

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO ETIL XANTATO DE POTÁSSIO SOBRE
PIRITA*

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de "Mestre em Química".

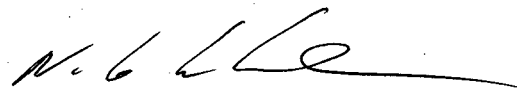
Fábio Garcia Penha

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
FEVEREIRO DE 1997

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO ETIL XANTATO DE POTÁSSIO SOBRE
PIRITA

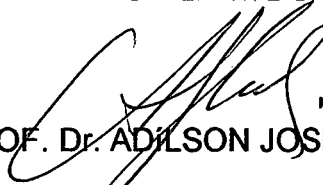
Fábio Garcia Penha

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



PROF. Dr. NITO ANGELO DEBACHER

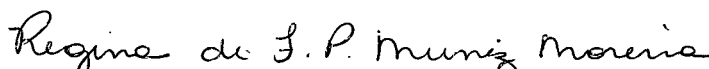
ORIENTADOR



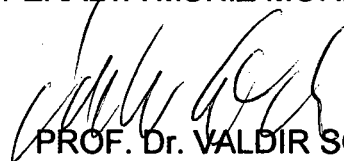
PROF. Dr. ADILSON JOSÉ CURTIUS

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF^a Dr^a REGINA DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA



PROF. Dr. VALDIR SOLDI



PROF^a Dr^a MARIA DA GRAÇA NASCIMENTO

“...Estou preso à vida e olho meus companheiros.
Estão taciturnos mas nutrem grandes esperanças.
Entre eles, considero a enorme realidade.
O presente é tão grande, não nos afastemos.
Não nos afastemos muito, vamos de mãos dadas.
...O tempo é minha matéria, o tempo presente,
os homens presentes, a vida presente.”

(Carlos Drumond de Andrade)

À Professora Dr^a. Florângela Maionchi , ao
Professor Dr. Noboru Hioka, e aos amigos do
Grupo PET do Departamento de Química da
Universidade Estadual de Maringá.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela luz que fortalece, principalmente nos momentos de desânimo e tristeza, e que nos faz seguir em frente. Te Agradeço também pelo amigo que me deste, é através de sua presença que tu ficas ao meu lado. Faze com que ele seja muito feliz e que eu te encontre sempre na transparência de nossa amizade.

Ao professor Nito, pela orientação e amizade nesses dois anos de mestrado.

À professora Regina, pela importante contribuição na discussão dos resultados e pela ajuda na determinação da área superficial específica.

Ao professor Humeres, pelas sugestões no tratamento dos dados.

À banca examinadora, pelas correções sugeridas para a apresentação do trabalho em sua forma definitiva.

À minha família, pela educação recebida.

Ao Boniatti, aluno da iniciação científica, pela ajuda na realização dos experimentos de adsorção.

Ao Armin, aluno da iniciação científica, pela ajuda na determinação da área superficial específica e nos experimentos de adsorção.

Aos colegas do QMC 214, pelo convívio e amizade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química.

Ao pessoal da Central de Análise, em especial à Eliane.

À Graça e ao Jadir, pela eficiência.

À Lênia e ao Zé Paulo, pelos serviços prestados.

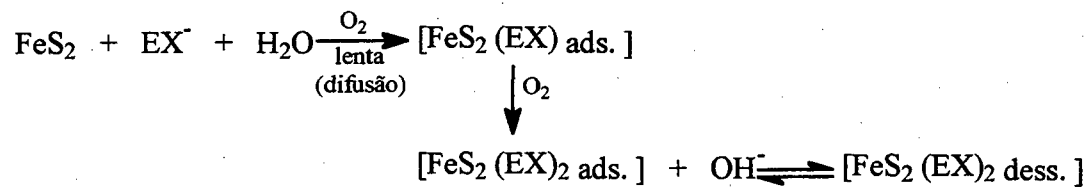
Aos funcionários da Biblioteca Setorial.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a cinética de adsorção do etil xantato de potássio, (EXK), $C_3H_5OS_2K$, sobre pirita, FeS_2 , em meio oxigenado, acompanhando-se o desaparecimento do EXK da solução em 301 nm, por UV-vis. O composto adsorvido foi identificado por FTIR como sendo o produto da oxidação do EXK, o dímero dietil dixantogênio $(EX)_2$, $C_6H_{10}O_2S_4$. O processo mostrou ser de primeira ordem com relação a concentração de EXK, e foi descrito pela seguinte equação simplificada: $-d[EXK]/dt = k_{obs} \cdot [EXK]$. Porém, a k_{obs} de primeira ordem foi dependente da concentração de EXK e da agitação, sugerindo que o processo seja controlado por difusão. A k_{obs} foi também dependente da área superficial da pirita, da pressão de oxigênio e do pH. Uma equação para a dependência da k_{obs} pode ser escrita como: $k_{obs} = k \cdot [\text{área superficial}] \cdot [pO_2] \cdot f_{agitação} \cdot f_{pH}$. A k_{obs} aumentou com a agitação até atingir um valor constante acima de 600 rpm. O efeito do pH foi bem maior em pH = 5,50 do que nos pH's 7,00 e 9,00. Em pH = 5,50 a carga superficial total da pirita é positiva, facilitando a interação com o íon EX^- e a reação de oxidação. O processo obedeceu a equação de Arrhenius na faixa de temperatura estudada, obtendo-se uma energia de ativação, $E_a = 8,04$ kcal/mol. O baixo valor encontrado para a E_a é comum para processos controlados por difusão e para adsorções físicas. Foram calculados também outros parâmetros de ativação, como a energia livre de ativação, $\Delta G^\ddagger = 22,75$ kcal/mol, entalpia de ativação, $\Delta H^\ddagger = 7,36$ cal/mol e a entropia de ativação, $\Delta S^\ddagger = - 52,00$ cal/Kelvin. As isotermas de adsorção a diferentes temperaturas, ajustadas de acordo com a equação de

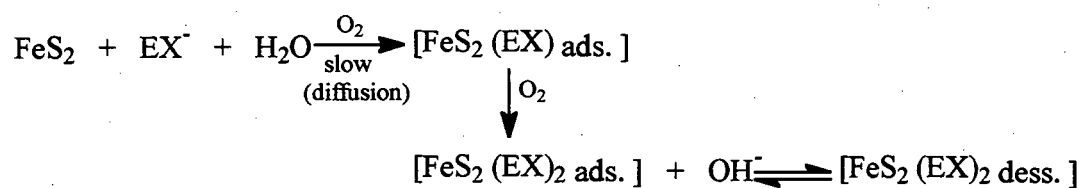
Langmuir, mostraram um calor de adsorção, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads.}} = + 4,28$ kcal/mol, entropia de adsorção $\Delta S^{\circ}_{\text{ads.}} = + 28,00$ cal/Kelvin, e energia livre de adsorção, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads.}} = -4,07$ kcal/mol. O valor baixo e positivo do calor de adsorção, indicam que a adsorção é física e favorecida pelo aumento da temperatura. Os dados também foram ajustados de acordo com a equação de Freundlich, e mostraram a baixa afinidade do sistema xantato/pirita. De acordo com os resultados, o seguinte mecanismo de adsorção pode ser proposto:



A B S T R A C T

In this work the kinetics of adsorption of potassium ethyl xanthate, (EXK), $C_3H_5OS_2K$, on pyrite, FeS_2 , under oxidising conditions, was studied. The measurements were performed in a UV-Vis spectrophotometer at 301nm. The xanthate specie adsorbed on pyrite surface was identified by FTIR and the main specie found was the dimer of EXK, diethyl dixanthogen, $(EX)_2$, $C_6H_{10}O_2S_4$. The kinetic process showed to be first-order with respect to concentration of EXK and a simply rate expression can be written as: $-d[EXK]/dt = k_{obs} [EXK]$. However, the first-order k_{obs} was dependent on concentration of EXK and on the mechanical stirring, suggesting that the process is controlled by diffusion. The k_{obs} also showed to be dependant of the superficial area of pyrite, oxygen pressure and pH. An expression for k_{obs} dependence can be written as: $k_{obs} = k \cdot [\text{superficial area}] \cdot [pO_2] \cdot f_{stirrer} \cdot f_{pH}$. The value of k_{obs} increased with the increase in mechanical stirring until to reach a constant value above 600 rpm. The effect of pH was greater in pH = 5,50 than in pH's 7,00 and 9,00. In pH = 5,50 the surface total charge of pyrite is positive making the interaction with EX^- ion and oxidation reaction easier. The process obeyed the Arrhenius equation at the range of temperature studied. The value for the Arrhenius activation energy, E_a , was 8,04 kcal/mol and this small value is common in a process controlled by diffusion and physical adsorption. Other activation parameters calculated were the free energy of activation, $\Delta G^\ddagger = 22,75$ kcal/mol, the enthalpy of activation, $\Delta H^\ddagger = 7,36$ kcal/mol and entropy of activation, $\Delta S^\ddagger = - 52,00$ cal/K. The adsorption isotherms at different temperatures, fitted the Langmuir equation giving a

heat of adsorption, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads.}} = + 4,28$ kcal/mol, entropy of adsorption, $\Delta S^{\circ}_{\text{ads.}} = + 28,00$ cal/K, and free energy of adsorption, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads.}} = -4,07$ kcal/mol. The small positive value of the heat of adsorption, indicates physical adsorption and shows that the process is favoured by the increase in temperatures. The results were also in agreement with the Freundlich equation and showed a low affinity with xanthate/pyrite system. In agreement with the results, the following mechanism of adsorption can be proposed:



ÍNDICE GERAL

ABREVIATURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Flotação.....	1
1.1.1 - Fundamentos.....	1
1.1.2 - Coletores.....	5
1.1.3 - Outros Reagentes para Flotação.....	7
1.2 - Propriedades Físico-Químicas da Pirita.....	10
1.3 - Interface Sólido-Líquido.....	14
1.3.1 - Adsorção de Soluções.....	14
1.3.1.1 - Equação de Langmuir.....	16
1.3.1.2 - Equação de Freundlich.....	19
1.3.2 - Superfícies Heterogêneas.....	20
1.3.3 - Superfícies Carregadas.....	22
1.4 - Cinética de Adsorção.....	24
1.5 - Sistema Xantato-Pirita.....	27
1.6 - Objetivos.....	30
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	31
2.1 - Reagentes.....	31
2.2 - Equipamentos e Procedimento.....	34

2.2.1 - Sistema de Adsorção.....	34
2.2.2 - Acompanhamento da Cinética de Adsorção.....	36
2.2.3 - Construção das Isotermas de Adsorção.....	38
2.2.4 - Análise do Sólido por FTIR.....	39
2.2.5 - Medidas da Área Superficial Específica.....	40
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3.1 - Características Cinéticas da Adsorção.....	42
3.1.1 - Importância do Oxigênio em Solução.....	46
3.1.2 - Efeito da Oxidação da Superfície da Pirita na Velocidade.....	48
3.1.3 - Cálculo da Constante Cinética Observada, k_{obs}	50
3.1.3.1 - Dependência da Concentração de EXK na k_{obs}	53
3.1.3.2 - Efeito da Agitação na k_{obs}	57
3.1.3.3 - Dependência da Área Superficial da Pirita na k_{obs}	60
3.1.3.4 - Dependência da Pressão de Oxigênio na k_{obs}	66
3.1.3.5 - Efeito do pH na k_{obs}	68
3.1.4 - Efeito da Temperatura na Velocidade de Adsorção.....	73
3.2 - Características Termodinâmicas da Adsorção.....	82
3.2.1 - Efeito da Oxidação da Pirita na Quantidade Adsorvida.....	82
3.2.2 - Efeito da Temperatura na Quantidade Adsorvida.....	84
3.3 - Caracterização do Composto Adsorvido por FTIR.....	93
4 - MECANISMO PROPOSTO PARA A ADSORÇÃO.....	97
5 - CONCLUSÕES.....	100
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

ABREVIATURAS

EXK - etil xantato de potássio

(EX)₂ - dietil dixantogênio

MTC⁻ - etil monotiocarbonato

EPX⁻ - etil perxantato

K - constante de equilíbrio para o processo de adsorção

Φ - fração da superfície ocupada

X - quantidade de soluto adsorvido; em mol de soluto por grama de adsorvente

N - número de moles de soluto para preencher todos os sítios de adsorção

c - concentração de equilíbrio do soluto

σ^0 - área ocupada por uma molécula de adsorvato

A_{esp} - área superficial específica

N_A - número de Avogadro

ΔH_{ads}^0 - entalpia (calor) de adsorção

ΔS_{ads}^0 - entropia de adsorção

ΔG_{ads}^0 - energia livre de adsorção

κ e n - constantes empíricas de Freundlich

A_t - absorvância no tempo igual a t

A_{∞} - absorvância no tempo infinito

A_0 - absorvância no tempo t igual a zero

k_{obs} - constante cinética observada

A - fator de frequência de Arrhenius

E_a - energia de ativação de Arrhenius

$X^\#$ - complexo ativado

$K^\#$ - constante de equilíbrio para a formação do complexo ativado

k_B - constante de Boltzmann

h - constante de Planck

$\Delta H^\#$ - entalpia de ativação

$\Delta S^\#$ - entropia de ativação

$\Delta G^\#$ - energia livre de ativação

BET - Brunauer - Emmett - Teller

p - pressão de equilíbrio do nitrogênio

p_0 - pressão de saturação do nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido

$V_{ads.}$ - volume de gás adsorvido

V_m - volume da monocamada de gás adsorvido

A_m - área da seção transversal de uma molécula de nitrogênio

n_m - número de moles de gás adsorvido

R - constante dos gases

T - temperatura absoluta

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I -	Valores das $k_{obs.}$ em função da concentração de EXK.....	56
Tabela II -	Valores das $k_{obs.}$ em função da concentração de EXK, a baixa concentração de EXK.....	57
Tabela III -	Valores das $k_{obs.}$ em função da agitação.....	58
Tabela IV -	Valores da área superficial específica das amostras de pirita, $A_{esp.}$, calculadas de acordo com a equação de BET.....	60
Tabela V -	Efeito do diâmetro das partículas de pirita na $k_{obs.}$	62
Tabela VI -	Valores das $k_{obs.}$ em função da área superficial da pirita.....	64
Tabela VII -	Valores das $k_{obs.}$ em função do pH à diferentes concentrações do tampão.....	70
Tabela VIII -	Efeito da temperatura na $k_{obs.}$	74
Tabela IX -	Valores obtidos para o gráfico de Arrhenius, valor encontrado para a energia de ativação, E_a	74
Tabela X -	Dados para o gráfico de Eyring, valores encontrados para os parâmetros de ativação.....	79
Tabela XI -	Constantes de equilíbrio, quantidade adsorvida e parâmetro r , a diferentes temperaturas, calculadas a partir da equação de Langmuir.....	87
Tabela XII -	Parâmetros termodinâmicos obtidos pela dependência da constante de equilíbrio com a temperatura.....	90
Tabela XIII -	Constantes empíricas de Freundlich.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Tubo de Hallimond utilizado para prática de flotação em laboratório.....	3
Figura 2 - Ângulo de contato e hidrofobicidade.....	4
Figura 3 - Estrutura da pirita.....	11
Figura 4 - Defeitos de superfície normalmente presentes nos sólidos.....	21
Figura 5 - Modelo de Stern para a dupla camada elétrica.....	23
Figura 6 - Difusão externa e reação química heterogênea.....	26
Figura 7 - Mecanismo simplificado para a adsorção do EXK sobre a pirita.....	29
Figura 8 - Espectros UV, do EXK e do (EX) ₂	33
Figura 9 - Sistema utilizado nos experimentos de adsorção.....	35
Figura 10 - Acompanhamento da cinética de adsorção e dessorção.....	37
Figura 11 - Influência do meio alcoólico na adsorção.....	45
Figura 12 - Importância do oxigênio em solução.....	47
Figura 13 - Efeito da oxidação da superfície da pirita na velocidade de adsorção...49	49
Figura 14 - Acompanhamento da velocidade de adsorção em 301 nm, e cálculo da constante cinética observada, k_{obs}	51
Figura 15 - Dependência da concentração inicial de EXK na k_{obs}	54
Figura 16 - Distribuição das moléculas em solução durante a difusão.....	55
Figura 17 - Efeito da agitação na k_{obs}	59
Figura 18 - Cálculo da área superficial específica, A_{esp} , das amostras de pirita de acordo com a equação de BET.....	61
Figura 19 - Efeito do diâmetro das partículas de pirita na velocidade de adsorção.63	63
Figura 20 - Dependência da área superficial na k_{obs}	65

Figura 21 - Dependência da pressão de oxigênio na velocidade de adsorção.....	67
Figura 22 - Efeito do pH na constante observada, extrapolados a concentração zero de tampão.....	69
Figura 23 - Potencial zeta da pirita em função do pH, em meio oxigenado.....	72
Figura 24 - Efeito da temperatura na velocidade de adsorção.....	75
Figura 25 - Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação.....	76
Figura 26 - Gráfico de Eyring para o cálculo da entalpia de ativação.....	80
Figura 27 - Isotermas de adsorção para as amostras de pirita de diferentes graus de oxidação, amostras A, B e C.....	83
Figura 28 - Isotermas de adsorção para a amostra A à diferentes temperaturas.....	85
Figura 29 - Linearização da Isoterma segundo a equação de Langmuir.....	86
Figura 30 - Cálculo do calor de adsorção de acordo com a equação de van't Hoff para a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura.....	89
Figura 31 - Linearização das Isotermas de adsorção de acordo com a equação de Freundlich.....	92
Figura 32 - Espectros FTIR das amostras de pirita sem xantato adsorvido, com xantato adsorvido e depois de sua dessorção.....	95
Figura 33 - Espectros IR padrões do EXK e do (EX) ₂	96
Figura 34 - Mecanismo proposto para a adsorção do EXK sobre a pirita.....	99

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Flotação

1.1.1 - Fundamentos

Misturas heterogêneas de sólidos, requerem técnicas eficientes para a separação de seus componentes. Uma delas é a flotação, que explora as propriedades superficiais dos sólidos¹⁻³. A técnica é muito usada na separação de minerais, pois os materiais extraídos da crosta terrestre se apresentam como uma mistura bem heterogênea. Na flotação, o mineral é levado seletivamente até a superfície de uma fase aquosa por uma bolha de gás (normalmente ar). Em laboratório, a técnica é feita num tubo de Hallimond (**Figura 1**). O fluxo de bolhas do gás é liberado através de uma placa porosa de vidro sinterizado no tubo onde se encontram as partículas a serem separadas. Somente as partículas hidrofóbicas aderem na bolha e sobem até o topo onde podem ser coletadas.

A flotação depende basicamente da criação de um interface sólido/líquido/ar. A partícula do sólido se encontra em equilíbrio com a bolha de gás devido a hidrofobicidade de sua superfície. A superfície do sólido deve ser então hidrofóbica para garantir uma boa flotabilidade. O termo sólido hidrofóbico se refere a um sólido que é parcialmente molhado ou não apresenta nenhuma molhabilidade por uma solução aquosa. Um sólido hidrofílico se refere a um sólido que é completamente

molhado por uma solução aquosa. A molhabilidade significa uma adesão de um líquido num sólido ou em um outro líquido imiscível.

A indicação da hidrofobicidade é dada pelo ângulo de contato, (θ), formado entre a bolha de gás e o sólido, e este é medido em relação a fase líquida. Quando o sólido é hidrofílico não ocorre adesão da bolha em sua superfície, $\theta = 0^\circ$, e as partículas do sólido não aderem na bolha de gás, **(Figura 2a)**. Para sólidos pouco hidrofóbicos, o ângulo de contato formado é menor ou igual a 90° , e poucas partículas aderem na bolha, **(Figura 2b)**. Quando o sólido é altamente hidrofóbico, o ângulo de contato é maior do que 90° , e muitas partículas são aderidas na bolha de gás, **(Figura 2c)**. A flotação é função do ângulo de contato, e este pode ser modificado possibilitando um controle para a flotação.

A relação entre o trabalho que mede a intensidade com que a partícula adere na bolha e o ângulo de contato, é dada pela equação 1.

$$W = \gamma_{a/l} + \gamma_{s/l} - \gamma_{s/a} = \gamma_{a/l} (1 - \cos\theta) \quad 1$$

Onde $\gamma_{a/l}$, $\gamma_{s/l}$ e $\gamma_{s/a}$ são as tensões superficiais entre ar-líquido, sólido-líquido e sólido-ar respectivamente. Quanto maior o ângulo, menor será o valor de $\cos\theta$ e maior será o valor de W . Por isto ângulos de contato elevados favorecem a flotação.

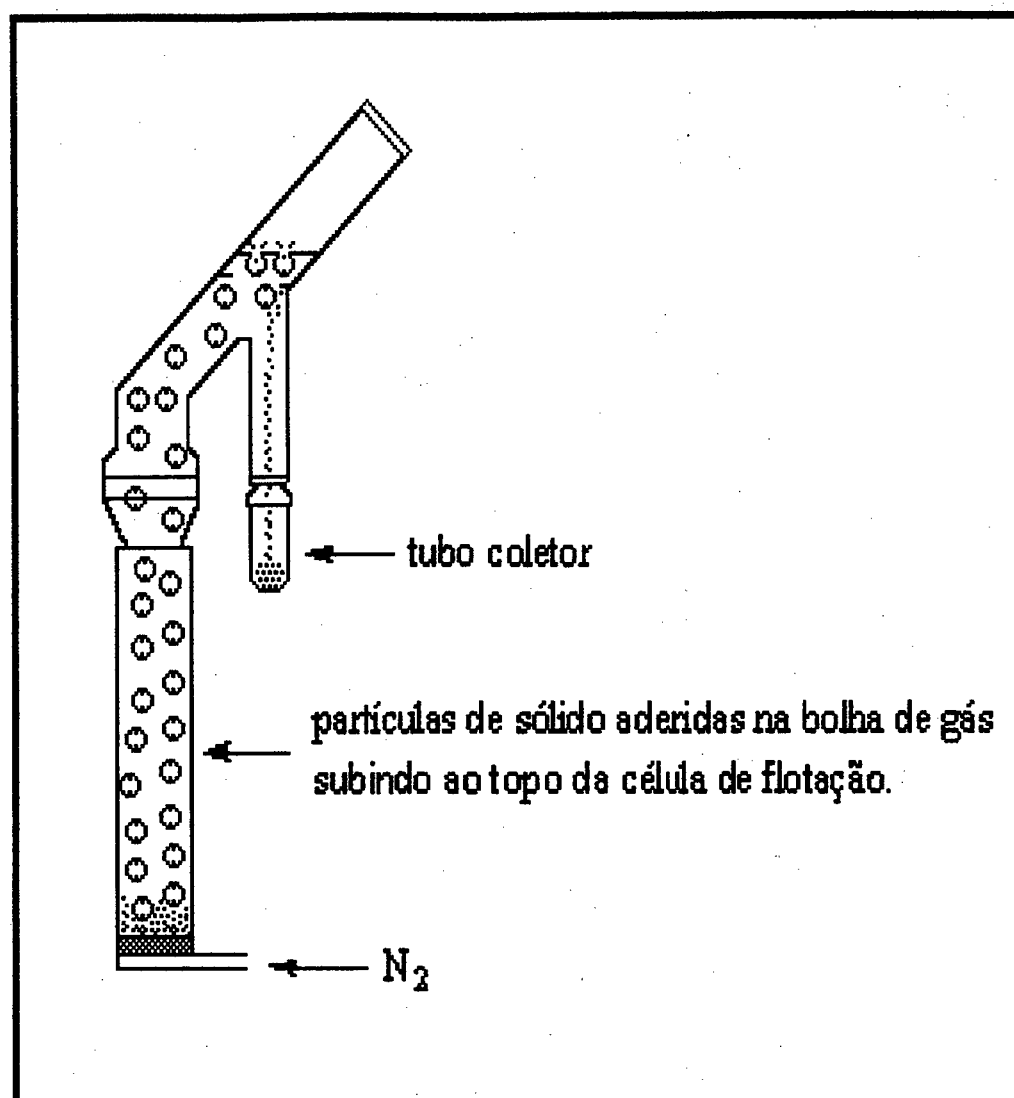


Figura 1: Tubo de Hallimond utilizado para a prática de flotação em laboratório².

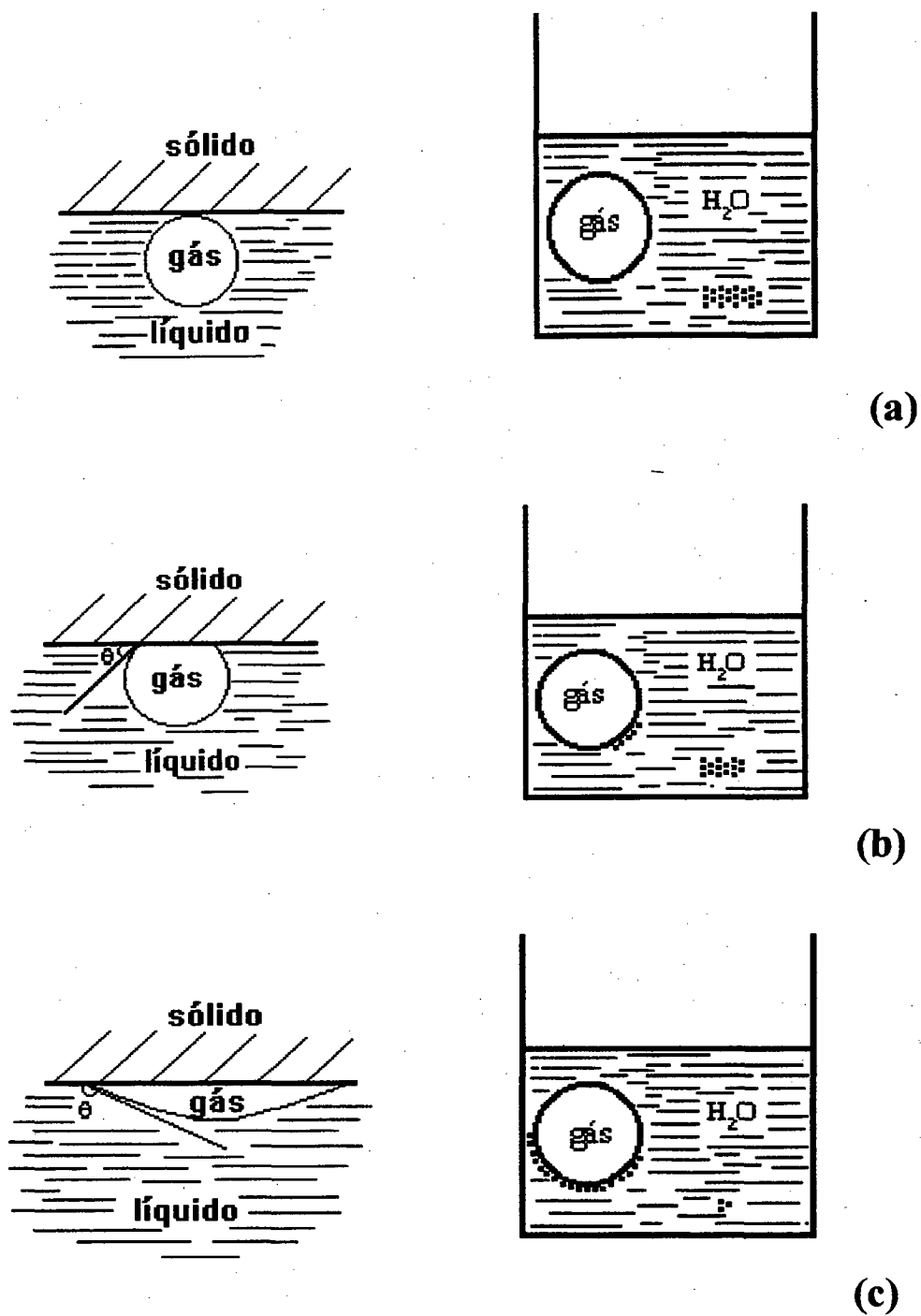
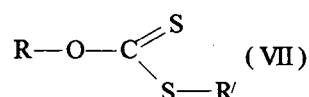
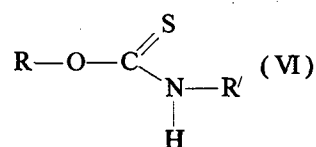
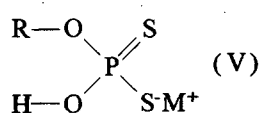
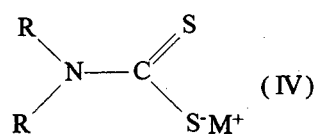
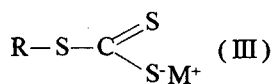
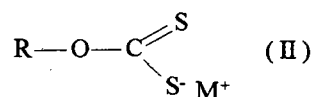
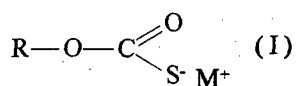


Figura 2: Ângulo de contato e hidrofobicidade¹ ; (a) sólido hidrofílico; (b) sólido pouco hidrofóbico e (c) sólido altamente hidrofóbico.

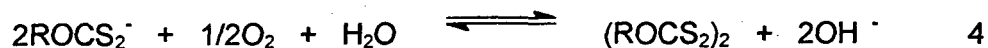
1.1.2 - Coletores

A seletividade da técnica de flotação está baseada na diferença em adesão das partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas do sólido na bolha de gás^{4, 5}. Um mineral pode se tornar hidrofóbico por adsorção de um composto apropriado, chamado de coletor, em sua superfície. Alguns minerais são naturalmente hidrofóbicos, podendo ser classificados em não polares. Estes possuem em sua superfície ligações moleculares fracas, como o caso do carvão, grafite, enxofre e talco. Estes minerais são naturalmente flotados no estado puro, porém, a maioria dos minerais podem ser classificados como polares, e apresentam ligações covalentes ou iônicas fortes em sua superfície hidrofílica. Este é o caso, entre outros, dos sulfetos como a pirita (FeS_2), a galena (PbS), a calcopirita (CuFeS_2), dos sulfatos, dos carbonatos e dos óxidos.

Existe uma variedade enorme de coletores empregados na flotação¹. Os tio-compostos são utilizados como coletores principalmente para sulfetos. Os mais utilizados são os O-alkilmonotiocarbonatos, (estrutura I), O-alkilditocarbonatos ou alkilxantatos, (estrutura II), alkiltritocarbonatos, (estrutura III), dialquilditocarbamatos, (estrutura IV), monoalkilditiofosfatos, (estrutura V), dialquiltionocarbamatos, (estrutura VI) e os ésteres xânticos (estrutura VII), onde o grupo R são hidrocarbonetos de cadeia curta, etil até hexil (C_2H_5^- - $\text{C}_6\text{H}_{13}^-$), fenil (C_6H_5^-) ou ciclohexil ($\text{C}_6\text{H}_{11}^-$), e M^+ pode ser K^+ ou Na^+ .



Os coletores mais utilizados para a flotação de sulfetos como a pirita são os xantatos (estrutura II), sendo o etil xantato de potássio, EXK, o mais utilizado pela facilidade de obtenção. Em solução aquosa os xantatos apresentam reações complexas, mostrando-se instáveis a baixo pH e pelo potencial de oxidação do meio. Algumas das principais reações para a formação dos derivados dos xantatos são mostradas a seguir. As equações 2 e 3 são de decomposição em meio ácido, a 4 é de oxidação para dixantogênio, a 5 é a de oxidação para o íon monotiocarbonato e a 6 para o íon perxantato^{1, 6-7}

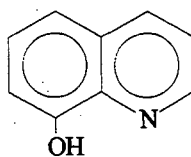


1.1.3 - Outros reagentes para flotação

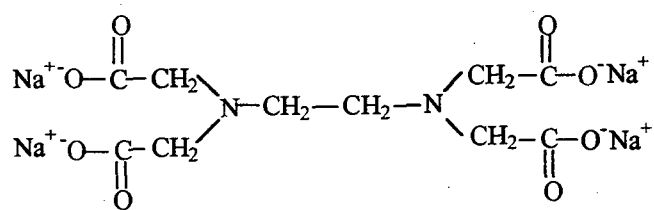
Além dos coletores também são utilizados na flotação os espumantes, os reguladores e os modificadores^{1,5}. Os espumantes ajudam na formação e estabilização da espuma, formada pela bolha de gás. Os álcoois de cadeia longa são os espumantes mais comuns, porém são pouco solúveis em água. Os poliéters também são utilizados e são completamente solúveis em água. Os reguladores são compostos de natureza inorgânica ou orgânica, que servem para controlar o pH (soluções tampão), regular a oxidação do mineral ou do coletor, como por exemplo a presença de oxigênio. Os aditivos que possuem uma ação mais específica são chamados de modificadores. Eles podem atuar como ativadores ou depressores na

adsorção do coletor. Uma mesma substância pode atuar como um ativador ou como um depressor, dependendo das características do sólido.

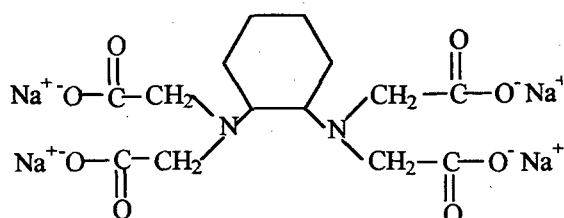
Alguns agentes complexantes, que são formados por uma enorme variedade de compostos orgânicos e que são capazes de fazer ligações com metais via dois ou mais grupos funcionais que doam pares de elétrons, normalmente N, O e S, estão sendo estudados como modificadores na flotação de minerais^{4, 8-9}. A presença desses modificadores afeta a quantidade do coletor adsorvido, a dissolução do mineral e portanto a composição da solução e a estrutura da interface mineral-água e a dupla camada elétrica. A primeira aplicação em sulfetos foi em 1973, na qual o agente utilizado foi a 8-hidroxiquinolina (estrutura VIII) e o mineral a galena, PbS. Muitos outros agentes estão sendo usados atualmente, em diferentes minerais e na presença de vários coletores, tais como: EDTA (estrutura IX), CDTA (estrutura X) e NTA (estrutura XI), utilizando como coletores os surfactantes dodecilbenzenosulfonato de sódio (estrutura XII), oleato de sódio (estrutura XIII) e brometo de cetiltrimetilamônio (estrutura XIV), com os minerais calcita, CaCO₃, fluorita, CaF₂, e barita, BaSO₄. Os resultados encontrados foram diferentes, e dependem do agente complexante, do coletor e do mineral; em alguns casos, quase nenhum efeito foi verificado, em outros, variaram de uma forte ativação na flotação do mineral até uma forte depressão.



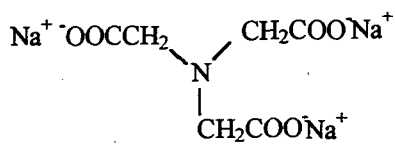
(VIII)



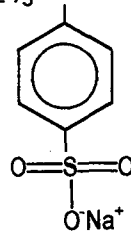
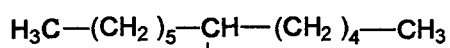
(IX)



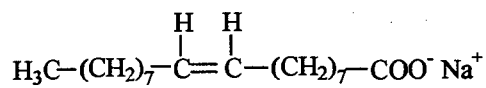
(X)



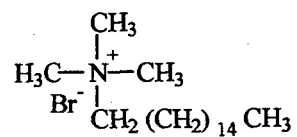
(XI)



(XII)



(XIII)

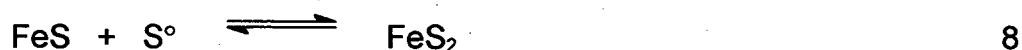


(XIV)

1.2 - Propriedades Físico-Químicas da Pirita

A pirita, FeS_2 (dissulfeto de ferro), é o mineral mais abundante da classe dos sulfetos e a sua ocorrência é muito comum¹⁰. Em muitos casos a ocorrência da pirita é indesejável. Quando ela está presente no carvão, sua combustão leva a produção de dióxido de enxofre, que é o responsável pela chuva ácida. O enxofre pirítico deve ser removido do carvão antes de sua combustão, e o processo mais utilizado para isto é a flotação, que explora as diferenças da superfície da pirita e do carvão.

O mecanismo de formação da pirita tem atraído a atenção de muitos pesquisadores¹¹. Foi sugerido que a sua formação ocorra em duas etapas, segundo as equações 7 e 8. Na primeira é formado o monossulfeto de ferro, FeS , pela reação entre íons sulfeto aquoso e íons ferroso. Na segunda etapa o FeS é transformado em pirita na presença de enxofre elementar.



A pirita apresenta cristalografia isométrica, frequentemente em cristais, sendo a forma mais comum o cubo, (**Figura 3**). Os átomos de ferro estão nos vértices e no centro das faces do cubo^{12,13}. Os átomos de enxofre estão arranjados em pares centrados nas arestas e também no centro do cubo. O comprimento das arestas são de aproximadamente 5,42 Å. Apresenta coloração amarelo latão e densidade de

5,02 g/cm³. A pirita é frequentemente explorada por estar associada com o ouro ou cobre. Devido a grande quantidade de enxofre presente no mineral, ele é usado como minério de ferro somente em alguns países onde os óxidos não são disponíveis. É usado principalmente na obtenção do enxofre para a fabricação de ácido sulfúrico, que é um dos produtos químicos mais importantes utilizados na indústria.

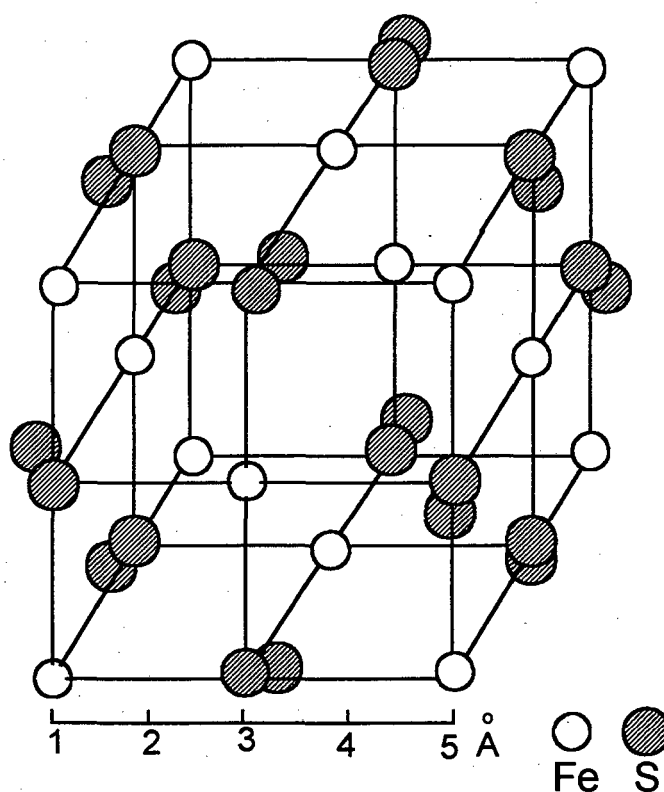
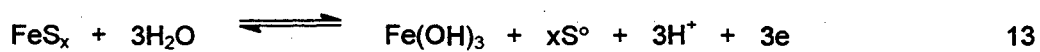
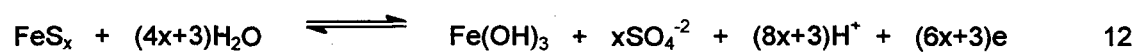
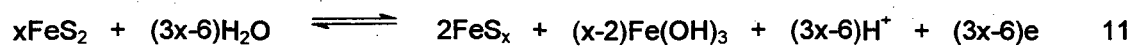
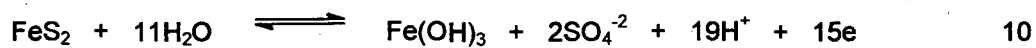
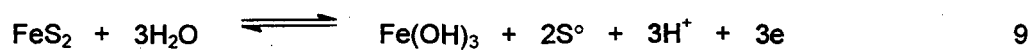


Figura 3: Estrutura da pirita, FeS₂. A estrutura da pirita é similar a uma cela cúbica simples de NaCl onde o Cl é substituído por um grupo S-S¹.

O mecanismo de oxidação da pirita é um fator importante para o entendimento de sua separação por flotação^{10, 14-15}. A oxidação pode ocorrer durante o processo geoquímico, durante a sua exploração nas minas ou na preparação da amostra para uso em laboratório, e pode ser acelerada por agentes oxidantes. Isto resulta em modificação das propriedades superficiais do mineral. O mecanismo é complexo e o estágio final tem sido identificado como um filme de óxido ou hidróxido na forma de hematita, Fe_2O_3 ou goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$. Contudo, muitos mecanismos têm sido propostos para o estágio inicial desta oxidação com adsorção de oxigênio molecular ou de moléculas de água na superfície da pirita. Pode ocorrer a formação de vários intermediários como íons ferroso, férrico, sulfito e sulfato, enxofre e hidróxido férrico. Estes intermediários ou produtos, dão o caráter hidrofílico para a superfície do mineral, ou hidrofóbico no caso da formação de enxofre elementar ou polisulfetos. Este caráter hidrofóbico que a pirita pode adquirir durante a sua oxidação faz com que ela flote juntamente com o carvão, dificultando a sua separação.

A oxidação da pirita tem sido muito estudada atualmente a fim de aumentar a eficiência na flotação do carvão. Estudos utilizando técnicas eletroquímicas, espectroscopia XPS e Raman têm fornecido informações na identificação dos produtos de oxidação da pirita¹⁶⁻¹⁹. Hamilton e Woods sugeriram que a oxidação da pirita resulta na formação de enxofre elementar e íons sulfato, equações 9 e 10. Zhu, baseado em estudos de voltametria cíclica, propôs a formação de um filme de polisulfeto na superfície da pirita, equações 11, 12 e 13.



1.3 - Interface Sólido-Líquido

1.3.1 - Adsorção de soluções

A adsorção é um processo de concentração de uma espécie química que ocorre numa região interfacial que separa duas fases¹. No estudo da adsorção de líquidos sobre sólidos, como em qualquer outro estudo de adsorção, é importante diferenciar uma fase de uma interface. Uma fase é uma região do espaço na qual a composição química é uniforme e as propriedades físicas e mecânicas são as mesmas. Quando duas fases se encontram, existe uma região de transição com dimensão molecular e composição diferente, e esta região é chamada de interface. Existem cinco tipos de interfaces: sólido-gás, sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-gás e líquido-líquido.

Os sólidos apresentam em sua superfície uma certa quantidade de energia, chamada de energia livre superficial. Com a adsorção ocorrerá uma redução na energia livre superficial, com a produção ou gasto de uma quantidade definida de calor⁵. A espécie que se adsorve é chamada de adsorvato, ou no caso de adsorção de soluções, de soluto, e a responsável pela adsorção é o adsorvente ou substrato. A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física se deve a forças entre a superfície do sólido e as moléculas do adsorvato semelhantes as forças de van der Waals, ou interações eletrostáticas, com calor de adsorção, ΔH_{ads}° , menor do que 10 kcal/mol. Na adsorção química são formadas ligações entre o líquido e o sólido, e o calor de adsorção é maior do que na adsorção física.

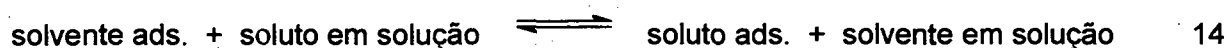
A adsorção controla muitos processos interfaciais, como a flotação e a floculação. No processamento de minerais a adsorção na interface sólido-líquido é muito importante. O processo é governado por um grande número de interações na região interfacial, e envolve muitas variáveis como a solubilidade e potencial eletroquímico do sólido, pH e temperatura da solução, e a própria estrutura da espécie que se adsorve²⁰.

A partir de técnicas analíticas, como por exemplo espectroscopia UV, é possível determinar a quantidade de soluto adsorvido num sólido através da concentração do soluto que permanece na solução após a adsorção. Estes estudos são feitos à temperatura constante, e os resultados, que dão a quantidade de material adsorvido em mol ou mg de soluto por grama de adsorvente, em função da concentração de equilíbrio, são conhecidos como isotermas de adsorção²¹⁻²⁴.

As isotermas de adsorção são úteis para descrever a capacidade de adsorção, e também na construção de modelos para a análise e descrição dos sistemas envolvidos, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas, como o calor de adsorção. Existem várias equações para descrever o processo de adsorção, onde muitos modelos são propostos. A forma mais comum de se ajustar a adsorção de líquidos sobre sólidos é pela equação de Langmuir ou de Freundlich.

1.3.1.1 - Equação de Langmuir

A isoterma segundo a equação de Langmuir foi o primeiro modelo proposto, e é a isoterma mais amplamente utilizada²¹⁻²³. Ela se ajusta a uma grande variedade de dados de adsorção. Foi inicialmente aplicada para adsorção de gases sobre sólidos, mas também é usada para descrever adsorção de soluções diluídas. A adsorção na interface sólido-líquido é, em geral, similar aquela que ocorre na interface sólido-gás. De acordo com Langmuir é estabelecido um equilíbrio entre o soluto adsorvido e o soluto em solução, equação 14, e a constante de equilíbrio pode ser representada pela equação 15.



$$K = \frac{[\text{solute}_{\text{ads.}}] \cdot [\text{solvente}_{\text{solução}}]}{[\text{solvente}_{\text{ads.}}] \cdot [\text{solute}_{\text{solução}}]} \quad 15$$

Assumindo ser a solução ideal, a concentração do solvente constante, e que as moléculas do soluto ocupem um único sítio sobre a superfície, e não estejam dissociadas, a forma final da equação de Langmuir em termos da área total da superfície ocupada é dada pela equação 16.

$$\Phi = \frac{K \cdot c}{K \cdot c + 1} \quad 16$$

Sendo Φ , a fração da superfície ocupada, que é expressa pela razão entre o número de sítios de adsorção ocupados pelo número de sítios de adsorção disponíveis. Experimentalmente, Φ é definido como:

$$\Phi = \frac{X}{N} \quad 17$$

Onde, X é a quantidade de soluto adsorvido em mol/g, e N o número de mols de soluto para preencher todos os sítios de adsorção. Combinando-se então as equações 16 e 17, obtém-se a equação 18, na qual K é a constante de equilíbrio e c a concentração de equilíbrio do soluto.

$$\frac{X}{N} = \frac{K \cdot c}{K \cdot c + 1} \quad 18$$

Linearizando-se a equação 18 obtém-se a equação 19, na qual ao graficar c/X versus c, obtém-se uma reta com coeficiente angular igual a $1/N$, e coeficiente linear igual a $1/K \cdot N$.

$$\frac{c}{X} = \frac{1}{K \cdot N} + \frac{c}{N} \quad 19$$

Por outro lado, se a área superficial específica do sólido, $A_{\text{esp.}}$, é conhecida, pode-se determinar a área ocupada por uma molécula de adsorvato, σ° , através da equação 20, onde N_A é o número de Avogadro.

$$\sigma^o = \frac{A_{\text{esp.}}}{N \cdot N_A} \quad 20$$

A partir de estudos de adsorção a diferentes temperaturas, o calor de adsorção, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads.}}$, e a energia livre de adsorção, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads.}}$, podem ser determinados para o equilíbrio descrito pela equação 14.

A adsorção de soluções diluídas frequentemente mostra a forma qualitativa requerida pela equação de Langmuir, e pode ser descrita quantitativamente pela equação 18, e as constantes K e N serem determinadas. Isto é possível assumindo ser este um modelo teórico, mas algumas vezes isto não é observado, e as constantes K e N passam a ser empíricas.

O desvio do modelo teórico deve-se as seguintes razões: o processo de adsorção descrito pela equação 14 é mais complexo, envolvendo diferentes tipos de interações solvente-soluto, solvente-adsorvente e soluto-solvente; na dedução de Langmuir as moléculas adsorvidas interagem apenas com o adsorvente, mas não entre si. Assume-se que a adsorção é limitada a formação de monocamada, ou seja, o adsorvente possui sítios específicos em sua superfície, e cada sítio adsorve somente uma molécula, por isto esta equação é mais aplicada em adsorções químicas; assume-se também que o calor de adsorção independe da superfície coberta, considerando ser um sólido com uma superfície homogênea. Porém, poucas superfícies sólidas são homogêneas a nível molecular.

1.3.1.2 - Equação de Freundlich

Uma equação empírica e muito aplicada para adsorções de soluções, é conhecida como equação de Freundlich²⁴, equação 21, onde X é a quantidade de soluto adsorvido em mol/g, e κ e n são constantes empíricas que dependem do sistema adsorvente-adsorvato.

$$X = \kappa \cdot c^{1/n} \quad 21$$

As constantes κ e n podem ser calculadas através da equação 22, graficando-se $\ln X$ versus $\ln c$, obtendo-se uma reta com coeficiente angular igual a $1/n$, e linear igual a $\ln \kappa$.

$$\ln X = \ln \kappa + 1/n \cdot \ln c \quad 22$$

A magnitude da constante n dá uma indicação da afinidade do sistema adsorvente-adsorvato. O valor de n é maior do que um, e valores de n entre 3 e 10 indicam condições favoráveis de adsorção e uma alta afinidade do sistema adsorvente-adsorvato.

1.3.2 - Superfícies Heterogêneas

Os estudos de adsorção de gases sobre sólidos, têm sido empregados para descrever as principais características das superfícies sólidas²⁵⁻²⁶. A heterogeneidade da superfície tem uma grande influência na natureza do filme formado sobre ela. Uma superfície homogênea perfeita, apresenta um calor de adsorção constante em todos os sítios, e força da interação gás-sólido constante em toda a superfície.

A situação é diferente quando a superfície não é homogênea. A mais importante fonte na heterogeneidade de superfícies sólidas está nos diferentes tipos de planos cristalinos, na existência de defeitos de superfície (**Figura 4**), na presença de vários átomos e grupos funcionais expostos sobre a superfície e nas impurezas ligadas à superfície. Todas essas imperfeições constituem a chamada superfície heterogênea.

Quando moléculas de gases ou de líquidos ficam em contato com um sólido homogêneo, elas perdem energia com a colisão, porém escapam da superfície antes que tenham perdido energia suficiente para permanecerem presas. A situação é diferente quando se trata de sólidos heterogêneos. Quando um átomo colide com uma superfície heterogênea, ele salta sobre ela estacionando-se nos defeitos presentes na superfície. A interação se torna forte e as moléculas permanecem presas. Os sólidos cristalinos, como a maioria dos minerais, estão longe de serem perfeitamente planos e lisos¹. A superfície se apresenta de forma heterogênea, adquirindo um excesso de energia.

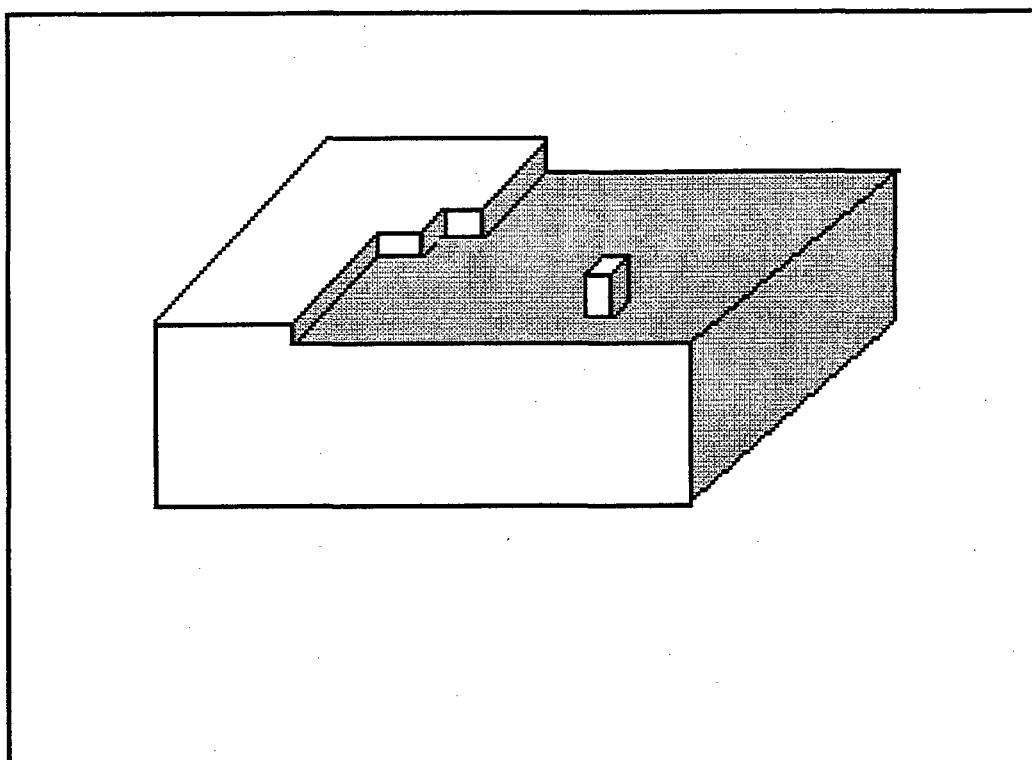


Figura 4: Defeitos de superfície normalmente presentes nos sólidos²⁶.

1.3.3 - Superfícies Carregadas

Os minerais adquirem uma carga elétrica superficial quando postos em contato com um meio aquoso²⁷⁻²⁸ diferente do que quando estão em contato com o ar. O aparecimento desta carga elétrica é devido a ionização da superfície, com adsorção e dissolução dos íons. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Os íons de carga oposta, os contra-íons, são atraídos pela superfície, e os de mesmo sinal, os co-íons, são repelidos. Isto faz com que surja uma dupla camada elétrica, que se constitui da superfície carregada mais o meio polar, que são os contra e co-íons. As superfícies em contato com um meio aquoso apresentam-se mais frequentemente com carga negativa. Os cátions por serem mais hidratados encontram-se no meio aquoso, os ânions apresentam uma maior tendência em se adsorverem na superfície. A ionização dos grupos depende do pH do meio, e o pH no qual a carga total é nula é chamado de ponto isoelétrico.

Stern propôs um modelo (**Figura 5**) no qual coloca as duas regiões da dupla camada separadas por um plano, chamado plano de Stern. Os centros de quaisquer íons adsorvidos na superfície, localizam-se na camada de Stern. Os centros dos íons que se localizam além do plano de Stern, constituem a parte difusa da dupla camada. O potencial elétrico varia de Ψ_0 , potencial na superfície, para Ψ_s , potencial de Stern, e decresce até zero na camada difusa. O potencial de Stern pode ser determinado experimentalmente por meio de experiências eletrocínéticas.

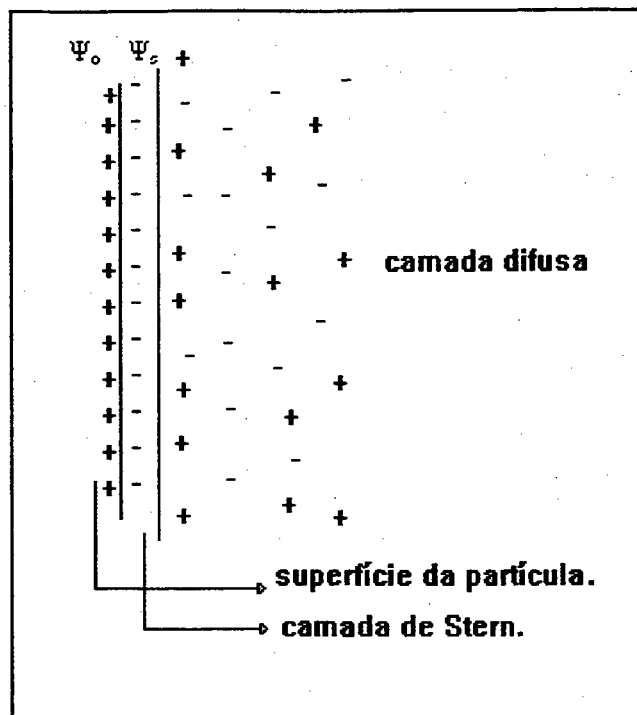


Figura 5: Modelo de Stern para a dupla camada elétrica.

A eletrocinética estuda o movimento dos íons presentes na dupla camada. Alguns fenômenos surgem devido a este movimento e são chamados de efeitos eletrocinéticos. Um desses fenômenos é a eletroforese. Experimentalmente mede-se a velocidade das partículas de um sólido devido a um campo elétrico externo aplicado, em relação a uma fase líquida estacionária. A medida da mobilidade eletroforética está relacionada com a carga líquida sobre a partícula do sólido. É possível então determinar o potencial de Stern, que é chamado também de potencial eletrocinético ou potencial zeta, ζ . O potencial zeta pode ser diferenciado do de Stern, mas na maioria das vezes são considerados iguais por se localizarem muito próximos.

O potencial zeta permite entender os processos envolvidos na flotação de minerais²⁸⁻²⁹. Existe uma relação entre o valor do ζ da superfície e a habilidade de um coletor aniônico ou catiônico promover a flotação. Estes coletores são capazes de se adsorverem somente quando a carga superficial for de sinal oposto ao do coletor. Algumas vezes não é a carga superficial que determina a adsorção do coletor, mas a carga na camada de Stern, devido a presença de íons positivos ou negativos adsorvidos. A adsorção do coletor inverte o sinal do potencial zeta, bem como variações no valor do pH da solução. Muitas pesquisas têm sido realizadas neste sentido, visando entender como o potencial zeta se modifica em função do pH e da concentração do coletor.

1.4 - Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção de solutos em solução raramente é estudada em detalhes³⁰⁻³¹. Algumas informações podem ser obtidas através do tempo necessário para o equilíbrio de adsorção ser alcançado, que pode variar de poucos segundos ou minutos, para muitos dias, quando se trata de adsorventes porosos ou polímeros. As reações que ocorrem na interface sólido-líquido devem necessariamente envolver interações entre a superfície do sólido e o reagente, ou reagentes. O processo de adsorção envolve cinco etapas distintas:

- 1- transporte de massa do reagente, da solução para a superfície do sólido;
- 2- adsorção do reagente sobre a superfície;
- 3- reação química na superfície;
- 4- dessorção dos produtos;
- 5- transporte de massa dos produtos através da solução.

Quaisquer destas etapas pode ser a determinante da velocidade. A etapa 1, se envolver difusão externa através da solução para o exterior do adsorvente ou difusão com os seus poros, quase sempre é a etapa determinante na adsorção. O transporte de massa é muito mais provável ser a etapa determinante para adsorções de soluções líquidas do que para adsorções de gases. Alguns critérios podem ser considerados para se avaliar a importância da difusão externa na velocidade da adsorção. Um deles é a variação da agitação. Uma maior agitação da solução não afeta os processos controlados pela superfície, mas aumenta acentuadamente a velocidade de difusão externa.

Um outro critério é a variação da área do sólido. A velocidade de adsorção é proporcional a área superficial total, externa e interna, no caso de adsorções controladas pela superfície. No caso de processos controlados por difusão externa, somente a área externa influencia na velocidade da adsorção. O caso mais simples é para um mecanismo de primeira ordem³², mostrado esquematicamente na **(Figura 6)**.

O reagente A se difunde para a superfície do sólido devido a um gradiente de concentração formado entre a solução e uma camada de fronteira, de menor concentração, próxima a superfície do sólido. Na (Figura 6) estas duas regiões estão separadas pelas linhas pontilhadas.

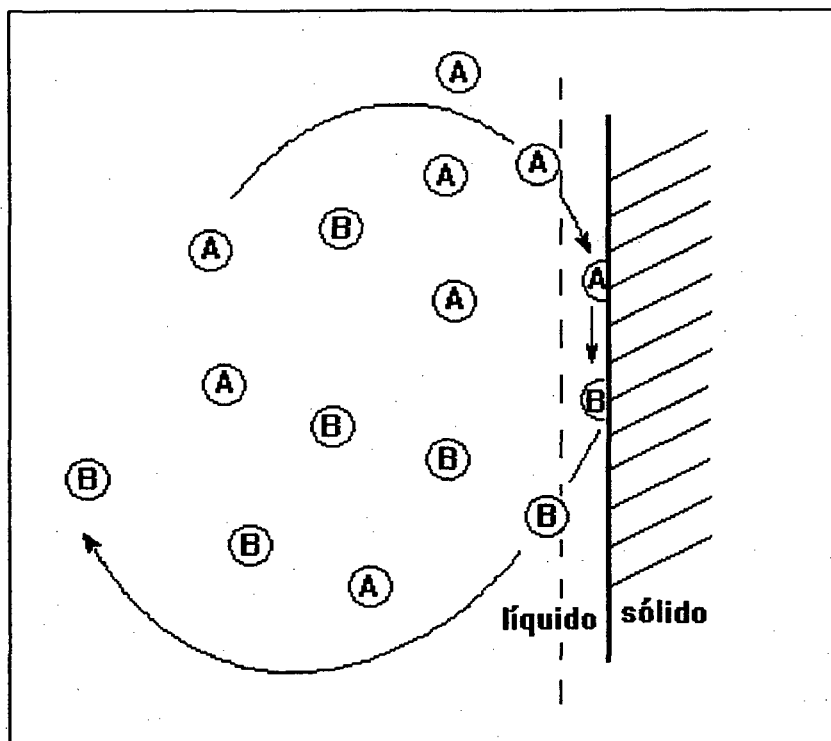


Figura 6: Difusão externa e reação química heterogênea.

Após a difusão, o reagente A reage reversivelmente com a superfície, produzindo o produto B, e este se difunde para a solução. As etapas de difusão, do reagente e do produto, dependem de fatores físicos, como agitação e viscosidade. Já a reação com a superfície, depende de fatores químicos, incluindo adsorção e transferência de elétrons. O exemplo mais comum é uma reação eletroquímica do

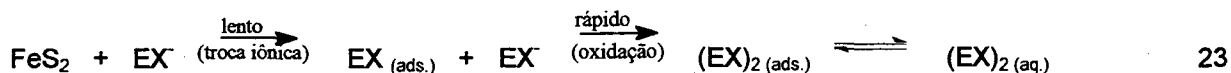
reagente com a superfície do sólido, que frequentemente é governada pela etapa de difusão.

A variação da temperatura também pode ser utilizada como um critério para avaliar a etapa determinante na adsorção. A energia de ativação de processos controlados somente por difusão é baixa, geralmente da ordem de 2 a 5 kca/mol, enquanto que para os controlados pela superfície são normalmente bem maiores.

A velocidade das reações heterogêneas é determinada também pelo número de sítios ativos por unidade de área e pela habilidade do substrato em dissipar a energia de entrada da partícula. Se a energia não é dissipada rapidamente não existe adsorção e a molécula é expulsa da superfície²¹.

1.5 - Sistema Xantato-Pirita

O mecanismo da adsorção do xantato sobre a pirita e outros sulfetos, tem sido matéria de muitos estudos^{6, 33-36}, porém é ainda incompleto e mais complexo do que é normalmente suposto. Um mecanismo proposto por Montalti⁶ *et all*, equação 23, envolve duas etapas. Na primeira ocorre a adsorção do íon EX^- na superfície da pirita através de uma reação de troca iônica, sendo considerada lenta. Na segunda etapa, considerada rápida, o xantato adsorvido, através de uma reação eletroquímica, formará o dietil dixantogênio, $(EX)_2$, e este devido a sua baixa solubilidade em água irá permanecer adsorvido fisicamente na interface pirita-solução.



A presença do $(\text{EX})_2$ adsorvido sobre a pirita já havia sido confirmada por Fuerstenau *et al.* e Majima e Takeda³⁴. Para explicar o mecanismo de adsorção foi usada a equação 24, onde o $(\text{EX})_2$ é formado através da oxidação do íon EX^- sobre a superfície da pirita, acompanhado da redução do oxigênio adsorvido.



Foi proposto por Allison que a oxidação pelo oxigênio era catalisada pelas espécies Fe^{+3} . Tipman e Leja chegaram a conclusão de que um agente oxidante mais poderoso do que o oxigênio seria necessário para a formação do $(\text{EX})_2$. Estudos de espectroscopia vibracional mostraram que possíveis produtos de oxidação do íon dissulfeto com um alto potencial de oxidação são os íons $\text{S}_2\text{O}_x^{-2}$, com $x = 4-8$, sendo estes os prováveis responsáveis pela oxidação do EXK. Um estudo completo do mecanismo tem sido realizado utilizando análise por FTIR, estudos eletroquímicos, análise por XPS e UV-vís, além de medidas de mobilidade eletroforética, estudos de adsorção e prática de flotação.

A técnica de espectroscopia de infravermelho é amplamente usada para determinação de grupos funcionais presentes em uma molécula, e pode ser usada também para a identificação de espécies adsorvidas sobre superfícies³⁷⁻⁴². Um mecanismo simplificado da adsorção do etil xantato de potássio sobre a pirita está representado na (Figura 7).

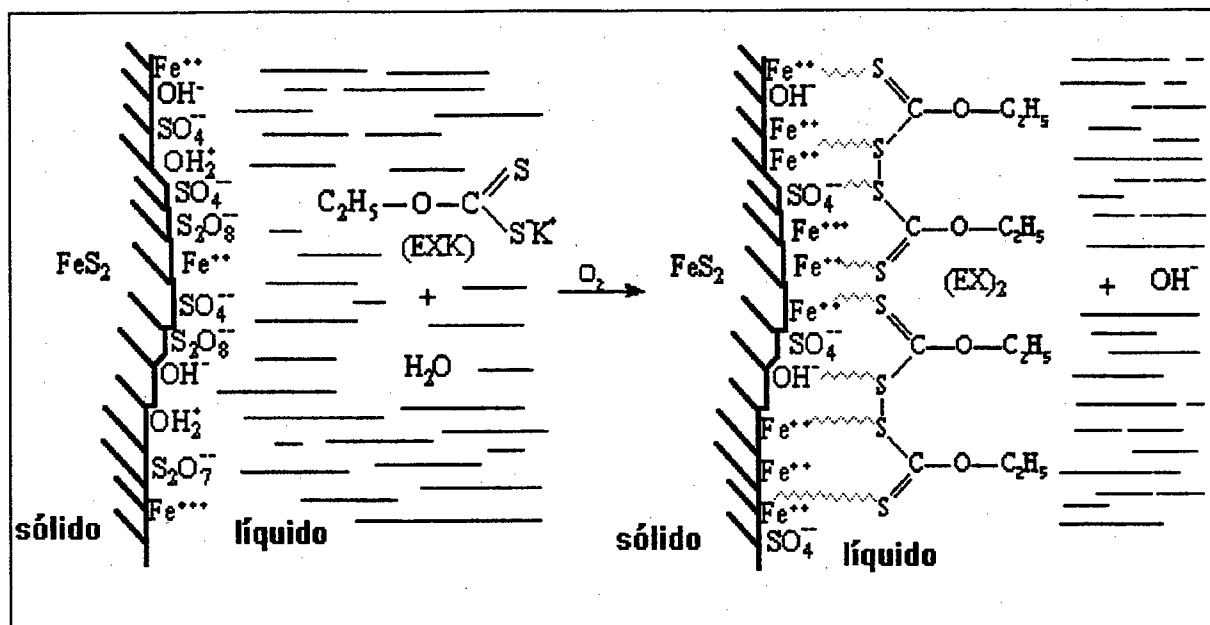


Figura 7: Mecanismo simplificado para a adsorção do EXK sobre a pirita.

1.6 - Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é modificar a superfície da pirita pela adsorção do EXK para a sua separação do carvão por flotação.

Os objetivos específicos são:

- determinar a ordem do processo de adsorção e calcular a constante cinética observada, k_{obs} ;

- estudar os diversos fatores que podem influenciar na velocidade da adsorção, como concentração do EXK, área superficial da pirita, oxigênio em solução e grau de oxidação da pirita, temperatura, agitação , diâmetro das partículas e pH.

- calcular a energia de ativação de Arrhenius, E_a , e outros parâmetros de ativação, como a energia livre de ativação, $\Delta G^\#$, a entalpia de ativação, $\Delta H^\#$, e a entropia de ativação, $\Delta S^\#$;

- determinar a quantidade adsorvida de xantato pelas isotermas de adsorção, avaliar o comportamento termodinâmico variando a temperatura de adsorção e calcular as funções termodinâmicas, como a entalpia de adsorção, ΔH_{ads}^0 , a energia livre de adsorção, ΔG_{ads}^0 , e a entropia de adsorção, ΔS_{ads}^0 ;

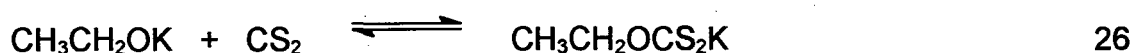
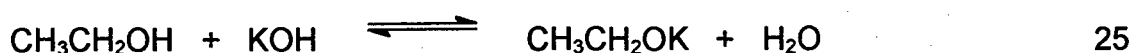
- caracterizar a espécie adsorvida por FTIR ;

- propor um mecanismo para a adsorção.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

O EXK foi preparado por dissolução de hidróxido de potássio em álcool etílico seguido por adição de dissulfeto de carbono^{1,43}, equações 25 e 26.



O composto foi purificado por dissolução em etanol a quente, filtrado e deixado recristalizar. O EXK sintetizado apresentou absorção em comprimento de onda máximo em 301 nm, e absorvidade molar em água de $16.135 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. O espectro UV está representado na **(Figura 8)**, juntamente com o do $(\text{EX})_2$, que foi obtido lavando a pirita saturada de xantato com éter etílico. O espectro de UV do $(\text{EX})_2$ apresentou comprimentos de onda máximo em 280 e 240 nm, que são característicos do composto⁶.

A pirita foi obtida da Carbonífera Próspera S.A. de Criciúma - S.C., pulverizada e classificada em um conjunto de peneiras vibratórias. As granulometrias utilizadas foram na faixa de: 0,105-0,125; 0,125-0,210 e 0,210-0,297 mm de diâmetro. As amostras foram guardadas no refrigerador em frascos de vidro

bem vedados. Antes de cada experimento, a amostra foi lavada com água destilada para retirar pequenas partículas aderidas à superfície.

No estudo do efeito do grau de oxidação da superfície da pirita foram estudadas três tipos de amostras:

amostra A: pirita recém preparada.

amostra B: pirita oxidada ao ar, por 12 meses aproximadamente.

amostra C: pirita recém preparada, com oxidação forçada com gás oxigênio.

Exceto quando mencionado, os experimentos foram realizados com a amostra A. Para forçar a oxidação da pirita, ela foi colocada em uma bureta conectada a um cilindro de gás oxigênio. Fazia-se passar um fluxo do gás pela pirita durante 15 minutos, e depois fechava-se a bureta deixando a pirita em atmosfera de O_2 . Este procedimento foi repetido diariamente durante quinze dias.

As soluções tampão utilizadas no estudo do efeito do pH foram: ácido acético p.a., da Merck em acetato de sódio p.a., da Reagen (pH = 5,50); dihidrogênio-fosfato de sódio monohidratado p.a., da Ecibra, em NaOH (pH = 7,00) e trizma (tris[hidroximetil]aminometano); da Sigma, em HCl (pH = 9,00).

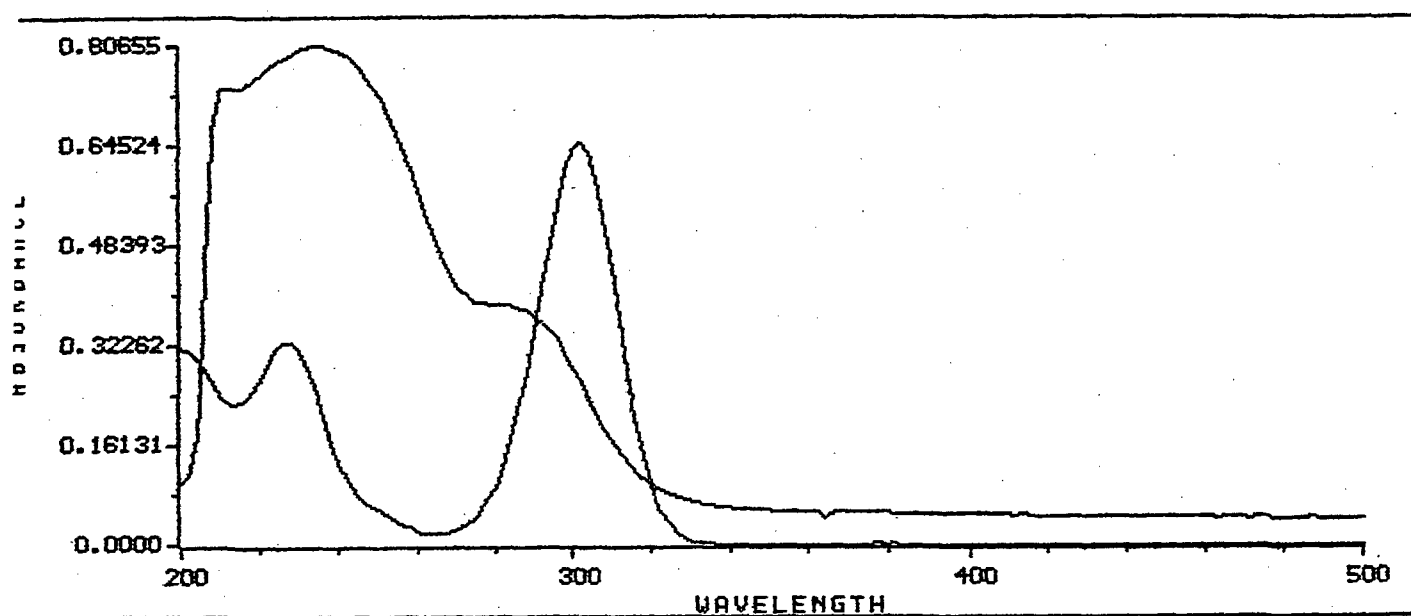


Figura 8: Espectros UV; etil xantato de potássio, EXK, em água, $\lambda_{\text{máx.}} = 230$ e 301 nm, e do dietil dixantogênio, (EX)₂, $\lambda_{\text{máx.}} = 240$ e 280 nm. O (EX)₂ foi obtido lavando a pirita saturada de xantato com éter etílico.

2.2 - Equipamentos e Procedimento

2.2.1 - Sistema de Adsorção

O sistema utilizado nos experimentos de adsorção (**Figura 9**), consta de um reator com uma câmara conectada a um banho termostático, onde se ajustava a temperatura desejada. Um cilindro de oxigênio ligado ao reator possibilitou com que a adsorção ocorresse sempre na presença de oxigênio, e um agitador mecânico fazia com que as partículas ficassem em suspensão e controlava a agitação durante o processo de adsorção.

Uma quantidade conhecida de pirita foi colocada no reator com o auxílio de um funil, juntamente com 50 mL da solução de EXK. Tendo-se a pirita e o EXK no reator, pôde-se ligar o agitador mecânico e o fluxo de oxigênio dando início a adsorção.

Com o objetivo de verificar a importância da presença do oxigênio em solução, trabalhou-se também em meio desoxigenado. A água desoxigenada foi preparada fervendo água destilada num balão por uma hora e depois borbulhou-se nitrogênio até que a água resfriasse. Trocou-se também o cilindro de oxigênio do sistema apresentado na (**Figura 9**) por um de nitrogênio, assim o processo ocorreu com o borbulhamento de nitrogênio em uma solução de EXK preparada com água desoxigenada.

No estudo do efeito da pressão de oxigênio, o sistema de adsorção foi fechado e fez-se uma corrida cinética. As alíquotas foram retiradas com uma seringa, possibilitando o acompanhamento da adsorção. A pressão foi controlada por uma coluna de água conectada ao reator.

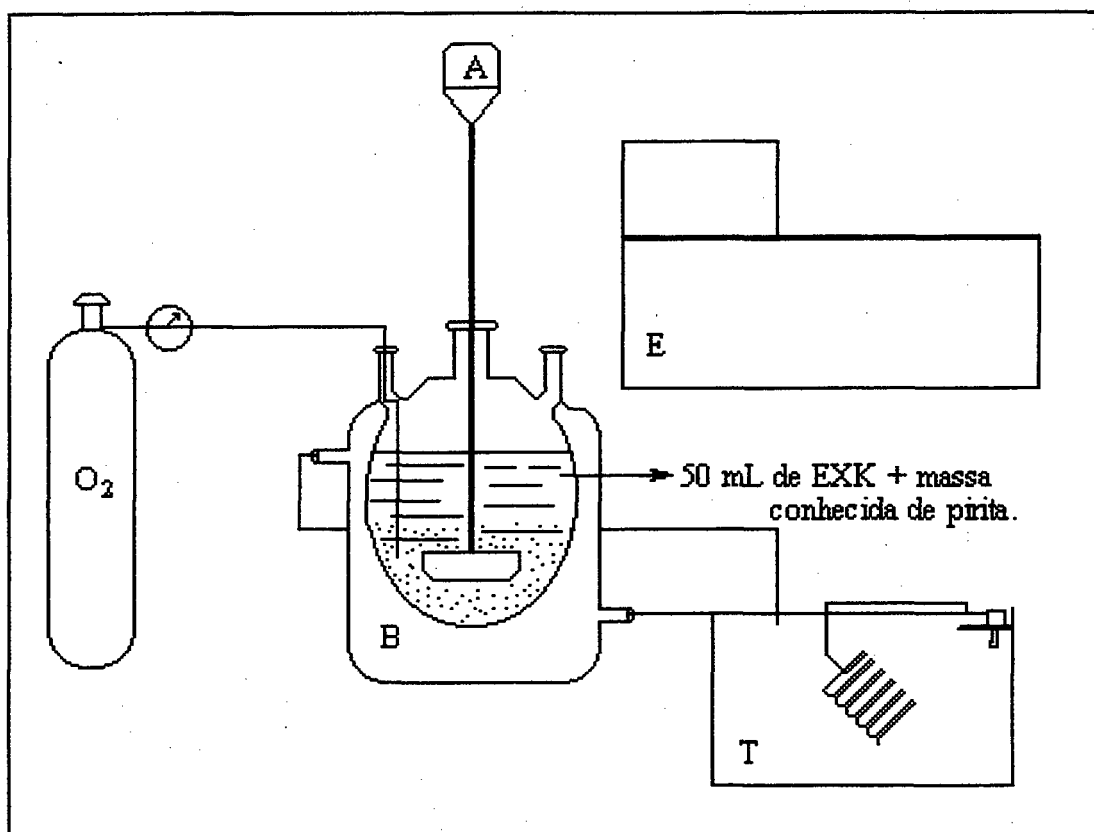


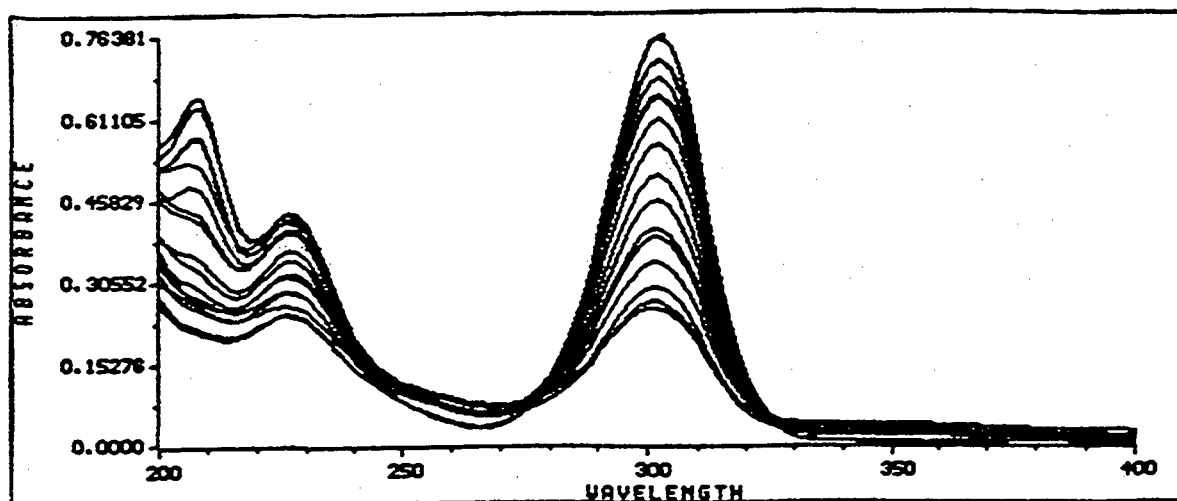
Figura 9: Sistema utilizado nos experimentos de adsorção; O_2 - cilindro de oxigênio, B - câmara termostatazada; T - termostato, A - agitador mecânico e E - espectrofotômetro UV-vis.

2.2.2 - Acompanhamento da Cinética de Adsorção

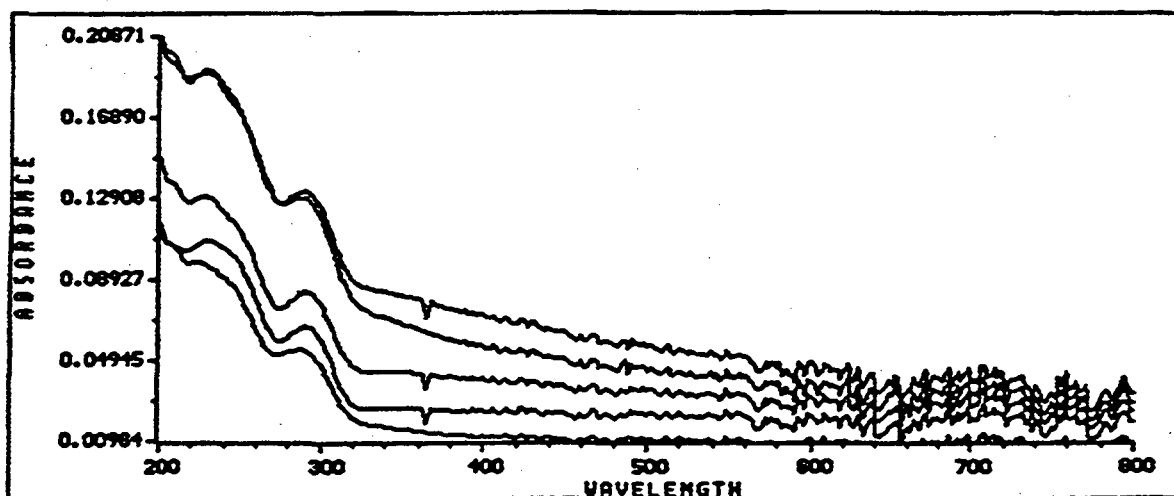
A cinética de adsorção foi acompanhada por UV pelo desaparecimento do EXK em 301 nm, (**Figura 10a**). As medidas foram realizadas retirando-se uma alíquota de 0,1 mL da solução de EXK em intervalos de tempo de 5 e/ou 10 minutos, até atingir o equilíbrio. A amostra retirada foi diluída com 2,9 mL de água destilada, e depois fez-se a leitura do valor da absorvância. A primeira alíquota foi retirada depois de 30 segundos do início da adsorção, e foi considerada como sendo a de tempo igual a zero.

Foram estudados o efeito da temperatura, da concentração de EXK, da massa da pirita, do grau de oxidação da pirita, do diâmetro das partículas da pirita, da agitação e do pH na cinética de adsorção. Isto foi feito variando-se o parâmetro a ser estudado, como por exemplo a temperatura, e mantendo-se constante os demais.

Acompanhou-se também a dessorção do xantato, (**Figura 10b**). A amostra de pirita saturada com o xantato foi colocada no reator juntamente com 50 mL de água destilada, sob agitação, à temperatura constante e pH natural (8,00-9,50). Com intervalos de 30 minutos retirava-se uma alíquota de 0,1 mL, diluía-se com 2,9 mL de água e faziam-se as medidas por UV. Quando o processo de dessorção atingiu o equilíbrio, trocou-se a água e a dessorção foi acompanhada novamente.



(a)



(b)

Figura 10: (a) - Acompanhamento do desaparecimento do EXK durante a sua adsorção sobre a pirita; 3g de pirita de 0,210-0,297 mm de diâmetro + 50 mL de EXK $1,8 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 25^{\circ}\text{C}$, pH natural e agitação de 500 rpm, $\Delta t = 10$ min. (b) - Acompanhamento do aparecimento do $(\text{EX})_2$ durante a dessorção em água; 1g de pirita + 50 mL de água, com agitação de 500 rpm e pH natural, $\Delta t = 30$ min..

2.2.3 - Construção das Isotermas de Adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção, colocou-se no reator 3g de pirita juntamente com 50mL de EXK $1,8 \times 10^{-3}$ mol/L, à temperatura de 15, 25 e 35°C. A quantidade de EXK adsorvida em moles por grama de pirita foi calculada diminuindo o valor da absorvância inicial do valor da absorvância final. O valor da absorvância final é obtido quando o processo alcança o equilíbrio, ou seja, quando não houver mais variação na leitura do valor da absorvância. Ao atingir o equilíbrio, adicionou-se mais 3 mL de EXK 0,03 mol/L aos 50 mL iniciais. Isto foi repetido até que ao se adicionar mais EXK no reator não se observou mais variação no valor da absorvância. Neste ponto, foi atingido a saturação da superfície da pirita. Para transformar a quantidade adsorvida de absorvância para moles, usou-se a lei de Lambert Beer, equação 27.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad 27$$

Onde, A é a absorvância lida no aparelho UV, ϵ absorvância molar do EXK em água = $16.135 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, b o caminho ótico = 1 cm e c a concentração de EXK em mol/L.

A absorvância molar foi calculada preparando-se 5 soluções de EXK de concentrações diferentes e fazendo-se a leitura da absorvância das 5 soluções em 301nm. De acordo com a equação 27, graficou-se absorvância versus concentração, obtendo-se uma reta de coeficiente angular igual a ϵb . A quantidade de EXK adsorvida em mol por grama de pirita versus a concentração de EXK no

equilíbrio, à temperatura constante, pôde então ser calculada e assim serem construídas as isotermas de adsorção.

Para saber quando o processo atingiu o equilíbrio, fêz-se leituras da absorvância em 301nm de meia em meia hora , e já se tinha uma idéia do tempo necessário para alcançar o equilíbrio pela cinética de adsorção. Para o cálculo da quantidade adsorvida em mois, considerou-se as diluições, que foram as mesmas descritas no acompanhamento cinético, e também fez-se a correção do volume da solução, que não permaneceu constante no decorrer do processo, devido a retirada das alíquotas.

2.2.4 - Análise do Sólido por FTIR

As análises de FTIR foram realizadas utilizando 5% de amostra em pastilha de KBr, num aparelho Perkin Elmer 16 PC com transformada de Fourier. Comparou-se amostras de pirita com quantidade diferente de xantato adsorvido. Também foram analisadas amostras depois da dessorção com éter e etanol. A amostra, depois de sua adsorção ou dessorção, era deixada secar á temperatura ambiente, e depois analisada.

2.2.5 - Medidas da Área Superficial Específica

O método utilizado na determinação da superfície específica da pirita foi o método volumétrico estático⁴⁴⁻⁴⁵, que consiste em medir volumetricamente a quantidade de gás adsorvido em função da pressão. Os resultados obtidos foram ajustados de acordo com a equação de Brunauer - Emmett - Teller (BET), equação 28. De acordo com a equação, ao graficar $p/[V_{ads.} \cdot (p_0-p)]$ versus p/p_0 , obtém-se uma reta, e a partir do coeficiente angular encontra-se o volume da monocamada de gás adsorvido.

$$\frac{p}{V_{ads.}(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{1}{V_m} \frac{p}{p_0} \quad 28$$

Onde, p é a pressão de equilíbrio, p_0 a pressão de saturação do nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido, que é igual a 760mmHg, $V_{ads.}$ o volume de gás adsorvido, V_m o volume da monocamada de gás adsorvido e C uma constante que determina a forma da isoterma, relacionada exponencialmente com o calor de adsorção e condensação do gás.

A partir do valor de V_m , pode-se calcular o número de moles de gás adsorvido, n_m , e o valor da área superficial específica, $A_{esp.}$, em m^2/g , respectivamente, através das equações 29 e 30.

$$n_m = \frac{V_m}{R.T} \quad 29$$

$$A_{\text{esp.}} = \frac{N_A \cdot A_m \cdot n_m}{\text{massa}}$$

30

Onde, N_A é o número de Avogadro e A_m a área da seção transversal de uma molécula do gás nitrogênio, que é igual a $16 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula}$.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Características Cinéticas da Adsorção

A velocidade da adsorção do EXK foi acompanhada pela diminuição no valor da absorvância em 301 nm com o tempo, sempre à temperatura constante, na presença de oxigênio, e com agitação e pH controlados. As corridas cinéticas, na maioria dos casos, foram repetidas três vezes para cada variável estudada. A reprodutibilidade dos dados obtidos depende do envelhecimento da amostra de pirita. Com o passar do tempo as características superficiais da pirita mudam devido a sua oxidação, e a velocidade da adsorção aumenta. Procurou-se então estocar as amostras de pirita bem vedadas no refrigerador, para evitar a sua oxidação. Erros de pesagem da amostra ou perdas de massa durante a sua transferência para o reator e erros na preparação da solução de EXK também podem contribuir, de maneira menos acentuada, para os desvios dos valores das constantes cinéticas.

A diminuição com o tempo da intensidade da banda de absorção em 301 nm (**Figura 10a**) é devido a adsorção do EXK, na forma de $(EX)_2$, sobre a pirita. Porém, na região de 226 nm existe um pequeno aumento na absorção, sugerindo que alguma espécie derivada do EXK pode estar se formando em solução.

A identificação desta espécie, ou espécies, torna-se difícil devido a semelhança dos espectros do EXK e dos produtos de sua oxidação⁶. O próprio EXK apresenta uma banda nesta região. O íon etil monotiocarbonato, MTC^- , apresenta uma banda na região de 221 nm, e pode estar se formando em solução devido a oxidação do EXK pela pirita, a sua formação foi mostrada pela equação 5; onde $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2^-$. O íon etil perxantato não está sendo formado em solução, EPX^- , equação 6; onde $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2^-$, pois ele apresenta uma banda na região de 350 nm que não aparece no decorrer da adsorção.

O $(\text{EX})_2$ apresenta uma banda larga próxima a de 226 nm, em 240 nm, e também pode estar presente na fase líquida. Não foi realizado um estudo do provável aparecimento destes produtos em solução. Foi considerado que todo o EXK se transforma em $(\text{EX})_2$, e este se adsorve sobre a pirita.

O desaparecimento do EXK em solução não ocorre quando na ausência de pirita à pH natural (8,00-9,50), mesmo na presença de oxigênio em solução.

No decorrer do processo, o pH sobe naturalmente de 8,00 até atingir um valor constante em torno de 9,50. O processo ocorre com a liberação de íons OH^- em solução, o que está em concordância com a equação 24 proposta.

No acompanhamento da dessorção do $(\text{EX})_2$ adsorvido sobre a pirita (**Figura 10b**) a água foi trocada 15 vezes, e a quantidade do composto dessorvido foi muito pequena. A dessorção em água é difícil, pois o $(\text{EX})_2$ é insolúvel neste meio. Porém, em éter, a dessorção é imediata, pois o $(\text{EX})_2$ é muito solúvel neste solvente. Devido a dificuldade do acompanhamento na velocidade de dessorção, este processo foi utilizado somente para fins de caracterização do composto adsorvido.

Para observar o efeito da polaridade do solvente na adsorção, foi utilizada uma mistura de etanol/água, nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50% de etanol, na presença de oxigênio (**Figura 11**). O aumento da concentração de etanol ocasionou uma diminuição na velocidade de adsorção, e na concentração 50% etanol/água o processo de adsorção não foi mais observado. Este fato pode ser justificado pela mudança da polaridade do meio, diminuindo a solubilidade do EXK, dificultando a sua adsorção.

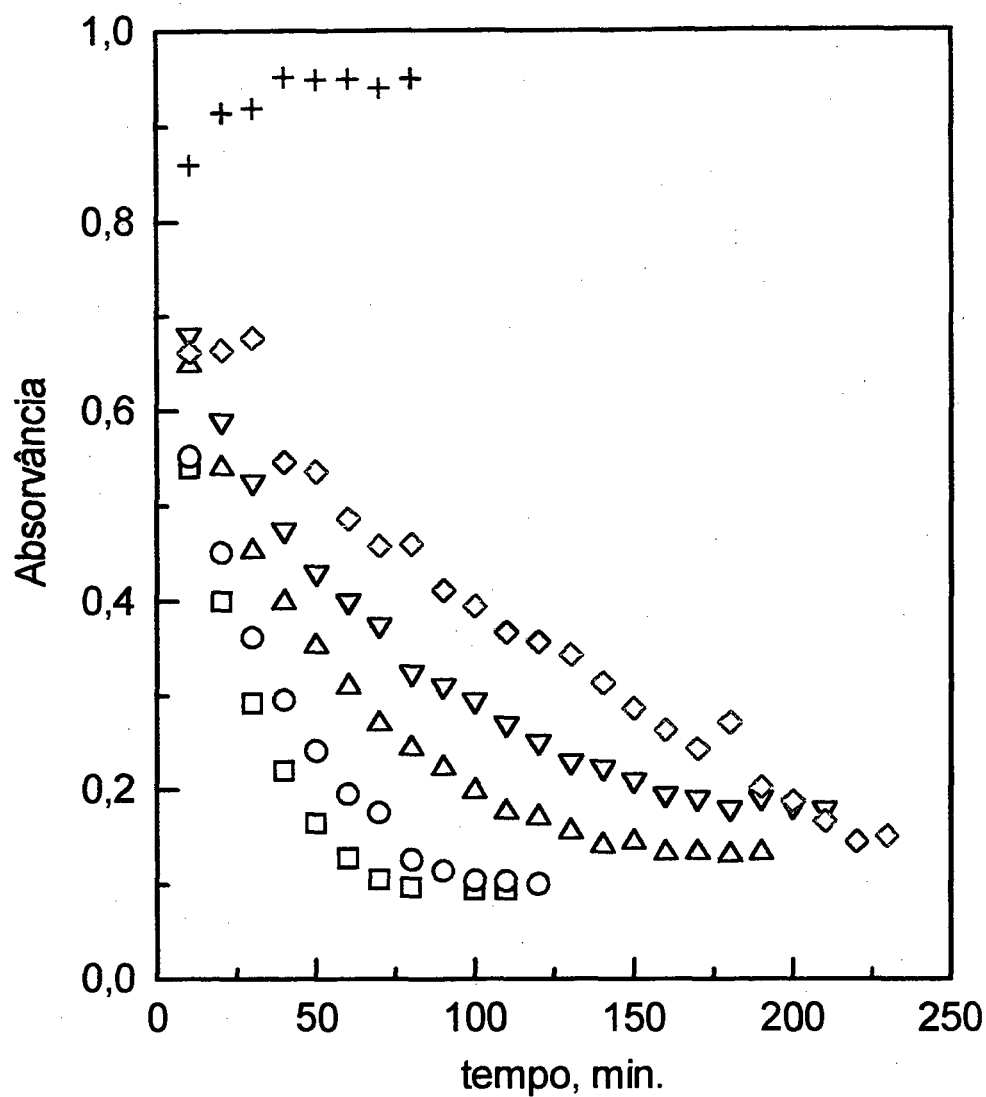


Figura 11: Influência do meio alcoólico na adsorção; $\lambda_{\text{máx}} = 301\text{nm}$, 3g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, $[\text{EXK}] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $t = 30^\circ\text{C}$, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm: (□) em água; (O) 10% de etanol; (Δ) 20% de etanol; (▽) 30% de etanol; (◊) 40% de etanol e (+) 50 % de etanol.

3.1.1 - Importância do Oxigênio em Solução

Durante todo o estudo realizado na adsorção do EXK sobre a pirita, trabalhou-se com o borbulhamento de oxigênio na solução (**Figura 12** - curva 3). Para avaliar a importância do oxigênio em solução, fez-se também uma corrida sem o borbulhamento de oxigênio (**Figura 12** - curva 2). O processo foi mais rápido quando na presença de oxigênio, curva 3. Trabalhou-se também em meio totalmente desoxigenado, utilizando água desoxigenada e com o borbulhamento de nitrogênio (**Figura 12** - curva 1).

A adsorção não ocorreu quando se trabalhou em meio totalmente desoxigenado, e a partir do momento em que se trocou o gás nitrogênio por oxigênio, depois de 100 minutos de reação, ainda na curva 1, o processo de adsorção pôde ser observado, e foi semelhante ao apresentado pela curva 3. Portanto, o oxigênio em solução tem um papel fundamental na adsorção do EXK, devendo ser considerado na equação cinética que descreve o mecanismo de adsorção.

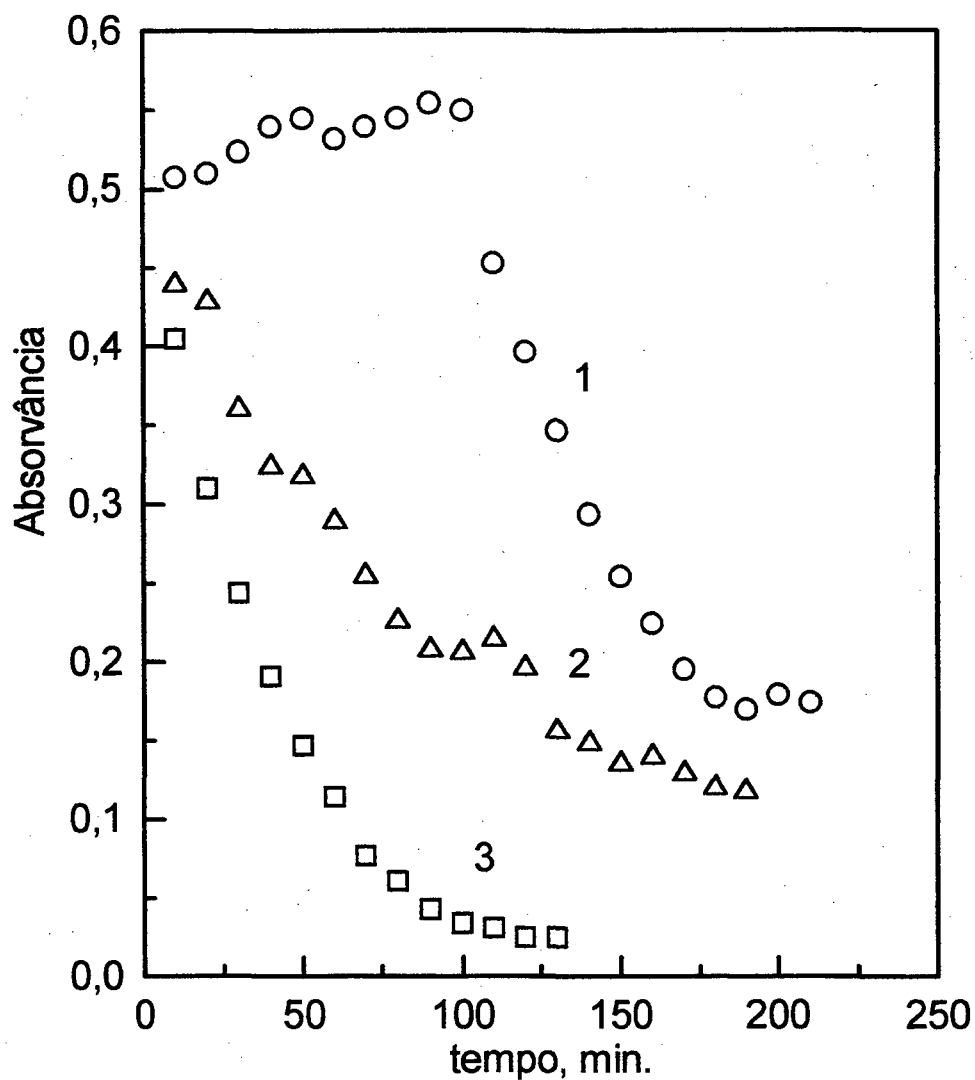


Figura 12: Importância do oxigênio em solução; $\lambda_{\text{máx}} = 301\text{nm}$, 3g de pirita 0,210-0,297 mm, $[\text{EXK}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $t = 30^\circ\text{C}$, pH natural (8,00-9,50), agitação = 500 rpm: (\square) com borbulhamento de oxigênio; (Δ) sem borbulhamento de oxigênio; e (\circ) em meio desoxigenado com borbulhamento de nitrogênio, até 100 min., após 100 min., com borbulhamento de oxigênio.

3.1.2 - Efeito da Oxidação da Superfície da Pirita na Velocidade de Adsorção

A (Figura 13) mostra o acompanhamento da adsorção com os três tipos de amostras de pirita utilizadas, de diferentes graus de oxidação; amostras A (pirita recém moída), B (pirita moída a aproximadamente um ano) e C (pirita recém moída como em A, mas com a oxidação forçada com oxigênio).

O processo foi mais rápido com a amostra B, onde o equilíbrio foi alcançado após 70 min. Para a amostra C, o processo foi semelhante ao de B, e o equilíbrio foi alcançado após 100 min., passando para 200 min. com a amostra A. Como era esperado, a oxidação da superfície da pirita também acelera o processo de adsorção. A pirita pode ser considerada como um catalisador para a formação do $(EX)_2$. A ação do catalisador é mais eficiente com o aumento de sua oxidação, pois as concentrações das espécies que atuam como agentes oxidantes são maiores. Não foi realizado um estudo específico para identificação das espécies oxidantes presentes na superfície da pirita. Porém, de acordo com estudos já realizados são provavelmente, entre outras espécies, os ânions $S_2O_8^{2-}$, SO_4^{2-} e o próprio oxigênio adsorvido¹⁴⁻¹⁵.

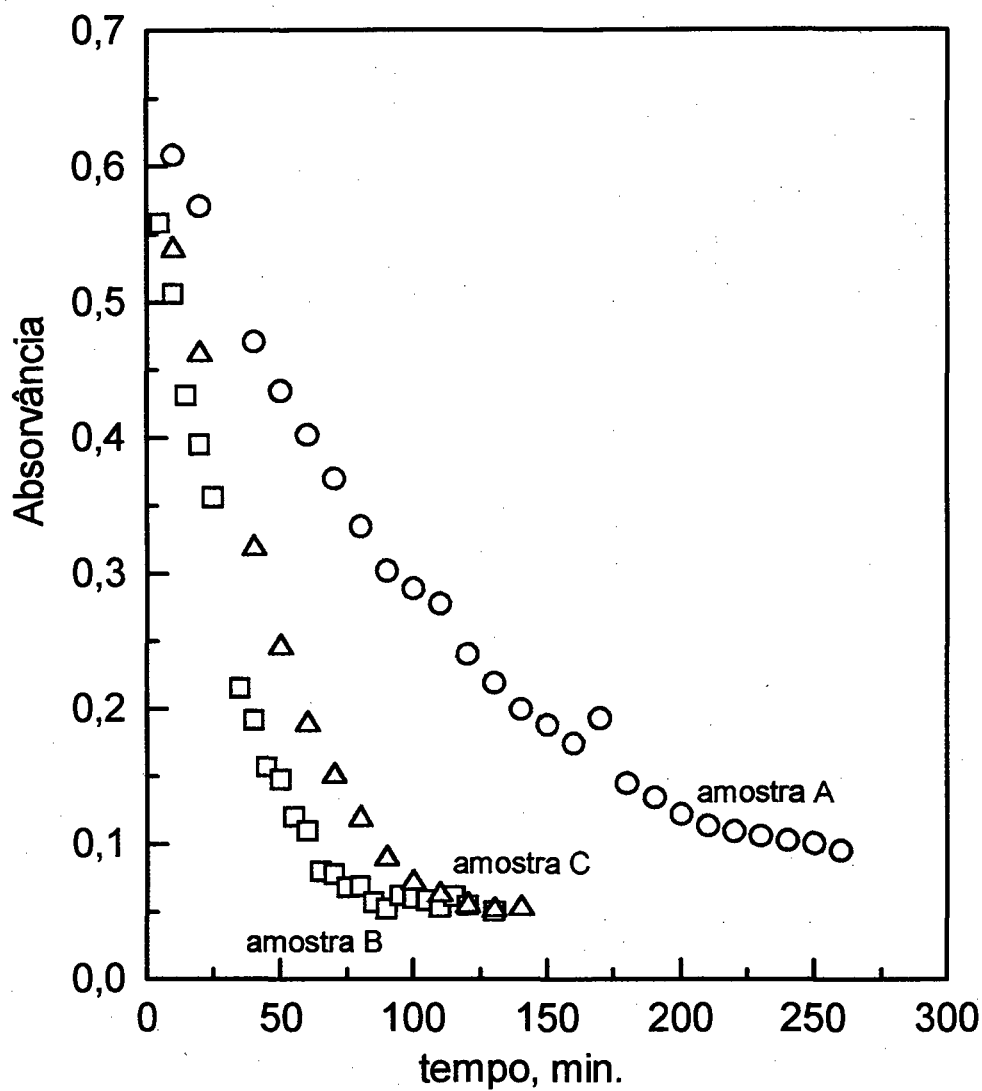


Figura 13: Efeito da oxidação da superfície da pirita na velocidade da adsorção;

$\lambda_{\text{máx}} = 301\text{nm}$, 3g de pirita 0,210-0,297 mm, $t = 25^{\circ}\text{C}$, $[\text{EXK}] = 1,8 \times 10^{-3}$ mol/L, pH natural (8,00-9,50), agitação = 500 rpm: (O) amostra A; (□) amostra B; e (Δ) amostra C.

3.1.3 - Cálculo da Constante Cinética Observada, k_{obs} .

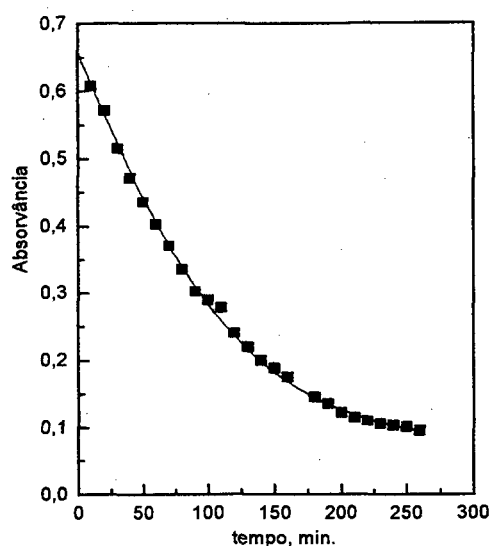
A curva obtida para o desaparecimento do EXK da solução é típica de uma cinética de primeira ordem, com os três primeiros tempos de meia-vida iguais (**Figura 14a**). Uma equação simplificada para descrever a cinética pode ser representada pela equação 31. As constantes observadas foram calculadas pela equação integrada de uma cinética de primeira ordem, equação 32.

$$\frac{-d[EXK]}{dt} = k_{obs} [EXK] \quad 31$$

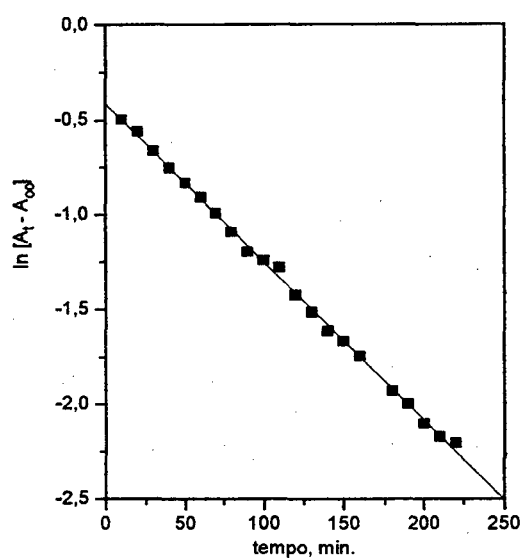
$$\ln[A_t - A_{\infty}] = -k_{obs} t + \ln[A_0 - A_{\infty}] \quad 32$$

Onde, A_t representa a absorvância no tempo igual a t , A_{∞} a absorvância no tempo infinito, A_0 a absorvância no tempo t igual a zero e k_{obs} a constante de velocidade observada.

Ao se construir um gráfico de $\ln [A_t - A_{\infty}]$ versus tempo, de acordo com a equação 32, obteve-se uma reta com coeficiente angular igual a $-k_{obs}$. (**Figura 14b**). Os coeficientes de correlação linear no cálculo das constantes variaram de 0,9800 até 0,9990. Na maioria das vezes o valor da absorvância no tempo infinito foi um pouco maior do que o esperado, o que tornava difícil a linearização da curva cinética para o cálculo da k_{obs} . Isto pode ser devido as partículas de pirita que ficam em suspensão e que interferem no valor da absorvância, principalmente no final da adsorção.



(a)



(b)

Figura 14: (a) - Acompanhamento da velocidade de adsorção em 301 nm, curva típica de uma cinética de primeira ordem. (b) - Cálculo da k_{obs} segundo a equação integrada para cinética de primeira ordem ; 3g de pirita de 0,210-0,297 mm de diâmetro, $[EXK] = 1,8 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 25^{\circ}\text{C}$, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm.

A velocidade de adsorção depende também da área superficial da pirita e do oxigênio em solução. A equação cinética que descreve o processo é um pouco mais complexa do que a apresentada por 31. A dependência da área superficial da pirita e da pressão do gás oxigênio em solução, e a dependência do pH e da agitação devem ser incluídas na constante calculada experimentalmente ($k_{obs.}$), conforme representado na equação 33.

$$k_{obs.} = k [\text{área superficial}]^m \cdot [pO_2]^n \cdot [f_{pH}] [f_{agitação}] \quad 33$$

Onde, m é a ordem com relação a área superficial, n a ordem com relação a pressão de oxigênio, k a constante cinética real da velocidade de adsorção, f_{pH} uma função que depende do pH e $f_{agitação}$ uma função que depende da agitação.

A constante observada pela equação proposta por 31 e 33, deve ser independente da concentração de EXK e dependente da área superficial da pirita, da pressão do oxigênio na solução, do pH e da agitação. Para confirmar estas hipóteses, fez-se um estudo da dependência da concentração inicial de EXK, da área superficial da pirita, da pressão de oxigênio, da agitação e do pH na constante cinética observada.

3.1.3.1 - Dependência da Concentração de EXK na Constante Cinética Observada, k_{obs} .

A constante de velocidade observada diminuiu com o aumento da concentração de EXK, agitação de 500 rpm (**Figura 15** - curva 1). Este resultado não está de acordo com o proposto na equação 31 para a velocidade de adsorção, mostrando a complexidade dos processos que envolvem duas fases, no caso sólido-líquido.

O transporte do EXK da fase líquida para a região interfacial se torna mais lento com o aumento de sua concentração. O processo provavelmente está sendo controlado por difusão.

A difusão é a tendência que as moléculas apresentam em migrar de uma região de concentração elevada para outra região de baixa concentração⁴⁶. Ocorre um fluxo de matéria devido a um gradiente de concentração. As moléculas inicialmente estão com uma concentração C_0 , e após um determinado tempo, Δt , deve ocorrer uma distribuição destas moléculas (**Figura 16**). Com a difusão em todas as direções, o pico agudo da concentração inicial se transformará em um pico largo na forma de uma curva Gaussiana.

Na difusão, o transporte de matéria é facilitado pelo aumento da agitação. Portanto, a agitação foi aumentada de 500 rpm para 800 rpm (**Figura 15** - curva 2). A velocidade da adsorção aumentou com o aumento da agitação, e as constantes observadas foram maiores, porém, a dependência da concentração de EXK na constante observada ainda não foi eliminada. A (**Tabela I**) mostra os valores das constantes observadas para os dois casos estudados.

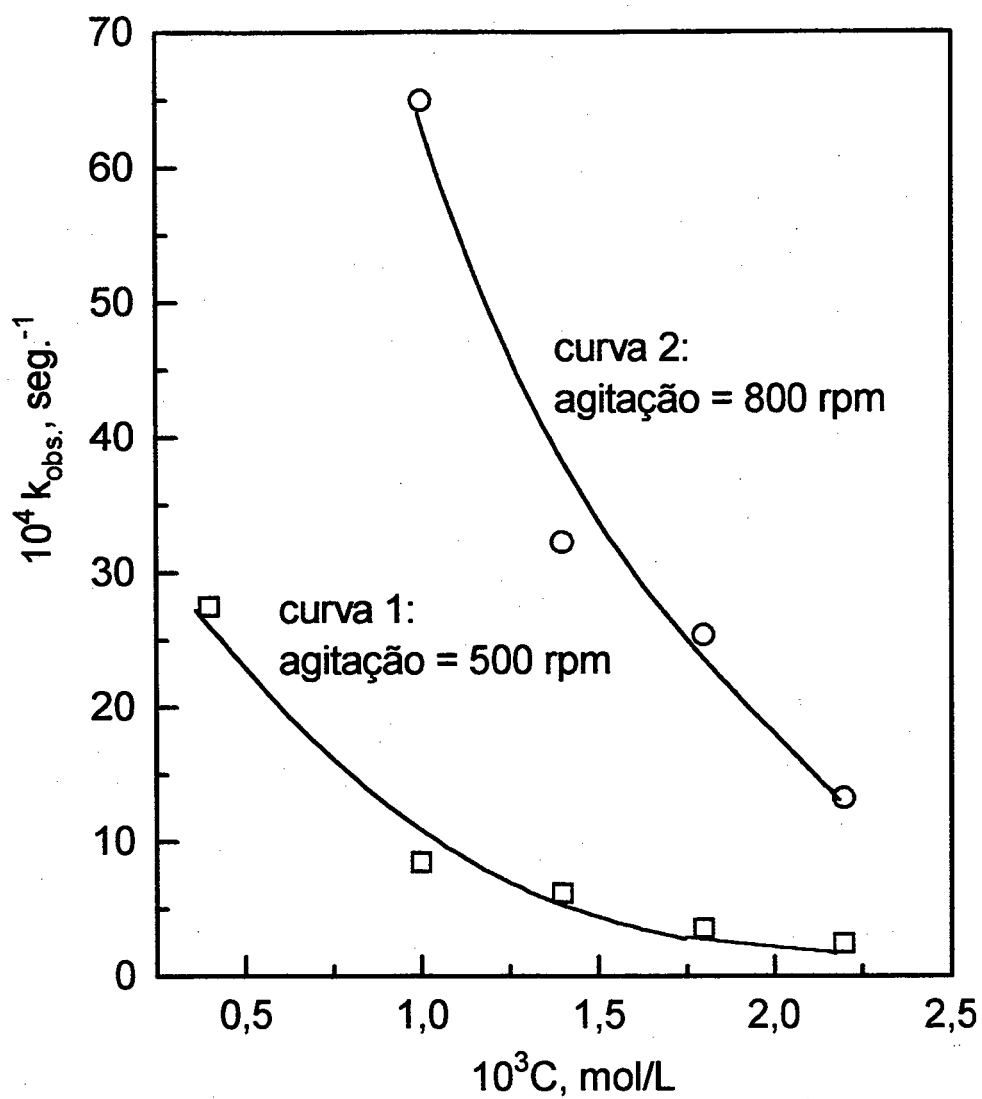


Figura 15: Dependência da concentração inicial de EXK na constante observada; 3g de pirita de 0,210-0,297 mm de diâmetro, $t = 30^\circ\text{C}$, pH natural (8,00-9,50)

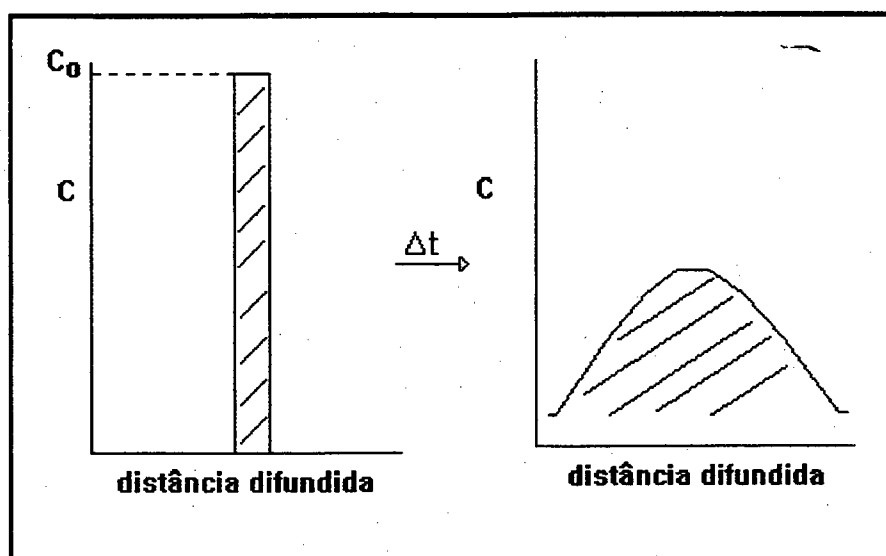


Figura 16: Distribuição das moléculas em solução durante a difusão⁴⁶.

Trabalhou-se também com soluções da ordem de 10^{-4} mol/L. Porém, devido ao processo tornar-se muito rápido foi necessário utilizar uma quantidade menor de pirita, 0,5 g, aumentando o erro experimental. Os valores encontrados para as constantes cinéticas estão apresentados na **(Tabela II)**. Nestas condições, ou seja entre $1,2 - 1,8 \times 10^{-4}$ mol/L, os valores de $k_{obs.}$ mantiveram-se praticamente constantes, mesmo com o aumento da concentração de EXK. Apesar do erro experimental ser maior, pode-se dizer que nesta faixa de concentração, com uma velocidade de agitação de 800 rpm, o efeito da difusão é eliminado e a constante observada passa a ser independente da concentração de EXK, confirmando a equação 31.

Tabela I: Valores das constantes observadas em função da concentração de EXK;3g de pirita, $t = 30^{\circ}\text{C}$, pH natural (8,00-9,50), partículas com 0,210-0,297

mm de diâmetro.

agitação, rpm	$10^3[\text{EXK}]$, mol/L	$10^4 k_{\text{obs.}}$, seg.^{-1}	$10^4 k_{\text{obs.}}$, seg.^{-1} (média)
500	0,4	26,98; 28,00	$27,50 \pm 0,72$
500	1,0	8,66; 8,16; 8,55	$8,46 \pm 0,26$
500	1,4	5,83; 6,61; 6,16	$6,20 \pm 0,39$
500	1,8	3,86; 4,23; 2,61	$3,56 \pm 0,84$
500	2,2	3,31; 1,58	$2,44 \pm 1,22$
800	1,0	65,00	65,00
800	1,4	32,26	32,26
800	1,8	25,41	25,41
800	2,2	13,23	13,23

Tabela II: Valores para as constantes observadas em função da concentração de EXK, a baixa concentração de EXK ; t = 30⁰C, pH natural (8,00-9,50), 0,5 g de pirita de 0,210-0,297 mm de diâmetro.

$10^4[\text{EXK}], \text{ mol/L}$	$10^4 k_{\text{obs.}}, \text{ seg.}^{-1}$
1,2	24,63
1,4	20,91
1,6	20,50
1,8	21,60
2,0	14,86

3.1.3.2 - Efeito da Agitação na Constante Cinética Observada, $k_{\text{obs.}}$

A constante de velocidade observada aumentou com o aumento da agitação até atingir um valor constante em torno de 600 rpm (**Figura 17**). Este resultado confirma que a velocidade de adsorção é controlada por difusão. Ao se trabalhar com uma agitação superior a 600 rpm, o efeito da difusão externa é reduzido, e a velocidade da adsorção passa a ser independente da agitação. Nesta região, a função devido ao efeito da agitação, de acordo com a equação 33, é eliminada. Os valores das constantes de velocidade observada estão apresentados na (**Tabela III**).

A dependência da concentração de EXK, juntamente com a dependência da agitação na velocidade de adsorção, sugerem que a etapa determinante da velocidade é o transporte de massa, por difusão, do EXK da solução para a região interfacial pirita-solução.

Isto também pode ser confirmado através do estudo do efeito da temperatura na velocidade da adsorção, através do cálculo da energia de ativação. Os processos controlados pela difusão apresentam uma baixa energia de ativação, enquanto que, para os controlados pela superfície do sólido a energia de ativação é alta.

Tabela III: Valores para as constantes observadas em função da agitação; 3g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, [EXK] = $1,4 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 30^{\circ}\text{C}$, pH natural (8,00-9,50).

rpm	$10^4 k_{\text{obs.}}, \text{seg.}^{-1}$	$10^4 k_{\text{obs.}}, \text{seg.}^{-1}$ (média)
150	2,60	2,60
300	4,60; 6,01	$5,31 \pm 0,99$
400	6,48; 6,36	$6,42 \pm 0,08$
500	8,28; 8,41; 7,75	$8,14 \pm 0,35$
600	9,40; 9,73	$9,56 \pm 0,23$
800	8,46; 9,36	$8,91 \pm 0,63$

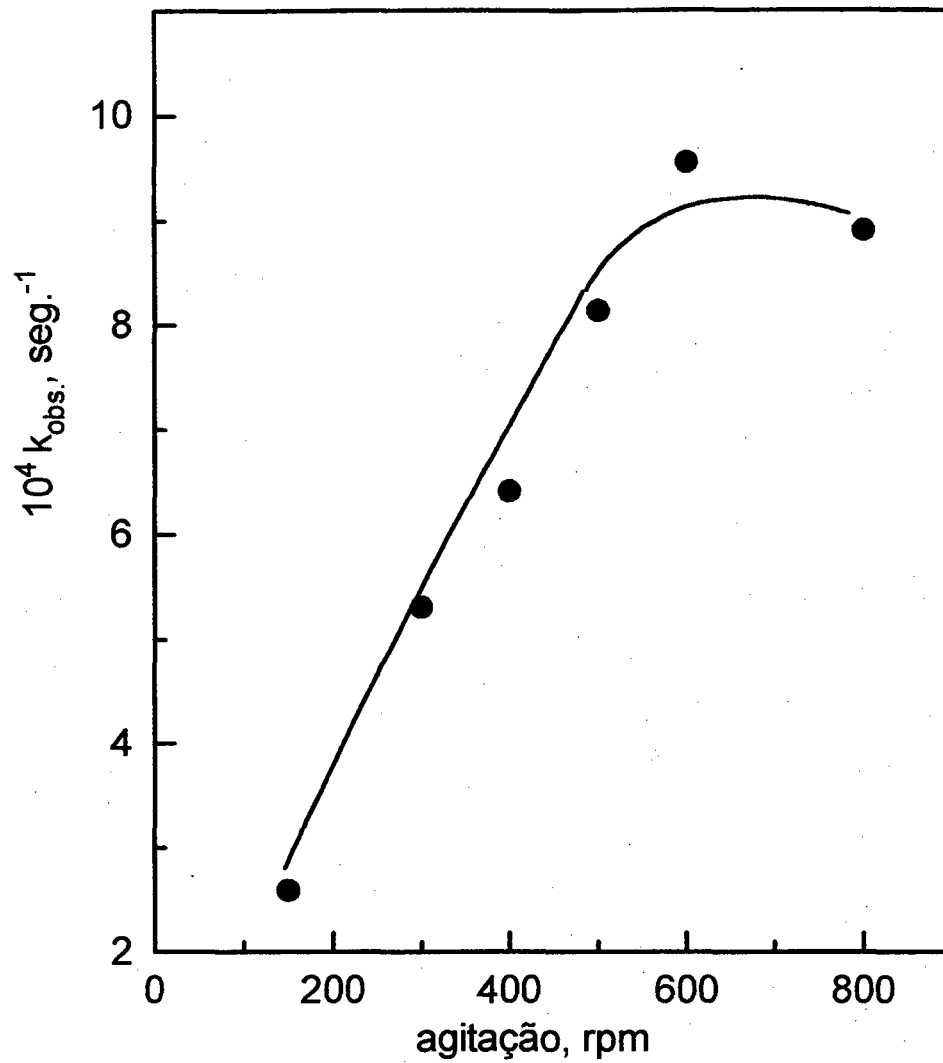


Figura 17: Efeito da agitação na constante observada; 3g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, $[\text{EXK}] = 1,4 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 30^\circ\text{C}$, pH natural (8,00-9,50).

3.1.3.3 - Dependência da Área Superficial da Pirita na Constante Cinética Observada, k_{obs} .

As áreas superficiais específicas ($A_{esp.}$) das amostras de pirita, calculadas de acordo com a equação 28, tiveram um leve aumento com a diminuição do diâmetro das partículas (**Figura 18**). Os valores encontrados são mostrados na (**Tabela IV**). Pode-se dizer que as amostras de pirita apresentam porosidade baixa, e a adsorção do xantato ocorre principalmente no exterior da superfície, e a difusão através dos poros para o interior da pirita não deve ser importante.

A determinação da área superficial específica da pirita pelo método utilizado, foi dificultada devido ao seu baixo valor. Foi necessário trabalhar com pressões relativas, (p/p_0), maiores do que 0,30, o que não é recomendado, pois a equação de BET obedece a linearidade na faixa de p/p_0 de 0,05 até 0,30⁴⁴⁻⁴⁵. Os experimentos foram realizados com pressões relativas maiores do que 0,40, para que se pudesse obter pelo menos dois pontos. Desta forma foi possível traçar uma reta entre os pontos passando pela origem, como apresentado na (**Figura 18**).

Tabela IV: Valores da área superficial específica das amostras de pirita calculadas de acordo com a equação de BET.

diâmetro, mm	$A_{esp.}$, m ² /g
0,105-0,125	0,516
0,125-0,210	0,397
0,210-0,297	0,246

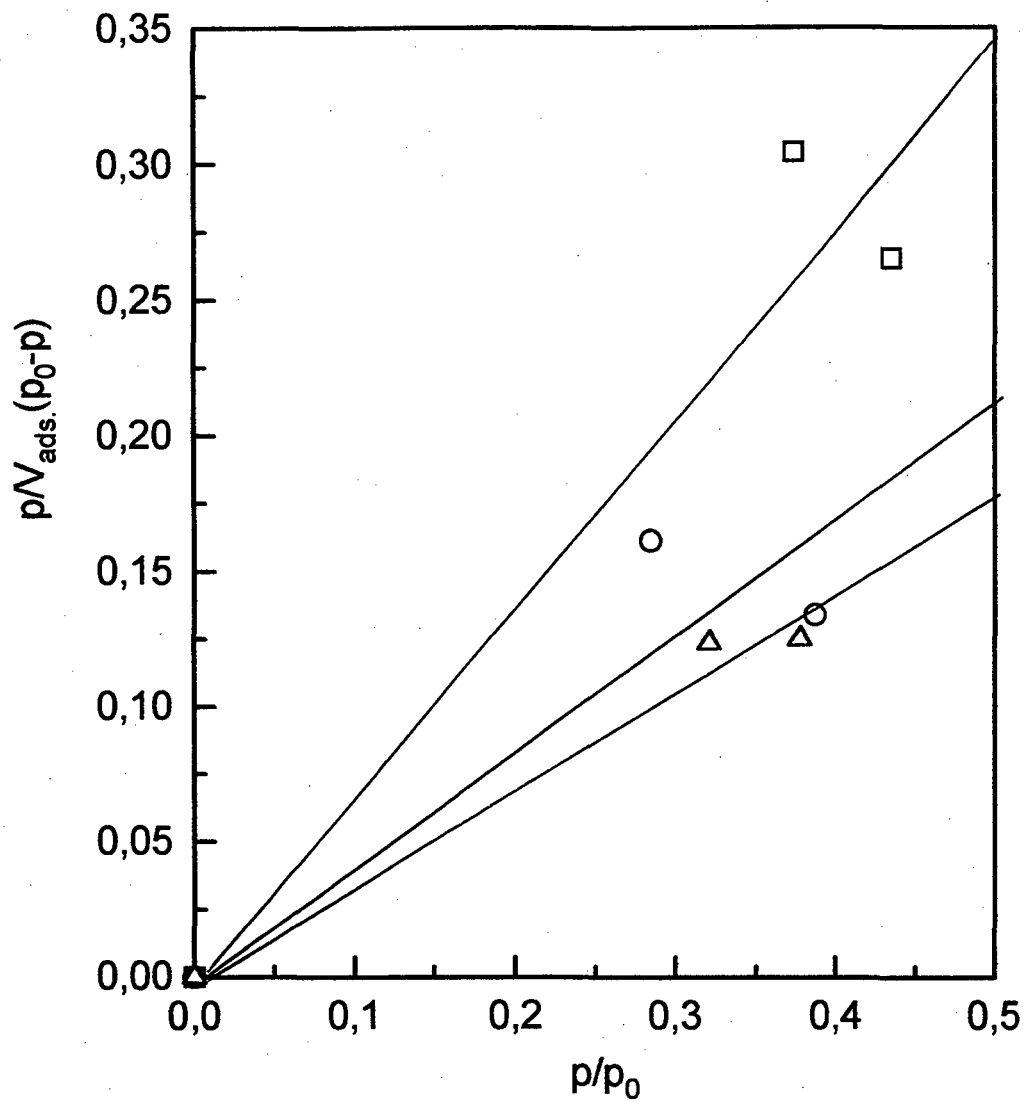


Figura 18: Cálculo da A_{esp} das amostras de pirita de acordo com a equação de BET: (Δ) 0,105-0,125 mm; (O) 0,125-0,210 mm; e (\square) 0,210-0,297 mm de diâmetro.

A diminuição do tamanho das partículas ocasionou um ligeiro aumento na velocidade de adsorção (**Figura 19**). A (**Tabela V**) mostra os valores obtidos para as constantes de velocidade observadas em função do diâmetro das partículas de pirita. A constante observada aumentou com a diminuição do tamanho das partículas. Este resultado está de acordo com o leve aumento da área superficial específica das amostras de pirita com a diminuição do diâmetro das partículas. Como se esperava, o aumento da área superficial aumenta a velocidade de adsorção do EXK.

Tabela V : Efeito do diâmetro das partículas de pirita na constante observada; 3g de pirita, $[EXK] = 1,4 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 30^{\circ}C$, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm.

diâmetro, mm	$A_{esp.}, m^2/g$	$10^4 k_{obs.}, seg.^{-1}$	$10^4 k_{obs.}, seg.^{-1}$ (média)
0,105-0,125	0,516	11,60; 9,40; 10,85	$10,61 \pm 1,11$
0,125-0,210	0,397	8,28; 8,41; 7,75	$8,14 \pm 0,35$
0,210-0,297	0,246	5,83; 6,61; 6,16	$6,20 \pm 0,39$

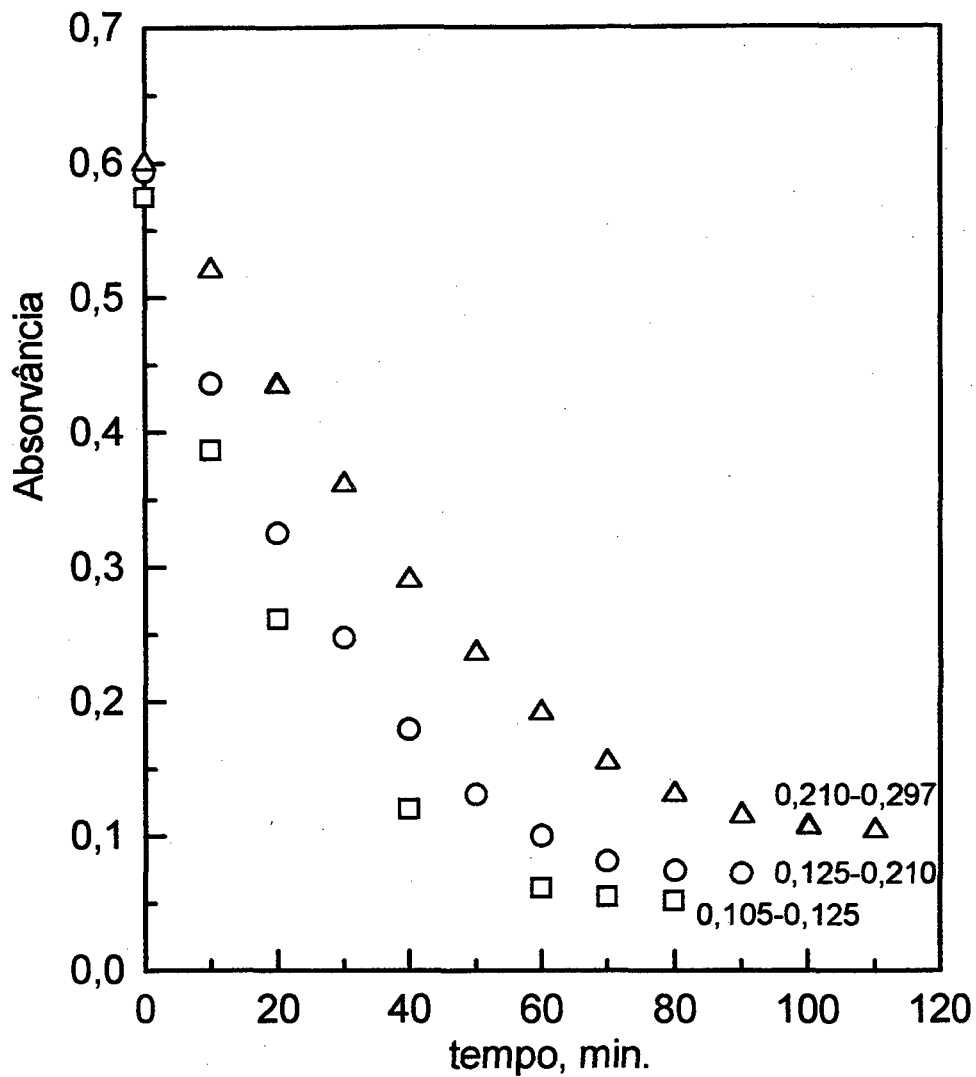


Figura 19: Efeito do diâmetro das partículas de pirita na velocidade de adsorção; $\lambda_{\text{máx}} = 301 \text{ nm}$, 3g de pirita, $[\text{EXK}] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $t = 30^{\circ}\text{C}$, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm: (\square) 0,105-0,125 mm; (\circ) 0,125-0,210 mm; e (Δ) 0,210-0,297 mm de diâmetro.

A dependência da área superficial na constante de velocidade observada, também foi estudada aumentando a massa de pirita, com partículas de 0,210-0,297 mm de diâmetro. A constante de velocidade observada aumentou linearmente com o aumento da área superficial (**Figura 20**). Isto confirma a dependência da área superficial na constante observada, segundo a equação 33, que pode ser escrita novamente pela equação 34, considerando m igual a um. A (**Tabela VI**) mostra os valores das constantes de velocidade observadas em função da área superficial da pirita.

$$k_{obs.} = k [\text{área superficial}] \cdot [pO_2]^n \cdot [f_{pH}] [f_{agitação}] \quad 34$$

Tabela VI : Valores das constantes observadas em função da área superficial da pirita; amostras de 0,210-0,297 mm de diâmetro, $A_{esp.} = 0,246 \text{ m}^2/\text{g}$, $t = 30^\circ\text{C}$, $[EXK] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm.

massa de pirita, g	área superficial, m^2	$10^4 k_{obs.}, \text{seg.}^{-1}$	$10^4 k_{obs.}, \text{seg.}^{-1}$ (média)
1	0,246	1,86; 1,23	$1,54 \pm 0,44$
3	0,738	8,66; 8,16; 8,55	$8,45 \pm 0,26$
5	1,230	15,25; 17,00	$16,12 \pm 1,24$
7	1,722	21,95; 22,93	$22,44 \pm 0,70$

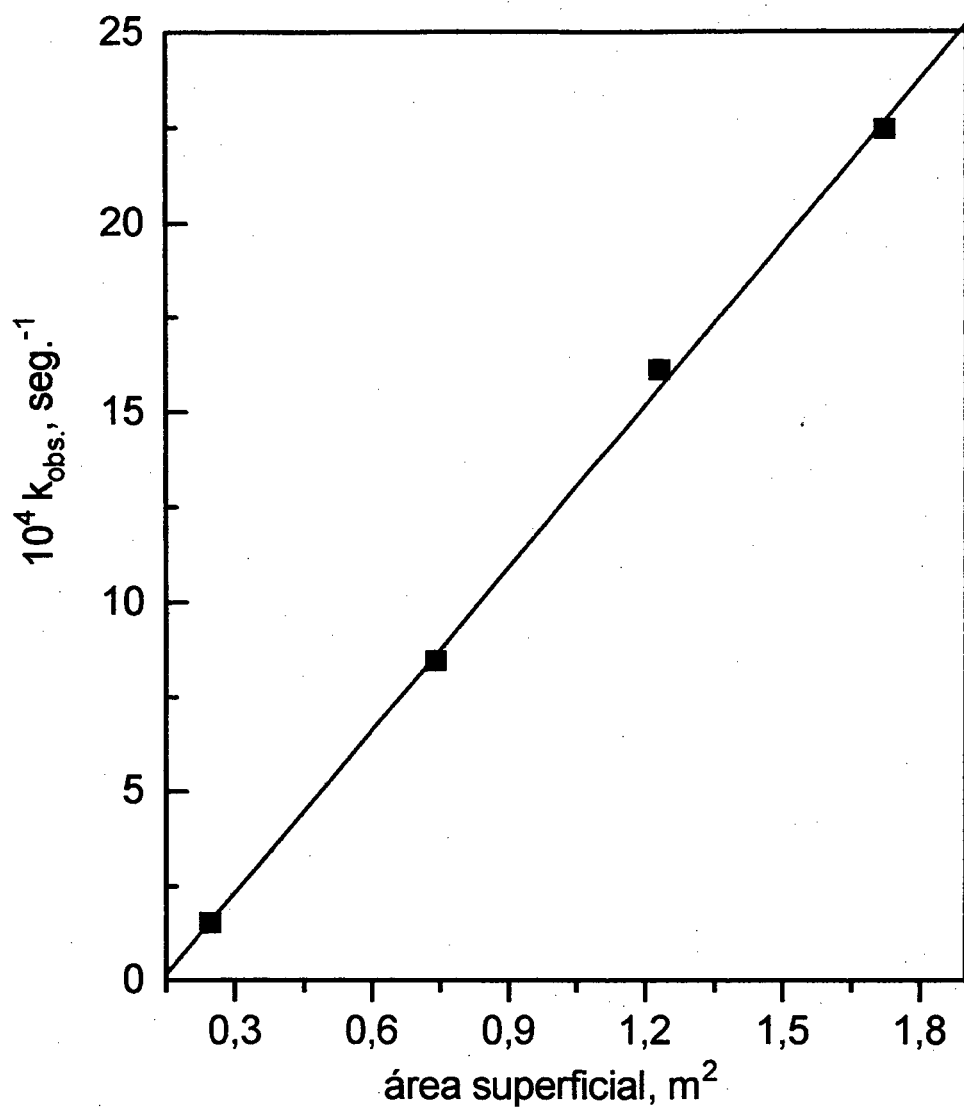


Figura 20: Dependência da área superficial na constante cinética observada;

[EXK] = $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 30^{\circ}\text{C}$, pH natural (8,00-9,50), agitação de

500 rpm.

3.1.3.4 - Dependência da Pressão de Oxigênio na Constante Cinética

Observada, k_{obs} .

A dependência da pressão foi estudada comparando a velocidade de adsorção com o sistema aberto, pressão de 760 mmHg, e com o sistema fechado, pressão de 830 mmHg (**Figura 21**). Estes resultados preliminares sugerem que o processo é dependente da pressão de oxigênio. Com o aumento da pressão de 760 para 830 mmHg, a velocidade de adsorção aumentou cerca de três vezes. Isto sugere que a dependência da pressão de oxigênio deve ser considerada na equação de velocidade, demonstrada pela equação 35

Experimentos mais detalhados, aumentando a pressão de oxigênio para a obtenção de mais pontos, podem ser realizados para a confirmação da dependência do oxigênio na velocidade de adsorção. O sistema de adsorção deve sofrer alterações para facilitar o estudo; como a instalação de torneiras para o controle da pressão do gás. E também é necessário utilizar uma mistura de gases, oxigênio e nitrogênio, trabalhando com pressões parciais.

$$k_{obs} = k [\text{área superficial}] \cdot [pO_2] \cdot [f_{agitação}] \cdot [f_{pH}]$$

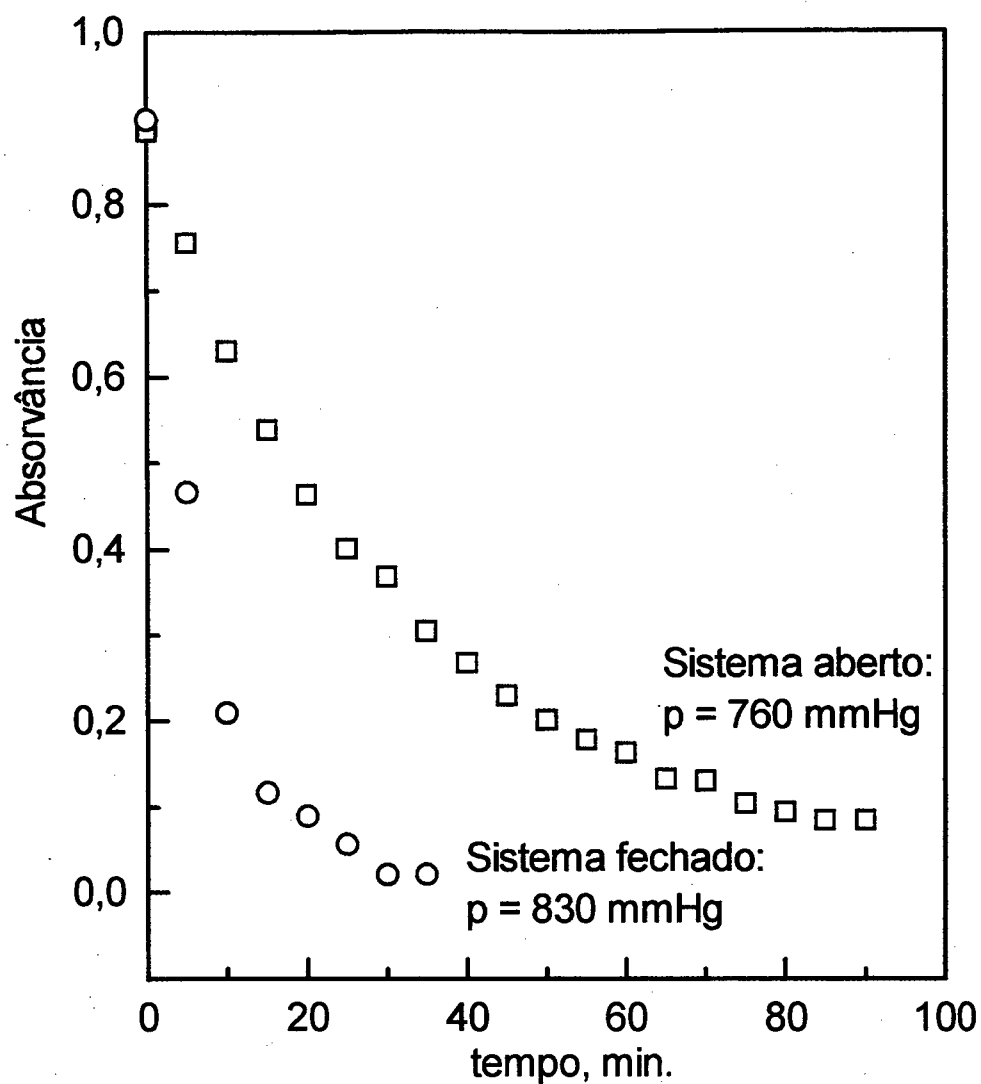


Figura 21: Dependência da pressão de oxigênio na velocidade de adsorção;

$\lambda_{\text{máx}} = 301 \text{ nm}$, 1g de pirita de 0,105-0,125 mm de diâmetro, $t = 25^{\circ}\text{C}$,

$[\text{EXK}] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm.

3.1.3.5 - Efeito do pH na Constante Cinética Observada, k_{obs} .

O estudo do efeito do pH na velocidade de adsorção foi realizado em pH = 5,50, 7,00 e 9,00. Procurou-se não trabalhar em pH menor do que 5,50 devido a instabilidade do EXK em meio ácido^{6-7, 50}. Em pH = 5,50, o tempo de meia vida para a reação de decomposição do EXK é cerca de 200 minutos, e o tempo de meia vida encontrado no estudo da velocidade de adsorção, neste pH, foi de 5 minutos. O desaparecimento do EXK devido a sua decomposição pôde então ser desprezado.

O efeito do pH na constante observada, extrapolados a concentração de tampão igual a zero, está mostrado na (Figura 22). Através da variação da concentração do tampão, foi possível eliminar a influência da força iônica na velocidade de adsorção. Os valores encontrados para as constantes observadas, nos três pH's estudados e em três diferentes concentrações do tampão, estão apresentados na (Tabela VII).

Em pH = 5,50 a concentração do tampão (ácido acético/acetato) não teve interferência no valor da constante cinética observada, e a k_{obs} neste pH, foi de 5 a 7 vezes maior do que em pH = 7,00 e 9,00. Com o aumento da concentração dos íons H^+ no meio, a reação de oxidação do EXK para $(EX)_2$, apresentada pela equação 24 é favorecida. A protonação dos centros de oxidação facilita a liberação dos íons OH^- na solução.

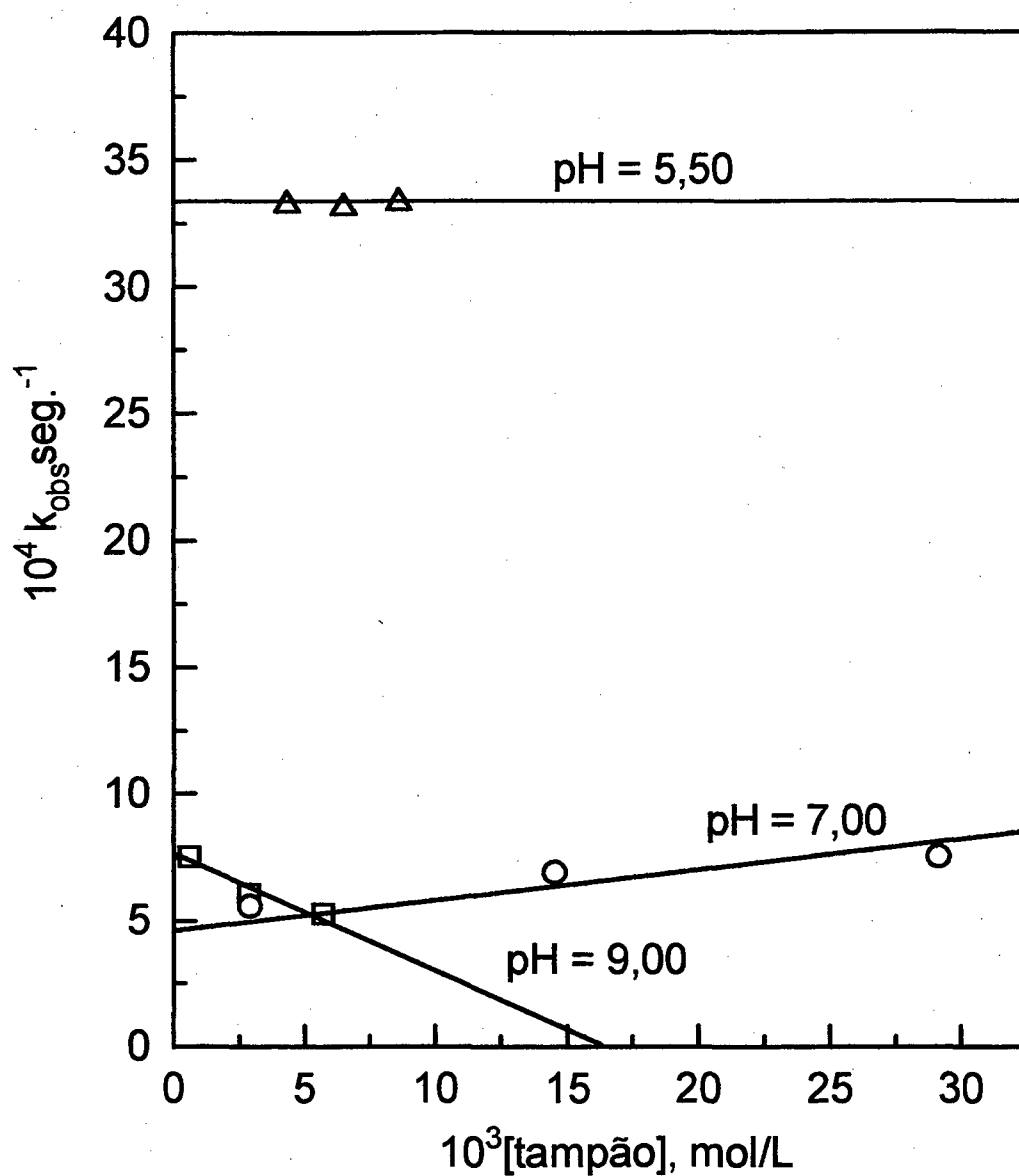


Figura 22: Efeito do pH na constante cinética observada, extrapolados a concentração zero de tampão; 3g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, $t = 30^\circ\text{C}$, $[\text{EXK}] = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e agitação de 500 rpm: (Δ) pH = 5,50; (\circ) pH = 7,00, e (\square) pH = 9,00.

Tabela VII: Valores das constantes observadas em função do pH à diferentes concentrações de tampão; 3g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, $t = 30^{\circ}\text{C}$, $[\text{EXK}] = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e agitação de 500 rpm.

pH	$10^3[\text{tampão}], \text{ mol.L}$	$10^4 k_{\text{obs.}}, \text{ seg.}^{-1}$	$10^4 k_{\text{obs.}}, \text{ seg.}^{-1}$ (média)
5,50	4,30	30,18; 36,33	$33,25 \pm 4,35$
5,50	6,45	29,58; 36,66	$33,12 \pm 5,00$
5,50	8,60	35,35; 31,33	$33,34 \pm 2,84$
7,00	2,90	5,15; 6,08	$5,61 \pm 0,65$
7,00	14,50	7,16; 6,76	$6,96 \pm 0,28$
7,00	29,10	7,80; 7,35	$7,57 \pm 0,32$
9,00	0,57	7,88; 7,23	$7,55 \pm 0,32$
9,00	2,85	6,08; 6,10	6,09
9,00	5,70	5,28; 5,31	5,29

Extrapolando para concentração zero de tampão:

$$\text{pH} = 5,50; k_{\text{obs.}} = 33,10 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7,00; k_{\text{obs.}} = 5,57 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9,00; k_{\text{obs.}} = 7,63 \times 10^{-4} \text{ seg.}^{-1}$$

A maior velocidade de adsorção em $\text{pH} = 5,50$, também pode ser explicada pela modificação da carga superficial da pirita e da natureza da dupla camada elétrica. A partir de medidas de mobilidade eletroforética e cálculo de potencial zeta^{3, 6, 10}, verificou-se que a carga superficial total da pirita muda com o pH (**Figura 23**). Em $\text{pH} = 5,50$ a superfície está carregada positivamente, em atmosfera de oxigênio, o que favorece sua interação com o íon EX. Em $\text{pH} = 7,00$ sua carga superficial total é nula, chamado de ponto isoelétrico, e em pH maiores do que 7,00 a carga superficial total passa a ser negativa.

Estes resultados mostram que o efeito do pH na k_{obs} , de acordo com a equação 33, não é muito significativo quando se trabalha em pH natural (8,00-9,50). Porém, passa a ser importante quando se trabalha em pH ácido, até 5,00. Como todo o trabalho foi realizado em pH natural, o efeito do pH pode ser eliminado da equação 33.

Em $\text{pH} = 7,00$, a constante de velocidade observada teve um leve aumento com o aumento da concentração do tampão (dihidrogênio-fosfato de sódio). Talvez, devido a uma maior quantidade de íons positivos presentes na região interfacial, a interação EXK-pirita pode ter sido facilitada. O tampão atuou como um leve ativador na adsorção do EXK.

Em $\text{pH} = 9,00$, a constante de velocidade observada diminuiu com o aumento da concentração do tampão (trizma). O tampão, de natureza orgânica, pode ter dificultado a adsorção do EXK, ou pode ter ocorrido uma competição entre o tampão e o EXK pela adsorção. Neste caso, o tampão atuou como um depressor na adsorção do EXK.

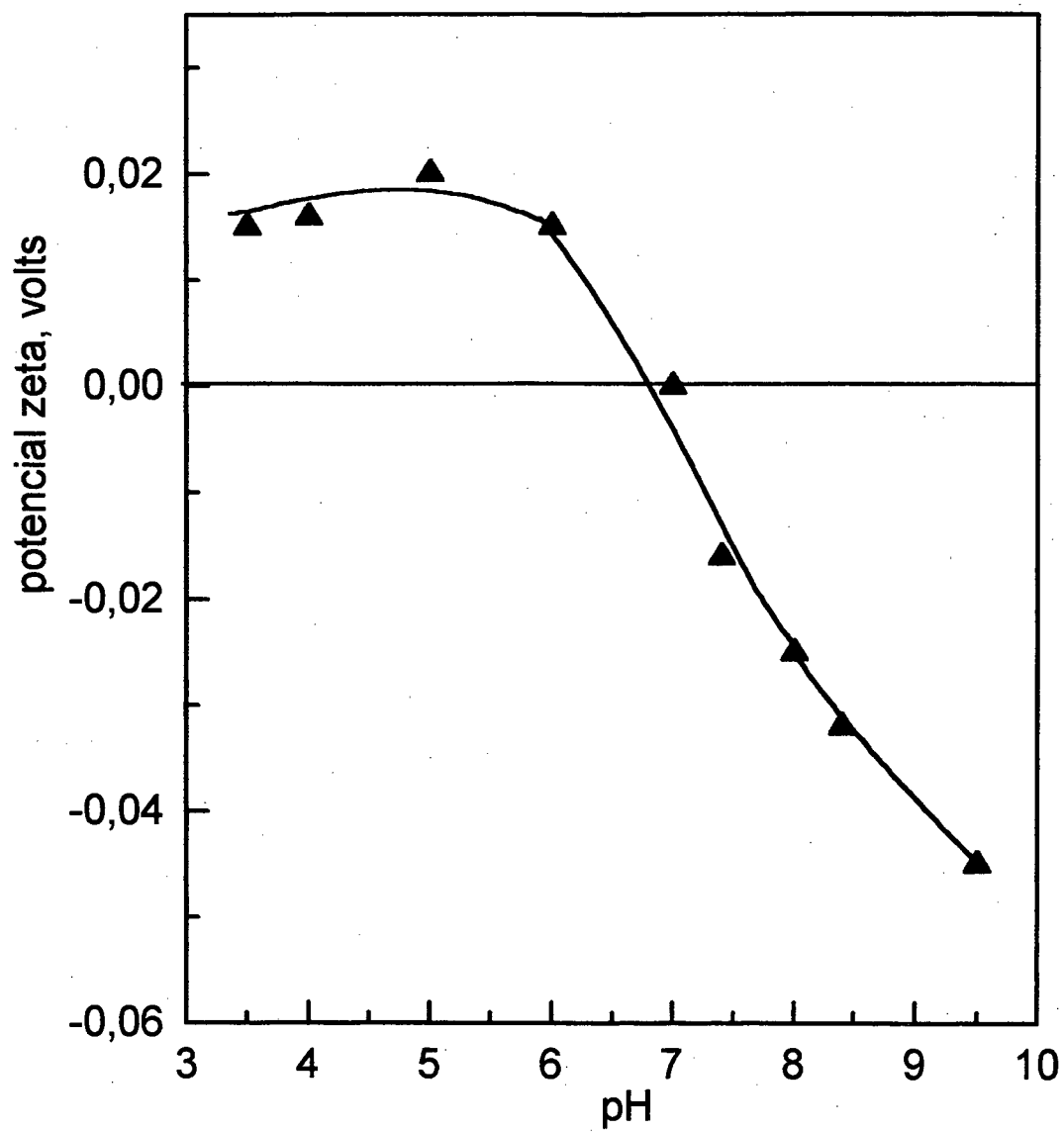


Figura 23: Potencial zeta da pirita em função do pH, em meio oxigenado¹⁰.

3.1.4 - Efeito da Temperatura na Velocidade da Adsorção

A velocidade de adsorção teve um pequeno aumento com o aumento de 10°C na temperatura (**Figura 24**). Os valores das constantes cinéticas estão apresentados na (**Tabela VIII**). O processo obedeceu a equação de Arrhenius, equação 36, na faixa de temperatura trabalhada. Através da equação linearizada, equação 37, foi possível encontrar o valor da energia de ativação para o processo, E_a , construindo um gráfico de \ln do valor médio da $k_{obs.}$ versus $1/T$ (**Figura 25**). O coeficiente angular da reta obtida é igual a $-E_a/R$. Os dados obtidos para a construção do gráfico de Arrhenius e o valor da E_a encontrada estão apresentados na (**Tabela IX**).

$$k_{obs.} = A \cdot \exp^{-E_a/RT} \quad 36$$

$$\ln k_{obs.} = \ln A - E_a/RT \quad 37$$

Onde, E_a é a energia de ativação para o processo de adsorção, A o fator de frequência de Arrhenius, R a constante dos gases ($1,980 \text{ cal.Kelvin}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T a temperatura absoluta.

Tabela VIII: Efeito da temperatura na constante de velocidade; 3g de pirita de 0,210-0,297 mm de diâmetro, $[EXK] = 1,8 \times 10^{-3}$ mol/L, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm.

temperatura, Kelvin	$10^4 k_{obs.}, \text{seg.}^{-1}$	$10^4 k_{obs.}, \text{seg.}^{-1}$ (média)
298,15	1,83; 2,18; 3,71	$2,57 \pm 0,99$
308,15	4,72; 4,18; 3,75	$4,22 \pm 0,48$
318,15	6,30; 6,30; 5,42	$6,00 \pm 0,50$

Tabela IX: Valores obtidos para o Gráfico de Arrhenius, apresentado na Figura 24.

$10^3 1/T, \text{Kelvin}^{-1}$	$\ln k_{obs.}$
3,35	-8,26
3,24	-7,70
3,14	-7,41

coeficiente de correlação linear = 0,9881

Energia de ativação = 8,04 kcal/mol

$A = 220 \text{ seg.}^{-1}$

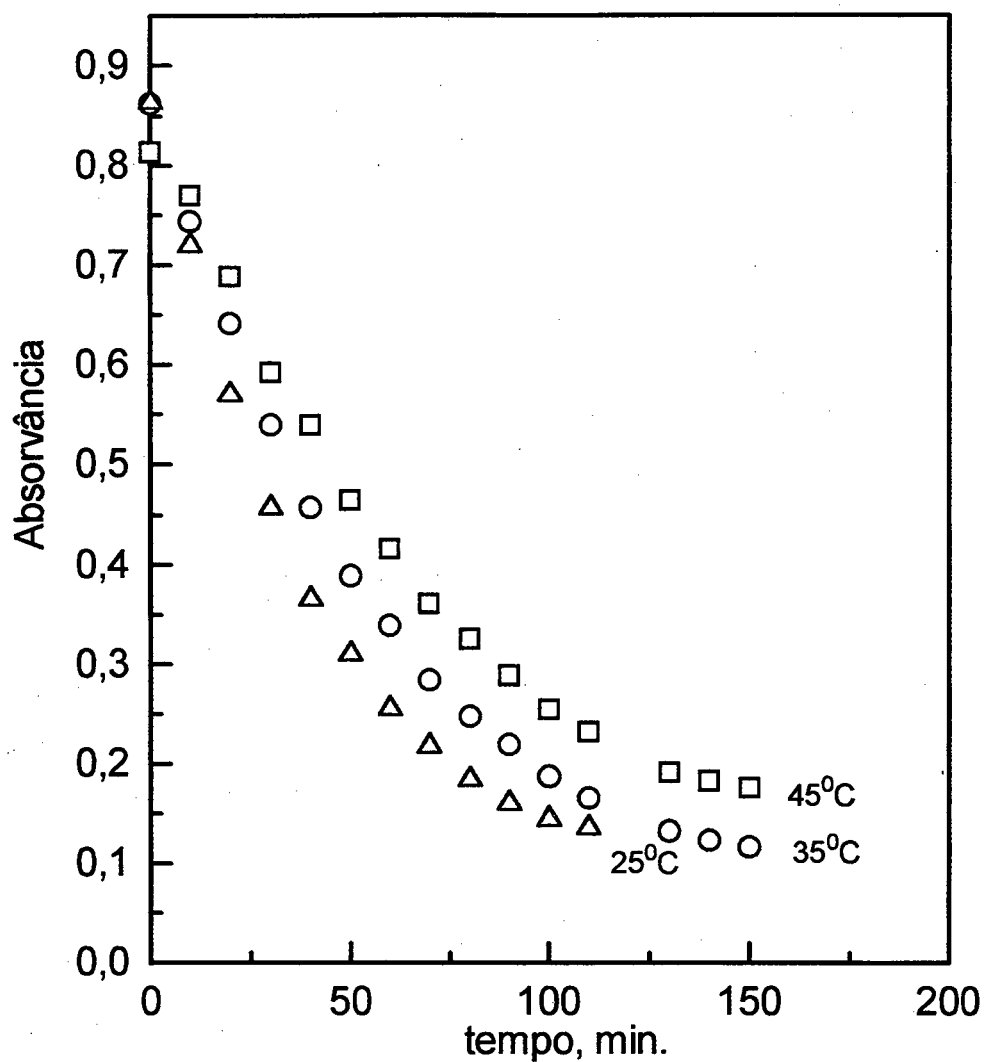


Figura 24: Efeito da temperatura na velocidade de adsorção; $\lambda_{\text{máx.}} = 301 \text{ nm}$, 3g de pirita de 0,210-0,297 mm de diâmetro, $[\text{EXK}] = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, pH natural (8,00-9,50) e agitação de 500 rpm: (Δ) 25°C; (\circ) 35°C e (\square).45°C.

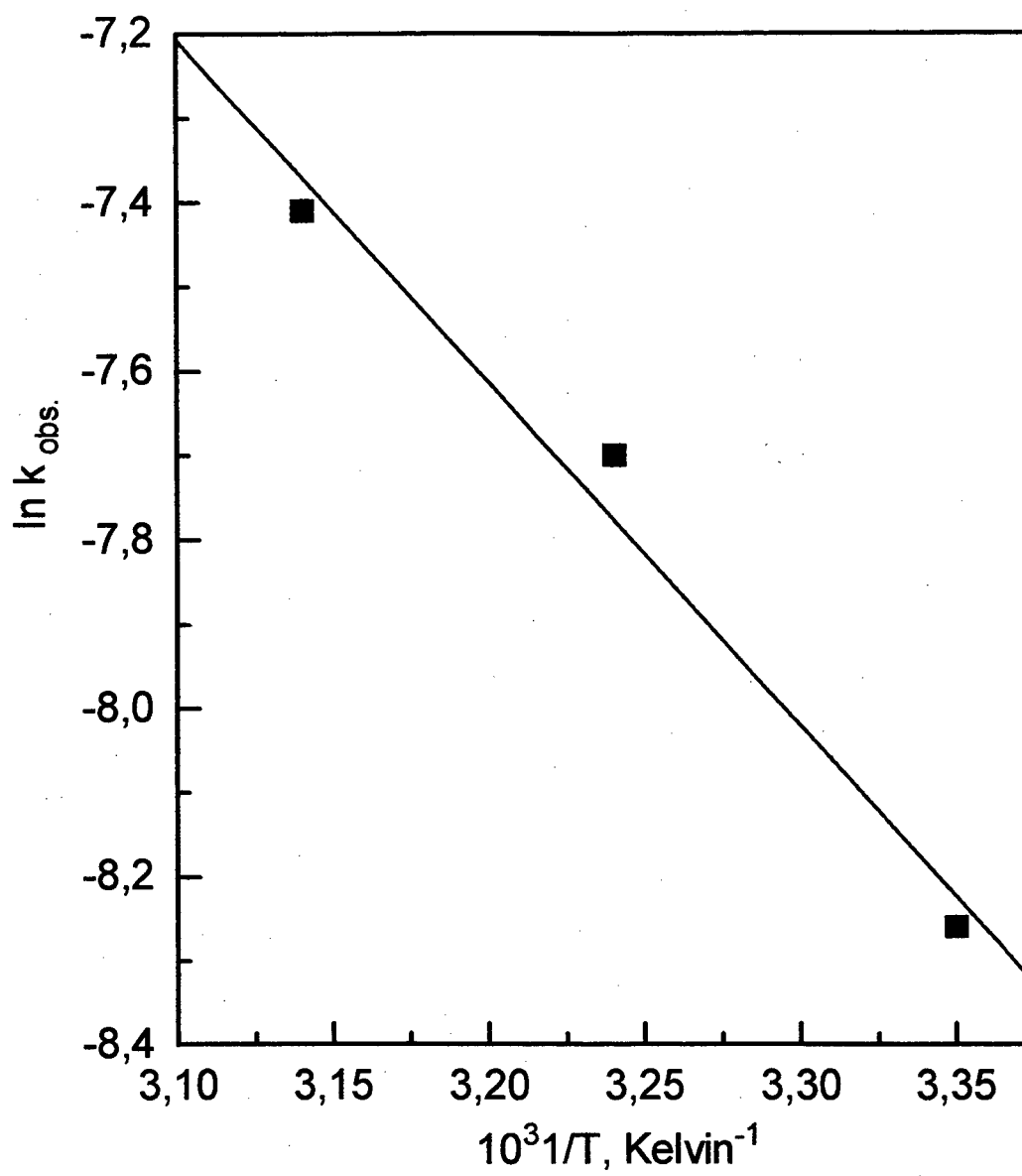


Figura 25: Gráfico de Arrhenius, para o cálculo da energia de ativação.

A energia de ativação de Arrhenius está baseada na teoria das colisões. De acordo com Arrhenius, admite-se que somente produzem reação as colisões em que as moléculas adquirem uma energia superior a energia de ativação.

O tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado, não está de acordo com o baixo valor encontrado para a energia de ativação. No entanto, esta é mais uma evidência de que o processo seja controlado por difusão, pois os processos controlados por difusão apresentam uma baixa energia de ativação. E também, o baixo valor da energia de ativação indica uma adsorção física. Nas adsorções químicas a energia de ativação é da ordem de 20 kcal/mol.

Através do tratamento pseudo termodinâmico dado pela teoria do estado de transição⁴⁷⁻⁴⁸ foi possível encontrar outros parâmetros de ativação, tais como: energia livre de ativação (ΔG^\ddagger); entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e entropia de ativação (ΔS^\ddagger). De acordo com esta teoria, assume-se que existe um equilíbrio entre os reagentes e o complexo ativado (X^\ddagger), representado pela equação 38. A relação entre a constante de velocidade, $k_{obs.}$, e a constante de equilíbrio, K^\ddagger , é dada pela equação 39.



$$k_{obs.} = (k_B T)/h \cdot K^\ddagger \quad 39$$

Onde, k_B é a constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23}$ Joule . Kelvin⁻¹), h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Joule . segundos) e T a temperatura absoluta.

A equação 39 está apresentada de forma simplificada, e mostra que a constante de velocidade é igual ao produto da constante de equilíbrio e um fator de frequência universal, $k_B T/h$, que possui dimensão de $(\text{tempo})^{-1}$. A constante de velocidade pode ser expressa em termos da função termodinâmica, ΔG^\ddagger , que está relacionada com a constante de equilíbrio de ativação, com a entalpia e entropia de ativação pela relação termodinâmica, $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

A equação 39 pode então ser escrita de uma forma mais completa, pela equação 40, conhecida como equação de Eyring. Através do gráfico de Eyring, de acordo com a equação linearizada, equação 41, foi possível encontrar a entalpia de ativação através do coeficiente angular, $-\Delta H^\ddagger/R$, da reta obtida (**Figura 26**)

$$k_{\text{obs.}} = (k_B T/h) \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \quad 40$$

Onde, $(k_B T/h) \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R)$ é o fator de frequência de Arrhenius, e R a constante dos gases ($8,314 \text{ Joule.Kelvin}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

$$\frac{\ln k_{\text{obs.}}}{T} = \ln A - \Delta H^\ddagger/RT \quad 41$$

Os valores da energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , podem ser calculados a diferentes temperaturas diretamente pela equação de Eyring, que pode ser rearranjada de acordo com a equação 42.

$$\Delta G^\ddagger = RT \cdot \ln \cdot (k_B T/h k_{\text{obs.}}) \quad 42$$

Com o valor médio da energia livre de ativação e com o valor da entalpia de ativação, encontrada pelo gráfico de Eyring, é possível calcular a entropia de ativação, já que $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

A (Tabela X) mostra os dados para a construção do gráfico de Eyring e os valores encontrados para os parâmetros de ativação. Os parâmetros estão apresentados em kcal/mol, para que fiquem na mesma unidade que a energia de ativação, apresentada na (Tabela IX).

Tabela X: Dados para o gráfico de Eyring e valores encontrados para os parâmetros de ativação.

temperatura, Kelvin	$10^4 k_{\text{obs.}}, \text{seg.}^{-1}$	$10^3 1/T, \text{Kelvin}^{-1}$	$\ln(k_{\text{obs.}}/T)$
	(média)		
298,15	$2,57 \pm 0,99$	3,35	-13,96
308,15	$4,22 \pm 0,48$	3,24	-13,50
318,15	$6,00 \pm 0,50$	3,14	-13,18

Plote de Eyring:

coeficiente de correlação linear = 0,9971

$\Delta H^\ddagger = 7,36 \text{ kcal/mol}$

Equação de Eyring:

ΔG^\ddagger (médio) = $22,75 \pm 2,10 \text{ kcal/mol}$

$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$:

$\Delta S^\ddagger = -52,00 \text{ cal/Kelvin}$

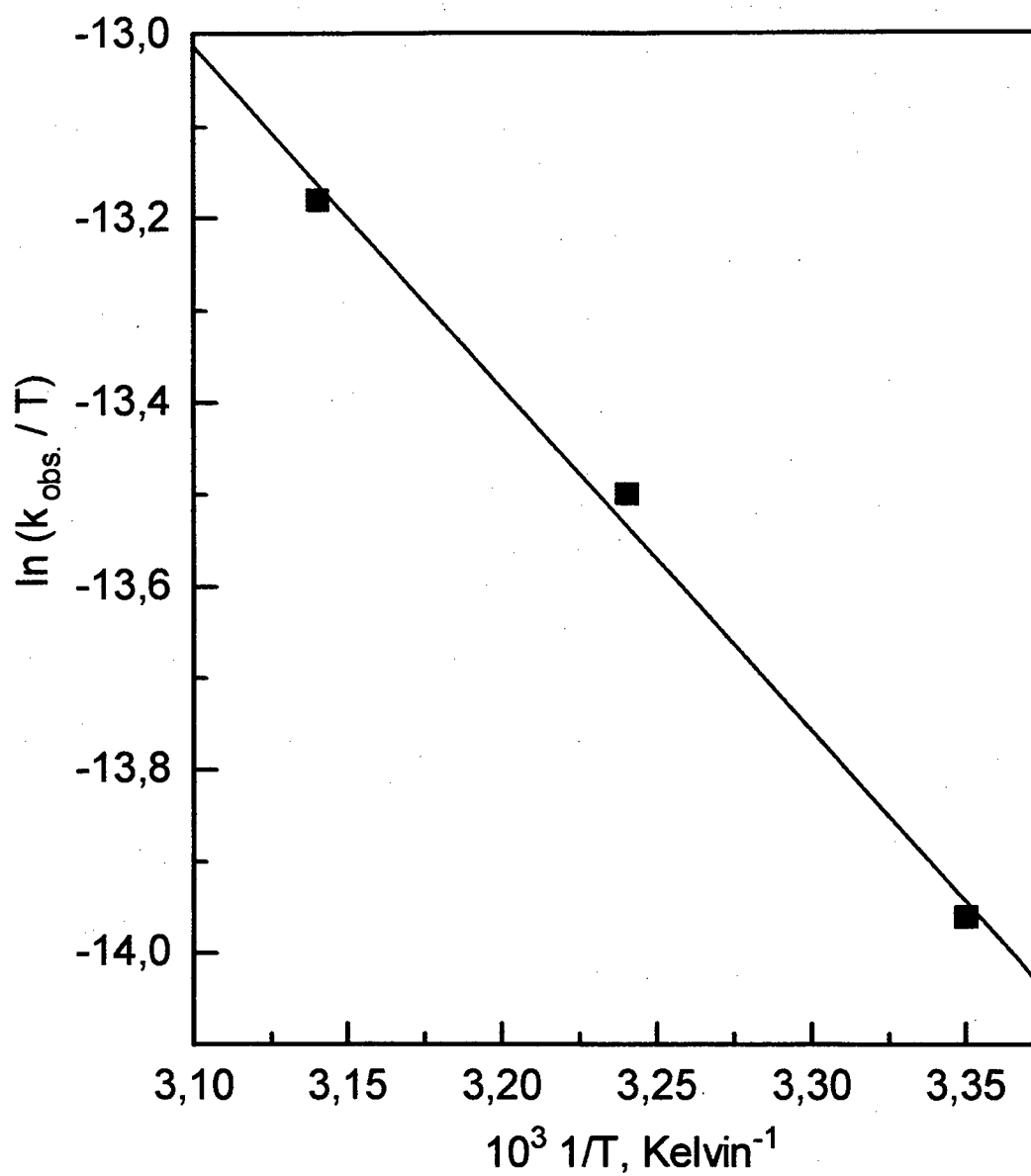


Figura 26: Gráfico de Eyring, para o cálculo da entalpia de ativação.

A entalpia de ativação é a barreira encontrada para a formação do estado de transição a partir dos reagentes. Ela difere da energia de ativação de Arrhenius somente pelo termo mRT , $\Delta H^\ddagger = E_a - mRT$. Onde m é a molecularidade, que é igual a um. O valor da entalpia de ativação, calculada a partir da energia de ativação, considerando $m = 1$, é de 7,45 kcal/mol, que está bem próximo do calculado experimentalmente, de 7,36 kcal/mol.

O valor negativo encontrado para a entropia de ativação sugere que houve uma orientação específica dos reagentes na formação do estado de transição, sendo estes mais ordenados que o estado inicial. Os processos de adsorção ocorrem com uma orientação das moléculas do reagente na interface sólido-líquido.

A energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , é a diferença entre a energia livre do complexo ativado e a energia livre dos reagentes, $\Delta G^\ddagger = G^\ddagger (\text{complexo ativado}) - G^0 (\text{reagentes})$, ou seja, é a barreira de energia necessária para a formação do complexo ativado.

3.2 - Características Termodinâmicas da Adsorção

As características termodinâmicas do processo de adsorção foram avaliadas através da construção das isotermas de adsorção, acompanhando a quantidade de xantato adsorvido, em mol/g, em função da sua concentração no equilíbrio, à temperatura constante. As isotermas foram construídas adicionando xantato na mesma massa de pirita até a saturação, e foi considerado que todo o EXK se adsorveu na superfície da pirita na forma de $(EX)_2$. A formação de outros derivados do xantato em solução foi desprezada. O tempo necessário para que o equilíbrio fosse alcançado, até a saturação da superfície da pirita, foi maior do que 30 horas.

3.2.1 - Efeito da Oxidação da Pirita na Quantidade Adsorvida

A quantidade total de xantato adsorvido praticamente não mudou quando se trabalhou com amostras de pirita de diferentes graus de oxidação, amostras A, B e C. As isotermas de adsorção estão representadas na **(Figura 27)**. A oxidação da pirita influenciou somente a velocidade de adsorção e não na quantidade de xantato adsorvido. A capacidade de adsorção da pirita pode ser considerada independente do seu grau de oxidação inicial, embora que com a amostra C, a quantidade adsorvida foi levemente maior. Isto pode ser devido a um aumento nos sítios de adsorção quando a oxidação da amostra é induzida por oxigênio.

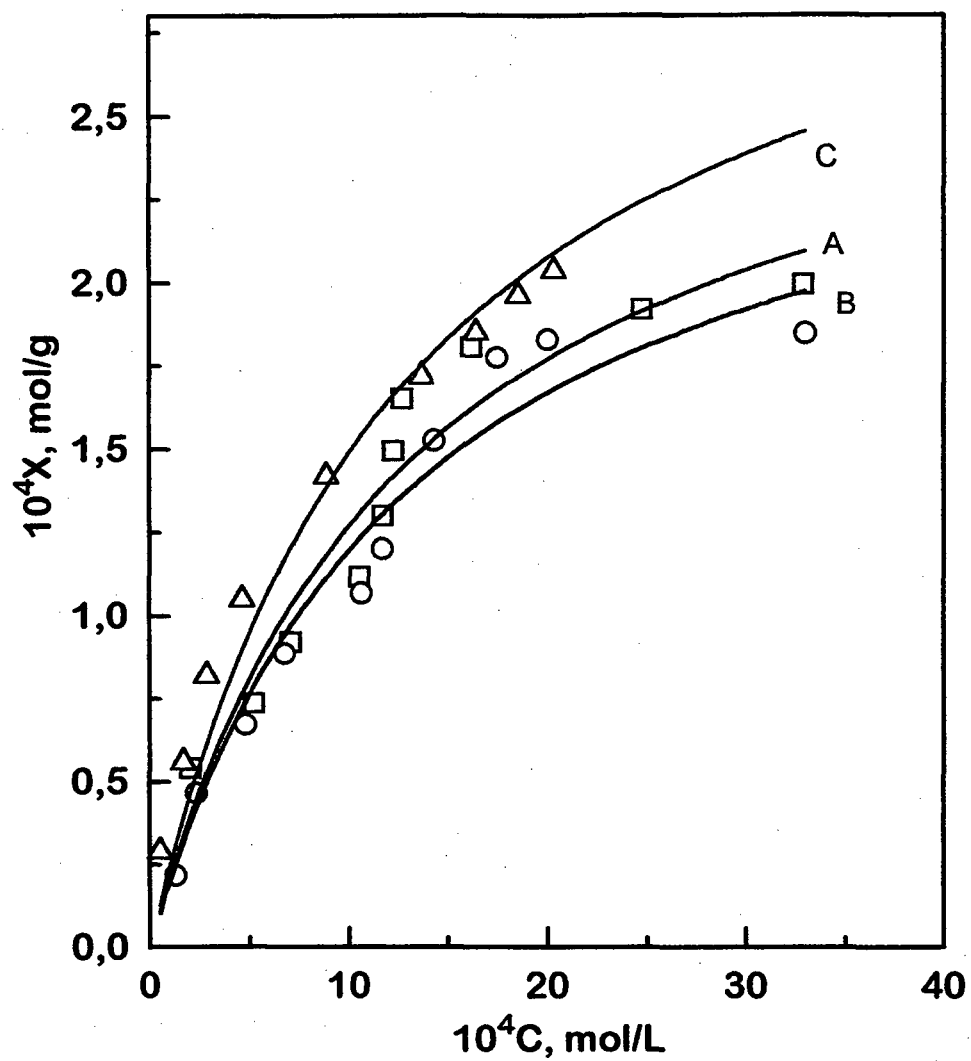


Figura 27: Isotermas de adsorção para as amostras de pirita de diferentes graus de oxidação; $t = 25^\circ\text{C}$: (Δ) amostra C; (\square) amostra A e (\circ) amostra B.

3.2.2 - Efeito da Temperatura na Quantidade Adsorvida

As isotermas, à diferentes temperaturas, foram construídas com a amostra A (**Figura 28**). A quantidade adsorvida aumentou com o aumento da temperatura. A adsorção foi então favorecida pelo aumento da temperatura e terá um calor de adsorção positivo.

Através do tratamento teórico dado por Langmuir para os processos de adsorção, foi possível avaliar a constante de equilíbrio. A equação 19, de Langmuir, foi utilizada para a linearização das isotermas, pois foi a que teve um melhor ajuste dos pontos experimentais.

Os resultados obtidos são mostrados na (**Figura 29**) para as temperaturas 15, 25 e 35°C. As constantes de equilíbrio, K, e a quantidade máxima adsorvida, N, calculadas a partir da equação 19 estão mostradas na (**Tabela XI**). O melhor coeficiente de correlação foi obtido à 35°C.

Um parâmetro que diz respeito a forma da isoterma, e que mostra se a adsorção é favorável ou desfavorável pode ser aplicado na equação de Langmuir⁴⁹. Este parâmetro, representado pela letra "r" é calculado de acordo com a equação 43, onde K é a constante de equilíbrio calculada de acordo com a equação de Langmuir, e C₀ a concentração inicial da solução.

$$r = \frac{1}{1 + K.C_0}$$

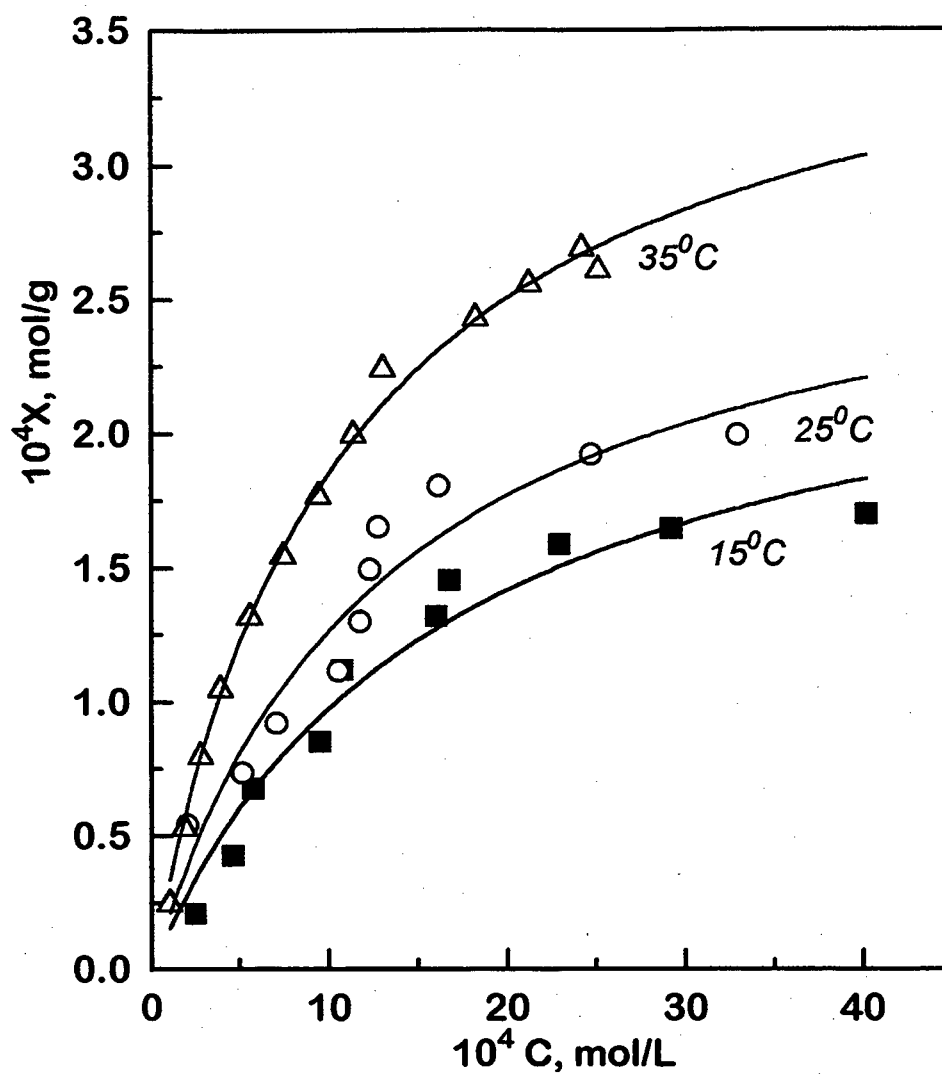


Figura 28: Isothermas de adsorção para a amostra A a diferentes temperaturas; 3g de pirita, pH natural (8,00-9,50) : (■) 15°C; (O) 25°C e (Δ) 35°C.

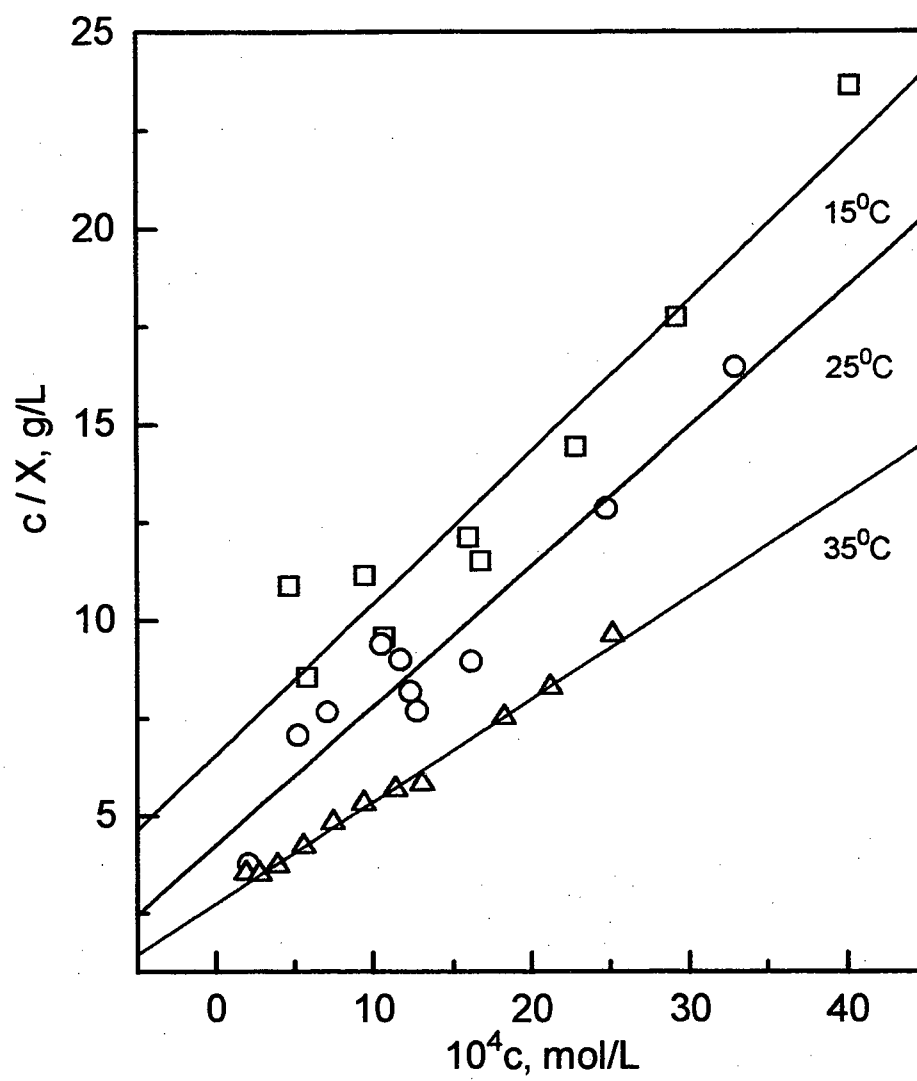


Figura 29: Linearização da Isoterma segundo a equação (19), de Langmuir.

Para valores de r maiores do que um, o tipo de isoterma é desfavorável; quando r é igual a um, a isoterma é do tipo linear; quando r é igual a zero a isoterma é do tipo irreversível; e para valores de r maiores do que zero e menores do que um, a isoterma é do tipo favorável.

Os valores de r calculados para o sistema xantato-pirita, a diferentes temperaturas, estão apresentados na **Tabela XI**, e mostram que a isoterma é do tipo favorável. Isto quer dizer que o processo de adsorção é reversível. Porém, o valor de r fica mais próximo de zero com o aumento da temperatura, se aproximando da irreversibilidade.

Tabela XI: Constantes de equilíbrio, quantidade adsorvida e parâmetro r , a diferentes temperaturas calculadas a partir da equação de Langmuir; 3g de pirita 0,210-0,297, pH natural.

temperatura, K	$10^4 N$, mol/g	K, L/mol	correlação	parâmetro r
288,15	2,57	592	0,9580	0,48
298,15	2,80	840	0,9602	0,40
308,15	3,81	946	0,9962	0,37

Através da dependência da constante de equilíbrio com a temperatura, foi possível calcular o calor de adsorção, $\Delta H^\circ_{ads.}$, pela equação 44, de van't Hoff²¹, ou na forma linearizada, equação 45.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads.}}{RT^2} \quad 44$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads.}}{RT} + \text{constante} \quad 45$$

A dependência de K com a temperatura também pode ser avaliada pelas relações termodinâmicas; $\Delta G^{\circ}_{ads.} = \Delta H^{\circ}_{ads.} - T\Delta S^{\circ}_{ads.}$ e $\Delta G^{\circ}_{ads.} = -RT \ln K$. Chega-se na equação 46, que é uma relação mais completa da dependência de K com a temperatura, e mostra que a constante da equação 45, está relacionada com a entropia do sistema. Os parâmetros termodinâmicos calculados estão apresentados na (Tabela XII).

$$\ln K = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads.}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads.}}{R} \quad 46$$

De acordo com as equações 45 e 46, foi feito um gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, obtendo-se uma reta com coeficiente angular igual a $-\Delta H^{\circ}_{ads.}/R$ e coeficiente linear igual a $\Delta S^{\circ}_{ads.}/R$ (Figura 30).

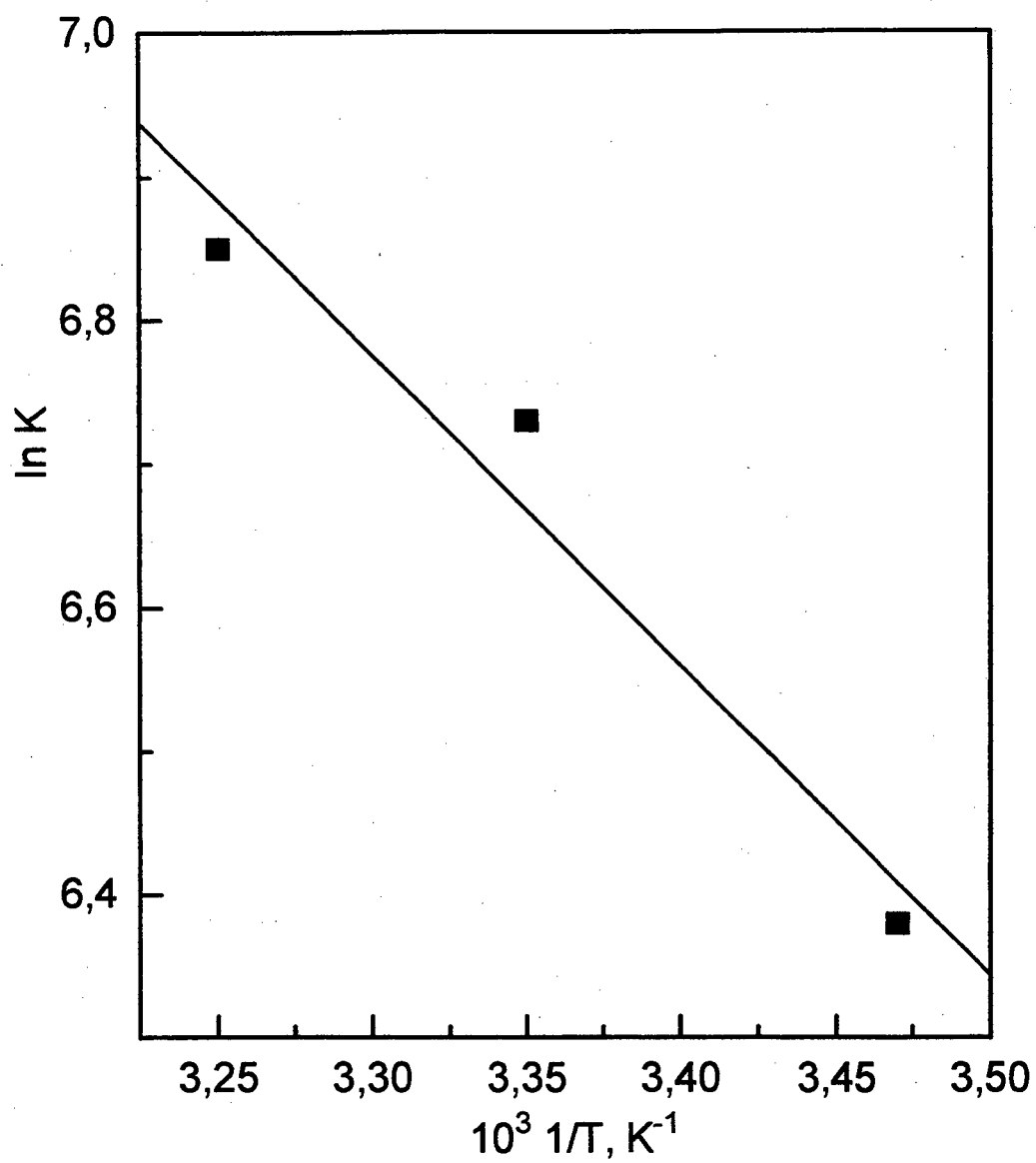


Figura 30: Cálculo do calor de adsorção de acordo com a equação de van't Hoff para a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura.

Tabela XII: Parâmetros termodinâmicos obtidos pela dependência da constante de equilíbrio com a temperatura.

$10^3 \ 1/T, \text{ Kelvin}^{-1}$	$\ln K$
3,47	6,38
3,35	6,73
3,24	6,85

coeficiente de correlação linear = 0,9752

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads.}} = + 4,28 \text{ kcal/mol}$

$\Delta S^{\circ}_{\text{ads.}} = + 28,00 \text{ cal/Kelvin}$

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads.}} = -4,07 \text{ kcal/mol}$

Obteve-se um calor positivo de adsorção, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads.}} = + 4,28 \text{ kcal/mol}$, como o esperado, já que o processo foi favorecido pelo aumento da temperatura. O baixo valor encontrado sugere uma adsorção física. O valor negativo encontrado para a energia livre de adsorção, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads.}} = - 4,07 \text{ kcal/mol}$, e o leve aumento na entropia, indicam a espontaneidade do processo.

Os dados foram também ajustados segundo a equação 22, de Freundlich (**Figura 31**). Foi obtida uma melhor linearização da isoterma por esta equação, e as constantes empíricas calculadas estão mostradas na (**Tabela XIII**). Os valores das constantes empíricas de Freundlich indicam pouca afinidade do sistema xantato-pirita. Para sistemas com uma maior afinidade, o valor de n fica entre 3 e 10.

Tabela XIII: Constantes empíricas de Freundlich calculadas de acordo com a equação 22.

temperatura, Kelvin	κ	n	correlação linear
288,15	0,0856	1,0116	0,9834
298,15	0,0986	1,0320	0,9893
308,15	0,0550	1,2258	0,9856

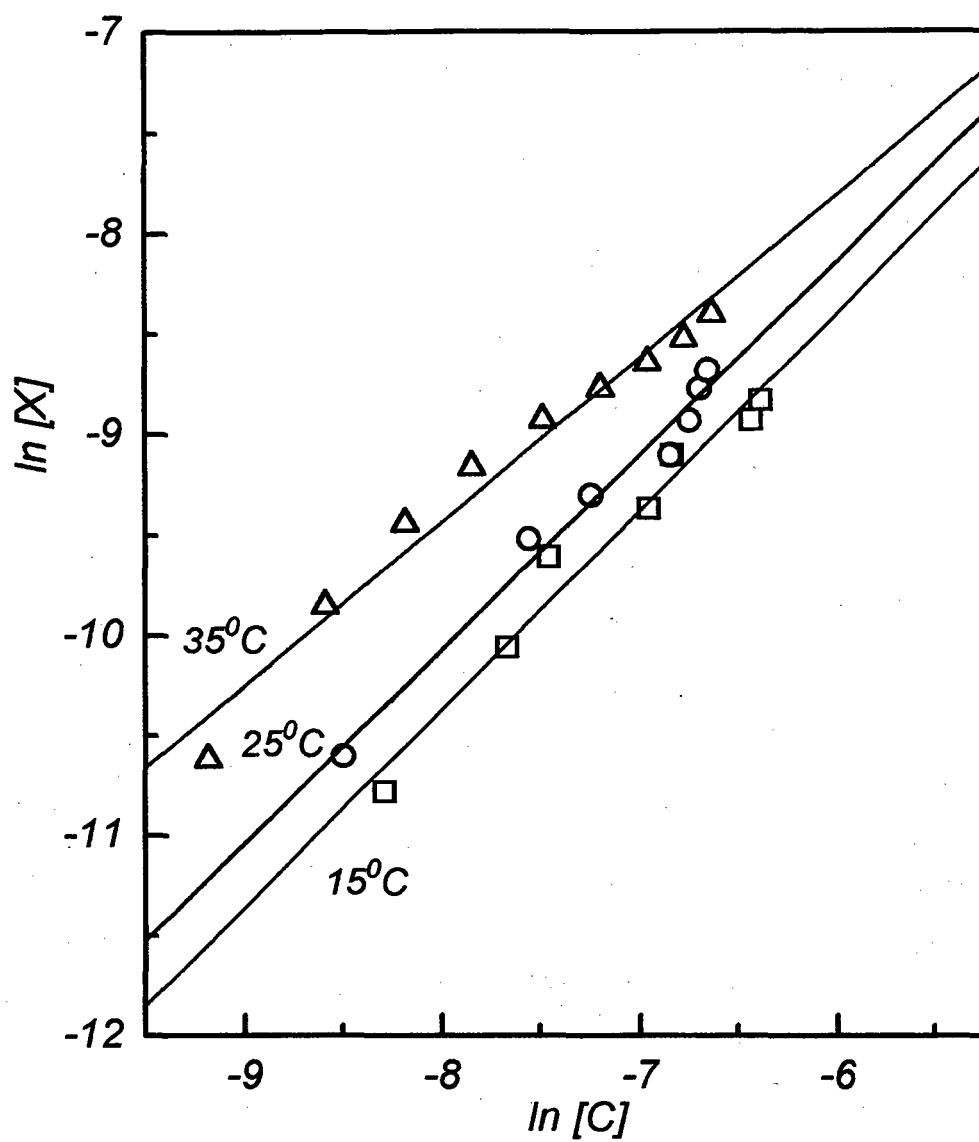


Figura 31: Linearização da isoterma de adsorção de acordo com a equação 22, de Freundlich.

3.3 - Caracterização do Composto Adsorvido por FTIR

Os espectros de FTIR das amostras de pirita sem xantato, com xantato adsorvido, e depois de sua dessorção, estão mostrados na **(Figura 32)**. Os espectros padrões⁵¹ do EXK e do $(EX)_2$ estão apresentados na **(Figura 33)**, para comparação com o do composto adsorvido. As adsorções foram realizadas à pH natural, 8,00-9,50.

Na **(Figura 32)**, no espectro **(a)**, tem-se a amostra de pirita sem xantato adsorvido. As bandas de absorção que aparecem na região de $1000-1300\text{ cm}^{-1}$, são devido aos produtos de oxidação da pirita³⁶. Estes produtos são provavelmente os óxidos, hidróxidos e sulfatos de ferro. A pirita livre dos produtos de sua oxidação não apresenta qualquer banda na região estudada.

Os espectros de **(b)** até **(d)** diferem na quantidade de xantato adsorvido. A quantidade aumenta até atingir a saturação da superfície da pirita em **(d)**. No decorrer do processo, verifica-se o aparecimento de uma banda na região de 1026 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação $C = S$. Esta já aparece em **(b)**, quando a quantidade de xantato adsorvido é pequena, cerca de $0,230 \times 10^{-4}\text{ mol/g}$, e aumenta até **(d)**, cerca de $2,680 \times 10^{-4}\text{ mol/g}$ (ponto de saturação). Através da análise desta banda, é impossível identificar a espécie adsorvida, pois todas apresentam o grupo $C = S$.

Em **(b)** observa-se também uma banda na região de 1640 cm^{-1} , cuja intensidade diminui conforme a superfície está sendo coberta, espectros **(c)** e **(d)**. O espectro do EXK em solução apresenta uma banda nesta região, mas de fraca

intensidade. Esta banda pode ser devido ao estiramento da ligação C - O, de um produto de oxidação do EXK.

A partir do espectro (c), quando a quantidade de xantato chega em torno de $1,486 \times 10^{-4}$ mol/g, fica bem evidente uma banda na região de 1260 cm^{-1} . Esta banda é atribuída ao estiramento da ligação C - O - C, característica somente do $(\text{EX})_2$. A banda se torna bem acentuada em (d), quando a adsorção atingiu a saturação. Fica identificada então a presença do $(\text{EX})_2$ adsorvido sobre a pirita.

As bandas na região de $1370\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$ que estão um pouco mais acentuadas ao atingir a saturação, são atribuídas a cadeia carbônica.

A pirita saturada com o xantato, foi lavada por três vezes num bequer com éter e depois analisada, espectro (e). O $(\text{EX})_2$ devido a sua solubilidade em éter teve uma dessorção imediata, confirmando a sua adsorção física sobre a pirita. O $(\text{EX})_2$ obtido na dessorção com éter foi identificado por UV (Figura 8). Porém, ainda existe uma banda na região de 1026 cm^{-1} , semelhante ao espectro (b) do início da adsorção. Esta banda muda um pouco de característica quando a pirita é deixada no reator em etanol, sob agitação durante 15 horas, espectro (f).

Pela análise dos espectros de (a) até (f), pode-se sugerir que outra espécie, além do $(\text{EX})_2$, pode estar se adsorvendo mais fortemente, à baixa superfície coberta, sobre a pirita. Esta espécie é improvável ser o EXK devido ao processo ocorrer somente em meio oxigenado, um outro produto da oxidação do EXK pode estar se adsorvendo. Este produto pode ser o íon etil monotiocarbonato, MTC^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCSO}^-$, pois, no acompanhamento da adsorção por UV, como foi mostrado na (Figura 10), este composto também poderia estar se formando em solução devido ao aumento da banda de absorção em 226 nm.

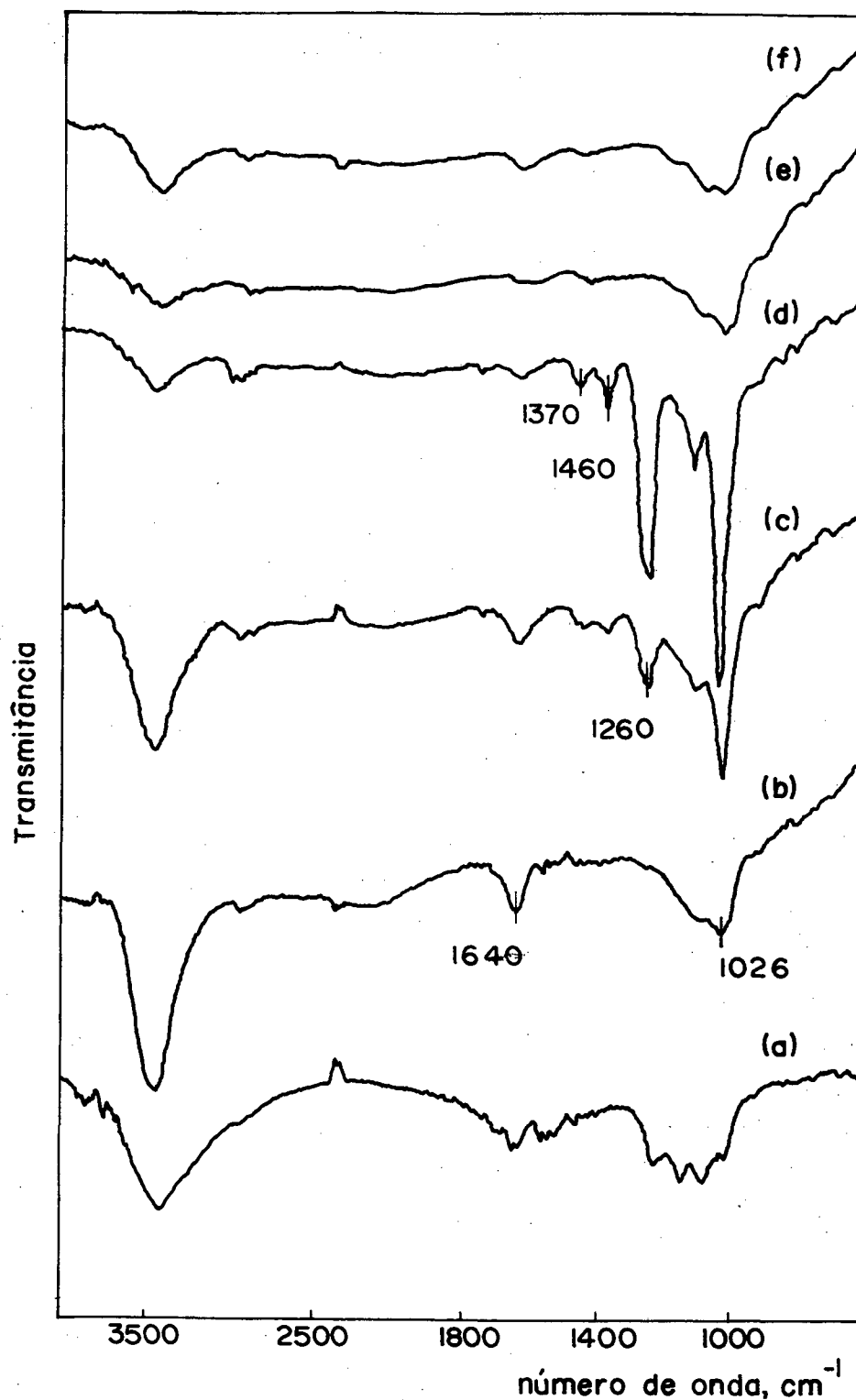


Figura 32: Espectros de FTIR das amostras de pirita; **(a)** - pirita sem xantato adsorvido, **(b)** - pirita com $0,230 \times 10^{-4}$ mol de EXK por grama de pirita, **(c)** - pirita com $1,486 \times 10^{-4}$ mol de EXK por grama de pirita, **(d)** - pirita com $2,680 \times 10^{-4}$ mol de EXK por grama de pirita, ponto de saturação, **(e)** - pirita saturada lavada com éter, e **(f)** - pirita lavada com éter e deixada sob agitação com etanol por 15 horas.

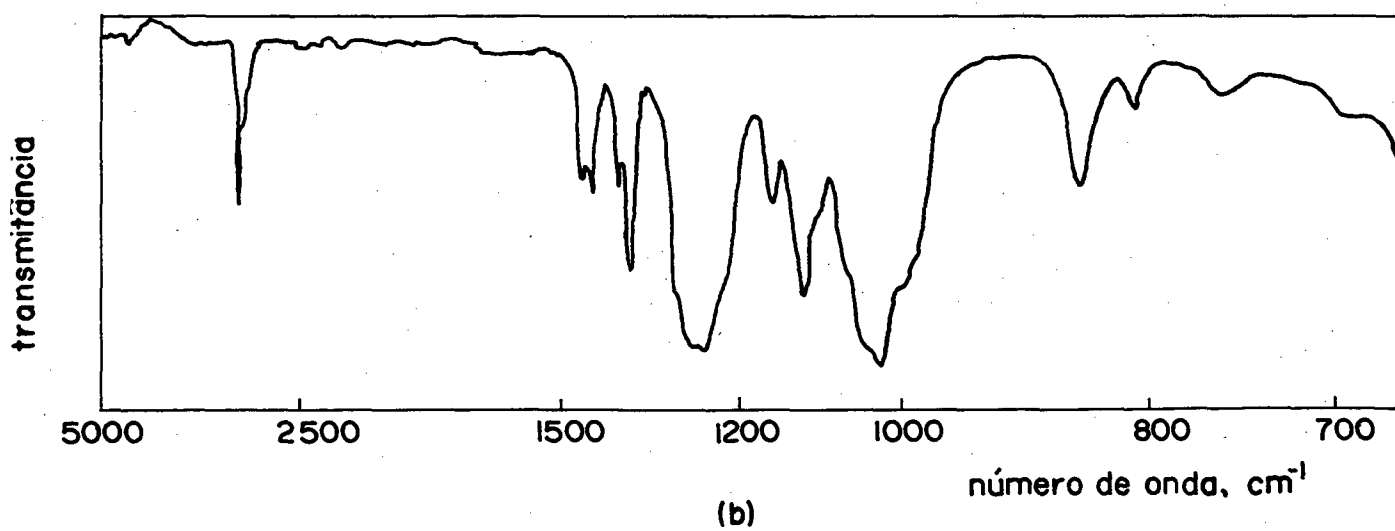
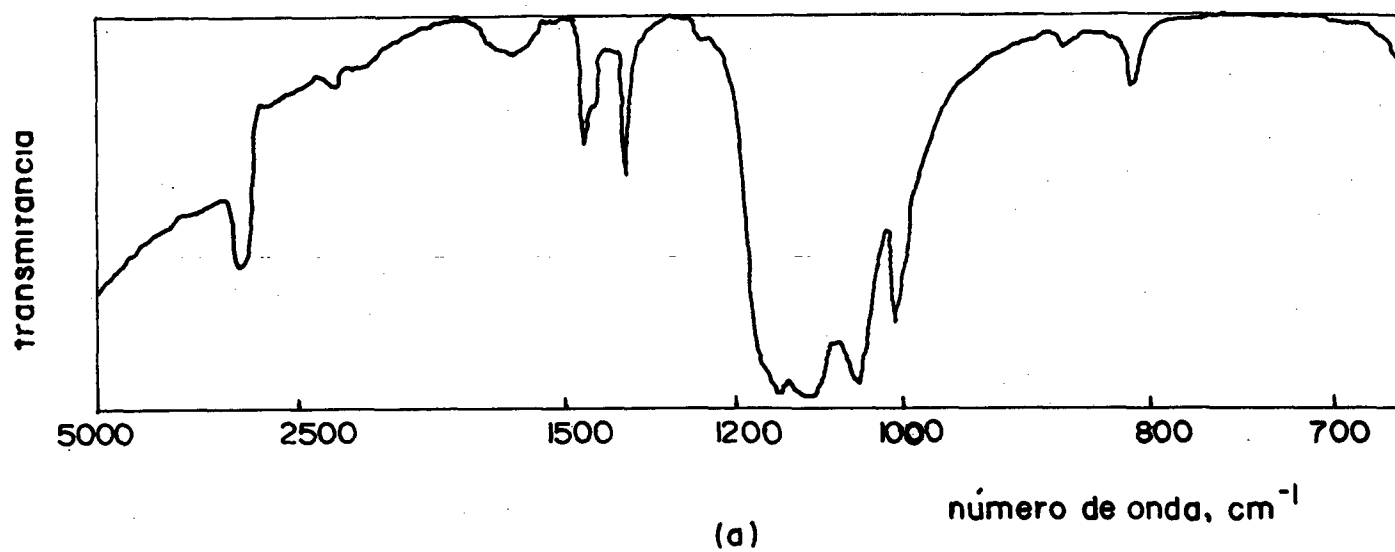
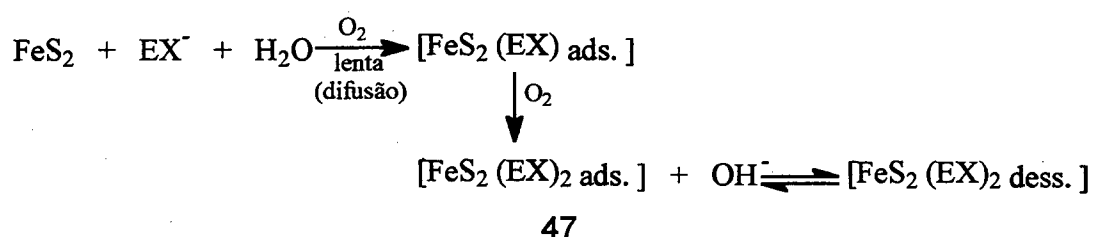


Figura 33: Espectros de IR padrões; **(a)** - etil xantato de potássio, EXK, e **(b)** - dietil dixantogênio, (EX)₂.

4 - MECANISMO PROPOSTO PARA A ADSORÇÃO

De acordo com a literatura sobre os estudos cinéticos ocorridos na interface sólido-líquido e estudos já realizados do sistema xantato-pirita^{6, 30-31}, comparados com os resultados obtidos neste trabalho, através dos estudos da cinética de adsorção e caracterização do composto adsorvido por FTIR, um mecanismo de adsorção pode ser proposto. A equação 47 representa o mecanismo mais provável pelo qual a adsorção ocorre. Um esquema do mecanismo da adsorção está representado pela (Figura 34).



Em (a) tem-se uma representação do início da adsorção, quando o tempo é igual a zero. As moléculas do íon etil xantato de potássio, EXK, apresentam-se dispersas na fase líquida em contato com a superfície da pirita, FeS₂.

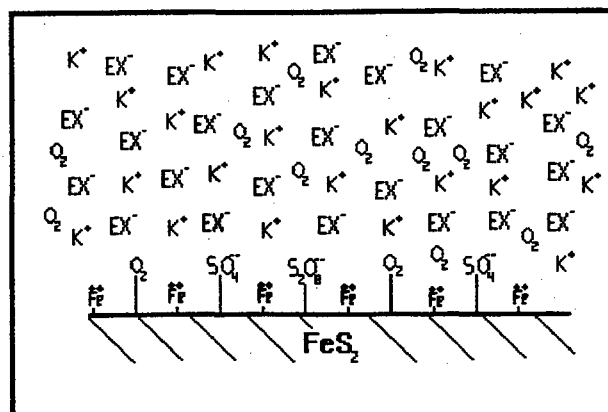
A (Figura 34b) representa o transporte de massa das moléculas de EXK da fase líquida para a interface pirita-solução, que ocorre devido a formação de um gradiente de concentração, ou seja, por difusão. Pelo baixo valor encontrado para a energia de ativação, pela diminuição na velocidade de adsorção com o aumento da concentração de EXK, e pelo aumento na velocidade de adsorção com a agitação, esta é a etapa que determina a velocidade de adsorção.

Após a difusão, para minimizar a energia superficial da pirita, as moléculas de EXK irão se adsorver sobre sua superfície, provavelmente pelos sítios Fe^{+2} ou Fe^{+3} presentes. A interação do EX^- com a pirita é facilitada em pH ácido, pois a carga superficial total é mais positiva neste caso.

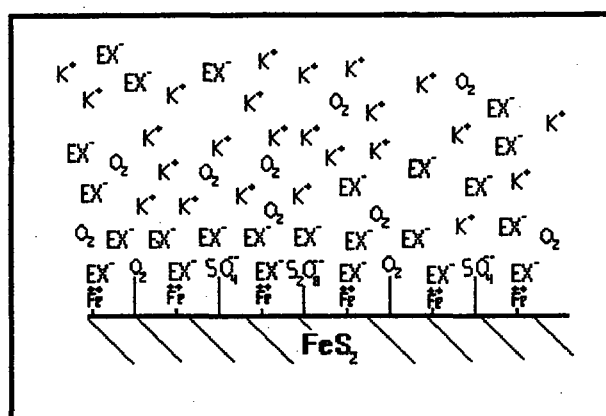
A (Figura 34c) mostra o final do processo, onde as moléculas de EXK adsorvidas, através de uma reação de oxi-redução com o oxigênio adsorvido na superfície da pirita ou com outros agentes oxidantes, como por exemplo as espécies SO_4^{-2} ou $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$, que também podem estar adsorvidas sobre a pirita, irão se oxidar, formando o dímero dixantogênio, $(\text{EX})_2$. Este irá permanecer adsorvido fisicamente na interface pirita-solução, com a liberação de íons OH^- em solução, e o pH sobe naturalmente no decorrer do processo de 8,00 até 9,50. A pirita atua como um catalisador para a oxidação do EXK a $(\text{EX})_2$, e a presença do oxigênio em solução é fundamental, já que a reação não ocorre em meio desoxigenado. Esta também pode ser considerada uma etapa importante para a adsorção, ela é favorecida pelo aumento no grau de oxidação da pirita, pelo aumento da pressão de oxigênio e pela diminuição do pH.

Pelos resultados obtidos por FTIR, pode-se sugerir que um outro produto da oxidação do EXK pode estar se adsorvendo antes e mais fortemente que o $(\text{EX})_2$, provavelmente o íon etil monotiocarbonato, MTC^- . Após a ocupação dos primeiros sítios de adsorção, os de maior energia, passa a ocorrer a oxidação do EXK a $(\text{EX})_2$.

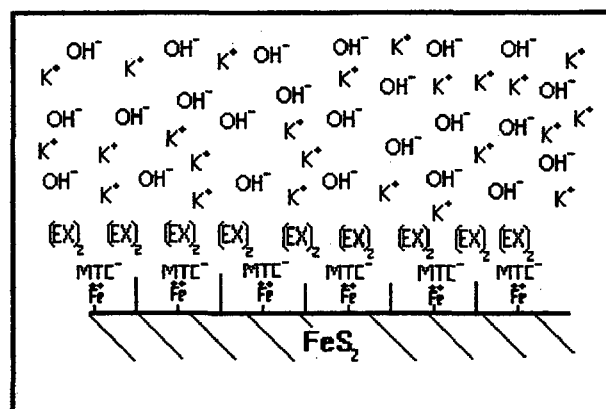
O baixo valor encontrado para o calor de adsorção, $\Delta H_{\text{ads}}^0 = + 4,28 \text{ kcal/mol}$, confirmam a adsorção física sobre a pirita e que o processo é endotérmico, favorecido pelo aumento da temperatura. O valor negativo encontrado para a energia livre, $\Delta G_{\text{ads}}^0 = - 4,07 \text{ kcal/mol}$, indicam um processo espontâneo.



(a)



(b)



(c)

Figura 34: Mecanismo proposto para a adsorção do EXK sobre a pirita.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pelo estudo da adsorção do EXK sobre a pirita, pode-se concluir que:

- o composto principal que se adsorve sobre a pirita é o produto da oxidação do EXK, o dímero $(EX)_2$, e há pouca evidência que o EXK seja adsorvido. Isto faz com que superfície da pirita mude de hidrofílica para hidrofóbica;

- o processo se comportou como sendo aparentemente de primeira ordem com relação a concentração de EXK;

- a dependência da k_{obs} em concentrações altas de EXK e com baixa agitação, e o baixo valor encontrado para a energia de ativação, sugerem que o processo seja controlado pela difusão;

- a k_{obs} depende também da área superficial da pirita, da pressão de oxigênio, e foi praticamente independente do pH, para valores de $pH > 7,00$;

- o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento da temperatura, e através do ajuste dos dados de acordo com a equação de Langmuir, foi possível calcular o calor de adsorção, ΔH_{ads}^0 . O baixo valor encontrado, sugerem que o xantato está adsorvido fisicamente sobre a pirita;

- os dados de adsorção ajustados segundo a equação de Freundlich, mostram a baixa afinidade do sistema xantato-pirita.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEJA, J. - *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press, New York, (1982).
2. HUNTER, J. R. - *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, (1993).
3. DEBACHER, N. A. - *Cinética da Flotação de Carvão. Efeito de Coletores na Cinética de Flotação de Pirita*. Dissertação de Mestrado, UFSC (1986).
4. ORTHGIESS, E. ; DOBIÁS, B. - Complexing agents as modifiers in mineral flotation - mechanism studies. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 83, (1994), p. 129-141.
5. CROZIER, R. D. - *Flotation: Theory, Reagents and Ore Testing*. Plenum Press, England (1992).
6. MONTALTI, M. ; FORNASIERO, D. ; RALSTON, J. - Ultraviolet-Visible Spectroscopic Study of the Kinetics of Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrite. *J. Colloid Interface Sci.*, 143 (2), (1991), p. 440-450.
7. DE DONATO, P.; CASES, J. M. ; KONGOLO, M.; *et all* - Stability of the Amylxanthate Ion as a Function of pH: Modelling and Comparison with the Ethylxanthate Ion. *Int. J. Min. Process.*, 25 (1989), p. 1-16.
8. MARABINI, A. M. ; BARBARO, M. ; ALESSE, V. - New reagents in sulphide mineral flotation. *Int. J. Min. Process.*, 33 (1991),. 291-306.
9. MARABINI, A. M. ; BARBARO, M. - Chelanting reagents for flotation of sulphide minerals. *Inst. Tratt. Miner - Sulphide Deposits*, (1990), p. 103-117.

10. FORNASIERO, D. ; EIJT, J. ; RALSTON, J. - An eletrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids Surfaces*, 62 (1992), p. 63-73.
11. WEI, D. ; OSSEO-ASARE, K. - Formation of Iron Monosulfide: A Spectrophotometric Study of the Reaction between Ferrous and Sulfide Ions in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 174 (1995), p. 273-282.
12. DEER, W. A. ; HOWIE, R. A. ; ZUSSMAN, J. - *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman, v. 5, London, (1967).
13. DANA, E. S. - *Dana's Textbook of Mineralogy*, fourth edition, John Wiley & Sons, New York, (1966).
14. TAO, D. P. ; LI, Y.Q. ; RICHARDSON, P. E. ; YOON, R. H. - The incipient oxidation of pyrite. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 93 (1994), p. 229-239.
15. ZHU, X. ; LI, J. ; WADSWORTH, M. E. - Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 93 (1994), p. 201-210.
16. BUCKLEY, A.N. ; HAMILTON, I. C.; WOODS, J. - *J. Eletroanal. Chem.*, 216 (1987), p. 213.
17. BUCKLEY, A.N. ; WOODS, R. - *Appl. Surf. p Sci.*, 27 (1987), p. 437.
18. MYCROFT, J. R. ; BANCROFT, G. M. ; McINTYRE, N. S. ; *et all* - *J. Electroanal. Chem.*, 292 (1990), p. 139.
19. HAMILTON, I. C. ; WOODS, R. - *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981), p.327.
20. SOMASUNDARAM, P.; MOUDGIL, B. M. - *Surfactant Science Series*, vol. 27, Dekker, New York, (1987).

21. HIEMENZ, P. C. - *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, second edition, Dekker, New York, (1987).
22. FÁVERE, V. T. - *Adsorção dos Íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) Pelo Biopolímero Quitina, Quitosana e pelas Quitosanas Modificadas*. Tese de Doutorado, UFSC, (1994).
23. ADAMSON, A. W. - *Physical Chemistry of Surfaces*. A Wiley-Interscience Publication, fifth edition, California, (1990).
24. URANO, K. ; KOICHI, Y. ; NAKAZAWA, Y. - Equilibria for Adsorption of Organic Compounds on Activated Carbons in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 81 (2), (1991), p. 477-485.
25. CASCARINI DE TORRE, L. E. ; BOTTANI, E. J. - Adsorption energy distribution functions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 116 (1996), p. 285-291.
26. ATKINS, P. W. - *Physical Chemistry*, fifth edition, Oxford University Press, (1994).
27. SHAW, D. J. - *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. Edgard Blücher, São Paulo, (1975).
28. HUNTER, J. R. - *Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications*, Academic Press, (1981).
29. KYDROS, K. ; MATIS, K. ; STALIDIS, G. - Cationic Flotation of Pyrites. *J. Colloid Interface Sci.*, 155 (1993), p. 409-415.
30. LAIDLER, K. J. - *Chemical Kinetics*, second edition, Mc Graw-Hill, (1965).
31. COMPTON, R. G. - *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 28 - Reactions at the Liquid-Solid Interface, Elsevier, (1989).

32. CUSSLER, E. L.; *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, (1984).
33. FORNASIERO, D. ; RALSTON, J. - Iron Hydroxide Complexes and Their Influence on the Interaction between Ethyl Xanthate and Pyrite. *J. Colloid Interface Sci.*, 151 (1), (1992), p. 225-235.
34. VALLI, M. ; PERSSON, P. ; PERSSON, I. - Interactions between sulfide minerals and alkylxanthate ions, 6. A vibration spectroscopic and atomic absorption spectrophotometric study of the interaction between pyrite and ethylxanthate ions in aqueous solution. *Colloids Surfaces*, 59 (1991), p. 293-306.
35. VALLI, M. ; PERSSON, I. - Interactions between sulphide minerals and alkylxanthates, 7. A vibration and X-ray photoelectron spectroscopic study of the interaction between covellite and alkylxanthate ions and non-sulphide mineral malachite and ethylxanthate ions in aqueous solution. *Colloids Surfaces A: Physicoch. Eng. Aspects.*, 83 (1994), p. 199-206.
36. CASES, J. M. ; DE DONATO, P. ; KONGOLO, M. ; MICHOT, L. - An Infrared Investigation of Amyl xanthate Adsorption by Pyrite After Wet Grinding at Natural and Acid pH. *Colloids Surfaces*, 36 (1989), p. 323-338.
37. LEPPINEN, J. O. ; BASILIO, C. I. ; YOON, R. H. - In-Situ FTIR Study of Ethyl Xanthate Adsorption on Sulfide Minerals under Conditions of Controlled Potential. *Int. J. Min. Process.*, 26 (1989), p. 259-274.
38. LEPPINEN, J. ; MIELAZARSKI, J. - Spectroscopic Study of the Adsorption of Thiol Collectors on Lead Sulphide in the Presence of Sodium Sulphide. *Int. J. Min. Process.*, 18 (1986), p. 3-20.

39. LEPPINEN, J. O. ; BASILIO C. I. ; YOON, R. H. - FTIR Study of Thionocarbamate Adsorption on Sulfide Minerals. *Colloids Surfaces*, 32 (1988), p. 113-125.
40. MIELCZARSKI, J. A. ; MIELCZARSKI, E. ; CASES, J. M. - Composition and structure of self-assembled layers at molecular level. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 93 (1994), p. 97-109.
41. MATHUR, S. ; MOUDGIL, B. M. - Application of infrared spectroscopy in solid-solid separation process. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 93 (1994), p. 137-147.
42. WOODS, R. ; KIM, D. S. ; BASILIO, C. I. ; YOON, R. H. - A spectroelectrochemical study of chemisorption of ethyl xanthate on gold. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 94 (1995), p. 67-74.
43. VOGEL, A. I. - *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific & Technical, fifth edition, New York, (1989).
44. MOREIRA, R. F. P. M. - *Catálise da Reação de Formação de Sulfeto de Carbono*. Dissertação de Mestrado, UFSC, (1987).
45. MOREIRA, R. F. P. M. - *Estudos Sobre a Formação de Sulfeto de Carbono e Redução de Dióxido de Enxofre em Matrizes Carbonáceas*. Tese de Doutorado, UFSC, (1994).
46. EVERETT, D. H. - *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry, (1988).
47. MOORE, J. W. ; PEARSON, R. G. - *Kinetics and Mechanism*. John Wiley & Sons, third edition, (1961).

48. COX, B. G. - *Modern Liquid Phase Kinetics*. Oxford Chemistry Primers, volume 21, (1994).
49. McKAY, G. - Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. *J. Chem. Techn. Biotech.* 32 (11), (1982), p. 759-772.
50. MAILLOT, M. ; CECILE, J. L. ; BLOISE, R. - Stability of Ethylxanthate ion in Neutral and Weakly Acid Media. Part 1 : Influence of pH. *Int. J. Min. Process.*, 13 (1984), p. 193-210.
51. STANDARD SPECTRA COLLECTION, Sadtler Research Laboratories, 1980.