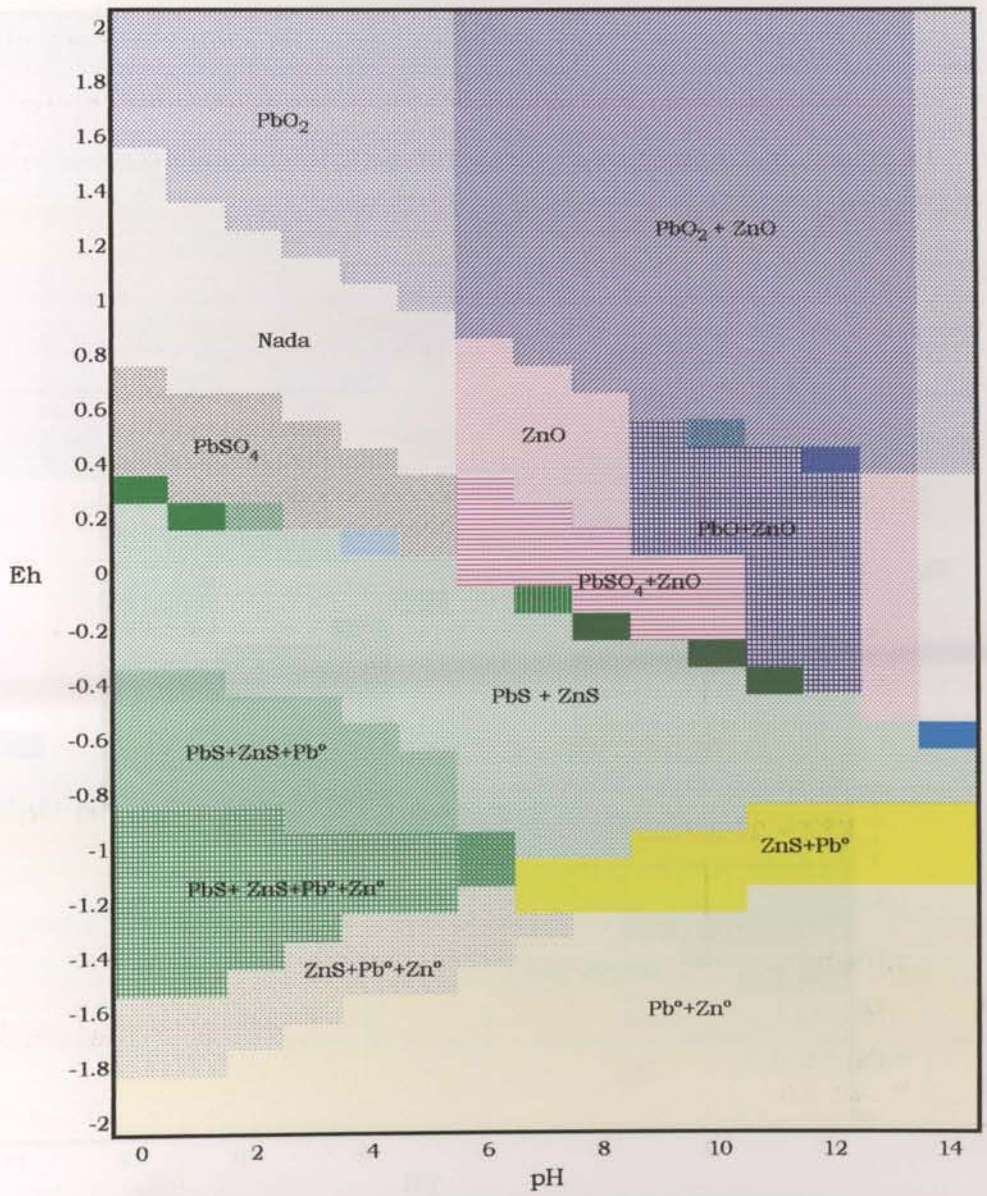


Fig. V - 3.8 – Diagrama Eh/pH **GABLE** para um minério de galena - blenda com uma concentração de 7.1 e 2.5 %, respectivamente, em chumbo e zinco.

Legenda:

- PbS
- $PbSO_4$
- PbO_2
- ZnO
- PbS + ZnS
- Pb° + Zn°
- PbS + $PbSO_4$
- ZnS + Pb°
- $PbSO_4$ + ZnO
- PbO_2 + ZnO
- PbO + ZnO
- Pb_3O_4 + ZnO
- PbS + ZnS + S°
- PbS + ZnS + Pb°
- PbS + ZnS + Zn°
- PbS + ZnS + $PbSO_4$
- PbS + ZnS + ZnO
- ZnS + Pb° + Zn°
- PbS + ZnS + Pb° + Zn°
- PbS + ZnS + $PbSO_4$ + ZnO
- PbO_2 + PbO + Pb_3O_4 + ZnO

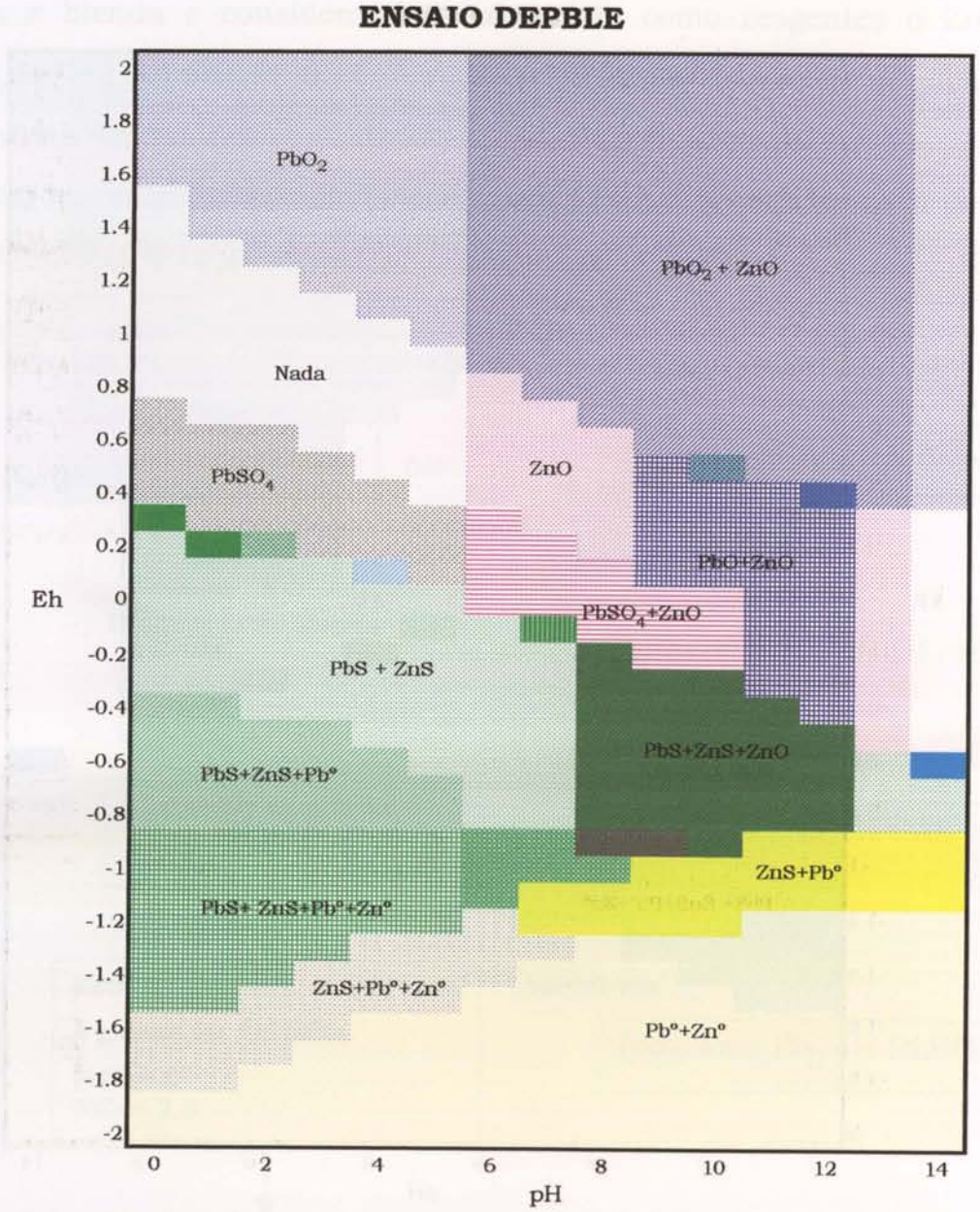


Fig. V - 3.9 – Diagrama Eh/pH DEPBLE para um minério de galena - blenda com uma concentração em Pb=7.1% e em Zn=2.5% ao qual se adicionou $ZnSO_4$ numa proporção de 115 gr/ton.

Legenda:

- PbS
- $PbSO_4$
- PbO_2
- ZnO
- PbS + ZnS
- Pb° + Zn°
- PbS + $PbSO_4$
- ZnS + Pb°
- $PbSO_4$ + ZnO
- PbO_2 + ZnO
- PbO + ZnO
- Pb_3O_4 + ZnO
- PbS + ZnS + S°
- PbS + ZnS + Pb°
- PbS + ZnS + Zn°
- PbS + ZnS + $PbSO_4$
- PbS + ZnS + ZnO
- ZnS + Pb° + Zn°
- PbS + ZnS + Pb° + Zn°
- PbS + ZnS + $PbSO_4$ + ZnO
- PbS + ZnS + Zn° + ZnO
- PbO_2 + PbO + Pb_3O_4 + Zno

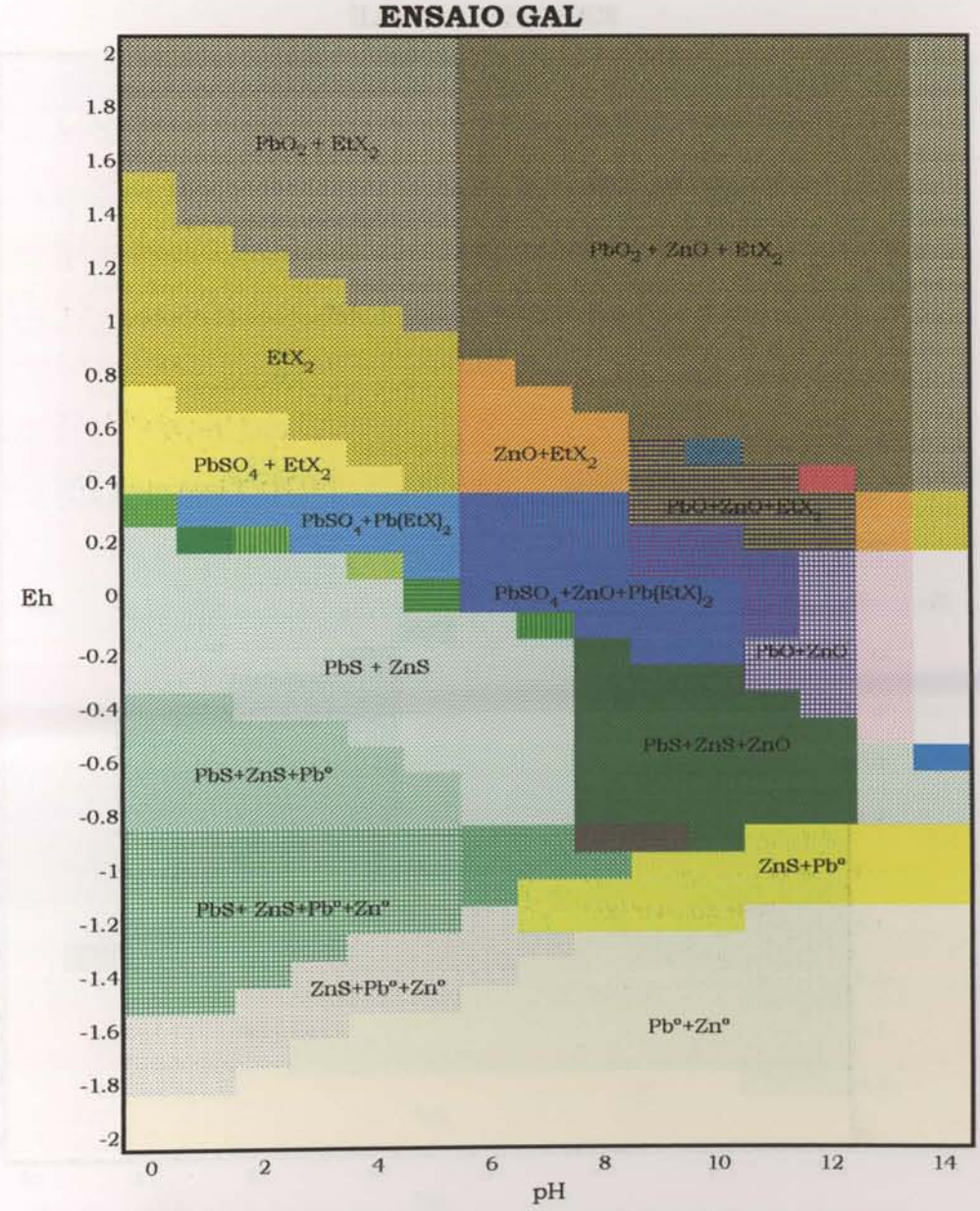


Fig. V - 3.10 – Diagrama Eh/pH **GAL** para o minério galena-blenda, após depressão da blenda, e adição de KEX numa proporção de 27 gr/ton.

Legenda:

- PbS
- ZnO
- $Pb(EtX)_2$
- PbS + ZnS
- Pb° + Zn°
- ZnS + Pb°
- PbO + ZnO
- $PbSO_4+Pb(EtX)_2$
- $PbSO_4 + EtX_2$
- $ZnO+ Pb(EtX)_2$
- $ZnO+ EtX_2$
- $PbO_2 + EtX_2$
- PbS + ZnS + S°
- PbS + ZnS + Pb°
- PbS + ZnS + Zn°
- PbS + ZnS + ZnO
- ZnS + Pb° + Zn°
- $PbS + ZnS+ Pb(EtX)_2$
- $PbS+ PbSO_4+ Pb(EtX)_2$
- $PbSO_4+ ZnO +Pb(EtX)_2$
- $PbO + ZnO + Pb(EtX)_2$
- $PbO_2 + ZnO + EtX_2$
- $PbO + ZnO + EtX_2$
- $Pb_3O_4 + ZnO + EtX_2$
- PbS + ZnS + Pb° + Zn°
- PbS + ZnS + Zn° + ZnO
- $PbS + ZnS + PbSO_4 + Pb(EtX)_2$
- $PbS + ZnS + ZnO + Pb(EtX)_2$
- $PbO_2+ PbO + Pb_3O_4+ ZnO+ EtX_2$

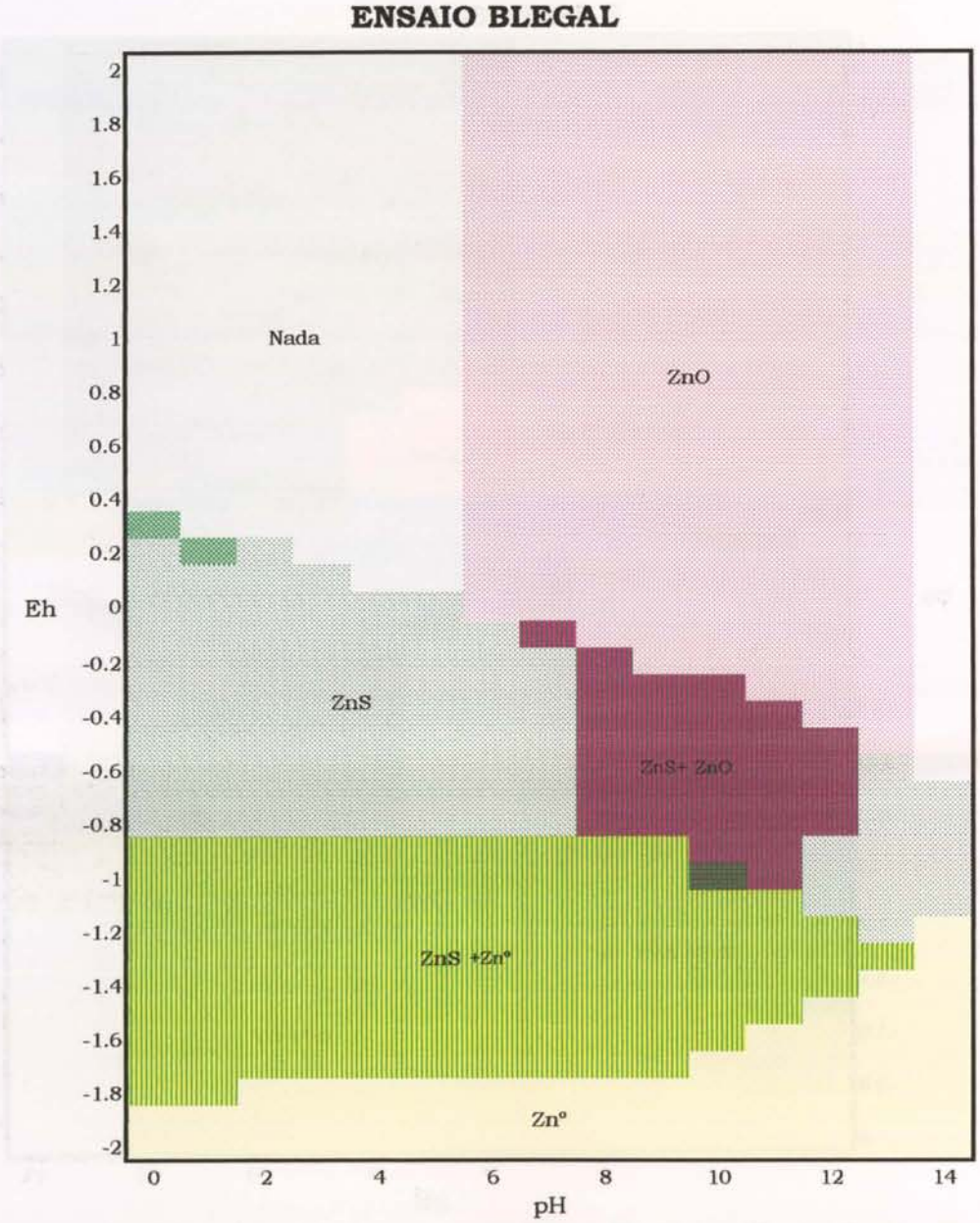


Fig. V - 3.11 – Diagrama Eh/pH **BLEGAL** só com blenda deprimida, após flutuação da galena

Legenda:

ZnS	ZnO	ZnS + Zn°	ZnS + Zn° + ZnO
Zn°	ZnS + S°	ZnS + ZnO	

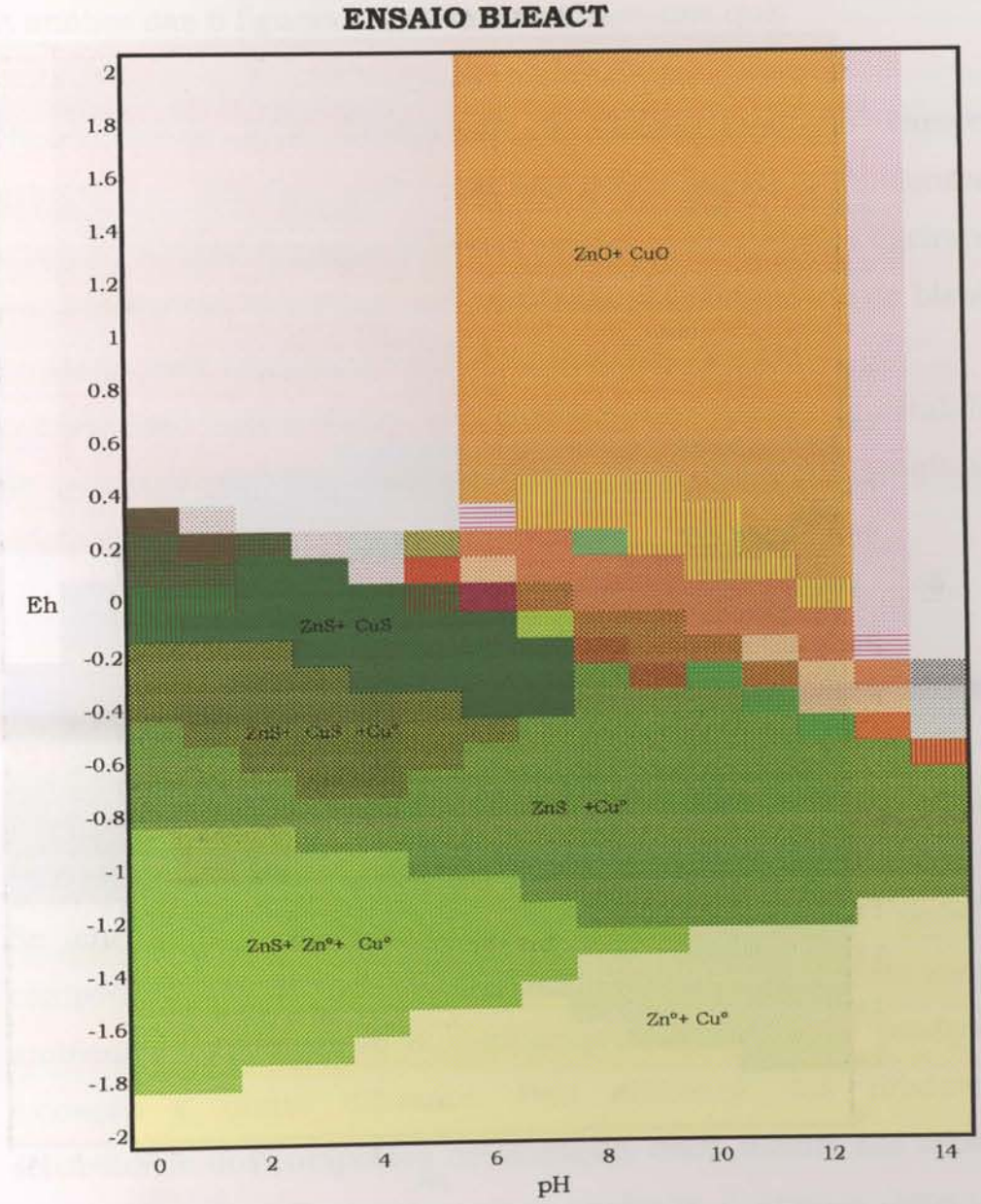


Fig. V - 3.12 – Diagrama Eh/pH **BLEACT** para a activação da blenda com $CuSO_4$ numa proporção de 75 gr/ton.

Legenda:

- ZnO
- Cu_2S
- Cu°
- Cu_2O
- $ZnS + Cu_2S$
- ZnS + CuS
- ZnS+Cu°
- Zn° + Cu°
- ZnO + CuO
- $ZnO + Cu_2O$
- ZnO + Cu°
- $ZnO + Cu_2S$
- $Cu° + Cu_2S$
- Cu° + CuS
- $Cu° + Cu_2O$
- ZnS + Zn° + Cu°
- $ZnS + ZnO + Cu_2S$
- ZnS + ZnO + CuS
- $ZnS + Cu_2S + CuS$
- ZnS + CuS + Cu°
- $ZnO + Cu_2S + Cu°$
- ZnO + CuS + Cu°
- $ZnO + Cu_2O + CuO$
- $ZnO + Cu_2O + Cu°$
- $ZnS + S° + Cu_2S + CuS$
- $ZnS + ZnO + CuS + Cu°$
- $ZnO + Cu_2O + CuO + Cu°$

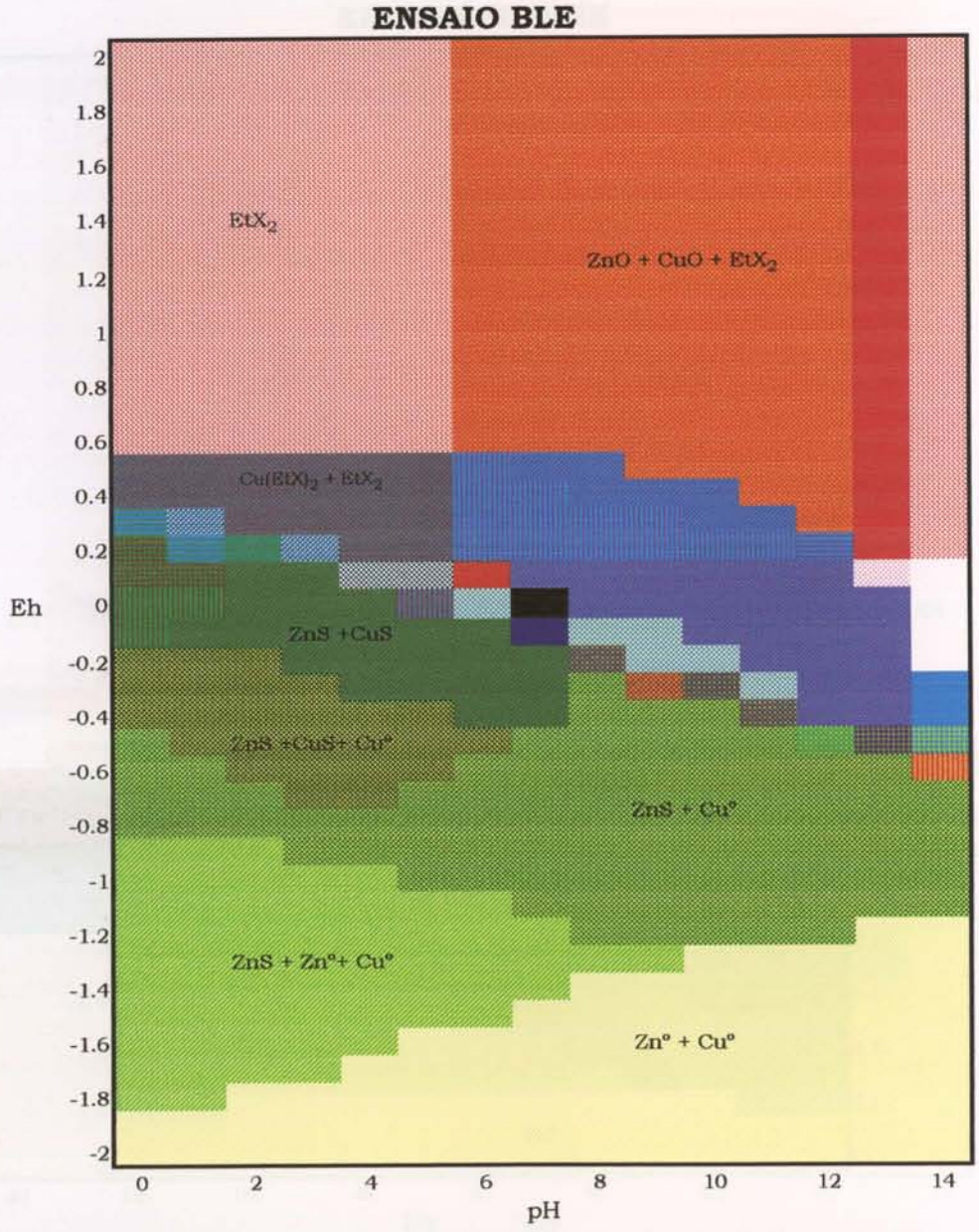


Fig. V - 3.13- Diagrama Eh/pH **BLE**, após activação da blenda e adição de etilxantato, numa proporção de 50.5 gr/ton, para a flutuação desta.

Legenda:

- ZnO
- EtX_2
- CuEtX
- ZnS + Cu_2S
- ZnS + CuS
- ZnS+Cu°
- Zn° + Cu°
- Cu° + CuS
- ZnO+EtX_2
- $Cu(EtX)_2$+EtX_2
- Cu_2S+CuEtX
- ZnO + CuEtX
- Cu°+ CuEtX
- ZnS + Zn° + Cu°
- ZnS + ZnO + CuS
- ZnS + Cu_2S + CuS
- ZnS + CuS + Cu°
- ZnO + CuO + EtX_2
- Cu_2S + $Cu(EtX)_2$+EtX_2
- ZnS + Cu_2S + $Cu(EtX)_2$
- Cu_2S + ZnO + $Cu(EtX)_2$
- ZnO + $Cu(EtX)_2$+EtX_2
- ZnO + CuO + $Cu(EtX)_2$+EtX_2
- CuS + ZnO + Cu° + CuEtX
- ZnS + CuS + ZnO + CuEtX
- ZnO + $Cu(EtX)_2$+ $Zn(EtX)_2$
- Cu_2S+ZnO+ $Cu(EtX)_2$+ $Zn(EtX)_2$
- ZnS+Cu_2S+ZnO+$Cu(EtX)_2$+$Zn(EtX)_2$
- ZnO + CuO + CuEtX + EtX_2
- ZnS + Cu_2S + CuS + S° + EtX_2
- ZnS + Cu_2S + CuS + CuEtX + EtX_2
- ZnS + ZnO + CuS + Cu°

A análise das 6 figuras anteriores mostram-nos que:

1. Num minério cuja paragénese é galena-blenda o campo de estabilidade dos dois sulfuretos são praticamente coincidentes. No entanto, verifica-se que a galena é estável em ambientes ligeiramente mais oxidantes, enquanto que o domínio de estabilidade da blenda se prolonga para ambientes mais redutores (Fig. V - 3.8).

- A explicação para o ligeiro prolongamento do campo de estabilidade da galena no sentido das zonas de oxidação pode ser encontrada na diferença dos respectivos produtos de solubilidade:

$$K_{PbS} = 10^{-28.66}$$

$$K_{ZnS} = 10^{-24.94}$$

Embora eles sejam praticamente da mesma ordem de grandeza, o produto de solubilidade da galena é ligeiramente inferior, por isso a blenda será mais solúvel que esta.

- Se em ambientes hipogénicos a galena e blenda podem ter comportamentos semelhantes podendo coexistir na mesma zona, nos ambientes supergénicos o comportamento dos seus produtos de oxidação é muito diferente. Pela diferença dos produtos de solubilidade dos compostos de oxidação, estes metais são separados uns dos outros. Enquanto que a anglesite é apenas ligeiramente solúvel, o sulfato de zinco é muito:

$$K_{PbSO_4} = 10^{-7.87}$$

$$K_{ZnSO_4} = 10^{3.09}$$

- Por isso o sulfato de zinco desaparece da parte superior do corpo mineralizado mais rapidamente que o sulfato de chumbo, podendo

assim explicar-se a inexistência, nos diagramas Eh/pH, de um equivalente para o $PbSO_4$.

2. Quando ao sistema representativo de um minério com galena-blenda é adicionado sulfato de zinco, numa quantidade igual a 115 gr/ton, verifica-se um aumento bastante elevado do campo de estabilidade da zincite (Fig. V - 3.9).

- Contrariamente ao que acontecia no diagrama Eh/pH **GABLE** (Fig. V - 3.8), ZnO deixa de ser estável apenas nas zonas oxidantes do diagrama para passar a coexistir com a galena e blenda em ambientes redutores.
- Embora o quantidade de $ZnSO_4$ adicionado ao sistema seja bastante inferior ao considerado no caso teórico da Fig. V - 3.3 (1 kg/ton), o resultado final é semelhante, ou seja a blenda passa a ser estável simultaneamente com a zincite. Mas a menor quantidade de sulfato de zinco adicionada neste ensaio traduziu-se numa menor área de coexistência entre ZnS e ZnO. Anteriormente assistia-se a uma invasão de zincite em praticamente todo o campo de estabilidade da blenda para pH > 5, enquanto que no diagrama Eh/pH **DEPBLE** (Fig. V - 3.9) essa invasão apenas se dá para pH compreendido entre 7 e 12.
- Se atendermos a que o pH óptimo de flutuação da galena se encontra dentro desse intervalo de pH, isso significa que a blenda não irá flutuar, pois ela está "camuflada" por um revestimento de óxido de zinco.

3. Quando após a depressão da blenda é adicionado ao sistema uma pequena quantidade de etilxantato, 27 gr/ton (Fig. V - 3.10) verifica-

se que na zona oxidante do diagrama aparecem compostos xânticos, que podem existir quer na forma de dixantato - EtX_2, quer na forma de xantato de chumbo - $Pb(EtX)_2$.

- Se tivermos em conta que a hidrofobicidade dos sulfuretos é conferida pela formação e adsorsão de compostos xantato–metal na sua superfície o diagrama Eh/pH **GAL** (Fig. V - 3.10), mostra-nos que unicamente a galena poderá ser flutuada, pois unicamente se forma xantato de chumbo.
- Este facto pode ser confirmado pela análise dos resultados metalúrgicos do processo real, que nos mostra que 96.7% do chumbo se encontra no respectivo concentrado.
- A análise dos resultados metalúrgicos mostram-nos igualmente que o concentrado de chumbo possui também alguma blenda. Ora perante o diagrama Eh/pH **GAL** não se constata a existência de qualquer xantato de zinco, verifica-se por outro lado que a blenda se encontra deprimida pelo revestimento de zincite. Uma parte da explicação poderá ser adiantada, se tivermos em conta que a blenda pelo facto de coexistir com a galena está sujeita a fenómenos de activação induzida, promovida pelos iões Pb^{2+} resultantes da lixiviação da galena. O que significa, que apesar de ela estar, maioritariamente, deprimida, pode haver uma pequena fracção que está activada pelo chumbo. À semelhança da activação promovida pelos iões Cu^{2+}, anteriormente abordada esta activação poderá traduzir-se na criação de compostos de chumbo na sua superfície da blenda, fazendo assim com que ela se comporte como se fosse um composto plumbífero.

4. Apesar de os resultados metalúrgicos da flutuação nos mostrarem que uma pequena fracção de chumbo não se encontrava no

concentrado de Pb (3.3%) e que 23.9 % do zinco se encontrava no concentrado de chumbo, admitiu-se para esta análise que toda a galena tinha sido flutuada na etapa anterior e que nenhuma blenda o tinha feito. Assim, o nosso novo minério seria formado unicamente por blenda e teria a seguinte composição: Pb = 0% e Zn = 2.5%.

- Por isso, o diagrama Eh/pH **BLEGAL** (Fig. V - 3.11) obtido para esta situação mostra-nos que os únicos compostos formados são blenda, zincite, zinco e enxofre metálicos. Para esta conjuntura continua a verificar-se que a blenda se encontra deprimida, pois no intervalo de pH compreendido entre 8 e 12 esta coexiste com zincite.

5. Quando ao sistema a que corresponde este novo minério formado por blenda deprimida é adicionado sulfato de cobre na proporção de 75 gr/ton, dá-se um aparecimento generalizado de compostos de cobre em praticamente todo o diagrama Eh/pH (Fig. V - 3.12).

- A blenda que anteriormente existia sozinha passa a coexistir maioritariamente com cobre metálico e covelite e em menor escala com a calcocite.
- Na zona do diagrama em que a blenda coexistia com a zincite, que correspondia à blenda na forma deprimida, verifica-se o desaparecimento completo do óxido de zinco, aparecendo em seu lugar o cobre metálico.
- Na zona mais oxidante do diagrama Eh/pH a zincite passa a coexistir com os óxidos de cobre e com algum cobre metálico.
- Comparando este diagrama com os diagramas Eh/pH **BLENDACU7** e **BLENDACU3** (Fig. V - 3.4 e Fig. V - 3.5), correspondentes à adição de 10^{-7} e 10^{-3} moles/l de cobre e sem depressão prévia, verifica-se que blenda apresenta um comportamento semelhante em ambos os

casos. Ou seja, dependendo das condições de Eh/pH reinantes em cada ponto do diagrama, a blenda coexistirá com Cu°, CuS e Cu_2S, quer o cobre se encontre na forma de $CuSO_4$, quer se considere apenas cobre. Por outro lado, verifica-se que o efeito da depressão prévia da blenda, promovida pela adição de $ZnSO_4$, desaparece quando o sulfato de cobre é adicionado, sendo o resultado final, em termos de espécies sólidas representadas no diagrama, semelhante ao de uma blenda não activada.

- Isto significa que independentemente da forma como o cobre é introduzido no sistema o modelo responde com a formação de compostos de cobre na superfície da blenda.
- Por outro lado, a introdução de $CuSO_4$ anula o efeito produzido pelo sulfato de zinco (depressão da blenda). Embora em termos de representabilidade gráfica o anular da depressão não seja visível, comparativamente a uma blenda não activada, esse mecanismo poderá ser analisado se tivermos em conta o modo como o modelo funciona. O que representa a introdução de $CuSO_4$ no modelo? Ela representa um aumento na quantidade de enxofre total considerada (N_S) e o aparecimento de um novo parâmetro, a introdução de um novo metal – o cobre. Recuando até ao Cap. IV - 1, onde o modelo foi apresentado, recordarnos-emos que ordenação dos sólidos (Tabela IV - 1.4) nos dita que os primeiros sólidos a ser testados serão os sulfuretos de cobre, em seguida a blenda e por último a zincite. Mas, quando estes minerais são testados verifica-se que eles não são estáveis na zona correspondente ao campo da blenda deprimida. Por isso, quando a blenda é testada a existência de um acréscimo na quantidade de enxofre (proveniente de $CuSO_4$) traduz na precipitação

de uma maior quantidade de blenda. Ou seja, parte dos iões Zn^{2+} anteriormente pertencentes à zincite irão ser usados na precipitação de alguma blenda, enquanto que os restantes iões, porque os sulfatos não são termodinamicamente estáveis nesta zona do diagrama, não têm representabilidade. Posteriormente, o cobre, uma vez que não formou nenhum sulfureto, acaba por precipitar na forma de cobre nativo.

6. Quando de seguida ao sistema correspondente a uma blenda activada, é adicionado etilxantato, numa proporção de 50.5 gr/ton, dá-se a formação de compostos xânticos na forma de dixantato, xantatos de cobre e xantato de zinco (Fig. V - 3.13).

- Tal como acontece em todos os diagramas Eh/pH em que o dixantato está presente este composto ocupa toda a zona superior do diagrama, caracterizada pelos potenciais mais oxidantes. Com a diminuição do potencial ele é substituído por $Cu(EtX)_2$.
- Como já se tinha apontado noutras situações, em que há formação de compostos de xantato de cobre, o posicionamento destes complexos, mostra-nos que CuEtX é estável para potenciais mais redutores e para ambientes muito alcalinos, enquanto que $Cu(EtX)_2$ é estável em ambientes ligeiramente mais oxidantes, podendo mesmo coexistir com EtX_2.
- No diagrama Eh/pH **BLE** da Fig. V - 3.13, contrariamente ao que acontecia na Fig. V - 3.6 (sem depressão prévia da blenda e correspondente à adição de 10^{-7} moles/l de etilxantato) verifica-se o aparecimento de xantato de zinco, embora sem expressão significativa. Este facto poderá ser explicado se tivermos em conta as

diferentes quantidades de colector consideradas, 50.5 gr/ton e 0.035 gr/ton, respectivamente.

- Se mais uma vez invocarmos as modificações produzidas na superfície da blenda pela presença de cobre, então à introdução no sistema de etilxantato corresponderá a formação (e adsorsão) de compostos de cobre na sua superfície, que lhe irão conferir a hidrofobicidade necessária para que ela flutue.

Da análise apresentada neste capítulo, podemos concluir que:

- A flutuação diferencial de um minério galena-blenda só é passível de ser realizada se a blenda for deprimida previamente, por exemplo, com $ZnSO_4$. Uma vez dado este passo poder-se-á obter um concentrado de galena com um baixo teor em zinco.
- Independentemente da blenda ser flutuada directamente, ou após depressão, a introdução de cobre, quer na forma de sulfato de cobre, quer na forma simples (que poderá representar iões Cu^{2+} provenientes, por exemplo da lixiviação de calcopirite num minério complexo), é necessária para promover na superfície da blenda a formação de compostos de cobre.
- Os compostos de cobre criados na superfície da blenda são necessários para formação de xantatos de cobre que irão conferir hidrofobicidade à blenda.

O resultado final das nossas acções é sempre o
estabelecimento de condições iniciais para o passo
seguinte da acção:
...o que chamamos objectivos finais não são mais
do que critérios de escolha das condições iniciais
que legamos aos outros....

H. A. Simon, *Ciência do artificial*, 1981

Motivados por um artigo recente de Santos (1998), em que o autor publica um importante conjunto de dados experimentais de Eh/pH determinados durante várias campanhas de pilotagem do minério do Moinho (Aljustrel), neste último capítulo vamos realizar um novo ensaio de validação do modelo de cálculo que construímos.

Assim, na senda dos capítulos anteriores, em que se procura demonstrar que o Diagrama Eh/pH, quando devidamente manipulado, se pode constituir num interessante quadro conceptual de referência para o enquadramento do processo de flutuação de sulfuretos metálicos, vamos fazer uma simulação numérica das condições de Eh/pH que podem conduzir ao equilíbrio termodinâmico das polpas que alimentam os vários estágios de flutuação diferencial do diagrama de tratamento instalado na Lavaria de Produção de Concentrados da Mina do Moinho – Aljustrel. Tal como nos casos anteriormente analisados, os diagramas que vão ser construídos só poderão ser utilizados para avaliar a forma e dimensão dos campos de estabilidade dos compostos, não podendo ser tiradas quaisquer ilações de natureza cinética.

Segundo Santos (1998) o minério denominado "minério médio" tem a composição química referida na Tabela V - 4.1 e consiste numa paragénese complexa com calcopirite, galena e blenda dominante, numa matriz essencialmente de pirite.

Tabela V - 4.1 – Composição química média do "minério médio" do Moinho.

Cu %	Pb %	Zn %	Insol. %	S %	Ag (ppm)	As %	Co (ppm)	Sb %	Ni (ppm)	Bi (ppm)	Cd (ppm)	Hg (ppm)
0.85	1.10	3.0	4.20	46.7	38	0.58	184	0.06	46	217	60	93

O carácter particular da flutuação diferencial praticada na lavaria da referida mina era marcada pela utilização de um mesmo colector, o amilxantato de potássio, para a flutuação dos 3 sulfuretos, o qual era adicionado em doses sucessivas à medida que se processava a flutuação.

Com este estudo não pretendemos de modo algum reproduzir o esquema exacto de todas as operações conducentes à flutuação diferencial daqueles sulfuretos, pois são inúmeros os parâmetros cinéticos que seria necessário introduzir no modelo. Por outro lado, é sabido que num processo deste tipo é comum a utilização de depressores e activadores para impedir e posteriormente promover a flutuação de alguns sulfuretos, estratégia que, por sinal, não teria sido utilizada com o minério de Aljustrel. Estes efeitos, não serão também contemplados, pois o nosso objectivo neste estudo é analisar a resposta do modelo quando ao sistema são adicionadas quantidades sucessivamente maiores de um colector, o amilxantato de potássio (e de qualquer modo já foram abordados nos capítulos precedentes).

O modo que encontramos para simular a flutuação diferencial foi dividir o trabalho em 3 etapas:

- Na primeira, consideramos o ***sistema triplo*** constituído por calcopirite, galena e blenda ao qual são adicionadas diferentes quantidades de amilxantato, suficientes para a flutuação da calcopirite.

- Numa a segunda fase, passamos a um ***sistema duplo*** em que apenas está incluída a galena e a blenda, pois assumiu-se que a calcopirite foi toda flutuada no estágio anterior. Aqui analisam-se, também, as respostas do sistema quando diferentes quantidades de colector são adicionadas.

- A terceira fase corresponde ao ***sistema simples*** em que apenas a blenda está presente, pois os restantes sulfuretos já foram flutuados.

Cada uma das fases enumeradas será sempre iniciada pela apresentação de um diagrama padrão que corresponde à distribuição dos campos de estabilidade dos vários compostos sólidos existentes admitindo que nenhum colector é adicionado. Seguindo-se a apresentação de alguns diagramas correspondentes a diferentes adições de amilxantato de potássio.

Ao começar a implementar esta sequência de ensaios algumas questões relacionadas com as espécies dissolvidas devem ser discutidas. Como vimos, no Cap. IV –3., a extensão do campo de estabilidade da anglesite é fortemente condicionado pela presença dos polissulfuretos, nomeadamente S^{4-} e S^{5-}, sendo por isso pertinente interrogarmo-nos se devemos ou não incluí-los no sistema. Para tentar responder a estas questões, para o sistema triplo fizemos dois ensaios exploratórios, um que correspondia à inclusão de todos os polissulfuretos e outro em foram retirados os iões S^{4-} e S^{5-}. De seguida, foram comparados os diagramas gerados por cada uma das corridas e verificou-se que o campo da calcopirite era mais extenso quando todos os polissulfuretos eram incluídos. Quando S^{4-} e S^{5-} eram retirados a calcopirite praticamente só

existia para potenciais inferiores a –0.20 V, por isso foi decidido que todos os polissulfuretos integrariam o sistema em todas as fases.

Uma vez tomada a decisão de quais os compostos dissolvidos que integrariam os sistemas era necessário determinar as massas iniciais de cobre, chumbo, zinco, ferro e enxofre. Tendo em conta os dados relativos à composição química do minério, listada na Tabela V - 4.1, assumiu-se que todo o cobre, chumbo e zinco estariam, respectivamente, na forma de calcopirite, galena e blenda. Embora na composição química não fosse apresentado o teor do minério em ferro, assumimos que este tinha um valor de 43.5% (que corresponderia ao fecho da análise) e que estaria na forma de pirite. Por outro lado, se considerarmos que estes minérios fariam parte de uma polpa com 35% em sólidos e que a densidade do minério é 3, teremos os dados necessários para calcular N_{Cu}, N_{Pb}, N_{Zn}, N_{Fe} e N_S:

- N_{Cu} = 6.11E-02 moles/l;
- N_{Pb} = 2.42E-02 moles/l;
- N_{Zn} = 2.10E-01 moles/l;
- N_{Fe} = 3.62E+00 moles/l;
- N_S = 3.91E+00 moles/l;

que são respectivamente o número total de moles de cobre, chumbo, zinco, ferro e enxofre, por litro de solução. No cálculo de N_S não foi considerado o valor apresentado na Tabela V - 4.1, mas foi admitido que a concentração molar de enxofre seria: $(2*N_{Cu} + N_{Pb} + N_{Zn} + N_{Fe})$. Para N_{Fe} considerou-se também o ferro proveniente da calcopirite.

Como já anteriormente foi dito o primeiro ensaio efectuado corresponde ao sistema triplo sem adição de amilxantato de potássio e o diagrama gerado encontra-se na Fig. V - 4.1.

ENSAIO PADRÃO:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
6.11E-02 M	3.62E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3. 91E+00 M	0

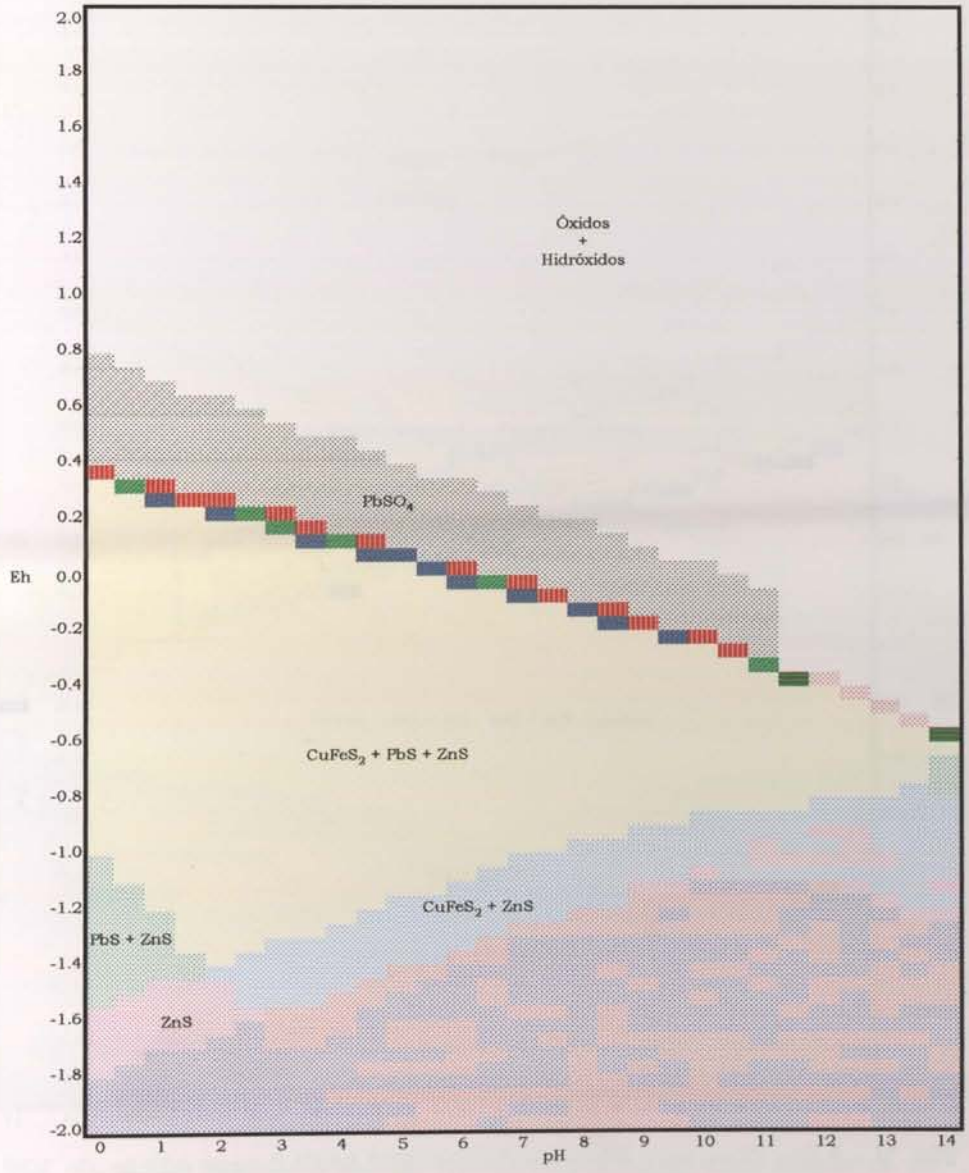


Fig. V - 4.1 – Diagrama Eh/pH padrão, representando apenas o campo de estabilidade da calcopirite, galena, blenda e anglesite.

Legenda:

$CuFeS_2$	$CuFeS_2$+PbS	PbS+ZnS	Cu^o+Pb^o+Zn^o
ZnS	$CuFeS_2$+ZnS	$CuFeS_2$+PbS+ZnS	$CuFeS_2$+PbS+ZnS+$PbSO_4$
$PbSO_4$	$CuFeS_2$+$PbSO_4$	$CuFeS_2$+PbS+$PbSO_4$	

ENSAIO ALJUSTRELAMIL8:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
6.11E-02 M	3.62E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3.91E+00 M	1.0E-08 M

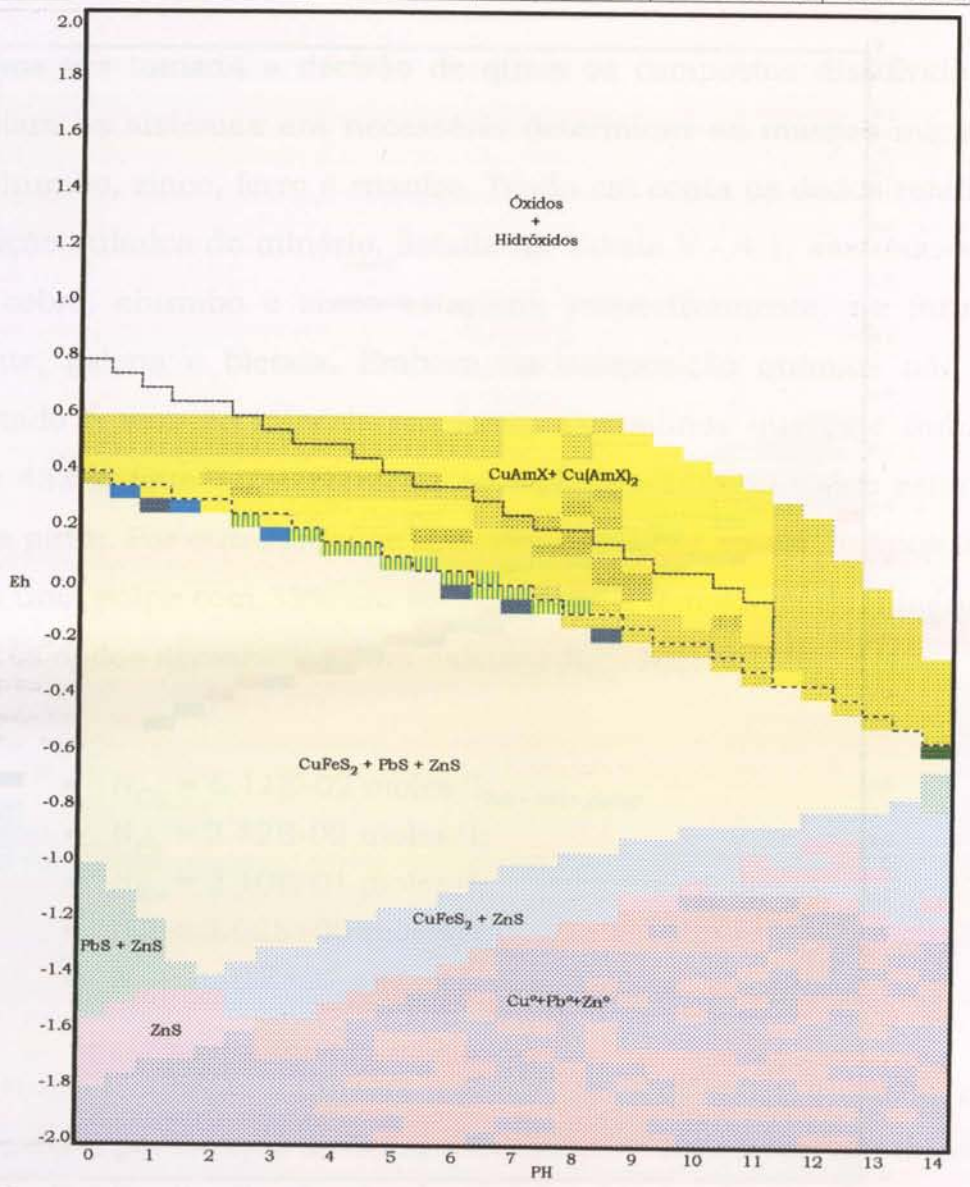


Fig. V - 4.2 – Diagrama Eh/pH **ALJUSTRELAMIL8** com adição de 10^{-8} moles/l de KAX, representando os campos de estabilidade dos compostos xânticos e com sobreposição do limite superior do campo da calcopirite.

Legenda:

$CuFeS_2$	$Pb(AmX)_2$	$CuFeS_2$+ZnS	Limite superior de $PbSO_4$
ZnS	$CuAmX+Cu(AmX)_2$	PbS+ZnS	
$Cu(AmX)_2$	$CuAmX+Pb(AmX)_2$	$Cu^o+Pb^o+Zn^o$	Limite superior de $CuFeS_2$
CuAmX	$CuFeS_2$+PbS	$CuFeS_2$+PbS+ZnS+$PbSO_4$	

ENSAIO ALJUSTRELAMIL7:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
6.11E-02 M	3.62E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3.91E+00 M	1.0E-07 M

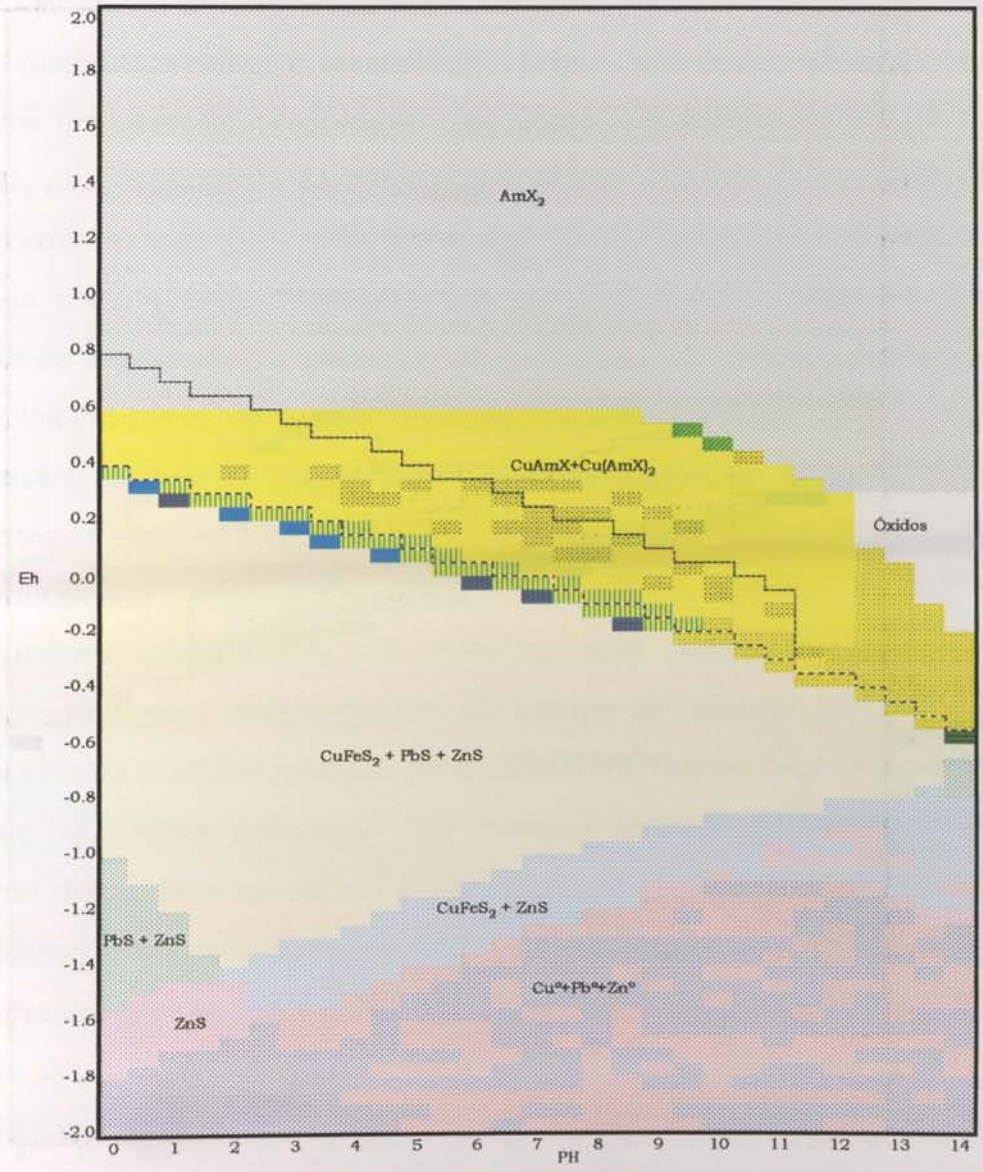


Fig. V - 4.3 – Diagrama Eh/pH **ALJUSTRELAMIL7** com adição de 10^{-7} moles/1 de KAX, representando os campos de estabilidade dos compostos xânticos e com sobreposição do limite superior do campo da calcopirite.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- ZnS
- AmX_2
- CuAmX
- $Pb(AmX)_2$
- $Cu(AmX)_2$
- $CuAmX+Cu(AmX)_2$
- $CuAmX+Pb(AmX)_2$
- $CuFeS_2+PbS$
- $CuFeS_2+ZnS$
- PbS+ZnS
- $Cu(AmX)_2+AmX_2$
- $Cu^o+Pb^o+Zn^o$
- $CuFeS_2+PbS+ZnS+PbSO_4$
- Limite superior da anglesite
- Limite superior calcopirite

ENSAIO ALJUSTRELAMIL6:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
6.11E-02 M	3.62E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3.91E+00 M	1.0E-06 M

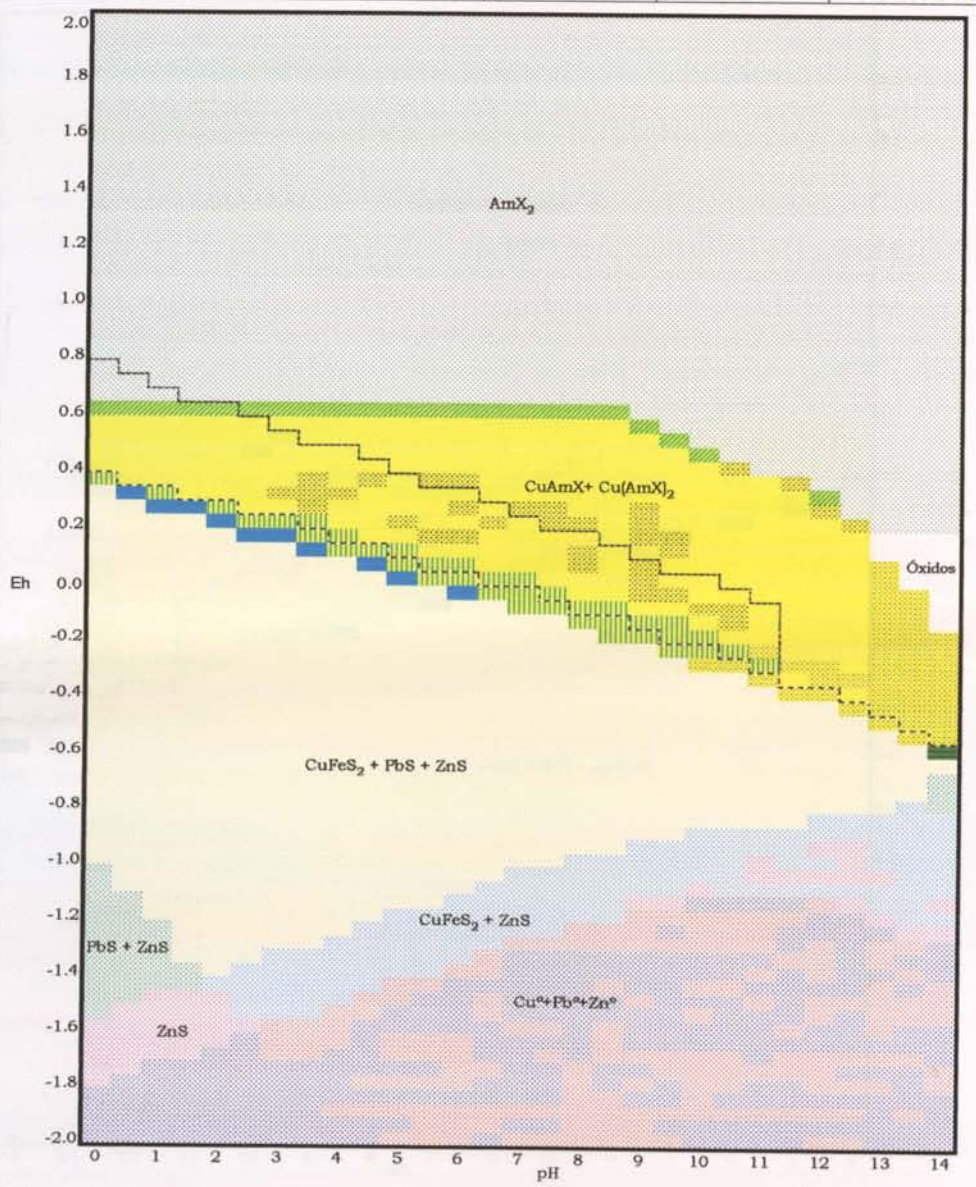


Fig. V - 4.4 – Diagrama Eh/pH **ALJUSTRELAMIL6** com adição de 10^{-6} moles/l de amilxantato, representando os campos de estabilidade dos compostos xânticos aos quais se sobrepôs os contornos da calcopirite e anglesite.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- ZnS
- AmX_2
- CuAmX
- $Pb(AmX)_2$
- $Cu(AmX)_2$
- $CuAmX+Cu(AmX)_2$
- $CuAmX+Pb(AmX)_2$
- $CuFeS_2+PbS$
- $CuFeS_2+ZnS$
- PbS+ZnS
- $Cu(AmX)_2+AmX_2$
- $Cu°+Pb°+Zn°$
- $CuFeS_2+PbS+ZnS+PbSO_4$
- Limite superior da anglesite
- Limite superior da calcopirite

Análise do sistema triplo – polpa para flutuação da calcopirite

O primeiro ensaio realizado, o **ENSAIO PADRÃO,** correspondia a não incluir nenhuma colector no sistema, pois o seu único objectivo era uma tentativa de visionar os domínios de estabilidade característicos de cada mineral, nomeadamente da calcopirite, galena, blenda e anglesite. Embora o diagrama gerado pelo programa seja um diagrama completo, em que todos os sólidos estão representados, na Fig. V - 4.1 optamos, por uma questão de simplicidade, pela não diferenciação dos campos de estabilidade dos vários óxidos e hidróxidos de cobre, chumbo e zinco, pois nesse caso o diagrama tornar-se-ia demasiado complexo dadas as várias combinações existentes entre esse compostos. Como pode ver-se na Fig. V - 4.1, o campo de estabilidade termodinâmica da calcopirite, galena e blenda são praticamente coincidentes na sua fronteira superior, notando-se no entanto um ligeiro desfasamento do campo da blenda em que este por vezes se limita a ambientes um pouco mais redutores. Mas quando se tenta analisar os limites inferiores dos campos desses sulfuretos a tarefa é bastante difícil. Se o da galena e da blenda são facilmente encontrados já o da calcopirite é impossível, dado o aspecto salpicado da zona inferior do diagrama em que se nota a disseminação de "ilhas" de calcopirite existente no seio do campo dos elementos metálicos (Cu^o, Pb^o e Zn^o). Este é um aspecto característico do comportamento da calcopirite tendo já sido abordado num outro capítulo, situação que evidencia a existência de sérios problemas de estabilidade numérica. Contudo, mais uma vez, esses problemas surgem na zona do diagrama correspondente aos potenciais mais reduzidos e bastante abaixo da linha de estabilidade da água (não desenhada nos diagramas, mas que pode definir-se pela equação: $Eh = -0.0592 * pH$) e nas fronteiras do domínio de estabilidade

característico de cada mineral, deixando o interior dos campos isentos desses problemas.

Passemos então a analisar os diagramas correspondentes à adição de diferentes quantidades de amilxantato de potássio (Fig. V - 4.2, Fig. V - 4.3 e Fig. V - 4.4). Nessas figuras, embora o objectivo delas seja mostrar o campo de estabilidade dos vários compostos xânticos formados, optou-se por apresentar também o campo de estabilidade dos sulfuretos e sulfatos. Mas, sempre que os campos dos compostos xânticos são coincidentes com os dos sulfuretos e/ou sulfatos, para não sobrecarregar o diagrama, privilegiar-se-á os compostos xânticos desenhando apenas os contornos dos campos desses minerais.

- **ENSAIO ALJUSTRELAMIL8**: No diagrama correspondente a uma adição de 10^{-8} moles/l de amilxantato (Fig. V - 4.2) verifica-se que para esta concentração a formação de xantato de cobre e xantato de chumbo é possível, o mesmo não acontecendo com o xantato de zinco.
  No que diz respeito ao xantato de cobre este pode existir, quer na forma de $Cu(AmX)_2$, quer como CuAmX, que podem existir isolados ou os dois em conjunto. Embora em todos os diagramas que eles aparecem a denominação do campo seja feita em conjunto, a análise feita ao número de moles formadas de cada um (Tabela V - 4.2) mostram-nos que o campo é praticamente todo constituído por $Cu(AmX)_2$, sendo a percentagem de CuAmX existente apenas significativa na transição de $CuFeS_2/PbSO_4$ ou então em ambientes muito alcalinos.

Tabela V - 4.2 – Distribuição do número de moles de $Cu(AmX)_2$ e CuAmX para uma concentração de amilxantato igual a 10^{-7} moles/l

pH=5			pH=10			pH=14		
Eh	$Cu(AmX)_2$	CuAmX	Eh	$Cu(AmX)_2$	CuAmX	Eh	$Cu(AmX)_2$	CuAmX
0.55	9.78E-08	2.02E-09	0.45	5.00E-08	0	-0.25	0	9.06E-08
0.50	1.00E-07	4.43E-11	0.4	9.89E-08	1.03E-09	-0.30	0	9.87E-08
0.45	1.00E-07	1.14E-12	0.35	9.99E-08	7.53E-11	-0.35	0	9.98E-08
0.40	1.00E-07	2.45E-13	0.30	9.99E-08	6.61E-11	-0.40	0	1.0E-07
0.35	1.00E-07	2.38E-13	0.25	9.99E-08	5.59E-11	-0.45	0	1.0E-07
0.30	1.00E-07	1.00E-08	0.20	9.99E-08	5.59E-11	-0.50	0	1.0E-07
0.25	1.00E-07	2.41E-13	0.15	9.99E-08	5.59E-11	-0.55	0	1.0E-07
0.20	1.00E-07	0	0.10	9.99E-08	5.59E-11			
0.15	1.00E-07	1.05E-11	0.05	9.99E-08	5.59E-11			
0.10	0	2.10E-08	0	9.99E-08	5.61E-11			
0.05	0	8.17E-12	-0.05	9.99E-08	0			
			-0.10	9.99E-08	0			
			-0.15	9.50E-08	4.99E-09			
			-0.20	0	1.04E-08			
			-0.25	0	4.19E-12			

Pensamos, assim, que para o presente estudo essa diferenciação não é muito importante, o que nos levou a referir genericamente apenas Cu(AmX). Comparando em termos de dimensão o campo de estabilidade de Cu(AmX) e $Pb(AmX)_2$ é perfeitamente visível que o primeiro é muito mais extenso que o segundo. Sendo, o domínio de estabilidade do xantato de cobre limitado superiormente pelo valor de Eh = 0.55 V para o intervalo de pH [0 .. 9] e pelo valor de Eh=-0.30 V para pH=14. Inferiormente o campo de estabilidade destes compostos acompanha o limite superior do campo de estabilidade da calcopirite, registando-se apenas uma diferença de 0.05 V em toda a gama de pH.

Como pode ver-se na Fig. V - 4.2 embora se registe a formação de algum xantato de chumbo para esta concentração de KAX, as dimensões do seu campo de estabilidade são relativamente pequenas, contrariamente ao que acontecia para Cu(AmX), limitando-se a uma faixa estreita, na maioria dos casos coincidente com limite inferior do campo de

estabilidade do xantato de cobre, para valores de pH compreendido entre 0.5 e 7.5.

Tal como era previsível dos diagramas já apresentados para outras situações, os xantatos de cobre e de chumbo formam-se em campos essencialmente coincidentes com os dos óxidos e/ou sulfatos, e só em muito pequena extensão sobre os campos de estabilidade dos sulfuretos.

- **ENSAIO ALJUSTRELAMIL7**: Passando agora a analisar o diagrama correspondente a uma concentração de amilxantato igual a 10^{-7} moles/l (Fig. V - 4.3), as conclusões são muito semelhantes às apresentadas para o ensaio anterior. Sendo a principal diferença encontrada o aparecimento do dixantato (AmX_2), que passa a ocupar praticamente toda zona superior do diagrama, para potenciais acima de 0.55 V.

  Relativamente ao xantato de cobre, verifica-se, para este valor da concentração de amilxantato, um ligeiro aumento do seu campo que para ambientes muito alcalinos se mantém estável até potenciais mais oxidantes.

  Para o xantato de chumbo nota-se também um aumento no seu campo de estabilidade, passando a poder existir para pH compreendidos entre 0 e 9.5, mas continuando a limitar-se a uma faixa de potenciais muito reduzida, embora se tenha verificado que houve um ligeiro aumento.

Os dois ensaios descritos mostram-nos perfeitamente que de todos os sulfuretos a calcopirite é a que apresenta mais hipóteses de flutuar, pois o domínio de estabilidade dos xantatos de cobre é bastante significativo quer em termos de pH, quer em termos de Eh. Quando analisamos a flutuação

da galena verificamos que ela é possível pois existe no diagrama xantato de chumbo, mas apenas num campo muito limitado de potenciais, o que dificultaria bastante a flutuação pois só muito dificilmente se conseguiria numa célula de flutuação manter esses valores de potencial. Quanto à blenda é perfeitamente visível que para essas concentrações de amilxantato esta não poderia flutuar, uma vez que em nenhum dos casos se formou $Zn(AmX)_2$. Significando isto que com estas quantidades de amilxantato poder-se-á atingir o objectivo inicial – a flutuação da calcopirite.

Mas como a quantidade de amilxantato adicionado é bastante pequena, cerca de 0.04 gr/ton, resolvemos fazer uma nova tentativa para uma concentração de amilxantato superior.

- **ENSAIO ALJUSTRELAMIL6**:Desta vez ao sistema foi adicionado uma quantidade de amilxantato igual a 10^{-6} moles/l (Fig. V - 4.4) e, tal como no ensaio anterior, verifica-se que o campo do xantato de cobre sofre de novo um aumento ligeiro prolongando-se para potenciais mais oxidantes e passando a coexistir com o dixantato. Para pH superior a 7 nota-se também que Cu(AmX) é estável para potenciais mais redutores.

  Em ambientes muito alcalinos, verifica-se que o campo denominado genericamente por ***Óxidos*** vai diminuindo sucessivamente, por um lado devido ao aumento do campo de estabilidade do xantato de cobre, que se vai prolongando para ambientes mais oxidantes e, por outro lado, pelo prolongamento do campo do dixantato que passa a ser estável para ambientes mais redutores.

  Relativamente ao campo de estabilidade de $Pb(AmX)_2$ verifica-se que há também um aumento na sua extensão, quer quando coincidente com o xantato de cobre, quer isoladamente, pois à medida que a concentração de amilxantato vai subindo assiste-se a uma diferenciação sucessiva do

$Pb(AmX)_2$ o que significa que o xantato de chumbo é estável em potenciais mais redutores.

Depois desta análise feita aos três diagramas gerados para concentrações de amilxantato compreendidas entre 10^{-8} e 10^{-6} moles/l, podemos concluir que para estas concentrações apenas a calcopirite teria condições de flutuar, pois apenas se forma o xantato de cobre em quantidades significativas. Assim sendo, passaremos à segunda fase do nosso estudo de caso.

Para a segunda fase de pesquisa, tal como foi referido na introdução, iremos considerar que toda a calcopirite foi flutuada mas que nenhuma galena e blenda o foi. O que significa que agora o nosso sistema passará a ser um sistema duplo constituído por galena e blenda, sendo:

- N_{Pb} = 2.42E-02 moles/l;
- N_{Zn} = 2.10E-01 moles/l;
- N_{Fe} = 3.56E+00 moles/l;
- N_S = 3.79E+00 moles/l;

Tal como fizemos na primeira fase, esta iniciar-se-á com um ensaio sem adição de amilxantato para que o diagrama padrão característico deste sistema seja obtido, para assim se poder analisar os campos de estabilidade desses sulfuretos, assim como o da anglesite (Fig. V - 4.5).

ENSAIO PADRAOPBZN:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3.79E+00 M	0

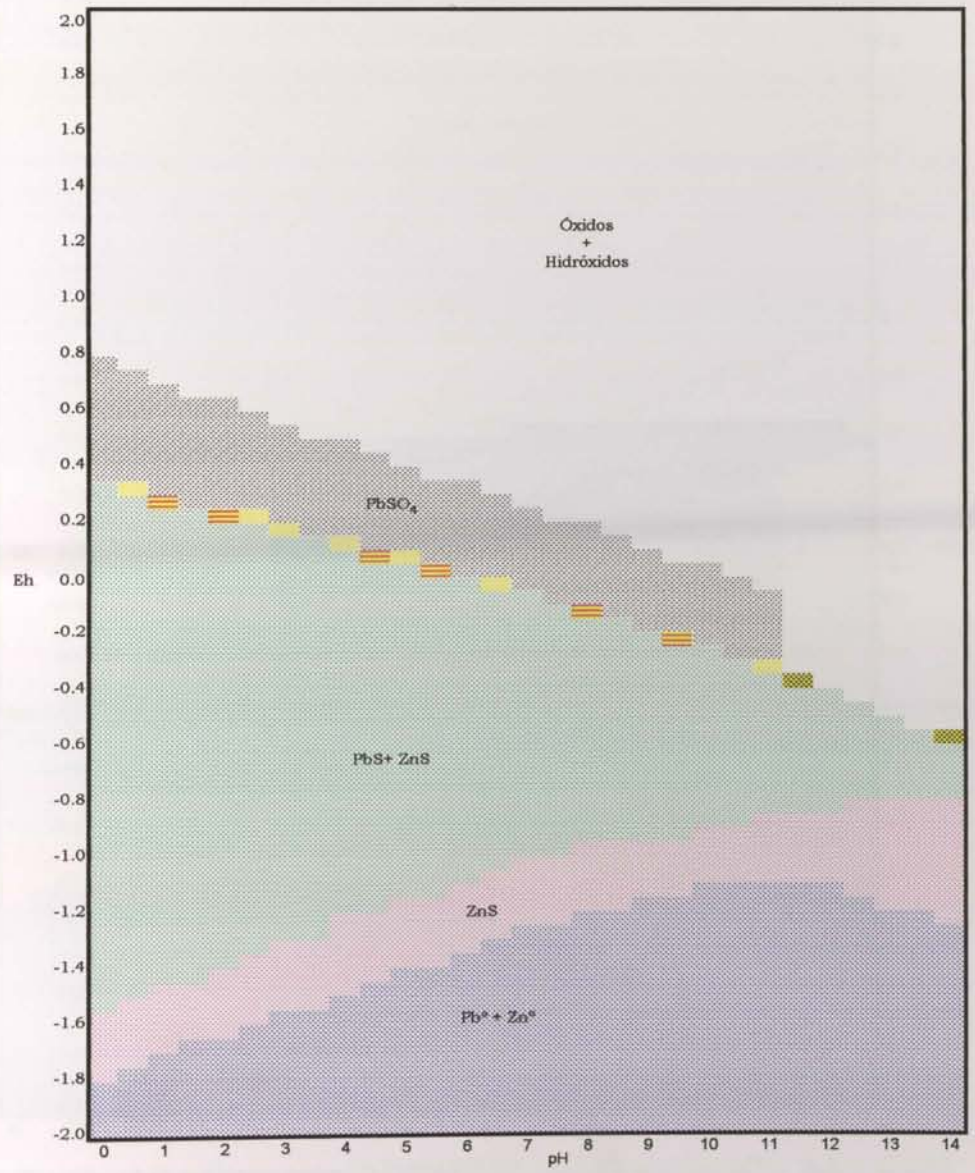


Fig. V - 4.5 – Diagrama Eh/pH padrão após a calcopirite ter sido retirada, representando o campo de estabilidade da galena, blenda e anglesite.

Legenda:

PbS
ZnS
$PbSO_4$
PbS + ZnS
PbS + $PbSO_4$
Pb^o+Zn^o
PbS + ZnS + $PbSO_4$

ENSAIO PBZNAMIL7:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3.79E+00 M	1.0E-07 M

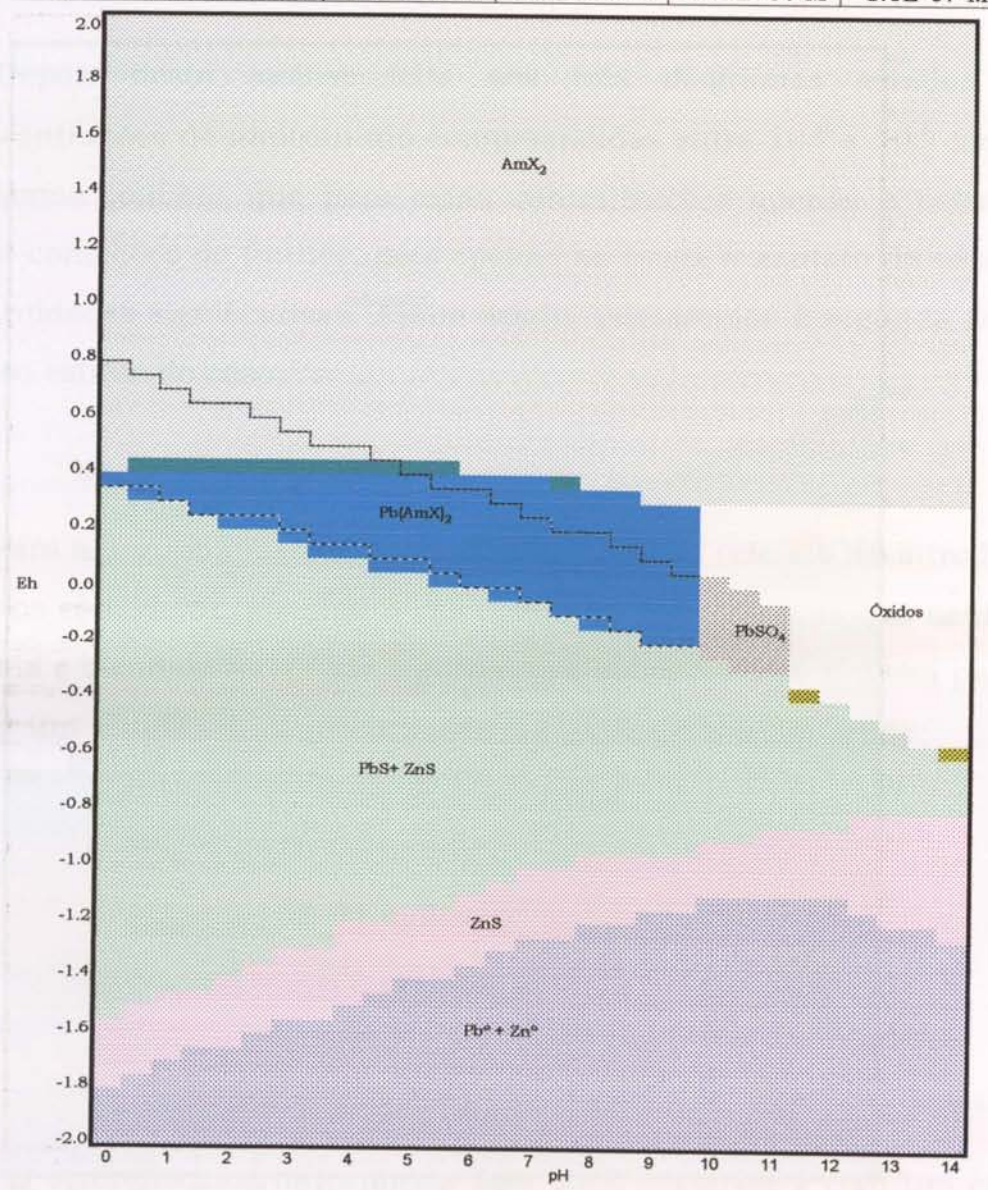


Fig. V - 4.6 – Diagrama Eh/pH **PBZNAMIL7** para um concentração de amilxantato igual a 10^{-7} moles/l, representando os campos de estabilidade dos compostos xânticos ao quais se sobrepôs o limite superior da galena e da anglesite.

Legenda:

PbS | $PbSO_4$ | AmX_2 | $Pb(AmX)_2 + AmX_2$

ZnS | $Pb(AmX)_2$ | PbS + ZnS | $Pb^o + Zn^o$

___ Limite superior da anglesite ----- Limite superior da galena

ENSAIO BZNAMIL6:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3.79E+00 M	1.0E-06 M

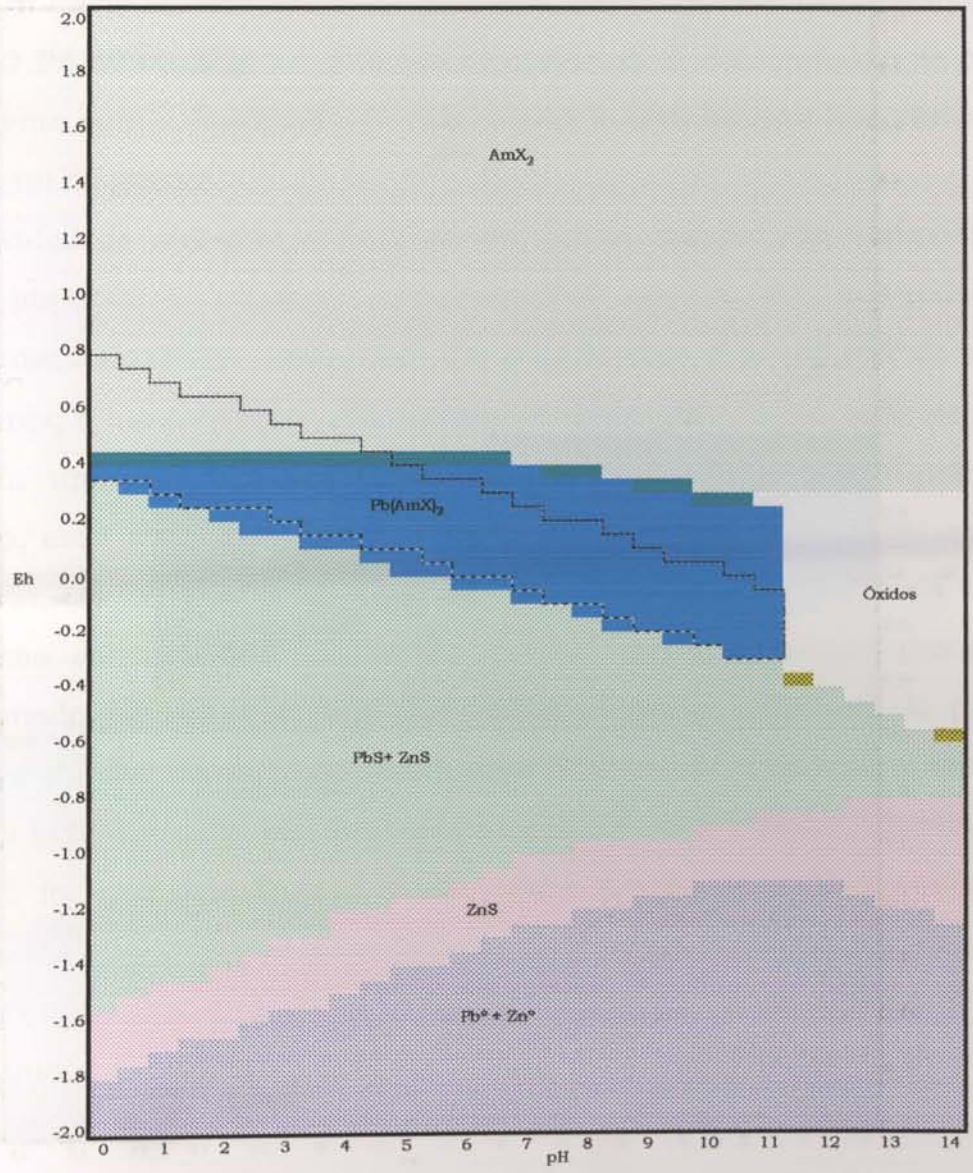


Fig. V - 4.7 – Diagrama Eh/pH para um concentração de amilxantato igual a 10^{-6} moles/l, representando os campos de estabilidade dos compostos xânticos ao quais se sobrepôs o limite superior da galena e da anglesite

Legenda:

PbS | $Pb(AmX)_2$ | PbS + ZnS | $Pb^o + Zn^o$

ZnS | AmX_2 | $Pb(AmX)_2 + AmX_2$

Limite superior da anglesite | Limite superior da galena

ENSAIO BZNAMIL5:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	2.42E-02 M	2.10E-01 M	3.79E+00 M	1.0E-05 M

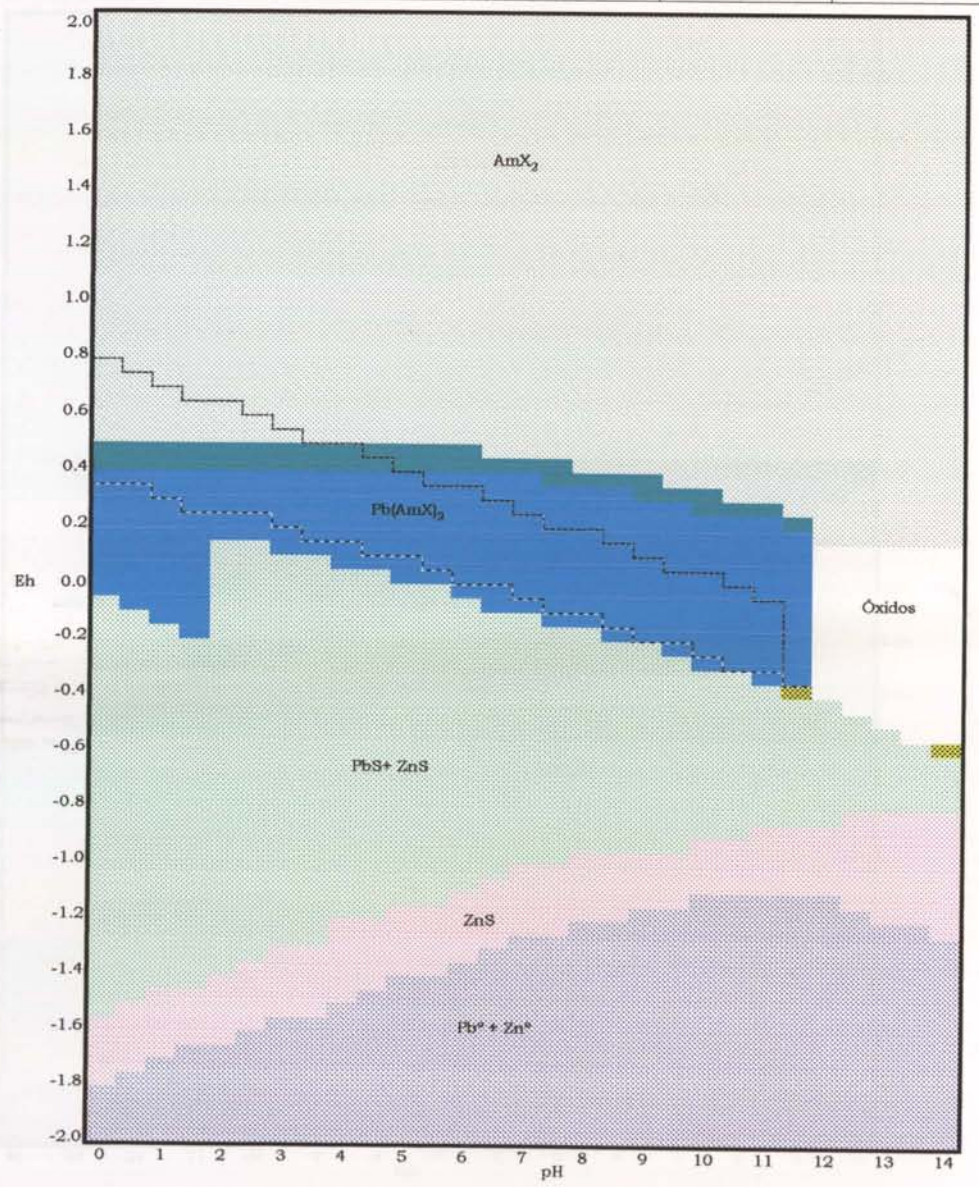


Fig. V - 4.8 – Diagrama Eh/pH para um concentração de amilxantato igual a 10^{-5} moles/l, representando os campos de estabilidade dos compostos xânticos ao quais se sobrepôs o limite superior da galena e da anglesite.

Legenda:

PbS — $Pb(AmX)_2$ — PbS + ZnS — $Pb^o + Zn^o$

ZnS — AmX_2 — $Pb(AmX)_2 + AmX_2$

____ Limite superior da anglesite ----- Limite superior da galena

Análise do sistema duplo – polpa para flutuação da galena

Tal como na fase anterior, esta fase inicia-se com a apresentação do **ENSAIO PADRÃO** (Fig. V - 4.5) que corresponde à não inclusão de colector no sistema com a finalidade de estabelecer a distribuição das várias fases sólidas no diagrama.

Antes de começar a analisar os vários mapas que compõem esta série, impõem-se algumas considerações acerca da quantidade de amilxantato a utilizar nesta fase. De acordo com a sequência de ensaios anteriores, a concentração que aparentemente seria lógico usar seria 10^{-5} moles/l, uma vez que ela corresponde à imediatamente superior. No entanto, esse não foi o valor por nós elegido para iniciar o estudo. Pelo contrário, ele foi o escolhido para terminar esta fase, tendo-se ela iniciado com uma concentração 100 vezes inferior. A razão porque procedemos desse modo foi semelhante à que usamos para a definição do presente ***sistema duplo***. Ou seja, para esta fase assumiu-se que toda a calcopirite já tinha sido flutuada, por isso todo o cobre, ferro e enxofre adstrito a esse mineral foi retirado. Para o amilxantato procedemos do mesmo modo assumindo que todo o amilxantato foi consumido na formação de xantato de cobre que conduziu ao processo de flutuação da calcopirite. Por isso, escolhemos para começar esta série uma quantidade pequena de colector, 10^{-7} moles/l. Passemos então a analisar os vários diagramas.

- **ENSAIO PBZNAMIL7**: Como podemos ver pela Fig. V - 4.6, para a adição de 10^{-7} moles/l de amilxantato, tal como acontecia em **ALJUSTRELAMIL7**, verifica-se que existe formação de xantato de chumbo com relativa abundância, formando um campo de dimensões bastante significativas. O crescimento do campo de estabilidade desse

complexo xantato-metal não se faz em termos de pH, pois como anteriormente ele mantém-se no intervalo [0 .. 9.5], mas sim em termos de potencial, pois agora ele prolonga-se para ambientes mais oxidantes, chegando a atingir o valor de Eh=0.4 V para pH compreendido entre [0.5 ... 5.5]. Tal como nos outros situações referidas o desenvolvimento do xantato de chumbo dá-se quase exclusivamente no domínio de estabilidade da anglesite e dos óxidos e só em pequena extensão sobre a galena.

Para esta concentração de amilxantato não se verificou qualquer formação de xantato de zinco.

- **ENSAIO PBZNAMIL6**: Desta vez, ao sistema foi adicionada uma quantidade de amilxantato igual a 10^{-6} moles/l (Fig. V - 4.7), mas as considerações acerca do diagrama agora gerado são semelhantes às anteriores.

  Para o campo do $Pb(AmX)_2$ verifica-se que este sofre um aumento, passando agora o seu limite superior a situar-se em Eh=0.4 V para pH compreendido entre [0 e 6.5], inclinando depois para Eh=0.20 / pH=11. Enquanto que o seu limite inferior continua praticamente a acompanhar a transição $PbS/PbSO_4$, significando isto que com o aumento do pH o campo de estabilidade do xantato de chumbo se prolonga para ambientes mais redutores.

  Neste diagrama nota-se também um aumento no campo do dixantato, que passa a ser estável até ambientes menos oxidantes.

  Para esta concentração de amilxantato continua a verificar-se a inexistência de xantato de zinco.

- **ENSAIO PBZNAMIL5**: O facto de para as concentrações anteriores não ter ainda sido encontrado qualquer xantato de zinco, conduziu-nos a uma nova tentativa, que correspondeu a considerar uma quantidade de amilxantato igual a 10^{-5} moles/l (Fig. V - 4.8). Mas, tal como nos outros casos, não há precipitação deste composto.

  Relativamente ao campo do xantato de chumbo, verifica-se que este continua a aumentar tal como vinha acontecendo. Mas desta vez, o aumento não se dá apenas com o tradicional aumento de pH, que associado a ele trazia um alargamento do campo para potenciais mais redutores, mas sim, e de um modo significativo, nos ambientes muito ácidos, com pH inferior a 2. Enquanto que no exemplo anterior os valores de Eh eram positivos, variando entre 0.25 e 0.35 V, para esta concentração de amilxantato, para o mesmo intervalo de pH vamos encontrar o Eh a variar entre –0.05 e –0.25 V. A justificação deste "salto" do domínio de estabilidade do xantato de chumbo para potenciais tão redutores pode ser explicada por fenómenos de dissolução da galena em ambientes muito ácidos.

O facto de em nenhum dos ensaios descritos ter sido encontrado xantato de zinco, leva-nos a concluir que a flutuação da galena se poderia processar para uma destas concentrações de amilxantato. A decisão de escolher uma das três concentrações é difícil de fazer, pois este é um modelo exclusivamente termodinâmico, sobre o qual não se podem fazer conjecturas de carácter cinético. No entanto, poderemos dizer que em função dos resultados termodinâmicos uma concentração de 10^{-5} moles/l não traria muito mais vantagens para a flutuação que a concentração anterior de 10^{-6} moles/l. Isto porque, se por um lado continuarmos a usar a analogia entre a percentagem de moles de xantato de chumbo formadas e

a recuperação (quanto maior for a percentagem maior será a probabilidade da galena flutuar) e por outro se continuarmos a privilegiar o intervalo de pH que nos garanta uma maior variação do Eh, a escolha recairia no intervalo de pH entre 8 e 9. Ora para esse intervalo verifica-se que a percentagem de $Pb(AmX)_2$ é muito elevada, próximo dos 100% em ambos os ensaios. Aparentemente uma boa hipótese seria também o intervalo [0 ..1.5], pois a ele corresponde um intervalo de potenciais da mesma ordem de grandeza do anterior, no entanto, fazendo a análise da quantidade de xantato de chumbo formado verifica-se que ela é muito baixa e, por outro lado, seria extremamente difícil manter uma polpa de flutuação com pH dessa ordem de grandeza e valores de potencial inferiores a zero.

Antes de passar à fase seguinte tentaremos fazer algumas considerações/interpretações acerca do comportamento do xantato de chumbo, quando presente no ***sistema triplo*** e no ***sistema duplo***. Como vimos, perante o sistema triplo, com concentrações de amilxantato iguais a 10^{-7} e 10^{-6} moles/l, o campo de estabilidade de $Pb(AmX)_2$ é bastante reduzido, limitando-se uma faixa muito estreita que acompanha a transição $PbSO_4/CuFeS_2$, mas quando o sistema considerado é o ***duplo*** este composto apresente um campo de estabilidade bastante mais extenso. Se tivermos em conta o modo como o modelo "decide" se há ou não formação de um composto, a resposta óbvia para os diferentes comportamentos, seria a inexistência de chumbo e xantato suficientes para a formação de $Pb(AmX)_2$ no primeiro caso. No entanto este argumento não pode ser considerado, pois os valores de N_{Pb} e N_{AmX} são iguais em ambos os casos. Mas se fizermos um rápido recuo até à Tabela A – 2.3, a resposta pode ser imediatamente encontrada, ou seja, o facto dos xantatos de cobre

terem uma energia livre de reacção ($\Delta_r G°$) menor (-31.35 e –26.28, respectivamente para o $Cu(AmX)_2$ e CuAmX) serão testados antes do xantato de chumbo (com $\Delta_r G°$=-22.779), o que significa que os pares pH/Eh que se situam dentro das condições de estabilidade comuns aos complexos xânticos dos dois metais, o primeiro a ser testado irá gastar praticamente todo o xantato existente, logo quando o $Pb(AmX)_2$ vai ser testado este já não é suficiente para a sua formação. Se por exemplo escolhermos o valor de pH=9 e fizermos uma representação conjunta do número de moles formadas, quer de $Cu(AmX)_2$, quer de $Pb(AmX)_2$ para o ensaio **ALJUSTRELAMIL6** e **PBZNAMIL6** esse facto é perfeitamente visível na figura seguinte:

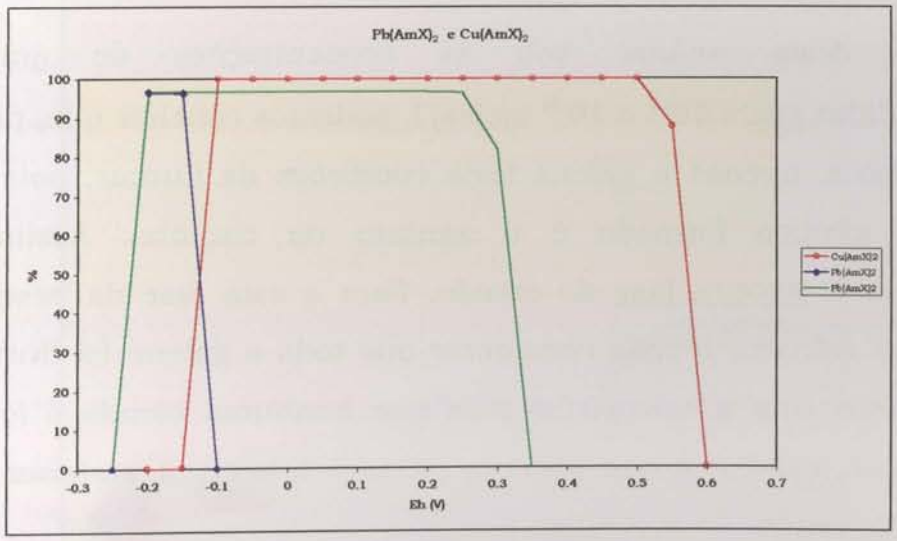


Fig. V - 4.9 – A diferença entre a distribuição da percentagem total de moles formadas de $Pb(AmX)_2$ num sistema com calcopirite, galena e blenda (|) e só com galena e blenda (|).

Como pode ver-se, no ensaio em que a calcopirite e a galena foram consideradas em conjunto, $Pb(AmX)_2$ só é estável para Eh compreendido entre –0.20 e 0.15 V, verificando-se que ele desaparece com o aumento do

potencial para dar lugar ao xantato de cobre. Mas quando o ensaio considerado não inclui a calcopirite o campo de estabilidade de $Pb(AmX)_2$ tem início no mesmo potencial que na série anterior (Eh=0.20V) mas agora ele mantém-se com a formação do mesmo número de moles (cerca de 96% do total de amilxantato introduzido) até ao potencial 0.30V onde se extingue. De onde podemos concluir que a razão da formação de $Pb(AmX)_2$ num intervalo de potenciais muito reduzido na primeira série de ensaios está no facto de $Cu(AmX)_2$ e CuAmX terem sido testados primeiro, o que mais uma vez nos vem mostrar a importância da ordem pela qual os vários sólidos são testados. A figura mostra-nos também que a flutuação da galena deverá requerer uma polpa com potenciais menos oxidantes que a calcopirite.

Depois desta análise sob as concentrações de amilxantato compreendidas entre 10^{-7} e 10^{-5} moles/l, podemos concluir que, para estas concentrações, apenas a galena teria condições de flutuar, pois o único composto xântico formado é o xantato de chumbo. Assim sendo, passaremos à terceira fase do estudo. Para a esta fase da pesquisa, tal como já foi referido, iremos considerar que toda a galena foi flutuada (tal como fizemos com a calcopirite) mas que nenhuma blenda o foi. O que significa que agora o nosso sistema passará a ser um ***sistema simples*** com blenda, sendo:

- N_{Zn}=2.10E-01 moles/l • N_{Fe}=3.56E+00 moles/l • N_S=3.77E+00 moles/l;

Começaremos, então, por um ensaio sem adição de amilxantato para que o diagrama padrão característico deste sistema seja obtido, para assim se poder analisar os campos de estabilidade deste mineral Fig. V - 4.10, seguindo-se adições sucessivas de amilxantato de potássio de 10^{-5}, 10^{-4} e10^{-3} moles/l.

ENSAIO PADRAOZN:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	0	2.10E-01 M	3.77E+00 M	0

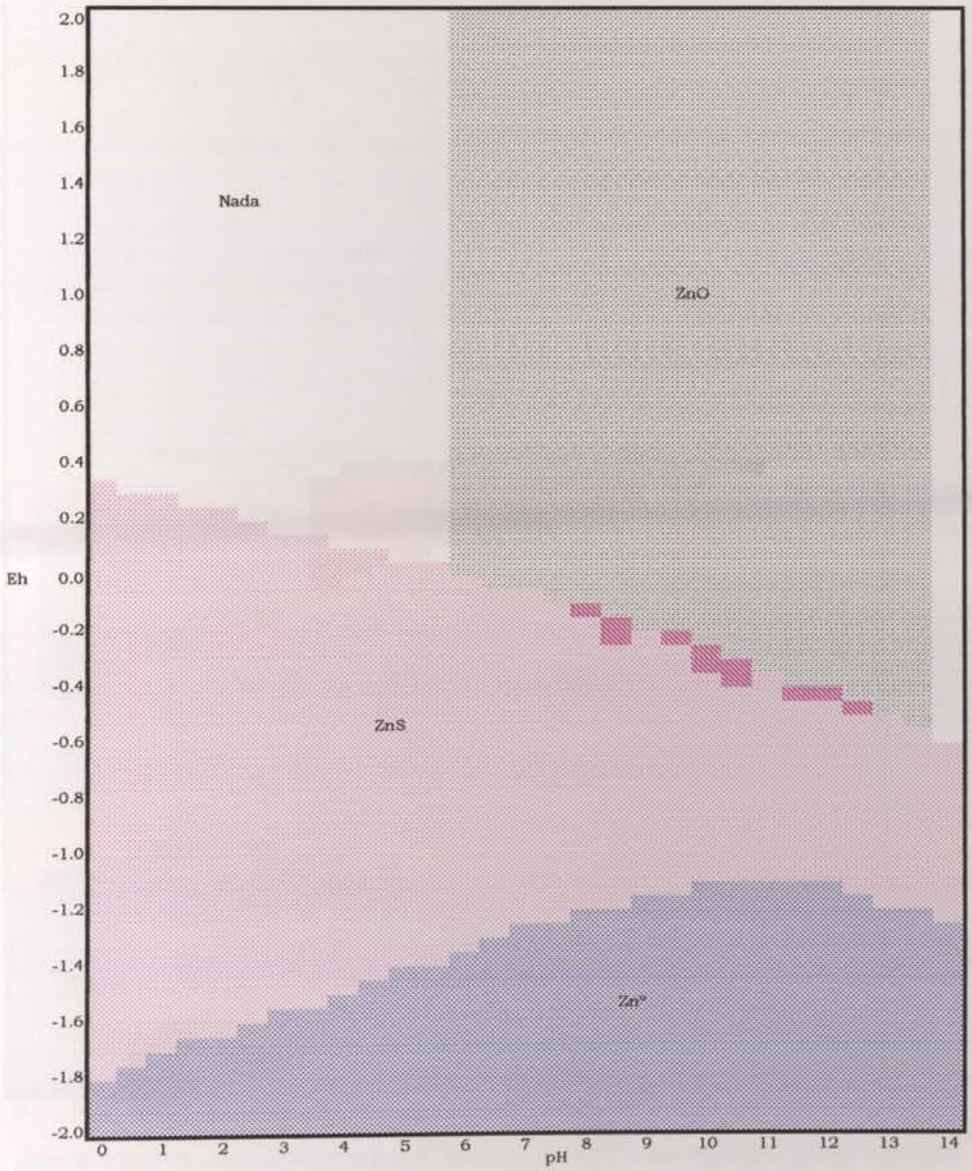


Fig. V - 4.10 – Diagrama Eh/pH **PADRAOZN** após ter sido retirada a calcopirite e a galena.

Legenda:

ZnS ZnO Zn° ZnS +ZnO

ENSAIO ZNAMIL5:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	0	2.10E-01 M	3.77E+00 M	1.0E-05 M

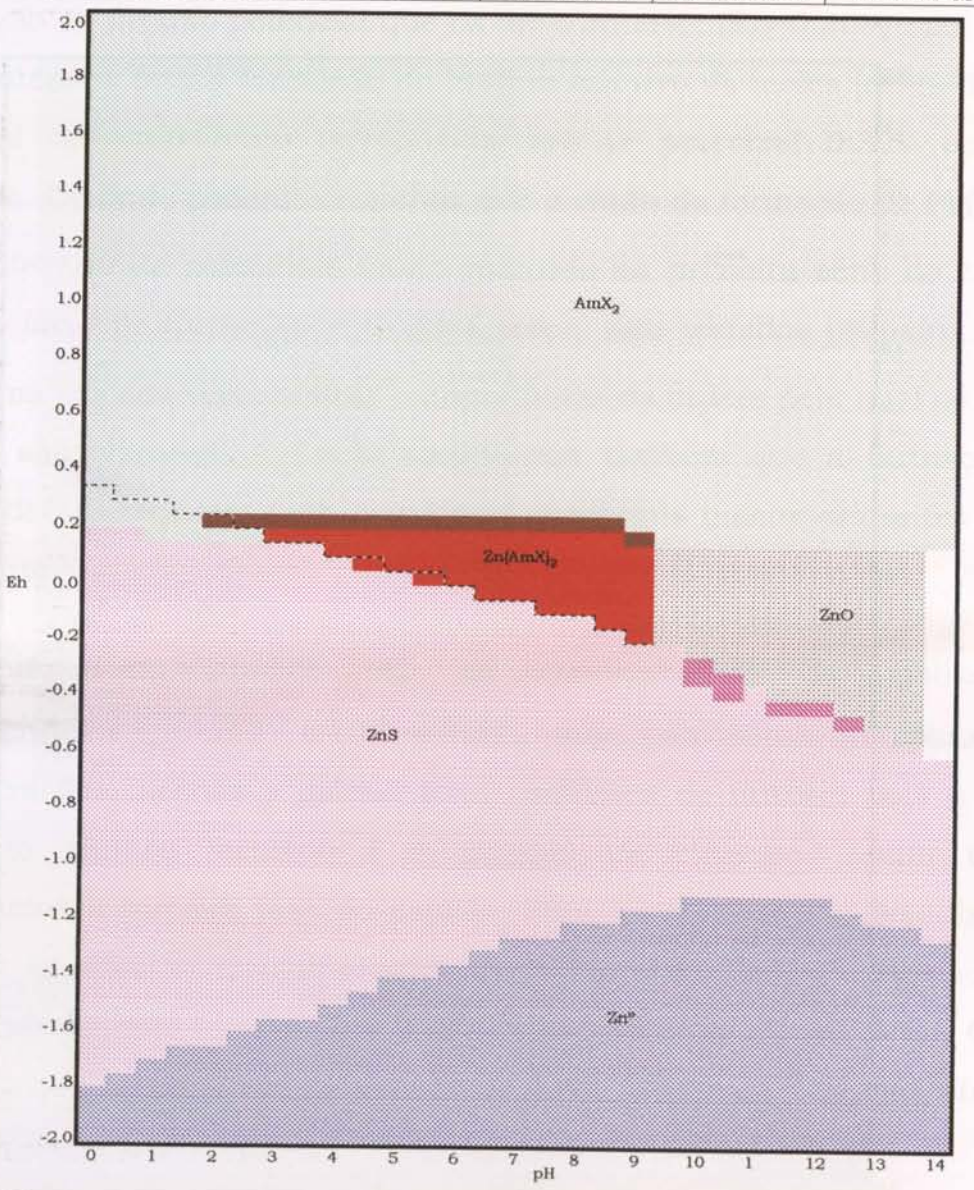


Fig. V - 4.11 – Diagrama Eh/pH **ZNAMIL5** em que a blenda foi o único sulfureto considerado. Campos de estabilidade dos compostos xânticos para a adição de 10^{-5} moles/l de amilxantato com sobreposição do contorno superior do campo de estabilidade da blenda.

Legenda:

ZnS	ZnO	Zn°	ZnS +ZnO
$Zn(AmX)_2$	AmX_2	$Zn(AmX)_2 + AmX_2$	Limite superior da blenda

ENSAIO ZNAMIL4:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	0	2.10E-01 M	3.77E+00 M	1.0E-04 M

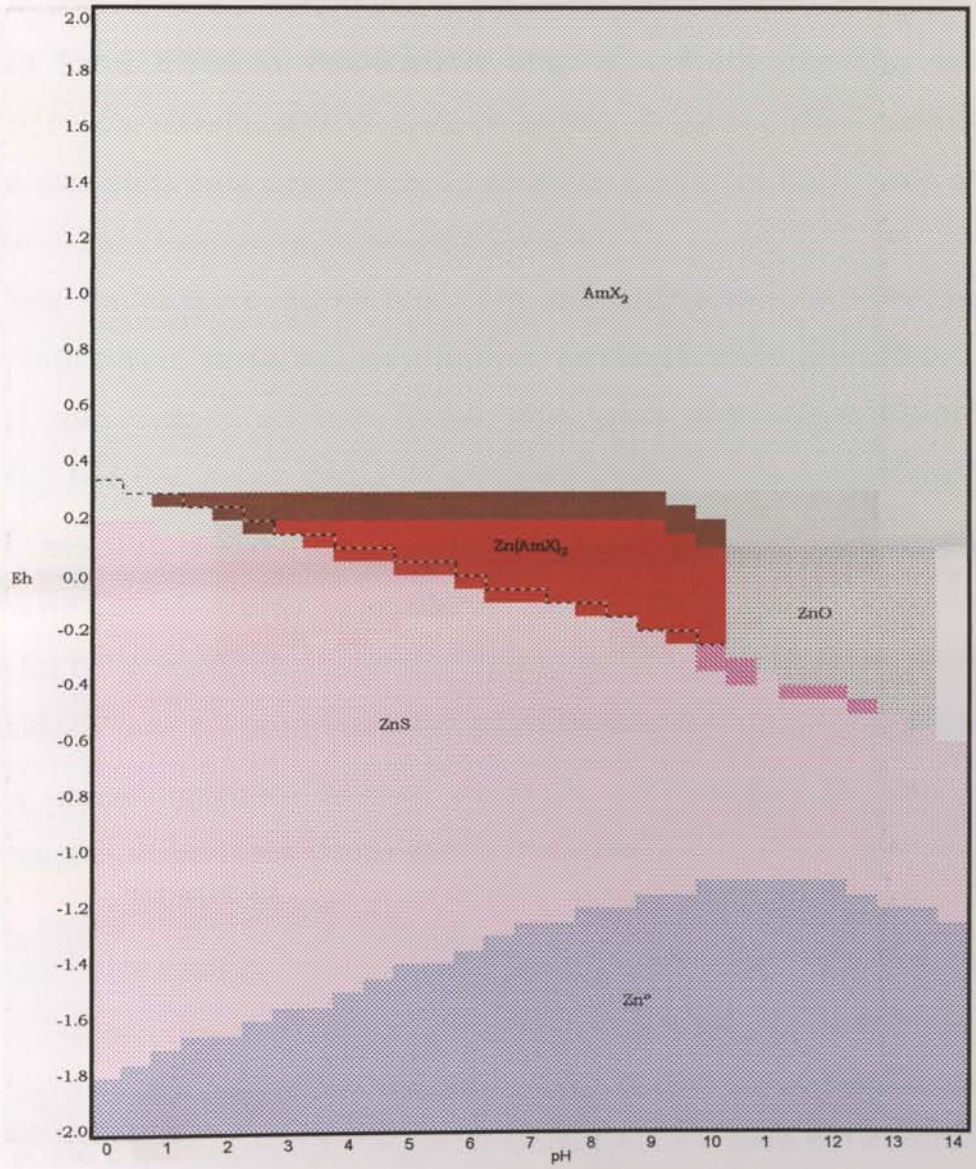


Fig. V - 4.12 – Diagrama Eh/pH ZNAMIL4 em que a blenda foi o único sulfureto considerado. Campos de estabilidade dos compostos xânticos para a adição de 10^{-4} moles/l de amilxantato com sobreposição do contorno superior do campo de estabilidade da blenda.

Legenda:
ZnS
$Zn(AmX)_2$
ZnO
AmX_2
Zn^o
$Zn(AmX)_2 + AmX_2$
ZnS +ZnO
Limite superior da blenda

ENSAIO ZNAMIL3:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
0	3.56E+00 M	0	2.10E-01 M	3.77E+00 M	1.0E-03 M

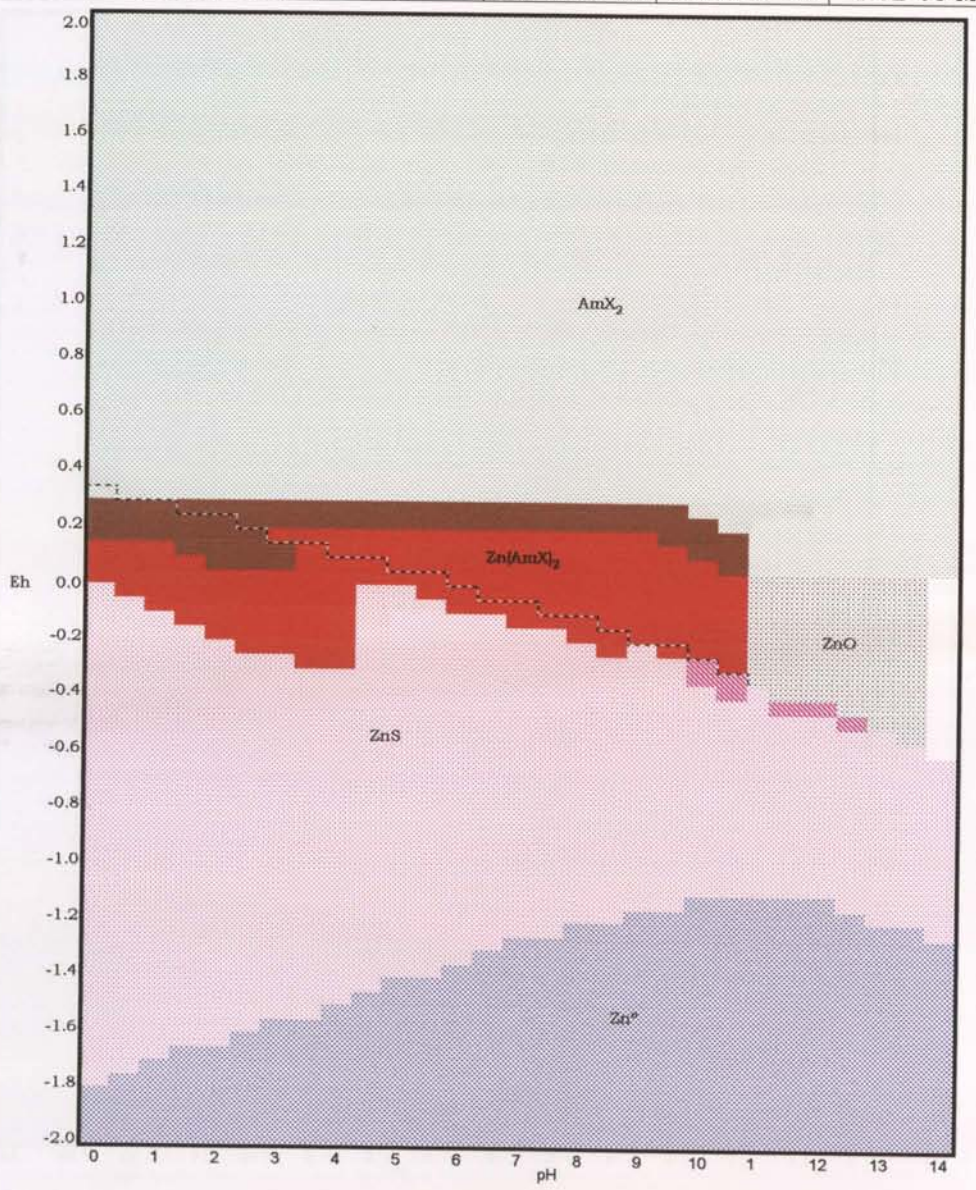


Fig. V - 4.13 – Diagrama Eh/pH **ZNAMIL3** em que a blenda foi o único sulfureto considerado. Campos de estabilidade dos compostos xânticos para a adição de 10^{-3} moles/l de amilxantato com sobreposição do contorno superior do campo de estabilidade da blenda.

Legenda:

ZnS
$Zn(AmX)_2$
ZnO
AmX_2
Zn^o
$Zn(AmX)_2 + AmX_2$
ZnS +ZnO
Limite superior da blenda

Análise do sistema simples – polpa para flutuação da blenda

De acordo com a metodologia que vimos adoptando o primeiro ensaio realizado foi o **ENSAIO PADRÃOZN** (Fig. V - 4.10) que nos mostra a distribuição da blenda, zincite e zinco nativo. O campo denominado *Nada* significa que para esta concentração de zinco e enxofre não existe nenhum composto sólido termodinamicamente estável.

Para os ensaios desta fase, em que diferentes concentrações de amilxantato foram testadas, assumiu-se (como já tinha sido feito na fase anterior) que todo o xantato tinha sido gasto durante a formação de $Pb(AmX)_2$, por isso a sequência de corridas começa com uma concentração de 10^{-7} moles/l de colector. Mas após a análise do diagrama gerado verificou-se que não havia formação de xantato de zinco. Por isso uma nova corrida foi efectuada considerando uma quantidade de amilxantato igual a 10^{-6} moles/l, mas tal como no caso anterior não o $Zn(AmX)_2$ não se forma, sendo o único composto xântico existente o dixantato. Por isso, outras concentrações superiores foram sendo testadas.

- **ENSAIO ZNAMIL5**: Como pode ver-se na Fig. V - 4.11 uma concentração de amilxantato igual a 10^{-5} moles/l já é suficiente para a formação de amilxantato de zinco. O campo de estabilidade deste composto é limitado superiormente por Eh=0.2 V para pH compreendido entre 2 e 8.5 e inferiormente acompanha o limite superior da blenda.
  Para esta concentração verifica-se também que há formação de dixantato.

- **ENSAIO ZNAMIL4**: Para esta corrida foi considerada uma concentração de amilxantato igual a 10^{-4} moles/l (Fig. V - 4.12) e tal como vai sendo

hábito a um aumento da quantidade corresponde um aumento do campo de estabilidade do composto metal–xantato. Para esta corrida $Zn(AmX)_2$ passa a ser estável na área do diagrama limitada superiormente por Eh=0.25 para pH compreendido entre 1 e 9 inclinando depois para Eh=0.15 / pH=10 e inferiormente segue aproximadamente o limite superior da blenda.

- **ENSAIO ZNAMIL3**: Desta vez a concentração usada foi de 10^{-3} moles/l de amilxantato (Fig. V - 4.13), continuando a verificar-se um aumento do campo de estabilidade do xantato de zinco. Como aconteceu no **ENSAIO PBZNAMIL5** (Fig. V - 4.8), quando a quantidade de amilxantato começa a ser bastante elevada o aumento do domínio de estabilidade do composto metal-xantato faz-se não apenas na direcção dos ambientes mais alcalinos, mas também com uma "invasão" do campo do sulfureto em ambientes muito ácidos.

Tendo em conta as várias restrições cinéticas do modelo, podemos concluir da análise efectuada, que, para uma concentração de amilxantato de potássio superior a 10^{-5} a flutuação da blenda seria possível, pois a quantidade de xantato de zinco é suficiente elevada, além de para pH da ordem de 8/10 o campo de estabilidade de $Zn(AmX)_2$ ser bastante espesso, que nos garantiria um intervalo de variação do potencial de oxidação da polpa.

Conclusões a reter do caso estudado:

1- Em termos globais poderemos concluir que uma flutuação diferencial de calcopirite, galena e blenda usando sempre o

amilxantato de potássio será possível bastando controlar a adição sucessiva de pequenas quantidades desse colector.

2- Ficou demonstrado que o diagrama Eh/pH representa um quadro referencial fundamental para optimização de uma estratégia de flutuação diferencial.

Análise de alguns resultados experimentais

O conhecimento que tivemos da publicação recente de Santos (1998, 1998a) dos dados termodinâmicos de Eh/pH recolhidos em ensaios do minério do jazigo do Moinho na Lavaria Piloto da EDM - Aljustrel, à escala laboratorial e piloto, para a concentração de metais não ferrosos por flutuação, foram para nós um ensejo para confrontar os resultados e as análises que vínhamos fazendo. Esse autor desenvolve um estudo recorrendo a redes neuronais para a caracterização dos ambientes electroquímicos da flutuação dos sulfuretos complexos de tipologias diferenciadas desse jazigo. Para a análise que iremos efectuar o minério seleccionado foi o denominado minério do tipo FB que possui os seguintes teores em cobre, chumbo e zinco:

Cobre (%)	Chumbo (%)	Zinco (%)
0.57	1.93	4.79

e com o qual o autor desenvolveu uma série de ensaios de flutuação com uma dose média de KAX igual a 50 gr/ton para o estudo da separação e selectividade da calcopirite num andar de desengrossamento. Desses estudos o autor conclui que as condições electroquímicas são determinantes e importantes para um bom resultado metalúrgico (teores e recuperação) do processo e que o melhor compromisso se deverá situar em cerca de 0.2 V para o Eh e um pH de 9 a 10. Pois uma polpa com essas

características garantir-lhe-iam recuperações de cobre, chumbo e zinco de cerca de 60%, 35% e 18% respectivamente.

Com este estudo não vamos de modo algum confirmar ou refutar estes valores, apenas vamos tentar verificar como se distribuem os compostos metal–xantato num ensaio com estas características (Fig. V - 4.18). Como podemos ver nessa figura, para o intervalo de potenciais [74 a 314 mV] e de pH [4.5 e 10.5] estudado pelo autor (zona delimitada a azul no diagrama) o composto xântico dominante é o xantato de cobre, enquanto que o xantato de chumbo e de zinco ocupam uma área mais reduzida e preferencialmente na zona de potenciais mais redutores e de pH mais ácidos.

Uma conclusão semelhante pode ser retirada da análise das 4 figuras seguintes que nos mostram a percentagem de $Cu(AmX)_2$, CuAmX, $Pb(AmX)_2$ e $Zn(AmX)_2$ para diferentes valores de pH.

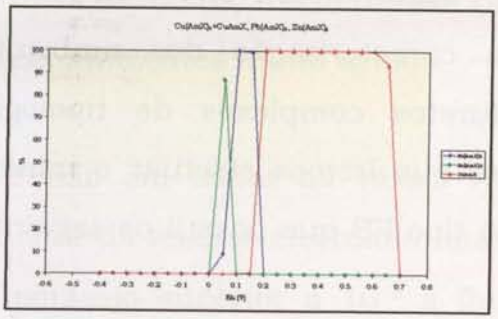


Fig. V - 4.14 – CuAmX + $Cu(AmX)_2$, $Pb(AmX)_2$ e $Zn(AmX)_2$ para pH=4.5.

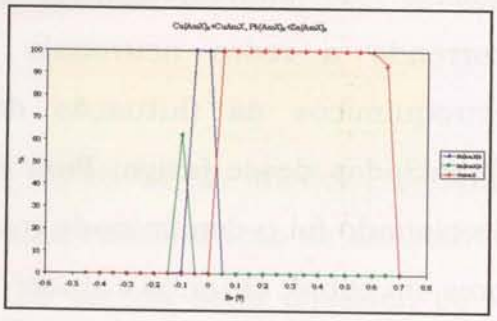


Fig. V - 4.15 – CuAmX + $Cu(AmX)_2$, $Pb(AmX)_2$ e $Zn(AmX)_2$ para pH=7.

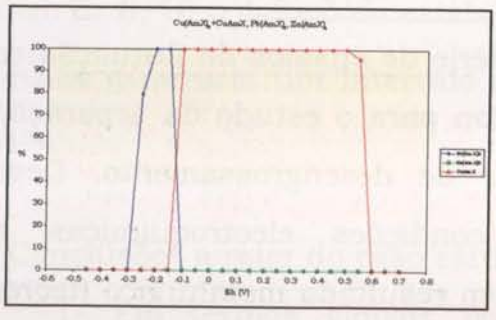


Fig. V - 4.16 – CuAmX+$Cu(AmX)_2$, $Pb(AmX)_2$ e $Zn(AmX)_2$ para pH=9.5.

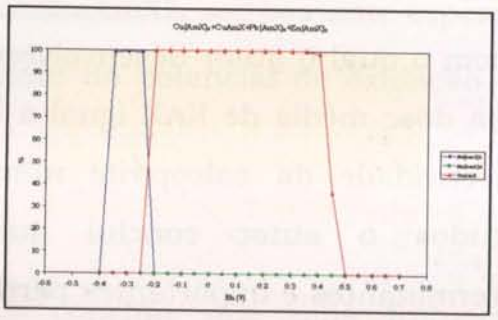


Fig. V - 4.17 –CuAmX + $Cu(AmX)_2$, $Pb(AmX)_2$ e $Zn(AmX)_2$ para pH=11.

ENSAIO PILOTO:

N_{Cu}	N_{Fe}	N_{Pb}	N_{Zn}	N_S	N_{AmX}
4.09E-02 M	3.31E+00 M	4.25E-02 M	3.35E-01 M	3.73E+00 M	1.28E-04 M

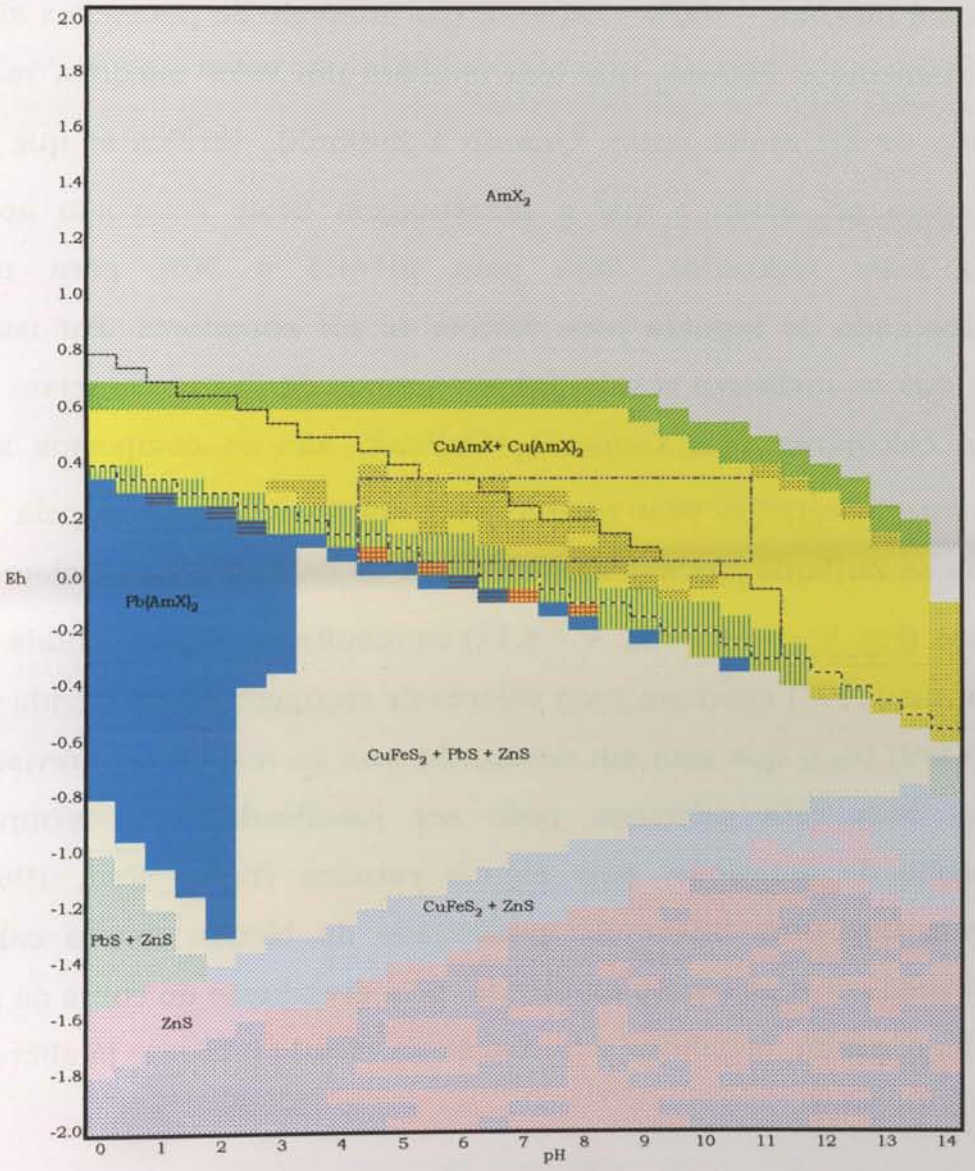


Fig. V - 4.18 – Diagrama Eh/pH com adição de 50 gr/t (1.28E-04 moles/l) de amilxantato, representando os campos de estabilidade dos compostos xânticos aos quais se sobrepôs os contornos da calcopirite e anglesite.

Legenda:

- $CuFeS_2$
- ZnS
- AmX_2
- CuAmX
- $Pb(AmX)_2$
- $Cu(AmX)_2$
- $CuAmX+Cu(AmX)_2$
- $CuAmX+Pb(AmX)_2$
- $Pb(AmX)_2+Zn(AmX)_2$
- $CuFeS_2+ZnS$
- PbS+ZnS
- $Cu(AmX)_2+AmX_2$
- $CuAmX+Pb(AmX)_2+Zn(AmX)_2$
- $Cu^o+Pb^o+Zn^o$
- $CuFeS_2+PbS+ZnS+PbSO_4$

Limite superior da anglesite

Limite superior da calcopirite

Nas Fig. V - 4.14 a Fig. V - 4.17 verifica-se que para os 4 valores de pH seleccionados a percentagem de xantato de cobre [$Cu(AmX)_2$ + CuAmX] formada é máxima - 100% - durante um intervalo de potenciais alargado, contrariamente a $Pb(Am)_2$ que tem também um valor máximo, mas num intervalo de Eh muito curto. Quanto a $Zn(AmX)_2$ verifica-se que apenas existe para pH ácido e que a percentagem deste composto apresenta valores mais reduzidos, 80% para pH=4.5 e 50% para pH=7 e desaparecendo de seguida para valores de pH superiores. Por isso, é de prever que os melhores resultados em termos de flutuação sejam obtidos para a calcopirite pois $Cu(AmX)_2$+Cu(AmX) são os compostos xânticos dominantes, seguidos pela galena e em muito menor grau pela blenda. Embora se verifique a quase a inexistência de $Zn(AmX)_2$ para valores de pH alcalinos (Fig. V - 4.16 e Fig. V - 4.17) os resultados experimentais obtidos por Santos (1998) apontam para valores de recuperação da blenda de 18% para pH=9/10, o que está em desacordo com os resultados previstos pelo modelo. Mas esta diferença pode ser justificada, por exemplo, por fenómenos de activação, pois alguns estudos (Yelloji Rao, 1989) têm mostrado que uma interacção prolongada da blenda com a calcopirite poderá produzir a activação da blenda, pela dissolução do cobre do mineral da polpa e, assim, beneficiar a flutuação da blenda (assunto já abordado no capítulo anterior).

Capítulo VI

Conclusões

> Uma grande onda rebenta na praia e arrasta consigo duas sementes, que ficam a boiar junto à costa. Cinco minutos mais tarde, uma delas foi abandonada de novo no areal, mas a restante ainda flutua sobre as ondas, alguns metros ao largo. Pergunto a mim mesmo onde ela irá ter, se conseguirá sobreviver, se será devolvida a uma das praias de Rota, ou levada ao longo de centenas, ou talvez milhares de quilómetros, até outra ilha do Pacífico. Dez minutos mais e já não consigo avistá-la – foi lançada, como um pequeno navio, na sua viagem pelo alto mar.
>
> O. Sacks, *A ilha sem cor*, 1998

É desde há muito conhecido que o estado de oxidação da polpa e das superfícies minerais que se encontram na interface sólido-líquido-ar, num sistema de concentração de sulfuretos metálicos por flutuação em espumas, tem influência determinante na recuperação e nos teores dos concentrados finais. Contudo, as dificuldades experimentais de medição do Eh, em particular nas polpas em processamento numa oficina de tratamento de minérios, têm inviabilizado o desenvolvimento de qualquer estratégia minimamente utilizável em ambiente industrial, capaz de controlar a evolução do sistema ao longo dos elevados tempos de residência praticáveis nessas instalações industriais.

Esta conjuntura é típica, como vimos no Capítulo II sobre a evolução dos conceitos, da fase a que se chamou de neotécnica. Por sinal, existem em Portugal dois exemplos actuais que ilustram de forma notável como os conceitos que temos vindo a discutir serviram de suporte à invenção de soluções adequadas aos problemas da flutuação do minério, mas em que a implementação prática foi dimensionada sobre uma enorme incerteza sobre

o conhecimento do estado termodinâmico da polpa. Estamos a referirmo-nos às lavarias do Cobre de Neves-Corvo e de Produção de Concentrados da Mina do Moinho de Aljustrel que preconizam dois procedimentos prévios à flutuação absolutamente antagónicos. Em Neves-Corvo o minério de cobre é moído em moinhos convencionais com barras e bolas sobre revestimentos de ferro, situação que coloca a polpa em condições de Eh bastante deprimido devido à oxidação do ferro metálico que resulta do desgaste dos agentes moentes e revestimentos dos moinhos. Na lavaria da Mina do Moinho, como era utilizada moagem autogénea com moinho revestidos a borracha, a polpa após moagem apresentava-se num estado avançado de oxidação, devido à não produção de ferro metálico e à forte circulação de ar permitida pela dimensão do orifício de entrada da alimentação. Para tentar obter as melhores condições de oxidação-redução (Eh) para se proceder à flutuação da calcopirite, a partir de minérios distintos mas na presença dos mesmos minerais principais (pirite, galena, blenda), em Neves-Corvo preconizou-se a instalação de duas células iniciais para "arejamento" da polpa, enquanto que na lavaria da Mina do Moinho se utilizava um agente redutor (SO_2) antes da flutuação da calcopirite.

O reconhecimento da importância do estado de oxidação da superfície dos minerais, quando encarado como resultado de um equilíbrio dinâmico que é condicionado pelas propriedades químicas dos grupos que se encontram activos em determinado momento e pelas variações de Eh/pH da interface sólido-líquido-ar, o qual é adequadamente descrito pelos respectivos diagramas de equilíbrio, foi um passo importante para a criação de um contexto conceptualmente mais sólido para enquadramento da inteligibilidade físico-química da processo tecnológico de flutuação de

minerais e, em nosso entender, deve ser tomado como indispensável para a passagem da Flutuação à fase tecnológica.

Ao desenvolver e aperfeiçoar o Modelo de Cálculo de Diagramas Eh/pH, construído no pressuposto acima enunciado e com o objectivo específico da sua aplicação ao sistema Cu-Pb-Zn-Fe-S-Xantatos-H_2O, que tipicamente caracteriza uma polpa de flutuação de um minério de sulfuretos polimetálicos, consideramos que foi cumprido o objectivo central a que nos propusemos.

Desde o início dos nossos estudos sobre esta matéria - que com o nosso primeiro trabalho remonta já a 1990 - temos vindo a recolher bibliografia que descreve trabalhos de investigação nesta área científica que, se bem que sob ópticas distintas, podem ser considerados exemplos de aplicação da nova estratégia de análise conceptual que adoptamos. Merecem referência particular as tentativas de desenvolvimento de técnicas de flutuação em atmosfera neutra e de flutuação sem colectores ("*colectorless flotation*").

Contudo, como é sabido e temos várias vezes anotado, a implementação destas estratégias tem deparado com sérios problemas, principalmente ao nível da medição do Eh da polpa. A medida do Eh em polpas quimicamente complexas encerra dificuldades conceptuais e técnicas, devido ás características dos eléctrodos que deverão ser utilizados e à impossibilidade de garantir a homogeneidade do meio, já que os fenómenos de oxidação-redução processam-se localmente no contacto das partículas quimicamente mais instáveis com a polpa e o ar, e não propriamente de forma uniformemente distribuída em todo o volume.

Pelo lado da aplicação da metodologia que desenvolvemos neste trabalho, foi notória a complexidade matemática do processo numérico de resolução das equações de balanço de massa, a qual se revelou ser um problema constante nos sistemas concretos que estudamos e, por vezes, de difícil solução. A necessidade de simplificar as rotinas de cálculo e, de certo modo, formatar os respectivos procedimentos, sem contudo alterar a legitimidade das soluções, levou-nos a adoptar o método de cálculo de Mapas de Equilíbrio, em vez dos tradicionais Diagramas de Equilíbrio. Deste modo, em vez de se calcularem as tradicionais linhas de transição entre duas espécies sólidas, isto é, as fronteiras dos campos de fase, são determinadas para cada par de valores da matriz Eh/pH, com um determinado nível de discretização, qual ou quais as espécies sólidas que se encontram em equilíbrio termodinâmico. Esta abordagem provou, quando bem sucedida, ter a vantagem de permitir identificar positivamente as fases em presença e não apenas por inferência. Por outro lado, demonstrou-se que o método desenvolvido permite também calcular as quantidades de cada espécie sólida formada em equilíbrio, possibilidade que se revelou um interessante instrumento para prever a quantificar um dado complexo metal-xantato e, dessa forma, se obter uma aproximação do valor da flutuabilidade do respectivo mineral em análise. O método tradicional de cálculo tem apenas a vantagem de fornecer os prolongamento metaestáveis das fronteiras dos campos.

Em contexto de balanço conclusivo, consideramos, também, que a opção pelo cálculo de Mapas de Eh/pH, tendo começado por se constituir num artifício expedito para simplificação da resolução de um problema de cálculo numérico, acabou por se tornar num marco fundamental, permitindo atingir um outro dos objectivos iniciais - exploração e aplicação

do modelo ao estudo e interpretação de casos concretos de sistemas de flutuação por espumas.

Assim, é chegado o momento de tecermos algumas considerações sobre as nossas perspectivas de desenvolvimento futuro para este trabalho, sejamos nós ou outros os obreiros que a ele se venham a dedicar.

Em primeiro lugar, considerando que as explorações do modelo descritas na terceira parte da tese foram bem sucedidas para interpretar os comportamentos conhecidos de alguns sistemas de flutuação e, também, de certo modo, outros menos esperados. Então, tudo indica que o Mapa Eh/pH encerra em si mesmo a possibilidade de ser usado para explorar as propriedades dos sistemas em novas condições de equilíbrio desconhecidas.

Em particular pode usar-se o Mapa para determinar quais a condições, por exemplo, de pH que permitem maior gama de variação do Eh sem ser afectada a estabilidade de um determinado(s) mineral(ais) e, nesta perspectiva, ser optimizado o controlo de alguns parâmetros industriais como as quantidades de regulador de pH e reagentes.

Por outro lado, aproveitando a novidade do modelo assinalada acima, que permite calcular a quantidade de complexo metal-xantato na superfície de um determinado sulfureto, e sabendo-se que existe uma correlação positiva entre essa quantidade e a recuperação desse sulfureto durante a flutuação, o modelo desenvolvido, se bem que não legitime inferências de carácter cinético, pode ser utilizado para optimizar o tipo e a quantidade de

xantato a adicionar ao sistema para se atingirem os objectivos de uma flutuação diferencial.

Perspectivas de evolução futura

Assim, pensamos que, a partir do ponto a que a investigação que desenvolvemos nos conduziu, poderão ser abertas, entre outras, as seguintes pistas de trabalho:

1. Realização de trabalho experimental para confirmação/refutação das previsões que se poderão extrair do modelo:
   - determinação do pH óptimo;
   - optimização das quantidades de colector ajustadas em flutuação diferencial de sulfuretos à selectividade desejada.
   - a análise de um conjunto de Mapas Eh/pH, calculados para o sistema mineral a ensaiar e prevendo de uma forma suficientemente criativa diferentes condições experimentais, será o instrumento privilegiado para o planeamento factorial dos ensaios.

2. Desenvolvimento e teste de uma metodologia para incorporação dos Mapas Eh/pH em sistemas de controlo automático de uma célula de flutuação.

   A trave mestra de uma investigação experimental desta natureza consistirá em associar, numa célula de flutuação em contínuo, as perdas ou ganhos de selectividade, por exemplo, observáveis directamente nos teores "*on line*" dos concentrados, à variação das condições termodinâmicas da polpa que o modelo de cálculo com

facilidade pode identificar como a passagem do ponto de equilíbrio da polpa de uma célula do Mapa a outra. Uma vez conseguido isto, a estratégia a seguir será utilizar a evolução do teor do concentrado para repor, para um dado valor de pH estabilizado, o nível de Eh mais adequado, usando para tal, por exemplo, o doseamento da quantidade de ar de uma mistura de ar-azoto utilizada para produzir as bolhas. A confirmar-se a validade de uma estratégia desta natureza, o passo seguinte poderá ser o desenvolvimento de um sistema *EVOP (Evolution operation)* ou semelhante para controlo de um protótipo de flutuação em atmosfera neutra controlada.

3. Cálculo de diagramas de equilíbrio para outros sistemas.
   A construção de Mapas Eh/pH para sistemas contendo, por exemplo óxidos e silicatos deverá ter como objectivo investigar a estabilidade dos revestimentos dos colectores e não dos minerais propriamente ditos, pois estes, contrariamente aos sulfuretos, são pouco afectados pelas variações de Eh e de pH.

Não há, não,
duas folhas iguais em toda a criação.

Ou nervura a menos, ou célula a mais,
não há, de certeza, duas folhas iguais.

Nas formas presentes,
nos actos distantes,
mesmo semelhantes
são sempre diferentes

A. Gedeão, *Pastoral*
in Poesia Completa, 1996

Agar, G.E. (1987) *Simulation in Mineral Processing.* Yarar, B. & Dogan, Z.M. (eds.), Mineral Processing Design, NATO ASI Series E, 122: 268-287

Ahlberg, E. & Broo, E. (1991*) Anodic Polarization of Galena in Relation to Flotation.* Int. J. Min. Proc., 33: 135-143.

Ahmed, S.M. (1978) *Electrochemical Studies of Sulphides, I. The Electrocatalytic Activity of Galena, Pyrite and Cobalt Sulphide for Oxygen Reduction in Relation to Xanthate Adsorption and Flotation; II. Measurement of the Galvanic Currents in Galena and General Mechanism of Oxygen Reduction and Xanthate Adsorption on Sulphides in Relation to Flotation.* Int. J. Min. Proc., 5: 163-174; 175-182.

Allison, S.A, Goold, L.A, Nicol, M.J. & Granville, A. (1972) *A Determination of the Products of Reaction Between Various Sulfide Minerals and Aqueous Xanthate Solution, and a Correlation of the Products with Electrode Rest Potentials.* Metallurgical Transactions, 3, 2613-2618.

Arbiter, N. & Harris, C.C. (1962) *Flotation Kinetics.* Fuerstenau, D.H. (ed.) Froth Flotation , 50th Anniversary Volume, New York, AIME.

Atkins, P.W. (1994) *Physical Chemistry.* 5ª Ed., Oxford University Press.

Barros, E.M.M.C. (1995) *Modelagem Fenomenológica da Flutuação por Espumas com base em previsões obtidas por Algoritmos de Libertação de Fases*

Mineralógicas em Sistemas Particulados. Master Thesis, Departamento de Minas da Universidade do Porto.

Berglund, G. (1991) *Pulp chemistry in Sulphide Mineral Flotation.* Int. J. Min. Proc., 33: 21-31.

Brookins, D.G. (1988) *Eh-pH Diagrams for Geochemistry.* Springer – Verlag.

Buckley, A.N., Woods, R. & Wouterlood, H.J. (1989) *An XPS Investigation of the Surface of Natural Sphalerites under Flotation-Related Conditions.* Int. J. Min. Proc., 26: 29-49.

Carvalho, A.F.(1951) *Identificação e Determinação dos Minerais.* Porto Editora, Lda

Cases, J.M., Kongolo, M., Donato, P., Michot, L. & Erre, R. (1993) *Interaction between Finely Ground Pyrite and Potassium Amylxanthate in Flotation, 1. Influence of Alkaline Grinding.* Int. J. Min. Proc., 38: 267 -299.

Cerveira, A.M.(1975) *Preparação de Minérios – Concentração (*Vol. III) Faculdade de Engenharia Universidade do Porto.

Chander, S. & Gebhardt, J. E. (1989) *Application of Electrochemical Techniques in Sulfide Mineral Flotation.* Sastry, K. V. S. & Fuerstenau. M. C. (eds), Challenges in Mineral Processing., 91-107.

Chander, S. (1991) *Electrochemistry of Sulfide Flotation: Growth Characteristics of Surface Coatings and Their Properties with Special Reference to Chalcopyrite and Pyrite.* Int. J. Min. Proc., 33: 121-134.

Chander, S., Briceno, A & Pang, J. (1993) *Mechanism of Sulfur Oxidation in Pyrite.* Minerals and Metallurgical Processing, 113-118.

Chang, R. (1994). *Química.* McGraw-Hill de Portugal, 5ª Ed.

Char, B.W., Geddes, K.O., Gonnet, G.H., Leong, B.L., Monogan, M.B. & Watt, S.M. (1991) *Maple V Library Reference Manual.* Springer-Verlag

Church, A.H. (1890) *The Chemistry of Paints and Painting.* Ed. Seeley and Co., Ltd (London).

Church, A.H. (1890) *The chemistry of paints and painting.* Seeley and Co., Ltd. (London)

Conte, S.D. & Boor, C. (1987) *Elementary Numerical Analysis. An Algorithmic Approach.* 3ª Ed. McGraw-Hill International Editions – Mathematics and Statistics Series.

Cook, M.A & Nixon, J.C. (1950). *Theory of Water-Repellent Films on Solids Formed by Adsorption from Aqueous Solutions of Heteropolar Compounds.* J. Phys. Colloid Chem., 54: 445-459.

Criss, C.M, Cobbble, J.W. (1964) *The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. IV. Entropies of the Ions up to 200° and the Correspondence Principle.* J. Am. Chem. Soc., 86: 5385-5390.

Crozier, R.D. (1992) *Flotation. Theory, Reagents and Ore Testing.* Pergamon Press

Dahlquist, G., Björck, Å. & Anderson, N. (1974) *Numerical Methods.* Prentice-Hall, Series Automatic Computation.

Dautzenberg, H., Kowal, A. & Dietzel, W. (1984*) Decomposition of Xanthates in Flotation Solutions.* Jones, M. J. & Oblatt, R. (eds), Reagents in Mineral Industry. Inst. Min. Metall., London, 47-51.

Doren, A. , Lemaitre, J. & Rouxhet, P.G. (1989) *Determination of zeta potential of macroscopic specimens using microelectrophoresis.* J. Colloid and Interface Science, Vol. 130, 1: 146-156.

Dowling, E.C., Klimpel, R.R. & Aplan, F.F. (1985*) Model Discrimination in the Flotation of Phorphyry Copper Ore.* Mineral and Metallurgical Proces., 2: 87-101

Drzymala, J & Lekki, J. (1988) *Flotometry – Another way of characterizing flotation.* J. of Colloid and Interface Science, Vol. 30, 1: 205-209.

Du Rietz, C. (1976) *Chemisorption of collectors in flotation.* Proceedings 11th Int. Min. Proc. Congress (Cagliari), 375-403.

Durão, F. (1988) Modelagem e simulação em sistemas mineralúrgicos. Tese de Doutoramento, IST, Lisboa.

Ek, C. (1992) *Flotation Kinetics*, Mavros, P. & Matis, K. A. (eds.), Innovations in Flotation Technology, NATO ASI Series E, 208: 183-210.

Eriksson, G.A. & Hack, K. (1990) *ChemSage – A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria.* Metall. Trans. B, 21B: 1013-1021.

Eriksson, G.A. (1975) *Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria.* Chemica Scripta, 8: 100-103.

Eriksson, G.A. (1979) *An Algorithm for the Computation of Aqueous Multicomponent, Multiphase Equilibria.* Analytica Chimica Acta, 112: 375-383.

Fairthorne, G., Fornasiero, D. & Ralston, J. (1996) *Solution Properties of Thionocarbamate Collectors.* Int. J. Min. Proc., 46: 137-153.

Faure G. (1991) *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry.* Macmillan Publishing Company, New York.

Finkelstein, N.P. & Allison, S.A. (1976) *The Chemistry of Activation, Deactivation and Depression in the Flotation in Zinc Sulphide: A Review.* Fuerstenau, M. C. (ed.), Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume. AIME, New York, I: 414-457.

Forssberg, K.S. E., Antti, B-M. & Pålsson, B.I. (1984) *Computer-Assisted Calculations of Thermodynamic Equilibria in the Chalcopyrite–Ethyl Xanthate System.* Jones, M.J. & Oblatt, R. (eds), Reagents in Mineral Industry. Inst. Min. Metall., London, 251-264.

Fuerstenau, D.H.(1962) *Froth Flotation* 50th Anniversary Volume, New York, AIME.

Fuerstenau, D.W. & Chander, S. (1986) *Thermodynamics of Flotation.* Advances in Mineral Processing, Somasundaran. P. (ed), AIME, New York, 121-136.

Fuerstenau, D.W. & Urbina, R.H. (1988) *Flotation Fundamentals.* Reagents in Mineral Technology, Somasundaran. P. & Moudgil, B. M. (eds), Surfactant Science Series, 27:1-38.

Fuerstenau, M.C, Clifford, K.L & Kuhn, M.C. (1974) *The Role of Zinc-Xanthate Precipitation in Sphalerite Flotation.* Int. J. Min. Proc., 1: 307-318.

Fuerstenau, M.C, Miller, J.D. & Kuhn, M.C. (1985) *Chemistry of Flotation.* Society of Mining Engineers, New York.

Fuerstenau, M.C., Natalie, C.A & Rowe, R.M. (1990) *Xanthate Adsorption on Select Sulfides in the Virtual Absence and Presence of Oxygen, Part 1.* Int. J. Min. Proc., 29: 89-98.

Fuerstenau, M.C., Zara, M. & Palmer, B.R. (1990) *Xanthate Adsorption on Select Sulfides in the Virtual Absence and Presence of Oxygen, Part 2.* Int. J. Min. Proc., 29:111-119.

Garcia Zuñiga, H. (1935*) La Recuperacion por Flotacion es una Funcion Exponencial del Tiempo.* Boletin Minero de la Sociedad Nacional de Mineria, 47: 83-86 (Santiago)

Garrels, R.M. & Christ, C.L. (1965) *Solutions, Minerals, and Equilibria.* Harper & Row, New York, Evanston & London.

Gaudin, A.M. (1929) *The Influence of Hydrogen-Ion Concentration on Recovery in Simple Flotation Systems.* Mining and Metallurgy, 10: 19-20.

Gaudin, A.M. (1957) *Flotation.* McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

Gaudin, A.M.(1940) *Mineral Concentration by Oil Adhesion in XVth Century. A selective process was apparently used in recovering lazurite.* Engineering and Mining Journal, Vol. 141, 10:43-44.

Glasstone, S. (1957) *Tratado de Química Física.* Aguilar, 2ª Ed.

Glembotskii, V.A., Klassen, V.I., Plaksin, I.N. (1972) *Flotation.* Trans. Hammond, R.E, New York.

Goldschmidt, V.M. (1958) *Geochemistry.* Oxford University Press.

Gomes, J.H.M., Madureira, C.M.N. & Leite, M.R.M. (1987*) Controlo do Eh/pH em Flutuação de Sulfuretos.* Estudos, Notas e Trabalhos, D.G.G.M., 29: 59-69.

Granville, A, Finkelstein, N.P. & Allison, S.A (1972*) Review of Reactions in the Flotation System Galena – Xanthate – Oxygen.* Trans. IMM, Sect. C, 81: C1-C30.

Güémez, J., Fiolhais, J. & Fiolhais, M. (1998*) Fundamentos de Termodinâmica do Equilíbrio.* Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Guilbert, J.M. & Park, C.F.Jr (1986) *Ore Deposits.* W. H. Freeman and Company, New York.

Guy, P.J. & Trahar, W.J. (1984) *The Influence of Grinding and Flotation Environments on the Laboratory Batch Flotation of Galena.* Int. J. Min. Proc., 12: 15-38.

Habashi, F. (1980) *Principles of Extractive Metallurgy,* 1° vol., New York, Gordon and Breach Science Publishers.

Hamilton, I.C. & Woods, R. (1979) *The Effect of Alkyl Chain Length on the Aqueous Solubility and Redox Properties of Symmetrical Dixanthogens.* Aust. J. Chem., 32: 2171 – 2179.

Handbook of Geochemistry, Vol.I (1969) Wedepohl, K.H.(ed) Springer-Verlag Berlin

Hanson, J.S. & Fuerstenau, W. (1991) *The Electrochemical and Flotation Behaviour of Chalcocite and Mixed Oxide/Sulfide Ores.* Int. J. Min. Proc., 33: 33-47.

Haung, H.H & Cuentas, L. (1989) *Construction of Eh-pH and other Stability Diagrams of Uranium in a Multicomponent System with a Microcomputer – I. Domains of Predominance Diagrams.* Canadian Metallurgical Quarterly, 28, N°3: 225-234.

Haung, H.H & Miller, J.D. (1987) *Kinetic and Thermochemistry of Amyl Xanthate Adsorption by Pyrite and Marcasite.* Int. J. Min. Proc., 5: 241-266.

Havre, H.(1952) *Preparation Mécanique et Concentration des Minerais par Flotation et sur Liqueurs Denses*, Paris, Lib. Polyt. Ch. Béranger.

Hayes, R.A & Ralston, J. (1988) *The Collectorless Flotation and Separation of Sulphide Minerals by Eh Control.* Int. J. Min. Proc., 23: 55-84.

Healy, T.W. & Trahar, W.J. *Challenges in Sulfide Flotation Fundamentals.* Sastry, K.V.S. & Fuerstenau. M.C. (eds), Challenges in Mineral Processing, 3-14.

Heimala, S., Jounela, S., Rantapuska, S. & Saari, M. (1991*) New Potential Controlled Flotation Methods Developed by Outokumpu OY.* Proceedings. XV Int. Min. Proc. Congress (Cannes), 3:88-98.

Hepel, T. & Pomianowski, A (1977) *Diagrams of Electrochemical Equilibria of the System Copper–Potassium Ethylxanthate–Water at 25°C.* Int. J. Min. Proc., 4: 345-361

Heyes, G.W. & Trahar, W.J. (1977) *The Natural Flotability of Chalcopyrite.* Int. J. Min. Proc., 4: 317-344.

Hines, P.R. & Vincent J.D. (1962) *The Early Days of Froth Flotation. Froth Flotation* Fuerstenau, D.W (ed), THE ROCKY MOUNTAIN FUND SERIES, AIME.

Hoover, H.C.& Hoover, L.H. (1950) *De Re Metallica* - Agricola, G. *1556.* Trans., New York, Dover.

Hoover, T.J.(1914) *Concentrating Ores by Flotation.* Mining Mag.: 120-133.

Houot, R. & Duhamet, D. (1990) *Importance of Oxygenation of Pulps in the Flotation of Sulfide Ores.* Int. J. Min. Proc., 29: 77-87.

HSC Chemistry for Windows - Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, Outokumpu Research, 1994.

Janetski, N.D., Woodburn, S.I. & Woods, R. (1977) *An Electrochemical Investigation of Pyrite Flotation and Depression.* Int. J. Min. Proc., 4: 227-239.

Jones, M.H. (1991) *Some Recent Developments in the Measurement and Control of Xanthate, Perxanthate, Sulphide, and Redox Potential in Flotation.* Int. J. Min. Proc., 33: 193-205.

Kakovsky, I.A (1957) *Physicochemical Properties of some Flotation Reagents and their Salts with Ions of Heavy Non-Ferrous Metals.* Proceedings. 2nd Int. Congress Surface Activity, 4: 225-237.

Kakovsky, I.A. Arashkevick, V.M. (1968*). The Study of the Properties of Organic Disulfides.* Paper S-8 at 8th Int. Min. Proc. Congress (Leningrad).

Kelsall, G.H. (1995) *Electrochemistry and Surface Chemistry of Sulfide Minerals.* Mineral Surfaces, The Mineralogical Society Series, Vaughan, D. J. & Pattrick, R.A.D.(eds), 5: 219-260.

Kiréev, V. (1975*) Cours de Chimie Physique.* Traduction française Ed. Mir.

Kocabag, D., Kelsall, G.H. & Shergold, H.L. (1990) *Natural Oleophilicity /Hidrophobicity of Sulphide Minerals, I. Galena; II. Pyrite.* Int. J. Min. Proc., 29: 195-210; 211-219.

Kongolo, M., Cases, J.M., Donato, P., Michot, L. & Erre, R. (1990) *Interaction of Finely Ground Galena and Potassium Amylxanthate in Relation to Flotation, 3. Influence of Acid and Neutral Grinding.* Int. J. Min. Proc., 30: 195 -215.

Krausfopf, K.B. (1972) *Introdução à Geoquímica.* Ed. Univ. São Paulo, São Paulo.

Kubota, T., Yoshida, M., Hashimoto, S. & Sahimoiizaka, J. (1975*) A New Method for Copper-Lead Separation by Raising Pulp Temperature of the Bulk Float.* Int. Min. Proc. Congress. 621-637.

Lähteenmäki, S., Mustikkamäki, U-P., Laurila, H., Heimala, S., Jounela S. & Salminen, K. (1991) *The Use of the OK-PCF Method to Increase Recoveries and*

Grades of Concentrates in Flotation Processes. XVII Int. Min. Proc. Congress (Dresden) Preprints 1:345-356.

Leite, M.R.M. (1992) *Concentração de Minérios - Flutuação.* Departamento de Minas da Universidade do Porto.

Leite, M.R.M. (1992) *Liberation by Size Reduction. Consequences and Improvements on Flotation Kinetics.* Mavros, P. & Matis, K.A. (eds.), Innovations in Flotation Technology, NATO ASI Series E, 208: 149-170.

Leppinen, J.O (1990) *FTIR and Flotation Investigation of the Adsorption of Ethyl Xanthate on Activated and Non- Activated Sulfide Minerals.* Int. J. Min. Proc., 30: 245-263.

Leppinen, J.O, Basilio, C.I. & Yoon, R.H. (1989) *In-situ FTIR Study of Ethyl Xanthate Adsorption on Sulfide Minerals under Conditions of Controlled Potencial.* Int. J. Min. Proc., 26: 259-274.

Leppinen, J.O., Hintikka, V.V. & Kalapudas, R.P. (1998) *Effect of Electrochemical Control on Selective Flotation of Copper, Zinc from Complex Ores.* Minerals Engineering, Vol. 11, 1: 39-51.

Leppinen, J.O., Hintikka, V.V., Kalapudas, R.P. & Koivistoinen, P. (1998) *Behaviour of Different Complex Ores Types in Selective Copper Flotation under Electrochemically Controlled Conditions.* IV Simp. Internacional de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica, APIMINERAL, C.3: 1-15 (Lisboa).

Madureira, C.M.N. (1995) *A falência do paradigma da dedutividade (indecidibilidade, incompletude, não-categoricidade): matemáticas alternativas e raciocínios alternativos.* Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Madureira, C.M.N. (1996) *Petrologia. Uma cadeira do 2º ano da Licenciatura em Engenharia de Minas.* Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Madureira, C.M.N., Leite, A.J.M & Vila, M.C.C. (1994) *Mineralogia. Uma cadeira do 2° ano da Licenciatura em Engenharia de Minas.* Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Madureira, C.M.N., Leite, A.J.M., Carvalho, J.M.S. & Vila, M.C.C. (1995) *Análise Numérica. Um curso para a Licenciatura em Engenharia Informática.* Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Majima, H. & Takeda, M. (1968) *Electrochemical Studies of the Xanthate-Dixanthogen System on Pyrite.* Trans. AIME-SME., 241-431.

Majima, H. (1961*) Fundamental Studies on the Collection of Sulphide Minerals with Xanthic Acids. I - On the Dissociation and Decomposition of Xanthic Acids. II – Reactions of Formation of Heavy Metal Complexes with Xanthic Acids.* Sci. Rep. Rest. Inst. Tohuku Univ., Series A, 13, n° 3: 183-197; 433-447.

Majima, H. *How Oxidation Affects Selective Flotation of Complex Sulphide Ores.* Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 8, 3: 269-273.

Maron, S.H. & Prutton, C.F. (1970) *Principles of Physical Chemistry.* 4ª edition. Collier-Macmillan International Editions, New York.

Martin, C.J., Rao, S.R., Finch, J.A & Leroux, M. (1989) *Complex Sulphide Ore Processing with Pyrite Flotation by Nitrogen.* Int. J. Min. Proc., 26: 95 -110.

Mason B. (1966) *Principles of Geochemistry.* 3ª edition. Wiley Int. Ed., New York.

Microsoft Corporation (1993-1995) *"Microsoft Encarta 96 Encyclopedia.*

Nicolini, P. (1970) *Gitologie des Concentrations Minerals Stratiformes.* Gauthier-Villars, ed, Paris.

Oliver, R. (1915) *Why do Mineral Float.* Mining Scientific Press, 111:623-627.

Pålsson, B.I. & Forssberg, K.S.E. (1988) *Computer-Assisted Calculations of Thermodynamic Equilibria in Galena–Ethyl Xanthate System.* Int. J. Min. Proc., 23: 93–121.

Pålsson, B.I. & Forssberg, K.S.E. (1989*) Computer-Assisted Calculations of Thermodynamic Equilibria in Sphalerite–Xanthate Systems.* Int. J. Min. Proc., 26: 223-258.

Pålsson, B.I. & Persson, H.E. (1996*) Redox Control in a Pilot Flotation Column.* Minerals Engineering, 9, 1:73-83.

Pålsson, B.I. (1991) *Computer-Assisted Calculations of Chemical Equilibria with Relevance to the Chromate Depression of Galena.* Int. J.Min. Proc., 33:207–221.

Pankratz, L.B., Mah, A.D. & Watson, S.W. (1987) *Thermodynamic Properties of Sulfides.* United States Department of the Interior, Bureau of Mines. Bul. 689.

Partington, J.R.(1935) *Origins and Development of Applied Chemistry* Longmans, Green and CO, London.

Plaksin, I.N. & Shafeev, R.S. (1963) *Influence of the Surface Properties of On Properties of Sulphide Minerals on Adsorption of Flotation Reagents.* Trans. Inst. Min. Metall. (London), 72:715-722.

Popov, S.R. & Vučinic, D.R. (1990) *The Ethylxanthate Adsorption on Copper-Activated Sphalerite under Flotation-Related Conditions in Alkaline Media.* Int. J. Min. Proc., 30: 229–244.

Popov, S.R., Vučinic, D.R. & Kačanik, J.V. (1989) *Floatability and Adsorption of Ethyl Xanthate on Sphalerite in an Alkaline Medium in the Presence of Dissolved Lead Ions.* Int. J. Min. Proc., 27: 205–219.

Pritzker, M.D. & Yoon, R.H. (1984) *Thermodynamic Calculations and Electrochemical Studies on the Galena–Ethtyl Xanthate System.* Proceedings of the Int. Symp. Electrochemistry in Min. and Metal Processing., 84-10: 26-53.

Pritzker, M.D. & Yoon, R.H. (1984) *Thermodynamic Calculations on Sulfide Flotation Systems: I. Galena–Ethtyl Xanthate System in the Absence of Metastable Species.* Int. J. Min. Proc., 12: 95-125.

Pritzker, M.D. & Yoon, R.H. (1987) *Thermodynamic Calculations on Sulfide Flotation Systems, II. Comparisons with Electrochemical Experiments on the Galena–Ethyl Xanthate.* Int. J. Min. Proc., 20: 267–290.

Pritzker, M.D., Yoon R.H., Basilio, C. & Choi, W.Z. (1985) *Solution and Flotation Chemistry of Sulfide Minerals.* Canadian Metallurgical Quarterly, 24, 1: 27-38.

Pryor, E.J. (1960) *Mineral Processing* London, Mining Publications.

Ralston, O.C. (1915) *Why Do Minerals Float?.* Min. and Scientific Press, 623-627.

Rand, D.AJ. & Woods, R. (1984) *Eh Measurements in Sulphide Mineral Slurries.* Int. J. Min. Proc., 13: 29-42.

Rankama, K. & Sahama, T.G. (1954) *Geoquímica.* Aguilar, S.A Edic, Madrid.

Rao, S.R., Labonté, G & Finch, J.A. (1992) *Electrochemistry in the Plant.* Mavros, P. & Matis K.A (eds), Innovations in Flotation Technology, NATO ASI Series E, 208: 57-100.

Richardson, P.E, Hu, Q., Finkelstein, N.P. & Yoon, R.H. (1994) *An Electrochemical Method for the Study of the Flotation Chemistry of Sphalerite.* Int. J. Min. Proc. 41: 71-76.

Richardson, P.E. (1995) *Surface Chemistry of Sulfide Flotation.* Mineral Surfaces, The Mineralogical Society Series, Vaughan, D.J. & Pattrick, R.A.D.(eds), 5: 261-302.

Richardson, P.E., Yoon, R.H., Woods, R. & Buckley, A.N. (1994) *The Photoelectrochemistry of Galena.* Int. J. Min. Proc., 41: 77-97.

Rickard, T.A. (1917) *The History of Flotation.* Min. and Scientific Press, 365-369.

Roos, J.R., Celis, J.P, & Sudarsono, A.S. (1990) *Electrochemical Control of Chalcocite and Covellite – Xanthate Flotation.* Int. J. Min. Proc., 29: 17-30.

Roos, J.R.,Celis, J.P., & Sudarsono, A.S. (1990) *Electrochemical Control of Metallic Copper and Chalcopyrite-Xanthate Flotation.* Int. J. Min. Proc., 28:231-245.

Santos, L.S. (1998) *Aplicação de redes neuronais na avaliação de ambientes electroquímicos em flutuação. Análise processual de diferentes tipos de minério do Jazigo do Moinho (Aljustrel).* IV Simpósio Internacional de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica, APIMINERAL, C.8: 1-17 (Lisboa).

Sato, M. (1960) *Oxidation of Sulfide Ore Bodies, I. Geochemical Environments in Terms of Eh and pH. II. Oxidation Mechanisms of Sulfide Minerals at 25°C.* Economic Geology, 55: 928-961; 1202-1231.

Schaum, D.B.S. & Rosenberg, J.L. (1979) *Química Geral.* Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda.

Shannon, L.K. & Trahar, W.J. (1986) *The Role of Collector in Sulphide Ore Flotation.* Advances in Mineral Processing, Somasundaran, P.(ed.) AIME, New York, 408-425.

Shchukarev, A.V., Kravets, I.M., Buckley, A.N. & Woods, R. (1994) *Submonolayer Adsorption of Alkyl Xanthates on Galena.* Int. J. Min. Proc., 41: 99-114.

Shimoiizaka, J., Usui. S., Matsuoka, I. and Sasaki, H. (1976) *Depression of Galena Flotation by Sulfite or Chromate ion.* In: M. C. Fuerstenau (ed.), Flotation. A M. Gaudin Memorial Volume. AIME, New York, 1: 393 – 413.

Silva, A.M.F. (1990) *Diagramas Eh/pH para Caracterização de Polpas de Flutuação. Aplicação ao caso dos Minerais Sulfuretados.* Departamento de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Smith J.M. & Van Ness H.C. (1980) *Introdução à termodinâmica da Engenharia Química.* 3ª edição. Guanabara Dois S.A, Rio de Janeiro.

Smith, C. S. & Gnudi, M.T. (1990) *The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio.* Trans. Dover Books on Earth Sciences.

Spira, R. & Rosenblum, F. (1974) *Oxygen Demand of Flotation Pulps.* Canadian Mining Journal. 40-42.

Sulman, H.L.(1919) *A Contribution to the Study of Flotation.* Bulletin of the Institution of Mining and Metallurgy, 182:1-95.

Sutherland, K.L. & Wark, I.W. (1955) *Principles of Flotation.* Austral. Inst. Min. Metall., Melbourn, Vic., pg. 486.

Szeglowski, Z. (1960) *Electric Potential of Local Galvanic Elements on the Galena Surface and their Influence upon the Adsorption of Potassium Xanthate.* Proceedings III Int. Congress Surface Act. (Cologne) 2: 110-111.

Szymula, M., Koiziol, A.E. & Szczypa, J. (1996) *Effect of Xanthate Chain Length on Decrease of Xanthate Concentration in Solutions in Contact with Copper Sulphides.* Int. J. Min. Proc., 46: 123-135.

Taggart, A.F. (1956) *Handbook of Mineral Dressing.* John Wiley & Sons, Inc. New York

Termes, S.C. & Richardson, P.E. (1986) *Application of FT-IR Spectroscopy for in situ Studies of Sphalerite with Aqueous Solutions of Potassium Ethylxanthate and Diethylxanthogen.* Int. J. Min. Proc., 18: 167-178.

Tipman, N.R. and Leja, J. (1973) *Reactivity of Xanthate and Dixanthogen in Aqueous Solutions of Different pH.* Miner. Sci. Eng., 5: 313-322.

Tolun, R. & Kitchener (1964) *Electrochemical Study of the Galena-Xanthate-Oxygen System,* Trans. IMM, 73: 313-322.

Tolun, R. (1987) *Chemistry of Sulphide Mineral Flotation.* Mineral Processing Design. Yarar, B & Dogan, Z. M. (eds) NATO ASI Series E, 122: 37-75.

Trahar, W.J., Senior, G.D. & Shannon, L.K. (1994) *Interactions between Sulphide Minerals - the Collectorless Flotation of Pyrite.* Int. J. Min. Proc., 40: 287-321.

Tveter, E.C. & McQuiston, F.W.Jr. (1962) *Plant Practice in Sulfide Mineral Flotation.* Froth Flotation - 50TH Anniversary Vol., Fuerstenau, D. W (ed), THE ROCKY MOUNTAIN FUND SERIES, AIME.

Vathsala & Natarajan, K.A (1989) *Some Electrochemical Aspects of Grinding Media Corrosion and Sphalerite Flotation.* Int. J. Min. Proc., 26: 193-203.

Wang, X-H, Forssberg, E.K.S (1991) *Mechanisms of Pyrite Flotation with Xanthates.* Int. J. Min. Proc., 33: 275-290.

Wang, X-H., W., Forssberg, E. K. S. & Bolin, N. J., 1989. Thermodynamic Calculations on Iron-Containing Sulphide Mineral Flotation Systems, I. The Stability of Iron-Xanthates. Int. J. Miner. Proc., 27: 1-19.

Whites, W.R., Johnson, S.M. & Dantzig, G.B. (1958) *Chemical Equilibrium in Complex Mixtures.* J. Chemical Physics, 28, N° 5: 751-755.

Winderlich, R. (1936) *A Persian Description of the Faience Technics at Kashan in 1301 A.D.* Journal of Chemical Education, 13:361-362.

Wood, H.E (1928) *Early Efforts in Flotation of Dry Minerals.* Engineering Mining Journal, Vol. 126, 15: 571-573.

Woods, R. & Richardson, P.E. (1986) *The Flotation of Sulfide Minerals – Electrochemical Aspects.* Advances in Mineral Processing, Somasundaran, P.(ed.), AIME, New York, 154-170.

Woods, R. (1988) *Flotation of Sulfide Minerals.* Reagents in Mineral Technology, Somasundaran. P. & Moudgil, B.M. (eds), Surfactant Science Series, 27:39-78.

Woods, R., Yoon, R.H. & Young, C.A (1987) *Eh–pH Diagrams for Stable and Metastable Phases in the Copper-Sulfur-Water System.* Int. J. Min. Proc., 20: 109-120.

Woods, T.L. & Garrels, R.M. (1987) *Thermodynamic Values at Low Temperature for Natural Inorganic Materials: An Uncritical Summary.* Oxford University Press.

Yelloji Rao, M.K. & Natarajan, K.A (1989) *Electrochemical Effects of Mineral-Mineral Interactions on the Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite.* Int. J. Min. Proc., 27: 279-293.

Yelloji Rao, M.K. & Natarajan, K.A (1990) *Effect of Electrochemical Interactions among Sulphide Minerals and Grinding Medium on the Flotation of Sphalerite and Galena.* Int. J. Min. Proc., 29: 175-194.

Young, C.A., Basilio C.I. & Yoon, R.H. (1991*) Thermodynamics of Chalcocite-Xanthate Interactions.* Int. J. Min. Proc., 31: 265-279.

Yuan, X-M., Pålsson, B.I. & Forssberg, K.S.E. (1996) *Flotation of a Complex Sulphide Ore. I. Cu/Zn Selectivity Control by Adjusting Pulp Potential with Different Gases.* Int. J. Min. Proc., 46: 155-179.

Zhongxi, S., Forsling, W., Rönngren, L. & Sjöberg, S. (1991) *Surface Reactions in Aqueous Metal Sulfide Systems. 1. Fundamental Surface Reactions of Hydrous PbS and ZnS.* Int. J. Min. Proc., 33: 83-93.

Anexo

Os coeficientes de transformação

> ...o motivo essencial da explicação racional das coisas, via-o *Pitágoras* nas diferenças de *quantidade* e de *arranjo* de *forma*; no *número* e na *harmonia*. Um dos mais destacados representantes da escola, *Filolao*, afirma: *"todas as coisas têm um número e nada se pode compreender sem o número"*. No fundo duma afirmação destas palpita uma das ideias mais grandiosas e mais belas que até hoje têm sido emitidas na história da Ciência – a de que a compreensão do Universo consiste no estabelecimento de relações entre números, isto é, de *leis matemáticas*.
>
> B.J. Caraça, *Conceitos fundamentais da matemática*, 1998

Os valores apresentados neste anexo correspondem aos valores dos coeficientes de transformação das várias espécies dissolvidas de enxofre em função $[S^{2-}]$ para o ensaio **TUDO409** referido no Cap. IV – 4. Os problemas numéricos.

Significado de cada coeficiente:

COEFS[1] = ½ COEFS[1,j,m] = $S_5^{2-} \rightarrow S^{2-}$

COEFS[2] = ½ COEFS[2,j,m] = $S_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$

COEFS[3] = ½ COEFS[3,j,m] = $S_3^{2-} \rightarrow S^{2-}$

COEF[4] = ½ COEFS[4,j,m] = $S_2^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow S^{2-}$

COEF[5] = ½ COEFS[5,j,m] = $S^{2-} + H_2SO_4 + HSO_4^- + SO_4^{2-} + HS^- + H_2S_g + H_2S_{aq} \rightarrow S^{2-}$

COEF[6] = $Cu^{2+} + Cu^+ + Cu(OH)_{2aq} + CuO_2^{2-} + HCuO_2^- \rightarrow Cu^{2+}$

COEF[7] = COEFFE[2,j,m]* K_{CuFeS_2}

COEFFE[2,j,m]= $Fe_2(OH)_4^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$

COEF[8] = COEFFE[1,j,m]* $K_{CuFeS_2}{}^2$

COEFFE[1,j,m] = $Fe^{2+} + Fe^{3+} + FeOH^{2+} + FeOH^+ + Fe(OH)_2{}^+ + Fe(OH)_3{}^-$

$+ FeO_2^{2-} + Fe(OH)_4^{2-} + HFeO_2^- \rightarrow Fe^{2+}$

❑ pH = 0

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.4951795271461-193	COEF[1] = 4.9820942408891-180	COEF[1] = 1.6600858006991-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.53761321624001-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62
COEF[8] = 3.890886626219L-219	COEF[8] = 9.348204955031L-216	COEF[8] = 2.245990291580L-212	COEF[8] = 5.3961936159261-209
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.43210441492781-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.71798965608601-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.17876964679721-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20
COEF[6] = 5.59947081469261+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62
COEF[8] = 1.296484034224L-205	COEF[8] = 3.1149194610771-202	COEF[8] = 7.4838740723881-199	COEF[8] =1.798068034542L-195
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.81904439155431-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.57113013068051-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.67799885238611-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.90747009441681-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.92778349490461-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20
COEF[6] = 9.70035631403451+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62
COEF[8] = 4.320020120021L-192	COEF[8] = 1.037923675793L-188	COEF[8] = 2.4937049523911-185	COEF[8] = 5.9913503609281-182
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.40616487651741-45	COEF[1] = 2.8010218745573L-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.73067651572771-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.11784870077951-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.0735478834560L-02
COEF[4] = 1.30877845597421-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20
COEF[6] = 1.68046081028881L+16	COEF[6] = 3.4283769318848L+14	COEF[6] = 6.9943722073837L+12	COEF[6] = 1.4269505234611L+11
COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62
COEF[8] = 1.439475793356L-178	COEF[8] = 3.4584700189971-175	COEF[8] = 8.3092851769451-172	COEF[8] = 1.996380473809L-168
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.03626848387601+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.3609864164974L+02	COEF[4] = 1.0477661968562L+06	COEF[4] = 2.5173524942005L+09	COEF[4] = 6.0481657063110L+12
COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20
COEF[6] = 2.91118021275391+09	COEF[6] = 5.9392180939152L+07	COEF[6] = 1.2116851903784L+06	COEF[6] = 2.4721065481972L+04
COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255441-62	COEF[7] = 7.22902801255451-62
COEF[8] = 4.796483585933L-165	COEF[8] = 1.152398307434L-161	COEF[8] = 2.768740547497L-158	COEF[8] = 6.652148107038L-155
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.2566238384456L+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.7260952045051+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 1.4531261909197L+16	COEF[4] = 3.4912663272315L+19	COEF[4] = 3.3690132102457L+23	COEF[4] = 8.4309074279745L+36
COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623643L+20	COEF[5] = 4.2797183623655L+20	COEF[5] = 4.2004858111534L+21
COEF[6] = 5.05324181404211+02	COEF[6] = 1.1288924199433L+01	COEF[6] = 1.2099085570058L+00	COEF[6] = 1.0042824304514L+00
COEF[7] = 7.22902801255521-62	COEF[7] = 7.22902801258921-62	COEF[7] = 7.22902801425741-62	COEF[7] = 7.22902809602651-62
COEF[8] = 1.598238393192L-151	COEF[8] = 3.8399111439690L-148	COEF[8] = 9.2257324861381-145	COEF[8] = 2.2165651797601-141
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.5747842498351+118	COEF[1] = 5.2473454854771+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.8260854791311+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.6856257786621+109	COEF[2] = 2.3377610142541+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508813L+50	COEF[4] = 9.3607686928169L+63	COEF[4] = 3.1191058296389L+77	COEF[4] = 1.0393186174927L+91
COEF[5] = 1.2570410313191L+35	COEF[5] = 4.1885919175540L+48	COEF[5] = 1.3956825445378L+62	COEF[5] = 4.6505599100359L+75
COEF[6] = 1.0000873676178L+00	COEF[6] = 1.0000017824226L+00	COEF[6] = 1.0000000363639L+00	COEF[6] = 1.0000000007419L+00
COEF[7] = 7.22903210403701-62	COEF[7] = 7.22922856156891-62	COEF[7] = 7.2388581673482L-62	COEF[7] = 7.7108650514291L-62
COEF[8] = 9.225732486138L-145	COEF[8] = 1.279498570029L-134	COEF[8] = 3.0741103561601-131	COEF[8] = 7.3858265286151-128
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.9413124902741+172	COEF[1] = 6.4686558382871+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.1820965387641+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.4965352945821+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.6488009390791+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.1904411333851+106
COEF[4] = 3.4631181103331+104	COEF[4] = 1.1539470999811+118	COEF[4] = 3.8450721781081+131	COEF[4] = 1.2812181819341+145
COEF[5] = 1.5496151013334L+89	COEF[5] = 5.1634792556881+102	COEF[5] = 1.7205251808001+116	COEF[5] = 5.7329694788761+129
COEF[6] = 1.0000000000151L+00	COEF[6] = 1.0000000000031+00	COEF[6] = 1.0000000000001+00	COEF[6] = 1.0000000000001+00
COEF[7] = 3.0846858748843L-61	COEF[7] = 1.1648858366106L-59	COEF[7] = 5.6751190887057L-58	COEF[7] = 2.7813817983705L-56
COEF[8] = 1.774511230590L-124	COEF[8] = 4.2634227804991L-121	COEF[8] = 1.0243256560981-117	COEF[8] = 2.4610344874541-114
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.9742240090761+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.8537167669271+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.6635421003801+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.1997179022041+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.0627195971621+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.8731969900681+133
COEF[4] = 4.2691527068471+158	COEF[4] = 1.4225262403681+172	COEF[4] = 4.7400059063001+185	COEF[4] = 1.5794194408641+199
COEF[5] = 1.9102852671091+143	COEF[5] = 6.3652698922961+156	COEF[5] = 2.1209743643731+170	COEF[5] = 7.0673079546411+183
COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 1.3633247753136L-54	COEF[7] = 6.6825024876954L-53	COEF[7] = 3.2755101776851L-51	COEF[7] = 1.6055313043297L-49
COEF[8] = 5.9128566314651-111	COEF[8] = 1.4206169691041-107	COEF[8] = 3.4131599981051-104	COEF[8] = 8.2004237778591-101
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.8302105006991+293	COEF[1] = 3.2755287397321+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.1544547933871+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.1837704123151+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.2902209747401+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.6312553251691+160
COEF[4] = 5.2627904257731+212	COEF[4] = 1.7536166992131+226	COEF[4] = 5.8432338720911+239	COEF[4] = 1.9470265137921+253
COEF[5] = 2.3549007741311+197	COEF[5] = 7.8467751675671+210	COEF[5] = 2.6146273850141+224	COEF[5] = 8.7122113434871+237
COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 7.8697077078205L-48	COEF[7] = 3.8574331441381-46	COEF[7] = 1.8907680345437L-44	COEF[7] = 9.2678303655797L-43
COEF[8] = 1.9702255438881-97	COEF[8] = 4.7336440151706L-94	COEF[8] = 1.1373005355586L-90	COEF[8] = 2.7324667931017L-87
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.6417477442311+251			
COEF[3] = 4.4050950385951+167			
COEF[4] = 6.4876955610381+266			
COEF[5] = 2.9029997516521+251			
COEF[6] = 1.0000000000000L+00			
COEF[7] = 4.5427402048232L-41			
COEF[8] = 6.5649971506752L-84			

▫ pH = 1

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.48719295602 4L-207	COEF[1] = 1.4951795271 46L-193	COEF[1] = 4.9820942408 89L-180	COEF[1] = 1.6600858006 99L-166
COEF[2] = 3.4178148437 08L-155	COEF[2] = 4.7400997283 64L-145	COEF[2] = 6.5739504514 69L-135	COEF[2] = 9.1172817060 73L-125
COEF[3] = 1.5473314454 88L-103	COEF[3] = 8.9318752723 421L-97	COEF[3] = 5.1558698760 581L-90	COEF[3] = 2.9761940654 455L-83
COEF[4] = 3.5376132162 400L-52	COEF[4] = 8.4994338242 054L-49	COEF[4] = 2.0420653959 685L-45	COEF[4] = 4.9062457190 224L-42
COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18
COEF[6] = 3.2322599694 981L+36	COEF[6] = 6.5942659593 336L+34	COEF[6] = 1.3453232089 243L+33	COEF[6] = 2.7446489838 776L+31
COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62
COEF[8] = 3.8908866262 19L-217	COEF[8] = 9.3482049550 30L-214	COEF[8] = 2.2459902915 80L-210	COEF[8] = 5.3961936159 26L-207
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.5315791561 36L-153	COEF[1] = 1.8431799096 00L-139	COEF[1] = 6.1416678370 85L-126	COEF[1] = 2.0464678257 74L-112
COEF[2] = 1.2644577460 93L-114	COEF[2] = 1.7536514097 05L-104	COEF[2] = 2.4321044149 278L-94	COEF[2] = 3.3730374533 818L-84
COEF[3] = 1.7179896560 860L-76	COEF[3] = 9.9169892604 991L-70	COEF[3] = 5.7245208458 888L-63	COEF[3] = 3.3044443282 341L-56
COEF[4] = 1.1787696467 972L-38	COEF[4] = 2.8321000614 034L-35	COEF[4] = 6.8043750359 490L-32	COEF[4] = 1.6348122815 584L-28
COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18
COEF[6] = 5.5994708146 926L+29	COEF[6] = 1.1423709767 177L+28	COEF[6] = 2.3305978218 918L+26	COEF[6] = 4.7547480793 089L+24
COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62
COEF[8] = 1.2964840342 24L-203	COEF[8] = 3.1149194610 77L-200	COEF[8] = 7.4838740723 88L-197	COEF[8] = 1.7980680345 42L-193
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.8190443915 543L-99	COEF[1] = 2.2721767637 082L-85	COEF[1] = 7.5711301306 805L-72	COEF[1] = 2.5227795817 326L-58
COEF[2] = 4.6779988523 861L-74	COEF[2] = 6.4878239762 757L-64	COEF[2] = 8.9978346030 729L-54	COEF[2] = 1.2478918639 025L-43
COEF[3] = 1.9074700944 168L-49	COEF[3] = 1.1010753396 590L-42	COEF[3] = 6.3558894430 572L-36	COEF[3] = 3.6688979543 286L-29
COEF[4] = 3.9277834949 046L-25	COEF[4] = 9.4368529995 009L-22	COEF[4] = 2.2672887813 118L-18	COEF[4] = 5.4473651524 869L-15
COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18
COEF[6] = 9.7003563143 045L+22	COEF[6] = 1.9790094249 987L+21	COEF[6] = 4.0374581895 081L+19	COEF[6] = 8.2369838294 416L+17
COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62
COEF[8] = 4.3200201200 21L-190	COEF[8] = 1.0379236757 93L-186	COEF[8] = 2.4937049523 91L-183	COEF[8] = 5.9913503609 28L-180
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765 174L-45	COEF[1] = 2.8010218745 573L-31	COEF[1] = 9.3332972372 042L-18	COEF[1] = 3.1099520539 008L-04
COEF[2] = 1.7306765157 277L-33	COEF[2] = 2.4002409894 111L-23	COEF[2] = 3.3288466994 808L-13	COEF[2] = 4.6167115085 07L-03
COEF[3] = 2.1178487007 795L-22	COEF[3] = 1.2225150917 871L-15	COEF[3] = 7.0568929173 130L-09	COEF[3] = 4.0735478834 560L-02
COEF[4] = 1.3087784559 742L-11	COEF[4] = 3.1444579147 410L-08	COEF[4] = 7.5548428631 626L-05	COEF[4] = 1.8151189246 169L-01
COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18
COEF[6] = 1.6804608102 888L+16	COEF[6] = 3.4283769318 848L+14	COEF[6] = 6.9943722073 837L+12	COEF[6] = 1.4269505234 611L+11
COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62
COEF[8] = 1.4394757933 56L-176	COEF[8] = 3.4584700189 97L-173	COEF[8] = 8.3092851769 45L-170	COEF[8] = 1.9963804738 09L-166
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838 760L+10	COEF[1] = 3.4529547467 709L+23	COEF[1] = 1.1505605611 639L+37	COEF[1] = 3.8337878773 062L+50
COEF[2] = 6.4028258591 034L+07	COEF[2] = 8.8799523974 700L+17	COEF[2] = 1.2315430142 337L+28	COEF[2] = 1.7080026198 562L+38
COEF[3] = 2.3514303749 882L+05	COEF[3] = 1.3573486716 268L+12	COEF[3] = 7.8352114354 067L+18	COEF[3] = 4.5228274444 731L+25
COEF[4] = 4.3609864164 974L+02	COEF[4] = 1.0477661968 562L+06	COEF[4] = 2.5173524942 005L+09	COEF[4] = 6.0481657063 110L+12
COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18
COEF[6] = 2.9111802127 539L+09	COEF[6] = 5.9392180939 152L+07	COEF[6] = 1.2116851903 784L+06	COEF[6] = 2.4721065481 972L+04
COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62	COEF[7] = 7.2290389687 817L-62
COEF[8] = 4.7964835859 33L-163	COEF[8] = 1.1523983074 34L-159	COEF[8] = 2.7687405474 97L-156	COEF[8] = 6.6521481070 38L-153
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351 295L+64	COEF[1] = 4.2566238384 456L+77	COEF[1] = 1.4183514906 488L+91	COEF[1] = 4.7260952045 05L+104
COEF[2] = 2.3687950122 074L+48	COEF[2] = 3.2852348963 793L+58	COEF[2] = 4.5562272247 150L+68	COEF[2] = 6.3189413171 376L+78
COEF[3] = 2.6107742287 643L+32	COEF[3] = 1.5070533106 253L+39	COEF[3] = 8.6993722246 963L+45	COEF[3] = 5.0216589267 449L+52
COEF[4] = 1.4531261909 197L+16	COEF[4] = 3.4920256679 577L+19	COEF[4] = 2.5302059236 120L+29	COEF[4] = 8.4309074277 731L+42
COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2797187405 174L+18	COEF[5] = 4.2809430424 202L+18	COEF[5] = 4.0795017247 115L+28
COEF[6] = 5.0532418140 421L+02	COEF[6] = 1.1288924199 433L+01	COEF[6] = 1.2099085570 058L+00	COEF[6] = 1.0042824304 514L+00
COEF[7] = 7.2290389687 825L-62	COEF[7] = 7.2290389688 185L-62	COEF[7] = 7.2290389705 830L-62	COEF[7] = 7.2290390570 713L-62
COEF[8] = 1.5982383931 92L-149	COEF[8] = 8.3399114396 90L-146	COEF[8] = 9.2257324861 38L-143	COEF[8] = 2.2165651797 60L-139
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.5747842498 35L+118	COEF[1] = 5.2473454854 77L+131	COEF[1] = 1.7484702839 03L+145	COEF[1] = 5.8260854791 31L+158
COEF[2] = 8.7636145872 704L+88	COEF[2] = 1.2154083537 051L+99	COEF[2] = 1.6856257786 62L+109	COEF[2] = 2.3377610142 54L+119
COEF[3] = 2.8987216232 649L+59	COEF[3] = 1.6732691669 742L+66	COEF[3] = 9.6588429971 83L+72	COEF[3] = 5.5755075085 545L+79
COEF[4] = 2.8092663508 813L+56	COEF[4] = 9.3607686928 169L+69	COEF[4] = 3.1191058296 389L+83	COEF[4] = 1.0393186174 927L+97
COEF[5] = 1.3593325535 326L+42	COEF[5] = 4.5294379460 470L+55	COEF[5] = 1.5092559987 454L+69	COEF[5] = 5.0289985134 627L+82
COEF[6] = 1.0000873676 178L+00	COEF[6] = 1.0000017824 226L+00	COEF[6] = 1.0000000363 639L+00	COEF[6] = 1.0000000007 419L+00
COEF[7] = 7.2290432964 010L-62	COEF[7] = 7.2292510923 243L-62	COEF[7] = 7.2394364632 047L-62	COEF[7] = 7.7386848522 468L-62
COEF[8] = 5.3254971391 22L-136	COEF[8] = 1.2794985702 91L-132	COEF[8] = 3.0741103561 60L-129	COEF[8] = 7.3858265281 5L-126
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.9413124902 74L+172	COEF[1] = 6.4686558382 87L+185	COEF[1] = 2.1554236406 47L+199	COEF[1] = 7.1820965387 64L+212
COEF[2] = 3.2421944591 42L+129	COEF[2] = 4.4965352945 82L+139	COEF[2] = 6.2361557612 35L+149	COEF[2] = 8.6488009390 79L+159
COEF[3] = 3.2184272989 243L+86	COEF[3] = 1.8578172951 195L+93	COEF[3] = 1.0724135677 07L+100	COEF[3] = 6.1904411338 85L+106
COEF[4] = 3.4631181103 33L+110	COEF[4] = 1.1539470999 81L+124	COEF[4] = 3.8450721781 08L+137	COEF[4] = 1.2812181819 34L+151
COEF[5] = 1.6757147938 741L+96	COEF[5] = 5.5836565926 42L+109	COEF[5] = 1.8605326549 92L+123	COEF[5] = 6.1994889958 90L+136
COEF[6] = 1.0000000000 1511L+00	COEF[6] = 1.0000000000 003L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00
COEF[7] = 3.2209954174 545L-61	COEF[7] = 1.2316990970 308L-59	COEF[7] = 6.0026123892 926L-58	COEF[7] = 2.9419066374 996L-56
COEF[8] = 1.7745111230 590L-122	COEF[8] = 4.2634227804 99L-119	COEF[8] = 1.0243256560 98L-115	COEF[8] = 2.4610344874 54L-112
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284 44L+226	COEF[1] = 7.9742240090 76L+239	COEF[1] = 2.6570946692 28L+253	COEF[1] = 8.8537167669 27L+266
COEF[2] = 1.1994850761 88L+170	COEF[2] = 1.6635421003 80L+180	COEF[2] = 2.3071335981 38L+190	COEF[2] = 3.1997179022 04L+200
COEF[3] = 3.5733939386 68L+113	COEF[3] = 2.0627195971 62L+120	COEF[3] = 1.1906921569 65L+127	COEF[3] = 6.8731969900 68L+133
COEF[4] = 4.2691527068 47L+164	COEF[4] = 1.4225262403 68L+178	COEF[4] = 4.7400059063 00L+191	COEF[4] = 1.5794194408 64L+205
COEF[5] = 2.0657344393 85L+150	COEF[5] = 6.8832427590 21L+163	COEF[5] = 2.2935683298 06L+177	COEF[5] = 7.6424090616 21L+190
COEF[6] = 1.0000000000 000L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00
COEF[7] = 1.4420079850 586L-54	COEF[7] = 7.0681778467 094L-53	COEF[7] = 3.4645536636 243L-51	COEF[7] = 1.6981932769 987L-49
COEF[8] = 5.9128566314 65L-109	COEF[8] = 1.4206169690 41L-105	COEF[8] = 3.4131599981 05L-102	COEF[8] = 8.2004237778 585L-99
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356 77L+280	COEF[1] = 9.8302105006 99L+293	COEF[1] = 3.2755287397 32L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988 71L+210	COEF[2] = 6.1544547933 87L+220	COEF[2] = 8.5354914845 84L+230	COEF[2] = 1.1837704123 15L+241
COEF[3] = 3.9675105431 72L+140	COEF[3] = 2.2902209747 40L+147	COEF[3] = 1.3220159231 00L+154	COEF[3] = 7.6312553251 69L+160
COEF[4] = 5.2627904257 73L+218	COEF[4] = 1.7536166992 13L+232	COEF[4] = 5.8432338720 92L+245	COEF[4] = 1.9470265137 92L+259
COEF[5] = 2.5465304654 82L+204	COEF[5] = 8.4853053001 23L+217	COEF[5] = 2.8273922897 16L+231	COEF[5] = 9.4211662128 72L+244
COEF[6] = 1.0000000000 000L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00	COEF[6] = 1.0000000000 000L+00
COEF[7] = 8.3239016799 771L-48	COEF[7] = 4.0800620351 300L-46	COEF[7] = 1.9998922200 815L-44	COEF[7] = 9.8027158839 876L-43
COEF[8] = 1.9702255438 889L-95	COEF[8] = 4.7336440151 706L-92	COEF[8] = 1.1373005355 586L-88	COEF[8] = 2.7324667931 017L-85
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.6417477442 31L+251			
COEF[3] = 4.4050950385 95L+167			
COEF[4] = 6.4876955610 38L+272			
COEF[5] = 3.1392309137 08L+258			
COEF[6] = 1.0000000000 000L+00			
COEF[7] = 4.8049208720 993L-41			
COEF[8] = 6.5649971506 753L-82			

BIBLIOTECA F.E. PORTO

▫ pH = 2

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.93187527234 21L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.5376132162400L-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.04206539596 85L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.27972252204 80L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593366L+34	COEF[6] = 1.34532320892 43L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62
COEF[8] = 3.890886626219L-215	COEF[8] = 9.348204955030L-212	COEF[8] = 2.245990291580L-208	COEF[8] = 5.3961936159261-205
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.2644577460 93L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.7179896560860L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089+24
COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62
COEF[8] = 1.296484034224L-201	COEF[8] = 3.114919461077L-198	COEF[8] = 7.4838740723881-195	COEF[8] = 1.798068034542L-191
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.8190443915543L-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.9074700944168L-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62
COEF[8] = 4.320020120021L-188	COEF[8] = 1.037923675793L-184	COEF[8] = 2.4937049523911-181	COEF[8] = 5.991350360928L-178
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.80102187455731-31	COEF[1] = 9.33329723720421-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.07354788345601-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16
COEF[6] = 1.6804608102888L+16	COEF[6] = 3.4283769318848L+14	COEF[6] = 6.9943722073837L+12	COEF[6] = 1.4269505234611L+11
COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.22914853105451-62	COEF[7] = 7.22914853105451-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62
COEF[8] = 1.4394757933561-174	COEF[8] = 3.458470018997L-171	COEF[8] = 8.3092851769451-168	COEF[8] = 1.9963804738091-164
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.45295474677091-23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.3609864164974L+02	COEF[4] = 1.0477661968562L+06	COEF[4] = 2.5173524942005L+09	COEF[4] = 6.0481657063110L+12
COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225220480L+16
COEF[6] = 2.9111802127539L+09	COEF[6] = 5.9392180939152L+07	COEF[6] = 1.2116851903784L+06	COEF[6] = 2.4721065481972L+04
COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310545L-62	COEF[7] = 7.2291485310546L-62
COEF[8] = 4.796483585933L-161	COEF[8] = 1.152398307434L-157	COEF[8] = 2.768740547497L-154	COEF[8] = 6.652148107038L-151
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.2566238384456L+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 1.4531262137083L+16	COEF[4] = 7.6283275192717L+21	COEF[4] = 2.5302050848047L+35	COEF[4] = 8.4309074277731L+48
COEF[5] = 4.2797225220480L+16	COEF[5] = 4.2797225895389L+16	COEF[5] = 2.2488727078689L+22	COEF[5] = 7.4934643238271L+35
COEF[6] = 5.0532418140421L+02	COEF[6] = 1.1288924199433L+01	COEF[6] = 1.2099085570058L+00	COEF[6] = 1.0042824304514L+00
COEF[7] = 7.2291485310557L-62	COEF[7] = 7.2291485311113L-62	COEF[7] = 7.2291485338387L-62	COEF[7] = 7.2291486675235L-62
COEF[8] = 1.598238393192L-147	COEF[8] = 3.839911439690L-144	COEF[8] = 9.225732486138L-141	COEF[8] = 2.216565179760L-137
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.574784249835L+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.748470283903L+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.21540835370511+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508813L+62	COEF[4] = 9.360768692816 9L+75	COEF[4] = 3.1191058296389L+89	COEF[4] = 1.0393186174931+103
COEF[5] = 2.4969005242674L+49	COEF[5] = 8.3199331559674L+62	COEF[5] = 2.7722885652433L+76	COEF[5] = 9.2375548515874L+89
COEF[6] = 1.0000873676178L+00	COEF[6] = 1.0000017824226L+00	COEF[6] = 1.0000000363639L+00	COEF[6] = 1.0000000007419L+00
COEF[7] = 7.22915522024781-62	COEF[7] = 7.2294764100267L-62	COEF[7] = 7.2452199191847L-62	COEF[7] = 8.0169072418429L-62
COEF[8] = 5.325497139122L-134	COEF[8] = 1.279498570029L-130	COEF[8] = 3.074110356160L-127	COEF[8] = 7.385826528615L-124
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.941312490274L+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.155423640647L+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.496535294582L+139	COEF[2] = 6.236155761235L+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.072413567707L+100	COEF[3] = 6.190441133385L+106
COEF[4] = 3.4631181103331+116	COEF[4] = 1.153947099981L+130	COEF[4] = 3.845072178108L+143	COEF[4] = 1.2812181819341+157
COEF[5] = 3.078049691721L+103	COEF[5] = 1.0256382838231+117	COEF[5] = 3.417533816088L+130	COEF[5] = 1.138757935562L+144
COEF[6] = 1.0000000000151L+00	COEF[6] = 1.0000000000003L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 4.5842103516598L-61	COEF[7] = 1.8998902797847L-59	COEF[7] = 9.2778325250854L-58	COEF[7] = 4.5472957690286L-56
COEF[8] = 1.774511230590L-120	COEF[8] = 4.263422780499L-117	COEF[8] = 1.024325656098L-113	COEF[8] = 2.461034487454L-110
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.393149528444L+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.657094669228L+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.199485076188L+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.307133598138L+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.573393938668L+113	COEF[3] = 2.062719597162L+120	COEF[3] = 1.190692156965L+127	COEF[3] = 6.873196990068L+133
COEF[4] = 4.269152706847L+170	COEF[4] = 1.422526240368L+184	COEF[4] = 4.740005906300L+197	COEF[4] = 1.5794194408641+211
COEF[5] = 3.794460296925L+157	COEF[5] = 1.2643537748721+171	COEF[5] = 4.212958742327L+184	COEF[5] = 1.403801824876L+198
COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 2.2289090680544L-54	COEF[7] = 1.09252695779251-52	COEF[7] = 5.3551542669931L-51	COEF[7] = 2.6248942451221L-49
COEF[8] = 5.912856631465L-107	COEF[8] = 1.420616969104L-103	COEF[8] = 3.413159998105L-100	COEF[8] = 8.2004237778585L-97
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.950150835677L+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.275528739732L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.437625398871L+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.535491484584L+230	COEF[2] = 1.183770412315L+241
COEF[3] = 3.967510543172L+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.322015923100L+154	COEF[3] = 7.631255325169L+160
COEF[4] = 5.262790425773L+224	COEF[4] = 1.753616699213L+238	COEF[4] = 5.843233872091L+251	COEF[4] = 1.947026513792L+265
COEF[5] = 4.677614199558L+211	COEF[5] = 1.558629872976L+225	COEF[5] = 5.193517145701L+238	COEF[5] = 1.730534209234L+252
COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 1.2866239616348L-47	COEF[7] = 6.3065444321410L-46	COEF[7] = 3.0912297501465L-44	COEF[7] = 1.5152040029228L-42
COEF[8] = 1.9702255438889L-93	COEF[8] = 4.7336440151706L-90	COEF[8] = 1.1373005355586L-86	COEF[8] = 2.7324667931017L-83
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = 6.487695561038L+278			
COEF[5] = 5.766320606289L+265			
COEF[6] = 1.0000000000000L+00			
COEF[7] = 7.4269574118989L-41			
COEF[8] = 6.5649971506752L-80			

▫ pH = 3

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.4951795271461-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.53761321624001-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.04206539596851-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 7.23024415378281-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62
COEF[8] = 3.890886626219L-213	COEF[8] = 9.348204955031L-210	COEF[8] = 2.245990291580L-206	COEF[8] = 5.396193615926L-203
Eh = -1.60	Eh = -1.50	Eh = -1.40	Eh = -1.30
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.1416678370851-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.43210441492781-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.71798965608601-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.17876964679721-38	COEF[4] = 2.83210006140341-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62
COEF[8] = 1.296484034224L-199	COEF[8] = 3.114919461077L-196	COEF[8] = 7.483874072388L-193	COEF[8] = 1.7980680345421-189
Eh = -1.20	Eh = -1.10	Eh = -1.00	Eh = -0.90
COEF[1] = 6.81904439155431-99	COEF[1] = 2.27217676370821-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.99783460307291-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.90747009441681-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62
COEF[8] = 4.320020120021L-186	COEF[8] = 1.037923675793L-182	COEF[8] = 2.493704952391L-179	COEF[8] = 5.991350360928L-176
Eh = -0.80	Eh = -0.70	Eh = -0.60	Eh = -0.50
COEF[1] = 8.40616487651741-45	COEF[1] = 2.80102187455731-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3284866994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.11784870077951-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.0735478834560L-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14
COEF[6] = 1.6804608102888L+16	COEF[6] = 3.4283769318848L+14	COEF[6] = 6.9943722073837L+12	COEF[6] = 1.4269505234611L+11
COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62
COEF[8] = 1.4394757933561-172	COEF[8] = 3.458470018997L-169	COEF[8] = 8.309285176945L-166	COEF[8] = 1.9963804738091-162
Eh = -0.40	Eh = -0.30	Eh = -0.20	Eh = -0.10
COEF[1] = 1.03626848387601+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.879952397470OL+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.3609864164974L+02	COEF[4] = 1.0477661968562L+06	COEF[4] = 2.5173524942005L+09	COEF[4] = 6.0481657063179L+12
COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14	COEF[5] = 4.2797603373542L+14
COEF[6] = 2.9111802127539L+09	COEF[6] = 5.9392180939152L+07	COEF[6] = 1.2116851903784L+06	COEF[6] = 2.4721065481972L+04
COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537828L-62	COEF[7] = 7.2302441537829L-62
COEF[8] = 4.796483585933L-159	COEF[8] = 1.152398307434L-155	COEF[8] = 2.768740547497L-152	COEF[8] = 6.652148107038L-149
Eh = 0.00	Eh = 0.10	Eh = 0.20	Eh = 0.30
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.256623838445601+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3184913171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 1.4759148373902L+16	COEF[4] = 7.5934148909197L+27	COEF[4] = 2.5302050848039L+41	COEF[4] = 8.4309074277731L+54
COEF[5] = 4.2797603373655L+14	COEF[5] = 3.7956392439420L+16	COEF[5] = 1.2504860041880L+30	COEF[5] = 4.1667498829852L+43
COEF[6] = 5.0532418140421L+02	COEF[6] = 1.1288924199433L+01	COEF[6] = 1.2099085570058L+00	COEF[6] = 1.0042824304514L+00
COEF[7] = 7.2302441537881L-62	COEF[7] = 7.2302441540403L-62	COEF[7] = 7.2302441664049L-62	COEF[7] = 7.2302447724685L-62
COEF[8] = 1.598238393192L-145	COEF[8] = 3.8399114396901L-142	COEF[8] = 9.225732486138L-139	COEF[8] = 2.216565179760L-135
Eh = 0.40	Eh = 0.50	Eh = 0.60	Eh = 0.70
COEF[1] = 1.5747842498351+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971831L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508813L+68	COEF[4] = 9.3607686928168L+81	COEF[4] = 3.1191058296389L+95	COEF[4] = 1.0393186174931L+109
COEF[5] = 1.3884045506476L+57	COEF[5] = 4.6263088747670L+70	COEF[5] = 1.5415344032664L+84	COEF[5] = 5.1365535263218L+97
COEF[6] = 1.0000873676178L+00	COEF[6] = 1.0000017824226L+00	COEF[6] = 1.0000000363639L+00	COEF[6] = 1.0000000007419L+00
COEF[7] = 7.2302744794186L-62	COEF[7] = 7.2317306018482L-62	COEF[7] = 7.3031042205162L-62	COEF[7] = 1.0801569279728L-61
COEF[8] = 5.325497139122L-132	COEF[8] = 1.2794985700291L-128	COEF[8] = 3.0741103561601-125	COEF[8] = 7.385826528615L-122
Eh = 0.80	Eh = 0.90	Eh = 1.00	Eh = 1.10
COEF[1] = 1.941312490274L+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.496535294582L+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.190441133385L+106
COEF[4] = 3.4631181103331+122	COEF[4] = 1.153947099981L+136	COEF[4] = 3.8450721781081+149	COEF[4] = 1.2812181819341+163
COEF[5] = 1.7115532467431+111	COEF[5] = 5.703074058170L+124	COEF[5] = 1.9003238009031+138	COEF[5] = 6.3320772471871+151
COEF[6] = 1.0000000000151L+00	COEF[6] = 1.0000000000003L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 1.8228310544029L-60	COEF[7] = 8.5876599625155L-59	COEF[7] = 4.2058746875420L-57	COEF[7] = 2.0615261108105L-55
COEF[8] = 1.7745112305901-118	COEF[8] = 4.263422780499L-115	COEF[8] = 1.0243256560981-111	COEF[8] = 2.4610344874541-108
Eh = 1.20	Eh = 1.30	Eh = 1.40	Eh = 1.50
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.062719597162L+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.8731969900681+133
COEF[4] = 4.2691527068471+176	COEF[4] = 1.422526240368L+190	COEF[4] = 4.7400059063001+203	COEF[4] = 1.5794194408641+217
COEF[5] = 2.1099142285801+165	COEF[5] = 7.030454427801L+178	COEF[5] = 2.3426207943361+192	COEF[5] = 7.8058569931921+205
COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 1.0104818452600L-53	COEF[7] = 4.953000009764SL-52	COEF[7] = 2.4277734698339L-50	COEF[7] = 1.1900028069726L-48
COEF[8] = 5.9128566314651-105	COEF[8] = 1.4206169691041-101	COEF[8] = 3.4131599981052L-98	COEF[8] = 8.2004237778585L-95
Eh = 1.60	Eh = 1.70	Eh = 1.80	Eh = 1.90
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.2755287397321+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.1837704123151+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.631255325169L+160
COEF[4] = 5.2627904257731+230	COEF[4] = 1.753616699213L+244	COEF[4] = 5.8432338720911+257	COEF[4] = 1.9470265137921+271
COEF[5] = 2.6009930222371+219	COEF[5] = 8.666780223654L+232	COEF[5] = 2.8878616283451+246	COEF[5] = 9.6226563605551+259
COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00	COEF[6] = 1.0000000000000L+00
COEF[7] = 5.8329440460666L-47	COEF[7] = 2.85908873871514-45	COEF[7] = 1.4014172519553L-43	COEF[7] = 6.8692177597834L-42
COEF[8] = 1.9702255438889L-91	COEF[8] = 4.7336440151706L-88	COEF[8] = 1.1373005355586L-84	COEF[8] = 2.7324667931017L-81
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.6417477442311+251			
COEF[3] = 4.4050950385951+167			
COEF[4] = 6.4876955610381+284			
COEF[5] = 3.2063695339301+273			
COEF[6] = 1.0000000000000L+00			
COEF[7] = 3.3670309513807L-40			
COEF[8] = 6.5649971506753L-78			

▫ pH = 4

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.15586987605811L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.53761321624001L-52	COEF[4] = 8.499433824205 4L-49	COEF[4] = 2.04206539596851L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.28013849041691L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12
COEF[6] = 3.23225996949811L+36	COEF[6] = 6.59426595933361L+34	COEF[6] = 1.34532320892431L+33	COEF[6] = 2.74464898387761L+31
COEF[7] = 7.24120038106531L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62
COEF[8] = 3.8908866262191L-211	COEF[8] = 9.348204955031L-208	COEF[8] = 2.245990291580L-204	COEF[8] = 5.396193615926L-201
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.43210441492781-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.717989656086 0L-76	COEF[3] = 9.916989260499 1L-70	COEF[3] = 5.72452084588881-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.178769646797 2L-38	COEF[4] = 2.832100061403 4L-35	COEF[4] = 6.80437503594901-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.142370976717 5L+28	COEF[6] = 2.33059782189181L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62
COEF[8] = 1.296484034224L-197	COEF[8] = 3.114919461077L-194	COEF[8] = 7.483874072388L-191	COEF[8] = 1.798068034542L-187
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.819044391554 3L-99	COEF[1] = 2.272176763708 2L-85	COEF[1] = 7.571130130680 5L-72	COEF[1] = 2.522779581732 6L-58
COEF[2] = 4.677998852386 1L-74	COEF[2] = 6.487823976275 7L-64	COEF[2] = 8.997834603072 9L-54	COEF[2] = 1.247891863902 5L-43
COEF[3] = 1.907470094416 8L-49	COEF[3] = 1.101075339659 0L-42	COEF[3] = 6.355889443057 2L-36	COEF[3] = 3.668897954328 6L-29
COEF[4] = 3.927783494904 6L-25	COEF[4] = 9.436852999500 9L-22	COEF[4] = 2.267288781311 8L-18	COEF[4] = 5.447365152486 9L-15
COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12
COEF[6] = 9.700356314304 5L+22	COEF[6] = 1.797009424998 7L+21	COEF[6] = 4.037458189508 1L+19	COEF[6] = 8.236983829441 6L+17
COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62
COEF[8] = 4.320020120021L-184	COEF[8] = 1.037923675793L-180	COEF[8] = 2.493704952391L-177	COEF[8] = 5.991350360928L-174
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.406164876517 4L-45	COEF[1] = 2.801021874557 3L-31	COEF[1] = 9.333297237204 2L-18	COEF[1] = 3.109952053900 8L-04
COEF[2] = 1.730676515727 7L-33	COEF[2] = 2.400240989411 1L-23	COEF[2] = 3.328846699480 8L-13	COEF[2] = 4.616711570850 7L-03
COEF[3] = 2.117848700779 5L-22	COEF[3] = 1.222515091787 1L-15	COEF[3] = 7.056892917313 0L-09	COEF[3] = 4.073547883456 0L-02
COEF[4] = 1.308778455974 2L-11	COEF[4] = 3.144457914741 0L-08	COEF[4] = 7.554842863162 6L-05	COEF[4] = 1.815118924616 9L-01
COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12
COEF[6] = 1.680460810288 8L+16	COEF[6] = 3.428376931884 8L+14	COEF[6] = 6.994372207383 7L+12	COEF[6] = 1.426950523461 1L+11
COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62
COEF[8] = 1.439475793356L-170	COEF[8] = 3.458470018997L-167	COEF[8] = 8.309285176945L-164	COEF[8] = 1.996380473809L-160
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.036268438760L+10	COEF[1] = 3.452954746770 9L+23	COEF[1] = 1.150560561163 9L+37	COEF[1] = 3.833787873062L+50
COEF[2] = 6.402825859103 4L+07	COEF[2] = 8.879953297470 0L+17	COEF[2] = 1.231543014233 7L+28	COEF[2] = 1.708002619856 2L+38
COEF[3] = 2.351430374988 2L+05	COEF[3] = 1.357348671626 8L+12	COEF[3] = 7.835211435406 7L+18	COEF[3] = 4.522827444473 1L+25
COEF[4] = 4.360986416497 4L+02	COEF[4] = 1.047766196856 2L+06	COEF[4] = 2.517352494200 5L+09	COEF[4] = 6.048172545426 5L+12
COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12	COEF[5] = 4.280138490416 9L+12
COEF[6] = 2.911180212753 9L+09	COEF[6] = 5.939218093915 2L+07	COEF[6] = 1.211685190378 4L+06	COEF[6] = 2.472106548197 2L+04
COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381065 3L-62	COEF[7] = 7.241200381066 3L-62
COEF[8] = 4.796483585933L-157	COEF[8] = 1.152398307434L-153	COEF[8] = 2.768740547497L-150	COEF[8] = 6.652148107038L-147
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.256623838445 6L+77	COEF[1] = 1.418351490648 8L+91	COEF[1] = 4.726095204505 L+104
COEF[2] = 2.368795012207 4L+48	COEF[2] = 3.285234896379 3L+58	COEF[2] = 4.556227224715 0L+68	COEF[2] = 6.318941317376 L+78
COEF[3] = 2.610774228764 3L+32	COEF[3] = 1.507053310625 3L+39	COEF[3] = 8.699372224696 3L+45	COEF[3] = 5.021658926744 9L+52
COEF[4] = 2.279009959668 0L+20	COEF[4] = 7.593414856007 0L+33	COEF[4] = 2.530205084803 9L+47	COEF[4] = 8.430907427773 0L+60
COEF[5] = 4.383774122709 3L+12	COEF[5] = 3.453247435652 2L+24	COEF[5] = 1.150658088152 5L+38	COEF[5] = 3.834112847411 6L+51
COEF[6] = 5.053241814042 1L+02	COEF[6] = 1.128892419943 3L+01	COEF[6] = 1.209908557005 8L+00	COEF[6] = 1.004282430451 5L+00
COEF[7] = 7.241200381119 L-62	COEF[7] = 7.241200383475 L-62	COEF[7] = 7.241200492981 L-62	COEF[7] = 7.241205864156 2L-62
COEF[8] = 1.598238393192L-143	COEF[8] = 3.839911439690L-140	COEF[8] = 9.225732486138L-137	COEF[8] = 2.216565179760L-133
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.574784249835 L+118	COEF[1] = 5.247345485477 L+131	COEF[1] = 1.748470283903 L+145	COEF[1] = 5.826085479131 L+158
COEF[2] = 8.763614587270 4L+88	COEF[2] = 1.215408353705 1L+99	COEF[2] = 1.685625778662 L+109	COEF[2] = 2.337761014254 L+119
COEF[3] = 2.898721623264 9L+59	COEF[3] = 1.673269166974 2L+66	COEF[3] = 9.658842997711 83L+72	COEF[3] = 5.575507585545 L+79
COEF[4] = 2.809266350881 4L+74	COEF[4] = 9.360768692816 8L+87	COEF[4] = 3.119105829639 L+101	COEF[4] = 1.039318617493 L+115
COEF[5] = 1.277566418560 4L+65	COEF[5] = 4.256984650139 5L+78	COEF[5] = 1.418471716871 1L+92	COEF[5] = 4.726495810826 L+105
COEF[6] = 1.000087367617 8L+00	COEF[6] = 1.000001782422 6L+00	COEF[6] = 1.000000036364 0L+00	COEF[6] = 1.000000000741 9L+00
COEF[7] = 7.241469141457 1L-62	COEF[7] = 7.254373999979 9L-62	COEF[7] = 7.886921387040 3L-62	COEF[7] = 3.889200385105 4L-61
COEF[8] = 5.325497139122L-130	COEF[8] = 1.279498570029L-126	COEF[8] = 3.074110356160L-123	COEF[8] = 7.385826528615L-120
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.941312490274 L+172	COEF[1] = 6.468655838287 L+185	COEF[1] = 2.155423640647 L+199	COEF[1] = 7.182096538764 L+212
COEF[2] = 3.242194459142 L+129	COEF[2] = 4.496535294582 L+139	COEF[2] = 6.236155761235 L+149	COEF[2] = 8.648800939079 L+159
COEF[3] = 3.218427298924 3L+86	COEF[3] = 1.857817295119 5L+93	COEF[3] = 1.072413567707 L+100	COEF[3] = 6.190441133385 L+106
COEF[4] = 3.463118110334 L+128	COEF[4] = 1.153947099981 L+142	COEF[4] = 3.845072178108 L+155	COEF[4] = 1.281218181934 L+169
COEF[5] = 1.574917736043 L+119	COEF[5] = 5.247790275452 L+132	COEF[5] = 1.748618492565 L+146	COEF[5] = 5.826579325863 L+159
COEF[6] = 1.000000000015 2L+00	COEF[6] = 1.000000000000 4L+00	COEF[6] = 1.000000000000 1L+00	COEF[6] = 1.000000000001 L+00
COEF[7] = 1.558643974994 5L-59	COEF[7] = 7.605114230894 3L-58	COEF[7] = 3.727391896194 0L-56	COEF[7] = 1.827023168774 2L-54
COEF[8] = 1.774511230590L-116	COEF[8] = 4.263422780499L-113	COEF[8] = 1.024325656098L-109	COEF[8] = 2.461034487454 1L-106
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.393149528444 L+226	COEF[1] = 7.974224009076 L+239	COEF[1] = 2.657094669228 L+253	COEF[1] = 8.853716766927 L+266
COEF[2] = 1.199485076188 L+170	COEF[2] = 1.663542100380 L+180	COEF[2] = 2.307133598138 L+190	COEF[2] = 3.199717902204 L+200
COEF[3] = 3.573393938668 L+113	COEF[3] = 2.062719597162 L+120	COEF[3] = 1.190692156965 L+127	COEF[3] = 6.873196990068 L+133
COEF[4] = 4.269152706847 L+182	COEF[4] = 1.422526240368 L+196	COEF[4] = 4.740005906300 L+209	COEF[4] = 1.579419440864 L+223
COEF[5] = 1.941477045160 L+173	COEF[5] = 6.469204152340 L+186	COEF[5] = 2.155606344613 L+200	COEF[5] = 7.182705327447 L+213
COEF[6] = 1.000000000001 L+00	COEF[6] = 1.000000000001 L+00	COEF[6] = 1.000000000001 L+00	COEF[6] = 1.000000000001 L+00
COEF[7] = 8.955376775691 3L-53	COEF[7] = 4.389587259510 0L-51	COEF[7] = 2.151609778776 5L-49	COEF[7] = 1.054637806527 1L-47
COEF[8] = 5.912856631465L-103	COEF[8] = 1.420616969103 5L-99	COEF[8] = 3.413159998103 5L-96	COEF[8] = 8.200423777858 6L-93
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.950150835677 L+280	COEF[1] = 9.830210500699 L+293	COEF[1] = 3.275528739732 L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.437625398871 L+210	COEF[2] = 6.154454793387 L+220	COEF[2] = 8.535491484584 L+230	COEF[2] = 1.183770412315 L+241
COEF[3] = 3.967510543172 L+140	COEF[3] = 2.290220974740 L+147	COEF[3] = 1.322015923100 L+154	COEF[3] = 7.631255325169 L+160
COEF[4] = 5.262790425773 L+236	COEF[4] = 1.753616699213 L+250	COEF[4] = 5.843233872091 L+263	COEF[4] = 1.947026513792 L+277
COEF[5] = 2.393352383187 L+227	COEF[5] = 7.974899942253 L+240	COEF[5] = 2.657319897217 L+254	COEF[5] = 8.854467250096 L+267
COEF[6] = 1.000000000001 L+00	COEF[6] = 1.000000000001 L+00	COEF[6] = 1.000000000001 L+00	COEF[6] = 1.000000000001 L+00
COEF[7] = 5.169435969642 3L-46	COEF[7] = 2.533862154271 7L-44	COEF[7] = 1.242003470892 2L-42	COEF[7] = 6.087831649041 0L-41
COEF[8] = 1.970225554388 9L-89	COEF[8] = 4.733644015170 7L-86	COEF[8] = 1.137300535558 6L-82	COEF[8] = 2.732466793101 8L-79
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231 L+251			
COEF[3] = 4.405095038595 L+167			
COEF[4] = 6.487695561038 L+290			
COEF[5] = 2.950400904501 L+281			
COEF[6] = 1.000000000001 L+00			
COEF[7] = 2.984025009241 0L-39			
COEF[8] = 6.564997150675 3L-76			

▫ pH = 5

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.4951795271461L-193	COEF[1] = 4.9820942408891L-180	COEF[1] = 1.6600858006991L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.7400997283641L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.93187527234211L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.53761321624001L-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.594265959336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62
COEF[8] = 3.890886262191L-209	COEF[8] = 9.3482049550301L-206	COEF[8] = 2.2459902915801L-202	COEF[8] = 5.3961936159261L-199
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.5315791561361L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.1416678370851L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.71798965608601-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62
COEF[8] = 1.296484034224L-195	COEF[8] = 3.114919461077L-192	COEF[8] = 7.483874072388L-189	COEF[8] = 1.798068034542L-185
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.8190443915543L-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.487823976275TL-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.90747009441681-49	COEF[3] = 1.10107533965901-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62
COEF[8] = 4.3200201200211L-182	COEF[8] = 1.0379236757931-178	COEF[8] = 2.493704952391-175	COEF[8] = 5.991350360928L-172
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.80102187455731-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.07354788345601-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10
COEF[6] = 1.6804608102888L+16	COEF[6] = 3.42837693188481L+14	COEF[6] = 6.9943722073837L+12	COEF[6] = 1.4269505234611L+11
COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62
COEF[8] = 1.4394757933561-168	COEF[8] = 3.458470018997L-165	COEF[8] = 8.309285176945L-162	COEF[8] = 1.9963804738091-158
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.3609864164974L+02	COEF[4] = 1.0477661968562L+06	COEF[4] = 2.5173524944057L+09	COEF[4] = 1.2887281147845L+13
COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839200210884L+10	COEF[5] = 4.2839508534141L+10
COEF[6] = 2.9111802127539L+09	COEF[6] = 5.9392180939152L+07	COEF[6] = 1.2116851903784L+06	COEF[6] = 2.4721065481973L+04
COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538905L-62	COEF[7] = 7.3507626538907L-62	COEF[7] = 7.3507626539006L-62
COEF[8] = 4.796483585933L-155	COEF[8] = 1.152398307434L-151	COEF[8] = 2.768740547497L-148	COEF[8] = 6.652148107038L-145
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.2566238384456L+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646471942L+26	COEF[4] = 7.5934148560070L+39	COEF[4] = 2.5302050848039L+53	COEF[4] = 8.43090742777321+66
COEF[5] = 1.0273652791398L+19	COEF[5] = 3.4232883250610L+32	COEF[5] = 1.1406753998126L+46	COEF[5] = 3.8008494879393L+59
COEF[6] = 5.0532418140427L+02	COEF[6] = 1.1288924199488L+01	COEF[6] = 1.2099085570608L+00	COEF[6] = 1.00428243050651+00
COEF[7] = 7.3507626543859L-62	COEF[7] = 7.3507626781771L-62	COEF[7] = 7.3507638443312L-62	COEF[7] = 7.3508210047969L-62
COEF[8] = 1.598238393192L-141	COEF[8] = 3.839911439690L-138	COEF[8] = 9.225732486138L-135	COEF[8] = 2.216565179760L-131
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.5747842498351L+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.7484702839031L+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508814L+80	COEF[4] = 9.3607686928168L+93	COEF[4] = 3.1191058296391L+107	COEF[4] = 1.0393186174931L+121
COEF[5] = 1.2664827200045L+73	COEF[5] = 4.2200526097117L+86	COEF[5] = 1.4061655755301L+100	COEF[5] = 4.6854904634461L+113
COEF[6] = 1.0000873676728L+00	COEF[6] = 1.0000017824776L+00	COEF[6] = 1.0000000364190L+00	COEF[6] = 1.0000000007969L+00
COEF[7] = 7.3536227948102L-62	COEF[7] = 7.4909559530225L-62	COEF[7] = 1.4222508373139L-61	COEF[7] = 3.4417776881152L-60
COEF[8] = 5.325497139122L-128	COEF[8] = 1.279498570029L-124	COEF[8] = 3.074110356160L-121	COEF[8] = 7.385826528615L-118
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.941312490274L+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.4965352945821+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.190441133385L+106
COEF[4] = 3.4631181103341+134	COEF[4] = 1.153947099981L+148	COEF[4] = 3.8450721781081+161	COEF[4] = 1.2812181819341+175
COEF[5] = 1.5612543263111+127	COEF[5] = 5.202262368133L+140	COEF[5] = 1.7334481186581+154	COEF[5] = 5.776030056625L+167
COEF[6] = 1.0000000000702L+00	COEF[6] = 1.0000000000554L+00	COEF[6] = 1.0000000000551L+00	COEF[6] = 1.0000000000550L+00
COEF[7] = 1.6517337702265L-58	COEF[7] = 8.0926451768517L-57	COEF[7] = 3.9666735411233L-55	COEF[7] = 1.9443131124258L-53
COEF[8] = 1.774511230590L-114	COEF[8] = 4.263422780499L-111	COEF[8] = 1.024325656098L-107	COEF[8] = 2.461034487454L-104
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.393149528444L+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.573393938668L+113	COEF[3] = 2.062719597162L+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.873196990068L+133
COEF[4] = 4.2691527068471+188	COEF[4] = 1.422526240368L+202	COEF[4] = 4.7400059063001+215	COEF[4] = 1.5794194408641+229
COEF[5] = 1.9246335010521+181	COEF[5] = 6.413079705361L+194	COEF[5] = 2.1369050930911+208	COEF[5] = 7.120390805470L+221
COEF[6] = 1.0000000000550L+00	COEF[6] = 1.0000000000550L+00	COEF[6] = 1.0000000000550L+00	COEF[6] = 1.0000000000550L+00
COEF[7] = 9.5302880668528L-52	COEF[7] = 4.6713870511008L-50	COEF[7] = 2.2897373961555L-48	COEF[7] = 1.1223427401772L-46
COEF[8] = 5.912856631465L-101	COEF[8] = 1.4206169691035L-97	COEF[8] = 3.4131599981053L-94	COEF[8] = 8.2004237778585L-91
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.2755287397321+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.183770412315L+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.631255325169L+160
COEF[4] = 5.2627904257731+242	COEF[4] = 1.753616699213L+256	COEF[4] = 5.8432338720911+269	COEF[4] = 1.9470265137921+283
COEF[5] = 2.3725885340691+235	COEF[5] = 7.905712629806L+248	COEF[5] = 2.6342659625811+262	COEF[5] = 8.777649133677L+275
COEF[6] = 1.0000000000550L+00	COEF[6] = 1.0000000000550L+00	COEF[6] = 1.0000000000550L+00	COEF[6] = 1.0000000000550L+00
COEF[7] = 5.5012999680378L-45	COEF[7] = 2.6965293448198L-43	COEF[7] = 1.3217367803465L-41	COEF[7] = 6.4786541999874L-40
COEF[8] = 1.9702255438889L-87	COEF[8] = 4.7336440151706L-84	COEF[8] = 1.1373005355586L-80	COEF[8] = 2.7324667931017L-77
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.4050950385951+167			
COEF[4] = 6.4876955610381+296			
COEF[5] = 2.9248043063371+289			
COEF[6] = 1.0000000000550L+00			
COEF[7] = 3.1755914541481L-38			
COEF[8] = 6.5649971506752L-74			

▫ pH = 6

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.5376132162400L-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.32173533225811L+08	COEF[5] = 4.32173533225811L+08	COEF[5] = 4.32173533225811L+08	COEF[5] = 4.32173533225811L+08
COEF[6] = 3.23225996948911L+36	COEF[6] = 6.59426595933361L+34	COEF[6] = 1.34532320892431L+33	COEF[6] = 2.74464898387761L+31
COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62
COEF[8] = 3.8908866226219L-207	COEF[8] = 9.348204955030L-204	COEF[8] = 2.2459902915801-200	COEF[8] = 5.396193615926L-197
Eh = -1.60	Eh = -1.50	Eh = -1.40	Eh = -1.30
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.1416678370851-126	COEF[1] = 2.0464678257741-112
COEF[2] = 1.2644577460931-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3703074533818L-84
COEF[3] = 1.71798965606801-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62
COEF[8] = 1.296484034224L-193	COEF[8] = 3.114919461077L-190	COEF[8] = 7.4838740723881-187	COEF[8] = 1.7980680345421-183
Eh = -1.20	Eh = -1.10	Eh = -1.00	Eh = -0.90
COEF[1] = 6.81904439155431-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.67799885238611-74	COEF[2] = 6.48782397627571-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.9074700944168L-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62
COEF[8] = 4.3200201200211L-180	COEF[8] = 1.037923675793L-176	COEF[8] = 2.4937049523911-173	COEF[8] = 5.991350360928L-170
Eh = -0.80	Eh = -0.70	Eh = -0.60	Eh = -0.50
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.8010218745573L-31	COEF[1] = 9.33329723720421-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.22251509178711-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.07354788345601-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08
COEF[6] = 1.6804608102888L+16	COEF[6] = 3.4283769318848L+14	COEF[6] = 6.9943722073837L+12	COEF[6] = 1.4269505234611L+11
COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62
COEF[8] = 1.4394757933561-166	COEF[8] = 3.458470018997L-163	COEF[8] = 8.3092851769451-160	COEF[8] = 1.9963804738091-156
Eh = -0.40	Eh = -0.30	Eh = -0.20	Eh = -0.10
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.45295474677091+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.879952397470OL+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.35734867162681+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.3609864164974L+02	COEF[4] = 1.0477661968562L+06	COEF[4] = 2.5175577433666L+09	COEF[4] = 6.8391214896997L+18
COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173533225811+08	COEF[5] = 4.32173534150321+08	COEF[5] = 3.0805774865766L+13
COEF[6] = 2.9111802127539L+09	COEF[6] = 5.9392180939152L+07	COEF[6] = 1.2116851903784L+06	COEF[6] = 2.4721065482028L+04
COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821744L-62	COEF[7] = 8.4463853821779L-62	COEF[7] = 8.4463853823492L-62
COEF[8] = 4.7964835859331-153	COEF[8] = 1.152398307434L-149	COEF[8] = 2.7687405474971-146	COEF[8] = 6.652148107038L-143
Eh = 0.00	Eh = 0.10	Eh = 0.20	Eh = 0.30
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.25662383844561+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.7260952045051+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646470489L+32	COEF[4] = 7.5934148560071L+45	COEF[4] = 2.5302050848039L+59	COEF[4] = 8.4309074277732L+72
COEF[5] = 1.0264661709791L+27	COEF[5] = 3.4202924171013L+40	COEF[5] = 1.1396771320113L+54	COEF[5] = 3.7975231554330L+67
COEF[6] = 5.0532418145926L+02	COEF[6] = 1.1288924254481L+01	COEF[6] = 1.2099086120538L+00	COEF[6] = 1.0042824854995L+00
COEF[7] = 8.4463853907456L-62	COEF[7] = 8.4463858023066L-62	COEF[7] = 8.4464059754694L-62	COEF[7] = 8.4473947876755L-62
COEF[8] = 1.598238393192L-139	COEF[8] = 3.839911439690L-136	COEF[8] = 9.225732486138L-133	COEF[8] = 2.2165651797601-129
Eh = 0.40	Eh = 0.50	Eh = 0.60	Eh = 0.70
COEF[1] = 1.5747842498351+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.748470283903L+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.21540835370511+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.3377610142541+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508814L+86	COEF[4] = 9.3607686928168L+99	COEF[4] = 3.119105829639L+113	COEF[4] = 1.0393186174931+127
COEF[5] = 1.2653743512954L+81	COEF[5] = 4.2163594094893L+94	COEF[5] = 1.4049349626681+108	COEF[5] = 4.6813899329501+121
COEF[6] = 1.0000874226658L+00	COEF[6] = 1.0000018374706L+00	COEF[6] = 1.0000000914119L+00	COEF[6] = 1.0000000557899L+00
COEF[7] = 8.4958626251976L-62	COEF[7] = 1.0871572855830L-61	COEF[7] = 1.2731991031987L-60	COEF[7] = 5.8351773431378L-59
COEF[8] = 5.325497139122L-126	COEF[8] = 1.2794985700291-122	COEF[8] = 3.0741103561601-119	COEF[8] = 7.3858265281561-116
Eh = 0.80	Eh = 0.90	Eh = 1.00	Eh = 1.10
COEF[1] = 1.9413124902741+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.155423640647L+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.4965352945821+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.1904411333851+106
COEF[4] = 3.4631181103341+140	COEF[4] = 1.1539470999811+154	COEF[4] = 3.8450721781081+167	COEF[4] = 1.2812181819341+181
COEF[5] = 1.5598879867511+135	COEF[5] = 5.1977095821111+148	COEF[5] = 1.731931082837L+162	COEF[5] = 5.7709751349311+175
COEF[6] = 1.0000000550631+00	COEF[6] = 1.0000000550483L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00
COEF[7] = 2.8561277814776L-57	COEF[7] = 1.3999253462643L-55	COEF[7] = 6.8619009462567L-54	COEF[7] = 3.3634444853432L-52
COEF[8] = 1.774511230590L-112	COEF[8] = 4.263422780499L-109	COEF[8] = 1.0243256560981-105	COEF[8] = 2.4610344874541-102
Eh = 1.20	Eh = 1.30	Eh = 1.40	Eh = 1.50
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.657094669228L+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.307133598138L+190	COEF[2] = 3.1997179022041+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.0627195971621+120	COEF[3] = 1.190692156965L+127	COEF[3] = 6.8731969900681+133
COEF[4] = 4.2691527068481+194	COEF[4] = 1.4225262403681+208	COEF[4] = 4.7400059063001+221	COEF[4] = 1.5794194408641+235
COEF[5] = 1.9229491483831+189	COEF[5] = 6.4074672664691+202	COEF[5] = 2.135034969874L+216	COEF[5] = 7.1141593597191+229
COEF[6] = 1.0000000550480L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00
COEF[7] = 1.6486333784493L-50	COEF[7] = 8.0809777864218L-49	COEF[7] = 3.9609899228406L-47	COEF[7] = 1.9415275704889L-45
COEF[8] = 5.9128566314654L-99	COEF[8] = 1.4206169691035L-95	COEF[8] = 3.4131599981052L-92	COEF[8] = 8.2004237778585L-89
Eh = 1.60	Eh = 1.70	Eh = 1.80	Eh = 1.90
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.275528739732L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.1544547933871+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.1837704123151+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.2902209747401+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.6312553251691+160
COEF[4] = 5.2627904257731+248	COEF[4] = 1.7536166992131+262	COEF[4] = 5.8432338720911+275	COEF[4] = 1.9470265137921+289
COEF[5] = 2.3705121513051+243	COEF[5] = 7.8987939057181+256	COEF[5] = 2.6319605715021+270	COEF[5] = 8.7699673299811+283
COEF[6] = 1.0000000550480L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00	COEF[6] = 1.0000000550480L+00
COEF[7] = 9.5166344282575L-44	COEF[7] = 4.6646945537987L-42	COEF[7] = 2.2864569868975L-40	COEF[7] = 1.1207348075289L-38
COEF[8] = 1.9702255438889L-85	COEF[8] = 4.7336440151706L-82	COEF[8] = 1.1373005355586L-78	COEF[8] = 2.7324667931017L-75
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.4050950385951+167			
COEF[4] = 6.4876955610381+302			
COEF[5] = 2.9222446491681+297			
COEF[6] = 1.0000000550480L+00			
COEF[7] = 5.4934184898492L-37			
COEF[8] = 6.5649971506753L-72			

▫ pH = 7

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.53761321624OOL-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61
COEF[8] = 3.890886262191L-205	COEF[8] = 9.348204955031L-202	COEF[8] = 2.245990291580L-198	COEF[8] = 5.396193615926L-195
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.432104149278L-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.71798965608OL-76	COEF[3] = 9.916989260499IL-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.30444432823411-56
COEF[4] = 1.17876964679721-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.142370976717L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61
COEF[8] = 1.296484034224L-191	COEF[8] = 3.114919461077L-188	COEF[8] = 7.483874072388L-185	COEF[8] = 1.798068034542L-181
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.81904439155431-99	COEF[1] = 2.27217676370821-85	COEF[1] = 7.571130130680SL-72	COEF[1] = 2.52277958173261-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.90747009441681-49	COEF[3] = 1.10107533965901-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.979009424998TL+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61
COEF[8] = 4.3200201200211L-178	COEF[8] = 1.037923675793L-174	COEF[8] = 2.493704952391L-171	COEF[8] = 5.991350360928L-168
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.40616487651741-45	COEF[1] = 2.80102187455731-31	COEF[1] = 9.33329723720421-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.40024098941111-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.11784870077951-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.07354788345601-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945571+06
COEF[6] = 1.6804608102888L+16	COEF[6] = 3.42837693188481+14	COEF[6] = 6.9943722073837L+12	COEF[6] = 1.4269505234611L+11
COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974691-61
COEF[8] = 1.4394757933561-164	COEF[8] = 3.458470018997L-161	COEF[8] = 8.309285176945L-158	COEF[8] = 1.996380473809L-154
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.03626848376001+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.879952397470OL+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.3609864164974L+02	COEF[4] = 1.0477662030159L+06	COEF[4] = 2.0776648865155L+11	COEF[4] = 6.8391154415401L+24
COEF[5] = 4.69988888945571+06	COEF[5] = 4.69988888945851+06	COEF[5] = 9.7141904317409L+07	COEF[5] = 3.0802644386049L+21
COEF[6] = 2.9111802127540L+09	COEF[6] = 5.9392180939207L+07	COEF[6] = 1.2116851904334L+06	COEF[6] = 2.4721065537021L+04
COEF[7] = 1.94026126974691-61	COEF[7] = 1.94026126974731-61	COEF[7] = 1.94026126976551-61	COEF[7] = 1.94026127066091-61
COEF[8] = 4.796483585933L-151	COEF[8] = 1.152398307434L-147	COEF[8] = 2.768740547497L-144	COEF[8] = 6.652148107038L-141
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.25662383844561+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.31894131713761+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646470489L+38	COEF[4] = 7.5934148560071L+51	COEF[4] = 2.5302050848039L+65	COEF[4] = 8.4309074277732L+78
COEF[5] = 1.0263762606007L+35	COEF[5] = 3.4199928263363L+48	COEF[5] = 1.1395773052414L+62	COEF[5] = 3.7971905222168L+75
COEF[6] = 5.0532423645268L+02	COEF[6] = 1.12889792479041+01	COEF[6] = 1.2099636054771L+00	COEF[6] = 1.00433747892281+00
COEF[7] = 1.94026131454561-61	COEF[7] = 1.94026346561041-61	COEF[7] = 1.9403689026781L-61	COEF[7] = 1.9455370292790L-61
COEF[8] = 1.5982383931921-137	COEF[8] = 3.839911439690L-134	COEF[8] = 9.225732486138L-131	COEF[8] = 2.216565179760L-127
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.5747842498351+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508814L+92	COEF[4] = 9.360768692817L+105	COEF[4] = 3.119105829639L+119	COEF[4] = 1.0393186174931L+133
COEF[5] = 1.2652635144360L+89	COEF[5] = 4.215990089505L+102	COEF[5] = 1.4048119013951+116	COEF[5] = 4.6809798794331L+129
COEF[6] = 1.0001424160891L+00	COEF[6] = 1.0000568308939L+00	COEF[6] = 1.0000550848352L+00	COEF[6] = 1.0000550492132L+00
COEF[7] = 2.1988590643975L-61	COEF[7] = 1.46157478971321-60	COEF[7] = 6.2324471383911L-59	COEF[7] = 3.0455936555859L-57
COEF[8] = 5.3254971391221-124	COEF[8] = 1.279498570029L-120	COEF[8] = 3.074110356160L-117	COEF[8] = 7.385826528615L-114
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.9413124902741+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.155423640647L+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.496535294582L+139	COEF[2] = 6.236155761235L+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.072413567707L+100	COEF[3] = 6.190441133385L+106
COEF[4] = 3.4631181103341+146	COEF[4] = 1.153947099981L+160	COEF[4] = 3.845072178108L+173	COEF[4] = 1.281218181934L+187
COEF[5] = 1.5597513528091+143	COEF[5] = 5.197254303556L+156	COEF[5] = 1.731779379270L+170	COEF[5] = 5.770469642814L+183
COEF[6] = 1.0000550484865L+00	COEF[6] = 1.0000550484716L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00
COEF[7] = 1.4927417499882L-55	COEF[7] = 7.31684662031731-54	COEF[7] = 3.5864416093175L-52	COEF[7] = 1.7579381408158L-50
COEF[8] = 1.7745112305901-110	COEF[8] = 4.263422780499L-107	COEF[8] = 1.024325656098L-103	COEF[8] = 2.461034487454L-100
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.657094669228L+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.307133598138L+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.062719597162L+120	COEF[3] = 1.190692156965L+127	COEF[3] = 6.873196990068L+133
COEF[4] = 4.2691527068481+200	COEF[4] = 1.422526240368L+214	COEF[4] = 4.7400059063001+227	COEF[4] = 1.579419440864L+241
COEF[5] = 1.9227807131341+197	COEF[5] = 6.406906022638L+210	COEF[5] = 2.134847957571L+224	COEF[5] = 7.1135362152081+237
COEF[6] = 1.0000550484713L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00
COEF[7] = 8.6167484241497L-49	COEF[7] = 4.22360444215731-47	COEF[7] = 2.0702512833981L-45	COEF[7] = 1.0147589422987L-43
COEF[8] = 5.9128566314654L-97	COEF[8] = 1.420616969103$L-93	COEF[8] = 3.413159998105SL-90	COEF[8] = 8.2004237778586L-87
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.275528739732L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.535491484584L+230	COEF[2] = 1.183770412315L+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.322015923100L+154	COEF[3] = 7.631255325169L+160
COEF[4] = 5.2627904257731+254	COEF[4] = 1.753616699213L+268	COEF[4] = 5.843233872091L+281	COEF[4] = 1.947026513792L+295
COEF[5] = 2.3703045130501+251	COEF[5] = 7.898102033380L+264	COEF[5] = 2.631730032418L+278	COEF[5] = 8.769199149691L+291
COEF[6] = 1.0000550484713L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00	COEF[6] = 1.0000550484713L+00
COEF[7] = 4.9739648478081L-42	COEF[7] = 2.4380495973937L-40	COEF[7] = 1.1950397763609L-38	COEF[7] = 5.8576333664886L-37
COEF[8] = 1.9702255438889L-83	COEF[8] = 4.7336440151706L-80	COEF[8] = 1.137300535586L-76	COEF[8] = 2.7324667931018L-73
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = 2.921988683477L+305			
COEF[6] = 1.0000550484713L+00			
COEF[7] = 2.8711905105524L-35			
COEF[8] = 6.5649971506753L-70			

▫ pH = 8

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.537613212640OL-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.04206539596851-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 8.48146901143161-04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60
COEF[8] = 3.8908866226219L-203	COEF[8] = 9.348204955030L-200	COEF[8] = 2.245990291580L-196	COEF[8] = 5.396193615926L-193
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.2644577460931-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.43210441492781-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.7179896560860L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.72452084588881-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.80437503594901-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 8.48146901143161+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04
COEF[6] = 5.59947081469261+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60
COEF[8] = 1.296484034224L-189	COEF[8] = 3.114919461077L-186	COEF[8] = 7.4838740723881-183	COEF[8] = 1.7980680345421-179
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.81904439155431-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.67799885238611-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.24789186390251-43
COEF[3] = 1.9074700944168L-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 8.48146901143161+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60
COEF[8] = 4.3200201200211L-176	COEF[8] = 1.037923675793L-172	COEF[8] = 2.4937049523911-169	COEF[8] = 5.9913503609281-166
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.8010218745573L-31	COEF[1] = 9.33329723720421-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.07354788345601-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 8.48146901143161+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04	COEF[5] = 8.4814690114316L+04
COEF[6] = 1.6804608102888L+16	COEF[6] = 3.4283769318848L+14	COEF[6] = 6.9943722078338L+12	COEF[6] = 1.4269505234617L+11
COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60	COEF[7] = 1.2896491830629L-60
COEF[8] = 1.4394757933561-162	COEF[8] = 3.458470018997L-159	COEF[8] = 8.3092851769451-156	COEF[8] = 1.9963804738091-152
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.45295474677091+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.3609864164993L+02	COEF[4] = 1.0539259419655L+06	COEF[4] = 2.0524913867470L+17	COEF[4] = 6.8391154415340L+30
COEF[5] = 8.48146901143161+04	COEF[5] = 8.5092116014853L+04	COEF[5] = 9.2441205638394L+15	COEF[5] = 3.0802374555433L+29
COEF[6] = 2.9111802128090L+09	COEF[6] = 5.9392180994205L+07	COEF[6] = 1.2116852454315L+06	COEF[6] = 2.4721120535040L+04
COEF[7] = 1.2896491830630L-60	COEF[7] = 1.2896491830664L-60	COEF[7] = 1.2896491832324L-60	COEF[7] = 1.2896491913679L-60
COEF[8] = 4.796483585933L-149	COEF[8] = 1.152398307434L-145	COEF[8] = 2.7687405474971-142	COEF[8] = 6.652148107038L-139
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.256623838445611+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646470489L+44	COEF[4] = 7.5934148560071L+57	COEF[4] = 2.5302050848039L+71	COEF[4] = 8.4309074277732L+84
COEF[5] = 1.0263672695630L+43	COEF[5] = 3.4199628672602L+56	COEF[5] = 1.1395673225646L+70	COEF[5] = 3.7971572588954L+83
COEF[6] = 5.0537923447181L+02	COEF[6] = 1.1343977267030L+01	COEF[6] = 1.2649616246035L+00	COEF[6] = 1.0593354980492L+00
COEF[7] = 1.2896495901421L-60	COEF[7] = 1.2896691365467L-60	COEF[7] = 1.2906272743121-60	COEF[7] = 1.3375892218708L-60
COEF[8] = 1.598238393192L-135	COEF[8] = 3.839911439690L-132	COEF[8] = 9.225732486138L-129	COEF[8] = 2.2165651797601-125
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.57478424983SL+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.21540835370511+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508814L+98	COEF[4] = 9.360768692817L+111	COEF[4] = 3.1191058296391+125	COEF[4] = 1.0393186174931+139
COEF[5] = 1.2652524307501L+97	COEF[5] = 4.215953157507L+110	COEF[5] = 1.4047995952681+124	COEF[5] = 4.6809388746431+137
COEF[6] = 1.0551404352155L+00	COEF[6] = 1.0550548500203L+00	COEF[6] = 1.0550531039617L+00	COEF[6] = 1.0550530683396L+00
COEF[7] = 3.6394887153231L-60	COEF[7] = 1.16469902780781-58	COEF[7] = 5.6469904030871L-57	COEF[7] = 2.7673220494961L-55
COEF[8] = 5.3254971391221-122	COEF[8] = 1.2794985700291-118	COEF[8] = 3.0741103561601-115	COEF[8] = 7.3858265286151-112
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.9413124902741+172	COEF[1] = 6.4686558382871+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.1820965387641+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.4965352945821+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.6488009390791+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.1904411333851+106
COEF[4] = 3.4631181103341+152	COEF[4] = 1.1539470999811+166	COEF[4] = 3.8450721781081+179	COEF[4] = 1.2812181819341+193
COEF[5] = 1.5597376894151+151	COEF[5] = 5.1972087757011+164	COEF[5] = 1.7317642089141+178	COEF[5] = 5.7704190936021+191
COEF[6] = 1.0550530676129L+00	COEF[6] = 1.0550530675981L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00
COEF[7] = 1.3564304964452L-53	COEF[7] = 6.6487090659674L-52	COEF[7] = 3.2589459167192L-50	COEF[7] = 1.5974121295567L-48
COEF[8] = 1.774511230590L-108	COEF[8] = 4.263422780499L-105	COEF[8] = 1.0243256560981-101	COEF[8] = 2.4610344874542L-98
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.9742240090761+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.8537167669271+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.6635421003801+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.1997179022041+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.0627195971621+120	COEF[3] = 1.190692156965L+127	COEF[3] = 6.8731969900681+133
COEF[4] = 4.2691527068481+206	COEF[4] = 1.4225262403681+220	COEF[4] = 4.7400059063001+233	COEF[4] = 1.5794194408641+247
COEF[5] = 1.9227638696091+205	COEF[5] = 6.4068498982551+218	COEF[5] = 2.1348292563411+232	COEF[5] = 7.1134739007581+245
COEF[6] = 1.0550530675978L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00
COEF[7] = 7.8299105813959L-47	COEF[7] = 3.837926267012SL-45	COEF[7] = 1.8812064170982L-43	COEF[7] = 9.2209629302906L-42
COEF[8] = 5.9128566314654L-95	COEF[8] = 1.4206169691035L-91	COEF[8] = 3.4131599981053L-88	COEF[8] = 8.2004237778585L-85
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.950150835677L+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.275528739732L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.437625398871L+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.535491484584L+230	COEF[2] = 1.183770412315L+241
COEF[3] = 3.967510543172L+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.322015923100L+154	COEF[3] = 7.631255325169L+160
COEF[4] = 5.262790425773L+260	COEF[4] = 1.7536166992131+274	COEF[4] = 5.843233872091L+287	COEF[4] = 1.9470265137921+301
COEF[5] = 2.370283749225L+259	COEF[5] = 7.898032846148L+272	COEF[5] = 2.631706978509L+286	COEF[5] = 8.7691223316631+299
COEF[6] = 1.0550530675978L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00	COEF[6] = 1.0550530675978L+00
COEF[7] = 4.5197675592107L-40	COEF[7] = 2.2154192510836L-38	COEF[7] = 1.0859147940185L-36	COEF[7] = 5.3227439424452L-35
COEF[8] = 1.9702255438889L-81	COEF[8] = 4.7336440151706L-78	COEF[8] = 1.1373005355586L-74	COEF[8] = 2.7324667931017L-71
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = +INF			
COEF[6] = 1.0550530675978L+00			
COEF[7] = 2.6090079288813L-33			
COEF[8] = 6.5649971506752L-68			

▫ pH = 9

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.93187572324211L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.976194065445SSL-83
COEF[4] = 3.53761321624001L-52	COEF[4] = 8.49943382420541L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.74464898387761L+31
COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59
COEF[8] = 3.890886626219L-201	COEF[8] = 9.348204955030L-198	COEF[8] = 2.245990291580L-194	COEF[8] = 5.396193615926L-191
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.71798965608601L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.72452084588881L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.17876964679721L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59
COEF[8] = 1.296484034224L-187	COEF[8] = 3.114919461077L-184	COEF[8] = 7.483874072388L-181	COEF[8] = 1.798068034542L-177
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.81904439155431L-99	COEF[1] = 2.27217676370821L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.52277958173261L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.48782397627571L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.90747009441681L-49	COEF[3] = 1.10107533965901L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294416L+17
COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59
COEF[8] = 4.3200201200211L-174	COEF[8] = 1.0379236757931L-170	COEF[8] = 2.493704952391L-167	COEF[8] = 5.991350360928L-164
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.40616487651741L-45	COEF[1] = 2.80102187455731L-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.73067651572771L-23	COEF[2] = 2.40020498941111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.11784870077951L-22	COEF[3] = 1.22251509178711L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.0735478834560L-02
COEF[4] = 1.30877845597421L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246169L-01
COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03	COEF[5] = 4.63017252311901L+03
COEF[6] = 1.6804608102888L+16	COEF[6] = 3.4283769318854L+14	COEF[6] = 6.9943722074388L+12	COEF[6] = 1.4269505240121L+11
COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59	COEF[7] = 1.22462043167791L-59
COEF[8] = 1.439475793356L-160	COEF[8] = 3.458470018997L-157	COEF[8] = 8.309285176945L-154	COEF[8] = 1.996380473809L-150
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.03626848387601L+10	COEF[1] = 3.45295474677091L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.40282585910341L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.35143037498821L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 4.36098826510251L+02	COEF[4] = 6.1607928755568L+09	COEF[4] = 2.0524913615735L+23	COEF[4] = 6.8391154415340L+36
COEF[5] = 4.63017335570291L+03	COEF[5] = 2.7742570381214L+10	COEF[5] = 9.2441124658506L+23	COEF[5] = 3.0802347572371L+37
COEF[6] = 2.91118026785301L+09	COEF[6] = 5.9392236038183L+07	COEF[6] = 1.2117402894089L+06	COEF[6] = 2.4776164512475L+04
COEF[7] = 1.22462043167861-59	COEF[7] = 1.22462043171211-59	COEF[7] = 1.22462043335521-59	COEF[7] = 1.22462051389321-59
COEF[8] = 4.796483585933L-147	COEF[8] = 1.152398307434L-143	COEF[8] = 2.768740547497L-140	COEF[8] = 6.652148107038L-137
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.27745813512951+64	COEF[1] = 4.25662338844561+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.36879501220741+48	COEF[2] = 3.28523489637931+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.61077422876431+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.27886464704891+50	COEF[4] = 7.5934148560071L+63	COEF[4] = 2.5302050848039L+77	COEF[4] = 8.4309074277732L+90
COEF[5] = 1.02636637045921+51	COEF[5] = 3.4199598713525L+64	COEF[5] = 1.1395663242969L+78	COEF[5] = 3.7971539325633L+91
COEF[6] = 5.60423211907101+02	COEF[6] = 6.6387954702325L+01	COEF[6] = 5.6308939059898L+01	COEF[6] = 5.6103312933343L+01
COEF[7] = 1.22462044615626L-59	COEF[7] = 1.22481796139501-59	COEF[7] = 1.23430259192461-59	COEF[7] = 1.69920333714011-59
COEF[8] = 1.598238393192L-133	COEF[8] = 1.839911439690L-130	COEF[8] = 9.225732486138L-127	COEF[8] = 2.216565179760L-123
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.57478424983SL+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.748470283903L+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.76361458727041+88	COEF[2] = 1.21540835370511+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.89872162326491+59	COEF[3] = 1.67326916697421+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.80926635088L+104	COEF[4] = 9.3607686928171+117	COEF[4] = 3.1191058296391+131	COEF[4] = 1.0393186174931+145
COEF[5] = 1.26525132238211+105	COEF[5] = 4.2159494643071+118	COEF[5] = 1.4047983646551+132	COEF[5] = 4.6809347741131+145
COEF[6] = 5.6099117870510L+01	COEF[6] = 5.6099032285314L+01	COEF[6] = 5.60990305392561+01	COEF[6] = 5.6099030503634L+01
COEF[7] = 2.44868809621671-58	COEF[7] = 1.14145272127601-56	COEF[7] = 5.5890897090184L-55	COEF[7] = 2.7395017565430L-53
COEF[8] = 5.325497139122L-120	COEF[8] = 1.279498570029L-116	COEF[8] = 3.074110356160L-113	COEF[8] = 7.385826528615L-110
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.941312490274L+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.155423640647L+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.4965352945821+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.6488009390791+159
COEF[3] = 3.21844729892431+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.1904411333851+106
COEF[4] = 3.4631181103341+158	COEF[4] = 1.1539470999811+172	COEF[4] = 3.8450721781081+185	COEF[4] = 1.2812181819341+199
COEF[5] = 1.55973632307511+159	COEF[5] = 5.1972042229151+172	COEF[5] = 1.7317626918781+186	COEF[5] = 5.7704140386811+199
COEF[6] = 5.60990305029071+01	COEF[6] = 5.6099030502892L+01	COEF[6] = 5.60990305028921+01	COEF[6] = 5.6099030502892L+01
COEF[7] = 1.34279964458721-51	COEF[7] = 6.5818963418321-50	COEF[7] = 3.2261968498703L-48	COEF[7] = 1.5813597746627L-46
COEF[8] = 1.774511230590L-106	COEF[8] = 4.263422780499L-103	COEF[8] = 1.024325656098OL-99	COEF[8] = 2.461034487454SL-96
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.393149528444L+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.657094669228L+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.199485076188L+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.307133598138L+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.573393938668L+113	COEF[3] = 2.0627195971621+120	COEF[3] = 1.190692156965L+127	COEF[3] = 6.873196990068L+133
COEF[4] = 4.269152706848L+212	COEF[4] = 1.4225262403681+226	COEF[4] = 4.7400059063001+239	COEF[4] = 1.5794194408641+253
COEF[5] = 1.92276218525611+213	COEF[5] = 6.4068442858171+226	COEF[5] = 2.1348273862181+240	COEF[5] = 7.1134676693121+253
COEF[6] = 5.60990305028921+01	COEF[6] = 5.6099030502892L+01	COEF[6] = 5.60990305028921+01	COEF[6] = 5.6099030502892L+01
COEF[7] = 7.75122800405341-45	COEF[7] = 3.7993590410921-43	COEF[7] = 1.8623022204446L-41	COEF[7] = 9.1283017023760L-40
COEF[8] = 5.912856631465L-93	COEF[8] = 1.4206169691035L-89	COEF[8] = 3.413159998105SL-86	COEF[8] = 8.200423777858SL-83
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.950150835677L+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.275528739732L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.437625398871L+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.535491484584L+230	COEF[2] = 1.183770412315L+241
COEF[3] = 3.967510543172L+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.322015923100L+154	COEF[3] = 7.631255325169L+160
COEF[4] = 5.262790425773L+266	COEF[4] = 1.7536166992131+280	COEF[4] = 5.843233872091L+293	COEF[4] = 1.9470265137921+307
COEF[5] = 2.370281672842L+267	COEF[5] = 7.898025927425L+280	COEF[5] = 2.631704673119L+294	COEF[5] = 8.769114649860L+307
COEF[6] = 5.60990305028921+01	COEF[6] = 5.6099030502892L+01	COEF[6] = 5.60990305028921+01	COEF[6] = 5.6099030502892L+01
COEF[7] = 4.47434852704551-38	COEF[7] = 2.1931565579459L-36	COEF[7] = 1.0750024631713L-34	COEF[7] = 5.2692558205092L-33
COEF[8] = 1.970225543888SL-79	COEF[8] = 4.7336440151707L-76	COEF[8] = 1.137300535558SL-72	COEF[8] = 2.7324667931017L-69
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = +INF			
COEF[6] = 5.60990305028921+01			
COEF[7] = 2.58279007287681-31			
COEF[8] = 6.564997150675SL-66			

▫ pH = 10

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.4951795271461-193	COEF[1] = 4.9820942408891-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.53761321624001-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593361+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58
COEF[8] = 3.890886626219L-199	COEF[8] = 9.348204955031L-196	COEF[8] = 2.2459902915801-192	COEF[8] = 5.396193615926L-189
Eh = -1.60	Eh = -1.50	Eh = -1.40	Eh = -1.30
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.8431799096001-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.7179896560860L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02
COEF[6] = 5.59947081469261+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58
COEF[8] = 1.296484034224L-185	COEF[8] = 3.114919461077L-182	COEF[8] = 7.4838740723881-179	COEF[8] = 1.798068034542L-175
Eh = -1.20	Eh = -1.10	Eh = -1.00	Eh = -0.90
COEF[1] = 6.81904439155431-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.571130130680SL-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.67799885236611-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.90747009441681-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895081L+19	COEF[6] = 8.2369838294421L+17
COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58
COEF[8] = 4.320020120021L-172	COEF[8] = 1.037923675793L-168	COEF[8] = 2.4937049523911-165	COEF[8] = 5.991350360928L-162
Eh = -0.80	Eh = -0.70	Eh = -0.60	Eh = -0.50
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.8010218745573L-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.10995205390081-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.0735478834560L-02
COEF[4] = 1.30877845597421-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151189246724L-01
COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787427771+02	COEF[5] = 4.24949787431271+02
COEF[6] = 1.6804608102944L+16	COEF[6] = 3.4283769324404L+14	COEF[6] = 6.9943722629424L+12	COEF[6] = 1.4269510790477L+11
COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925677L-58	COEF[7] = 1.2213646925679L-58
COEF[8] = 1.439475793356L-158	COEF[8] = 3.4584700189971-155	COEF[8] = 8.3092851769451-152	COEF[8] = 1.9963804738091-148
Eh = -0.40	Eh = -0.30	Eh = -0.20	Eh = -0.10
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 6.2095915079798L+02	COEF[4] = 6.1597451104077L+15	COEF[4] = 2.0524913615735L+29	COEF[4] = 6.8391154415340L+42
COEF[5] = 8.3683336124918L+04	COEF[5] = 2.7742563320774L+18	COEF[5] = 9.2441116560601L+31	COEF[5] = 3.0802344874065L+45
COEF[6] = 2.9112357714135L+09	COEF[6] = 5.9447739598716L+07	COEF[6] = 1.2672438499421L+06	COEF[6] = 8.0279725045716L+04
COEF[7] = 1.2213646925747L-58	COEF[7] = 1.2213646929096L-58	COEF[7] = 1.2213647093238L-58	COEF[7] = 1.2213655138864L-58
COEF[8] = 4.7964835859331L-145	COEF[8] = 1.1523983074341L-141	COEF[8] = 2.7687405474971L-138	COEF[8] = 6.652148107038L-135
Eh = 0.00	Eh = 0.10	Eh = 0.20	Eh = 0.30
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.2566238384456L+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.31894131713761+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646470489L+56	COEF[4] = 7.5934148560071L+69	COEF[4] = 2.5302050848039L+83	COEF[4] = 8.4309074277732L+96
COEF[5] = 1.0263662805488L+59	COEF[5] = 3.4199595717618L+72	COEF[5] = 1.1395662244701L+86	COEF[5] = 3.7971535999302L+99
COEF[6] = 5.6063983745147L+04	COEF[6] = 5.5569948487943L+04	COEF[6] = 5.5559869472300L+04	COEF[6] = 5.5559663846174L+04
COEF[7] = 1.2214049505072L-58	COEF[7] = 1.2233379846209L-58	COEF[7] = 1.3180880117495L-58	COEF[7] = 5.9623762719632L-58
COEF[8] = 1.598238393192L-131	COEF[8] = 3.8399114396901-128	COEF[8] = 9.2257324861381-125	COEF[8] = 2.2165651797601-121
Eh = 0.40	Eh = 0.50	Eh = 0.60	Eh = 0.70
COEF[1] = 1.5747842498351+118	COEF[1] = 5.2473454854771+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.6856257786621+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508811L+110	COEF[4] = 9.360768692817L+123	COEF[4] = 3.1191058296391+137	COEF[4] = 1.0393186174931+151
COEF[5] = 1.2652512115451+113	COEF[5] = 4.215949094988L+126	COEF[5] = 1.4047982415941+140	COEF[5] = 6.6809343640601+153
COEF[6] = 5.5559659651111L+04	COEF[6] = 5.5559659565526L+04	COEF[6] = 5.5559659563780L+04	COEF[6] = 5.5559659563744L+04
COEF[7] = 2.3360783556756L-56	COEF[7] = 1.1391927955751-54	COEF[7] = 5.5833061186318L-53	COEF[7] = 2.7367197962165L-51
COEF[8] = 5.3254971391221-118	COEF[8] = 1.2794985700291-114	COEF[8] = 3.0741103561601-111	COEF[8] = 7.3858265286151-108
Eh = 0.80	Eh = 0.90	Eh = 1.00	Eh = 1.10
COEF[1] = 1.9413124902741+172	COEF[1] = 6.4686558382871+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.1820965387641+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.4965352945821+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.6488009390791+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.1904411333851+106
COEF[4] = 3.4631181103341+164	COEF[4] = 1.1539470999811+178	COEF[4] = 3.8450721781081+191	COEF[4] = 1.2812181819341+205
COEF[5] = 1.5597361864421+167	COEF[5] = 5.1972037676371+180	COEF[5] = 1.7317625401741+194	COEF[5] = 5.7704135331891+207
COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04
COEF[7] = 1.3414365621393L-49	COEF[7] = 6.5752150797309L-48	COEF[7] = 3.2229219482095L-46	COEF[7] = 1.5797545416356L-44
COEF[8] = 1.774511230590L-104	COEF[8] = 4.2634227804991-101	COEF[8] = 1.0243256560791-97	COEF[8] = 2.4610344874542L-94
Eh = 1.20	Eh = 1.30	Eh = 1.40	Eh = 1.50
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.9742240090761+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.8537167669271+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.6635421003801+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.1997179022041+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.0627195971621+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.8731969900681+133
COEF[4] = 4.2691527068481+218	COEF[4] = 1.4225262403681+232	COEF[4] = 4.7400059063001+245	COEF[4] = 1.5794194408641+259
COEF[5] = 1.9227620168211+221	COEF[5] = 6.4068437245731+234	COEF[5] = 2.1348271992061+248	COEF[5] = 7.1134670461681+261
COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04
COEF[7] = 7.7433597583885L-43	COEF[7] = 3.7955023244149L-41	COEF[7] = 1.8604118036790L-39	COEF[7] = 9.1190355937980L-38
COEF[8] = 5.9128566314654L-91	COEF[8] = 1.4206169691035L-87	COEF[8] = 3.4131599981053L-84	COEF[8] = 8.2004237778586L-81
Eh = 1.60	Eh = 1.70	Eh = 1.80	Eh = 1.90
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.8302105006991+293	COEF[1] = 3.2755287393721+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.1544547933871+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.1837704123151+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.2902209747401+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.6312553251691+160
COEF[4] = 5.2627904257731+272	COEF[4] = 1.7536166992131+286	COEF[4] = 5.8432338720911+299	COEF[4] = +INF
COEF[5] = 2.3702814652041+275	COEF[5] = 7.8980252355521+288	COEF[5] = 2.6317044425801+302	COEF[5] = +INF
COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04	COEF[6] = 5.5559659563743L+04
COEF[7] = 4.4698066307959L-36	COEF[7] = 2.1909302920470L-34	COEF[7] = 1.0739112317605L-32	COEF[7] = 5.2639070165203L-31
COEF[8] = 1.9702255438889L-77	COEF[8] = 4.7336440151706L-74	COEF[8] = 1.1373005355586L-70	COEF[8] = 2.7324667931018L-67
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.6417477442311+251			
COEF[3] = 4.4050950385951+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = +INF			
COEF[6] = 5.5559659563743L+04			
COEF[7] = 2.5801682912980L-29			
COEF[8] = 6.5649971506753L-64			

❑ pH = 11

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.4871929560246L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.6600858006699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.93187527234211L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.97619406544555L-83
COEF[4] = 3.5376132162400L-52	COEF[4] = 8.49943382420541L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57
COEF[8] = 3.890886626219L-197	COEF[8] = 9.3482049550301-194	COEF[8] = 2.2459902915801-190	COEF[8] = 5.396193615926L-187
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.2644577460931-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3703074533818L-84
COEF[3] = 1.7179896560860L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01
COEF[6] = 5.5994708146926L+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793089L+24
COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57
COEF[8] = 1.2964840342241-183	COEF[8] = 3.1149194610771-180	COEF[8] = 7.4838740723881-177	COEF[8] = 1.7980680345421-173
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.8190443915543L-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.9074700944168L-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01
COEF[6] = 9.7003563143045L+22	COEF[6] = 1.9790094249987L+21	COEF[6] = 4.0374581895142L+19	COEF[6] = 8.2369838300431L+17
COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57
COEF[8] = 4.3200201200211L-170	COEF[8] = 1.037923675793L-166	COEF[8] = 2.493704952391L-163	COEF[8] = 5.991350360928L-160
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.80102187455731-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.0735478834560L-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428631626L-05	COEF[4] = 1.8151744032240L-01
COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2559804094046L+01	COEF[5] = 4.2809671373960L+01
COEF[6] = 1.6804608163043L+16	COEF[6] = 3.4283775334343L+14	COEF[6] = 6.9944323623339L+12	COEF[6] = 1.4275520729629L+11
COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112089L-57	COEF[7] = 1.5471604112103L-57
COEF[8] = 1.4394757933561-156	COEF[8] = 3.4584700189971-153	COEF[8] = 8.3092851769451-150	COEF[8] = 1.9963804738091-146
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 1.8486094524688L+08	COEF[4] = 6.1597451093600L+21	COEF[4] = 2.0524913615735L+35	COEF[4] = 6.8391154415340L+48
COEF[5] = 8.3258385608566L+12	COEF[5] = 2.7742563077747L+26	COEF[5] = 9.2441115750812L+39	COEF[5] = 3.0802344604235L+53
COEF[6] = 2.9713351629271L+09	COEF[6] = 1.1954713111235L+08	COEF[6] = 6.1366635363579L+07	COEF[6] = 6.0179671238683L+07
COEF[7] = 1.5471604112786L-57	COEF[7] = 1.5471604146270L-57	COEF[7] = 1.5471605787524L-57	COEF[7] = 1.5471686235614L-57
COEF[8] = 4.7964835859331-143	COEF[8] = 1.1523983074341-139	COEF[8] = 2.7687405474971-136	COEF[8] = 6.6521481070381-133
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.2566238384456L+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646470489L+62	COEF[4] = 7.5934148560071L+75	COEF[4] = 2.5302050848039L+89	COEF[4] = 8.4309074277731+102
COEF[5] = 1.0263662715578L+67	COEF[5] = 3.4199595418027L+80	COEF[5] = 1.1395662144875L+94	COEF[5] = 3.7971535666667L+107
COEF[6] = 6.0155455497382L+07	COEF[6] = 6.0154961462125L+07	COEF[6] = 6.0154951383110L+07	COEF[6] = 6.0154951177483L+07
COEF[7] = 1.5475629496961L-57	COEF[7] = 1.5668913266232L-57	COEF[7] = 2.5142953197560L-57	COEF[7] = 4.8952458730675L-56
COEF[8] = 1.5982383931921-129	COEF[8] = 3.8399114396901-126	COEF[8] = 9.2257324861381-123	COEF[8] = 2.2165651797601-119
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.574784249835L+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.3377610142541+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508811+116	COEF[4] = 9.360768692817L+129	COEF[4] = 3.1191058296391+143	COEF[4] = 1.0393186174931+157
COEF[5] = 1.2652512004611+121	COEF[5] = 4.215949058055L+134	COEF[5] = 1.4047982292881+148	COEF[5] = 4.6809343230541+161
COEF[6] = 6.0154951173288L+07	COEF[6] = 6.0154951173203L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07
COEF[7] = 2.3251757347675L-54	COEF[7] = 1.1389703865546L-52	COEF[7] = 5.5827281180332L-51	COEF[7] = 2.7364416038101L-49
COEF[8] = 5.3254971391221-116	COEF[8] = 1.2794985700291-112	COEF[8] = 3.0741103561601-109	COEF[8] = 7.3858265286151-106
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.941312490274L+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.1820965387641+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.496535294582L+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.6488009390791+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.1904411333851+106
COEF[4] = 3.4631181103341+170	COEF[4] = 1.153947099981L+184	COEF[4] = 3.8450721781081+197	COEF[4] = 1.2812181819341+211
COEF[5] = 1.5597361727781+175	COEF[5] = 5.197203722109L+188	COEF[5] = 1.7317625250041+202	COEF[5] = 5.7704134826401+215
COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07
COEF[7] = 1.3413002539512L-47	COEF[7] = 6.5745469536270L-46	COEF[7] = 3.2225944580938L-44	COEF[7] = 1.5795940183575L-42
COEF[8] = 1.7745112305901-102	COEF[8] = 4.2634227804986L-99	COEF[8] = 1.0243256560979L-95	COEF[8] = 2.4610344874542L-92
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.8537167666971+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.1997179022041+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.062719597162L+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.8731969900681+133
COEF[4] = 4.2691527068481+224	COEF[4] = 1.422526240368L+238	COEF[4] = 4.7400059063001+251	COEF[4] = 1.5794194408641+265
COEF[5] = 1.9227619999781+229	COEF[5] = 6.406843668449L+242	COEF[5] = 2.1348271805051+256	COEF[5] = 7.1134669838541+269
COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07
COEF[7] = 7.7425729339427L-41	COEF[7] = 3.7951166528065L-39	COEF[7] = 1.8602227620315L-37	COEF[7] = 9.1181089830824L-36
COEF[8] = 5.9128566314654L-89	COEF[8] = 1.4206169691035L-85	COEF[8] = 3.4131599981053L-82	COEF[8] = 8.2004237778585L-79
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.2755287397321+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.1837704123151+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.6312553251691+160
COEF[4] = 5.2627904257731+278	COEF[4] = 1.753616699213L+292	COEF[4] = 5.8432338720911+305	COEF[4] = +INF
COEF[5] = 2.3702814444401+283	COEF[5] = 7.898025166365L+296	COEF[5] = +INF	COEF[5] = +INF
COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07	COEF[6] = 6.0154951173201L+07
COEF[7] = 4.4693524412406L-34	COEF[7] = 2.1907076654913L-32	COEF[7] = 1.0738021086361L-30	COEF[7] = 5.2633721362035L-29
COEF[8] = 1.9702255438889L-75	COEF[8] = 4.7336440151706L-72	COEF[8] = 1.1373005355586L-68	COEF[8] = 2.7324667931018L-65
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = +INF			
COEF[6] = 6.0154951173201L+07			
COEF[7] = 2.5799061131803L-27			
COEF[8] = 6.5649971506753L-62			

▫ pH = 12

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.9820942408891L-180	COEF[1] = 1.6600858006991L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.5739504514691L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.5376132162400L-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55
COEF[8] = 3.8908866262191L-195	COEF[8] = 9.348204955030L-192	COEF[8] = 2.245990291580L-188	COEF[8] = 5.396193615926L-185
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.0464678257741L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.7179896560860L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00
COEF[6] = 5.59947081469261+29	COEF[6] = 1.1423709767177L+28	COEF[6] = 2.3305978218918L+26	COEF[6] = 4.7547480793090L+24
COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55
COEF[8] = 1.296484034224L-181	COEF[8] = 3.114919461077L-178	COEF[8] = 7.4838740723881-175	COEF[8] = 1.7980680345421-171
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.8190443915543L-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.9074700944168L-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00
COEF[6] = 9.7003563143151L+22	COEF[6] = 1.9790094251048L+21	COEF[6] = 4.0374582001199L+19	COEF[6] = 8.2369848906201L+17
COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55
COEF[8] = 4.320020120021L-168	COEF[8] = 1.037923675793L-164	COEF[8] = 2.493704952391L-161	COEF[8] = 5.991350360928L-158
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.8010218745573L-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.10995205390081-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.0735478834560L-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147410L-08	COEF[4] = 7.5548428798123L-05	COEF[4] = 5.7293725970579L+00
COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021286629163L+00	COEF[5] = 4.7021294127946L+00	COEF[5] = 2.4986732671621L+07
COEF[6] = 1.680471420744L+16	COEF[6] = 3.4294381104475L+14	COEF[6] = 7.1004900636516L+12	COEF[6] = 2.4881290861399L+11
COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958274L-55	COEF[7] = 3.5599558958288L-55
COEF[8] = 1.439475793356L-154	COEF[8] = 3.458470018997L-151	COEF[8] = 8.3092851769451-148	COEF[8] = 1.9963804738091-144
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 1.8486050914867L+14	COEF[4] = 6.1597451093599L+27	COEF[4] = 2.0524913615735L+41	COEF[4] = 6.8391154415340L+54
COEF[5] = 8.3258385535206L+20	COEF[5] = 2.7742563053445L+34	COEF[5] = 9.2441115669832L+47	COEF[5] = 3.0802344577252L+61
COEF[6] = 1.0902903648064L+11	COEF[6] = 1.0617724844882L+11	COEF[6] = 1.0611906795307L+11	COEF[6] = 1.0611788098895L+11
COEF[7] = 3.5599558958971L-55	COEF[7] = 3.5599558992455L-55	COEF[7] = 3.5599560633693L-55	COEF[7] = 3.5599641080965L-55
COEF[8] = 4.796483585933L-141	COEF[8] = 1.152398307434L-137	COEF[8] = 2.768740547497L-134	COEF[8] = 6.652148107038L-131
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.25662383844561+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646704891L+68	COEF[4] = 7.5934148560071L+81	COEF[4] = 2.5302050848039L+95	COEF[4] = 8.430907427773L+108
COEF[5] = 1.0263662706587L+75	COEF[5] = 3.4199595388069L+88	COEF[5] = 1.1395662134891+102	COEF[5] = 3.797153563341L+115
COEF[6] = 1.0611785677321L+11	COEF[6] = 1.0611785627917L+11	COEF[6] = 1.0611785626909L+11	COEF[6] = 1.0611785626889L+11
COEF[7] = 3.5603584302240L-55	COEF[7] = 3.5796866107300L-55	COEF[7] = 4.5270809760477L-55	COEF[7] = 5.0964772467853L-54
COEF[8] = 1.5982383931921-127	COEF[8] = 3.8399114396901-124	COEF[8] = 9.2257324861381-121	COEF[8] = 2.2165651797601-117
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.5747842498351+118	COEF[1] = 5.2473454854771+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508811L+122	COEF[4] = 9.360768692818L+135	COEF[4] = 3.1191058296391+149	COEF[4] = 1.039318617493L+163
COEF[5] = 1.2652511993531+129	COEF[5] = 4.2159490543621+142	COEF[5] = 1.4047982280571+156	COEF[5] = 4.680934318954L+169
COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11
COEF[7] = 2.3271649168131L-52	COEF[7] = 1.1389789400940L-50	COEF[7] = 5.5826733974184L-49	COEF[7] = 2.7364138153643L-47
COEF[8] = 5.3254971391221-114	COEF[8] = 1.2794985700291-110	COEF[8] = 3.0741103561601-107	COEF[8] = 7.3858625286151-104
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.9413124902741+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.496535294582L+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.190441133385L+106
COEF[4] = 3.4631181103341+176	COEF[4] = 1.153947099981L+190	COEF[4] = 3.8450721781081+203	COEF[4] = 1.2812181819341+217
COEF[5] = 1.5597361714121+183	COEF[5] = 5.197203717556L+196	COEF[5] = 1.7317625234871+210	COEF[5] = 5.770413477585L+223
COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11
COEF[7] = 1.3412866234406L-45	COEF[7] = 6.5744801410484L-44	COEF[7] = 3.2225617090830L-42	COEF[7] = 1.5795779660300L-40
COEF[8] = 1.774511230590L-100	COEF[8] = 4.2634227804986L-97	COEF[8] = 1.0243256560979L-93	COEF[8] = 2.461034487454ZL-90
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.199485076188L+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.0627195971621+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.873196990068L+133
COEF[4] = 4.2691527068471+230	COEF[4] = 1.4225262403681+244	COEF[4] = 4.7400059063001+257	COEF[4] = 1.5794194408641+271
COEF[5] = 1.9227619982931+237	COEF[5] = 6.4068436628361+250	COEF[5] = 2.1348271786351+264	COEF[5] = 7.1134669776221+277
COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11
COEF[7] = 7.7424942514993L-39	COEF[7] = 3.7950780856462L-37	COEF[7] = 1.8602038578670L-35	COEF[7] = 9.1180163220122L-34
COEF[8] = 5.9128566314654L-87	COEF[8] = 1.4206169691035L-83	COEF[8] = 3.4131599981053L-80	COEF[8] = 8.2004237778586L-77
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356771+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.2755287397321+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.1837704123151+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.2902209747401+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.6312553251691+160
COEF[4] = 5.2627904257731+284	COEF[4] = 1.7536166992131+298	COEF[4] = +INF	COEF[4] = +INF
COEF[5] = 2.3702814423641+291	COEF[5] = 7.898025159446L+304	COEF[5] = +INF	COEF[5] = +INF
COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11	COEF[6] = 1.0611785626888L+11
COEF[7] = 4.4693070222858L-32	COEF[7] = 2.1906854028361L-30	COEF[7] = 1.0737911963239L-28	COEF[7] = 5.2633186481727L-27
COEF[8] = 1.9702255438889L-73	COEF[8] = 4.7336440151707L-70	COEF[8] = 1.1373005355586L-66	COEF[8] = 2.7324667931017L-63
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = +INF			
COEF[6] = 1.0611785626888L+11			
COEF[7] = 2.5798798953690L-25			
COEF[8] = 6.5649971506752L-60			

❑ pH = 13

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.93187527234211L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.97619406544555L-83
COEF[4] = 3.5376132162400L-52	COEF[4] = 8.49943382420541-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838776L+31
COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52
COEF[8] = 3.8908866262191L-193	COEF[8] = 9.348204955031L-190	COEF[8] = 2.245990291580L-186	COEF[8] = 5.3961936159926L-183
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.046467825774L-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.4321044149278L-94	COEF[2] = 3.3703074533818L-84
COEF[3] = 1.7179896560860L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.17876964679721-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01
COEF[6] = 5.5994708146927L+29	COEF[6] = 1.14237097671781+28	COEF[6] = 2.3305978218975L+26	COEF[6] = 4.7547480798747L+24
COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52
COEF[8] = 1.296484034224L-179	COEF[8] = 3.1149194610771-176	COEF[8] = 7.483874072388L-173	COEF[8] = 1.798068034542L-169
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.8190443915543L-99	COEF[1] = 2.272176763708 2L-85	COEF[1] = 7.571130130680 5L-72	COEF[1] = 2.52277958173 26L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.48782397627571-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.9074700944168L-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882675L-01
COEF[6] = 9.7003563708792L+22	COEF[6] = 1.9790099907456L+21	COEF[6] = 4.0375147641999L+19	COEF[6] = 8.2426412986137L+17
COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52
COEF[8] = 4.3200201200211L-166	COEF[8] = 1.037923675793L-162	COEF[8] = 2.493704952391L-159	COEF[8] = 5.991350360928L-156
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.80102187455731-31	COEF[1] = 9.3332972372042L-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.22251509178711-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.07354788345601-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444579147415L-08	COEF[4] = 7.5714925838301L-05	COEF[4] = 5.5478608861081L+06
COEF[5] = 9.2017434882675L-01	COEF[5] = 9.2017434882900L-01	COEF[5] = 7.5908005370691L+01	COEF[5] = 2.4986727967304L+15
COEF[6] = 1.7370355020103L+16	COEF[6] = 9.0858461040317L+14	COEF[6] = 5.7274128942207L+14	COEF[6] = 5.6588961226704L+14
COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163178L-52	COEF[7] = 4.8486764163179L-52
COEF[8] = 1.4394757933561-152	COEF[8] = 3.4584700189971-149	COEF[8] = 8.309285176945L-146	COEF[8] = 1.996380473809L-142
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.879952397470 0L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 1.8486050914824L+20	COEF[4] = 6.1597451093599L+33	COEF[4] = 2.0524913615735L+47	COEF[4] = 6.8391154415340L+60
COEF[5] = 8.3258385527912L+28	COEF[5] = 2.7742563051014L+42	COEF[5] = 9.2441115661735L+55	COEF[5] = 3.0802344574553L+69
COEF[6] = 5.6574982839490L+14	COEF[6] = 5.6574697660687L+14	COEF[6] = 5.6574691842637L+14	COEF[6] = 5.6574691723941L+14
COEF[7] = 4.8486764163247L-52	COEF[7] = 4.8486764166596L-52	COEF[7] = 4.8486764330719L-52	COEF[7] = 4.8486772375438L-52
COEF[8] = 4.796483585933L-139	COEF[8] = 1.152398307434L-135	COEF[8] = 2.768740547497L-132	COEF[8] = 6.652148107038I-129
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.25662383844561+77	COEF[1] = 1.4183514906488L+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.28523489637931+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.31894131717376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646470489L+74	COEF[4] = 7.5934148560071L+87	COEF[4] = 2.530205084804L+101	COEF[4] = 8.430907427773L+114
COEF[5] = 1.0263662705688L+83	COEF[5] = 3.4199595385072L+96	COEF[5] = 1.139566213389L+110	COEF[5] = 3.797153563008I+123
COEF[6] = 5.6574691721519L+14	COEF[6] = 5.6574691721470L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14
COEF[7] = 4.8487166697165L-52	COEF[7] = 4.8506494858029L-52	COEF[7] = 4.9453888260565L-52	COEF[7] = 9.5891532560459L-52
COEF[8] = 1.598238393192L-125	COEF[8] = 1.8399111439690L-122	COEF[8] = 9.225732486138L-119	COEF[8] = 2.216565179760L-115
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.574784249835L+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.2154083537051L+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.5755075085545L+79
COEF[4] = 2.8092663508811L+128	COEF[4] = 9.3607686928181L+141	COEF[4] = 3.119105829639L+155	COEF[4] = 1.0393186174931L+169
COEF[5] = 1.2652511992421L+137	COEF[5] = 4.2159490539931L+150	COEF[5] = 1.4047982279341L+164	COEF[5] = 6.680934318544L+177
COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14
COEF[7] = 2.3720893637366L-50	COEF[7] = 1.1394270507351L-48	COEF[7] = 5.5827126508856L-47	COEF[7] = 2.7364114837750L-45
COEF[8] = 5.3254971391221-112	COEF[8] = 1.2794985700291-108	COEF[8] = 3.074110356160L-105	COEF[8] = 7.385826528615L-102
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.9413124902741L+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.1554236406471L+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421L+129	COEF[2] = 4.496535294582L+139	COEF[2] = 6.2361557612351L+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071L+100	COEF[3] = 6.190441133385L+106
COEF[4] = 3.4631181103341L+182	COEF[4] = 1.1539470999811L+196	COEF[4] = 3.8450721781081L+209	COEF[4] = 1.2812181819341L+223
COEF[5] = 1.5597361712751L+191	COEF[5] = 5.1972037171011L+204	COEF[5] = 1.7317625233351L+218	COEF[5] = 5.7704134770791L+231
COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14
COEF[7] = 1.3412852648621L-43	COEF[7] = 6.5744734602378L-42	COEF[7] = 3.2225584341864L-40	COEF[7] = 1.5795763607973L-38
COEF[8] = 1.7745112305902L-98	COEF[8] = 4.2634227804986L-95	COEF[8] = 1.0243256560980L-91	COEF[8] = 2.4610344874542L-88
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.062719597162L+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.873196990068L+133
COEF[4] = 4.2691527068481+236	COEF[4] = 1.4225264203681+250	COEF[4] = 4.7400059063001+263	COEF[4] = 1.5794194408641+277
COEF[5] = 1.9227619981251+245	COEF[5] = 6.4068436622751+258	COEF[5] = 2.1348271784481+272	COEF[5] = 7.1134669769991+285
COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14
COEF[7] = 7.7424863832550L-37	COEF[7] = 3.7950742289302L-35	COEF[7] = 1.8602019674506L-33	COEF[7] = 9.1180070559053L-32
COEF[8] = 5.9128566314654L-85	COEF[8] = 1.4206169691035L-81	COEF[8] = 3.4131599981053L-78	COEF[8] = 8.2004237778586L-75
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356771L+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.2755287397321L+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.4376253988711L+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.5354914845841L+230	COEF[2] = 1.183770412315L+241
COEF[3] = 3.9675105431721L+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.3220159231001L+154	COEF[3] = 7.631255325169L+160
COEF[4] = 5.2627904257731L+290	COEF[4] = 1.753616699213L+304	COEF[4] = +INF	COEF[4] = +INF
COEF[5] = 2.3702814421561+299	COEF[5] = +INF	COEF[5] = +INF	COEF[5] = +INF
COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14	COEF[6] = 5.6574691721469L+14
COEF[7] = 4.4693024803903L-30	COEF[7] = 2.1906831765705L-28	COEF[7] = 1.0737901050927L-26	COEF[7] = 5.2633132993696L-25
COEF[8] = 1.9702255438889L-71	COEF[8] = 4.7336440151706L-68	COEF[8] = 1.1373005355586L-64	COEF[8] = 2.7324667931018L-61
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = +INF			
COEF[6] = 5.6574691721469L+14			
COEF[7] = 2.5798772735878L-23			
COEF[8] = 6.5649971506753L-58			

▫ pH = 14

Eh = -2.00	Eh = -1.90	Eh = -1.80	Eh = -1.70
COEF[1] = 4.487192956024L-207	COEF[1] = 1.495179527146L-193	COEF[1] = 4.982094240889L-180	COEF[1] = 1.660085800699L-166
COEF[2] = 3.417814843708L-155	COEF[2] = 4.740099728364L-145	COEF[2] = 6.573950451469L-135	COEF[2] = 9.117281706073L-125
COEF[3] = 1.547331445488L-103	COEF[3] = 8.9318752723421L-97	COEF[3] = 5.1558698760581L-90	COEF[3] = 2.9761940654455L-83
COEF[4] = 3.53761321624001-52	COEF[4] = 8.4994338242054L-49	COEF[4] = 2.0420653959685L-45	COEF[4] = 4.9062457190224L-42
COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01
COEF[6] = 3.2322599694981L+36	COEF[6] = 6.5942659593336L+34	COEF[6] = 1.3453232089243L+33	COEF[6] = 2.7446489838781L+31
COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48
COEF[8] = 3.890886626219L-191	COEF[8] = 9.3482049550301-188	COEF[8] = 2.245990291580L-184	COEF[8] = 5.396193615926L-181
Eh = -1.60	**Eh = -1.50**	**Eh = -1.40**	**Eh = -1.30**
COEF[1] = 5.531579156136L-153	COEF[1] = 1.843179909600L-139	COEF[1] = 6.141667837085L-126	COEF[1] = 2.0464678257741-112
COEF[2] = 1.264457746093L-114	COEF[2] = 1.753651409705L-104	COEF[2] = 2.43210441492781-94	COEF[2] = 3.3730374533818L-84
COEF[3] = 1.7179896560860L-76	COEF[3] = 9.9169892604991L-70	COEF[3] = 5.7245208458888L-63	COEF[3] = 3.3044443282341L-56
COEF[4] = 1.1787696467972L-38	COEF[4] = 2.8321000614034L-35	COEF[4] = 6.8043750359490L-32	COEF[4] = 1.6348122815584L-28
COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01
COEF[6] = 5.5994708147443L+29	COEF[6] = 1.1423709772339L+28	COEF[6] = 2.3305978735122L+26	COEF[6] = 4.7547532413465L+24
COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48
COEF[8] = 1.296484034224L-177	COEF[8] = 3.1149194610771L-174	COEF[8] = 7.4838740723881L-171	COEF[8] = 1.7980680345421-167
Eh = -1.20	**Eh = -1.10**	**Eh = -1.00**	**Eh = -0.90**
COEF[1] = 6.8190443915543L-99	COEF[1] = 2.2721767637082L-85	COEF[1] = 7.5711301306805L-72	COEF[1] = 2.5227795817326L-58
COEF[2] = 4.6779988523861L-74	COEF[2] = 6.4878239762757L-64	COEF[2] = 8.9978346030729L-54	COEF[2] = 1.2478918639025L-43
COEF[3] = 1.9074700944168L-49	COEF[3] = 1.1010753396590L-42	COEF[3] = 6.3558894430572L-36	COEF[3] = 3.6688979543286L-29
COEF[4] = 3.9277834949046L-25	COEF[4] = 9.4368529995009L-22	COEF[4] = 2.2672887813118L-18	COEF[4] = 5.4473651524869L-15
COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.42017049708031-01
COEF[6] = 9.7008725180572L+22	COEF[6] = 1.9841714625253L+21	COEF[6] = 4.5536619421764L+19	COEF[6] = 5.9857359096269L+18
COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48
COEF[8] = 4.320020120021L-164	COEF[8] = 1.037923675793L-160	COEF[8] = 2.493704952391L-157	COEF[8] = 5.991350360928L-154
Eh = -0.80	**Eh = -0.70**	**Eh = -0.60**	**Eh = -0.50**
COEF[1] = 8.4061648765174L-45	COEF[1] = 2.80102187455731-31	COEF[1] = 9.33329723720421-18	COEF[1] = 3.1099520539008L-04
COEF[2] = 1.7306765157277L-33	COEF[2] = 2.4002409894111L-23	COEF[2] = 3.3288466994808L-13	COEF[2] = 4.6167115708507L-03
COEF[3] = 2.1178487007795L-22	COEF[3] = 1.2225150917871L-15	COEF[3] = 7.0568929173130L-09	COEF[3] = 4.0735478834560L-02
COEF[4] = 1.3087784559742L-11	COEF[4] = 3.1444584144169L-08	COEF[4] = 1.6657275510310L-01	COEF[4] = 5.5478607045964L+12
COEF[5] = 5.42017049708031-01	COEF[5] = 5.4224209617304L-01	COEF[5] = 7.4987831026628L+09	COEF[5] = 2.4986727967085L+23
COEF[6] = 5.1788421347856L+18	COEF[6] = 5.1623803643759L+18	COEF[6] = 5.1620445210549L+18	COEF[6] = 5.1620376693778L+18
COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48	COEF[7] = 1.8939868658372L-48
COEF[8] = 1.439475793356L-150	COEF[8] = 3.4584700189971-147	COEF[8] = 8.3092851769451-144	COEF[8] = 1.9963804738091-140
Eh = -0.40	**Eh = -0.30**	**Eh = -0.20**	**Eh = -0.10**
COEF[1] = 1.0362684838760L+10	COEF[1] = 3.4529547467709L+23	COEF[1] = 1.1505605611639L+37	COEF[1] = 3.8337878773062L+50
COEF[2] = 6.4028258591034L+07	COEF[2] = 8.8799523974700L+17	COEF[2] = 1.2315430142337L+28	COEF[2] = 1.7080026198562L+38
COEF[3] = 2.3514303749882L+05	COEF[3] = 1.3573486716268L+12	COEF[3] = 7.8352114354067L+18	COEF[3] = 4.5228274444731L+25
COEF[4] = 1.8486050914824L+26	COEF[4] = 6.1597451093599L+39	COEF[4] = 2.0524913615735L+53	COEF[4] = 6.8391154415340L+66
COEF[5] = 8.3258385527183L+36	COEF[5] = 2.7742563050772L+50	COEF[5] = 9.2441115660926L+63	COEF[5] = 3.0802344574284L+77
COEF[6] = 5.1620375295939L+18	COEF[6] = 5.1620375267421L+18	COEF[6] = 5.1620375266839L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18
COEF[7] = 1.8939868658373L-48	COEF[7] = 1.8939868658406L-48	COEF[7] = 1.8939868660047L-48	COEF[7] = 1.8939868740494L-48
COEF[8] = 4.796483585933L-137	COEF[8] = 1.152398307434L-133	COEF[8] = 2.768740547497L-130	COEF[8] = 6.652148107038L-127
Eh = 0.00	**Eh = 0.10**	**Eh = 0.20**	**Eh = 0.30**
COEF[1] = 1.2774581351295L+64	COEF[1] = 4.2566238384456L+77	COEF[1] = 1.41835149064881+91	COEF[1] = 4.726095204505L+104
COEF[2] = 2.3687950122074L+48	COEF[2] = 3.2852348963793L+58	COEF[2] = 4.5562272247150L+68	COEF[2] = 6.3189413171376L+78
COEF[3] = 2.6107742287643L+32	COEF[3] = 1.5070533106253L+39	COEF[3] = 8.6993722246963L+45	COEF[3] = 5.0216589267449L+52
COEF[4] = 2.2788646470489L+80	COEF[4] = 7.5934148560071L+93	COEF[4] = 2.5302050848041+107	COEF[4] = 8.4309074277731+120
COEF[5] = 1.0263662705598L+91	COEF[5] = 3.4199593584771+104	COEF[5] = 1.1395662133791+118	COEF[5] = 3.7971535629751+131
COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18
COEF[7] = 1.8939872683711L-48	COEF[7] = 1.8940065965300L-48	COEF[7] = 1.8949539898363L-48	COEF[7] = 1.9413916294170L-48
COEF[8] = 1.598238393192L-123	COEF[8] = 3.8399114396901-120	COEF[8] = 9.2257324861381-117	COEF[8] = 2.216565179760L-113
Eh = 0.40	**Eh = 0.50**	**Eh = 0.60**	**Eh = 0.70**
COEF[1] = 1.5747842498351+118	COEF[1] = 5.247345485477L+131	COEF[1] = 1.7484702839031+145	COEF[1] = 5.826085479131L+158
COEF[2] = 8.7636145872704L+88	COEF[2] = 1.21540835370511+99	COEF[2] = 1.685625778662L+109	COEF[2] = 2.337761014254L+119
COEF[3] = 2.8987216232649L+59	COEF[3] = 1.6732691669742L+66	COEF[3] = 9.6588429971183L+72	COEF[3] = 5.57550758554551+79
COEF[4] = 2.8092663508811+134	COEF[4] = 9.360768692818L+147	COEF[4] = 3.1191058296391+161	COEF[4] = 1.0393186174931+175
COEF[5] = 1.2652511992311+145	COEF[5] = 4.2159490539561+158	COEF[5] = 1.4047982279221+172	COEF[5] = 4.6809343185031+185
COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18
COEF[7] = 4.2175892292762L-48	COEF[7] = 1.1578819360077L-46	COEF[7] = 5.5845575836532L-45	COEF[7] = 2.7364296606903L-43
COEF[8] = 5.325497139122L-110	COEF[8] = 1.279498570029L-106	COEF[8] = 3.0741103561601-103	COEF[8] = 7.3858265286151-100
Eh = 0.80	**Eh = 0.90**	**Eh = 1.00**	**Eh = 1.10**
COEF[1] = 1.9413124902741+172	COEF[1] = 6.468655838287L+185	COEF[1] = 2.1554236406471+199	COEF[1] = 7.182096538764L+212
COEF[2] = 3.2421944591421+129	COEF[2] = 4.496535294582L+139	COEF[2] = 6.2361557612351+149	COEF[2] = 8.648800939079L+159
COEF[3] = 3.2184272989243L+86	COEF[3] = 1.8578172951195L+93	COEF[3] = 1.0724135677071+100	COEF[3] = 6.190441133385L+106
COEF[4] = 3.4631181103341+188	COEF[4] = 1.153947099981L+202	COEF[4] = 3.8450721781081+215	COEF[4] = 1.2812181819351+229
COEF[5] = 1.559736171262L+199	COEF[5] = 5.197203717055L+212	COEF[5] = 1.7317625233201+226	COEF[5] = 5.770413477029L+239
COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18
COEF[7] = 1.3412853131050L-41	COEF[7] = 6.5744728105668L-40	COEF[7] = 3.2225581068808L-38	COEF[7] = 1.5795762002758L-36
COEF[8] = 1.7745112305902L-96	COEF[8] = 4.2634227804986L-93	COEF[8] = 1.0243256560979L-89	COEF[8] = 2.46103448745421-86
Eh = 1.20	**Eh = 1.30**	**Eh = 1.40**	**Eh = 1.50**
COEF[1] = 2.3931495284441+226	COEF[1] = 7.974224009076L+239	COEF[1] = 2.6570946692281+253	COEF[1] = 8.853716766927L+266
COEF[2] = 1.1994850761881+170	COEF[2] = 1.663542100380L+180	COEF[2] = 2.3071335981381+190	COEF[2] = 3.199717902204L+200
COEF[3] = 3.5733939386681+113	COEF[3] = 2.062719597162L+120	COEF[3] = 1.1906921569651+127	COEF[3] = 6.873196990068L+133
COEF[4] = 4.2691527068471+242	COEF[4] = 1.422526240368L+256	COEF[4] = 4.7400059063001+269	COEF[4] = 1.5794194408641+283
COEF[5] = 1.9227611998108L+253	COEF[5] = 6.406843662219L+266	COEF[5] = 2.1348271784291+280	COEF[5] = 7.113466976937L+293
COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18
COEF[7] = 7.7424855964307L-35	COEF[7] = 3.7950738432586L-33	COEF[7] = 1.8602017784089L-31	COEF[7] = 9.1180061292945L-30
COEF[8] = 5.9128566314654L-83	COEF[8] = 1.4206169691035L-79	COEF[8] = 3.4131599981053L-76	COEF[8] = 8.2004237778585L-73
Eh = 1.60	**Eh = 1.70**	**Eh = 1.80**	**Eh = 1.90**
COEF[1] = 2.9501508356771L+280	COEF[1] = 9.830210500699L+293	COEF[1] = 3.2755287397321+307	COEF[1] = +INF
COEF[2] = 4.437625398871L+210	COEF[2] = 6.154454793387L+220	COEF[2] = 8.5354914845841+230	COEF[2] = 1.183770412315L+241
COEF[3] = 3.9675105431721+140	COEF[3] = 2.290220974740L+147	COEF[3] = 1.3220159231001+154	COEF[3] = 7.6312553251691+160
COEF[4] = 5.2627904257741+296	COEF[4] = +INF	COEF[4] = +INF	COEF[4] = +INF
COEF[5] = 2.3702814421351+307	COEF[5] = +INF	COEF[5] = +INF	COEF[5] = +INF
COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18	COEF[6] = 5.1620375266827L+18
COEF[7] = 4.4693020262008L-28	COEF[7] = 2.1906829539440L-26	COEF[7] = 1.0737899959695L-24	COEF[7] = 5.2633127644893L-23
COEF[8] = 1.9702255438889L-69	COEF[8] = 4.7336440151706L-66	COEF[8] = 1.1373005355586L-62	COEF[8] = 2.7324667931018L-59
Eh = 2.00			
COEF[1] = +INF			
COEF[2] = 1.641747744231L+251			
COEF[3] = 4.405095038595L+167			
COEF[4] = +INF			
COEF[5] = +INF			
COEF[6] = 5.1620375266827L+18			
COEF[7] = 2.5798770114097L-21			
COEF[8] = 6.5649971506753L-56			

Anexo

Listagem do programa

Man need not bend to linguistic circumstance but
may easily bend language to his needs

Joshua Whatmoung

```
program xantato (input,output);
{$N+}
{uses winCRT;}

const
   R = 1.987215583000000L-03;
   F = 2.306054230000000L+01;
   DIFMOLES = 8.0000000000000000000000L-07;
   NITER = 2.00000000000000000000L+02;
   CEPBETX2 = -1.676955108000000L+01;
   CEPBAMX2 = -2.025027108000000L+01;
   CEZNETX2 = -8.3100000000000000L+00;
   CEZNAMX2 = -1.181000000000000L+01;
   CECUETX2 = -2.298387097000000L+01;
   CECUAMX2 = -2.646459635000000L+01;
   CECUETX = -1.928399666000000L+01;
   CECUAMX = -2.102435935000000L+01;
   CEFEETX2 = -7.096910013000000L+00;
   CEFEAMX2 = -1.057763539000000L+00;
  QAMDCU = 3.150000000000000L-07;   (*0.02 ppm=0.02L-03/63.546*)
   QAMDFE = 5.370000000000000L-07;  (*0.03 ppm=0.03L-03/55.847*)
   QAMDPB = 2.413000000000000L-06;  ( *0.5 ppm=0.5L-03/207.2*)
   QAMDZN = 1.530000000000000L-07;  (*0.01 ppm=0.01L-03/65.39*)
type
   ENXOFRE=(S2,HS,H2Saq,H2Sg,SO4,HSO4,H2SO4,S22,S2O3,S32,S42,S52,H2O);
   COBRE=(Cu1,Cu2,CuO2,HCuO2,GCuO2,GHCuO2,CuOH2aq,Cu2OH22,CuOH,CuOH3,CuOH42,
          CuOH2s,CuOs,Cu2Os,CuSs,Cu2Ss,CuFeS2s,CuSO4s);
   FERRO=(Fe2,Fe3,FeOH2,FeOH21,GFeOH21,FeO2,GFeO2,FeOH,FeOH3i,GFeOH3i,Fe2OH4,FeOH4,GFeOH4,
          HFeO2,GHFeO2,Fe2O3s,Fe3O4s,FeOH3s,FeOOHs,FeSO4s,FeSs,FeS2s);
   ZINCO=(Zn2,ZnOH,GZnOH,ZnO2,GZnO2,HZnO2,GHZnO2,ZnOH2i,ZnOH3,GZnOH3,ZnOH4,GZnOH4,ZnOs,
          ZnOH2s,ZnSs,ZnSO4s);
   CHUMBO=(Pb2,Pb4,PbO3,PbO4,PbOH,GPbOH,PbOH2,GPbOH2,HPbO2,GHPbO2,PbOH3,GPbOH3,PbOH4,
           Pb2OH3,Pb3OH42,Pb4OH4,Pb6OH8,PbOH2s,PbO2s,Pb3O4s,PbSs,PbSO4s);
   composto=(Cu,Pb,Fe,Zn,CuFeS2,Cu2S,CuS,FeS2,PbS,ZnS,CuX2,CuX,FeS,PbX2,S,ZnX2,PbSO4,FeX2,X2,Cu2O,
          FeSO4,CuSO4,ZnSO4,CuO, CuOH2,ZnO,FeOOH,ZnOH2,PbO,FeOH3,Fe2O3,Fe3O4,PbO2,Pb3O4,ghost);
   TIPOXANTATO=(Etyl,Amyl);
   mat1=array[1..48] of LongReal;
    matx=array[1..20] of LongReal;
    mats=array[1..45] of LongReal;
    raizes = array[1..20,1..30,1..82] of LongReal;
    constequil=array[1..18] of LongReal;
    REMCU=array[1..30,1..82] of LongReal;
    REMFE=array[1..30,1..82] of LongReal;
    REMS=array[1..30,1..82] of LongReal;
    REMPB=array[1..30,1..82] of LongReal;
    REMZN=array[1..30,1..82] of LongReal;
    REMX=array[1..30,1..82] of LongReal;
var
  xantato:tipoxantato;
  solido:composto;
  TC,T:LongReal;
  ELS:array [ENXOFRE] of LongReal;
```

```
ELCU:array [COBRE] of LongReal;
ELFE:array [FERRO] of LongReal;
ELZN:array [ZINCO] of LongReal;
ELPB:array [CHUMBO] of LongReal;
PH:array[1..30] of LongReal;
EH:array[1..82] of LongReal;
P,PbCEI:array[1..9] of LongReal;
K,FeCEI:array[1..5] of LongReal;
W,CuCEI:array[1..7] of LongReal;
Z,ZnCEI:array[1..6] of LongReal;
Q,SCEI:array[1..5] of LongReal;
X,XCEI,ETXCEI,AMXCEI:array[1..1] of LongReal;
CUIE0:array[1..8] of LongReal;
PBIE0:array[1..3] of LongReal;
SIE0:array[1..25] of LongReal;
FEIE0:array[1..4] of LongReal;
XIE0,ETXIE0,AMXIE0:array[1..1] of LongReal;
CUSE0:array[1..1] of LongReal;
SSE0:array[1..1] of LongReal;
FESE0:array[1..5] of LongReal;
ZNSE0:array[1..1] of LongReal;
PBSE0:array[1..3] of LongReal;
XSE0,ETXSE0,AMXSE0:array[1..1] of LongReal;
CUV:array[1..9] of LongReal;
SV:array[1..28] of LongReal;
FEV:array[1..4] of LongReal;
PBV:array[1..3] of LongReal;
XV:array[1..1] of LongReal;
SomCu:array [1..10] of LongReal;
SomFe: array [1..10] of LongReal;
SomPb:array [1..7] of LongReal;
SomZn: array [1..6] of LongReal;
SomS: array [1..12] of LongReal;
SomX: array [1..6] of LongReal;
Cuionico: array [1..4] of LongReal;
Feionico: array [1 ..5] of LongReal;
Pbionico: array [1..4] of LongReal;
Znionico: array [1 ..3] of LongReal;
Sionico: array [1..11] of LongReal;
Xionico: array [1..6] of LongReal;
COEF:array[1..48,1..30,1..82] of LongReal;
COEFX:array[1..21,1..30,1..82] of LongReal;
COEFS:array[1..45,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESCU:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESFE:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESS:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESPB:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESZN:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESX:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
TOTALMOLESCU:array [1..30,1..82] of LongReal;
TOTALMOLESFE:array [1..30,1..82] of LongReal;
TOTALMOLESS:array [1..30,1..82] of LongReal;
TOTALMOLESPB:array [1..30,1..82] of LongReal;
TOTALMOLESZN:array [1..30,1..82] of LongReal;
TOTALMOLESX:array [1..30,1..82] of LongReal;
CUGASTO:array [1..30,1..82] of LongReal;
FEGASTO:array [1..30,1..82] of LongReal;
PBGASTO:array [1..30,1..82] of LongReal;
ZNGASTO:array [1..30,1..82] of LongReal;
SGASTO:array [1..30,1..82] of LongReal;
XGASTO:array [1..30,1..82] of LongReal;
MOLESCUNF:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESFENF:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESSNF:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESPBNF:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESZNNF:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
MOLESXNF:array [composto,1..30,1..82] of LongReal;
aux,aux1,aux2,aux3,aux4,aux5:LongReal;
sumFe2mais,sumCu2mais,sumPb2mais,sumZn2mais,sumCu1mais,sumS2menos,sumSO42menos: LongReal;
sumS22menos,sumXmenos:LongReal;
ww,acd,bas,stepp,stepe:LongReal;
NS,NFe,NCu,NPb,NZn,NX:LongReal;
CEPBX2,CEZNX2,CECUX2,CECUX,CEFEX2:LongReal;
x0,y0:LongReal;
```

```
  i,j,m,fj,fm:integer;
  INFO:Real;
  nit:array [composto] of integer;
  filedata,fileout,fileoutpb,fileoutzn,fileoutcu,fileoutfe,fileraiz:text;
  D:array[1..30,1..82] of string[10];
  C:array[1..30,1..82] of string[10];
  A:array[1..30,1..82] of string[10];
  G:array[1..30,1..82] of string[10];
  B:array[1..30,1..82] of string[10];
  etiqueta: string[15];
  formula: string[10];
  cf:mat1;
  cfx:matx;
  cfs:mats;
  ROOT:^raizes;
  CES:^constequil;
  RESTCU:^REMCU;
  RESTFE:^REMFE;
  RESTPB:^REMPB;
  RESTZN:^REMZN;
  RESTS:^REMS;
  RESTX:^REMX;

FUNCTION POT(b,e:LongReal):LongReal;
  begin
     POT:=exp(e*ln(b))
  end;

FUNCTION LOG(a:LongReal):LongReal;
  begin
     LOG:=LN(a)/LN(10)
  end;

FUNCTION CuSulfato(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;          (*CuSO4*)
  var local:LongReal;
  begin
     local:=COEF[47,j,m]*XX;
     local:=local+COEF[1,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local+COEF[39,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEF[15,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEF[16,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEFS[26,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEFS[27,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEFS[28,j,m];
     CuSulfato:=local;
  end;

FUNCTION FCovelite(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;          (*CuS*)
  var local:LongReal;
  begin
     local:=COEF[47,j,m]*XX;
     local:=local+COEF[1,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local+COEF[39,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEF[17,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEF[18,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEFS[20,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEFS[21,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local-COEFS[22,j,m];
     FCovelite:=local;
  end;

FUNCTION FCalcocite(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;          (*Cu2S*)
```

```
  var local:LongReal;
   begin
      local:=COEF[48,j,m]*XX;
      local:=local+COEF[6,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[40,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[19,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[20,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[23,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[24,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[25,j,m];
      FCalcocite:=local;
   end;

FUNCTION FCalcopy(cf:mat1;cfs:mats;XX,YY:LongReal):LongReal;          (*CuFeS2*)
  var local:LongReal;
  begin
      local:=-COEFS[17,j,m]*YY;
      local:=local-COEFS[18,j,m;
      local:=local*YY;
      local:=-COEFS[19,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=local-COEF[27,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=local-COEF[28,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=local+COEF[47,j,m]*SQR(XX);
      local:=local+COEF[1,j,m]*XX;
      local:=local+COEF[42,j,m];
      FCalcopy:=local;
  end;

FUNCTION GCalcopy(cf:mat1;cfs:mats;XX,YY:LongReal):LongReal;          (*CuFeS2*)
  var local:LongReal;
  begin
      local:=-COEFS[17,j,m]*YY;
      local:=local-COEFS[18,j,m;
      local:=local*YY;
      local:=-COEFS[19,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=-COEF[27,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=local-COEF[28,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=local+COEF[43,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=local*YY;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[29,j,m];
      local:=local*YY;
      local:=local*YY;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[30,j,m];
      GCalcopy:=local;
  end;

FUNCTION DFXCalcopy(cf:mat1;cfs:mats;XX,YY:LongReal):LongReal;  (*CuFeS2- derivada de FXY em ordem a X*)
  var local:LongReal;
  begin
      local:=2*COEF[47,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[1,j,m];
      DFXCalcopy:=local;
  end;
```

```
FUNCTION DFYCalcopy(cf:mat1;cfs:mats;XX,YY:LongReal):LongReal;  (*CuFeS2- derivada de FXY em ordem a Y*)
var local:LongReal;
 begin
    local:=-5*COEFS[17,j,m]*YY;
    local:=local-4*COEF[18,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=-3*COEFS[19,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=-2*COEF[27,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local-COEF[28,j,m];
    DFYCalcopy:=local;
 end;

FUNCTION DGXCalcopy(cf:mat1;cfs:mats;XX,YY:LongReal):LongReal;   CuFeS2- derivada de GXY em ordem a X*)
 var local:LongReal;
 begin
    local:=-COEFS[17,j,m];*YY
    local:=local*-COEF[18,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=-COEFS[19,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=-COEF[27,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local-COEF[28,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local+COEF[43,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local*YY;
    local:=local*XX;
    local:=2*local;
    local:=local+COEF[29,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local*YY;
    DGXCalcopy:=local;
 end;

 FUNCTION DGYCalcopy(cf:mat1;cfs:mats;XX,YY:LongReal):LongReal;  *CuFeS2- derivada de GXY em ordem a Y*)
 var local:LongReal;
 begin
    local:=-9*COEFS[17,j,m]*YY;
    local:=local-8*COEF[18,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=-7*COEFS[19,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=-6*COEF[27,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local-5*COEF[28,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local+4*COEF[43,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local*YY;
    local:=local*XX;
    local:=local+2*COEF[29,j,m];
    local:=local*YY;
    local:=local*XX;
    DGYCalcopy:=local;
 end;

FUNCTION FeSulfato(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;
 var local:LongReal;
 begin
    local:=COEF[2,j,m]*XX;
    local:=local+COEF[3,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local+COEF[41,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[21,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[22,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[29,j,m];
    local:=local*XX;
```

```
      local:=local-COEFS[30,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[31,j,m];
      FeSulfato:=local;
  end;

FUNCTION FPirrotite(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;
  var local:LongReal;
  begin
      local:=COEF[2,j,m]*XX;
      local:=local+COEF[3,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[41,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[23,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[24,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[32,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[33,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[34,j,m];
      FPirrotite:=local;
  end;

FUNCTION FPirite(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;
  var local:LongReal;
  begin
     local:=COEF[2,j,m]*XX;
     local:=local+COEF[3,j,m];
     local:=local*XX;
     local:=local+COEF[41,j,m];
     local:=local*POT(XX,5.00000000000000000L-01);
     local:=local-COEF[25,j,m];
     local:=local*POT(XX,5.00000000000000000L-01);
     local:=local-COEF[26,j,m];
     local:=local*POT(XX,5.00000000000000000L-01);
     local:=local-COEFS[35,j,m];
     local:=local*POT(XX,5.00000000000000000L-01);
     local:=local-COEFS[36,j,m];
     local:=local*POT(XX,5.00000000000000000L-01);
     local:=local-COEFS[37,j,m];
     FPirite:=local;
  end;

FUNCTION PbSulfato(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;
  var local:LongReal;
  begin
      local:=COEF[10,j,m]*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[11,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[12,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[46,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[13,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEF[44,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[31,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEF[32,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[14,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[15,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local-COEFS[16,j,m];
      PbSulfato:=local;
  end;

FUNCTION Fgalena(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;
```

```
 var local:LongReal;
 begin
    local:=COEF[10,j,m]*XX;
    local:=local*XX;
    local:=local+COEF[11,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local+COEF[12,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local+COEF[46,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local+COEF[13,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local+COEF[44,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[33,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[34,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[11,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[12,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[13,j,m];
    FGalena:=local;
 end;

FUNCTION ZnSulfato(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;
 var local:LongReal;
 begin
    local:=COEF[14,j,m]*XX;
    local:=local+COEF[45,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[35,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[36,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[38,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[39,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[40,j,m];
    ZnSulfato:=local;
 end;

FUNCTION FBlenda(cf:mat1;cfs:mats;XX:LongReal):LongReal;
 var local:LongReal;
 begin
    local:=COEF[14,j,m]*XX;
    local:=local+COEF[45,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[37,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEF[38,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[41,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[42,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local-COEFS[43,j,m];
    FBlenda:=local;
 end;

FUNCTION Fxantatopb (K:mat1;L:matx;XX:LongReal):LongReal;
 var local:LongReal;
 begin
    local:=-COEFX[3,j,m]*XX;
    local:=local-COEFX[4,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local+COEFX[14,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local*XX;
    local:=local+COEFX[5,j,m];
    local:=local*XX;
    local:=local*XX;
```

```
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[6,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[7,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[8,j,m];
      Fxantatopb:=local;
  end;

FUNCTION Fxantatocu (K:mat1;L:matx;XX:LongReal):LongReal;
  var local:LongReal;
  begin
      local:=-COEFX[3,j,m]*XX;
      local:=local-COEFX[4,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[15,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[9,j,m];
      Fxantatocu:=local;
  end;

FUNCTION Fxantatozn (K:mat1;L:matx;XX:LongReal):LongReal;
  var local:LongReal;
  begin
      local:=-COEFX[3,j,m]*XX;
      local:=local-COEFX[4,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[16,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[10,j,m];
      Fxantatozn:=local;
  end;

FUNCTION Fxantatofe (K:mat1;L:matx;XX:LongReal):LongReal;
  var local:LongReal;
  begin
      local:=-COEFX[3,j,m]*XX;
      local:=local-COEFX[4,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[17,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[11,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[12,j,m];
      Fxantatofe:=local;
  end;

FUNCTION Fxantatocu1 (K:mat1;L:matx;XX:LongReal):LongReal;
  var local:LongReal;
  begin
      local:=-COEFX[1,j,m]*XX;
      local:=local-COEFX[2,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[18,j,m];
      local:=local*XX;
      local:=local+COEFX[13,j,m];
      Fxantatocu1:=local;
  end;

PROCEDURE GIBBS;
begin
ELS[S2]:=1.000000000000000L-05*SQR(TC)+4.160000000000000L-2*TC+1.949700000000000L+01;
ELS[HS]:=6.000000000000000L-05*SQR(TC)+2.080000000000000L-02*TC+2.353500000000000L+00;
ELS[SO4]:=1.000000000000000L-04*SQR(TC)+1.274000000000000L-01*TC-1.811900000000000L+02;
ELS[HSO4]:=1.050000000000000000L-01*TC-1.832800000000000000L+02;
```

```
ELS[H2SO4]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)+1.2660000000000000L-01*TC-1.8118000000000000L+02;
ELS[H2Sg]:=7.0000000000000000L-06*SQR(TC)-1.0600000000000000L-02*TC-7.7041000000000000L+00;
ELS[H2Saq]:=2.0000000000000000L-05*SQR(TC)+9.0000000000000000L-03*TC-6.7528000000000000L+00;
ELS[S22]:=2.0000000000000000L-05*SQR(TC)+3.8500000000000000L-02*TC+1.8062000000000000L+01;
ELS[S2O3]:=7.0000000000000000L-05*SQR(TC)+1.0080000000000000L-01*TC-1.2654000000000000L+02;
ELS[S32]:=3.0000000000000000L-05*SQR(TC)+3.6900000000000000L-02*TC+1.6704000000000000L+01;
ELS[S42]:=4.0000000000000000L-05*SQR(TC)+3.5100000000000000L-02*TC+1.5686000000000000L+01;
ELS[S52]:=5.0000000000000000L-05*SQR(TC)+3.3300000000000000L-02*TC+1.4938000000000000L+01;
ELS[H2O]:=-1.0000000000000000L-05*SQR(TC)+3.9600000000000000L-02*TC-5.7661000000000000L+01;
ELFE[Fe2]:=-8.0000000000000000L-06*SQR(TC)+8.6000000000000000L-03*TC-1.9063000000000000L+01;
ELFE[Fe3]:=3.4900000000000000L-02*TC-1.9747000000000000L+00;
ELFE[FeOH2]:=4.9500000000000000L-02*TC-5.6029000000000000L+01;
ELFE[FeOH21]:=7.1300000000000000L-02*TC-8.5264000000000000L+01;
ELFE[GFeOH21]:=-7.0000000000000000L-05*SQR(TC)+8.5000000000000000L-03*TC-1.0338000000000000L+02;
ELFE[FeO2]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)+8.1800000000000000L-02*TC-4.6822000000000000L+01;
ELFE[GFeO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.8100000000000000L-02*TC-7.3220000000000000L+01;
ELFE[FeOH]:=-1.0000000000000000L-05*SQR(TC)+3.8600000000000000L-02*TC-6.7248000000000000L+01;
ELFE[FeOH3i]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+1.3390000000000000L-01*TC-1.0794000000000000L+02;
ELFE[GFeOH3i]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.3600000000000000L-02*TC-1.4824000000000000L+02;
ELFE[FeOH4]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)+1.9260000000000000L-01*TC-1.2975000000000000L+02;
ELFE[GFeOH4]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.7200000000000000L-02*TC-1.8662000000000000L+02;
ELFE[Fe2OH4]:=5.0000000000000000L-05*SQR(TC)+1.1320000000000000L-01*TC-1.1461000000000000L+02;
ELFE[HFeO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+7.9000000000000000L-02*TC-6.6477000000000000L+01;
ELFE[GHFeO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.3600000000000000L-02*TC-9.1538000000000000L+01;
ELCU[Cu1]:=-1.0000000000000000L-05*SQR(TC)-1.6900000000000000L-02*TC+1.2373000000000000L+01;
aux:=6.0000000000000000L-15*POT(TC,5)-7.0000000000000000L-12*POT(TC,4)+4.0000000000000000L-09*POT(TC,3);
ELCU[Cu2]:=aux-1.0000000000000000L-06*SQR(TC)+6.0000000000000000L-04*TC+1.5617000000000000L+01;
ELCU[CuO2]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)+8.3200000000000000L-02*TC-1.9738000000000000L+01;
ELCU[GCuO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.8100000000000000L-02*TC-4.6520000000000000L+01;
ELCU[HCuO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+8.0400000000000000L-02*TC-3.7603000000000000L+01;
ELCU[GHCuO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.3600000000000000L-02*TC-6.3048000000000000L+01;
ELCU[CuOH2aq]:=3.0000000000000000L-05*SQR(TC)+1.1560000000000000L-01*TC-6.2467000000000000L+01;
ELCU[Cu2OH22]:=-6.7470000000000000L+01;
ELCU[CuOH]:=-3.0520000000000000L+01;
ELCU[CuOH3]:=-1.1190000000000000L+02;
ELCU[CuOH42]:=-1.5708000000000000L+02;
ELZN[Zn2]:=-3.0000000000000000L-06*SQR(TC)+5.7000000000000000L-03*TC-3.5275000000000000L+01;
ELZN[ZnOH]:=-7.0000000000000000L-06*SQR(TC)+3.4800000000000000L-02*TC-6.9500000000000000L+01;
ELZN[GZnOH]:=-7.0000000000000000L-05*SQR(TC)+8.5000000000000000L-03*TC-7.7588000000000000L+01;
ELZN[ZnO2]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)+8.5200000000000000L-02*TC-6.7145000000000000L+01;
ELZN[GZnO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.8100000000000000L-02*TC-9.4480000000000000L+01;
ELZN[HZnO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+8.2400000000000000L-02*TC-8.4520000000000000L+01;
ELZN[GHZnO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.3600000000000000L-02*TC-1.1052000000000000L+02;
ELZN[ZnOH2i]:=9.0000000000000000L-05*SQR(TC)+1.1790000000000000L-01*TC-1.1333000000000000L+02;
ELZN[ZnOH3]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+1.3740000000000000L-01*TC-1.2596000000000000L+02;
ELZN[GZnOH3]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.3600000000000000L-02*TC-1.6720000000000000L+02;
ELZN[ZnOH4]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)+1.9600000000000000L-01*TC-1.5005000000000000L+02;
ELZN[GZnOH4]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.7200000000000000L-02*TC-2.0786000000000000L+02;
ELPB[Pb2]:=2.0000000000000000L-05*SQR(TC)-1.9300000000000000L-02*TC-5.3839000000000000L+00;
ELPB[Pb4]:=7.2300000000000000L+01;
ELPB[PbO3]:=-6.6340000000000000L+01;
ELPB[PbO4]:=-6.7420000000000000L+01;
ELPB[Pb2OH3]:=-5.9720000000000000L+01;
ELPB[PbOH]:=-7.0000000000000000L-06*SQR(TC)+4.0300000000000000L-02*TC-4.3168000000000000L+01;
ELPB[GPbOH]:=-7.0000000000000000L-05*SQR(TC)+8.5000000000000000L-03*TC-5.2768000000000000L+01;
ELPB[PbOH2]:=-3.0000000000000000L-05*SQR(TC)+9.4200000000000000L-02*TC-6.9626000000000000L+01;
ELPB[GPbOH2]:=-9.5800000000000000L+01;
ELPB[HPbO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+8.7900000000000000L-02*TC-5.4638000000000000L+01;
ELPB[GHPbO2]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.3600000000000000L-02*TC-8.2148000000000000L+01;
ELPB[PbOH3]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+1.4290000000000000L-01*TC-9.6100000000000000L+01;
ELPB[PbOH4]:=-1.7891000000000000L+02;
ELPB[GPbOH3]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)-1.3600000000000000L-02*TC-1.3885000000000000L+02;
ELPB[Pb3OH42]:=1.0000000000000000L-04*SQR(TC)+1.1340000000000000L-01*TC-2.1521000000000000L+02;
ELPB[Pb4OH4]:=2.0000000000000000L-04*SQR(TC)+9.3400000000000000L-02*TC-2.2627000000000000L+02;
ELPB[Pb6OH8]:=3.0000000000000000L-04*SQR(TC)+2.1600000000000000L-01*TC-4.3586000000000000L+02;
ELFE[Fe2O3s]:=6.5400000000000000L-02*TC-1.7905000000000000L+02;
ELFE[Fe3O4s]:=8.2200000000000000L-02*TC-2.4470000000000000L+02;
ELFE[FeOH3s]:=1.0160000000000000L-01*TC-1.6900000000000000L+02;
ELFE[FeOOHs]:=5.6600000000000000L-02*TC-1.1790000000000000L+02;
ELFE[FeSO4s]:=8.3400000000000000L-02*TC-1.9000000000000000L+02;
ELFE[FeSO4s]:=8.3400000000000000L-02*TC-1.9000000000000000L-12*POT(TC,5)+7.0000000000000000L-10*POT(TC,4);
aux:=8.0000000000000000L-16*POT(TC,6)-1.0000000000000000L-12*POT(TC,5)+7.0000000000000000L-10*POT(TC,4);
aux:=8.0000000000000000L-16*POT(TC,6)-1.0000000000000000L-12*POT(TC,5)+7.0000000000000000L-10*POT(TC,4);
aux1:=aux-2.0000000000000000L-07*POT(TC,3)+2.0000000000000000L-05*SQR(TC)-7.0000000000000000L-04*TC;
aux1:=aux-2.0000000000000000L-07*POT(TC,3)+2.0000000000000000L-05*SQR(TC)-7.0000000000000000L-04*TC;
ELFE[FeSs]:=aux1-2.4362000000000000L+01;
ELFE[FeS2s]:=3.0000000000000000L-06*SQR(TC)+9.0000000000000000L-03*TC-3.8486000000000000L+01;
```

```
ELCU[CuOH2s]:=6.7300000000000000L-02*TC-8.749000000000000L+01;
ELCU[CuOs]:=2.2200000000000000L-02*TC-3.121800000000000L+01;
ELCU[Cu2Os]:=1.8300000000000000L-02*TC-3.580200000000000L+01;
aux:=7.0000000000000000L-14*POT(TC,6)-2.0000000000000000L-11*POT(TC,5)+9.0000000000000000L-10*POT(TC,4);
aux1:=aux+1.0000000000000000L-08*POT(TC,3)-3.0000000000000000L-06*SQR(TC)-2.0000000000000000L-04*TC;
ELCU[CuSs]:=aux1-1.2773000000000000L+01;
ELCU[Cu2Ss]:=-2.0000000000000000L-06*SQR(TC)-4.1000000000000000L-03*TC-2.0561000000000000L+01;
aux:=-7.0000000000000000L-09*POT(TC,3)+1.0000000000000000L-05*SQR(TC)-1.0000000000000000L-03*TC;
ELCU[CuFeS2s]:=aux-4.5528000000000000L+01;
ELCU[CuSO4s]:=8.7700000000000000L-02*TC-1.6043000000000000L+02;
ELZN[ZnOs]:=2.4000000000000000L-02*TC-7.7196000000000000L+01;
ELZN[ZnOH2s]:=7.2400000000000000L-02*TC-1.3434000000000000L+02;
ELZN[ZnSs]:=3.8000000000000000L-03*TC-4.7159000000000000L+01;
ELZN[ZnSO4s]:=8.9400000000000000L-02*TC-2.1052000000000000L+02;
aux:=-2.0000000000000000L-12*POT(TC,5)+4.0000000000000000L-10*POT(TC,4)-3.0000000000000000L-08*POT(TC,3);
ELPB[PbO2s]:=aux-1.0000000000000000L-06*SQR(TC)+4.7400000000000000L-02*TC-5.2666000000000000L+01;
ELPB[Pb3O4s]:=-8.0000000000000000L-06*SQR(TC)+9.4200000000000000L-02*TC-1.4614000000000000L+02;
aux:=5.0000000000000000L-12*POT(TC,5)-1.0000000000000000L-09*POT(TC,4)+1.0000000000000000L-07*POT(TC,3);
ELPB[PbSs]:=aux-4.0000000000000000L-06*SQR(TC)+1.4000000000000000L-03*TC-2.3215000000000000L+01;
ELPB[PbSO4s]:=8.5800000000000000L-02*TC-1.9722000000000000L+02;
ELPB[PbOH2s]:=-1.0006000000000000L+02;
end;

PROCEDURE SULFATOCU;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                         cf[i]:=COEF[i,j,m];
                       end;
    for i:=1 to 45 do begin
                         cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                       end;
    nit[CuSO4]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.0000000000000000L-100;  b:=RESTCU^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:= CuSulfato (cf,cfs,a);  Fb:= CuSulfato (cf,cfs,b);
      nit[CuSO4]:= nit[CuSO4]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.0000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:= CuSulfato (cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[CuSO4]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[1,j,m]:=5.0000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[1,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE COVELITE;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                         cf[i]:=COEF[i,j,m];
                       end;
    for i:=1 to 45 do begin
                         cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                       end;
    nit[CuS]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.0000000000000000L-100;  b:=RESTCU^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
```

```
    REPEAT
      Fa:=FCovelite(cf,cfs,a);  Fb:=FCovelite(cf,cfs,b);
      nit[CuS]:= nit[CuS]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.0000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=FCovelite(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[CuS]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[2,j,m]:=5.0000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[2,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE CALCOCITE;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                         if[i]:=COEF[i,j,m];
                       end;
    for i:=1 to 45 do begin
                         cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                       end;
    nit[Cu2S]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.0000000000000000L-100;  b:=RESTCU^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=FCalcocite(cf,cfs,a);  Fb:=FCalcocite(cf,cfs,b);
      nit[Cu2S]:= nit[Cu2S]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.0000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=FCalcocite(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[Cu2S]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[3,j,m]:=5.0000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[3,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE CALCOPIRITE;
var
    Jacob,jacinv,adj:array[1..2,1..2] of LongReal;
    SOLINIC:array[1..2] of LongReal;
    SOL:array[1..2] of LongReal;
    FUN:array [1..2] of LongReal;
    PROD:array [1..2] of LongReal;
    difin:array [1..2] of LongReal;
    dif:array [1..2] of LongReal;
    det,sum: LongReal;
    aux, aux1,aux2:LongReal;
    i,ll:integer;
    a,b,c,d:LongReal;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                         cf[i]:=COEF[i,j,m];
                       end;
    for i:=1 to 45 do begin
                         cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                       end;
```

```
    x0:=NCu;
    y0:=NS;
    SOLINIC[1]:=x0;
    SOLINIC[2]:=y0;
    SOL[1]:=x0;
    SOL[2]:=y0;
    nit[CuFeS2]:=0;
    REPEAT
      FOR i:=1 to 2 do begin SOLINIC[i]:=SOL[i]; end;
      nit[CuFeS2]:=nit[CuFeS2]+1;
      Jacob [1,1]:=DFXcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Jacob [1,2]:=DFYcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Jacob [2,1]:=DGXcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Jacob [2,2]:=DGYcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Fun[1]:=Fcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      Fun[2]:=Gcalcopy(cf,cfs,SOL[1],SOL[2]);
      det:=Jacob[1,1]*Jacob[2,2]-Jacob[2,1]*Jacob[1,2];
      adj[1,1]:=Jacob[2,2]/det;
      adj[1,2]:=-Jacob[2,1]/det;
      adj[2,1]:=-Jacob[1,2]/det;
      adj[2,2]:=Jacob[1,1]/det;
      Jacinv[1,1]:=adj[1,1];
      Jacinv[1,2]:=adj[2,1];
      Jacinv[2,1]:=adj[1,2];
      Jacinv[2,2]:=adj[2,2];
      for i:=1 to 2 do
      begin
        sum:=0;
        FOR ll:=1 to 2 do
                    begin
                      sum:=sum+Jacinv[i,ll]*Fun[ll];
                    end;
        Prod[i]:=sum;
      end;
      SOL[1]:=SOLINIC[1]-Prod[1];
      SOL[2]:=SOLINIC[2]-Prod[2];
      dif[1]:=abs(SOLINIC[1]- SOL[1]);
      dif[2]:=abs(SOLINIC[2]-SOL[2]);
    UNTIL (dif[1]<1.0000000000000000L-50) and (dif[2]<1.0000000000000000L-50) or  (nit[CuFeS2]=10000);
    ROOT^[4,j,m]:=SOL[1];                    (*RAIZ PARA Cu2+*)
    ROOT^[5,j,m]:=CES^[7]/(SOL[1]*SQR(SOL[2]));    (*RAIZ PARA Fe2+*)
    ROOT^[6,j,m]:=SOL[2];                    (*RAIZ PARA S2-*)
END;

PROCEDURE SULFATOFE;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                        if[i]:=COEF[i,j,m];
                      end;
    for i:=1 to 45 do begin
                        cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                      end;
    nit[FeSO4]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.0000000000000000L-100;  b:=RESTFE^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=Fesulfato(cf,cfs,a);  Fb:=Fesulfato(cf,cfs,b);
      nit[FeSO4]:= nit[FeSO4]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                begin
                  corda:=5.0000000000000000L-01*(a+b);
                  Fcorda:=Fesulfato(cf,cfs,corda);
                  if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                end
                else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[FeSO4]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[7,j,m]:=5.0000000000000000L-01*(a+b)
    else
```

```
    begin
      ROOT^[7,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE PIRROTITE;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                          if[i]:=COEF[i,j,m];
                        end;
    for i:=1 to 45 do begin
                          cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                        end;
    nit[FeS]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTFE^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=FPirrotite(cf,cfs,a);  Fb:=FPirrotite(cf,cfs,b);
      nit[FeS]:= nit[FeS]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=FPirrotite(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[FeS]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[8,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[8,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE PIRITE;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                          if[i]:=COEF[i,j,m];
                        end;
    for i:=1 to 45 do begin
                          cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                        end;
    nit[FeS2]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTFE^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=FPirite(cf,cfs,a);  Fb:=FPirite(cf,cfs,b);
      nit[FeS2]:= nit[FeS2]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=FPirite(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[FeS2]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[9,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[9,j,m]:=-1;
    end;
END;
```

```
PROCEDURE SULFATOPB;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                          if[i]:=COEF[i,j,m];
                        end;
    for i:=1 to 45 do begin
                          cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                        end;
    nit[PbSO4]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTPB^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=Pbsulfato(cf,cfs,a);  Fb:=Pbsulfato(cf,cfs,b);
      nit[PbSO4]:= nit[PbSO4]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=Pbsulfato(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[PbSO4]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[10,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[10,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE GALENA;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                          if[i]:=COEF[i,j,m];
                        end;
    for i:=1 to 45 do begin
                          cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                        end;
    nit[PbS]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTPB^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=FGalena(cf,cfs,a);  Fb:=FGalena(cf,cfs,b);
      nit[PbS]:= nit[PbS]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=FGalena(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[PbS]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[11,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[11,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE SULFATOZN;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
```

```
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                          if[i]:=COEF[i,j,m];
                        end;
    for i:=1 to 45 do begin
                          cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                        end;
    nit[ZnSO4]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTZN^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=Znsulfato(cf,cfs,a);  Fb:=Znsulfato(cf,cfs,b);
      nit[ZnSO4]:= nit[ZnSO4]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=Znsulfato(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[ZnSO4]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[12,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[12,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE BLENDA;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                          if[i]:=COEF[i,j,m];
                        end;
    for i:=1 to 45 do begin
                          cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                        end;
    nit[ZnS]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTZN^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=FBlenda(cf,cfs,a);  Fb:=FBlenda(cf,cfs,b);
      nit[ZnS]:= nit[ZnS]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=FBlenda(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[ZnS]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[13,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[13,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE XANTATOCHUMBO;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
```

```
                    if[i]:=COEF[i,j,m];
                  end;
  for i:=1 to 45 do begin
                    cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                  end;
  nit[PbX2]:=0;
  INFO:=0;
  a0:=a; b0:=b;
  a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTX^[j,m];
  REPEAT
    Fa:=Fxantatopb(cf,cfs,a);  Fb:=Fxantatopb(cf,cfs,b);
    nit[PbX2]:= nit[PbX2]+1;
    if Fa*Fb<0 then
              begin
                corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                Fcorda:=Fxantatopb(cf,cfs,corda);
                if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
              end
              else INFO:=1;
    cc:=abs(a0-b0);
  UNTIL (nit[PbX2]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
  if INFO=0 then ROOT^[14,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
  else
  begin
    ROOT^[14,j,m]:=-1;
  end;
END;

PROCEDURE XANTATOZINCO;
var
  a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
  cc                          :LongReal;
  i                           :Integer;
BEGIN
  for i:=1 to 48 do begin
                    if[i]:=COEF[i,j,m];
                  end;
  for i:=1 to 45 do begin
                    cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                  end;
  nit[ZnX2]:=0;
  INFO:=0;
  a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTX^[j,m];
  a0:=a; b0:=b;
  REPEAT
    Fa:=Fxantatozn(cf,cfs,a);  Fb:=Fxantatozn(cf,cfs,b);
    nit[ZnX2]:= nit[ZnX2]+1;
    if Fa*Fb<0 then
              begin
                corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                Fcorda:=Fxantatozn(cf,cfs,corda);
                if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
              end
              else INFO:=1;
    cc:=abs(a0-b0);
  UNTIL (nit[ZnX2]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
  if INFO=0 then ROOT^[15,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
  else
  begin
    ROOT^[15,j,m]:=-1;
  end;
END;

PROCEDURE XANTATOCOBRE;
var
  a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
  cc                          :LongReal;
  i                           :Integer;
BEGIN
  for i:=1 to 48 do begin
                    if[i]:=COEF[i,j,m];
                  end;
  for i:=1 to 45 do begin
                    cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
```

```
                    end;
    nit[CuX2]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTX^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=Fxantatocu(cf,cfs,a);  Fb:=Fxantatocu(cf,cfs,b);
      nit[CuX2]:= nit[CuX2]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=Fxantatocu(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[CuX2]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[16,j,m]:=5.0000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[16,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE XANTATOCOBRE1;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                        if[i]:=COEF[i,j,m];
                      end;
    for i:=1 to 45 do begin
                        cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                      end;
    nit[CuX]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTX^[j,m];
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=Fxantatocu1(cf,cfs,a);  Fb:=Fxantatocu1(cf,cfs,b);
      nit[CuX]:= nit[CuX]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=Fxantatocu1(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[CuX]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[17,j,m]:=5.0000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[17,j,m]:=-1;
    end;
END;

PROCEDURE XANTATOFERRO;
var
    a,b,a0,b0,corda,Fa,Fb,Fcorda:LongReal;
    cc                          :LongReal;
    i                           :Integer;
BEGIN
    for i:=1 to 48 do begin
                        if[i]:=COEF[i,j,m];
                      end;
    for i:=1 to 45 do begin
                        cfs[i]:=COEFS[i,j,m];
                      end;
    nit[FeX2]:=0;
    INFO:=0;
    a:=1.000000000000000L-100;  b:=RESTX^[j,m];
```

```
    a0:=a; b0:=b;
    REPEAT
      Fa:=Fxantatofe(cf,cfs,a);  Fb:=Fxantatofe(cf,cfs,b);
      nit[FeX2]:= nit[FeX2]+1;
      if Fa*Fb<0 then
                  begin
                    corda:=5.000000000000000L-01*(a+b);
                    Fcorda:=Fxantatofe(cf,cfs,corda);
                    if Fa*Fcorda>0 then a:=corda else b:=corda;
                  end
                  else INFO:=1;
      cc:=abs(a0-b0);
    UNTIL (nit[CuX2]>(NITER+LOG(abs(cc))))  or (INFO=1);
    if INFO=0 then ROOT^[18,j,m]:=5.000000000000000L-01*(a+b)
    else
    begin
      ROOT^[18,j,m]:=-1;
    end;
END;


                                                    (* programa principal *)
BEGIN
    NEW(ROOT);
    NEW(CES);
    NEW(RESTCU);
    NEW(RESTFE);
    NEW(RESTPB);
    NEW(RESTZN);
    NEW(RESTS);
    NEW(RESTX);
    rewrite(fileout,'/users/afuturo/plutao/xantato/xantatoglobal.res');
    rewrite(fileoutpb,'/users/afuturo/plutao/xantato/pbxantato.res');
    rewrite(fileoutzn,'/users/afuturo/plutao/xantato/znxantato.res');
    rewrite(fileoutcu,'/users/afuturo/plutao/xantato/cuxantato.res');
    rewrite(fileoutfe,'/users/afuturo/plutao/xantato/fexantato.res');
    rewrite(fileraiz,'/users/afuturo/plutao/xantato/rxantato.res');
    writeln('Guess inicial para Temperatura');
    write('TC= ?');readln (TC);
    writeln('Introduza valores de NS, NCu, NFe, NPb , NZn e NX');
    write('NCu= ?');readln (NCu);
    write('NFe= ?');readln (NFe);
    write('NPb= ?');readln (NPb);
    write('NZn= ?');readln (NZn);
    write('NS= ?');readln (NS);
    write('NX= ?');readln (NX);    }
    writeln('Escolha tipo de xantato');
    write('Tipo xantato= ?');readln (xantato);

    GIBBS;

    T:=TC+2.731500000000000000000L+02;

    stepp:=0.5;
    stepe:=5.000000000000000000000L-02;

    j:=0; acd:=0;
    repeat(* ciclo de pH *)
     j:=j+1; PH[j]:=acd;
    { writeln('pH = ',PH); }
     m:=0; bas:=-2;
     repeat(*ciclo de Eh *)
      m:=m+1; EH[m]:=bas;
     { writeln('Eh = ',EH); }

                                    (* calculo de FeCEI *)
    FeCEI[1]:=POT(10,((ELFE[GFeO2]-ELFE[Fe2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
    FeCEI[2]:=POT(10,((ELFE[GFeOH3i]-ELFE[Fe2]-3*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
    FeCEI[3]:=POT(10,((ELFE[GFeOH4]-ELFE[Fe2]-4*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
    FeCEI[4]:=POT(10,((ELFE[FeOH]-ELFE[Fe2]-ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
    FeCEI[5]:=POT(10,((ELFE[GHFeO2]-ELFE[Fe2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));

                                    (* calculo de CuCEI *)
    CuCEI[1]:=POT(10,((ELCU[GCuO2]-ELCU[Cu2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
```

```
CuCEI[2]:=POT(10,((ELCU[GHCuO2]-ELCU[Cu2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
CuCEI[3]:=POT(10,((ELCU[CuOH2aq]-ELCU[Cu2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
CuCEI[4]:=POT(10,((ELCU[Cu2OH22]-2*ELCU[Cu2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
CuCEI[5]:=POT(10,((ELCU[CuOH]-ELCU[Cu2]-ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
CuCEI[6]:=POT(10,((ELCU[CuOH3]-ELCU[Cu2]-3*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
CuCEI[7]:=POT(10,((ELCU[CuOH42]-ELCU[Cu2]-4*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));

                    (* calculo de PbCEI *)
PbCEI[1]:=POT(10,((ELPB[Pb6OH8]-6*ELPB[Pb2]-8*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[2]:=POT(10,((ELPB[Pb4OH4]-4*ELPB[Pb2]-4*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[3]:=POT(10,((ELPB[Pb3OH42]-3*ELPB[Pb2]-4*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[4]:=POT(10,((ELPB[GPbOH]-ELPB[Pb2]-ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[5]:=POT(10,((ELPB[GPbOH2]-ELPB[Pb2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[6]:=POT(10,((ELPB[GPbOH3]-ELPB[Pb2]-3*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[7]:=POT(10,((ELPB[GHPbO2]-ELPB[Pb2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[8]:=POT(10,((ELPB[PbOH4]-ELPB[Pb2]-4*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
PbCEI[9]:=POT(10,((ELPB[Pb2OH3]-2*ELPB[Pb2]-ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));

                    (* calculo de ZnCEI *)
ZnCEI[1]:=POT(10,((ELZN[GHZnO2]-ELZN[Zn2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
ZnCEI[2]:=POT(10,((ELZN[GZnOH]-ELZN[Zn2]-ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
ZnCEI[3]:=POT(10,((ELZN[GZnO2]-ELZN[Zn2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
ZnCEI[4]:=POT(10,((ELZN[ZnOH2i]-ELZN[Zn2]-2*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
ZnCEI[5]:=POT(10,((ELZN[GZnOH3]-ELZN[Zn2]-3*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));
ZnCEI[6]:=POT(10,((ELZN[GZnOH4]-ELZN[Zn2]-4*ELS[H2O])/(-R*T*LN(10))));

                    (* calculo de SCEI *)
SCEI[1]:=POT(10,((ELS[HSO4]-ELS[SO4])/(-R*T*LN(10))));
SCEI[2]:=POT(10,((ELS[H2SO4]-ELS[SO4])/(-R*T*LN(10))));
SCEI[3]:=POT(10,((ELS[H2Saq]-ELS[S2])/(-R*T*LN(10))));
SCEI[4]:=POT(10,((ELS[H2Sg]-ELS[S2])/(-R*T*LN(10))));
SCEI[5]:=POT(10,((ELS[HS]-ELS[S2])/(-R*T*LN(10))));

                    (* calculo de XCEI *)
ETXCEI[1]:=POT(10,((-2.0972891310000000000L+00)/(-R*T*LN(10))));
AMXCEI[1]:=POT(10,((-2.3477800880000000000L+00)/(-R*T*LN(10))));

                    (* calculo de E0 *)
FEIE0[1]:=(ELFE[Fe3]-ELFE[Fe2])/F;
FEIE0[2]:=(ELFE[FeOH2]-ELFE[Fe2]-ELS[H2O])/F;
FEIE0[3]:=(ELFE[GFeOH21]-ELFE[Fe2]-2*ELS[H2O])/F;
FEIE0[4]:=(ELFE[Fe2OH4]-2*ELFE[Fe2]-2*ELS[H2O])/(2*F);
PBIE0[1]:=(ELPB[Pb4]-ELPB[Pb2])/(2*F);
PBIE0[2]:=(ELPB[PbO3]-ELPB[Pb2]-3*ELS[H2O])/(2*F);
PBIE0[3]:=(ELPB[PbO4]-ELPB[Pb2]-4*ELS[H2O])/(2*F);
SIE0[1]:=(ELS[SO4]-ELS[S2]-4*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[2]:=(ELS[SO4]-ELS[HS]-4*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[3]:=(ELS[SO4]-ELS[H2Saq]-4*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[4]:=(ELS[SO4]-ELS[H2Sg]-4*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[5]:=(2*ELS[SO4]-ELS[S22]-8*ELS[H2O])/(14*F);
SIE0[6]:=(ELS[HSO4]-ELS[S2]-4*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[7]:=(ELS[H2SO4]-ELS[S2]-4*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[8]:=(ELS[S22]-2*ELS[S2])/(2*F);
SIE0[9]:=(ELS[HSO4]-5.000000000000000L-01*ELS[S22]-4*ELS[H2O])/(7*F);
SIE0[10]:=(ELS[H2SO4]-5.000000000000000L-01*ELS[S22]-4*ELS[H2O])/(7*F);
SIE0[11]:=(5.000000000000000L-01*ELS[S22]-ELS[H2Saq])/F;
SIE0[12]:=(5.000000000000000L-01*ELS[S22]-ELS[H2Sg])/F;
SIE0[13]:=(5.000000000000000L-01*ELS[S22]-ELS[HS])/F;
SIE0[14]:=(2*ELS[SO4]-ELS[S2O3]-5*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[15]:=(3*ELS[SO4]-ELS[S32]-12*ELS[H2O])/(20*F);
SIE0[16]:=(4*ELS[SO4]-ELS[S42]-16*ELS[H2O])/(26*F);
SIE0[17]:=(5*ELS[SO4]-ELS[S52]-20*ELS[H2O])/(32*F);
SIE0[18]:=(ELS[S2O3]-2*ELS[S2]-3*ELS[H2O])/(8*F);
SIE0[19]:=(ELS[S32]-3*ELS[S2])/(4*F);
SIE0[20]:=(ELS[S42]-4*ELS[S2])/(6*F);
SIE0[21]:=(ELS[S52]-5*ELS[S2])/(8*F);
SIE0[22]:=(ELS[S2O3]-ELS[S22]-3*ELS[H2O])/(6*F);
SIE0[23]:=(2*ELS[S32]-3*ELS[S22])/(2*F);
SIE0[24]:=(ELS[S42]-2*ELS[S22])/(2*F);
SIE0[25]:=(2*ELS[S52]-5*ELS[S22])/(6*F);
CUIE0[1]:=(ELCU[Cu2]-ELCU[Cu1])/F;
CUIE0[2]:=(ELCU[GCuO2]-ELCU[Cu1]-2*ELS[H2O])/F;
CUIE0[3]:=(ELCU[GHCuO2]-ELCU[Cu1]-2*ELS[H2O])/F;
CUIE0[4]:=(ELCU[CuOH2aq]-ELCU[Cu1]-2*ELS[H2O])/F;
```

```
CUIE0[5]:=(ELCU[Cu2OH22]-2*ELCU[Cu1]-2*ELS[H2O])/(2*F);
CUIE0[6]:=(ELCU[CuOH]-ELCU[Cu1]-ELS[H2O])/F;
CUIE0[7]:=(ELCU[CuOH3]-ELCU[Cu1]-3*ELS[H2O])/F;
CUIE0[8]:=(ELCU[CuOH42]-ELCU[Cu1]-4*ELS[H2O])/F;
ETXIE0[1]:=3.505480000000000L+00/(2*F);
AMXIE0[1]:=3.150840000000000L+00/(2*F);
FESE0[1]:=(ELFE[Fe2O3s]-2*ELFE[Fe2]-3*ELS[H2O])/(2*F);
FESE0[2]:=(ELFE[Fe3O4s]-3*ELFE[Fe2]-4*ELS[H2O])/(2*F);
FESE0[3]:=(ELFE[FeOH3s]-ELFE[Fe2]-3*ELS[H2O])/F;
FESE0[4]:=(ELFE[Fe2])/(2*F);
FESE0[5]:=(ELFE[FeOOHs]-ELFE[Fe2]-2*ELS[H2O])/(F);
SSE0[1]:=(-ELS[S2])/(2*F);
CUSE0[1]:=ELCU[Cu2]/(2*F);
PBSE0[1]:=(ELPB[PbO2s]-ELPB[Pb2]-2*ELS[H2O])/(2*F);
PBSE0[2]:=(ELPB[Pb3O4s]-3*ELPB[Pb2]-4*ELS[H2O])/(2*F);
PBSE0[3]:=(ELPB[Pb2])/(2*F);
ZNSE0[1]:=(ELZN[Zn2])/(2*F);
ETXSE0[1]:=-3.182280000000000000000L+00/(2*F);
AMXSE0[1]:=-7.379240000000000000000L+00/(2*F);

If xantato=etyl then
begin
   XCEI[1]:=ETXCEI[1];
   XIE0[1]:=ETXIE0[1];
   XSE0[1]:=ETXSE0[1];
   CEPBX2:=CEPBETX2;
   CECUX2:=CECUETX2;
   CECUX:=CECUETX;
   EZNX2:=CEZNETX2;
   CEFEX2:=CEFEETX2;
end
else
begin
   XCEI[1]:=AMXCEI[1];
   XIE0[1]:=AMXIE0[1];
   XSE0[1]:=AMXSE0[1];
   CEPBX2:=CEPBAMX2;
   CECUX2:=CECUAMX2;
   CECUX:=CECUAMX;
   CEZNX2:=CEZNAMX2;
   CEFEX2:=CEFEAMX2;
end;

                        (* calculo constantes equilibrio de solidos *)
CES^[1]:=POT(10,((ELCU[Cu2]+2*ELS[H2O]-ELCU[CuOH2s])/(-R*T*LN(10))));        (*Cu(OH)2*)
CES^[2]:=POT(10,((ELCU[Cu2]+ELS[H2O]-ELCU[CuOs])/(-R*T*LN(10))));            (*CuO*)
CES^[3]:=POT(10,((2*ELCU[Cu1]+ELS[H2O]-ELCU[Cu2Os])/(-R*T*LN(10))));         (*Cu2O*)
CES^[4]:=POT(10,((ELCU[Cu2]+ELS[S2]-ELCU[CuSs])/(-R*T*LN(10))));             (* KCuS *)
CES^[5]:=POT(10,((2*ELCU[Cu1]+ELS[S2]-ELCU[Cu2Ss])/(-R*T*LN(10))));          (* KCu2S *)
CES^[6]:=POT(10,((ELCU[Cu2]+ELS[SO4]-ELCU[CuSO4s])/(-R*T*LN(10))));          (* KCuSO4 *)
CES^[7]:=POT(10,((ELCU[Cu2]+ELFE[Fe2]+2*ELS[S2]-ELCU[CuFeS2s])/(-R*T*LN(10)))); (* KCuFeS2 *)
CES^[8]:=POT(10,((ELFE[Fe2]+ELS[SO4]-ELFE[FeSO4s])/(-R*T*LN(10))));           (* KFeSO4 *)
CES^[9]:=POT(10,((ELFE[Fe2]+ELS[S2]-ELFE[FeSs])/(-R*T*LN(10))));              (* KFeS *)
CES^[10]:=POT(10,((ELFE[Fe2]+ELS[S22]-ELFE[FeS2s])/(-R*T*LN(10))));           (* KFeS2 *)
CES^[11]:=POT(10,((ELPB[Pb2]+ELS[SO4]-ELPB[PbSO4s])/(-R*T*LN(10))));          (* KPbSO4 *)
CES^[12]:=POT(10,((ELPB[Pb2]+ELS[S2]-ELPB[PbSs])/(-R*T*LN(10))));             (* KPbS *)
CES^[13]:=POT(10,((ELZN[Zn2]+2*ELS[H2O]-ELZN[ZnOH2s])/(-R*T*LN(10))));        (* KZn(OH)2 *)
CES^[14]:=POT(10,((ELZN[Zn2]+ELS[H2O]-ELZN[ZnOs])/(-R*T*LN(10))));            (* KZnO *)
CES^[15]:=POT(10,((ELZN[Zn2]+ELS[SO4]-ELZN[ZnSO4s])/(-R*T*LN(10))));          (* KZnSO4 *)
CES^[16]:=POT(10,((ELZN[Zn2]+ELS[S2]-ELZN[ZnSs])/(-R*T*LN(10))));             (* KZnS *)
CES^[17]:=POT(10,((ELPB[Pb2]+2*ELS[H2O]-ELPB[PbOH2s])/(-R*T*LN(10))));        (* KZnO *)

                        (* calculo de k[i] *)
K[1]:=FeCEI[1]*POT(POT(10,PH[j]),4);
K[2]:=FeCEI[2]*POT(POT(10,PH[j]),3);
K[3]:=FeCEI[3]*POT(POT(10,PH[j]),4);
K[4]:=FeCEI[4]*POT(10,PH[j]);
K[5]:=FeCEI[5]*POT(POT(10,PH[j]),3);

                        (* calculo de W[i] *)
W[1]:=CuCEI[1]*POT(POT(10,PH[j]),4);
W[2]:=CuCEI[2]*POT(POT(10,PH[j]),3);
W[3]:=CuCEI[3]*POT(POT(10,PH[j]),2);
W[4]:=CuCEI[4]*POT(POT(10,PH[j]),2);
```

```
W[5]:=CuCEI[5]*POT(10,PH[j]);
W[6]:=CuCEI[6]*POT(POT(10,PH[j]),3);
W[7]:=CuCEI[7]*POT(POT(10,PH[j]),4);

                                (* calculo de P[i] *)
P[1]:=PbCEI[1]*POT(POT(10,PH[j]),8);
P[2]:=PbCEI[2]*POT(POT(10,PH[j]),4);
P[3]:=PbCEI[3]*POT(POT(10,PH[j]),4);
P[4]:=PbCEI[4]*POT(10,PH[j]);
P[5]:=PbCEI[5]*POT(POT(10,PH[j]),2);
P[6]:=PbCEI[6]*POT(POT(10,PH[j]),3);
P[7]:=PbCEI[7]*POT(POT(10,PH[j]),3);
P[8]:=PbCEI[8]*POT(POT(10,PH[j]),4);
P[9]:=PbCEI[9]*POT(10,PH[j]);

                                (* calculo de Z[i] *)
Z[1]:=ZnCEI[1]*POT(POT(10,PH[j]),3);
Z[2]:=ZnCEI[2]*POT(10,PH[j]);
Z[3]:=ZnCEI[3]*POT(POT(10,PH[j]),4);
Z[4]:=ZnCEI[4]*POT(POT(10,PH[j]),2);
Z[5]:=ZnCEI[5]*POT(POT(10,PH[j]),3);
Z[6]:=ZnCEI[6]*POT(POT(10,PH[j]),4);

                                (* calculo de V[i] *)
FEV[1]:= POT(10,(F*(EH[m]-FEIE0[1])/(LN(10)*R*T)));
FEV[2]:= POT(10,(F*(EH[m]-FEIE0[2])/(LN(10)*R*T)+PH[j]));
FEV[3]:= POT(10,(F*(EH[m]-FEIE0[3])/(LN(10)*R*T)+2*PH[j]));
FEV[4]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-FEIE0[4])/(LN(10)*R*T)+2*PH[j]));
PBV[1]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-PBIE0[1])/(LN(10)*R*T)));
PBV[2]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-PBIE0[2])/(LN(10)*R*T)+6*PH[j]));
PBV[3]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-PBIE0[3])/(LN(10)*R*T)+8*PH[j]));
SV[1]:= POT(10,(-8*F*(EH[m]-SIE0[1])/(LN(10)*R*T)-8*PH[j]));
SV[2]:= POT(10,(-8*F*(EH[m]-SIE0[2])/(LN(10)*R*T)-9*PH[j]));
SV[3]:= POT(10,(-8*F*(EH[m]-SIE0[3])/(LN(10)*R*T)-10*PH[j]));
SV[4]:= POT(10,(-8*F*(EH[m]-SIE0[4])/(LN(10)*R*T)-10*PH[j]));
SV[5]:= POT(10,(-14*F*(EH[m]-SIE0[5])/(LN(10)*R*T)-16*PH[j]));
SV[6]:= POT(10,(7*F*(EH[m]-SIE0[5])/(LN(10)*R*T)+8*PH[j]));
SV[7]:= POT(10,(8*F*(EH[m]-SIE0[1])/(LN(10)*R*T)+8*PH[j]));
SV[8]:= POT(10,(8*F*(EH[m]-SIE0[6])/(LN(10)*R*T)+7*PH[j]));
SV[9]:= POT(10,(8*F*(EH[m]-SIE0[7])/(LN(10)*R*T)+6*PH[j]));
SV[10]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-SIE0[8])/(LN(10)*R*T)));
SV[11]:= POT(10,(7*F*(EH[m]-SIE0[9])/(LN(10)*R*T)+7*PH[j]));
SV[12]:= POT(10,(7*F*(EH[m]-SIE0[10])/(LN(10)*R*T)+6*PH[j]));
SV[13]:= POT(10,(-F*(EH[m]-SIE0[11])/(LN(10)*R*T)-2*PH[j]));
SV[14]:= POT(10,(-F*(EH[m]-SIE0[12])/(LN(10)*R*T)-2*PH[j]));
SV[15]:= POT(10,(-F*(EH[m]-SIE0[13])/(LN(10)*R*T)-PH[j]));
SV[16]:= POT(10,(-F*(EH[m]-SIE0[8])/(LN(10)*R*T)));
SV[17]:= POT(10,(-8*F*(EH[m]-SIE0[14])/(LN(10)*R*T)-10*PH[j]));
SV[18]:= POT(10,(-20*F*(EH[m]-SIE0[15])/(LN(10)*R*T)-24*PH[j]));
SV[19]:= POT(10,(-26*F*(EH[m]-SIE0[16])/(LN(10)*R*T)-32*PH[j]));
SV[20]:= POT(10,(-32*F*(EH[m]-SIE0[17])/(LN(10)*R*T)-40*PH[j]));
SV[21]:= POT(10,(8*F*(EH[m]-SIE0[18])/(LN(10)*R*T)+6*PH[j]));
SV[22]:= POT(10,(4*F*(EH[m]-SIE0[19])/(LN(10)*R*T)));
SV[23]:= POT(10,(6*F*(EH[m]-SIE0[20])/(LN(10)*R*T)));
SV[24]:= POT(10,(8*F*(EH[m]-SIE0[21])/(LN(10)*R*T)));
SV[25]:= POT(10,(6*F*(EH[m]-SIE0[22])/(LN(10)*R*T)+6*PH[j]));
SV[26]:= POT(10,(F*(EH[m]-SIE0[23])/(LN(10)*R*T)));
SV[27]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-SIE0[24])/(LN(10)*R*T)));
SV[28]:= POT(10,(3*F*(EH[m]-SIE0[25])/(LN(10)*R*T)));
CUV[1]:= POT(10,(-F*(EH[m]-CUIE0[1])/(LN(10)*R*T)));
CUV[2]:= POT(10,(F*(EH[m]-CUIE0[1])/(LN(10)*R*T)));
CUV[3]:= POT(10,(F*(EH[m]-CUIE0[2])/(LN(10)*R*T)+4*PH[j]));
CUV[4]:= POT(10,(F*(EH[m]-CUIE0[3])/(LN(10)*R*T)+3*PH[j]));
CUV[5]:= POT(10,(F*(EH[m]-CUIE0[4])/(LN(10)*R*T)+2*PH[j]));
CUV[6]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-CUIE0[5])/(LN(10)*R*T)+2*PH[j]));
CUV[7]:= POT(10,(F*(EH[m]-CUIE0[6])/(LN(10)*R*T)+PH[j]));
CUV[8]:= POT(10,(F*(EH[m]-CUIE0[7])/(LN(10)*R*T)+3*PH[j]));
CUV[9]:= POT(10,(F*(EH[m]-CUIE0[8])/(LN(10)*R*T)+4*PH[j]));
XV[1]:= POT(10,(2*F*(EH[m]-XIE0[1])/(LN(10)*R*T)));

                                (* calculo de Q[i] *)
Q[1]:=SCEI[1]*POT(10,(-PH[j]));
Q[2]:=SCEI[2]*POT(POT(10,(-PH[j])),2);
Q[3]:=SCEI[3]*POT(POT(10,(-PH[j])),2);
```

```
Q[4]:=SCEI[4]*POT(POT(10,(-PH[j])),2);
Q[5]:=SCEI[5]*POT(10,(-PH[j]));

                                (* calculo de X[i] *)
X[1]:=XCEI[1]*POT(10,(-PH[j]));

                                (*calculo dos COEF^[i,j,m]*)
COEF[47,j,m]:=2*W[4];
COEF[1,j,m]:=1+W[1]+W[2]+W[3]+W[5]+W[6]+W[7]+CUV[1];
COEF[2,j,m]:=2*FEV[4];
COEF[3,j,m]:=1+K[1]+K[2]+K[3]+K[4]+FEV[1]+FEV[2]+FEV[3]+K[5];
COEFS[1,j,m]:=5*SV[24];
COEFS[2,j,m]:=4*SV[23];
COEFS[3,j,m]:=3*SV[22];
COEF[4,j,m]:=2*(SV[10]+SV[21]);
COEF[5,j,m]:=1+SV[7]+SV[8]+SV[9]+Q[3]+Q[4]+Q[5];
COEF[48,j,m]:=2*CUV[6];
COEF[6,j,m]:=1+CUV[2]+CUV[3]+CUV[4]+CUV[5]+CUV[7]+CUV[8]+CUV[9];
COEFS[4,j,m]:=5*SV[20];
COEFS[5,j,m]:=4*SV[19];
COEFS[6,j,m]:=3*SV[18];
COEF[7,j,m]:=2*(SV[5]+SV[15]);
COEF[8,j,m]:=1+SV[1]+SV[2]+SV[3]+SV[4]+Q[1]+Q[2];
COEFS[7,j,m]:=2.5000000000000000000L+00*SV[28];
COEFS[8,j,m]:=2*SV[27];
COEFS[9,j,m]:=1.5000000000000000000L+00*SV[26];
COEFS[10,j,m]:=1+SV[25];
COEF[9,j,m]:=5.0000000000000000000L-01*(SV[6]+SV[11]+SV[12]+SV[13]+SV[14]+SV[15]+SV[16]);
COEF[10,j,m]:=6*P[1];
COEF[11,j,m]:=4*P[2];
COEF[12,j,m]:=3*P[3];
COEF[46,j,m]:=2*P[9];
COEF[13,j,m]:=1+P[4]+P[5]+P[6]+P[7]+P[8]+PBV[1]+PBV[2]+PBV[3];
COEF[14,j,m]:=1+Z[1]+Z[2]+Z[3]+Z[4]+Z[5]+Z[6];
COEFX[1,j,m]:=2*XV[1];
COEFX[2,j,m]:=1+X[1];
COEF[15,j,m]:=COEF[8,j,m]*CES^[6];
COEF[16,j,m]:=COEF[7,j,m]*SQR(CES^[6]);
COEFS[26,j,m]:=COEFS[6,j,m]*POT(CES^[6],3);
COEFS[27,j,m]:=COEFS[5,j,m]*POT(CES^[6],4);
COEFS[28,j,m]:=COEFS[4,j,m]*POT(CES^[6],5);
COEF[17,j,m]:=COEF[5,j,m]*CES^[4];
COEF[18,j,m]:=COEF[4,j,m]*SQR(CES^[4]);
COEFS[20,j,m]:=COEFS[3,j,m]*POT(CES^[4],3);
COEFS[21,j,m]:=COEFS[2,j,m]*POT(CES^[4],4);
COEFS[22,j,m]:=COEFS[1,j,m]*POT(CES^[4],5);
COEF[19,j,m]:=2*COEF[5,j,m]*CES^[5];
COEF[20,j,m]:=2*COEF[4,j,m]*SQR(CES^[5]);
COEFS[23,j,m]:=2*COEFS[3,j,m]*POT(CES^[5],3);
COEFS[24,j,m]:=2*COEFS[2,j,m]*POT(CES^[5],4);
COEFS[25,j,m]:=2*COEFS[1,j,m]*POT(CES^[5],5);
COEF[21,j,m]:=COEF[8,j,m]*CES^[8];
COEF[22,j,m]:=COEF[7,j,m]*SQR(CES^[8]);
COEFS[29,j,m]:=COEFS[6,j,m]*POT(CES^[8],3);
COEFS[30,j,m]:=COEFS[5,j,m]*POT(CES^[8],4);
COEFS[31,j,m]:=COEFS[4,j,m]*POT(CES^[8],5);
COEF[23,j,m]:=COEF[5,j,m]*CES^[9];
COEF[24,j,m]:=COEF[4,j,m]*SQR(CES^[9]);
COEFS[32,j,m]:=COEFS[3,j,m]*POT(CES^[9],3);
COEFS[33,j,m]:=COEFS[2,j,m]*POT(CES^[9],4);
COEFS[34,j,m]:=COEFS[1,j,m]*POT(CES^[9],5);
COEF[25,j,m]:=COEF[9,j,m]*SQRT(CES^[10]);
COEF[26,j,m]:=COEFS[10,j,m]*CES^[10];
COEFS[35,j,m]:=COEFS[9,j,m]*POT(CES^[10],1.5000000000000000L+00);
COEFS[36,j,m]:=COEFS[8,j,m]*SQR(CES^[10]);
COEFS[37,j,m]:=COEFS[7,j,m]*POT(CES^[10],2.5000000000000000L+00);
COEFS[17,j,m]:=5.0000000000000000L-01*COEFS[1,j,m];
COEFS[18,j,m]:=5.0000000000000000L-01*COEFS[2,j,m];
COEFS[19,j,m]:=5.0000000000000000L-01*COEFS[3,j,m];
COEF[27,j,m]:=5.0000000000000000L-01*COEF[4,j,m];
COEF[28,j,m]:=5.0000000000000000L-01*COEF[5,j,m];
COEF[29,j,m]:=COEF[3,j,m]*CES^[7];
COEF[30,j,m]:=COEF[2,j,m]*SQR(CES^[7]);
COEF[31,j,m]:=COEF[8,j,m]*CES^[11];
```

```
    COEF[32,j,m]:=COEF[7,j,m]*SQR(CES^[11]);
    COEFS[14,j,m]:=COEFS[6,j,m]*POT(CES^[11],3);
    COEFS[15,j,m]:=COEFS[5,j,m]*POT(CES^[11],4);
    COEFS[16,j,m]:=COEFS[4,j,m]*POT(CES^[11],5);
    COEF[33,j,m]:=COEF[5,j,m]*CES^[12];
    COEF[34,j,m]:=COEF[4,j,m]*SQR(CES^[12]);
    COEFS[11,j,m]:=COEFS[3,j,m]*POT(CES^[12],3);
    COEFS[12,j,m]:=COEFS[2,j,m]*POT(CES^[12],4);
    COEFS[13,j,m]:=COEFS[1,j,m]*POT(CES^[12],5);
    COEF[35,j,m]:=COEF[8,j,m]*CES^[15];
    COEF[36,j,m]:=COEF[7,j,m]*SQR(CES^[15]);
    COEFS[38,j,m]:=COEFS[6,j,m]*POT(CES^[15],3);
    COEFS[39,j,m]:=COEFS[5,j,m]*POT(CES^[15],4);
    COEFS[40,j,m]:=COEFS[4,j,m]*POT(CES^[15],5);
    COEF[37,j,m]:=COEF[5,j,m]*CES^[16];
    COEF[38,j,m]:=COEF[4,j,m]*SQR(CES^[16]);
    COEFS[41,j,m]:=COEFS[3,j,m]*POT(CES^[16],3);
    COEFS[42,j,m]:=COEFS[2,j,m]*POT(CES^[16],4);
    COEFS[43,j,m]:=COEFS[1,j,m]*POT(CES^[16],5);
    COEFX[3,j,m]:=5.000000000000000000000L-01*COEFX[1,j,m];
    COEFX[4,j,m]:=5.000000000000000000000L-01*COEFX[2,j,m];
    COEFX[5,j,m]:=COEF[13,j,m]*POT(10,CEPBX2);
    COEFX[19,j,m]:=COEF[46,j,m]*SQR(POT(10,CEPBX2));
    COEFX[6,j,m]:=COEF[12,j,m]*POT(POT(10,CEPBX2),3);
    COEFX[7,j,m]:=COEF[11,j,m]*POT(POT(10,CEPBX2),4);
    COEFX[8,j,m]:=COEF[10,j,m]*POT(POT(10,CEPBX2),6);
    COEFX[9,j,m]:=COEF[1,j,m]*POT(10,CECUX2);
    COEFX[10,j,m]:=COEF[14,j,m]*POT(10,CEZNX2);
    COEFX[11,j,m]:=COEF[3,j,m]*POT(10,CEFEX2);
    COEFX[12,j,m]:=COEF[2,j,m]*SQR(POT(10,CEFEX2));
    COEFX[13,j,m]:=COEF[6,j,m]*(POT(10,CECUX));


                                (*Inicio do calculo do diagrama*)
    solido:=Cu;
    D[j,m]:='Nada';
    C[j,m]:='Nada';
    A[j,m]:='Nada';
    G[j,m]:='Nada';
    B[j,m]:='Nada';
    RESTCU^[j,m]:=NCu;
    RESTPB^[j,m]:=NPb;
    RESTZN^[j,m]:=NZn;
    RESTFE^[j,m]:=NFe;
    RESTS^[j,m]:=NS;
    RESTX^[j,m]:=NX;
    COEF[39,j,m]:=NS-NCu;
    COEF[40,j,m]:=2*NS-NCu;
    COEF[41,j,m]:=NS-NFe;
    COEF[42,j,m]:=5.000000000000000L-01*NS-NCu;
    COEF[43,j,m]:=5.000000000000000L-01*NS-NFe;
    COEF[44,j,m]:=NS-NPb;
    COEF[45,j,m]:=NS-NZn;
    COEFX[14,j,m]:=5.000000000000000L-01*NX-NPb;
    COEFX[15,j,m]:=5.000000000000000L-01*NX-NCu;
    COEFX[16,j,m]:=5.000000000000000L-01*NX-NZn;
    COEFX[17,j,m]:=5.000000000000000L-01*NX-NFe;
    COEFX[18,j,m]:=NX-NCu;
    TOTALMOLESCU[j,m]:=0;
    TOTALMOLESFE[j,m]:=0;
    TOTALMOLESPB[j,m]:=0;
    TOTALMOLESZN[j,m]:=0;
    TOTALMOLESS[j,m]:=0;

writeln(fileraiz,'pH = ',PH[j]:10:2,'    Eh = ',EH[m]:10:2);

    REPEAT
      CASE solido OF
                    CuFeS2: begin
                                if (RESTCU^[j,m]>0) and (RESTFE^[j,m]>0) and (RESTS^[j,m]>0)
                                and (CUGASTO[j,m]<NCu) and (FEGASTO[j,m] < NFe) and (SGASTO[j,m] < NS)
                                then begin
                                    writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                                    write(fileraiz,'CuFeS2-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
```

```
                write(fileraiz,'CuFeS2-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
                writeln(fileraiz,'CuFeS2-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
                CALCOPIRITE;
                if (ROOT^[4,j,m]>0) and (ROOT^[5,j,m]>0) and (ROOT^[6,j,m]>0)
                THEN BEGIN
                     formula:='y';
                     sumCu2mais:=COEF[47,j,m]*SQR(ROOT^[4,j,m])+COEF[1,j,m]*ROOT^[4,j,m];
                     sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(ROOT^[5,j,m])+COEF[3,j,m]*ROOT^[5,j,m];
                     aux1:= COEFS[1,j,m]*POT(ROOT^[6,j,m],5)+COEFS[2,j,m]*POT(ROOT^[6,j,m],4)+
                     aux2:= COEFS[3,j,m]*POT(ROOT^[6,j,m],3)+COEF[4,j,m]*SQR(ROOT^[6,j,m]);
                     sumS2menos:=aux1+aux2+COEF[5,j,m]*ROOT^[6,j,m];
                     SomCu[1]:=sumCu2mais;
                     SomFe[1]:=sumFe2mais;
                     SomS[1]:=sumS2menos;
                     if (sumCu2mais > 0) and (sumFe2mais > 0) and (sumS2menos > 0)
                        and (sumCu2mais < RESTCU^[j,m]) and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m])
                        and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                     then begin
                        MOLESCUNF[CuFeS2,j,m]:=RESTCU^[j,m]-sumCu2mais;
                        MOLESFENF[CuFeS2,j,m]:=RESTFE^[j,m]-sumFe2mais;
                        MOLESSNF[CuFeS2,j,m]:=5.0000000000000000L-01*(RESTS^[j,m]-sumS2menos);
                         if (MOLESCUNF[CuFeS2,j,m]< QAMDCU)
                           or (MOLESFENF[CuFeS2,j,m]< QAMDFE)
                         then begin
                                 MOLESCU[CuFeS2,j,m]:=0;
                                 MOLESFE[CuFeS2,j,m]:=0;
                                 MOLESS[CuFeS2,j,m]:=0;
                              end
                         else begin
                           if (abs(MOLESCUNF[CuFeS2,j,m]-MOLESFENF[CuFeS2,j,m])<DIFMOLES ) and
                           (abs(MOLESCUNF[CuFeS2,j,m]-MOLESSNF[CuFeS2,j,m])<DIFMOLES)
                              then begin
                                      if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                      else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                      if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                      else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                      MOESCU[CuFeS2,j,m]:=MOLESCUNF[CuFeS2,j,m];
                                      MOLESFE[CuFeS2,j,m]:=MOLESFENF[CuFeS2,j,m];
                                      MOLESS[CuFeS2,j,m]:=MOLESSNF[CuFeS2,j,m];
                                      RESTCU^[j,m]:=sumCu2mais;
                                      RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                                      RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                                   end
                                   else begin
                                           MOLESCU[CuFeS2,j,m]:=0;
                                           MOLESFE[CuFeS2,j,m]:=0;
                                           MOLESS[CuFeS2,j,m]:=0;
                                         end
                                end;
                         end
                         else begin
                             MOLESCU[CuFeS2,j,m]:=0;
                             MOLESFE[CuFeS2,j,m]:=0;
                             MOLESS[CuFeS2,j,m]:=0;
                           end;
                END
                ELSE BEGIN
                        SomCu[1]:=0;
                        SomFe[1]:=0;
                        SomS[1]:=0;
                        MOLESCU[CuFeS2,j,m]:=0;
                        MOLESFE[CuFeS2,j,m]:=0;
                        MOLESS[CuFeS2,j,m]:=0;
                END;
             write(fileraiz,'ROOT[4,j,m] = ',ROOT^[4,j,m]);
             writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[1]);
             write(fileraiz,'ROOT[5,j,m] = ',ROOT^[5,j,m]);
             writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[1]);
             write(fileraiz,'ROOT[6,j,m] = ',ROOT^[6,j,m]);
             writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[1]);
             write(fileraiz,' MOLESCU[CuFeS2] = ', MOLESCU[CuFeS2,j,m]);
             writeln(fileraiz,' MOLESFE[CuFeS2] = ', MOLESFE[CuFeS2,j,m]);
             writeln(fileraiz,' MOLESS[CuFeS2] = ', MOLESS[CuFeS2,j,m]);
end;
```

```
    end;

Cu2S: begin
            if (RESTCU^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
            and (CUGASTO[j,m]<NCu) and (SGASTO[j,m] < NS)
            then begin
               writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
               write(fileraiz,'Cu2S-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
               writeln(fileraiz,'Cu2S-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
               CALCOCITE;
               if ROOT^[3,j,m]<>-1
               THEN BEGIN
                    aux:=CES^[5]/SQR(ROOT^[3,j,m]);
                    formula:='w';
                    sumCu1mais:= COEF[48,j,m]*SQR(ROOT^[3,j,m])+COEF[6,j,m]*ROOT^[3,j,m];
                    aux1:= COEFS[1,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[2,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[3,j,m]*POT(aux,3);
                    sumS2menos:=aux1+COEF[4,j,m]*SQR(aux)+COEF[5,j,m]*aux;
                    SomCu[2]:=sumCu1mais;
                    SomS[2]:=sumS2menos;
                    Sionico[1]:=aux;
                    if (sumCu1mais > 0) and (sumS2menos > 0)
                       and (sumCu1mais < RESTCU^[j,m]) and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                    then begin
                          MOLESCUNF[Cu2S,j,m]:= 5.000000000000000L-*(RESTCU^[j,m]-
                          sumCu1mais);
                          MOLESSNF[Cu2S,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumS2menos;
                           if (MOLESCUNF[Cu2S,j,m]< QAMDCU)
                          then begin
                                MOLESCU[Cu2S,j,m]:=0;
                                MOLESS[Cu2S,j,m]:=0;
                               end
                          else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                MOESCU[Cu2S,j,m]:=MOLESCUNF[Cu2S,j,m];
                                MOLESS[Cu2S,j,m]:=MOLESSNF[Cu2S,j,m];
                                RESTCU^[j,m]:=sumCu1mais;
                                RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                               end
                               else begin
                                     MOLESCU[Cu2S,j,m]:=0;
                                     MOLESS[Cu2S,j,m]:=0;
                                    end
                    END
                    ELSE BEGIN
                              SomCu[2]:=0;
                              SomS[2]:=0;
                              Sionico[1]:=0
                              MOLESCU[Cu2S,j,m]:=0;
                              MOLESS[Cu2S,j,m]:=0;
                             END;
              writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[2]);
              write(fileraiz,'ROOT[3,j,m] = ',ROOT^[3,j,m]);
              write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[1]);
              writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[2]);
              write(fileraiz,' MOLESCU[Cu2S]  = ', MOLESCU[Cu2S,j,m]);
              writeln(fileraiz,' MOLESS[Cu2S]  = ', MOLESS[Cu2S,j,m]);
         end;
    end;

CuS: begin
            if (RESTCU^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
            and (CUGASTO[j,m]<NCu) and (SGASTO[j,m] < NS)
            then begin
               writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
               write(fileraiz,'CuS-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
               writeln(fileraiz,'CuS-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
               COVELITE;
               if ROOT^[2,j,m]<>-1
               THEN BEGIN
                    aux:=CES^[4]/SQR(ROOT^[2,j,m]);
                    formula:='*';
```

```
                    sumCu2mais:=COEF[47,j,m]*SQR(ROOT^[2,j,m])+COEF[1,j,m]*ROOT^[2,j,m
                    aux1:= COEFS[1,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[2,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[3,j,m]*POT(aux,3);
                    sumS2menos:=aux1+COEF[4,j,m]*SQR(aux)+COEF[5,j,m]*aux;
                    SomCu[3]:=sumCu2mais;
                    SomS[3]:=sumS2menos;
                    Sionico[2]:=aux;
                    if (sumCu2mais > 0) and (sumS2menos > 0)
                       and (sumCu2mais < RESTCU^[j,m]) and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                    then begin
                            MOLESCUNF[CuS,j,m]:= (RESTCU^[j,m]-SumCu2mais);
                            MOLESSNF[CuS,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumS2menos;
                              if (MOLESCUNF[CuS,j,m]< QAMDCU)
                            then begin
                                    MOLESCU[CuS,j,m]:=0;
                                    MOLESS[CuS,j,m]:=0;
                                  end
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                    else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                    MOESCU[CuS,j,m]:=MOLESCUNF[CuS,j,m];
                                    MOLESS[CuS,j,m]:=MOLESSNF[CuS,j,m];
                                    RESTCU^[j,m]:=sumCu2mais;
                                    RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                                  end
                                  else begin
                                          MOLESCU[CuS,j,m]:=0;
                                          MOLESS[CuS,j,m]:=0;
                                        end
                    END
                    ELSE BEGIN
                              SomCu[3]:=0;
                              SomS[3]:=0;
                              Sionico[2]:=0
                              MOLESCU[CuS,j,m]:=0;
                              MOLESS[CuS,j,m]:=0;
                            END;
                writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[3]);
                write(fileraiz,'ROOT[2,j,m] = ',ROOT^[2,j,m]);
                write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[2]);
                writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[3]);
                write(fileraiz,' MOLESCU[CuS]  = ', MOLESCU[CuS,j,m]);
                writeln(fileraiz,' MOLESS[CuS]  = ', MOLESS[CuS,j,m]);
          end;
    end;

FeS2: begin
            if (RESTFE^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
            and (FEGASTO[j,m]<NFe) and (SGASTO[j,m] < NS)
            then begin
               writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
               write(fileraiz,'FeS2-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
               writeln(fileraiz,'FeS2-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
               PIRITE;
               if ROOT^[9,j,m]<>-1
               THEN BEGIN
                    aux:=CES^[10]/SQR(ROOT^[9,j,m]);
                    formula:='c';
                    sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(ROOT^[9,j,m])+COEF[3,j,m]*ROOT^[9,j,m];
                    aux1:=COEFS[7,j,m]*POT(aux,2.500000000000000L+00)+COEFS[8,j,m]*SQR(aux);
                    aux2:=aux1+COEFS[9,j,m]*POT(aux,1.5000000000000000L+00)+COEFS[10,j,m]*aux;
                    sumS22menos:=aux1+aux2+COEF[9,j,m]*SQRT(aux);
                    SomFe[2]:=sumFe2mais;
                    SomS[4]:=sumS22menos;
                    Sionico[3]:=aux;
                    if (sumFe2mais > 0) and (sumS22menos > 0)
                       and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m]) and (sumS22menos < RESTS^[j,m])
                    then begin
                            MOLESFENF[FeS2,j,m]:= (RESTFE^[j,m]-SumFe2mais);
                            MOLESSNF[FeS2,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumS22menos;
                              if (MOLESFENF[FeS2,j,m]< QAMDFE)
                            then begin
                                    MOLESFE[FeS2,j,m]:=0;
```

```
                                    MOLESS[FeS2,j,m]:=0;
                                  end
                              else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                    else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                    MOLESFE[FeS2,j,m]:=MOLESFENF[FeS2,j,m];
                                    MOLESS[FeS2,j,m]:=MOLESSNF[FeS2,j,m];
                                    RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                                    RESTS^[j,m]:=sumS22menos;
                                  end
                                  else begin
                                        MOLESFE[FeS2,j,m]:=0;
                                        MOLESS[FeS2,j,m]:=0;
                                      end
                        END
                        ELSE BEGIN
                                SomFe[2]:=0;
                                SomS[4]:=0;
                                Sionico[3]:=0
                                MOLESFE[FeS2,j,m]:=0;
                                MOLESS[FeS2,j,m]:=0;
                              END;
                    writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[2]);
                    write(fileraiz,'ROOT[9,j,m] = ',ROOT^[9,j,m]);
                    write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[3]);
                    writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[4]);
                    write(fileraiz,' MOLESFE[FeS2]  = ', MOLESFE[FeS2,j,m]);
                    writeln(fileraiz,' MOLESS[FeS2]  = ', MOLESS[FeS2,j,m]);
                end;
        end;

PbS: begin
        if (RESTPB^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
        and (PBGASTO[j,m]<NPb) and (SGASTO[j,m] < NS)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'PbS-RESTPBIN = ',RESTPB^[j,m]);
            writeln(fileraiz,'PbS-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
            GALENA;
            if ROOT^[11,j,m]<>-1
            THEN BEGIN
                aux:=CES^[12]/SQR(ROOT^[11,j,m]);
                formula:='1';
                aux1:=COEF[10,j,m]*POT(ROOT^[11,j,m],6)+COEF[11,j,m]*POT(ROOT^[11,j,m],4);
                sumPb2mais:=aux1+COEF[12,j,m]*POT(ROOT^[11,j,m],3)+COEF[46,j,m]*
                            *SQR(ROOT^[11,j,m])+COEF[13,j,m]*ROOT^[11,j,m];
                aux1:= COEFS[1,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[2,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[3,j,m]*POT(aux,3);
                sumS2menos:=aux1+COEF[4,j,m]*SQR(aux)+COEF[5,j,m]*aux;
                SomPb[1]:=sumPb2mais;
                SomS[5]:=sumS2menos;
                Sionico[4]:=aux;
                if (sumPb2mais > 0) and (sumS2menos > 0)
                      and (sumPb2mais < RESTPB^[j,m]) and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                   then begin
                          MOLESPBNF[PbS,j,m]:= (RESTPB^[j,m]-SumPb2mais);
                          MOLESSNF[PbS,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumS2menos;
                            if (MOLESPBNF[PbS,j,m]< QAMDPB)
                          then begin
                                  MOLESPB[PbS,j,m]:=0;
                                  MOLESS[PbS,j,m]:=0;
                                end
                          else begin
                                  if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                  else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                  if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                  else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                  MOLESPB[PbS,j,m]:=MOLESPBNF[PbS,j,m];
                                  MOLESS[PbS,j,m]:=MOLESSNF[PbS,j,m];
                                  RESTPB^[j,m]:=sumPb2mais;
                                  RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                                end
                                else begin
```

```
                                        MOLESPB[PbS,j,m]:=0;
                                        MOLESS[PbS,j,m]:=0;
                                      end
                    END
                    ELSE BEGIN
                            SomPb[1]:=0;
                            SomS[5]:=0;
                            Sionico[4]:=0
                            MOLESPB[PbS,j,m]:=0;
                            MOLESS[PbS,j,m]:=0;
                          END;
                writeln(fileraiz,'SumPbionico = ',SomPb[1]);
                write(fileraiz,'ROOT[11,j,m] = ',ROOT^[11,j,m]);
                write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[4]);
                writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[5]);
                write(fileraiz,' MOLESPB[PbS]  = ', MOLESPB[PbS,j,m]);
                writeln(fileraiz,' MOLESS[PbS]  = ', MOLESS[PbS,j,m]);
            end;
        end;

ZnS: begin
            if (RESTZN^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
            and (ZNGASTO[j,m]<NZn) and (SGASTO[j,m] < NS)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'ZnS-RESTFEIN = ',RESTZN^[j,m]);
                writeln(fileraiz,'ZnS-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
                BLENDA;
                if ROOT^[13,j,m]<>-1
                THEN BEGIN
                    aux:=CES^[16]/SQR(ROOT^[13,j,m]);
                    formula:='B';
                    sumZn2mais:=COEF[14,j,m]*ROOT^[13,j,m];aux1:=COEFS[3,j,m]*POT(aux,3);
                    aux1:= COEFS[1,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[2,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[3,j,m]*POT(aux,3);
                    sumS2menos:=aux1+COEF[4,j,m]*SQR(aux)+COEF[5,j,m]*aux;
                    SomZn[1]:=sumZn2mais;
                    SomS[6]:=sumS2menos;
                    Sionico[5]:=aux;
                    if (sumZn2mais > 0) and (sumS2menos > 0)
                       and (sumZn2mais < RESTZN^[j,m]) and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                    then begin
                            MOLESZNNF[ZnS,j,m]:= (RESTZN^[j,m]-SumZn2mais);
                            MOLESSNF[ZnS,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumS2menos;
                              if (MOLESZNNF[ZnS,j,m]< QAMDZN)
                            then begin
                                    MOLESZN[ZnS,j,m]:=0;
                                    MOLESS[ZnS,j,m]:=0;
                                  end
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                    else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                    MOLESZN[ZnS,j,m]:=MOLESZNNF[ZnS,j,m];
                                    MOLESS[ZnS,j,m]:=MOLESSNF[ZnS,j,m];
                                    RESTZN^[j,m]:=sumZn2mais;
                                    RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                                  end
                                  else begin
                                          MOLESZN[ZnS,j,m]:=0;
                                          MOLESS[ZnS,j,m]:=0;
                                        end
                    END
                    ELSE BEGIN
                            SomZn[1]:=0;
                            SomS[6]:=0;
                            Sionico[5]:=0
                            MOLESZN[ZnS,j,m]:=0;
                            MOLESS[ZnS,j,m]:=0;
                          END;
                writeln(fileraiz,'SumZnionico = ',SomZn[1]);
                write(fileraiz,'ROOT[13,j,m] = ',ROOT^[13,j,m]);
                write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[5]);
                writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[6]);
```

```
                write(fileraiz,' MOLESZN[ZnS]  = ', MOLESZN[ZnS,j,m]);
                writeln(fileraiz,' MOLESS[ZnS]  = ', MOLESS[ZnS,j,m]);
            end;
        end;

FeS: begin
            if (RESTFE^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
            and (FEGASTO[j,m]<NFe) and (SGASTO[j,m] < NS)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'FeS-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
                writeln(fileraiz,'FeS-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
                PIRROTITE;
                if ROOT^[8,j,m]<>-1
                THEN BEGIN
                    aux:=CES^[9]/SQR(ROOT^[8,j,m]);
                    formula:='b';
                    sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(ROOT^[9,j,m])+COEF[3,j,m]*ROOT^[9,j,m];
                    aux1:= COEFS[1,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[2,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[3,j,m]*POT(aux,3);
                    sumS2menos:=aux1+COEF[4,j,m]*SQR(aux)+COEF[5,j,m]*aux;
                    SomFe[3]:=sumFe2mais;
                    SomS[7]:=sumS2menos;
                    Sionico[6]:=aux;
                    if (sumFe2mais > 0) and (sumS2menos > 0)
                       and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m]) and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                    then begin
                            MOLESFENF[FeS,j,m]:= (RESTFE^[j,m]-SumFe2mais);
                            MOLESSNF[FeS,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumS2menos;
                              if (MOLESFENF[FeS,j,m]< QAMDFE)
                            then begin
                                    MOLESFE[FeS,j,m]:=0;
                                    MOLESS[FeS,j,m]:=0;
                                end
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                    else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                    MOLESFE[FeS,j,m]:=MOLESFENF[FeS,j,m];
                                    MOLESS[FeS,j,m]:=MOLESSNF[FeS,j,m];
                                    RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                                    RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                                end
                                else begin
                                        MOLESFE[FeS,j,m]:=0;
                                        MOLESS[FeS,j,m]:=0;
                                    end
                    END
                    ELSE BEGIN
                            SomFe[3]:=0;
                            SomS[7]:=0;
                            Sionico[6]:=0
                            MOLESFE[FeS,j,m]:=0;
                            MOLESS[FeS,j,m]:=0;
                        END;
                writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[3]);
                write(fileraiz,'ROOT[8,j,m] = ',ROOT^[8,j,m]);
                write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[6]);
                writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[7]);
                write(fileraiz,' MOLESFE[FeS]  = ', MOLESFE[FeS,j,m]);
                writeln(fileraiz,' MOLESS[FeS]  = ', MOLESS[FeS,j,m]);
            end;
        end;

S: begin
            if (RESTS^[j,m]>0) and (SGASTO[j,m] < NS)
            then begin
                    writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                    writeln(fileraiz,'S-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
                    aux:=POT(10,(-2*F*(EH[m]-SSE0[1])/(LN(10)*R*T)));
                    formula:='+';
                    aux1:= COEFS[1,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[2,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[3,j,m]*POT(aux,3);
                    sumS2menos:=aux1+COEF[4,j,m]*SQR(aux)+COEF[5,j,m]*aux;
                    SomS[8]:=sumS2menos;
```

```
                    Sionico[7]:=aux;
                    if (sumS2menos > 0 and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                    then MOLESS[S,j,m]:=0
                    else begin
                            if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                            else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                            if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                            else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                            if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                            else C[j,m]:=G[j,m]+formula;
                            if G[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                            else G[j,m]:=B[j,m]+formula;
                            if B[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                            else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                            MOLESS[S,j,m]:=MOLESSNF[S,j,m];
                            RESTS^[j,m]:=sumS2menos;
                         end
                write(fileraiz,'S0ionico = ',Sionico[7]);
                writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[8]);
                writeln(fileraiz,' MOLESS[S]  = ', MOLESS[S,j,m]);
        end;
    end;

Cu: begin
            if (RESTCU^[j,m]>0) and (CUGASTO[j,m] < NS)
            then begin
                    writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                    writeln(fileraiz,'Cu-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
                    aux:=POT(10,(2*F*(EH[m]-CUSE0[1])/(LN(10)*R*T)));
                    formula:='&
                    sumCu2mais:=COEF[47,j,m]*SQR(aux)+COEF[1,j,m]*aux;
                    SomCu[4]:=sumCu2mais;
                    Cuionico[1]:=aux;
                    if (sumCu2mais > 0 and (sum<Cu2mais < RESTCU^[j,m])
                    then MOLESCU[Cu,j,m]:=0
                    else begin
                            MOLESCUNF[Cu,j,m]:=RESTCU^[j,m]-sumCu2mais;
                            if MOLESCUNF[Cu,j,m] < QAMDCU
                            then MOLESCU[Cu,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                    else C[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                    MOLESCU[Cu,j,m]:=MOLESCUNF[Cu,j,m];
                                    RESTCU^[j,m]:=sumCu2mais;
                                 end;
                         end;
              write(fileraiz,'Cu0ionico = ',Cuionico[1]);
              writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[4]);
              writeln(fileraiz,' MOLESCU[Cu]  = ', MOLESCU[Cu,j,m]);
        end;
    end;

PbSO4: begin
        if (RESTPB^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
        and (PBGASTO[j,m]<NPb) and (SGASTO[j,m] < NS)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'PbSO4-RESTFEIN = ',RESTPB^[j,m]);
            writeln(fileraiz,'PbSO4-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
            SULFATOPB;
            if ROOT^[10,j,m]<>-1
            THEN BEGIN
                aux:=CES^[11]/SQR(ROOT^[10,j,m]);
                formula:='2';
                aux1:=COEF[10,j,m]*POT(ROOT^[11,j,m],6)+COEF[11,j,m]*POT(ROOT^[11,j,m],4);
                sumPb2mais:=aux1+COEF[12,j,m]*POT(ROOT^[11,j,m],3)+COEF[46,j,m]*
                            *SQR(ROOT^[11,j,m])+COEF[13,j,m]*ROOT^[11,j,m];
                aux2:=COEFS[4,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[5,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[6,j,m]*POT(aux,3);
                sumSO42menos:=aux2+COEF[7,j,m]*SQR(aux)+COEF[8,j,m]*aux;
                SomPb[2]:=sumPb2mais;
                SomS[9]:=sumS2menos;
                Sionico[8]:=aux;
```

```
                if (sumPb2mais > 0) and (sumSO42menos > 0)
                    and (sumPb2mais < RESTPB^[j,m]) and (sumSO42menos < RESTS^[j,m])
                  then begin
                        MOLESPBNF[PbSO4,j,m]:= (RESTPB^[j,m]-SumPb2mais);
                        MOLESSNF[PbSO4,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumSO42menos;
                        if (MOLESPBNF[PbSO4,j,m]< QAMDPB)
                        then begin
                              MOLESPB[PbSO4,j,m]:=0;
                              MOLESS[PbSO4,j,m]:=0;
                             end
                        else begin
                              if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                              else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                              if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                              else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                              MOLESPB[PbSO4,j,m]:=MOLESPBNF[PbSO4,j,m];
                              MOLESS[PbSO4,j,m]:=MOLESSNF[PbSO4,j,m];
                              RESTPB^[j,m]:=sumPb2mais;
                              RESTS^[j,m]:=sumSO42menos;
                             end
                             else begin
                                   MOLESPB[PbSO4,j,m]:=0;
                                   MOLESS[PbSO4,j,m]:=0;
                                  end
                   END
                   ELSE BEGIN
                          SomPb[2]:=0;
                          SomS[9]:=0;
                          Sionico[8]:=0
                          MOLESPB[PbSO4,j,m]:=0;
                          MOLESS[PbSO4,j,m]:=0;
                        END;
              writeln(fileraiz,'SumPbionico = ',SomPb[2]);
              write(fileraiz,'ROOT[10,j,m] = ',ROOT^[10,j,m]);
              write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[8]);
              writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[9]);
              write(fileraiz,' MOLESPB[PbSO4]  = ', MOLESPB[PbSO4,j,m]);
              writeln(fileraiz,' MOLESS[PbSO4]  = ', MOLESS[PbS=4,j,m]);
          end;
    end;

Cu2O: begin
          if (RESTCU^[j,m]>0) and (CUGASTO[j,m] < NS)
          then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                writeln(fileraiz,'Cu2O-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
                ww:=LOG(CES^[3])*5.0000000000000000000L-01;
                aux1:=POT(10,(ww-PH[j]));
                formula:='l';
                sumCu1mais:=COEF[48,j,m]*SQR(aux1)+COEF[6,j,m]*aux1
                SomCu[5]:=sumCu1mais;
                Cuionico[2]:=aux1;
                if (sumCu1mais > 0 and (sum<Cu1mais < RESTCU^[j,m])
                then MOLESCU[Cu2O,j,m]:=0
                else begin
                      MOLESCUNF[Cu2O,j,m]:=RESTCU^[j,m]-sumCu1mais;
                      if MOLESCUNF[Cu2O,j,m] < QAMDCU
                      then MOLESCU[Cu2O,j,m]:=0
                      else begin
                            if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                            else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                            if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                            else C[j,m]:=G[j,m]+formula;
                            MOLESCU[Cu2O,j,m]:=MOLESCUNF[Cu2O,j,m];
                            RESTCU^[j,m]:=sumCu1mais;
                           end;
                     end;
              write(fileraiz,'Cu2Oionico = ',Cuionico[2]);
              writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[5]);
              writeln(fileraiz,' MOLESCU[Cu2O]  = ', MOLESCU[Cu2O,j,m]);
          end;
    end;

FeSO4: begin
```

```
                if (RESTFE^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
                and (FEGASTO[j,m]<NFe) and (SGASTO[j,m] < NS)
                then begin
                   writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                   write(fileraiz,'FeSO4-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
                   writeln(fileraiz,'FeSO4-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
                   SULFATOFE;
                   if ROOT^[7,j,m]<>-1
                   THEN BEGIN
                        aux:=CES^[8]/SQR(ROOT^[7,j,m]);
                        formula:='a';
                        sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(ROOT^[9,j,m])+COEF[3,j,m]*ROOT^[9,j,m];
                        aux2:=COEFS[4,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[5,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[6,j,m]*POT(aux,3);
                        sumSO42menos:=aux2+COEF[7,j,m]*SQR(aux)+COEF[8,j,m]*aux;
                        SomFe[4]:=sumFe2mais;
                        SomS[10]:=sumS2menos;
                        Sionico[9]:=aux;
                        if (sumFe2mais > 0) and (sumSO42menos > 0)
                          and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m]) and (sumSO42menos < RESTS^[j,m])
                        then begin
                                MOLESFENF[FeSO4,j,m]:=(RESTFE^[j,m]-SumFe2mais);
                                MOLESSNF[FeSO4,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumSO42menos;
                                  if (MOLESFENF[FeSO4,j,m]< QAMDFE)
                                then begin
                                        MOLESFE[FeSO4,j,m]:=0;
                                        MOLESS[FeSO4,j,m]:=0;
                                      end
                                else begin
                                        if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                        else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                        if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                        else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                        MOLESFE[FeSO4,j,m]:=MOLESFENF[FeSO4,j,m];
                                        MOLESS[FeSO4,j,m]:=MOLESSNF[FeSO4,j,m];
                                        RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                                        RESTS^[j,m]:=sumSO42menos;
                                      end
                                      else begin
                                              MOLESFE[FeSO4,j,m]:=0;
                                              MOLESS[FeSO4,j,m]:=0;
                                            end
                        END
                        ELSE BEGIN
                                SomFe[4]:=0;
                                SomS[10]:=0;
                                Sionico[9]:=0
                                MOLESFE[FeSO4,j,m]:=0;
                                MOLESS[FeSO4,j,m]:=0;
                              END;
                    writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[4]);
                    write(fileraiz,'ROOT[7,j,m] = ',ROOT^[7,j,m]);
                    write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[9]);
                    writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[10]);
                    write(fileraiz,' MOLESFE[FeS=4] = ', MOLESFE[FeSO4,j,m]);
                    writeln(fileraiz,' MOLESS[FeSO4]  = ', MOLESS[FeSO4,j,m]);
            end;
        end;

CuSO4: begin
                if (RESTCU^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
                and (CUGASTO[j,m]<NCu) and (SGASTO[j,m] < NS)
                then begin
                   writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                   write(fileraiz,'CuSO4-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
                   writeln(fileraiz,'CuSO4-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
                   SULFATOCU;
                   if ROOT^[1,j,m]<>-1
                   THEN BEGIN
                        aux:=CES^[6]/SQR(ROOT^[1,j,m]);
                        formula:='@';
                        sumCu2mais:=COEF[47,j,m]*SQR(ROOT^[2,j,m])+COEF[1,j,m]*ROOT^[2,j,m
                        aux2:=COEFS[4,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[5,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[6,j,m]*POT(aux,3);
                        sumSO42menos:=aux2+COEF[7,j,m]*SQR(aux)+COEF[8,j,m]*aux;
                        SomCu[6]:=sumCu2mais;
```

```
                    SomS[11]:=sumSO42menos;
                    Sionico[10]:=aux;
                    if (sumCu2mais > 0) and (sumSO42menos > 0)
                       and (sumCu2mais < RESTCU^[j,m]) and (sumSO42menos < RESTS^[j,m])
                    then begin
                            MOLESCUNF[CuSO4,j,m]:= (RESTCU^[j,m]-SumCu2mais);
                            MOLESSNF[CuSO4,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumSO42menos;
                              if (MOLESCUNF[CuSO4,j,m]< QAMDCU)
                            then begin
                                    MOLESCU[CuSO4,j,m]:=0;
                                    MOLESS[CuSO4,j,m]:=0;
                                  end
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                    else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                    MOESCU[CuSO4,j,m]:=MOLESCUNF[CuSO4,j,m];
                                    MOLESS[CuSO4,j,m]:=MOLESSNF[CuSO4,j,m];
                                    RESTCU^[j,m]:=sumCu2mais;
                                    RESTS^[j,m]:=sumSO42menos;
                                  end
                                  else begin
                                          MOLESCU[CuSO4,j,m]:=0;
                                          MOLESS[CuSO4,j,m]:=0;
                                        end
                    END
                    ELSE BEGIN
                              SomCu[6]:=0;
                              SomS[11]:=0;
                              Sionico[10]:=0
                              MOLESCU[CuSO4,j,m]:=0;
                              MOLESS[CuSO4,j,m]:=0;
                            END;
                writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[6]);
                write(fileraiz,'ROOT[1,j,m] = ',ROOT^[1,j,m]);
                write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[10]);
                writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[11]);
                write(fileraiz,' MOLESCU[CuSO4]  = ', MOLESCU[CuSO4,j,m]);
                writeln(fileraiz,' MOLESS[CuSO4]  = ', MOLESS[CuSO4,j,m]);
            end;
    end;

ZnSO4: begin
            if (RESTZN^[j,m]>0) and RESTS^[j,m]>0)
            and (ZNGASTO[j,m]<NZn) and (SGASTO[j,m] < NS)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'ZnSO4-RESTFEIN = ',RESTZN^[j,m]);
                writeln(fileraiz,'ZnSO4-RESTSIN = ',RESTS^[j,m]);
                SULFATOZN;
                if ROOT^[12,j,m]<>-1
                THEN BEGIN
                      aux:=CES^[15]/SQR(ROOT^[12,j,m]);
                      formula:='Q';
                      sumZn2mais:=COEF[14,j,m]*ROOT^[13,j,m];
                      aux2:=COEFS[4,j,m]*POT(aux,5)+COEFS[5,j,m]*POT(aux,4)+COEFS[6,j,m]*POT(aux,3);
                      sumSO42menos:=aux2+COEF[7,j,m]*SQR(aux)+COEF[8,j,m]*aux;
                      SomZn[2]:=sumZn2mais;
                      SomS[12]:=sumS2menos;
                      Sionico[11]:=aux;
                      if (sumZn2mais > 0) and (sumSO42menos > 0)
                         and (sumZn2mais < RESTZN^[j,m]) and (sumS2menos < RESTS^[j,m])
                      then begin
                              MOLESZNNF[ZnSO4,j,m]:= (RESTZN^[j,m]-SumZn2mais);
                              MOLESSNF[ZnSO4,j,m]:=RESTS^[j,m]-sumSO42menos;
                                if (MOLESZNNF[ZnSO4,j,m]< QAMDZN)
                              then begin
                                      MOLESZN[ZnSO4,j,m]:=0;
                                      MOLESS[ZnSO4,j,m]:=0;
                                    end
                              else begin
                                      if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                      else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
```

```
                                    if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                    else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                    MOLESZN[ZnSO4,j,m]:=MOLESZNNF[ZnSO4,j,m];
                                    MOLESS[ZnSO4,j,m]:=MOLESSNF[ZnSO4,j,m];
                                    RESTZN^[j,m]:=sumZn2mais;
                                    RESTS^[j,m]:=sumSO42menos;
                                  end
                                  else begin
                                        MOLESZN[ZnSO4,j,m]:=0;
                                        MOLESS[ZnSO4,j,m]:=0;
                                      end
                        END
                        ELSE BEGIN
                                SomZn[2]:=0;
                                SomS[12]:=0;
                                Sionico[11]:=0
                                MOLESZN[ZnSO4,j,m]:=0;
                                MOLESS[ZnSO4,j,m]:=0;
                             END;
                writeln(fileraiz,'SumZnionico = ',SomZn[2]);
                write(fileraiz,'ROOT[12,j,m] = ',ROOT^[12,j,m]);
                write(fileraiz,'Sionico = ',Sionico[11]);
                writeln(fileraiz,'SumSionico = ',SomS[12]);
                write(fileraiz,' MOLESZN[ZnSO4]  = ', MOLESZN[ZnSO4,j,m]);
                writeln(fileraiz,' MOLESS[ZnSO4]  = ', MOLESS[ZnSO4,j,m]);
            end;
        end;

    Pb: begin
            if (RESTPB^[j,m]>0) and (PBGASTO[j,m]<NPb)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'Pb-RESTPBIN = ',RESTPB^[j,m]);
                aux:=POT(10,(2*F*(EH[m]-PBSE0[3])/(LN(10)*R*T)));
                formula:='3';
                aux1:=COEF[10,j,m]*POT(aux,6)+COEF[11,j,m]*POT(aux,4))+COEF[13,j,m]*aux;
                sumPb2mais:=aux1+COEF[12,j,m]*POT(aux,3)+COEF[46,j,m]*SQR(aux);
                SomPb[3]:=sumPb2mais;
                Pbionico[1]:=aux;
                if (sumPb2mais > 0 and (sumPb2mais < RESTPB^[j,m])
                then MOLESPB[Pb,j,m]:=0
                else begin
                        MOLESPBNF[Pb,j,m]:=RESTPB^[j,m]-sumPb2mais;
                        if MOLESPBNF[Pn,j,m] < QAMDPB
                        then MOLESPB[Pb,j,m]:=0
                             else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                    else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                    MOLESPB[Pb,j,m]:=MOLESPBNF[Pbj,m];
                                    RESTPB^[j,m]:=sumPb2mais;
                                  end;
                           end;
                write(fileraiz,'Pb0ionico = ',Pbionico[1]);
                writeln(fileraiz,'SumPbionico = ',SomPb[3]);
                writeln(fileraiz,' MOLESPB[Pb]  = ', MOLESPB[Pb,j,m]);
            end;
        end;

    CuO: begin
            if (RESTCU^[j,m]>0) and (CUGASTO[j,m] < NS)
            then begin
                    writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                    writeln(fileraiz,'CuO-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
                    aux:=POT(10,(LOG(CES^[2])-2*PH[j]));
                    formula:='#';
                    sumCu2mais:=COEF[47,j,m]*SQR(aux)+COEF[1,j,m]*aux;
                    SomCu[7]:=sumCu1mais;
                    Cuionico[3]:=aux;
                    if (sumCu2mais > 0 and (sumCu2mais < RESTCU^[j,m])
                    then MOLESCU[CuO,j,m]:=0
                    else begin
                            MOLESCUNF[CuO,j,m]:=RESTCU^[j,m]-sumCu1mais;
```

```
                        if MOLESCUNF[CuO,j,m] < QAMDCU
                        then MOLESCU[CuO,j,m]:=0
                        else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                else C[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                MOLESCU[CuO,j,m]:=MOLESCUNF[CuO,j,m];
                                RESTCU^[j,m]:=sumCu2mais;
                             end;
                        end;
                write(fileraiz,'CuOionico = ',Cuionico[3]);
                writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[7]);
                writeln(fileraiz,' MOLESCU[CuO]  = ', MOLESCU[CuO,j,m]);
        end;
    end;

CuOH2: begin
            if (RESTCU^[j,m]>0) and (CUGASTO[j,m] < NS)
            then begin
                    writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                    writeln(fileraiz,'CuOH2-RESTCUIN = ',RESTCU^[j,m]);
                    aux:=POT(10,(LOG(CES^[1])-2*PH[j]));
                    formula:='$';
                    sumCu2mais:=COEF[47,j,m]*SQR(aux)+COEF[1,j,m]*aux;
                    SomCu[8]:=sumCu1mais;
                    Cuionico[4]:=aux;
                    if (sumCu2mais > 0 and (sumCu2mais < RESTCU^[j,m])
                    then MOLESCU[CuOH2,j,m]:=0
                    else begin
                            MOLESCUNF[CuOH2,j,m]:=RESTCU^[j,m]-sumCu1mais;
                            if MOLESCUNF[CuOH2,j,m] < QAMDCU
                            then MOLESCU[CuOH2,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                    else C[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                    MOLESCU[CuOH2,j,m]:=MOLESCUNF[CuOH2,j,m];
                                    RESTCU^[j,m]:=sumCu2mais;
                                 end;
                            end;
                write(fileraiz,'CuOH2ionico = ',Cuionico[4]);
                writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[8]);
                writeln(fileraiz,' MOLESCU[CuOH2]  = ', MOLESCU[CuOH2,j,mH2]);
        end;
    end;

Zn: begin
        if (RESTZN^[j,m]>0) and (ZNGASTO[j,m]<NZn)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'Zn-RESTZNIN = ',RESTZN^[j,m]);
            aux:=POT(10,(LOG(CES^[14])-2*PH[j]));
            formula:='O';
            sumZn2mais:=COEF[14,j,m]*aux;
            SomZn[3]:=sumZn2mais;
            Znionico[1]:=aux;
            if (sumZn2mais > 0 and (sumZn2mais < RESTZN^[j,m])
            then MOLESZN[Zn,j,m]:=0
            else begin
                    MOLESZNNF[Zn,j,m]:=RESTZN^[j,m]-sumZn2mais;
                    if MOLESZNNF[Zn,j,m] < QAMDZN
                    then MOLESZN[Zn,j,m]:=0
                        else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                MOLESZN[Zn,j,m]:=MOLESZNNF[Zn,j,m];
                                RESTZN^[j,m]:=sumZn2mais;
                             end;
                    end;
            write(fileraiz,'Zn0ionico = ',Znionico[1]);
```

```
                writeln(fileraiz,'SumZnionico = ',SomZn[3]);
                writeln(fileraiz,' MOLESZN[Zn]  = ', MOLESZN[Zn,j,m]);
            end;
        end;

    FeOOH:
            if (RESTFE^[j,m]>0) and (FEGASTO[j,m]<NPb)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'FeOOH-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
                aux2:=POT(10,(-F*(EH[m]-FESE0[5])/(LN(10)*R*T)-3*PH[j]));
                formula:='g';
                sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(aux2)+COEF[3,j,m]*aux2;
                SomFe[5]:=sumFe2mais;
                Feionico[1]:=aux;
                if (sumFe2mais > 0 and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m])
                then MOLESFE[FEOOH,j,m]:=0
                else begin
                        MOLESFENF[FEOOH,j,m]:=RESTFE^[j,m]-sumFe2mais;
                        if MOLESFENF[FEOOH,j,m] < QAMDFE
                        then MOLESFE[FEOOH,j,m]:=0
                            else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                MOLESFE[FEOOH,j,m]:=MOLESFENF[FEOOH,j,m];
                                RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                            end;
                    end;
                write(fileraiz,'FEOOHionico = ',Feionico[1]);
                writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[5]);
                writeln(fileraiz,' MOLESFE[FEOOH]  = ', MOLESFE[FEOOH,j,m]);
            end;
        end;

    ZnOH2: begin
            if (RESTZN^[j,m]>0) and (ZNGASTO[j,m]<NZn)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'ZnOH2-RESTZNIN = ',RESTZN^[j,m]);
                 aux:=POT(10,(LOG(CES^[13])-2*PH[j]));
                 formula:='T';
                sumZn2mais:=COEF[14,j,m]*aux;
                SomZn[4]:=sumZn2mais;
                Znionico[2]:=aux;
                if (sumZn2mais > 0 and (sumZn2mais < RESTZN^[j,m])
                then MOLESZN[ZnOH2,j,m]:=0
                else begin
                        MOLESZNNF[ZnOH2,j,m]:=RESTZN^[j,m]-sumZn2mais;
                        if MOLESZNNF[ZnOH2,j,m] < QAMDZN
                        then MOLESZN[ZnOH2,j,m]:=0
                            else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                MOLESZN[ZnOH2,j,m]:=MOLESZNNF[ZnOH2,j,m];
                                RESTZN^[j,m]:=sumZn2mais;
                            end;
                    end;
                write(fileraiz,'ZnOH2ionico = ',Znionico[2]);
                writeln(fileraiz,'SumZnionico = ',SomZn[4]);
                writeln(fileraiz,' MOLESZN[ZnOH2]  = ', MOLESZN[ZnOH2,j,m]);
            end;
        end;

    PbO: begin
            if (RESTPB^[j,m]>0) and (PBGASTO[j,m]<NPb)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'PbO-RESTPBIN = ',RESTPB^[j,m]);
                aux:=POT(10,(LOG(CES^[17])-2*PH[j]));
                formula:='6';
```

```
                aux1:=COEF[10,j,m]*POT(aux,6)+COEF[11,j,m]*POT(aux,4))+COEF[13,j,m]*aux;
                sumPb2mais:=aux1+COEF[12,j,m]*POT(aux,3)+COEF[46,j,m]*SQR(aux);
                SomPb[4]:=sumPb2mais;
                Pbionico[2]:=aux;
                if (sumPb2mais > 0 and (sumPb2mais < RESTPB^[j,m])
                then MOLESPB[PbO,j,m]:=0
                else begin
                        MOLESPBNF[PbO,j,m]:=RESTPB^[j,m]-sumPb2mais;
                        if MOLESPBNF[PbO,j,m] < QAMDPB
                        then MOLESPB[PbO,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                    else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                    MOLESPB[PbO,j,m]:=MOLESPBNF[PbOj,m];
                                    RESTPB^[j,m]:=sumPb2mais;
                                end;
                        end;
                  write(fileraiz,'PbOionico = ',Pbionico[2]);
                  writeln(fileraiz,'SumPbionico = ',SomPb[4]);
                  writeln(fileraiz,' MOLESPB[PbO]  = ', MOLESPB[PbO,j,m]);
            end;
        end;

Fe:
            if (RESTFE^[j,m]>0) and (FEGASTO[j,m]<NPb)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'Fe-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
                aux2:=POT(10,(2*F*(EH[m]-FESE0[4])/(LN(10)*R*T)));
                formula:='h';
                sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(aux2)+COEF[3,j,m]*aux2;
                SomFe[6]:=sumFe2mais;
                Feionico[2]:=aux;
                if (sumFe2mais > 0 and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m])
                then MOLESFE[Fe,j,m]:=0
                else begin
                        MOLESFENF[Fe,j,m]:=RESTFE^[j,m]-sumFe2mais;
                        if MOLESFENF[Fe,j,m] < QAMDFE
                        then MOLESFE[Fe,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                    else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                    MOLESFE[Fe,j,m]:=MOLESFENF[Fe,j,m];
                                    RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                                end;
                        end;
                  write(fileraiz,'Fe0ionico = ',Feionico[2]);
                  writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[6]);
                  writeln(fileraiz,' MOLESFE[Fe]  = ', MOLESFE[Fe,j,m]);
            end;
        end;

FeOH3:
            if (RESTFE^[j,m]>0) and (FEGASTO[j,m]<NPb)
            then begin
                writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                write(fileraiz,'FeOH3-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
                aux2:=POT(10,(-F*(EH[m]-FESE0[3])/(LN(10)*R*T)-3*PH[j]));
                formula:='f';
                sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(aux2)+COEF[3,j,m]*aux2;
                SomFe[7]:=sumFe2mais;
                Feionico[3]:=aux;
                if (sumFe2mais > 0 and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m])
                then MOLESFE[FeOH3,j,m]:=0
                else begin
                        MOLESFENF[FeOH3,j,m]:=RESTFE^[j,m]-sumFe2mais;
                        if MOLESFENF[FeOH3,j,m] < QAMDFE
                        then MOLESFE[FeOH3,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
```

```
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                    else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                    MOLESFE[FeOH3,j,m]:=MOLESFENF[FeOH3,j,m];
                                    RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                                  end;
                          end;
                  write(fileraiz,'FeOH3ionico = ',Feionico[3]);
                  writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[7]);
                  writeln(fileraiz,' MOLESFE[FeOH3]  = ', MOLESFE[FeOH3,j,m]);
          end;
    end;

Fe2O3:
          if (RESTFE^[j,m]>0) and (FEGASTO[j,m]<NPb)
          then begin
              writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
              write(fileraiz,'Fe2O3-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
              aux2:=POT(10,(-F*(EH[m]-FESE0[1])/(LN(10)*R*T)-3*PH[j]));
              formula:='d';
              sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(aux2)+COEF[3,j,m]*aux2;
              SomFe[8]:=sumFe2mais;
              Feionico[4]:=aux;
              if (sumFe2mais > 0 and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m])
              then MOLESFE[Fe2O3,j,m]:=0
              else begin
                      MOLESFENF[Fe2O3,j,m]:=RESTFE^[j,m]-sumFe2mais;
                      if MOLESFENF[Fe2O3,j,m] < QAMDFE
                      then MOLESFE[Fe2O3,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                    else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                    MOLESFE[Fe2O3,j,m]:=MOLESFENF[Fe2O3,j,m];
                                    RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                                  end;
                          end;
                  write(fileraiz,'Fe2O3ionico = ',Feionico[4]);
                  writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[8]);
                  writeln(fileraiz,' MOLESFE[Fe2O3]  = ', MOLESFE[Fe2O3,j,m]);
          end;
    end;

Zn: begin
          if (RESTZN^[j,m]>0) and (ZNGASTO[j,m]<NZn)
          then begin
              writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
              write(fileraiz,'Zn-RESTZNIN = ',RESTZN^[j,m]);
               aux:=POT(10,(2*F*(EH[m]-ZNSE0[1])/(LN(10)*R*T));
               formula:='Z';
              sumZn2mais:=COEF[14,j,m]*aux;
              SomZn[5]:=sumZn2mais;
              Znionico[3]:=aux;
              if (sumZn2mais > 0 and (sumZn2mais < RESTZN^[j,m])
              then MOLESZN[Zn,j,m]:=0
              else begin
                      MOLESZNNF[Zn,j,m]:=RESTZN^[j,m]-sumZn2mais;
                      if MOLESZNNF[Zn,j,m] < QAMDZN
                      then MOLESZN[Zn,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                    else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                    MOLESZN[Zn,j,m]:=MOLESZNNF[Zn,j,m];
                                    RESTZN^[j,m]:=sumZn2mais;
                                  end;
                          end;
                  write(fileraiz,'Znionico = ',Znionico[3]);
                  writeln(fileraiz,'SumZnionico = ',SomZn[5]);
                  writeln(fileraiz,' MOLESZN[Zn]  = ', MOLESZN[Zn,j,m]);
          end;
    end;
```

```
Fe3O4:
        if (RESTFE^[j,m]>0) and (FEGASTO[j,m]<NPb)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'Fe3O4-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
            aux2:=POT(10,(-2*F*(EH[m]-FESE0[2]))/(3*LN(10)*R*T)-(8/3)*PH[j]));
            formula:='e';
            sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(aux2)+COEF[3,j,m]*aux2;
            SomFe[9]:=sumFe2mais;
            Feionico[5]:=aux;
            if (sumFe2mais > 0 and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m])
            then MOLESFE[Fe3O4,j,m]:=0
            else begin
                    MOLESFENF[Fe3O4,j,m]:=RESTFE^[j,m]-sumFe2mais;
                    if MOLESFENF[Fe3O4,j,m] < QAMDFE
                    then MOLESFE[Fe3O4,j,m]:=0
                        else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                MOLESFE[Fe3O4,j,m]:=MOLESFENF[Fe3O4,j,m];
                                RESTFE^[j,m]:=sumFe2mais;
                            end;
                    end;
              write(fileraiz,'Fe3O4ionico = ',Feionico[5]);
              writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[9]);
              writeln(fileraiz,' MOLESFE[Fe3O4]  = ', MOLESFE[Fe3O4,j,m]);
        end;
    end;

PbO2: begin
        if (RESTPB^[j,m]>0) and (PBGASTO[j,m]<NPb)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'PbO2-RESTPBIN = ',RESTPB^[j,m]);
            aux:=POT(10,(-2*F*(EH[m]-PBSE0[1]))/(LN(10)*R*T)-4*PH[j]));
            formula:='4';
            aux1:=COEF[10,j,m]*POT(aux,6)+COEF[11,j,m]*POT(aux,4))+COEF[13,j,m]*aux;
            sumPb2mais:=aux1+COEF[12,j,m]*POT(aux,3)+COEF[46,j,m]*SQR(aux);
            SomPb[5]:=sumPb2mais;
            Pbionico[3]:=aux;
            if (sumPb2mais > 0 and (sumPb2mais < RESTPB^[j,m])
            then MOLESPB[PbO2,j,m]:=0
            else begin
                    MOLESPBNF[PbO2,j,m]:=RESTPB^[j,m]-sumPb2mais;
                    if MOLESPBNF[PbO2,j,m] < QAMDPB
                    then MOLESPB[PbO2,j,m]:=0
                        else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                MOLESPB[PbO2,j,m]:=MOLESPBNF[PbO2j,m];
                                RESTPB^[j,m]:=sumPb2mais;
                            end;
                    end;
              write(fileraiz,'PbO2ionico = ',Pbionico[3]);
              writeln(fileraiz,'SumPbionico = ',SomPb[5]);
              writeln(fileraiz,' MOLESPB[PbO2]  = ', MOLESPB[PbO2,j,m]);
        end;
    end;

Pb3O4: begin
        if (RESTPB^[j,m]>0) and (PBGASTO[j,m]<NPb)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'Pb3O4-RESTPBIN = ',RESTPB^[j,m]);
            aux:=POT(10,(-2*F*(EH[m]-PBSE0[2]))/(LN(10)*R*T*3)-(8/3)*PH[j]));
            formula:='5';
            aux1:=COEF[10,j,m]*POT(aux,6)+COEF[11,j,m]*POT(aux,4))+COEF[13,j,m]*aux;
            sumPb2mais:=aux1+COEF[12,j,m]*POT(aux,3)+COEF[46,j,m]*SQR(aux);
            SomPb[6]:=sumPb2mais;
```

```
                Pbionico[4]:=aux;
                if (sumPb2mais > 0 and (sumPb2mais < RESTPB^[j,m])
                then MOLESPB[Pb3O4,j,m]:=0
                else begin
                        MOLESPBNF[Pb3O4,j,m]:=RESTPB^[j,m]-sumPb2mais;
                        if MOLESPBNF[Pb3O4,j,m] < QAMDPB
                        then MOLESPB[Pb3O4,j,m]:=0
                                else begin
                                        if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                        else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                        if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                        else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                        MOLESPB[Pb3O4,j,m]:=MOLESPBNF[Pb3O4j,m];
                                        RESTPB^[j,m]:=sumPb2mais;
                                    end;
                            end;
                  write(fileraiz,'Pb3O4ionico = ',Pbionico[4]);
                  writeln(fileraiz,'SumPbionico = ',SomPb[6]);
                  writeln(fileraiz,' MOLESPB[Pb3O4]  = ', MOLESPB[Pb3O4,j,m]);
        end;
    end;

X2: begin
        if (RESTX^[j,m] >0) and (XGASTO[j,m] < NX
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'X2-RESTXIN = ',RESTX^[j,m]);
            aux:=POT(10,(-F*(EH[m]-XSE0[1])/(LN(10)*R*T)));
            formula:='X';
            aux:=POT(10,(-F*(EH[m]-XSE0[1])/(LN(10)*R*T)));
            SomX[1]:=sumXmenos;
            Xionico[1]:=aux;
            if (sumXmenos > 0 and (sumXmenos < RESTX^[j,m])
            then MOLESX[X,j,m]:=0
            else begin
                    MOLESXNF[X2,j,m]:=RESTX^[j,m]-sumXmenos;
                    if MOLESXNF[X2,j,m] < QAMDX
                    then MOLESX[X2,j,m]:=0
                            else begin
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                    else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                    if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                    else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                    if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                    else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                    if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                    else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                    MOLESX[X2,j,m]:=MOLESXNF[X2,j,m];
                                    RESTX^[j,m]:=sumXmenos;
                                end;
                        end;
              write(fileraiz,'X2ionico = ',Xionico[1]);
              writeln(fileraiz,'SumXionico = ',SomX[1]);
              writeln(fileraiz,' MOLESX[X2]  = ', MOLESX[X2,j,m]);
        end;
    end;

PbX2: begin
        if (RESTPB^[j,m]>0) and RESTX^[j,m]>0)
        and (PBGASTO[j,m]<NPb) and (XGASTO[j,m] < NS)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'PbX2-RESTPBIN = ',RESTPB^[j,m]);
            writeln(fileraiz,'PbX2-RESTXIN = ',RESTX^[j,m]);
            XANTATOCHUMBO;
            if ROOT^[14,j,m]<>-1
            THEN BEGIN
                aux:=POT(10,CEPBX2)/SQR(ROOT^[14,j,m]);
                if xantato=etyl then formula:='EY' else formula:='AY';
                aux1:=COEF[10,j,m]*POT(aux,6)+COEF[11,j,m]*POT(aux,4);+COEF[13,j,m]*aux;
                sumPb2mais:=aux1+COEF[12,j,m]*POT(aux,3)+COEF[46,j,m]*SQR(aux);
                sumXmenos:=COEFX[1,j,m]*SQR(ROOT^[14,j,m])+COEFX[2,j,m]*ROOT^[14,j,m];
```

```
                    SomPb[7]:=sumPb2mais;
                    SomX[2]:=sumXmenos;
                    Xionico[2]:=aux;
                    if (sumPb2mais > 0) and (sumXmenos > 0)
                          and (sumPb2mais < RESTPB^[j,m]) and (sumXmenos < RESTX^[j,m])
                    then begin
                              MOLESPBNF[PbX2,j,m]:= (RESTPB^[j,m]-SumPb2mais);
                              MOLESXNF[PbX2,j,m]:=RESTX^[j,m]-sumXmenos;
                              if (MOLESPBNF[PbX2,j,m]< QAMDPB)
                              then begin
                                        MOLESPB[PbX2,j,m]:=0;
                                        MOLESX[PbX2,j,m]:=0;
                                       end
                                else begin
                                        if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                        else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                        if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                        else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                        if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                        else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                        if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                        else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                        if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                        else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                        MOLESX[PbX2,j,m]:=MOLESXNF[PbX2,j,m];
                                        RESTX^[j,m]:=sumXmenos;
                                       end
                                       else begin
                                              MOLESPB[PbX2,j,m]:=0;
                                              MOLESX[PbX2,j,m]:=0;
                                             end
                          END
                          ELSE BEGIN
                                    SomPb[7]:=0;
                                    SomX[2]:=0;
                                    MOLESPB[PbX2,j,m]:=0;
                                    MOLESX[PbX2,j,m]:=0;
                                   END;
                    writeln(fileraiz,'SumPbionico = ',SomPb[7]);
                    write(fileraiz,'Xionico = ',Xionico[2]);
                    writeln(fileraiz,'SumXionico = ',SomX[2]);
                    write(fileraiz,' MOLESPB[PbX2]  = ', MOLESPB[PbX2,j,m]);
                    writeln(fileraiz,' MOLESX[PbX2]  = ', MOLESX[PbX2,j,m]);
               end;
          end;

CuX2: begin
          if (RESTCU^[j,m]>0) and RESTX^[j,m]>0)
          and (CUGASTO[j,m]<NZn) and (XGASTO[j,m] < NS)
          then begin
               writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
               write(fileraiz,'CuX2-RESZNBIN = ',RESTCU^[j,m]);
               writeln(fileraiz,'CuX2-RESTXIN = ',RESTX^[j,m]);
               XANTATOCOBRE;
               if ROOT^[16,j,m]<>-1
               THEN BEGIN
                    aux:=POT(10,CECUX2)/SQR(ROOT^[16,j,m]);
                    if xantato=etyl then formula:='EC' else formula:='AC';
                    sumCu2mais:=COEF[1,j,m]*aux;
                    sumXmenos:=COEFX[1,j,m]*SQR(ROOT^[16,j,m])+COEFX[2,j,m]*ROOT^[16,j,m];
                    SomCu[9]:=sumCu2mais;
                    SomX[3]:=sumXmenos;
                    Xionico[3]:=aux;
                    if (sumCu2mais > 0) and (sumXmenos > 0)
                          and (sumCu2mais < RESTCU^[j,m]) and (sumXmenos < RESTX^[j,m])
                    then begin
                              MOLESCUNF[CuX2,j,m]:= (RESTCU^[j,m]-SumCu2mais);
                              MOLESXNF[CuX2,j,m]:=RESTX^[j,m]-sumXmenos;
                              if (MOLESCUNF[CuX2,j,m]< QAMDCU)
                              then begin
                                        MOLESCU[CuX2,j,m]:=0;
                                        MOLESX[CuX2,j,m]:=0;
                                       end
                                else begin
```

```
                                    if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                    else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                    if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                    else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                    if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                    else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                    if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                    else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                    if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                    else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                    MOLESX[CuX2,j,m]:=MOLESXNF[CuX2,j,m];
                                    RESTX^[j,m]:=sumXmenos;
                                  end
                                  else begin
                                         MOLESPB[CuX2,j,m]:=0;
                                         MOLESX[CuX2,j,m]:=0;
                                       end
                        END
                        ELSE BEGIN
                                SomCu[9]:=0;
                                SomX[3]:=0;
                                Xionico[3]:=0
                                MOLESPB[CuX2,j,m]:=0;
                                MOLESX[CuX2,j,m]:=0;
                             END;
                writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[9]);
                write(fileraiz,'Xionico = ',Xionico[3]);
                writeln(fileraiz,'SumXionico = ',SomX[3]);
                write(fileraiz,' MOLESCU[CuX2]  = ', MOLESCU[CuX2,j,m]);
                writeln(fileraiz,' MOLESX[CuX2]  = ', MOLESX[CuX2,j,m]);
        end;
    end;

ZnX2: begin
        if (RESTZN^[j,m]>0) and RESTX^[j,m]>0)
        and (ZNGASTO[j,m]<NZn) and (XGASTO[j,m] < NS)
        then begin
            writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
            write(fileraiz,'ZnX2-RESZNBIN = ',RESTZN^[j,m]);
            writeln(fileraiz,'ZnX2-RESTXIN = ',RESTX^[j,m]);
            XANTATOZINCO;
            if ROOT^[15,j,m]<>-1
            THEN BEGIN
                aux:=POT(10,CEZNX2)/SQR(ROOT^[16,j,m]);
                if xantato=etyl then formula:='EW' else formula:='AW';
                sumZn2mais:=COEF[14,j,m]*aux;
                sumXmenos:=COEFX[1,j,m]*SQR(ROOT^[15,j,m])+COEFX[2,j,m]*ROOT^[15,j,m];
                SomZn[6]:=sumZn2mais;
                SomX[4]:=sumXmenos;
                Xionico[4]:=aux;
                if (sumZn2mais > 0) and (sumXmenos > 0)
                      and (sumZn2mais < RESTZN^[j,m]) and (sumXmenos < RESTX^[j,m])
                then begin
                        MOLESZNNF[ZnX2,j,m]:= (RESTZN^[j,m]-SumZn2mais);
                        MOLESXNF[ZnX2,j,m]:=RESTX^[j,m]-sumXmenos;
                        if (MOLESZNNF[ZnX2,j,m]< QAMDZN)
                        then begin
                                MOLESZN[ZnX2,j,m]:=0;
                                MOLESX[ZnX2,j,m]:=0;
                             end
                         else begin
                                if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                MOLESX[ZnX2,j,m]:=MOLESXNF[ZnX2,j,m];
                                RESTX^[j,m]:=sumXmenos;
                             end
```

```
                                    else begin
                                            MOLESZN[ZnX2,j,m]:=0;
                                            MOLESX[ZnX2,j,m]:=0;
                                          end
                        END
                        ELSE BEGIN
                                SomZn[6]:=0;
                                SomX[4]:=0;
                                Xionico[4]:=0
                                MOLESZN[ZnX2,j,m]:=0;
                                MOLESX[ZnX2,j,m]:=0;
                              END;
                    writeln(fileraiz,'SumZnionico = ',SomZn[6]);
                    write(fileraiz,'Xionico = ',Xionico[4]);
                    writeln(fileraiz,'SumXionico = ',SomX[4]);
                    write(fileraiz,' MOLESCU[ZnX2]  = ', MOLESZN[ZnX2,j,m]);
                    writeln(fileraiz,' MOLESX[ZnX2]  = ', MOLESX[ZnX2,j,m]);
                end;
            end;

        FeX2: begin
                if (RESTFE^[j,m]>0) and RESTX^[j,m]>0)
                and (FEGASTO[j,m]<NFe) and (XGASTO[j,m] < NS)
                then begin
                    writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                    write(fileraiz,'FeX2-RESTFEIN = ',RESTFE^[j,m]);
                    writeln(fileraiz,'FeX2-RESTXIN = ',RESTX^[j,m]);
                    XANTATOFERRO;
                    if ROOT^[18,j,m]<>-1
                    THEN BEGIN
                        aux:=POT(10,CEFEX2)/SQR(ROOT^[18,j,m]);
                        if xantato=etyl then formula:='EF' else formula:='AF';
                        sumFe2mais:=COEF[2,j,m]*SQR(aux)+COEF[3,j,m]*aux;
                        sumXmenos:=COEFX[1,j,m]*SQR(ROOT^[18,j,m])+COEFX[2,j,m]*ROOT^[18,j,m];
                        SomFe[10]:=sumFe2mais;
                        SomX[5]:=sumXmenos;
                        Xionico[5]:=aux;
                        if (sumFe2mais > 0) and (sumXmenos > 0)
                              and (sumFe2mais < RESTFE^[j,m]) and (sumXmenos < RESTX^[j,m])
                        then begin
                                MOLESFENF[FeX2,j,m]:= (RESTFE^[j,m]-SumFe2mais);
                                MOLESXNF[FeX2,j,m]:=RESTX^[j,m]-sumXmenos;
                                if (MOLESFENF[FeX2,j,m]< QAMDFE)
                                then begin
                                        MOLESFE[FeX2,j,m]:=0;
                                        MOLESX[FeX2,j,m]:=0;
                                      end
                                 else begin
                                        if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                        else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                        if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                        else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                        if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                        else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                        if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                        else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                        if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                        else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                        MOLESX[FeX2,j,m]:=MOLESXNF[FeX2,j,m];
                                        RESTX^[j,m]:=sumXmenos;
                                      end
                                      else begin
                                              MOLESFE[FeX2,j,m]:=0;
                                              MOLESX[FeX2,j,m]:=0;
                                            end
                        END
                        ELSE BEGIN
                                SomFe[10]:=0;
                                SomX[5]:=0;
                                Xionico[5]:=0
                                MOLESFE[FeX2,j,m]:=0;
                                MOLESX[FeX2,j,m]:=0;
                              END;
                    writeln(fileraiz,'SumFeionico = ',SomFe[10]);
```

```
                    write(fileraiz,'Xionico = ',Xionico[5]);
                    writeln(fileraiz,'SumXionico = ',SomX[5]);
                    write(fileraiz,' MOLESFE[FeX2]  = ', MOLESFE[FeX2,j,m]);
                    writeln(fileraiz,' MOLESX[FeX2]  = ', MOLESX[FeX2,j,m]);
                end;
            end;

        CuX: begin
                if (RESTCU^[j,m]>0) and RESTX^[j,m]>0)
                and (CUGASTO[j,m]<NZn) and (XGASTO[j,m] < NS)
                then begin
                    writeln(fileraiz,' SOLIDO A TESTAR = ', solido);
                    write(fileraiz,'CuX-RESZNBIN = ',RESTCU^[j,m]);
                    writeln(fileraiz,'CuX-RESTXIN = ',RESTX^[j,m]);
                    XANTATOCOBRE1;
                    if ROOT^[17,j,m]<>-1
                    THEN BEGIN
                        aux:=POT(10,CECUX)/SQR(ROOT^[17,j,m]);
                        if xantato=etyl then formula:='EK' else formula:='AK';
                        sumCu1mais:= COEF[6,j,m]*aux;
                        sumXmenos:=COEFX[1,j,m]*SQR(ROOT^[17,j,m])+COEFX[2,j,m]*ROOT^[17,j,m];
                        SomCu[10]:=sumCu1mais;
                        SomX[6]:=sumXmenos;
                        Xionico[6]:=aux;
                        if (sumCu1mais > 0) and (sumXmenos > 0)
                              and (sumCu1mais < RESTCU^[j,m]) and (sumXmenos < RESTX^[j,m])
                        then begin
                                MOLESCUNF[CuX,j,m]:= (RESTCU^[j,m]-SumCu1mais);
                                MOLESXNF[CuX,j,m]:=RESTX^[j,m]-sumXmenos;
                                if (MOLESCUNF[CuX,j,m]< QAMDCU)
                                then begin
                                        MOLESCU[CuX,j,m]:=0;
                                        MOLESX[CuX,j,m]:=0;
                                     end
                                else begin
                                        if D[j,m]='Nada' then D[j,m]:=formula
                                        else D[j,m]:=D[j,m]+formula;
                                        if B[j,m]='Nada' then B[j,m]:=formula
                                        else B[j,m]:=B[j,m]+formula;
                                        if A[j,m]='Nada' then A[j,m]:=formula
                                        else A[j,m]:=A[j,m]+formula;
                                        if C[j,m]='Nada' then C[j,m]:=formula
                                        else C[j,m]:=C[j,m]+formula;
                                        if G[j,m]='Nada' then G[j,m]:=formula
                                        else G[j,m]:=G[j,m]+formula;
                                        MOLESX[CuX,j,m]:=MOLESXNF[CuX,j,m];
                                        RESTX^[j,m]:=sumXmenos;
                                     end
                                     else begin
                                             MOLESPB[CuX,j,m]:=0;
                                             MOLESX[CuX,j,m]:=0;
                                          end
                            END
                            ELSE BEGIN
                                    SomCu[1]:=0;
                                    SomX[6]:=0;
                                    Xionico[6]:=0
                                    MOLESCU[CuX,j,m]:=0;
                                    MOLESX[CuX,j,m]:=0;
                                 END;
                        writeln(fileraiz,'SumCuionico = ',SomCu[10]);
                        write(fileraiz,'Xionico = ',Xionico[6]);
                        writeln(fileraiz,'SumXionico = ',SomX[6]);
                        write(fileraiz,' MOLESCU[CuX]  = ', MOLESCU[CuX,j,m]);
                        writeln(fileraiz,' MOLESX[CuX]  = ', MOLESX[CuX,j,m]);
                    end;
                end;
END;

COEF[39,j,m]:=RESTS^[j,m]-RESTCU^[j,m];
COEF[40,j,m]:=2*RESTS^[j,m]-RESTCU^[j,m];
COEF[41,j,m]:=RESTS^[j,m]-RESTFE^[j,m];
COEF[42,j,m]:=5.000000000000000L-01*RESTS^[j,m]-RESTCU^[j,m];
```

```
COEF[43,j,m]:=5.000000000000000L-01*RESTS^[j,m]-RESTFE^[j,m];
COEF[44,j,m]:=RESTS^[j,m]-RESTPB^[j,m];
COEF[45,j,m]:=RESTS^[j,m]-RESTZN^[j,m];
COEFX[14,j,m]:=5.000000000000000L-01*RESTX^[j,m]-RESTPB^[j,m];
COEFX[15,j,m]:=5.000000000000000L-01*RESTX^[j,m]-RESTCU^[j,m];
COEFX[16,j,m]:=5.000000000000000L-01*RESTX^[j,m]-RESTZN^[j,m];
COEFX[17,j,m]:=5.000000000000000L-01*RESTX^[j,m]-RESTFE^[j,m];
COEFX[18,j,m]:=RESTX^[j,m]-RESTCU^[j,m];

aux:=MOLESCU[CuFeS2,j,m]+MOLESCU[Cu2S,j,m]+MOLESCU[CuS,j,m]+MOLESCU[Cu,j,m]+MOLESCU[Cu2O,j,m];
TOTALMOLESCU[j,m]:=aux+MOLESCU[CuSO4,j,m]+MOLESCU[CuO,j,m]+MOLESCU[CuOH2,j,m];
aux1:=MOLESFE[CuFeS2,j,m]+MOLESFE[FeS2,j,m]+MOLESFE[FeS,j,m]+MOLESFE[FeSO4,j,m];
aux2:=MOLESFE[FeOOH,j,m]+MOLESFE[Fe,j,m]+MOLESFE[FeOH3,j,m]+MOLESFE[Fe2O3,j,m];
TOTALMOLESFE[j,m]:=aux1+aux2+MOLESFE[Fe3O4,j,m];
aux3:=MOLESS[ZnS,j,m]+MOLESS[ZnSO4,j,m]+MOLESS[PbS,j,m]+MOLESS[PbSO4,j,m]+MOLESS[CuFeS2,j,m]+MOLESS[Cu2S,j,
m];
aux1:= MOLESS[CuS,j,m]+MOLESS[S,j,m]+MOLESS[FeS2,j,m]+MOLESS[FeS,j,m];
TOTALMOLESS[j,m]:=aux3+ aux1+MOLESS[FeSO4,j,m]+MOLESS[CuSO4,j,m];
aux4:=MOLESZN[ZnS,j,m]+MOLESZN[ZnSO4,j,m]+MOLESZN[Zn,j,m];
TOTALMOLESZN[j,m]:=aux4+MOLESZN[ZnO,j,m]+MOLESZN[ZnOH2,j,m];
aux2:= MOLESPB[PbS,j,m]+MOLESPB[PbSO4,j,m]+MOLESPB[Pb,j,m];
TOTALMOLESPB[j,m]:=aux2++MOLESPB[PbO2,j,m]+MOLESPB[PbO,j,m]+MOLESPB[Pb3O4,j,m];

CUGASTO[j,m]:=NCu- RESTCU^[j,m];
FEGASTO[j,m]:=NFe- RESTFe^[j,m];
PBGASTO[j,m]:=NPb- RESTPb^[j,m];
ZNGASTO[j,m]:=NZn- RESTZn^[j,m];
SGASTO[j,m]:=NS- RESTS^[j,m];
XGASTO[j,m]:=NX- RESTX^[j,m];

writeln(fileraiz,' TOTALMOLESCU  = ', TOTALMOLESCU[j,m]);
writeln(fileraiz,' TOTALMOLESFE  = ', TOTALMOLESFE[j,m]);
writeln(fileraiz,' TOTALMOLESZN  = ', TOTALMOLESZN[j,m]);
writeln(fileraiz,' TOTALMOLESPB  = ', TOTALMOLESPB[j,m]);
writeln(fileraiz,' TOTALMOLESS  = ', TOTALMOLESS[j,m]);

solido:=succ(solido);

UNTIL (solido > Pb3O4);

bas:=bas+stepe;
until bas>2.01;

acd:=acd+stepp;
until acd>14;

                                                    (*escrita dos diagramas*)

fj:=j;fm:=m;
                                                    (*diagrama total*)
write(fileout,'      ');for j:=1 to fj do write(fileout,PH[j]:10:1);writeln(fileout);
for j:=1 to fj do write(fileout,'----------');writeln(fileout,'--------');
for m:=fm downto 1 do begin    (* ciclo de Eh *)
                          write(fileout,EH[m]:6:2,' |');
                          for j:=1 to fj do    (* ciclo de pH *)
                          write(fileout,D[j,m]:10);
                          writeln(fileout,'       |');
                        end;
  writeln(fileout);
  close(fileout);

                                                    (*diagrama do chumbo*)
write(fileoutpb,'      ');for j:=1 to fj do write(fileoutpb,PH[j]:10:1);writeln(fileoutpb);
for j:=1 to fj do write(fileoutpb,'----------');writeln(fileoutpb,'--------');
for m:=fm downto 1 do begin    (* ciclo de Eh *)
                          write(fileoutpb,EH[m]:6:2,' |');
                          for j:=1 to fj do    (* ciclo de pH *)
                          write(fileoutpb,G[j,m]:10);
                          writeln(fileoutpb,'       |');
                        end;
writeln(fileoutpb);
close(fileoutpb);
                                                    (*diagrama do zinco*)

write(fileoutzn,'      ');for j:=1 to fj do write(fileoutzn,PH[j]:10:1);writeln(fileoutzn);
```

BIBLIOTECA F.E. PORTO

```
for j:=1 to fj do write(fileoutzn,'----------');writeln(fileoutzn,'--------');
for m:=fm downto 1 do begin    (* ciclo de Eh *)
                              write(fileoutzn,EH[m]:6:2,' |');
                              for j:=1 to fj do    (* ciclo de pH *)
                              write(fileoutzn,B[j,m]:10);
                              writeln(fileoutzn,'       |');
                            end;
writeln(fileoutzn);
close(fileoutzn);

                                                          (*diagrama do cobre*)
write(fileoutcu,'      ');for j:=1 to fj do write(fileoutcu,PH[j]:10:1);writeln(fileoutcu);
for j:=1 to fj do write(fileoutcu,'----------');writeln(fileoutcu,'--------');
for m:=fm downto 1 do begin    (* ciclo de Eh *)
                              write(fileoutcu,EH[m]:6:2,' |');
                              for j:=1 to fj do    (* ciclo de pH *)
                              write(fileoutcu,C[j,m]:10);
                              writeln(fileoutcu,'       |');
                            end;
writeln(fileoutcu);
close(fileoutcu);

                                                          (*diagrama do ferro*)
write(fileoutfe,'      ');for j:=1 to fj do write(fileoutfe,PH[j]:10:1);writeln(fileoutfe);
for j:=1 to fj do write(fileoutfe,'----------');writeln(fileoutfe,'--------');
for m:=fm downto 1 do begin    (* ciclo de Eh *)
                              write(fileoutfe,EH[m]:6:2,' |');
                              for j:=1 to fj do    (* ciclo de pH *)
                              write(fileoutfe,A[j,m]:10);
                              writeln(fileoutfe,'       |');
                            end;
writeln(fileoutfe);
close(filecoef);

DISPOSE(ROOT);
DISPOSE(CES);
DISPOSE(RESTCU);
DISPOSE(RESTFE);
DISPOSE(RESTS);
DISPOSE(RESTX);

END.
```

FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000043785