

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Curso de Pós – Graduação em Química

***Mecanismo de Adsorção de Alquilxantatos
sobre Pirita***

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
obtenção do grau de Doutor em Química.


Aluno: Fábio Garcia Penha
Orientador: Nito Angelo Debacher

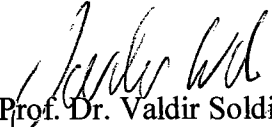
Florianópolis, abril de 2001

Mecanismo de Adsorção de Alquixantatos Sobre Pirita

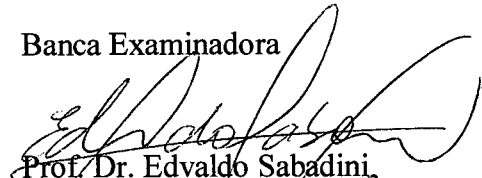
Fábio Garcia Penha

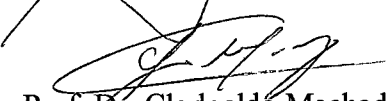
Esta tese foi julgada adequada para obtenção do grau de Doutor em Química e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador

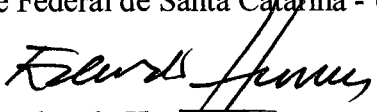

Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador


Banca Examinadora



Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP


Prof. Dr. Clodoaldo Machado
Fundação Universidade Regional de Blumenau - FURB


Prof. Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC


Prof. Dr. J. J. Eduardo Humeres A.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC


Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC


Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

...” A chave da sabedoria reside na compreensão das relações entre o particular e o universal, na percepção da unidade na multiplicidade, do espírito na matéria, do sagrado no profano e do papel da consciência individual na consciência cósmica”.

R. Weber

“Me disse vai embora, eu não fui. Você não dá valor ao que possuí. Enquanto sofre o coração intui. Que ao mesmo tempo que machuca. O tempo, o tempo flui. E assim o sangue corre em cada veia. O vento brinca com os grãos de areia. Poetas cortejando a branca luz. E ao mesmo tempo que magoa o tempo me passeia. Quem sabe o que se dá em mim? Quem sabe o que será de nós? O tempo que antecipa o fim. Também desata os nós. Quem sabe soletrar adeus. Sem lágrimas, nenhuma dor. Os pássaros atrás do sol. As dunas de poeira. O céu de anil do pólo sul. Há dinamites no paiol. Não há limite ao anormal. É que nem sempre o amor. É tão azul. A música preenche sua falta. Motivo dessa solidão sem fim. Se alinham pontos negros de nós dois. E arriscam uma fuga contra o tempo. O tempo salta. “

Novamente; *Fred Martins e Alexandre Lemos*

À minha família, onde a educação
sempre esteve em primeiro lugar.

Agradecimentos

À Deus e aos Anjos pela proteção e energia fornecida para sempre continuar lutando pelo ideal almejado.

Ao Professor Nito pela orientação, amizade e liberdade de trabalho nestes seis anos de convivência.

À minha família.

Aos amigos do laboratório e todos os meus amigos da pós-graduação.

Aos professores e funcionários do departamento de química.

À banca examinadora pelo tempo dispensado da correção da tese.

À Graça e ao Jadir pelos serviços prestados.

Aos funcionários da biblioteca setorial.

À UFSC.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Trabalhos anteriores mostraram que a velocidade de adsorção do etil xantato de potássio, C_2XK , sobre pirita é controlada pelo transporte de massa da solução para a interface sólido – líquido envolvendo difusão externa, e o composto que se adsorve é o produto da oxidação do xantato, o dímero dietildixantogênio $(C_2X)_2$.

O efeito do aumento da cadeia carbônica utilizando o etilxantato de potássio, C_2XK , o butilxantato de potássio, C_4XK e o octilxantato de potássio, C_8XK foi avaliado na adsorção; no ângulo de contato da interface pirita – xantato – ar; e na porcentagem recuperada de pirita adsorvida com diferentes quantidades dos xantatos por flotação.

O ângulo de contato na interface pirita – xantato – ar, foi medido usando o método da captura da bolha através de um equipamento especialmente construído para esta finalidade. Devido a adsorção dos xantatos, a superfície da pirita muda de hidrofílica, $\theta = 0^\circ$, para hidrofóbica, $\theta = 90^\circ$. Há um aumento no ângulo de contato com o aumento da concentração dos xantatos na faixa de $1,0 \cdot 10^{-6}$ até $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Com o aumento da cadeia carbônica menos moléculas de xantatos são necessárias para que o ângulo alcance 90° .

As isotermas de adsorção estão de acordo com as medidas do ângulo de contato. A quantidade de moléculas de xantato adsorvida necessária para a saturação da superfície da pirita diminui com o aumento da cadeia carbônica, ultrapassando o valor da monocamada, e a afinidade pela adsorção aumenta com o aumento da cadeia carbônica. Através do tratamento teórico dado por Langmuir, a constante de equilíbrio para o processo foi calculada. A quantidade de xantato adsorvida aumentou com o aumento da temperatura, e o processo passa de endotérmico para o C_2XK , $\Delta H_{ads.} = + 26,0$ kJ/mol, e para o C_4XK , $\Delta H_{ads.} = + 36,2$ kJ/mol, para exotérmico para o C_8XK , $\Delta H_{ads.} = - 18,8$ kJ/mol. Os baixos valores encontrados para as entalpias de adsorção são característicos de uma adsorção física. Os dados de adsorção ajustados de acordo com a equação de Freundlich também indicam maior afinidade pela adsorção com o aumento da cadeia carbônica.

O estudo da cinética de adsorção dos xantatos de cadeia maior, C_4XK e C_8XK também mostram um mecanismo de adsorção controlado pelo transporte de massa da solução aquosa para a interface sólido – líquido, e a velocidade de adsorção aumenta com o aumento da cadeia carbônica. Para o C_4XK e para o C_8XK com o aumento da concentração foi possível observar um processo de adsorção em duas etapas, sendo a segunda etapa mais lenta do que a primeira. Com o aumento da concentração a quantidade dos xantatos adsorvida até o aparecimento da segunda etapa é praticamente a mesma. Estes resultados indicam que a primeira etapa está relacionada com a ocupação dos primeiros sítios de adsorção formando uma monocamada. A adsorção continua com formação de multicamadas e devido a dificuldade de contato das próximas moléculas com a superfície da pirita, foi possível observar uma segunda etapa de adsorção mais lenta. A segunda etapa desaparece pelo aumento da temperatura, pelo aumento da área superficial da pirita e também quando a adsorção ocorre em $pH = 4,50$. Características da oxidação da superfície da pirita também modificam o processo de adsorção.

A flotação de partículas de pirita com tamanho de 0,105 – 0,125 mm de diâmetro e com fluxo de gás de 0,5 L/min., em ausência de xantato ocorre com recuperação de 30% em 1800 segundos. A velocidade de flotação aumenta rapidamente na presença de xantatos. Utilizando uma concentração inicial de $6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L de C_8XK , 100% foi recuperada em apenas 200 segundos, nas mesmas condições anteriores. A eficiência da recuperação aumenta com o aumento da cadeia carbônica, mostrando um aumento linear na porcentagem recuperada em função do número de átomos de carbono. O aumento de um carbono na cadeia carbônica aumentou cerca de 8,5 vezes a porcentagem de pirita recuperada.

Abstract

Previous works have showed that the rate adsorption of ethylxanthate, C_2XK , on pyrite, FeS_2 , is controlled by the transport of mass from the solution to the interface solid-liquid involving external diffusion, and xanthate specie adsorbed is the product of the oxidation xanthate, the dimer diethyldixanthogen, $(C_2X)_2$.

The effect of the increase in carbon chain using potassium ethylxanthate, C_2XK , potassium buthylxanthate, C_4XK , and potassium octhylxanthate, C_8XK , were evaluated in the adsorption; in the contact angle of the interface pyrite-xanthate-air; and in the percentage of the recovered pyrite adsorved with differents amounts of xanthates by flotation.

The contact angle at the interface pyrite – xanthate – air was measured using bubble capture method with an apparatus specially built for this purpose. Because of xanthates adsorption, the pyrite surface changes from hydrofilic, $\theta = 0^\circ$, to hydrofobic, $\theta = 90^\circ$. There is an increase in the contact angle with the increase in the concentration of xanthates from $1,0 \cdot 10^{-6}$ to $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, and with the increase in carbon chain less xanthate molecules are need to the contact angle to reach 90° .

Adsorption isotherms are in agreement with the experimental values of the contact angle. The amount of adsorved xanthate molecules necessary to the saturation of the pyrite surface decreases with the increase in the carbon chain, surpassing the monocamada value. There was more affinity by adsorption with the increas in the carbon chain. Through the theoretical treatment given by Langmuir the equilibrium constant of the adsorption was evaluated. The amount of xanthate adsorved increased with the increase in the temperature, and the process changes from endothermic to C_2XK , $\Delta H_{ads.} = + 26.0$ kJ/mol, and to C_4XK , $\Delta H_{ads.} = + 36.2$ kJ/mol, to exothermic to C_8XK , $\Delta H_{ads.} = - 18.8$ kJ/mol. The low values found in the entalpya of adsorption are characteristic of the physical adsorption. The adsorption data fits the Freundlich equation and also it showed more affinity by adsorption with

the increase in the carbon chain. The Kinetics study of adsorption of xanthates of larger chain, C_4XK and C_8XK also showed that the mechanism of adsorption is controlled by the transport of mass of the aqueous solution to the interface solid-liquid. The rate of adsorption increased with the increase in the carbon chain. With C_4XK and C_8XK it was possible to observe a process of adsorption in two steps, when the concentration was increased. The second step is slower than the first step. The amount of xanthates adsorbed is almost the same with increase of concentration. These results show that the first step is due to the occupation of the sites with formation of monolayer. The adsorption continues with formation of multilayers and because the contact of next molecules of xanthate with pyrite surface is more difficult, the second step is slower. The second step disappears with increase in temperature, with increase in the surface area and also when adsorption happens in $pH = 4,50$. Characteristic of surface oxidation also changes the process.

Flotation of pyrite particles with 0,105 – 0,125 mm diameter and gas flow of 0,5 L/min., occurs without xanthate and only 30% is recovered in 1800 seconds. The rate in the percentage of recovered pyrite increases quickly when xanthates are present. In the same conditions, using an initial concentration of $6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L of C_8XK , 100% were recovered in just 200 seconds. The efficiency of the recovery increases with the increase in the carbon chain, showing a linear increase in the percentage recovered in function of the number of carbons. The increase of one carbon in the carbon chain increases about 8,50 times the percentage recovered of the pyrite.

Sumário

1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica	2
2.1 Flotação	2
2.2 Ângulo de Contato	6
2.3 Adsorção	10
2.4 Mecanismo de Adsorção do Etil Xantato de Potássio Sobre Pirita	14
2.5 Aspectos Elétricos na Interface Sólido-Líquido	19
3. Objetivos	23
4. Experimental	24
4.1 Reagentes	24
4.1.1 Surfactantes	24
4.1.2 Xantatos	24
4.1.3 Mica	25
4.1.4 Pirita	26
4.2 Equipamentos e Metodologia	28
4.2.1 Estudos de Adsorção	28
4.2.2 Estudos de Flotação	29
4.2.3 Medidas do Ângulo de Contato	31
5. Resultados e Discussão	35
5.1 Caracterização dos Reagentes	35
5.2 Adsorção	41
5.2.1 Isotermas de Adsorção	47
5.2.2 Cinética de Adsorção	78
5.2.2.1 Efeito da Concentração Inicial dos Xantatos	79
5.2.2.2 Efeito da Temperatura	85

5.2.2.3 Efeito da Área Superficial da Pirita e da Agitação	90
5.2.2.4 Efeito da Oxidação da Superfície da Pirita	95
5.2.2.5 Efeito do pH	102
5.3 Ângulo de Contato	104
5.3.1 Sistema Mica - CTAB - Ar	104
5.3.2 Sistema Pirita - Xantato - Ar	107
5.4 Flotação	117
6. Conclusões	123
7. Referências Bibliográficas	125
Anexos	133

Lista de Figuras

Figura 01: Tubo de Hallimond para prática de flotação em laboratório	2
Figura 02: Etapas elementares durante a flotação	3
Figura 03: Bolha de gás em contato com uma superfície sólida	7
Figura 04: Método da captura da bolha para a medida do ângulo de contato	9
Figura 05: Estrutura cristalina da pirita	14
Figura 06: Mecanismo simplificado da adsorção do etilxantato de potássio sobre a pirita	18
Figura 07: Modelo de Stern para a dupla camada elétrica	20
Figura 08: Dependência do potencial zeta e recuperação da goetita com o pH	22
Figura 09: Amostras de Pirita	27
Figura 10: Sistema utilizado nos experimentos de adsorção	28
Figura 11: Sistema utilizado nos experimentos de flotação	30
Figura 12: Sistema para a medida do ângulo de contato	32
Figura 13: Região de contato sólido - líquido - gás	33
Figura 14: Tensão superficial versus log da concentração de CTAB	35
Figura 15: Tensão superficial versus log da concentração de Xantato	36
Figura 16: Análise química da superfície da mica por energia dispersiva de raio-X	37
Figura 17: Micrografia da superfície da mica	37
Figura 18: Micrografia das amostras de pirita	39
Figura 19: Análise química da superfície da pirita por energia dispersiva de raio-X	40
Figura 20: Efeito do oxigênio em solução no desaparecimento do C_2XK , concentração inicial de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 8,00$	42
Figura 21: Efeito do oxigênio em solução no desaparecimento do C_3XK , concentração inicial de $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 8,00$	43

Figura 22: Espectros de FTIR da pirita sem xantato adsorvido, e saturada com C_2XK , C_4XK e C_8XK	45
Figura 23: Isotermas de adsorção dos xantatos, C_2XK , C_4XK e C_8XK , $T = 25^\circ C$, $pH = 8,00$	50
Figura 24: Isotermas de adsorção ajustadas de acordo com BET	53
Figura 25: Isotermas de adsorção dos xantatos, C_2XK , C_4XK e C_8XK até a saturação da superfície, $T = 25^\circ C$, $pH = 8,00$	55
Figura 26: Efeito do aumento da cadeia carbônica na saturação da superfície da pirita	55
Figura 27: Isotermas de adsorção para os xantatos a diferentes temperaturas, $pH = 8,00$	60
Figura 28: Isotermas de adsorção para os xantatos a diferentes temperaturas ajustadas de acordo com a equação de Langmuir	67
Figura 29: Gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ para o cálculo do ΔH°_{ads} , de acordo com a equação de van't Hoff	68
Figura 30: Isotermas de adsorção para os xantatos a diferentes temperaturas ajustadas de acordo com equação de Freundlich	74
Figura 31: Efeito do pH na isoterma de adsorção para o C_4XK , $T = 25^\circ C$	77
Figura 32: Efeito da concentração inicial do C_2XK na velocidade de adsorção, $T = 25^\circ C$ e $pH = 8,00$	79
Figura 33: Efeito da concentração inicial do C_4XK na velocidade de adsorção, $T = 25^\circ C$ e $pH = 8,00$	81
Figura 34: Efeito da concentração inicial do C_8XK na velocidade de adsorção, $T = 25^\circ C$ e $pH = 8,00$	83
Figura 35: Constante de velocidade observada em função da concentração dos xantatos	84
Figura 36: Efeito do aumento da temperatura na velocidade de adsorção do C_2XK	85
Figura 37: Efeito da temperatura na velocidade de adsorção do C_4XK e do C_8XK , $pH = 8,00$	87
Figura 38: Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação para o C_2XK , C_4XK e C_8X	89

- Figura 39:** Efeito da quantidade de pirita e da agitação na velocidade de adsorção do C₂XK 91
- Figura 40:** Efeito da quantidade de pirita na velocidade de adsorção do C₄XK e do C₈XK, T = 25°C e pH = 8,00 92
- Figura 41:** Efeito da agitação na velocidade de adsorção do C₈XK, T = 25°C e pH = 8,00 94
- Figura 42:** Influência do oxigênio em solução na velocidade de adsorção do C₈XK, concentração inicial de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, T = 25°C e pH = 8,00 96
- Figura 43:** Efeito do oxigênio adsorvido sobre a pirita na velocidade de adsorção do C₂XK e do C₈XK, concentração inicial de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, T = 25°C e pH = 8,00 98
- Figura 44:** Efeito da oxidação da superfície da pirita pelo ar atmosférico na velocidade de adsorção do C₈XK, concentração inicial de $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, T = 25°C e pH = 8,00 100
- Figura 45:** Efeito do pH na velocidade de adsorção dos xantatos, C₂XK, C₄XK e C₈XK, T = 25°C 103
- Figura 46:** Ângulo de contato de equilíbrio em função da concentração do surfactante C₁₂TAB e C₁₆TAB 105
- Figura 47:** Isoterma de adsorção com a formação de bicamada 106
- Figura 48:** Perfil da interface sólido – líquido – gás para os sistemas pirita – água – ar e pirita – C₈XK – ar 107
- Figura 49:** Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção dos xantatos C₂XK, C₄XK e C₈XK na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, pH = 8,00, T = 25°C 109
- Figura 50:** Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção dos xantatos C₂XK, C₄XK e C₈XK na concentração de $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, pH = 8,00, T = 25°C 109
- Figura 51:** Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção dos xantatos C₂XK, C₄XK e C₈XK na concentração de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, pH = 8,00, T = 25°C 110

- Figura 52:** Ângulo de contato de equilíbrio em função da concentração dos xantatos C_2XK , C_4XK e C_8XK , $pH = 8,00$ e $T = 25^\circ C$ 111
- Figura 53:** Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção dos xantatos C_2XK , C_4XK e C_8XK na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3} mol/L$ em diferentes pHs , $T = 25^\circ C$ 113
- Figura 54:** Ângulo de contato de equilíbrio em função da concentração dos xantatos C_2XK , C_4XK e C_8XK , $pH = 4,50$, $T = 25^\circ C$ 114
- Figura 55:** Mecanismo de adsorção dos xantatos sobre a pirita 115
- Figura 56:** Porcentagem de pirita recuperada em função do tempo de flotação para amostras de pirita sem xantato adsorvido e com diferentes quantidades dos xantatos C_2XK , C_4XK e C_8XK adsorvidos 118
- Figura 57:** Porcentagem de pirita recuperada em função da concentração inicial dos xantatos C_2XK , C_4XK e C_8XK em 100 segundos de flotação 120
- Figura 58:** Porcentagem de pirita recuperada em função do número de carbonos na cadeia alquílica após 1000 segundos de flotação, concentração inicial dos xantatos de $2,0 \cdot 10^{-4} mol/L$ 122

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de concentrações de equilíbrio e quantidade adsorvida na construção das isotermas de adsorção para os três xantatos	48
Tabela 2: Valores calculados para o ajuste dos dados das isotermas de acordo com a equação de BET	51
Tabela 3: Valores de B e Q encontrados pela equação de BET	52
Tabela 4: Isotermas de adsorção para os três xantatos em três temperaturas	56
Tabela 5: Valores de c e c/q para o ajuste dos dados de adsorção de acordo com a equação de Langmuir	62
Tabela 6: Valores de K e N encontrados pelo ajuste de acordo com a equação de Langmuir	65
Tabela 7: Parâmetros termodinâmicos de adsorção	69
Tabela 8: Valores de $\ln q$ e $\ln c$ para o ajuste das isotermas de acordo com a equação de Freundlich	70
Tabela 9: Valores das constantes de Freundlich, n e κ	75
Tabela 10: Constante de Velocidade em função da Temperatura e Energia de Ativação para o processo de adsorção	88

Símbolos e Abreviaturas

RXK – alquilxantato de potássio

(RX)₂ – alquildixantogênio

C₂XK – etilxantato de potássio

C₄XK – butilxantato de potássio

C₈XK – octilxantato de potássio

(C₂X)₂ – dietildixantogênio

(C₄X)₂ – dibutildixantogênio

(C₈X)₂ – dioctildixantogênio

C₁₂TAB – brometo de dodeciltrimetilamônio

C₁₆TAB – brometo de hexadeciltrimetilamônio

q – quantidade de xantato adsorvido em mol por grama de pirita

N – quantidade de xantato em moles para preencher todos os sítios de adsorção até a formação da monocamada adsorvida de acordo com Langmuir

c – concentração dos xantatos em mol/L no equilíbrio de adsorção

c_s – concentração de saturação dos xantatos; maior concentração de equilíbrio

K – constante de equilíbrio de adsorção – dessorção

Q – quantidade de xantato em moles para preencher todos os sítios de adsorção até a formação da monocamada adsorvida de acordo com BET

B – constante relacionada com a energia de interação com a superfície

ΔH_{ads.} – entalpia de adsorção

ΔS_{ads.} – entropia de adsorção

ΔG_{ads.} - energia livre de adsorção

n e κ - constantes empíricas de adsorção de Freundlich

FTIR – infravermelho com transformada de Fourier

UV – vís. – ultravioleta visível

k_{obs.} - constante cinética observada de pseudo primeira ordem

E_a – energia de ativação

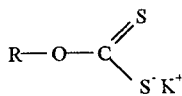
$A_{esp.}$ - área superficial específica

θ - ângulo de contato

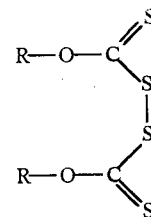
1. Introdução

A pirita, FeS_2 , é o mineral mais comum da classe dos sulfetos, e está frequentemente associado com outros sulfetos e também com o carvão¹⁻¹⁰. Quando está presente com o carvão, sua combustão leva a produção de dióxido de enxofre o qual contribui para a chuva ácida. A pirita deve ser removida para minimizar a contaminação dos outros minerais ou para reduzir a emissão de dióxido de enxofre na atmosfera.

A pirita normalmente é separada por flotação, um processo onde as partículas são removidas seletivamente da suspensão aquosa por adesão a bolhas de ar. As pesquisas nesta área estão focadas no modo de ação dos coletores, espumantes, ativadores e depressores, determinando o grau de hidrofobicidade do sistema mineral-solução-ar. Na flotação da pirita é utilizado alquilxantato de potássio (RXK), **(estrutura I)**, como coletor. Onde R é o radical de hidrocarboneto, normalmente de cadeia curta, sendo o mais utilizado o etilxantato de potássio, C_2XK . O mecanismo de adsorção do xantato sobre a pirita tem sido muito estudado^{5,6,10}. Geralmente é proposto que a única espécie responsável pela flotação da pirita é o produto da oxidação do xantato, o seu dímero dixantogênio, $(\text{RX})_2$, **(estrutura II)**.



(I)



(II)

2. Fundamentação Teórica

2.1 Flotação

A flotação é uma técnica muito utilizada para a separação de misturas heterogêneas de sólidos^{9, 11-14}, como por exemplo na separação de minerais. O mineral é levado seletivamente até a superfície de uma fase aquosa por uma bolha de gás, normalmente ar. Em laboratório, a técnica é realizada em um tubo de Hallimond, (**Figura 01**). Um fluxo de bolhas de gás é liberado através de uma placa porosa de vidro sinterizado no tubo onde se encontram as partículas a serem separadas. As partículas aderem na bolha e sobem até o topo onde podem ser coletadas.

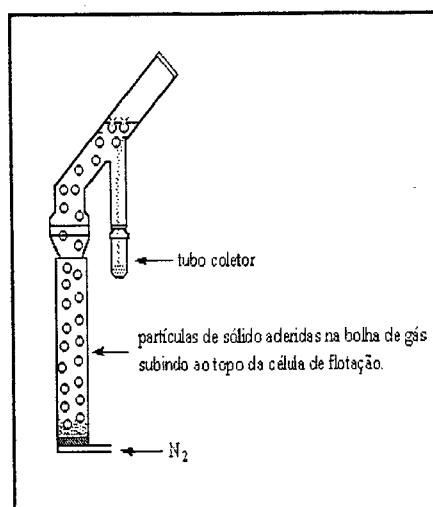


Figura 01: Tubo de Hallimond utilizado para a prática de flotação em laboratório¹².

A **figura 02** mostra as três etapas elementares que ocorrem na flotação ¹³, são elas: a - colisão da partícula com a bolha, com a formação de um filme fino líquido entre a bolha e a partícula; b - afinamento do filme até o ponto de ruptura e c - finalmente a ruptura do filme formando um ângulo estável entre a bolha e a partícula.

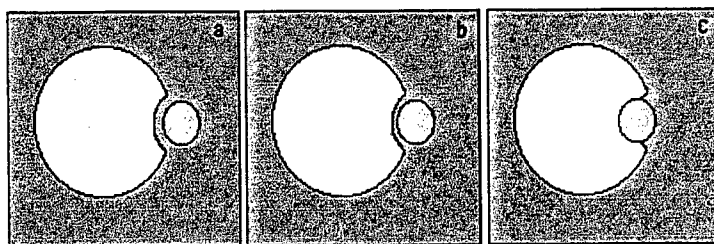


Figura 02: Etapas elementares durante a flotação; **a** – colisão da partícula com a bolha com a formação de um filme líquido fino, **b** – afinamento do filme e **c** – ruptura do filme

A eficiência na flotação depende então da criação de uma interface sólido-líquido-gás em equilíbrio⁹. A partícula do sólido se encontra em equilíbrio com a bolha de gás devido a hidrofobicidade de sua superfície. Os minerais que mostram pouca afinidade por água são chamados de hidrofóbicos, e durante a flotação eles rapidamente aderem nas bolhas de ar. Poucos minerais possuem uma superfície naturalmente hidrofóbica, como o grafite, talco e carvão. A indicação da hidrofobicidade é dada pelo ângulo de contato, (θ), formado entre a bolha de gás e o sólido. 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. Para um sólido hidrofóbico o ângulo é diferente de zero, atingindo valores maiores que noventa graus a medida que a hidrofobicidade aumenta. O aumento da hidrofobicidade aumenta a eficiência de adesão das partículas à bolha. A flotação depende então do ângulo de contato, que pode ser modificado possibilitando um controle para a flotação.

A seletividade da técnica de flotação está baseada na diferença de adesão das partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas do sólido na bolha de gás. A maioria dos minerais são hidrofílicos, mas podem se tornar hidrofóbicos por adsorção de um composto apropriado, o coletor, em sua superfície. Existe uma variedade enorme de coletores empregados na flotação. Pode-se citar os tióis, os alquilcarboxilatos, os alquilsulfatos, os alquilsulfonatos, os alquilsulfatos, agentes quelantes, e no caso da pirita, os alquixantatos.

Um outro fator importante que deve ser considerado para garantir a estabilidade do complexo partícula-bolha, é o tamanho da bolha e o tamanho da partícula¹⁵⁻¹⁶. O aumento do tamanho da partícula aumenta a probabilidade da colisão partícula-bolha, mas também aumenta a probabilidade de separação devido a forças gravitacionais. Partículas grosseiras com diâmetro na faixa de 0,100 – 0,500 mm são comumente encontradas no processo de flotação.¹⁵ Para a pirita, a velocidade de flotação alcança um máximo quando o tamanho das partículas são diminuídas para 0,100 mm. A constante de velocidade de partículas finas, com diâmetro menor que 0,100 mm, diminui com a diminuição do seu tamanho.

Um estudo do efeito do tamanho da bolha sobre a cinética de flotação da pirita foi realizado¹⁵, mostrando que para partículas com diâmetro de 0,127 mm, a velocidade na flotação aumenta linearmente com o tamanho da bolha. O aumento do diâmetro da bolha aumentará a probabilidade de colisão e adesão das partículas. Existe uma relação direta do tamanho da bolha e da partícula na velocidade de flotação.

A estabilidade do filme líquido fino formado na colisão da bolha com a partícula também deve ser considerado, pois a eficiência da captura das partículas pela bolha é determinado por detalhes da drenagem do filme¹⁷⁻²⁵. A estabilidade de filmes líquidos pode ser interpretada pela existência de dois tipos de interações; interações termodinâmicas e hidrodinâmicas. As interações termodinâmicas incluem forças eletrostáticas, de van der Waals, estéricas, ou seja, interações coloidais. As interações hidrodinâmicas envolvem o fluxo do líquido entre as duas superfícies do filme.

A propriedade fundamental que mede a estabilidade termodinâmica de filmes finos líquidos é a pressão de separação, 'disjoining pressure', $\Pi(h)$. Ela mede a força de interação (por unidade de área) entre dois corpos macroscópios que se aproximam. A pressão de separação é função da espessura do filme, h , e pode ser positiva ou negativa. Pressão positiva implica em forças repulsivas entre os corpos, e um filme estável. Pressão negativa produz forças de atração e filmes instáveis. A pressão hidrostática também é função da espessura do filme. A adsorção de coletores sobre os minerais diminuem a espessura e a estabilidade do filme, contribuindo para a estabilidade da partícula aderida à bolha.

2.2 Ângulo de contato

O fenômeno de formação do ângulo de contato tem sido muito estudado²⁶⁻³³. Algumas das importantes fundamentações nesta área foram estabelecidas no início do século XIX com o notável trabalho de Thomas Young. Este estudo é de grande importância em muitos fenômenos e processos tecnológicos, ambientais e biológicos. A natureza da adesão e molhabilidade de pequenas gotas ou bolhas em sólidos é importante em processos de separação e estabilização. Tal informação é necessária, por exemplo, em flotação, nucleação, detergência, estabilização de emulsões e espumas por partículas finas, e outros processos que envolvam o fenômeno de molhabilidade. A medida de ângulo de contato é um dos métodos mais rápidos e convencionais para a caracterização de superfícies, e é muito utilizado em laboratórios de pesquisa e indústrias. Com a medida do ângulo de contato, é possível quantificar a molhabilidade de uma superfície.

Quando um líquido é colocado sobre uma superfície sólida, na maioria dos casos, ele não a molhará completamente, mas permanecerá como uma gota tendo um ângulo de contato definido entre as fases líquido, sólido e gás³⁴⁻³⁵. O mesmo é válido para uma bolha de gás em contato com um sólido imersos numa fase aquosa, o que ocorre na flotação. Consideremos uma bolha de gás sobre uma superfície sólida ideal (perfeitamente lisa e homogênea), e parcialmente hidrofóbica, imersas numa solução aquosa (**Figura 03**). O ângulo de contato sempre é medido em relação a fase líquida, e neste exemplo o ângulo é de 90 graus. A condição para o equilíbrio mecânico da linha de contato entre as três fases (LCTF), é dada pela clássica equação de Young, **equação (1)**. Sendo, γ_{lg} a tensão interfacial líquido-gás,

γ_{sg} a tensão interfacial sólido-gás, γ_{sl} a tensão interfacial sólido-líquido e θ o ângulo de contato de equilíbrio.

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

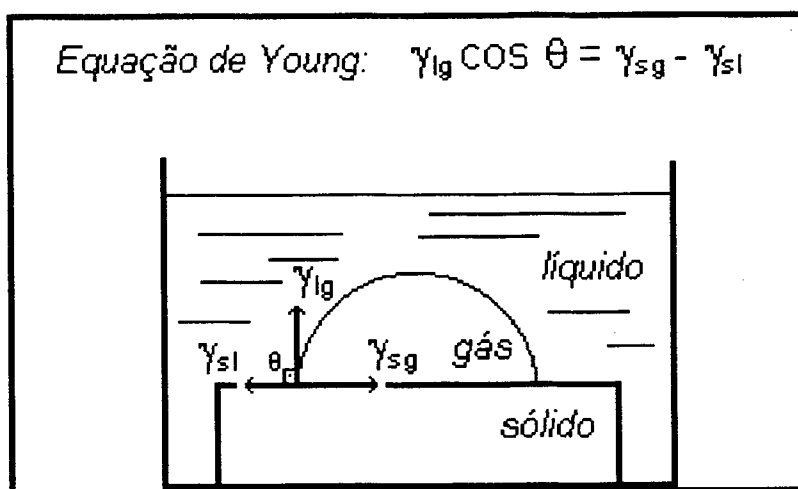


Figura 03: Bolha de gás em contato com uma superfície sólida parcialmente hidrofóbica imersas numa solução aquosa, ângulo de 90 graus.

A equação de Young é uma rigorosa relação termodinâmica. Porém, seu uso é limitado pela ocorrência de um fenômeno de fricção na linha de contato entre as três fases (LCTF), conhecido como histerese de ângulo de contato³⁶⁻³⁸. Uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida espalha-se até atingir um estado de equilíbrio. Se mais líquido for adicionado a gota, sem o movimento da linha de contato, esta avança e pára. A gota exibe então, um ângulo de contato de avanço, θ_a . Se líquido for removido da gota, o ângulo de contato diminui, e a linha de contato retrocede. Quando o movimento pára, a gota exibe um ângulo de contato de

retrocesso, θ_r . A diferença entre θ_a e θ_r é denominada histerese de ângulo de contato, representada pela letra H. O mesmo também é válido para uma bolha de gás aderida em uma superfície sólida imersa numa solução aquosa, só que agora o ângulo de avanço é obtido diminuindo o tamanho da bolha, e o de retrocesso aumentando o tamanho da bolha. A histerese é frequentemente definida empiricamente pela diferença aritmética entre os ângulos de avanço e de retrocesso, **equação (2)**.

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2)$$

A histerese é frequentemente discutida e atribuída a heterogeneidade química e geométrica da maioria dos sólidos. Mas a histerese também pode ocorrer sobre superfícies lisas e de composição uniforme. Um exemplo é a enorme histerese observada na adsorção de surfactantes catiônicos sobre silicatos. Também, superfícies como da mica e do quartzo são perfeitamente lisas e uniformes, porém, a diferença entre os ângulos de contato de avanço e retrocesso pode alcançar 10 graus.

Existem muitos métodos experimentais para a medida do ângulo de contato³⁹. O mais utilizado atualmente é feito por meio de uma gota de líquido ou uma bolha de gás, em contato com uma superfície sólida.

Outros métodos indiretos são utilizados atualmente, como o da placa de Wilhelmy, e pela medida da pressão capilar através do sólido. Na medida da pressão capilar, o sólido é utilizado na forma de pó⁴⁰⁻⁴⁷.

O método da captura da bolha foi utilizado por Debacher e Ottewill²⁹. Com a finalidade de estudar a cinética de formação do ângulo de contato, uma bolha do gás é formada em uma solução aquosa, por manipulação de uma seringa, e colocada em contato com a superfície do sólido. Uma ilustração simplificada do método está apresentada pela **figura 04**. O ângulo de contato pode ser medido a partir da imagem do perfil da bolha.

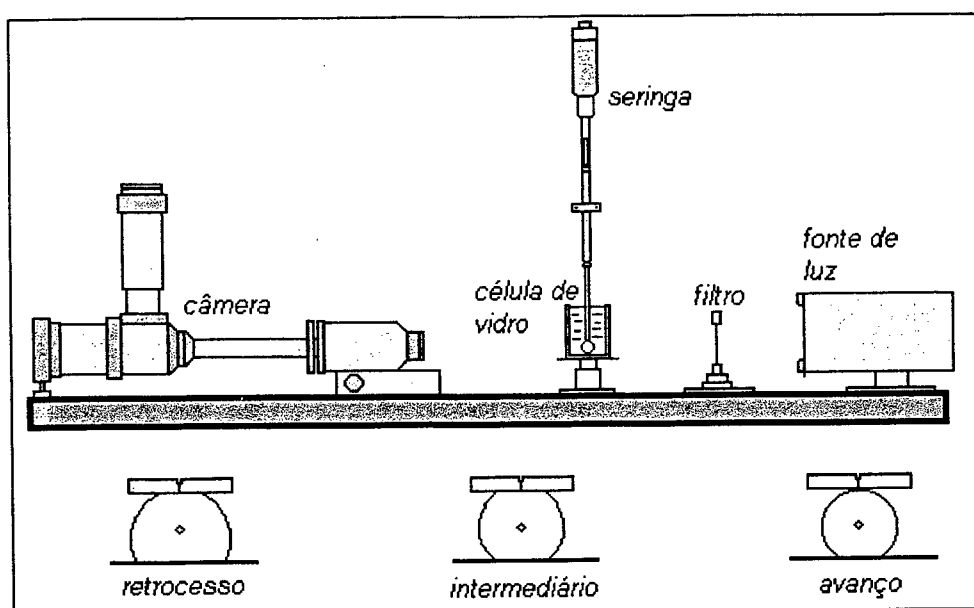


Figura 04: Método da captura da bolha para a medição do ângulo de contato³⁵.

2.3 Adsorção

A adsorção é um processo de concentração de uma espécie química que ocorre numa região interfacial que separa duas fases^{34-35,48-49}. 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, esta região é chamada de interface. O processo ocorre com a redução da energia livre superficial, com a produção ou consumo de uma quantidade definida de calor.

A espécie que se adsorve é chamada de adsorvato, e a responsável pela adsorção de 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, com entalpia de adsorção, $\Delta H_{ads.}$, de até 41,8 kJ/mol. Na adsorção química são formadas ligações entre o líquido e o sólido, e a entalpia de adsorção é maior do que na adsorção física.

Os primeiros estudos sobre adsorção foram realizados com gases sobre sólidos. Os resultados mostram a quantidade de gás adsorvido, a uma dada temperatura, em função da pressão do gás no equilíbrio. Esta relação é conhecida como isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção são úteis para descrever a capacidade de adsorção, para testar os modelos e na análise e descrição dos sistemas envolvidos, permitindo uma avaliação teórica e interpretações termodinâmicas⁵⁰.

Mais de 40 teorias foram desenvolvidas para descrever o processo. Os métodos de Brunauer, Emmet e Teller (BET, 1938) e de Langmuir (1916), estão relacionados com a capacidade da monocamada adsorvida e a área superficial específica do sólido⁵¹.

A isoterma de Langmuir está baseada em três hipóteses³⁴: 1 – a adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada; 2 – todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme e 3 – a capacidade de uma molécula em ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A teoria de BET é uma ampliação do tratamento de Langmuir para englobar também a adsorção de multicamadas sobre superfícies sólidas⁴⁹.

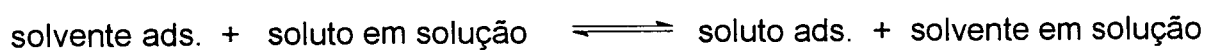
A adsorção controla muitos processos interfaciais, como a flotação e a floculação^{13, 49}. No processamento de minerais a adsorção na interface sólido-líquido é muito importante. Do ponto de vista experimental, a adsorção em solução é muito mais simples do que a adsorção gasosa. Porém, o estudo teórico da adsorção em solução é mais complicado. O processo é governado por um grande número de interações na região interfacial, e envolve muitas variáveis como solubilidade e potencial elétrico do sólido, o pH e temperatura da solução, e a própria estrutura da espécie que se adsorve.

A partir de técnicas analíticas, 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 o resultado, como na adsorção gasosa, dá a quantidade de material adsorvido em mol ou mg de

soluto por grama de adsorvente, em função da sua concentração de equilíbrio, que é a isoterma de adsorção.

A forma mais comum de se ajustar a adsorção na interface sólido-líquido é pela equação de Langmuir e de Freundlich⁵². A primeira trata de um modelo teórico e a segunda de um empírico.

De acordo com Langmuir³⁴ é estabelecido um equilíbrio entre o soluto adsorvido e o soluto em solução, **esquema (I)**. A forma final da equação de Langmuir é dada pela **equação (3)**, ou em sua forma linear representada pela **equação (4)**.



esquema (I)

$$\frac{q}{N} = \frac{Kc}{Kc + 1} \quad (3)$$

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{KN} + \frac{c}{N} \quad (4)$$

Sendo q a quantidade de soluto adsorvido em mol/g, N o número de mols de soluto para preencher todos os sítios de adsorção, c a concentração de equilíbrio do soluto e K a constante de equilíbrio. De acordo com a **equação (4)**, um gráfico de c/q versus c , nos dá uma reta com coeficiente angular igual a $1/N$ e coeficiente linear igual a $1/KN$. Pode-se então encontrar a constante de equilíbrio para o processo. E

através da dependência da constante de equilíbrio com a temperatura, é possível o cálculo do calor de adsorção, $\Delta H^{\circ}_{ads.}$, pela **equação (5)** de van't Hoff.

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads.}}{RT^2} \quad (5)$$

A equação empírica de Freundlich é muito aplicada para adsorções de soluções, **equação (6)**.

$$q = \kappa c^{1/n} \quad (6)$$

Sendo κ e n constantes empíricas que dependem do sistema adsorvente-adsorvato. Estas constantes podem ser calculadas pela linearização da **equação (6)**, representada pela **equação (7)**. A magnitude de n dá uma indicação da afinidade do sistema. O valor de n é maior do que um e valores entre 3 e 10 indicam condições favoráveis de adsorção e uma alta afinidade do sistema. A constante κ está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente.

$$\ln q = \ln \kappa + \frac{1}{n} \ln c \quad (7)$$

2.4 Mecanismo de Adsorção do Etilxantato de Potássio Sobre Pirita

A pirita apresenta cristalografia isométrica, que é frequentemente encontrada em cristais, sendo a forma mais comum o cubo⁵³⁻⁵⁴, (**Figura 05**). Os átomos de ferro estão nos vértices e no centro das faces do cubo. Os átomos de enxofre estão arranjados em pares centrados nas arestas e também no centro do cubo. O comprimento das arestas é de aproximadamente 5,42 Å. A pirita apresenta coloração amarelo latão e densidade de 5,02 g/cm³. O minério é usado principalmente na obtenção de enxofre para a fabricação de ácido sulfúrico, que é um dos produtos químicos mais importantes utilizados na indústria.

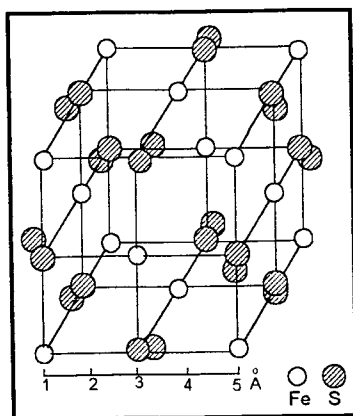
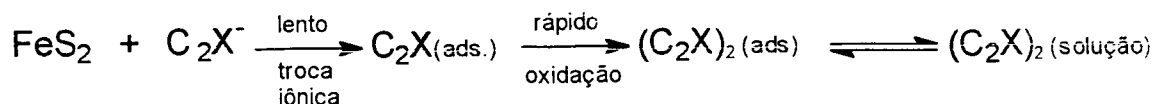


Figura 05: Estrutura cristalina da pirita.

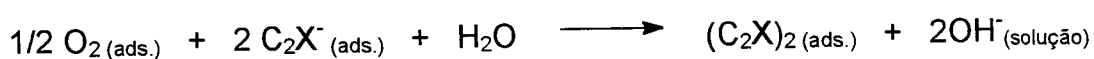
O mecanismo da adsorção do etilxantato de potássio (C₂XK) sobre a pirita e outros sulfetos, tem sido matéria de muitos estudos^{5-6,8,10,55,56}. Um mecanismo proposto por Montalti⁵ *et al.*, **esquema (II)**, envolve duas etapas. Na primeira ocorre a adsorção do íon C₂X⁻ na superfície da pirita através 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, $(C_2X)_2$, e este devido a sua baixa solubilidade em água irá permanecer adsorvido fisicamente na interface pirita-solução.



esquema (II)

A presença do $(C_2X)_2$ adsorvido sobre a pirita já havia sido confirmada por Fuerstenau⁸ *et al.* e Majima Takeda. Para explicar o mecanismo de adsorção foi usado o **esquema (III)**, onde o $(C_2X)_2$ é formado através da oxidação do íon C_2X^- sobre a superfície da pirita, acompanhado da redução do oxigênio adsorvido.



esquema (III)

Estudos de espectroscopia vibracional⁶ mostraram que possíveis produtos de oxidação do íon dissulfeto com um alto potencial de oxidação são os íons S_2O_x , com $x = 4-8$, sendo estes os prováveis responsáveis pela oxidação do C_2XK .

Um estudo completo da cinética de adsorção do etilxantato de potássio sobre a pirita foi realizado por Penha *et al.*^{10,56}. Neste trabalho, a adsorção ocorreu em meio oxigenado, com agitação e temperatura controladas. Foram analisados

diversos parâmetros na velocidade de adsorção, como concentração inicial de C_2XK , a área específica da pirita, a oxidação das partículas, o pH, a temperatura e a agitação. O composto adsorvido foi identificado por FTIR, como sendo o produto da oxidação do C_2XK , o seu dímero $(C_2X)_2$.

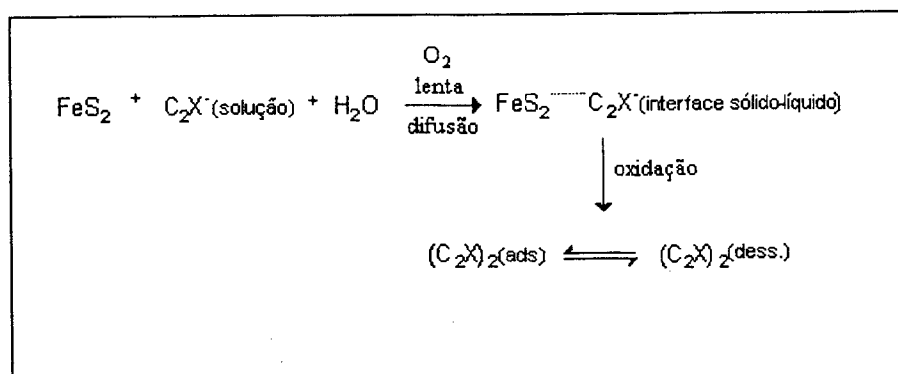
A cinética foi acompanhada por espectroscopia na região UV-vis., pelo desaparecimento do C_2XK da solução em 301nm. O desaparecimento do C_2XK somente ocorreu na presença da pirita e em meio oxigenado. O processo mostrou ser de pseudo primeira ordem com relação a concentração do C_2XK , e pode ser descrito pela **equação (8)**.

$$-d[C_2XK]/dt = k_{obs.} [C_2XK] \quad (8)$$

Porém, $k_{obs.}$ foi dependente da concentração inicial do C_2XK , diminuindo com o aumento da concentração do C_2XK . A constante também foi dependente da agitação, sugerindo que o processo seja controlado por difusão. A $k_{obs.}$ aumentou com a agitação, até atingir um valor constante acima de 600rpm. O efeito da área superficial da pirita e da temperatura na $k_{obs.}$ também estão de acordo com um processo controlado por difusão. A $k_{obs.}$ aumentou linearmente com o aumento da área superficial da pirita. A energia de ativação, E_a , para o processo foi de 33,6 kJ/mol. O baixo valor para a E_a é comum para processos controlados por difusão. A dependência da $k_{obs.}$ pode ser representada pela **equação (9)**.

$$k_{obs.} = k \cdot [\text{área superficial}] \cdot f_{agitação} \quad (9)$$

A velocidade de adsorção não variou muito para valores de pH acima de 7,00. Porém, foi cerca de 5 vezes maior a pH 5,50. Para valores de pH abaixo de 5,00, a decomposição do xantato é rápida e interfere no acompanhamento da velocidade de adsorção. O **esquema (IV)** representa o mecanismo mais provável pelo qual a adsorção ocorre, onde a difusão externa do C_2XK , da solução para a interface sólido-líquido, aparece como etapa determinante. A etapa seguinte é a oxidação à $(C_2X)_2$ na superfície da pirita. O mecanismo da adsorção também está simplificado pela **figura 06**.



esquema (IV)

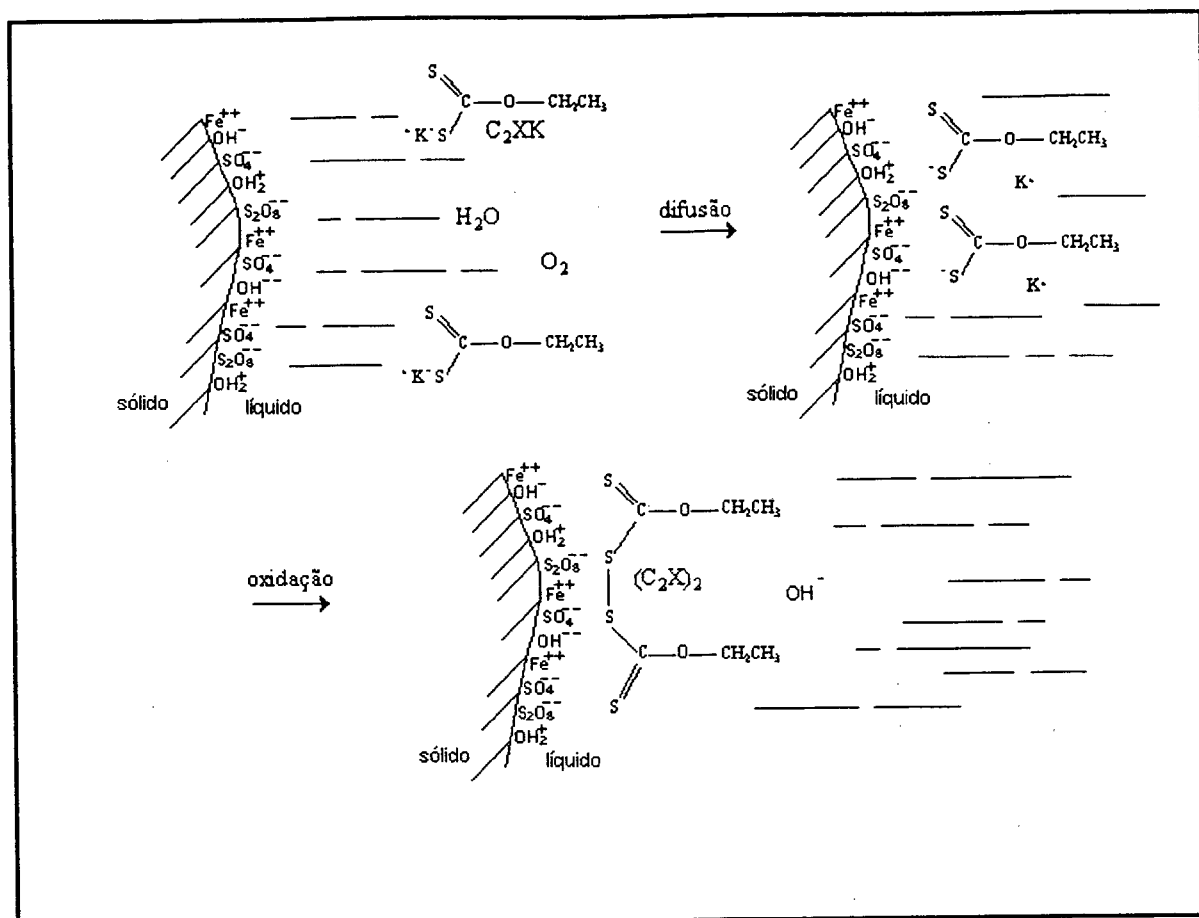


Figura 06: Mecanismo simplificado da adsorção do etilxantato de potássio, C_2XK , sobre a pirita¹⁰.

O C_2XK foi adsorvido sobre a pirita até a sua saturação à temperatura constante. A quantidade em mol de xantato adsorvido por grama de pirita, em função da concentração no equilíbrio do xantato foi representado pelas isotermas de adsorção. A quantidade necessária de C_2XK para a saturação da pirita à $25^\circ C$, foi de $16 \cdot 10^{-5}$ mol por grama de pirita.

A quantidade de xantato adsorvido teve um pequeno aumento com o aumento da temperatura. Os dados foram ajustados de acordo com a equação de Langmuir, possibilitando o cálculo da constante de equilíbrio para o processo. A entalpia de adsorção, $\Delta H_{ads.}$, foi então calculada pela dependência da constante de equilíbrio com a temperatura. O valor encontrado foi de + 25,5 kJ/mol. O baixo valor para o calor de adsorção indica uma adsorção física¹⁰.

2.5 Aspectos Elétricos na Interface Sólido-Líquido

Quando duas fases são colocadas em contato, existirá entre elas uma diferença de potencial elétrico^{49,57}. Se uma das fases for um líquido polar, como a água, suas moléculas tenderão a se orientar em uma direção particular na interface. Os minerais adquirem uma carga elétrica superficial quando postos em contato com um meio aquoso. O aparecimento desta carga é devido a ionização da superfície, com adsorção e dissolução de íons. Essa carga 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 são repelidos. Isto faz com que surja uma dupla camada elétrica, que se constitui da superfície carregada mais o meio polar, que contém os contra e co-íons. A ionização dos grupos dependem do pH do meio, que é chamado de ponto isoelétrico quando a carga total é nula.

O entendimento dos processos elétricos interfaciais é importante em muitos fenômenos naturais, principalmente no campo da eletroquímica e química de colóides. Fenômenos como eletrocatalise, corrosão, adsorção, estabilidade de colóides, não podem ser tratados sem o conhecimento da distribuição de cargas e dipolos na região interfacial.

A teoria que foi elaborada por Stern em 1924⁴⁹ coloca as duas regiões da dupla camada separadas por um plano, chamado plano de Stern, (**Figura 07**). Os centros de íons adsorvidos especificamente na superfície, se localizam 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 até o potencial na camada de Stern, que é chamado de potencial zeta, ζ .

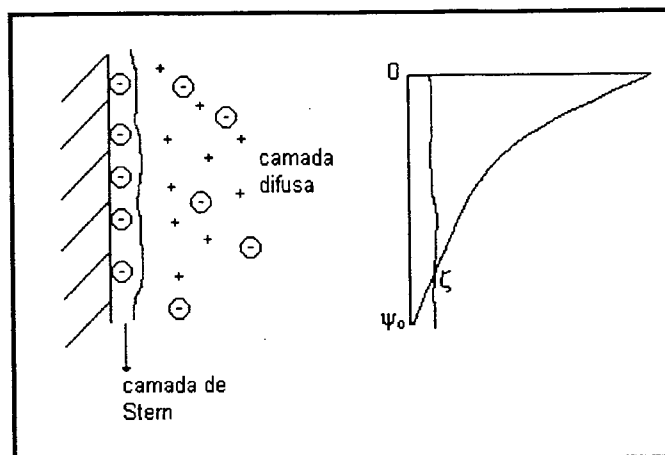


Figura 07: Modelo de Stern para a dupla camada elétrica.

O potencial zeta pode ser determinado por experiências eletrocinéticas, como a eletroforese e a eletrosmose. A eletroforese é o movimento de partículas carregadas suspensas em um líquido sob a influência de um campo elétrico. A medida da velocidade das partículas nos fornece informação sobre sua carga elétrica líquida. Na eletrosmose, o sólido permanece estacionário e o líquido se move também sob a influência de um campo elétrico externo.

A eletroforese é o procedimento mais comum para a determinação do potencial zeta. Um grande número de técnicas tem sido desenvolvidas para a aplicação em diferentes tipos de materiais. Uma das técnicas mais utilizadas é o procedimento microeletroforético, onde o movimento de partículas individuais sob a influência de um campo elétrico, é seguido diretamente por um microscópio. A quantidade que é medida diretamente a partir de observações experimentais é a mobilidade eletroforética, V , definida como a velocidade eletroforética por unidade de força do campo .

Fuerstenau⁵⁷ e colaboradores têm utilizado extensivamente medidas de potencial zeta para o entendimento dos processos envolvidos na flotação de minerais. Existe uma correlação entre o potencial zeta e a habilidade de um surfactante aniônico ou catiônico induzir a flotação, (**Figura 08**). Estes coletores são capazes de adsorver somente quando a carga sobre a partícula for de sinal oposto ao do coletor. Como já mencionado, a função do coletor é modificar a superfície de hidrofílica para hidrofóbica. Com isto, a bolha pode aderir à superfície do mineral. O exemplo da **figura 08** trata-se do mineral goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$. Em pH maiores que 6,70, sua superfície está carregada negativamente. Neste caso surfactantes catiônicos, como o RNH_3Cl , induzem a flotação do mineral. Em pH menores que

6,70, sua superfície está carregada positivamente. Neste caso surfactantes aniônicos, como RSO_4Na e RSO_3Na , induzem a flotação do mineral.

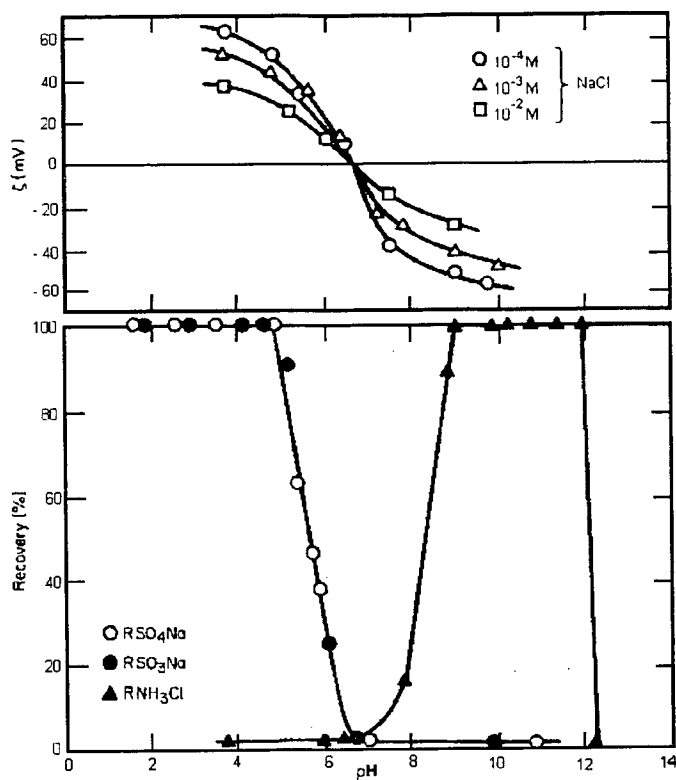


Figura 08: Dependência do potencial zeta com o pH em diferente força iônica e dependência da recuperação da goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$, em função da sua carga superficial, utilizando 10^{-3} mol/L de cloreto de dodecilamônio, dodecilsulfato de sódio e dodecilsulfonato de sódio⁵⁷.

3. Objetivos

Como objetivo geral pretende-se modificar a superfície da pirita de hidrofílica para hidrofóbica pela adsorção de alquilxantatos de potássio. E através de estudos de flotação, adsorção e medidas de ângulo de contato, otimizar a separação da pirita do carvão por flotação. Como objetivos específicos têm-se:

- avaliar o efeito do número de carbonos na cinética de adsorção de alquilxantatos de potássio sobre pirita; serão estudados os seguintes xantatos: etilxantato de potássio, C_2XK , butilxantato de potássio, C_4XK e octilxantato de potássio, C_8XK ;
- construir as isotermas de adsorção a diferentes temperaturas para os três xantatos;
- montar um sistema para medidas do ângulo de contato baseado no método da captura da bolha;
- avaliar o equipamento desenvolvido para o método da captura da bolha, medindo o ângulo de contato em função da concentração para um sistema conhecido mica-CTAB-ar;
- medir o ângulo de contato em função da concentração para o sistema pirita- C_2XK -ar, pirita- C_4XK -ar e pirita- C_8XK -ar a diferentes pHs;
- realizar experimentos de flotação, acompanhando a porcentagem de mineral recuperado com o tempo de flotação. Os experimentos de flotação serão realizados com a pirita sem xantato adsorvido e com a pirita adsorvida com o C_2XK , C_4XK e C_8XK a diferentes concentrações;

4. Experimental

4.1 Reagentes

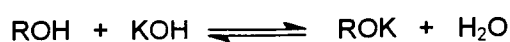
4.1.1 Surfactantes

Os surfactantes brometo de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}TAB$) e brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TAB$) foram utilizados nos experimentos de medida do ângulo de contato sobre a superfície da mica. O $C_{12}TAB$ foi obtido da *Aldrich Chemical Company*²⁹ porém, pode ser sintetizado a partir de bromododecano e trimetilamina. O $C_{16}TAB$ foi obtido da *Sigma Chemical Company* e recristalizado em uma solução de etanol-acetona.

4.1.2 Xantatos

Os xantatos foram sintetizados⁵⁸ pelo procedimento a seguir: primeiramente dissolveu-se KOH em etanol aquecido para produzir o etil xantato de potássio, C_2XK , em butanol para o butil xantato de potássio, C_4XK , e em octanol para o octil xantato de potássio, C_8XK . A seguir, a solução resultante foi resfriada até a temperatura ambiente, após foi adicionado aos poucos e com agitação, dissulfeto de carbono,

CS₂. O sólido resultante foi filtrado e lavado com etanol. O **esquema (V)** representa a síntese dos xantatos.



esquema (V)

Onde, R = etil (C₂XK), butil (C₄XK) e octil (C₈XK). Os xantatos apresentaram absorção em comprimento de onda máximo em 301 nm, e absorvidade molar em água de 16.000 Lmol⁻¹cm⁻¹ para o C₂, 15.325 Lmol⁻¹cm⁻¹ para o C₄ e 14.900 Lmol⁻¹cm⁻¹ para o C₈.

4.1.3 Mica

A mica utilizada foi a muscovita²⁹. A sua fórmula pode ser escrita como KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂Al₂(AlSi₈O₁₀)₂. As amostras foram utilizadas em forma de lâminas, e preparadas da seguinte forma: - a mica foi imersa em água destilada em uma placa de Petri; - uma gilete limpa foi utilizada para cortar uma seção de 2,0 x 1,5 cm; - a amostra foi então enxaguada para remover possíveis fragmentos; - pinças limpas foram utilizadas para clivar a mica, produzindo lâminas finas de espessura uniforme.

4.1.4 Pirita

As amostras de pirita foram obtidas da Mina Esperança, da Carbonífera Metropolitana em Siderópolis (SC). Nos estudos de adsorção e flotação as amostras foram utilizadas na forma de partículas, e no estudo do ângulo de contato na forma de placas.

As amostras foram pulverizadas e classificadas em um conjunto de peneiras vibratórias. As granulometrias utilizadas foram na faixa de 0,210-0,297 mm, 0,125-0,210 mm e de 0,105-0,125 mm de diâmetro.

A área superficial específica, $A_{esp.}$, foi encontrada por adsorção de N_2 pelo método volumétrico estático, e os dados ajustados de acordo com a equação de BET¹⁰. O valor encontrado foi de 0,246 m²/g para as partículas 0,210-0,297 mm, de 0,397 m²/g para as de 0,125-0,210 mm, e de 0,516 m²/g para as de 0,105-0,125 mm. As amostras foram guardadas à - 4°C bem vedadas para evitar sua oxidação.

Para as medidas do ângulo de contato, as amostras foram utilizadas na forma de placas, e preparadas da seguinte forma: - um pedaço de pirita foi serrado, partindo-se em dois pedaços; - com a ajuda de uma furadeira, um pedaço foi esmerilhado até atingir uma seção de 1,0 X 2,0 cm, com uma espessura de aproximadamente 1mm; - a amostra foi polida usando lixa d'água de 300 mesh antes de cada medida. O pedaço de pirita obtido da mina está mostrado na **(Figura 09a)**, e a placa de pirita pronta para o estudo na **(Figura 09b)**.

**(a)****(b)**

Figura 09: amostras de pirita; **(a)** pedaço de pirita obtido da mina e **(b)** o pedaço foi serrado e lixado, utilizado para as medidas de ângulo de contato.

4.2 Equipamentos e Metodologia

4.2.1 Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados em um reator com temperatura e agitação controlada e na presença de oxigênio, (**Figura 10**). A cinética de adsorção foi acompanhada por espectroscopia na região do UV pelo desaparecimento dos xantatos em 301 nm. Os aparelhos utilizados foram da *Micronal B382* e *Hp8452A*. As medidas foram realizadas retirando-se uma alíquota de 0,1 mL da solução em intervalos de tempo de 5 minutos ou 10 minutos até o equilíbrio.

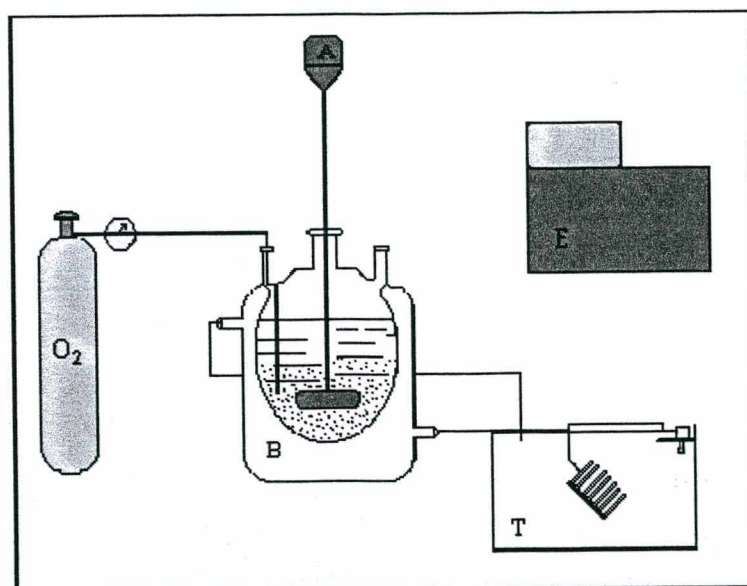


Figura 10: Sistema utilizado nos experimentos de adsorção: O_2 – cilindro de oxigênio, **B** – câmara termostatazada; **T** – termostato; **A** – agitador mecânico e **E** – espectrofotômetro UV-vísivel.

As isotermas de adsorção foram construídas adicionando xantato em uma massa conhecida de pirita até a saturação. A quantidade de xantato adsorvido, em mols por grama de pirita, é calculada subtraindo o valor da absorvância inicial pela final, no equilíbrio.

As análises de infravermelho da pirita pura e da pirita adsorvida com C_2XK , C_4XK e C_8XK foram realizadas utilizando 5% da amostra em pastilhas de KBr num aparelho Perkin Elmer 16PC com transformada de Fourier.

4.2.2 Estudos de Flotação

Os estudos de flotação foram realizados com o sistema¹⁶ mostrado pela **figura 11** utilizando um tubo de Hallimond modificado. A coluna de KOH é necessária para absorver possíveis traços de CO_2 presentes no nitrogênio. O rotâmetro, R, permite o controle da vazão de gás. Antes do gás entrar no tubo de Hallimond, ele passa em uma coluna equalizadora de pressão, C. Os experimentos foram realizados com a pirita pura e com a pirita adsorvida com diferentes quantidades de C_2XK , C_4XK e C_8XK .

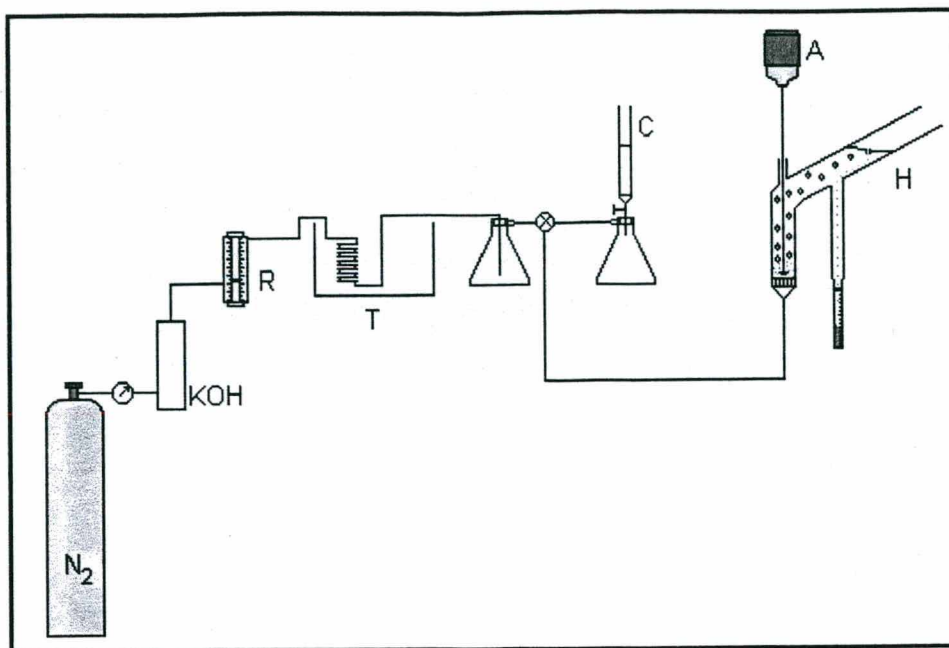


Figura 11: Sistema utilizado nos experimentos de flotação; T – termostato, R – rotâmetro, C – coluna equalizadora de pressão, A – agitador mecânico, H – tubo de Hallimond modificado.

4.2.3 Medidas do Ângulo de Contato

Um sistema foi construído para as medidas do ângulo de contato, baseado no método da captura da bolha¹², (**Figura 12**). Os componentes principais do aparelho são: **1** – microcomputador, **2** – câmara de vídeo digital Javelin, JV6000T, **3** – região de contato sólido-líquido-gás, **4** – fonte de luz, aparelho Faber-Lite A3000, com lâmpada de 150W, conectado a um cabo de fibra ótica, **5** – cilindro de gás oxigênio. A adsorção sobre a placa de pirita é realizada sob agitação magnética e na presença de gás oxigênio. A formação do ângulo de contato pode ser acompanhada com o tempo de adsorção, até ser atingido um ângulo de contato de equilíbrio. Nas medidas do ângulo de contato, foram utilizadas bolhas com raios de cerca de 0,10 cm. A cada medida, durante o acompanhamento cinético, a agitação e o borbulhamento de oxigênio, foram interrompidos

A região de contato da bolha na superfície da pirita pode ser melhor visualizada pela (**Figura 13**). As partes indicadas são: **1** - micrômetro, utilizado para a formação da bolha de gás, da Gilmont de 0,2 mL; **2** – segurador da amostra sólida, peça de aço inoxidável onde é colocada a amostra sólida que será estudada; **3** – camisa para a termostatização, peça de aço inoxidável para manter a temperatura constante; **4** – recipiente para a solução aquosa, de boro-silicato de 4,5X4,5 cm; **5** – agitador magnético; **6** – plataforma de elevação; **7** – suporte; **8** – imagem capturada (pirita-H₂O-ar, $\theta = 0$ grau).

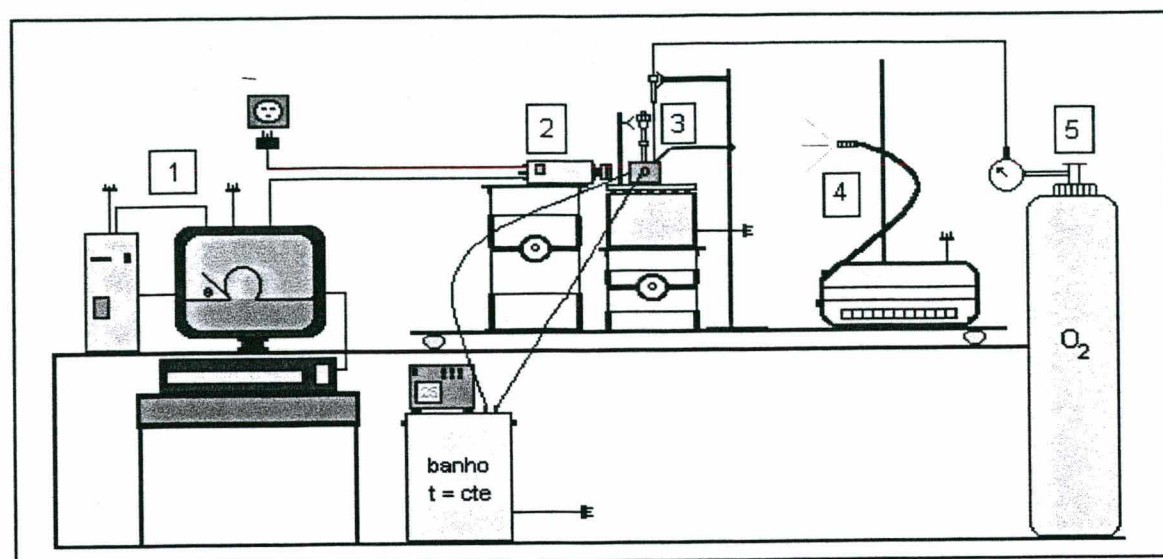


Figura 12: Sistema para a medida do ângulo de contato baseado no método da captura da bolha: **1** – microcomputador, **2** – câmara de vídeo Javelin, JV6000T, **3** – região de contato sólido-líquido-gás, **4** – fonte de luz, aparelho Fiber-Lite A3000, com uma lâmpada de 150W, conectado a um cabo de fibra ótica, **5** – cilindro de oxigênio.

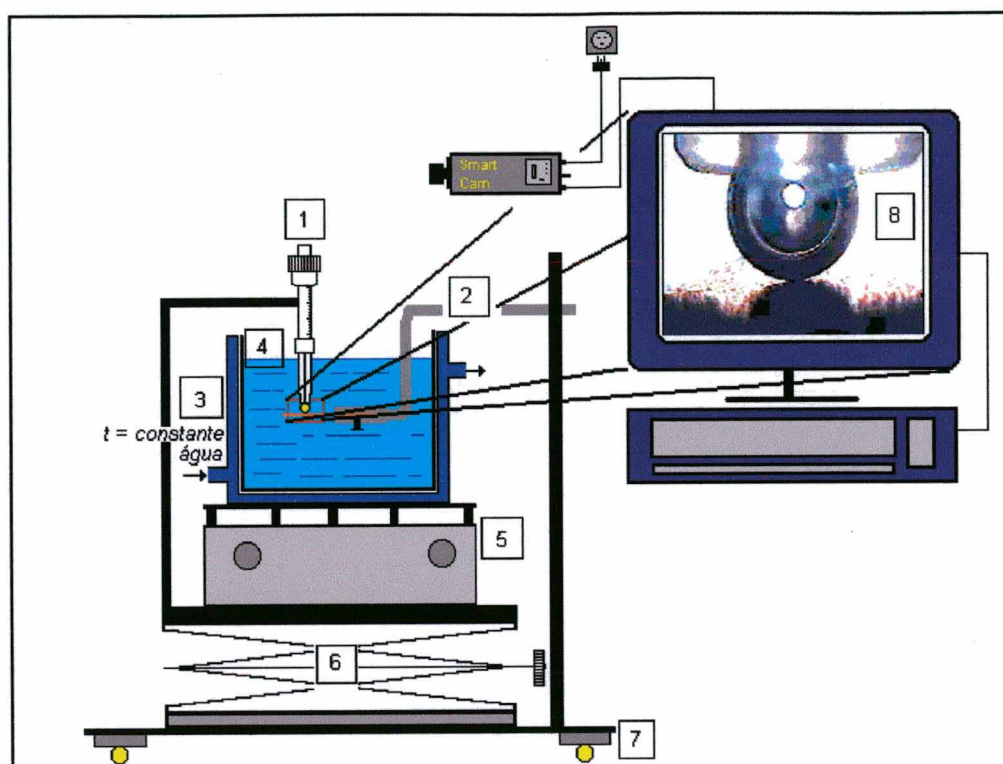


Figura 13: Região de contato sólido-líquido-gás: **1** – micrômetro, utilizado para a formação da bolha de gás, da Gilmont de 0,2 mL; **2** – segurador da amostra sólida; **3** – camisa para a termostatização; **4** – recipiente para a solução aquosa; **5** – agitador magnético; **6** – plataforma de elevação; **7** – suporte; **8** – imagem capturada (pirita-H₂O-ar, $\theta = 0$ grau)

As medidas do ângulo de contato foram realizadas primeiramente com um sistema conhecido para avaliar a eficiência do método. Mediu-se o ângulo de contato de equilíbrio para o sistema mica-C₁₂TAB_(aquoso)-ar e mica-C₁₆TAB_(aquoso)-ar. Estudou-se a variação do ângulo de contato com a concentração dos surfactantes.

Após o estudo do sistema conhecido, passou-se para as medidas do ângulo de contato para o sistema pirita-C₂XK-ar, pirita-C₄XK-ar e pirita-C₈XK-ar. A variação do ângulo de contato em função da concentração dos xantatos também foi estudada, juntamente com o efeito do pH.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos Reagentes

As curvas de tensão superficial versus o logaritmo da concentração dos surfactantes, em solução aquosa, foram utilizadas para encontrar a CMC, (**Figura 14**). O valor encontrado para o C₁₂ foi $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L e para o C₁₆ $9,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, que estão de acordo com a literatura²⁹.

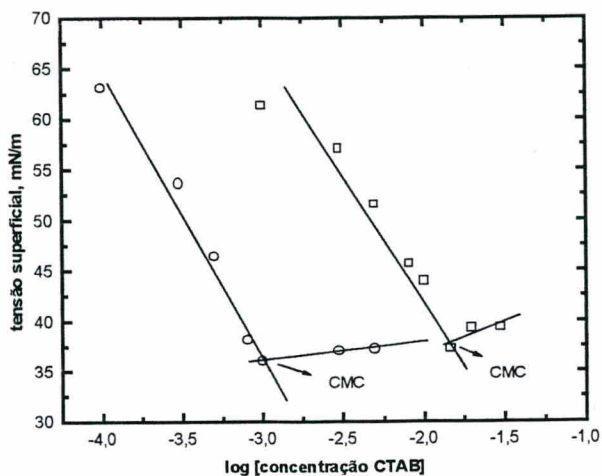


Figura 14: Tensão superficial em função do logaritmo da concentração de CTAB;

□ C₁₂TAB e ○ C₁₆TAB.

As tensões superficiais foram medidas pelo método do anel. O aparelho utilizado foi o Interfacial Tensiometer K8, da Krüss. Foram realizadas três medidas de cada solução, utilizado o valor médio para encontrar a CMC à temperatura de 25°C.

Para os xantatos, o C_8XK foi o único xantato que formou micela, e apresentou CMC de $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol/L, (**Figura 15**).

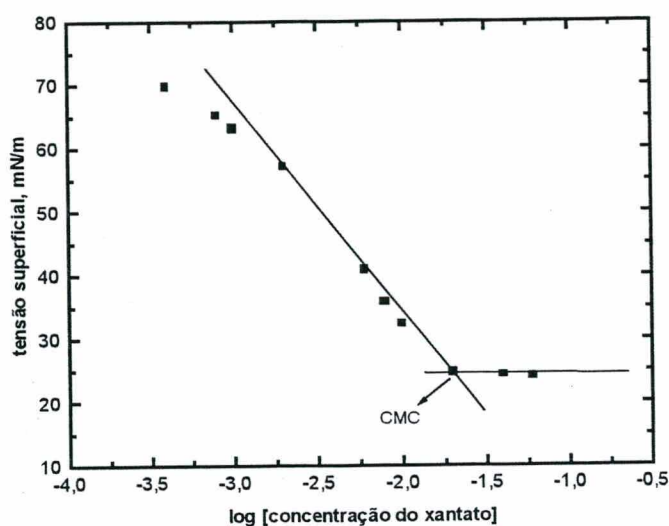


Figura 15: Tensão superficial em função do logaritmo da concentração do C_8XK .

A análise química da superfície da mica por energia dispersiva de raio-X, indicou a presença de uma pequena quantidade de ferro, (**Figura 16**). A micrografia de sua superfície, (**Figura 17**), confirma uma superfície lisa e homogênea.

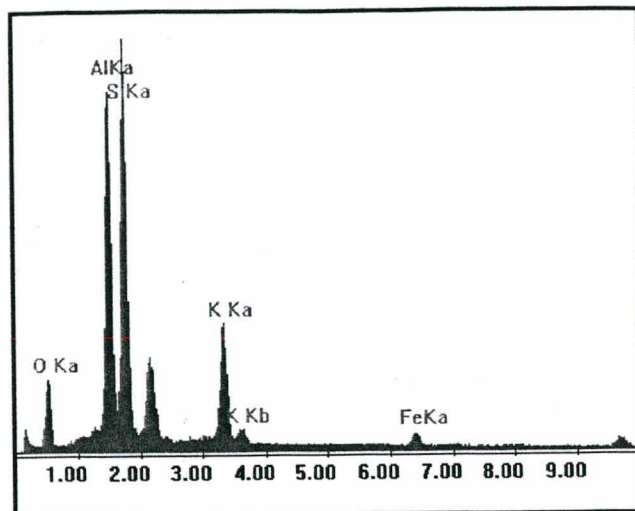


Figura 16: Análise química da superfície da mica por energia dispersiva de raio-X.

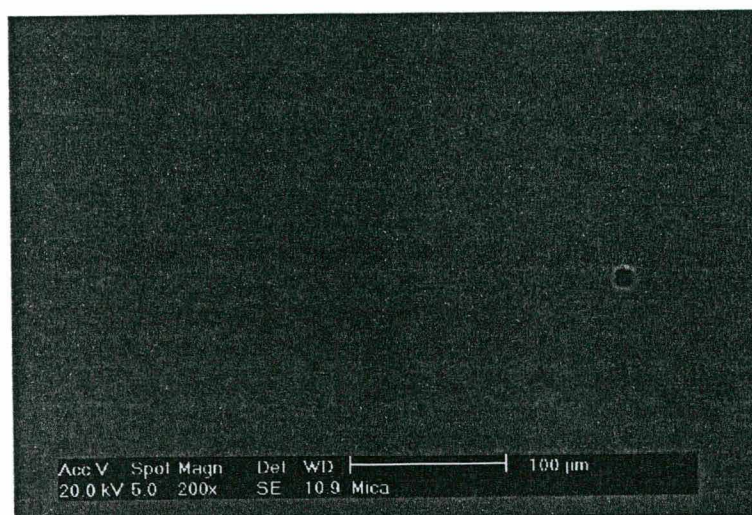
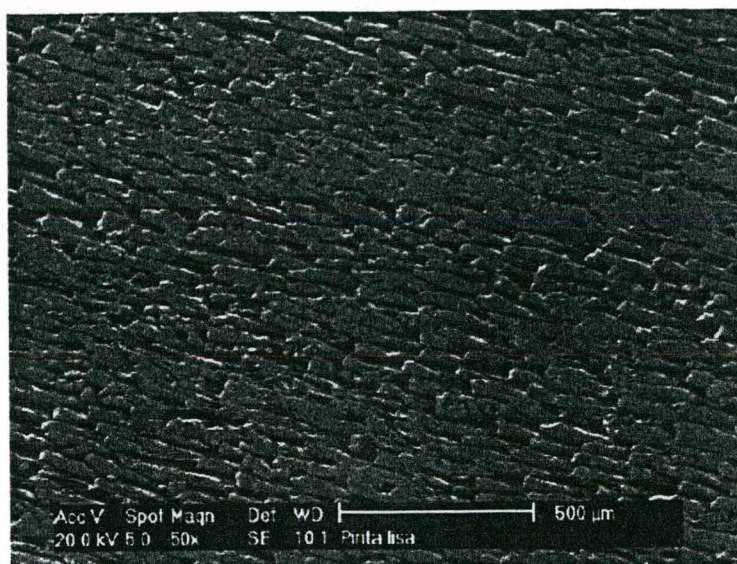
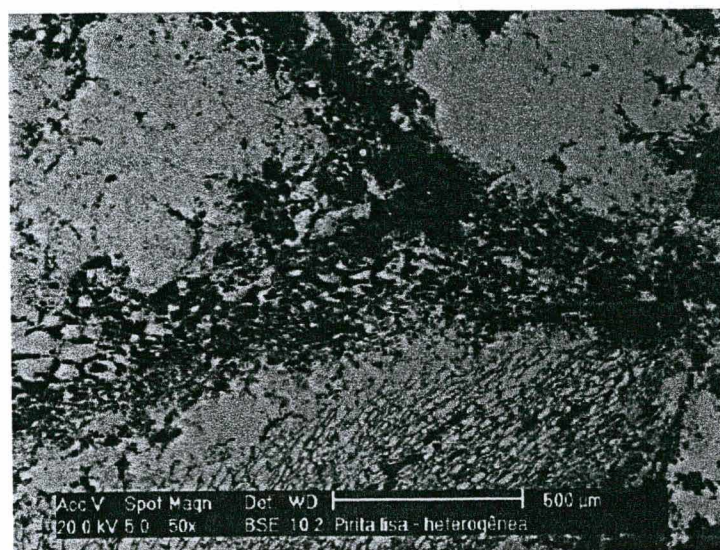


Figura 17: Micrografia da superfície da mica

As micrografias da superfície da pirita, bem como a da mica, foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC em um microscópio modelo Philips XL 30, e estão apresentadas pelas **figuras 18 (a) e 18 (b)**. Observa-se a presença de uma amostra menos heterogênea, em **18 (a)**, e uma heterogênea em **18 (b)**. As análises químicas das superfícies por energia dispersiva de raio-X estão apresentadas pelas **figuras 19 (a), (b) e (c)**. Em **19 (a)** tem-se a análise da amostra homogênea, que contém Fe, S, O e C. Em **19 (b) e (c)** tem-se a análise da amostra heterogênea. A análise da região clara, **figura 19 (b)**, indicou a presença apenas de Fe, S e O, enquanto que a região escura, **figura 19 (c)**, indicou além do Fe, S e O, a presença de C, Si e Al, proveniente de silicatos. A presença de oxigênio é devido a oxidação da pirita.

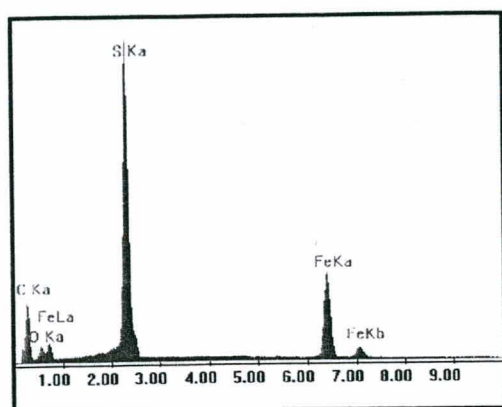


(a)

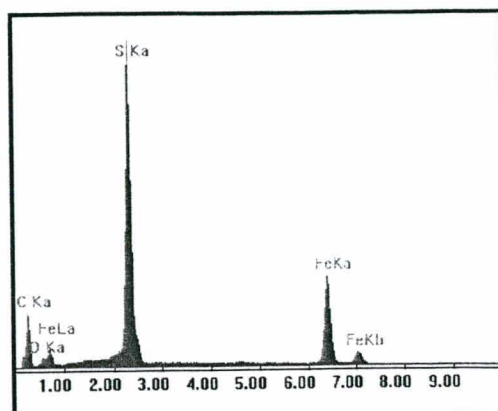


(b)

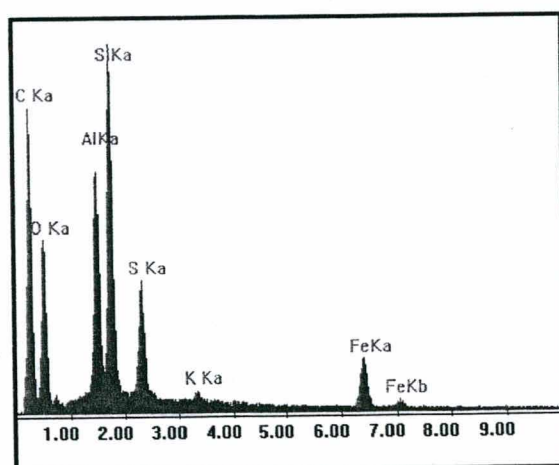
Figura 18: Micrografia das amostras de pirita: **(a)** – amostra menos heterogênea e **(b)** – amostra heterogênea.



(a)



(b)



(c)

Figura 19: Análise química da superfície da pirita por energia dispersiva de raio-X:

(a) – análise da amostra homogênea, contém Fe, S, C e O, (b) – análise da região clara da amostra heterogênea, contém Fe, S e O e (c) – análise da região escura da amostra heterogênea, contém Fe, S, O, C, Si e Al.

5.2 Adsorção

Alguns estudos têm mostrado que o composto que se adsorve sobre a pirita é o produto da oxidação dos alquilxantatos de potássio, (RXK), o seu dímero dixantogênio, (RX)₂^{5,6,8,10,56}, que devido a sua baixa solubilidade em água permanece adsorvido fisicamente sobre a pirita. Porém, o mecanismo de adsorção não é completamente entendido. A espécie ou espécies responsáveis pela oxidação á dixantogênio tem sido matéria de muitas discussões^{6,8}.

A adsorção dos xantatos (C₂XK, C₄XK e C₈XK) foi realizada na presença de oxigênio, sob agitação á temperatura constante. Não se observa o desaparecimento dos xantatos, em 301 nm, quando a pirita não está presente no reator. Ou seja, os xantatos são oxidados somente na presença de pirita¹⁰.

Quando se trabalha em meio totalmente desoxigenado também não ocorre a adsorção dos xantatos. A **figura 20** mostra o acompanhamento da adsorção para o C₂XK, com o borbulhamento de oxigênio; na ausência do borbulhamento de oxigênio; e em meio desoxigenado utilizando água desoxigenada com o borbulhamento de nitrogênio.

A adsorção ocorre sem o borbulhamento de oxigênio, o que mostra que ele não é a espécie principal para a oxidação do xantato. Uma pequena quantidade de oxigênio dissolvido na água já é o suficiente para a oxidação. A presença do oxigênio em solução aumenta a velocidade da adsorção, pois favorece a oxidação do xantato. O oxigênio em solução deve estar auxiliando a formação das espécies oxidantes sobre a superfície da pirita responsáveis pela oxidação do xantato. Os sítios de adsorção são formados na presença de oxigênio. De acordo com Valli⁶ et

al. estas espécies são os ânions $S_2O_7^{2-}$ e $S_2O_8^{2-}$ que são produtos da oxidação do íon dissulfeto com alto potencial de oxidação.

Pela **figura 20** observa-se que quando o nitrogênio é trocado por oxigênio, após 3600 segundos, a adsorção ocorre novamente. A presença do nitrogênio sobre a pirita faz com que a adsorção seja mais lenta devido a maior dificuldade na formação dos sítios de adsorção. Este mesmo comportamento foi observado quando o experimento foi realizado com o C_8XK , (**Figura 21**).

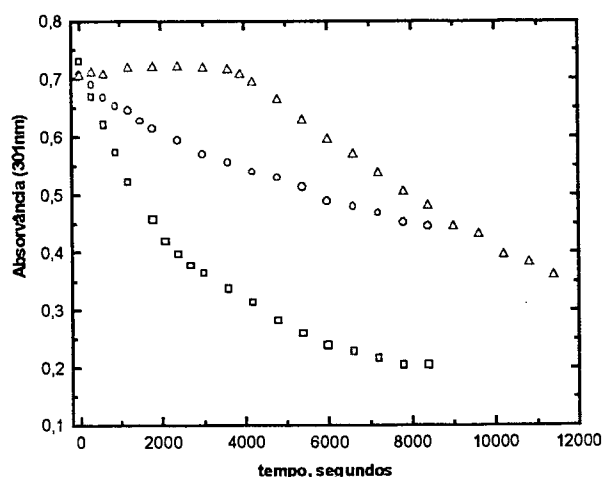


Figura 20: Efeito do oxigênio em solução no desaparecimento do C_2XK : 1g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, concentração = $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $T = 25^\circ C$, $pH = 8,00$, agitação de 520 rpm; □ com o borbullamento de oxigênio, ○ sem o borbullamento de oxigênio e △ com água desoxigenada e borbullamento de nitrogênio, até 3600 segundos.

Para o C_8XK , **figura 21**, foi possível observar o aparecimento de um ombro na curva do decaimento da concentração, o que sugere um processo de adsorção em duas etapas. O processo alcança um primeiro equilíbrio rápido seguido de outro lento. Este fenômeno não foi observado durante a adsorção do C_2XK , (**Figura 20**).

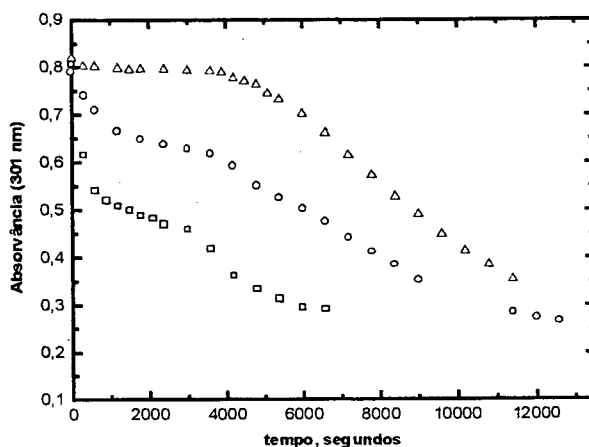


Figura 21: Efeito do oxigênio em solução no desaparecimento do C_8XK : mesmas condições que a **figura 20**, exceto concentração = $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L; □ com o borbulhamento de oxigênio, O sem o borbulhamento de oxigênio e Δ com água desoxigenada e borbulhamento de nitrogênio, até 3600 segundos.

Um processo em duas etapas também não foi observado para o C_8XK quando se trabalha inicialmente até 3600 segundos, em meio nitrogenado, (**Figura 21**). Estes resultados sugerem que o aparecimento da segunda etapa além de ser devido as características estruturais dos xantatos também se deve as características superficiais da pirita. O nitrogênio se adsorve sobre a pirita modificando suas características superficiais iniciais, deixando todos os sítios de adsorção equivalentes.

Quando a adsorção ocorre sem o borbulhamento de oxigênio a quantidade adsorvida necessária para que a segunda etapa apareça é menor do que quando o oxigênio está presente. Este resultado também sugere que o aparecimento de duas etapas também está relacionado com as características superficiais da pirita e sua capacidade de oxidação e adsorção.

O estudo completo da cinética de adsorção dos xantatos será abordado no próximo capítulo, onde serão estudados alguns parâmetros que podem afetar o processo de adsorção: como a concentração inicial dos xantatos, a temperatura, a agitação, a área superficial da pirita, a oxidação de sua superfície e o pH.

As espécies adsorvidas sobre a pirita foram identificadas por FTIR, (**Figura 22**). No espectro **(a)** tem-se a pirita sem xantato adsorvido. As bandas na região de $900-1100\text{ cm}^{-1}$ são devido à produtos de oxidação da pirita, como por exemplo $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}^8$.

Os espectros **(b) (c) e (d)** são da pirita saturada com o C_2XK , com o C_4XK e com o C_8XK , respectivamente. Os espectros são semelhantes, e a banda na região de 1026 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação $\text{C} = \text{S}$. A banda na região de 1260 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação $\text{O} - \text{C} (= \text{S}) - \text{S}$, característico do composto oxidado. Esta banda identifica o composto adsorvido sobre a pirita como sendo o dixantogênio, produto da oxidação dos xantatos.

As bandas na região de 1400 cm^{-1} e em 3000 cm^{-1} são devidas ao estiramento da ligação C-H da cadeia carbônica. A intensidade da banda em 3000 cm^{-1} aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica.

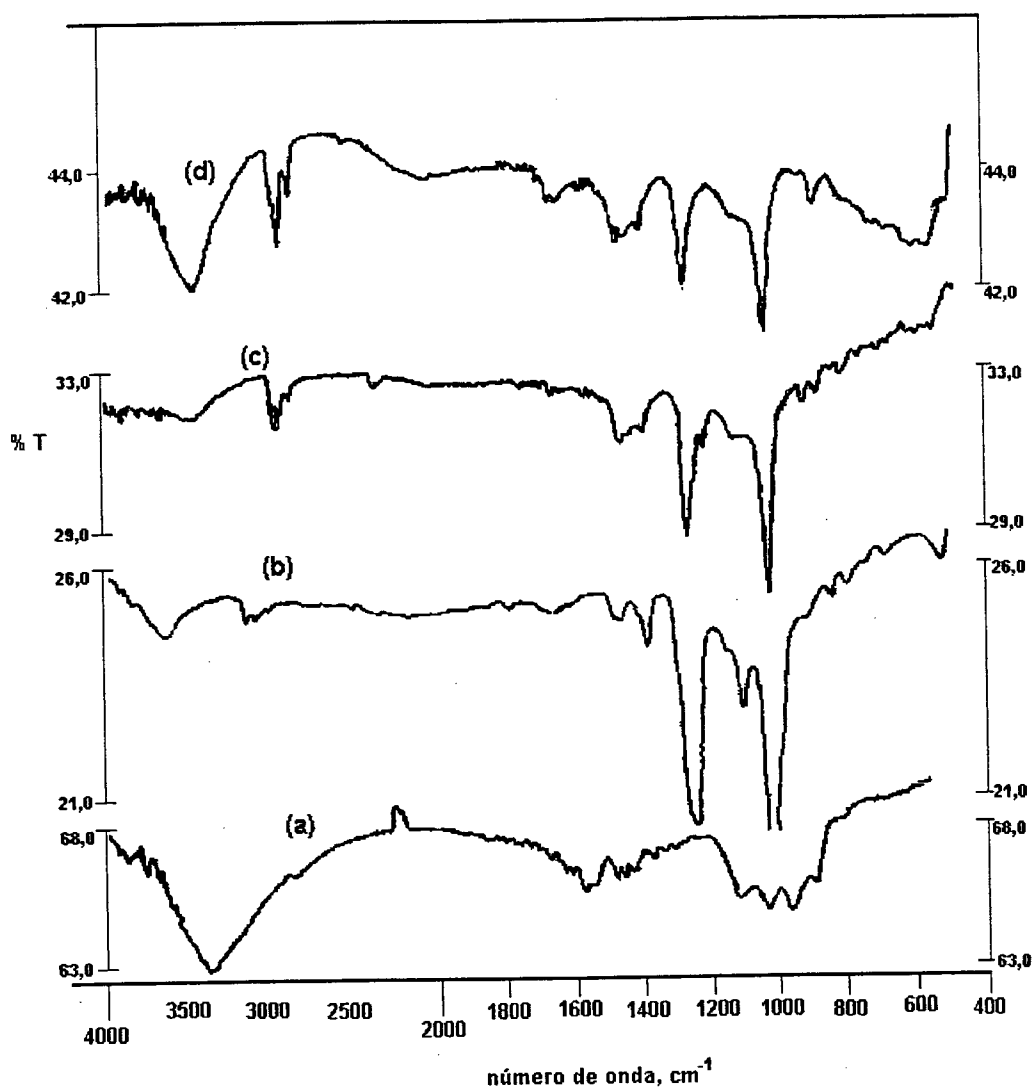
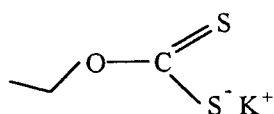
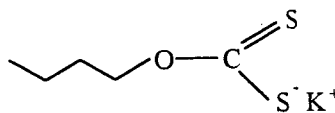


Figura 22: Espectros de FTIR da pirita: (a) – sem xantato adsorvido; (b) – saturada com C_2XK ; (c) – saturada com C_4XK e (d) – saturada com C_8XK .

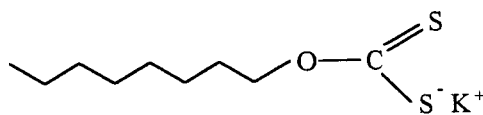
As estruturas dos três xantatos utilizados na adsorção sobre a pirita estão mostradas; C_2XK , **estrutura (III)**, C_4XK , **estrutura (IV)** e C_8XK , **estrutura (V)**, e também as estruturas dos respectivos xantatos oxidados identificados sobre a pirita; $(C_2X)_2$, **estrutura (VI)**, $(C_4X)_2$, **estrutura (VII)** e $(C_8X)_2$, **estrutura (VIII)**.



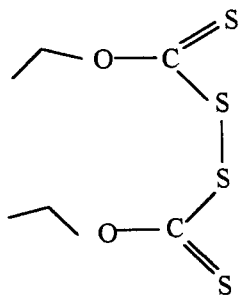
(III)



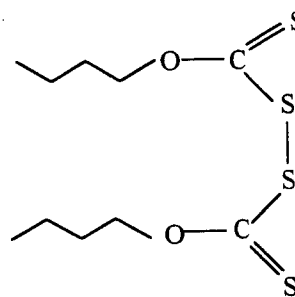
(IV)



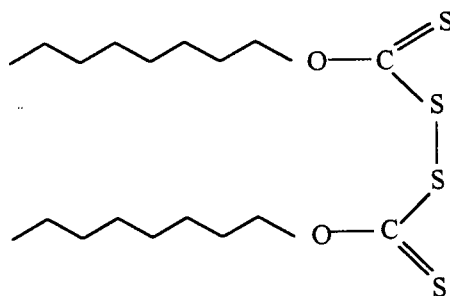
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

5.2.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas acompanhando a quantidade de xantato adsorvido por grama de pirita, q , em função de sua concentração de equilíbrio, c , à temperatura constante. Os valores obtidos estão apresentados na **Tabela 1** e as isotermas para os três xantatos pelas **figuras 23 (a), (b) e (c)**. Em **(a)** tem-se a isoterma do C_2 , em **(b)** do C_4 e em **(c)** do C_8 , todas à 25°C e em $\text{pH} = 8,00$.

Os xantatos foram adicionados à mesma massa de pirita acompanhando a quantidade adsorvida. A quantidade adsorvida aumenta com a concentração dos xantatos tendendo a um ponto de saturação. Também foram realizados experimentos em amostras novas de pirita utilizando soluções concentradas dos xantatos. As isotermas mostram que após a saturação da superfície, a altas concentrações de xantato, ainda existe um aumento na quantidade adsorvida, ultrapassando o valor da monocamada. A altas concentrações a quantidade de dixantogênio, $(\text{RX})_2$, formado sobre a pirita é tão grande que é possível observar a formação de um óleo sobre a pirita, e as partículas ficam unidas umas as outras.

Os dados de adsorção foram ajustados de acordo com a equação de BET⁵⁹, mostrada pela **equação (10)**. Esta equação é utilizada para adsorção em multicamadas.

$$\frac{c}{(c_s - c)(q)} = \frac{1}{BQ} + \left(\frac{B-1}{BQ}\right)\left(\frac{c}{c_s}\right) \quad (10)$$

Tabela 1: Valores das concentrações de equilíbrio e quantidade adsorvida na construção das Isotermas de Adsorção para os três xantatos apresentadas na **figura 23**, T = 25°C, pH = 8,00, pirita de 0,125 – 0,210 mm, agitação 520 rpm.

Xantato	$10^{-4} c, \text{ mol.L}^{-1}$	$10^{-5} q, \text{ mol.g}^{-1}$
C₂XK	0,4	1,8
	0,5	3,7
	1,5	10,4
	1,8	12,2
	2,5	14,3
	3,1	15,7
	3,7	16,1
	33,0	18,5
	131,2	20,9
217,1	31,8	
C₄XK	0,5	1,8
	1,9	5,1
	3,2	6,7
	4,9	7,3
	5,4	7,7
	6,9	8,0
	51,5	8,6
	78,1	17,2

Xantato	$10^{-4} c, \text{ mol.L}^{-1}$	$10^{-5} q, \text{ mol.g}^{-1}$
C₈XK	0,2	0,2
	0,8	1,3
	1,3	2,0
	2,0	2,5
	2,8	2,8
	4,3	2,9
	5,8	2,9
	6,4	2,9
	16,2	4,1
	35,1	9,8

Onde c é a concentração de soluto no equilíbrio, c_s a concentração de saturação, ou seja a maior concentração de equilíbrio obtida pelo último ponto da isoterma, q a quantidade de soluto adsorvido em mol por grama de adsorvente, Q a quantidade de soluto adsorvido necessário para a formação da monocamada e B uma constante relacionada com a energia de interação com a superfície.

De acordo com a equação deve-se fazer um gráfico de $c / (c_s - c) \cdot (q)$ em função de c / c_s obtendo-se uma reta de coeficiente linear igual a $1 / BQ$ e coeficiente angular igual a $(B - 1 / BQ)$. Os valores calculados para a linearização das isotermas de acordo com a equação de BET estão apresentados na **Tabela 2** e o gráfico pelas **figuras 24 (a), (b) e (c)**.

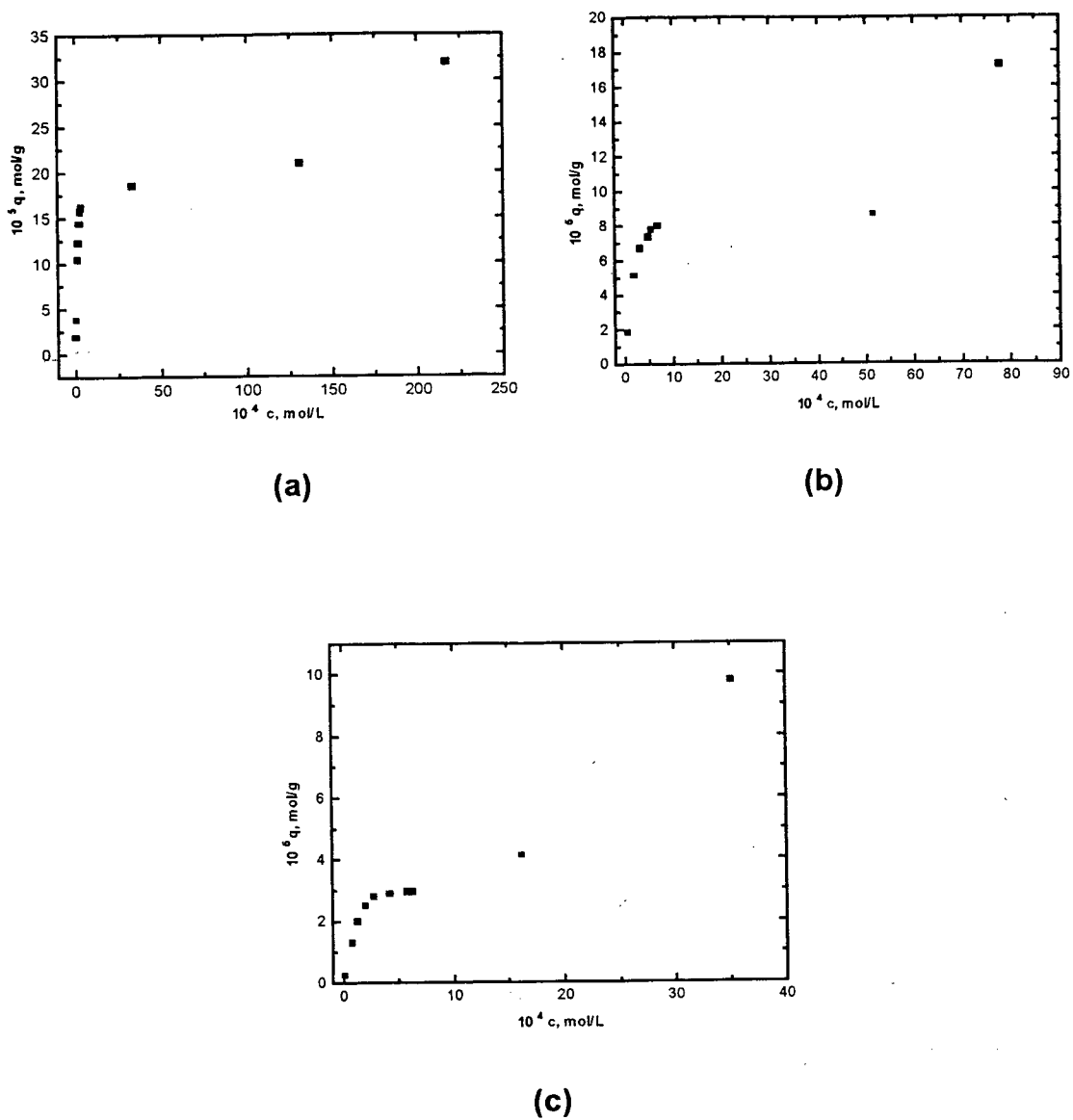


Figura 23: Isothermas de adsorção dos xantatos: $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, pirita de 0,125- 0,210 mm de diâmetro, com o borbulhamento de oxigênio, agitação 520 rpm; (a) – C_2XK , (b) – C_4XK e (c) – C_8XK .

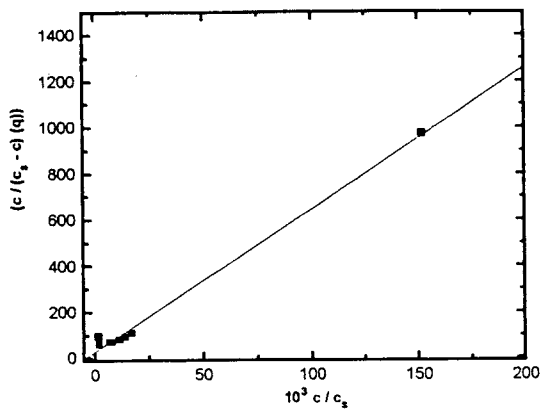
Tabela 2: Valores calculados para o ajuste dos dados das isotermas de acordo com a equação de BET.

Xantato	$10^{-3} c / c_s$	$c / (c - c_s) \cdot (q)$, g.mol ⁻¹
C₂XK	1,7	94,4
	2,3	61,4
	6,9	67,3
	8,2	67,7
	11,5	80,6
	14,2	92,0
	17,0	108,2
	152,0	970,6
C₄XK	6,4	357,1
	24,9	502,5
	40,7	634,7
	62,3	908,6
	69,5	961,1
	88,7	1.222
C₈XK	4,8	2.125
	22,7	1.822
	37,2	1.955
	58,3	2.470
	80,0	3.105
	122,6	4.853
	165,3	5.640
181,2	7.530	

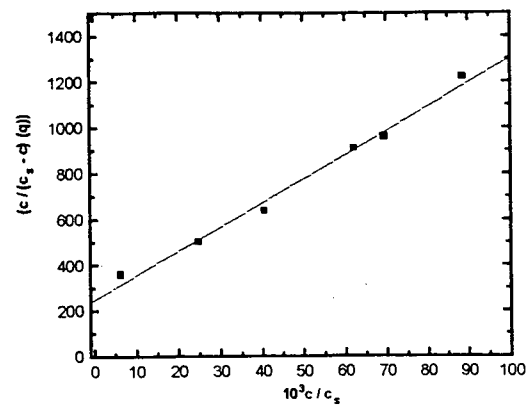
Um bom ajuste dos dados experimentais foram obtidos de acordo com a equação de BET, pode-se concluir então que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo proposto. Somente o último ponto das isotermas não obedeceu a linearização, o que é esperado devido ao valor muito alto de concentração relativa c / c_s . A **Tabela 3** mostra os valores encontrados de B e Q de acordo com a equação de BET a partir das **figura 24 (a), (b) e (c)**.

Tabela 3: Valores de B e Q encontrados de acordo com a linearização do dados experimentais pela equação de BET.

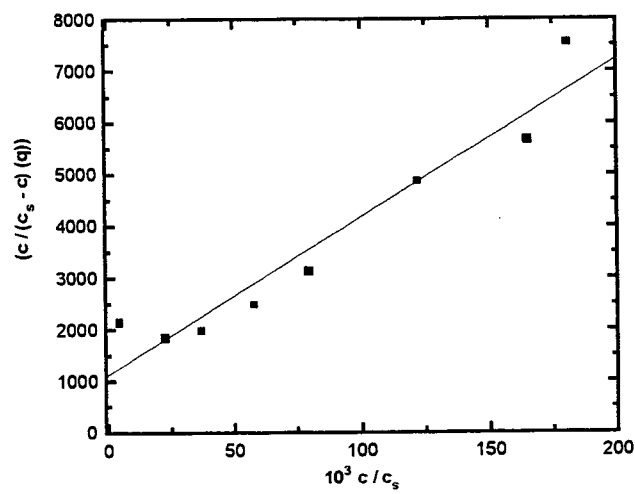
Xantato	B	$10^{-5} Q, \text{ mol.g}^{-1}$
C ₂ XK	219,7	16,0
C ₄ XK	42,9	9,3
C ₈ XK	28,2	3,1



(a)



(b)



(c)

Figura 24: Isotermas de Adsorção ajustadas de acordo com a equação de BET,

(a) – C₂XK, **(b)** – C₄XK e **(c)** – C₈XK.

A **figura 25** compara a quantidade necessária dos xantatos somente até saturação da superfície da pirita. Com o aumento da cadeia menos moléculas foram necessárias para a saturação. Fuerstenau *et al.* também observou o mesmo efeito na adsorção de xantatos de 2, 5 e 8 átomos de carbono sobre a galena⁶⁰.

Pelo gráfico da **figura 25**, observa-se que para o C₂ foi necessário cerca de $17,0 \cdot 10^{-5}$ mol por grama de pirita, para o C₄ $8,0 \cdot 10^{-5}$ mol por grama de pirita e para o C₈ $3,0 \cdot 10^{-5}$ mol por grama de pirita para a saturação, que estão de acordo com os valores de Q calculados pela equação de BET.

A menor quantidade necessária para a saturação com o aumento da cadeia carbônica está relacionado com a orientação das moléculas de xantato sobre a pirita. As moléculas não estão perfeitamente orientadas perpendicularmente à superfície⁶¹. Com isto o recobrimento da superfície é mais eficiente com o aumento do número de carbonos. Com o aumento da cadeia carbônica aumenta a área ocupada pela molécula sobre a superfície da pirita. A **figura 26** ilustra o efeito do aumento da cadeia carbônica na saturação da superfície da pirita. Em A é a adsorção do C₂, em B do C₄ e em C do C₈.

O efeito da temperatura na quantidade adsorvida foi estudado para os três xantatos, (**Figura 27**). Os valores da quantidade adsorvida em função da concentração de equilíbrio em três temperaturas estão apresentados na **Tabela 4**. Nos três casos houve um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura. Pela **figura 27 (a)** observa-se um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura para o C₂XK, em **(b)** um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura para o C₄XK e em **(c)** o mesmo efeito é observado para o C₈XK. O aumento na capacidade de adsorção com a temperatura

está relacionado com o favorecimento na oxidação do xantato aumentando a sua dimerização.

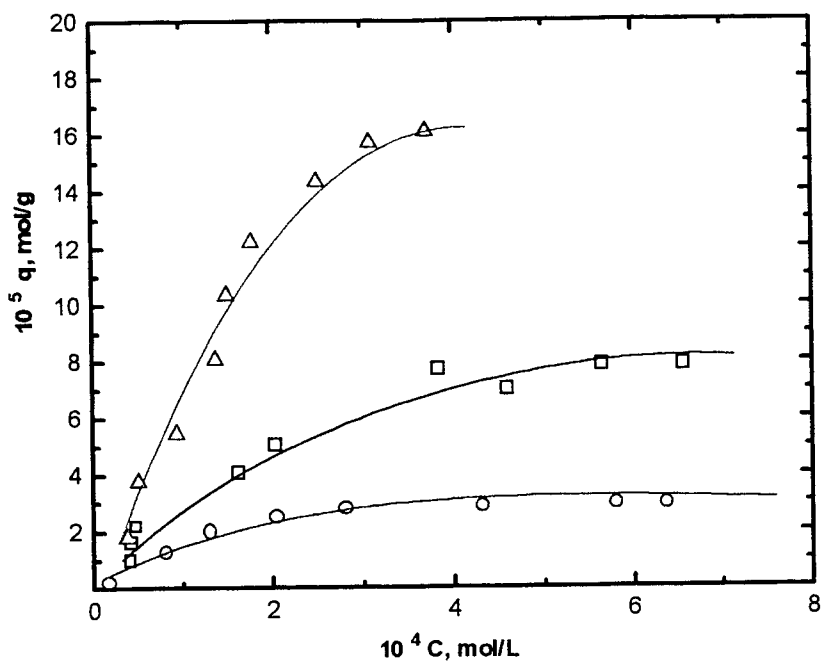


Figura 25: Isotermas de adsorção até a saturação da superfície: $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro; Δ C₂XK, \square C₄XK e \circ C₈XK.

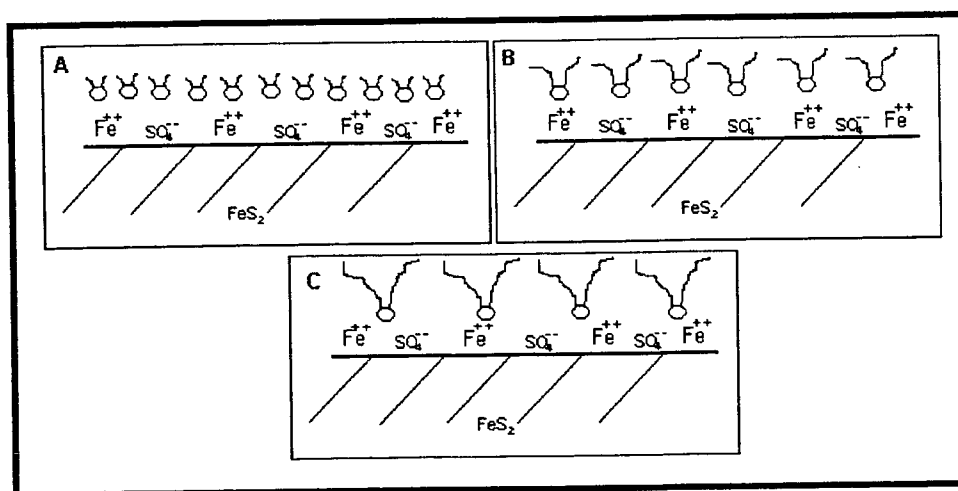


Figura 26: Efeito do aumento da cadeia carbônica na saturação da superfície da pirita.

Tabela 4: Isotermas de adsorção para os três xantatos em três temperaturas, pH = 8,00, pirita de 0,125 – 0,210 mm de diâmetro, referente a **figura 27**.

Xantato	Temperatura, °C	$10^{-4} c$, mol.L ⁻¹	$10^{-5} q$, mol.g ⁻¹
C₂XK	15	0,7	2,4
	15	1,1	5,0
	15	1,9	9,0
	15	2,3	10,7
	15	2,9	11,9
	15	3,7	13,1
	25	0,4	1,8
	25	0,5	3,8
	25	1,5	10,4
	25	1,8	12,2
	25	2,5	14,3
	25	3,1	15,7
	25	3,7	16,1
	35	0,4	2,3
	35	0,7	5,4
	35	1,0	7,5
	35	1,5	11,1
	35	2,4	17,5
	35	2,7	19,0
	35	3,4	20,3
35	4,1	20,9	

Xantato	Temperatura, °C	$10^{-4}c$, mol.L ⁻¹	$10^{-5}q$, mol.g ⁻¹
C₄XK	25	0,5	1,8
	25	1,9	5,1
	25	3,2	6,7
	25	4,9	7,3
	25	5,4	7,8
	25	6,9	8,0
	35	0,6	1,5
	35	0,7	3,3
	35	1,2	5,2
	35	1,6	7,0
	35	2,2	8,2
	35	3,6	10,0
	35	5,4	10,5
	45	0,2	2,0
	45	0,4	4,6
	45	0,7	7,0
	45	0,8	9,4
	45	1,4	11,6
	45	1,5	13,5
	45	3,4	15,0
45	4,9	16,0	
45	5,6	16,5	

Xantato	Temperatura, °C	$10^{-4}c$, mol.L ⁻¹	$10^{-5}q$, mol.g ⁻¹
C₈XK	25	0,2	0,2
	25	0,8	1,3
	25	1,3	2,0
	25	2,0	2,5
	25	2,8	2,8
	25	4,3	2,9
	25	5,8	2,9
	25	6,4	2,9
	35	0,2	0,1
	35	0,8	2,1
	35	1,3	3,0
	35	2,0	3,6
	35	3,1	4,7
	35	5,3	5,0
	35	6,9	5,2
	35	8,0	5,3
	35	7,7	5,5
	45	0,9	2,8
	45	1,5	4,7
	45	2,2	6,3
	45	3,5	7,4
	45	4,9	8,1
	45	6,2	8,5
	45	7,8	8,7

Os resultados de adsorção mostrados pela **figura 27** foram ajustados de acordo com a equação de Langmuir. A equação de Langmuir em sua forma linear foi mostrada pela **equação 4**. Onde c é a concentração de equilíbrio dos xantatos, q a quantidade adsorvida em mol por grama de pirita, K a constante de equilíbrio de adsorção-dessorção e N a quantidade máxima para saturação da superfície até a monocamada adsorvida.

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{KN} + \frac{c}{N} \quad 4$$

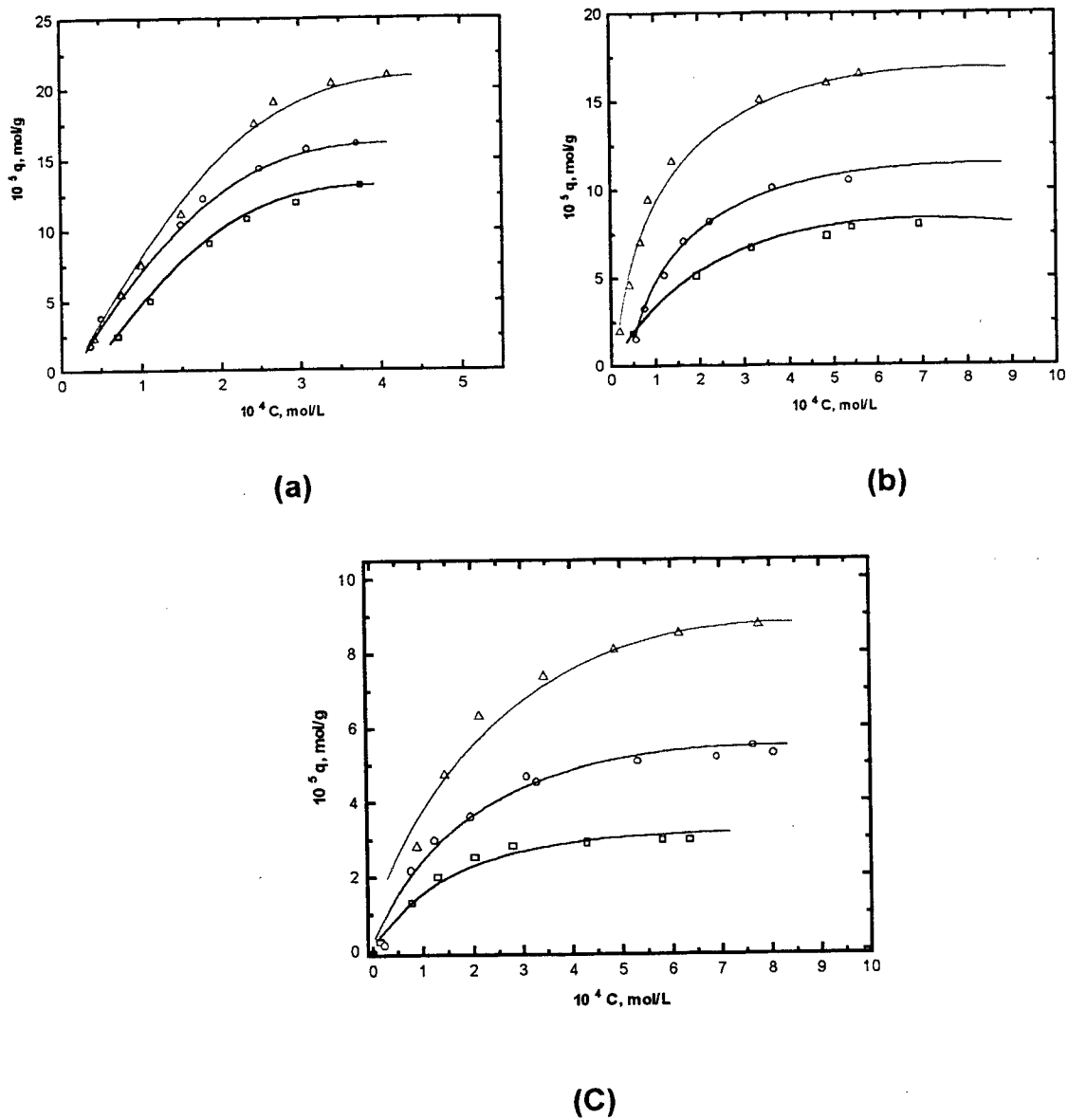


Figura 27: Isotermas de adsorção para os xantatos a diferentes temperaturas: pH = 8,00, pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro; **(a)** – C_2XK , \square 15°C, \circ 25°C e Δ 35°C, **(b)** – C_4XK , \square 25°C, \circ 35°C e Δ 45°C e **(c)** – C_8XK , \square 25°C, \circ 35°C e Δ 45°C.

Um gráfico de c/q versus c pode ser construído, e através da reta obtida encontrar os valores de K e de N . De acordo com a **equação 4** o coeficiente linear da reta é igual a $1/KN$ e o coeficiente angular igual a $1/N$. A **Tabela 5** apresenta os valores de c e de c/q para a construção dos gráficos de acordo com Langmuir e cálculo de K e N .

O ajuste dos dados de acordo com a equação de Langmuir estão mostrados pelas **figuras 28 (a), (b) e (c)**. Em **(a)** tem-se o ajuste para o C_2XK , em **(b)** para o C_4XK e em **(c)** para o C_8XK .

Para o C_4 e para o C_8 obteve-se um bom ajuste dos dados experimentais com a equação de Langmuir. Já para o C_2XK não se obteve um bom ajuste dos dados experimentais. A linearidade não foi obedecida em baixas concentrações de C_2XK . Este desvio também foi observado para o C_4 e C_8 , porém não tão acentuado.

Para a linearização e o cálculo do coeficiente angular e linear, os pontos a baixas concentrações não foram considerados. Os valores de K e N encontrados pelo ajuste de acordo com a equação de Langmuir a partir da **figura 28**, estão resumidos na **Tabela 6**.

Tabela 5: Valores de c e c/q para o ajuste dos dados de adsorção de acordo com a equação de Langmuir a diferentes temperaturas, referente a **figura 28**.

Xantato	Temperatura, °C	$10^{-4}c$, mol.L ⁻¹	c/q , g.L ⁻¹
C ₂ XK	15	0,7	2,9
	15	1,1	2,2
	15	1,9	2,0
	15	2,3	2,2
	15	2,9	2,5
	15	3,7	2,9
	25	0,4	2,0
	25	0,5	1,3
	25	1,5	1,4
	25	1,8	1,5
	25	2,5	1,7
	25	3,1	2,0
	25	3,7	2,3
	35	0,4	1,8
	35	0,7	1,4
	35	1,0	1,3
	35	1,5	1,3
	35	2,4	1,4
	35	2,7	1,4
	35	3,4	1,7
35	4,1	2,0	

Xantato	Temperatura, °C	$10^{-4}c$, mol.L ⁻¹	c/q , g.L ⁻¹
C₄XK	25	0,5	2,8
	25	1,9	3,8
	25	3,2	4,7
	25	4,9	6,6
	25	5,4	7,0
	25	6,9	8,7
	35	0,6	3,6
	35	0,7	2,3
	35	1,2	2,4
	35	1,6	2,3
	35	2,2	2,7
	35	3,6	3,6
	35	5,4	5,1
	45	0,2	1,0
	45	0,4	0,9
	45	0,7	0,9
	45	0,8	0,9
	45	1,4	1,2
	45	1,5	1,1
	45	3,4	2,2
	45	4,9	3,0
	45	5,6	3,4

Xantato	Temperatura, °C	$10^{-4}c$, mol.L ⁻¹	c/q , g.L ⁻¹
C ₈ XK	25	0,2	7,4
	25	0,8	6,2
	25	1,3	6,6
	25	2,0	8,2
	25	2,8	10,0
	25	4,3	15,0
	25	5,8	19,8
	25	6,4	21,7
	35	0,8	3,7
	35	1,3	4,3
	35	2,0	5,5
	35	3,1	6,6
	35	5,3	10,5
	35	6,9	13,4
	35	8,0	15,3
	35	7,7	14,0
	45	0,9	3,2
	45	1,5	3,1
	45	2,2	3,4
	45	3,5	4,7
	45	4,9	6,0
	45	6,2	7,3
	45	7,8	8,9

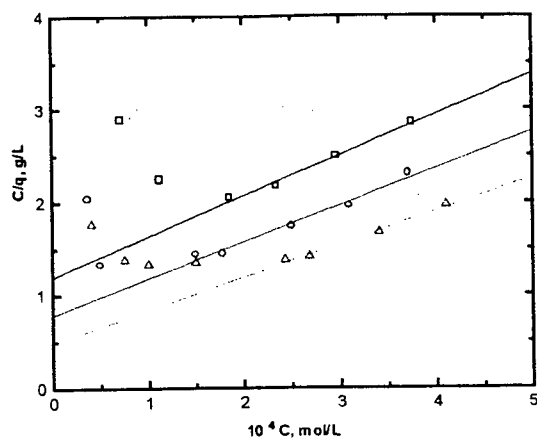
Tabela 6: Valores de K e N encontrados pelo ajuste dos dados de acordo com a equação de Langmuir para os três xantatos a diferentes temperaturas.

xantato	Temperatura, °C	10^{-4} , N, mol.g ⁻¹	K, L.mol ⁻¹
C₂XK	15	2,3	3.650
	25	2,5	5.050
	35	2,8	7.462
C₄XK	25	1,1	4.525
	35	1,5	5.291
	45	1,8	11.223
C₈XK	25	0,3	10.142
	35	0,6	7.042
	45	1,1	6.250

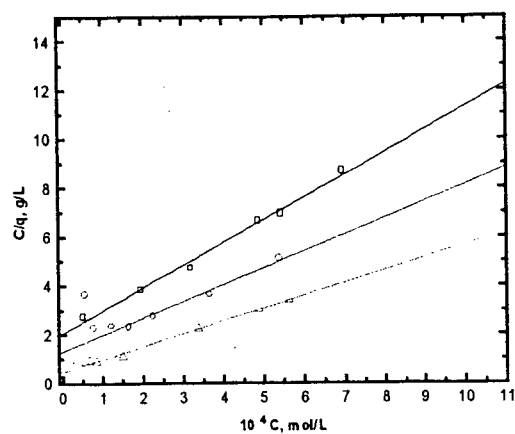
Como observado pelas isotermas a quantidade máxima adsorvida para completar a monocamada, N, aumenta com a diminuição do tamanho da cadeia e com o aumento da temperatura. Já a constante de equilíbrio K aumentou com o aumento da temperatura para o C₂ e para o C₄, característico de um processo endotérmico. E para o C₈ a constante de equilíbrio K diminuiu com o aumento da temperatura, característico de um processo exotérmico.

Considerando o tratamento teórico de Langmuir para adsorção e conhecendo a área superficial específica da pirita, foi possível estimar a área ocupada por uma molécula de cada xantato sobre a pirita pela relação³⁴: $\sigma^{\circ} = A_{\text{esp.}} / N \cdot N_A$, onde σ° é a área ocupada por uma molécula do xantato; $A_{\text{esp.}}$ a área superficial específica da pirita que é igual a 0,397 m²/g para partículas com diâmetro de 0,125 – 0,210 mm; N a quantidade máxima adsorvida para completar a monocamada, cujos valores estão descritos na **Tabela 6**; e N_A o número de Avogadro, $6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

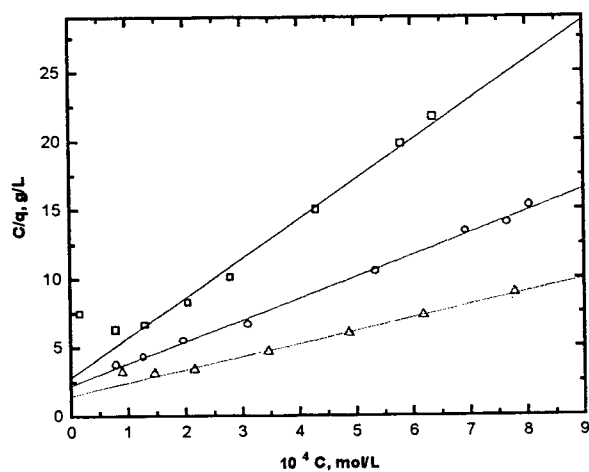
Os valores de σ° calculados à 25°C foram: $2,61 \cdot 10^{-21}$ m²/molécula para o C₂XK; $6,16 \cdot 10^{-21}$ m²/molécula para o C₄XK; e $1,90 \cdot 10^{-20}$ m²/molécula para o C₈XK. Pela isoterma de Langmuir pode-se estimar que o C₈XK ocupa uma área sobre a pirita cerca de 7,3 vezes maior do que o C₂XK, e o C₄XK uma área cerca de 2,3 vezes maior que a do C₂XK. Porém os valores de σ° encontrados são muito pequenos, o que é justificável para uma adsorção em multicamadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 28: Isothermas de adsorção ajustadas de acordo com a equação de Langmuir:

(a) – C_2XK , \square $15^\circ C$, \circ $25^\circ C$ e \triangle $35^\circ C$, (b) – C_4XK , \square $25^\circ C$, \circ $35^\circ C$ e \triangle $45^\circ C$ e (c) – C_8XK , \square $25^\circ C$, \circ $35^\circ C$ e \triangle $45^\circ C$.

Pela dependência da constante de equilíbrio com a temperatura, de acordo com a equação de van't Hoff, equação 5, foi possível o cálculo do calor de adsorção, $\Delta H_{ads.}$. E pelas relações termodinâmicas; $\Delta G_{ads.} = \Delta H_{ads.} - T\Delta S_{ads.}$, e $\Delta G_{ads.} = -RT \ln K$, pode-se encontrar também a entropia de adsorção, $\Delta S_{ads.}$, e a energia livre de adsorção, $\Delta G_{ads.}$.

Pelo gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, com a temperatura em Kelvin, (Figura 29), obteve-se uma reta com coeficiente angular igual a $-\Delta H_{ads.} / R$ e coeficiente linear igual a $\Delta S_{ads.} / R$. Os parâmetros termodinâmicos encontrados estão resumidos na Tabela 7.

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

5

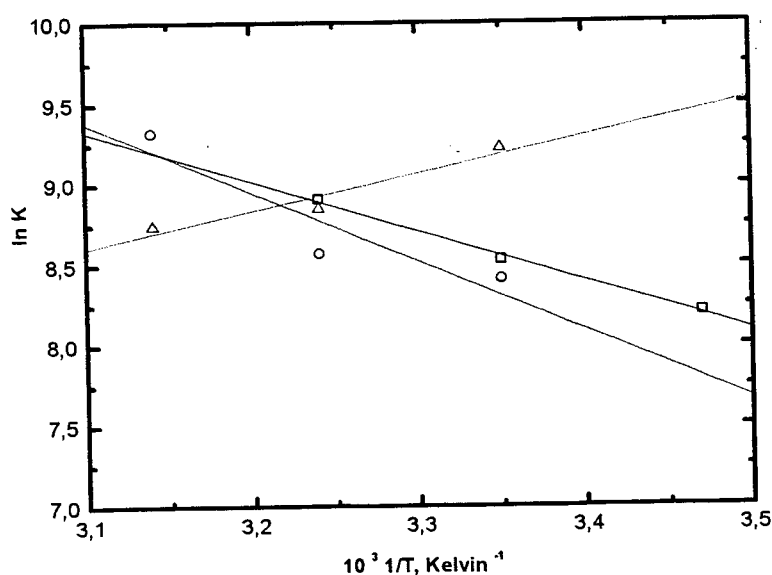


Figura 29: Gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ para o cálculo de $\Delta H_{ads.}$ e $\Delta S_{ads.}$, de acordo com a equação de van't Hoff, \square C_2XK , \circ C_4XK e \triangle C_8XK .

Tabela 7 : Parâmetros termodinâmicos de adsorção.

Xantato	$\Delta H_{ads.}$, kJ.mol ⁻¹	$\Delta S_{ads.}$, J.Kelvin ⁻¹	$\Delta G_{ads.}$, kJ.mol ⁻¹
C ₂ XK	+ 26,0	+ 156,0	- 20,9
C ₄ XK	+ 36,2	+ 190,2	- 20,0
C ₈ XK	- 18,8	+ 12,1	- 22,1

A adsorção ocorre com diminuição na energia livre, $\Delta G_{ads.}$. Os baixos valores de $\Delta H_{ads.}$ indicam que os xantatos estão adsorvidos fisicamente sobre a pirita. O processo foi endotérmico para o C₂ e para o C₄ e exotérmico para o C₈. A adsorção foi favorecida pelo aumento da cadeia carbônica e o processo passou a ser exotérmico. Os valores positivos para a entropia, $\Delta S_{ads.}$, indicam que com a adsorção o grau de desordem do sistema aumenta possivelmente devido a dessolvatação das moléculas do xantato do meio aquoso. Os parâmetros termodinâmicos também sugerem que o processo é entálpicamente favorecido pelo aumento da cadeia e entropicamente desfavorecido. O aumento da entropia e a diminuição da energia livre sugerem a espontaneidade do processo de adsorção.

Os dados também foram ajustados de acordo com a equação de Freundlich, (Figura 30) e Tabela 8. A equação de Freundlich em sua forma linear foi mostrada pela equação 7. Onde q é a quantidade de xantato adsorvido em mol por grama de pirita, c a concentração de equilíbrio e κ e n as constantes empíricas de Freundlich.

$$\ln q = \ln \kappa + \frac{1}{n} \ln c \quad (7)$$

Tabela 8: Valores de $\ln q$ e $\ln c$ para o ajuste das isotermas de acordo com a equação de Freundlich a diferentes temperaturas, referentes a **figura 30**.

Xantato	Temperatura, °C	$\ln c$	$\ln q$
C ₂ XK	15	-9,5	-10,6
	15	-9,1	-9,9
	15	-8,6	-9,3
	15	-8,4	-9,1
	15	-8,1	-9,0
	15	-7,9	-8,9
	25	-10,2	-10,9
	25	-9,9	-10,2
	25	-8,8	-9,2
	25	-8,6	-9,0
	25	-8,3	-8,8
	25	-8,0	-8,7
	25	-7,9	-8,7
	35	-10,1	-10,7
	35	-9,5	-9,8
	35	-9,2	-9,5
	35	-8,8	-9,1
	35	-8,3	-8,6
	35	-8,2	-8,5
	35	-8,0	-8,5
	35	-7,8	-8,4

Xantato	Temperatura, °C	ln c	ln q
C₄XK	25	-9,9	-10,9
	25	-8,5	-9,9
	25	-8,0	-9,6
	25	-7,6	-9,5
	25	-7,5	-9,5
	25	-7,3	-9,4
	35	-9,8	-11,0
	35	-9,5	-10,3
	35	-9,0	-9,9
	35	-8,7	-9,6
	35	-8,4	-9,4
	35	-7,9	-9,2
	35	-7,5	-9,1
	45	-10,9	-10,8
	45	-10,1	-10,0
	45	-9,6	-9,6
	45	-9,4	-9,3
	45	-8,9	-9,0
	45	-8,8	-8,9
	45	-8,0	-8,8
	45	-7,6	-8,7
	45	-7,5	-8,7

Xantato	Temperatura, °C	ln c	ln q
C₈XK	25	-11,0	-13,0
	25	-9,5	-11,3
	25	-8,9	-10,8
	25	-8,5	-10,6
	25	-8,2	-10,5
	25	-7,7	-10,4
	25	-7,5	-10,4
	25	7,4	-10,4
	35	-10,6	-13,5
	35	-9,5	-10,8
	35	-9,0	-10,4
	35	-8,5	-10,2
	35	-8,1	-10,0
	35	-7,5	-9,9
	35	-7,3	-9,9
	35	-7,1	-9,8
	35	-7,2	-9,8
	45	-9,3	-10,5
	45	-8,8	-10,0
	45	-8,4	-9,7
	45	-8,0	-9,5
	45	-7,6	-0,4
	45	-7,4	-9,4
	45	-7,2	-9,3

As constantes foram determinadas fazendo-se um gráfico de $\ln q$ versus $\ln c$, e através do coeficiente angular encontra-se n e pelo coeficiente linear encontra-se κ . Não foram obtidos um bom ajuste dos dados experimentais para os três xantatos. A linearidade não foi obedecida a baixas concentrações dos xantatos. Os valores das constantes estão mostradas pela **Tabela 9**.

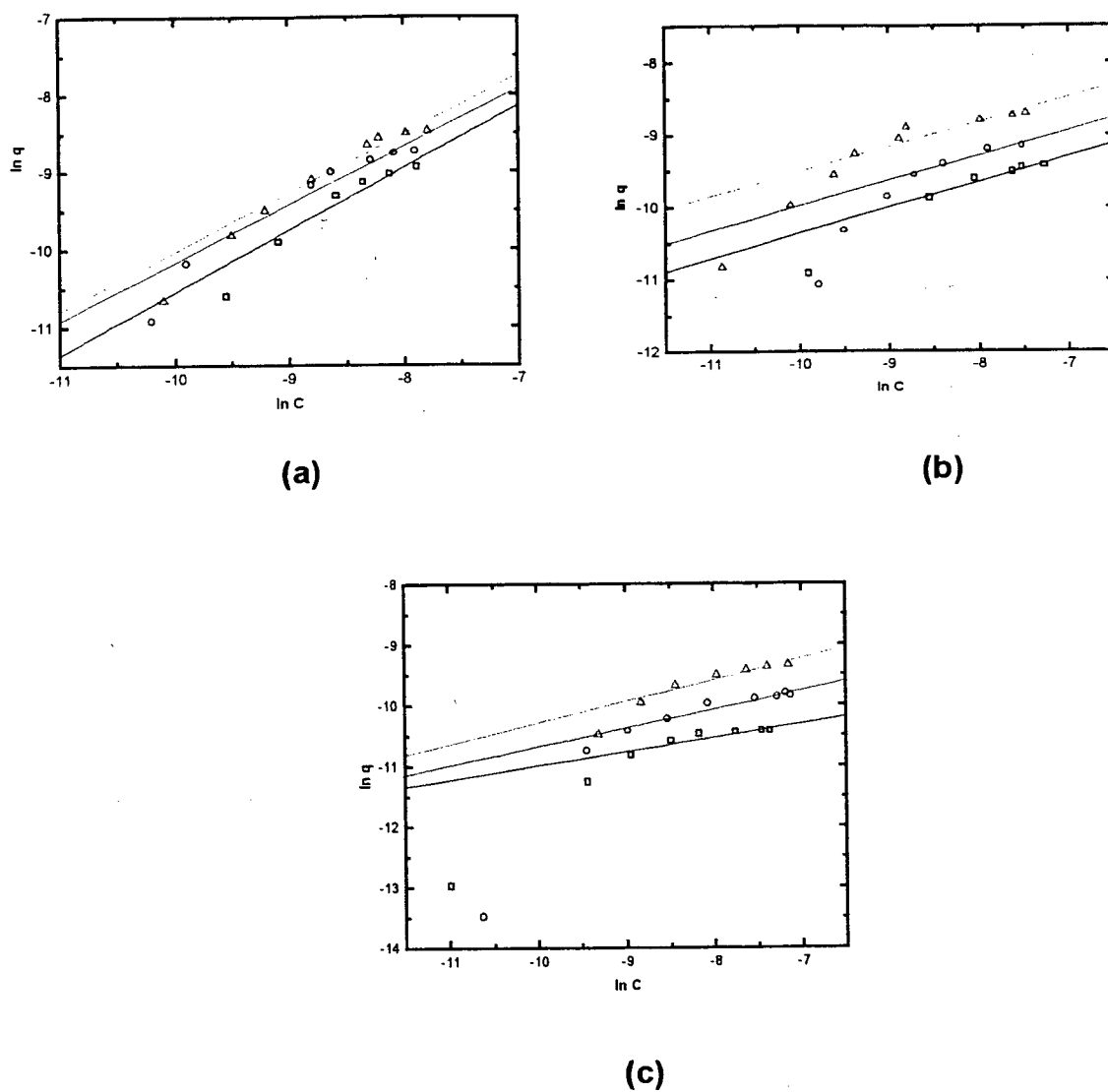


Figura 30: Isotermas de adsorção ajustadas de acordo com a equação de Freundlich: **(a)** - para o C_2XK , \square 15°C, \circ 25°C e Δ 35°C, **(b)** - para o C_4XK , \square 25°C, \circ 35°C e Δ 45°C e **(c)** - para o C_8XK , \square 25°C, \circ 35°C e Δ 45°C.

Tabela 9: Valores das constantes de Freundlich, n e κ , a diferentes temperaturas para os três xantatos.

Xantato	Temperatura, °C	n	κ
C₂XK	15	1,24	0,082
	25	1,33	0,070
	35	1,31	0,090
C₄XK	25	2,83	0,0010
	35	2,88	0,0015
	45	2,91	0,0023
C₈XK	25	4,33	0,0002
	35	3,24	0,0005
	45	2,83	0,0011

O valor de n sempre é maior que um e está relacionado com a afinidade do sistema pela adsorção. O ajuste dos dados de acordo com a equação de Freundlich está de acordo com o de Langmuir. A afinidade do sistema xantato-pirita aumenta com o aumento do tamanho da cadeia. Para o C₂ e para o C₄ a afinidade aumentou com a temperatura e para o C₈ a afinidade diminuiu com a temperatura.

O valor de κ está relacionado com a capacidade de adsorção, e aumentou com a temperatura para os três xantatos estudados. A constante κ diminuiu com o

aumento da cadeia carbônica, já que com o aumento da cadeia a capacidade de adsorção diminui.

O efeito do pH na quantidade de xantato adsorvido foi estudado para o C_4XK , (**Figura 31**). As adsorções foram realizadas em pH = 8,00, em água; em pH = 4,50 utilizando tampão acetato na concentração de $3,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L; e em pH = 9,50 utilizando tampão trizma na concentração $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Pelos resultados nota-se uma afinidade bem maior do sistema pirita-xantato em pH 4,50. O xantato foi adicionado sobre a pirita acompanhando-se a quantidade adsorvida até o equilíbrio. Em pH = 4,50 o equilíbrio foi atingido rapidamente e novas adições foram realizadas sucessivamente, sendo que a saturação aparentemente não foi observada. Nota-se pela isoterma que numa quantidade perto de $10 \cdot 10^{-5}$ mol/g existe uma tendência a saturação e logo após a continuidade na adsorção. Em pH = 8,00 e 9,50 o equilíbrio foi atingido lentamente e a afinidade pela adsorção é bem menor.

A mudança de pH altera o sinal da carga superficial total da pirita^{5, 61}. A partir de medidas de mobilidade eletroforética e cálculo de potencial zeta, verificou-se que a carga superficial total da pirita é nula em pH = 7,00, chamado de ponto isoelétrico. Em pH ácido de 4,50 a superfície está positivamente carregada, passando para uma superfície negativamente carregada em valores de pH acima de 7,00.

A maior afinidade do sistema pirita-xantato em pH = 4,50 pode ser explicada por dois motivos. Primeiro devido a carga superficial total da pirita estar positiva neste pH, o que facilita a interação com o íon RX^- . E segundo a reação de oxidação do xantato é favorecida em pH ácido. Porém, os xantatos são muito instáveis em pH ácido⁵ não sendo possível trabalhar em pH abaixo de 4,50.

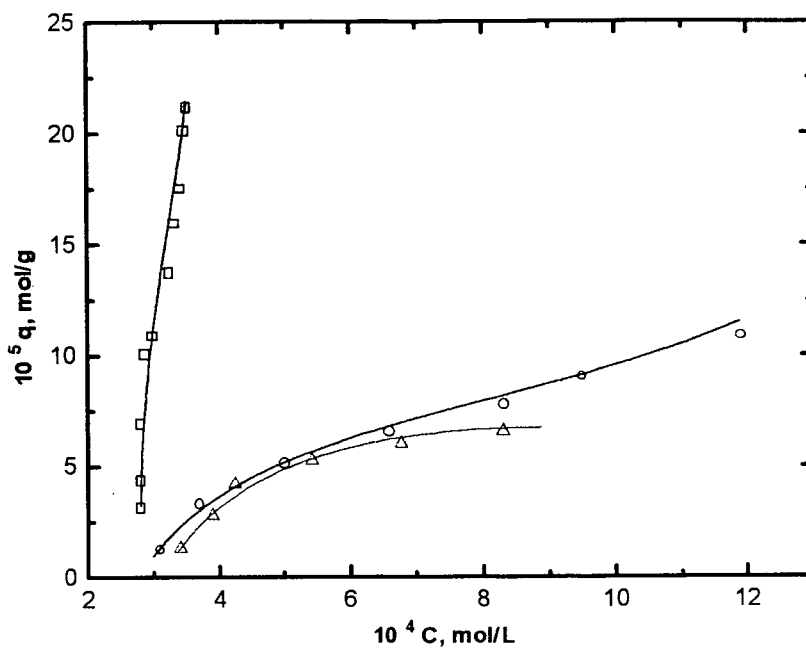


Figura 31: Efeito do pH na isotema de adsorção para o C_4XK ; 1g de pirita 0,210 – 0,297 mm de diâmetro, $T = 25^\circ C$, \square pH = 4,50, \circ pH = 8,00 e Δ pH = 9,50.

5.2.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é uma ferramenta importante para elucidar o mecanismo da adsorção. O processo de adsorção de xantatos sobre pirita envolve 5 etapas distintas⁶³⁻⁶⁴, são elas: 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 e 5 – transporte de massa dos produtos através da solução.

Estudos anteriores¹⁰ do mecanismo de adsorção do etilxantato de potássio, C_2XK , sobre a pirita mostraram que a cinética é controlada pelo transporte de massa da solução para a interface sólido-líquido, envolvendo difusão externa. Não ocorre difusão interna já que a pirita possui uma área superficial muito pequena com baixa porosidade interna.

Os principais critérios na avaliação da importância da difusão externa são a concentração inicial do soluto, a agitação do meio, a área superficial do sólido e a temperatura. A difusão se torna mais lenta com o aumento da concentração. Um aumento na agitação não altera a velocidade dos processos controlados pela superfície, porém aumenta a velocidade de difusão externa. O aumento da área superficial externa também influencia a velocidade de adsorção, e a energia de ativação para processos controlados pela difusão é baixa, geralmente de 2 a 5 kcal/mol.

A seguir são apresentados e discutidos resultados da cinética de adsorção dos três xantatos estudados C_2XK , C_4XK e C_8XK . O efeito do tamanho da cadeia é avaliado na velocidade de adsorção, como também a concentração inicial dos

xantatos, a temperatura, a área superficial da pirita, a agitação, o pH e a oxidação da superfície da pirita.

5.2.2.1 Efeito da Concentração Inicial dos Xantatos

A **figura 32** mostra o acompanhamento da velocidade de adsorção a diferentes concentrações de C_2XK . O aumento da sua concentração inicial faz com que a velocidade de adsorção diminua. Este resultado está de acordo com um processo controlado pelo transporte de massa.

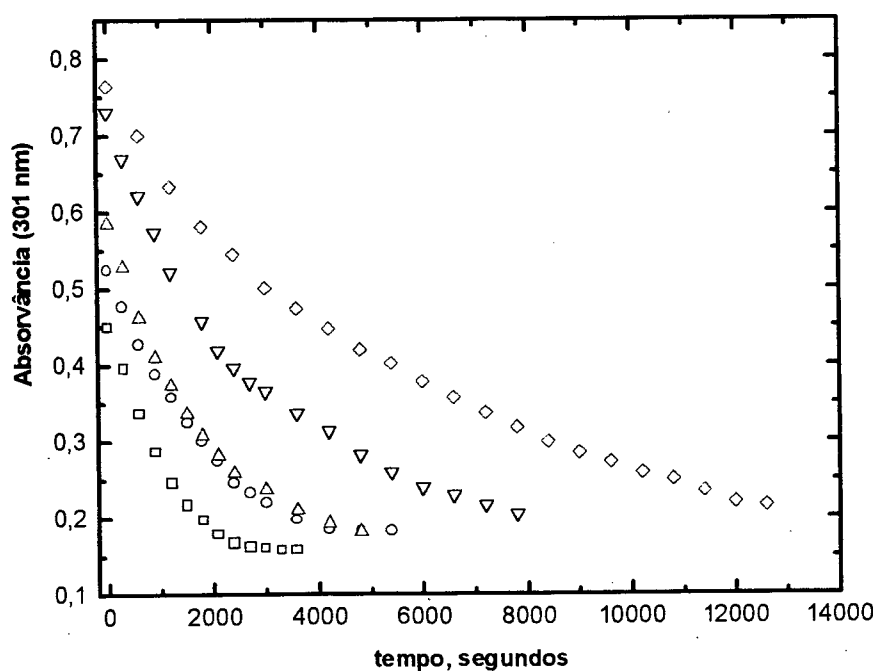


Figura 32: Efeito da concentração inicial do C_2XK na velocidade de adsorção: 1g de pirita 0,125-0,210 mm de diâmetro, pH = 8,00, T = 25° C, agitação de 520 rpm, \square $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \circ $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \triangle $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, ∇ $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e \diamond $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

O efeito da concentração na velocidade de adsorção do C_4XK está mostrado pela **figura 33**. Como o C_2XK a velocidade de adsorção diminui com o aumento da concentração. O fato interessante é que com o aumento da concentração aparece um ombro no gráfico da **figura 33** característico de um processo em duas etapas. Um etapa inicial rápida e uma segunda lenta. Este resultado sugere a presença de dois processos paralelos, um rápido e outro lento.

Utilizando 1g de pirita a segunda etapa apareceu na concentração de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, o que equivale a $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de xantato em solução. Pelas isotermas de adsorção a superfície da pirita está com uma monocamada completa com uma quantidade de $0,8 \cdot 10^{-4}$ mol/g de C_4 , (**Figura 25**).

A quantidade adsorvida até o aparecimento da segunda etapa equivale a $0,45 \cdot 10^{-4}$ mol, na concentração de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $0,41 \cdot 10^{-4}$ mol na concentração de $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L; e $0,40 \cdot 10^{-4}$ mol na concentração de $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Portanto a quantidade adsorvida para que a segunda etapa apareça é praticamente a mesma para as três concentrações. Este resultado sugere que a primeira etapa está relacionada com a ocupação das moléculas pelos primeiros sítios de adsorção. A segunda etapa está relacionada com a diminuição dos sítios ativos sobre a superfície, e por ser uma molécula que ocupa uma área maior o contato das próximas moléculas é dificultado diminuindo a velocidade de formação do $(RX)_2$ e conseqüentemente reduzindo a velocidade de adsorção. Outra possibilidade seria a primeira etapa rápida relacionada com a oxidação do xantato e a segunda etapa lenta relacionada com a difusão superficial da espécie oxidada que deixa espaço para outras moléculas serem oxidadas.

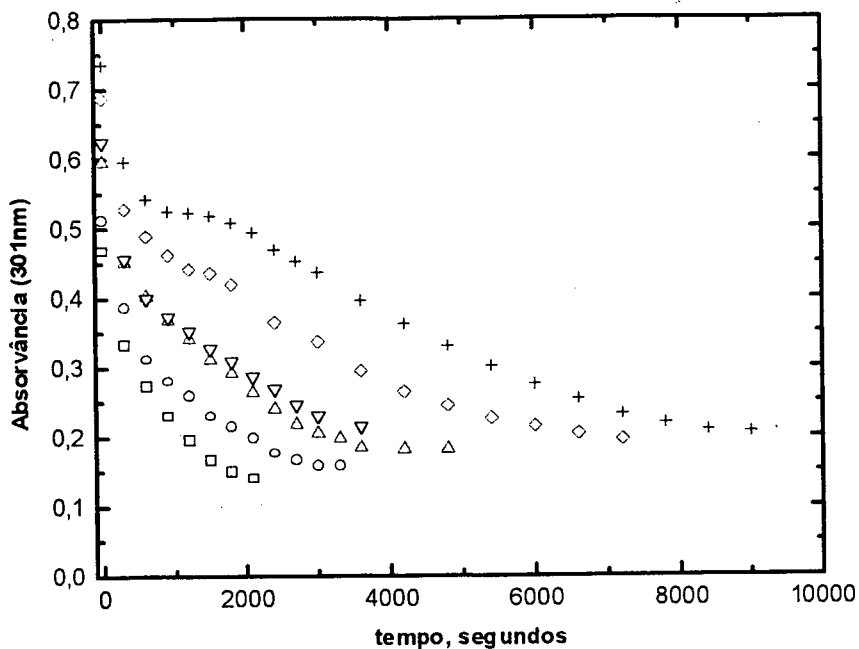


Figura 33: Efeito da concentração inicial do C_4XK na velocidade de adsorção: 1g de pirita 0,125-0,210 mm de diâmetro, pH = 8,00, T = 25° C, agitação de 520 rpm, \square $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \circ $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \triangle $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, ∇ $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \diamond $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $+$ $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L e \times $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Na adsorção do C_2XK não se observa o aparecimento da segunda etapa, pois a quantidade necessária para a saturação da superfície inicia-se em torno de $17,0 \cdot 10^{-5}$ mol/g. Ou seja, a quantidade para a saturação da superfície com o C_2 é muito grande, e a velocidade de adsorção do C_2 torna-se muito lenta em soluções de concentrações acima de $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Um outro motivo é que a difusão superficial do C_2XK é rápida.

O efeito da concentração na velocidade de adsorção do C₈XK está mostrado pela **figura 34**, e é semelhante ao do C₄XK. Porém, o processo é ainda mais rápido não sendo possível acompanhar a velocidade de adsorção para concentrações menores do que $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Com o aumento da cadeia o transporte das moléculas da solução para a interface é favorecido. A molécula sendo mais hidrofóbica tende a fugir do meio aquoso e se adsorver rapidamente sobre a pirita. Portanto, em soluções de concentrações menores de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L de C₈XK o efeito da difusão é eliminado e a adsorção é rápida. As isotermas de adsorção também indicaram a maior afinidade adsorvente-adsorvato com o aumento da cadeia carbônica dos xantatos.

A constante de velocidade pode ser calculada pela linearização da **equação 8** de acordo com uma cinética de primeira ordem. Para fins de comparação do efeito do tamanho da cadeia carbônica na velocidade de adsorção, o gráfico da constante observada em função da concentração dos três xantatos está mostrado pela **figura 35**.

$$-d[\text{RXK}]/dt = k_{\text{obs.}} [\text{RXK}]$$

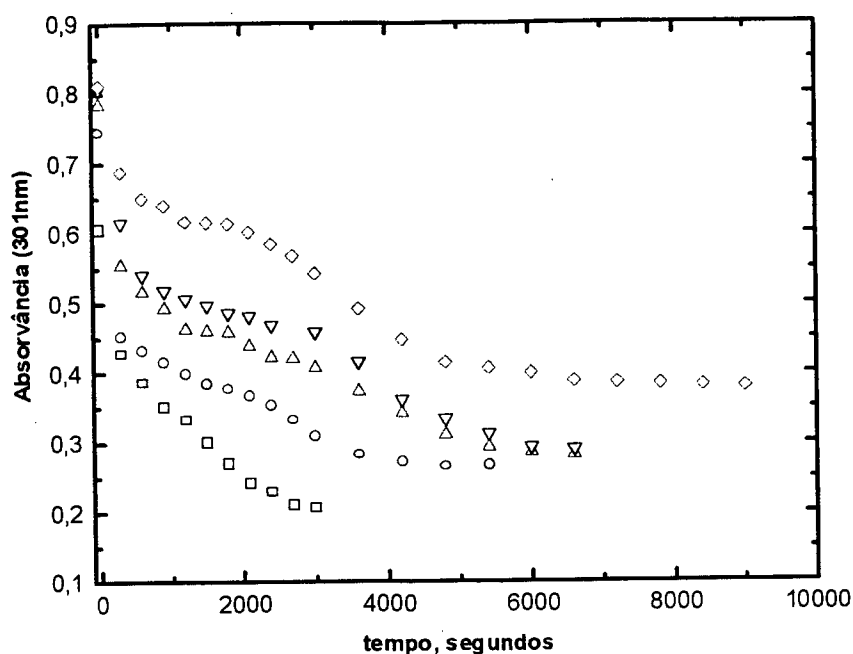


Figura 34: Efeito da concentração inicial do C_8XK na velocidade de adsorção: 1g de pirita 0,125-0,210 mm de diâmetro, pH = 8,00, T = 25° C, agitação de 520 rpm, \square $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \circ $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \triangle $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, ∇ $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e \diamond $4,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Em concentrações altas de C_4 e C_8 , quando existem dois equilíbrios, somente foi considerado o segundo equilíbrio para o cálculo da constante. Os dois equilíbrios, para o C_4 e para o C_8 , foram observados a partir de uma concentração acima de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Nesta concentração, de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a velocidade de adsorção do C_2 e do C_4 foram semelhantes, sendo que a do C_4 foi levemente maior, para o C_2 $k_{obs.} = 0,43 \cdot 10^{-3}$ seg.⁻¹ e para o C_4 $k_{obs.} = 0,51 \cdot 10^{-3}$ seg.⁻¹. Já a velocidade de adsorção para o C_8 foi cerca de 4 vezes maior.

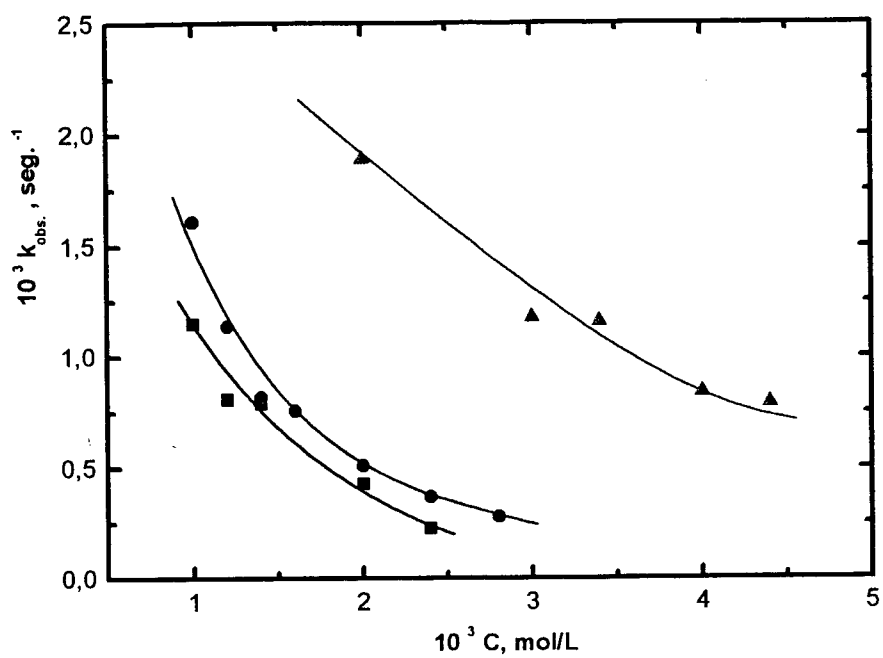


Figura 35: Constante de velocidade observada em função da concentração inicial dos xantatos: $T = 25^\circ C$, $pH = 8,00$, ■ C_2XK , ● C_4XK , ▲ C_8XK .

5.2.2.2 Efeito da Temperatura

O aumento da temperatura proporcionou um aumento na velocidade de adsorção dos xantatos. A **figura 36** mostra o efeito do aumento da temperatura na velocidade de adsorção do C_2XK , na concentração inicial de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

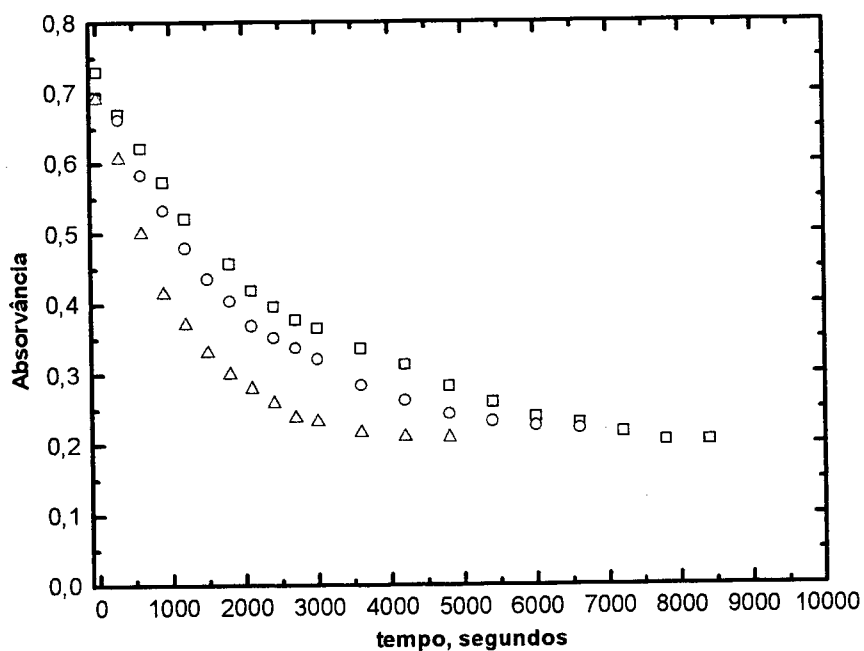


Figura 36: Efeito do aumento da temperatura na velocidade de adsorção do C_2XK ; concentração inicial de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, 1g de pirita de 0,125 – 0,210 mm, pH = 8,00, agitação 520 rpm, \square T = 25°C, \circ T = 35°C, \triangle T = 45°C.

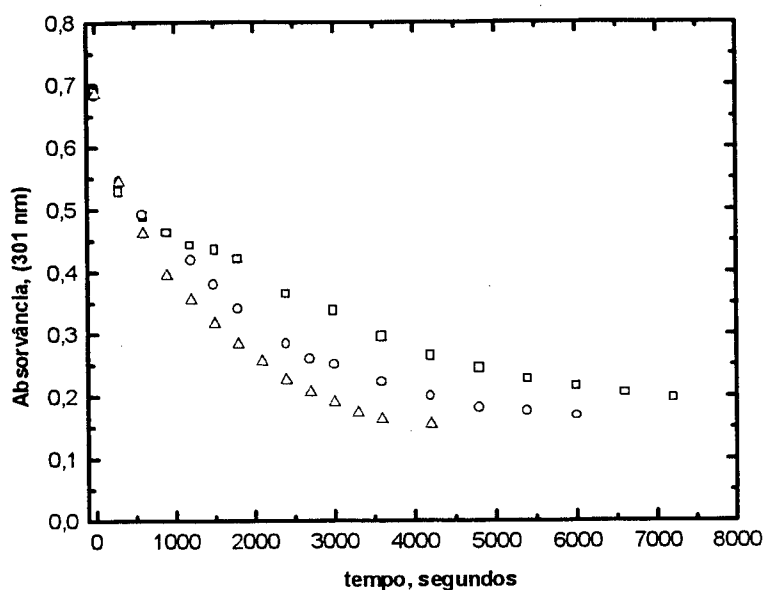
O efeito da temperatura na velocidade de adsorção para o C₄ e para o C₈ está mostrado pelas **figuras 37 (a) e 37 (b)**, respectivamente. Também houve um aumento na velocidade de adsorção com o aumento da temperatura, e o processo de adsorção passou de duas etapas para somente uma etapa.

Estes resultados estão de acordo com os das isotermas de adsorção, em que o aumento da temperatura aumenta a capacidade de adsorção pelo aumento da dimerização do xantato. A primeira etapa passa a ser muito rápida e a segunda é determinante.

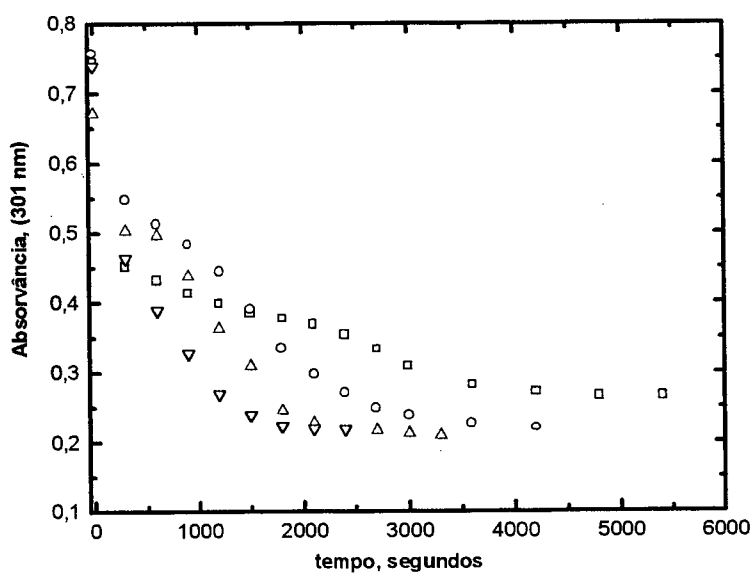
As constantes cinéticas para o C₄XK e para o C₈XK foram calculadas desprezando a primeira etapa de adsorção. A **Tabela 10** mostra os valores das constantes para os três xantatos e também a energia de ativação de Arrhenius. A energia de ativação para o processo pôde ser calculada de acordo com a equação linearizada de Arrhenius, **equação 11**. Fez-se um gráfico de ln k versus 1/T obtendo uma reta de coeficiente angular igual a $-E_a/RT$, **figura 38**. Sendo E_a a energia de ativação, A o fator de freqüência, R a constante dos gases 8,27 Joule.Kelvin⁻¹mol⁻¹ e T a temperatura absoluta.

Os baixos valores encontrados para as energias de ativação são comuns para processos controlados por difusão.

$$\ln K_{obs} = \ln A - E_a/RT$$



(a)



(b)

Figura 37: Efeito da temperatura na velocidade de adsorção: 1g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, pH = 8,00, agitação 520 rpm; **(a)** C₄XK , concentração inicial $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \square T = 25°C, \circ T = 35°C e \triangle T = 45°C, **(b)** C₈XK , concentração inicial $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, \square T = 25°C, \circ T = 35°C \triangle T = 45°C e ∇ T = 55°C.

Tabela 10: Constante de velocidade em função da Temperatura e energia de ativação para o processo de adsorção

Xantato	Temperatura, °C	$10^{-3} k_{obs}, \text{seg.}^{-1}$	Energia ativação, KJ.mol ⁻¹
C₂XK	25	0,36	
	35	0,50	
	45	0,88	35,3
C₄XK	25	0,43	
	35	0,66	
	45	1,00	32,6
C₈XK	35	0,87	
	45	1,36	
	55	1,62	25,9

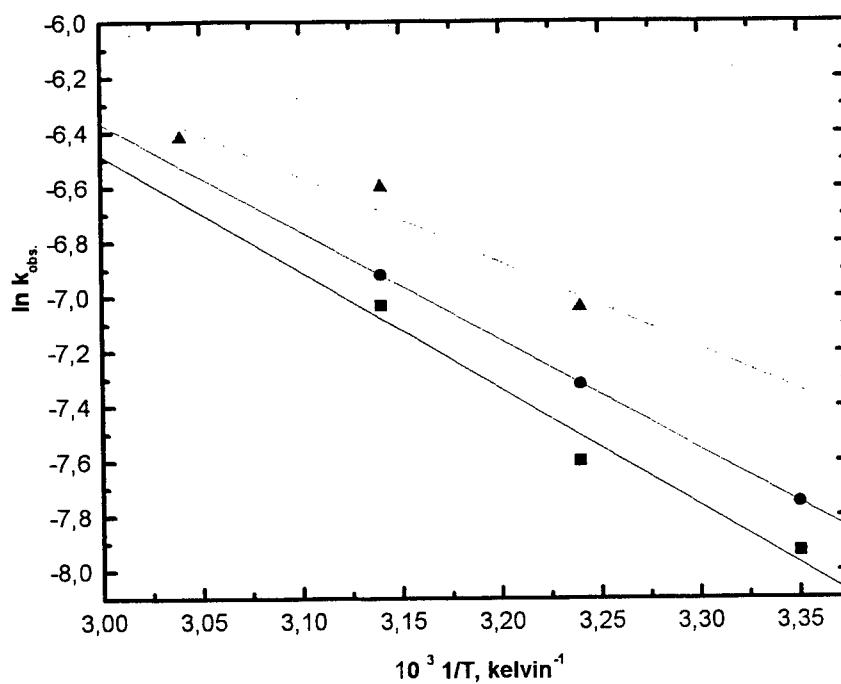


Figura 38: Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação, pH = 8,00; ■ C₂XK, concentração de 2,0 · 10⁻³ mol/L, Ea = 35,3 kJ/mol, ● C₄XK, concentração de 2,0 · 10⁻³ mol/L, Ea = 32,6 kJ/mol e ▲ C₈XK, concentração de 3,0 · 10⁻³ mol/L, Ea = 25,9 kJ/mol.

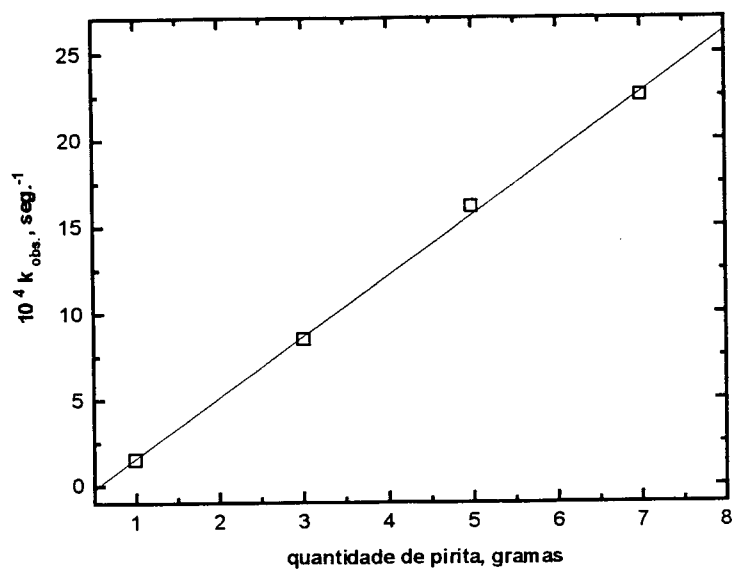
5.2.2.3 Efeito da Área Superficial da Pirita e da Agitação

As **figuras 39 (a)** e **39 (b)** mostram a dependência da área superficial e da agitação, respectivamente, na velocidade de adsorção do C_2XK . A constante de velocidade observada de primeira ordem, k_{obs} , aumentou linearmente com o aumento da área superficial da pirita, **figura 39 (a)**, que está de acordo para processos controlados por difusão externa¹⁰.

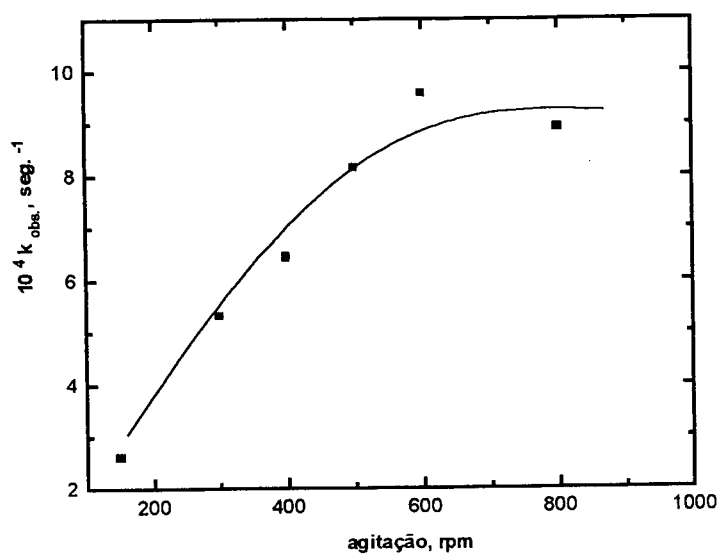
O aumento da agitação, **figura 39 (b)**, também fez aumentar a constante de velocidade. Porém, com agitação acima de 600 rpm o processo passa a ser independente da agitação¹⁰. O efeito da difusão é eliminado com o aumento da agitação. A dependência da área superficial e da agitação segue a **equação 9**.

$$k_{obs} = k [\text{área superficial}] \cdot f_{agitação} \quad 9$$

Para o C_4 e para o C_8 o aumento na área superficial disponível para a adsorção faz com que o processo passe de duas para somente uma etapa. Esta dependência está mostrada pela **figura 40 (a)** para o C_4XK e pela **figura 40 (b)** para o C_8XK . Com o aumento da quantidade de pirita aumenta também a quantidade de espécies responsáveis pela oxidação do xantato, e a capacidade de adsorção é bem maior. Portanto somente a primeira etapa rápida é observada com o aumento da massa de pirita.

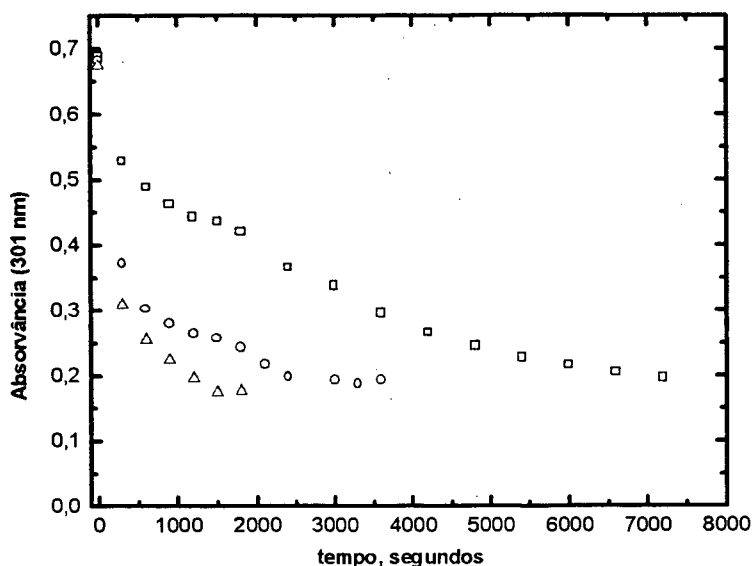


(a)

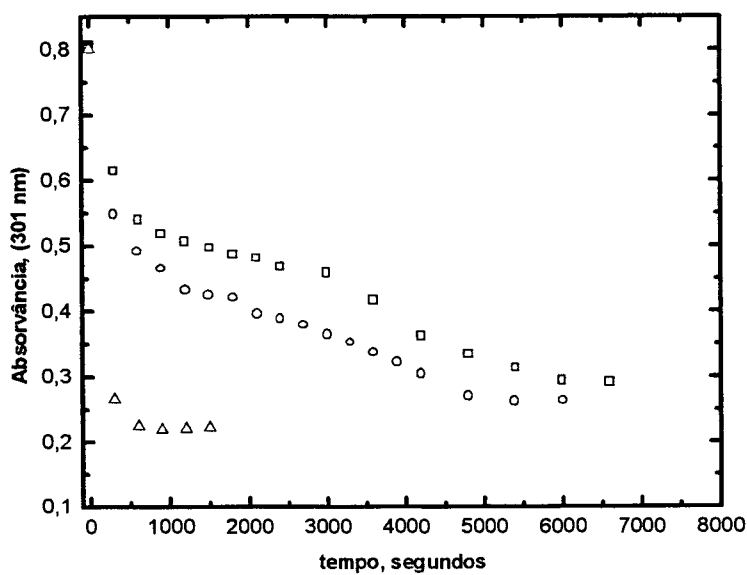


(b)

Figura 39: (a) Efeito da quantidade de pirita, $A_{esp.} = 0,246 \text{ m}^2/\text{g}$, e (b) da agitação na velocidade de adsorção do C_2XK , $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, concentração de $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.



(a)



(b)

Figura 40: Efeito da quantidade de pirita no desaparecimento do xantato da solução; pirita de 0,125 - 0,210 mm de diâmetro, $A_{esp} = 0,397 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{pH} = 8,00$, $T = 25^\circ\text{C}$: **(a)** para o C_4XK , concentração inicial = $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, \square 1g, \circ 2g e \triangle 3g de pirita. **(b)** para o C_8XK , concentração inicial de $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, \square 1g, \circ 1,5g e \triangle 2,0 g de pirita.

A agitação também influencia a velocidade de adsorção do C_4XK e do C_8XK . O efeito da agitação na velocidade de adsorção do C_8XK está mostrado pela **figura 41**.

Com uma agitação de 350 rpm as partículas de pirita não ficam em suspensão e tendem a se depositar no fundo do reator. Com isto, o contato da pirita com as moléculas do xantato não é eficiente.

Para uma agitação acima de 400 rpm as partículas ficam em suspensão, o contato fica mais eficiente e a velocidade da primeira etapa passa a ser independente da agitação. Já a segunda etapa tende a ficar independente da agitação com um rotação acima de 520 rpm. Isto mostra que a agitação tem um efeito maior sobre a velocidade de adsorção da segunda etapa.

Este resultado indica que independentemente da difusão o processo de adsorção ocorre em duas etapas, a primeira etapa está relacionada com a adsorção do xantato e a segunda com a sua polimerização. A segunda etapa não é favorecida para uma velocidade de agitação muito alta, de 700 rpm.

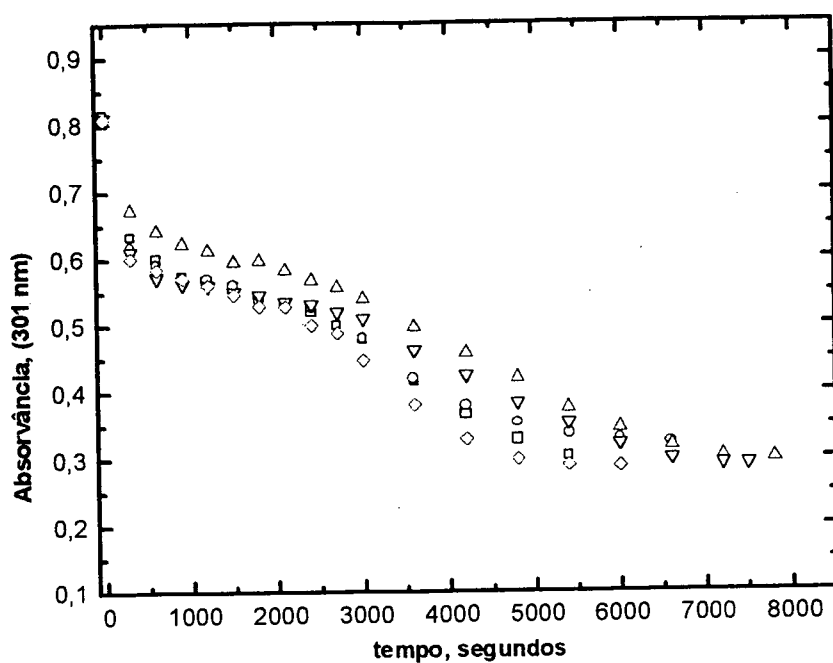


Figura 41: Efeito da agitação na velocidade de adsorção do C_8XK : 1g de pirita de 0,105-0,125 mm, concentração inicial $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $T = 25^\circ C$, $pH = 8,00$; Δ 350 rpm, ∇ 400 rpm, \square 520, \diamond 600 rpm e \circ 700 rpm.

5.2.2.4 Efeito da Oxidação da Superfície da Pirita

No início do capítulo foi visto que a presença do oxigênio em solução aumenta a velocidade de adsorção dos xantatos, devido ao auxílio na formação de espécies oxidantes sobre a superfície da pirita.

A **figura 42** mostra o mesmo experimento da **figura 21** realizado com o C_8XK , onde foi analisado a influência da presença do oxigênio em solução. A diferença é que na **figura 42** o C_8XK está mais diluído, numa concentração de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Nestas condições a velocidade de adsorção do C_8XK até a primeira etapa foi a mesma com o oxigênio em solução e sem o oxigênio em solução.

Com a diluição da solução o C_8XK se adsorve rapidamente não importando a presença do oxigênio no meio até o primeiro equilíbrio ser atingido. Com o início da segunda etapa de adsorção a presença do oxigênio em solução é importante pois começa a atuar na oxidação do xantato. Este resultado também indica que o aparecimento da segunda etapa está relacionado com a dificuldade de oxidação do xantato devido ao preenchimento dos sítios oxidantes. O polímero formado protege a oxidação da molécula de xantato posterior.

Como no experimento da **figura 21**, após a pirita ser tratada com nitrogênio, o processo ocorre em somente uma etapa pois os sítios de adsorção estão semelhantes, ocupados pelo nitrogênio, não havendo diferença na velocidade de adsorção entre a primeira e segunda etapa.

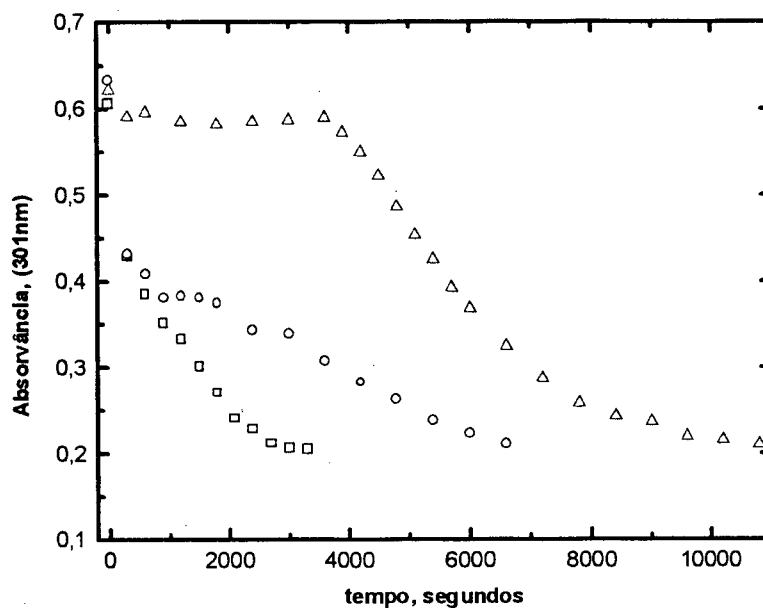


Figura 42: Influência do oxigênio em solução na velocidade de adsorção do C_8XK ; concentração inicial de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, 1g de pirita 0,125-0,210 mm, $T = 25^{\circ}C$, $pH = 8,00$: □ com oxigênio, ○ sem oxigênio e Δ com nitrogênio até 3600, após meio oxigenado.

Um parâmetro importante para a separação da pirita por flotação é a sua oxidação^{4,6,7,62}, que pode ocorrer durante o processo geoquímico, sob condições operacionais nas minas e durante o seu estágio de moagem. A oxidação também pode ser acelerada por agentes oxidantes como íons férrico e oxigênio.

A oxidação da pirita é um fenômeno complexo que é controlada por reações na interface. O estágio final da oxidação trata-se de um filme de óxido ou hidróxido na superfície do mineral, na forma de goetita, magnetita ou hematita.

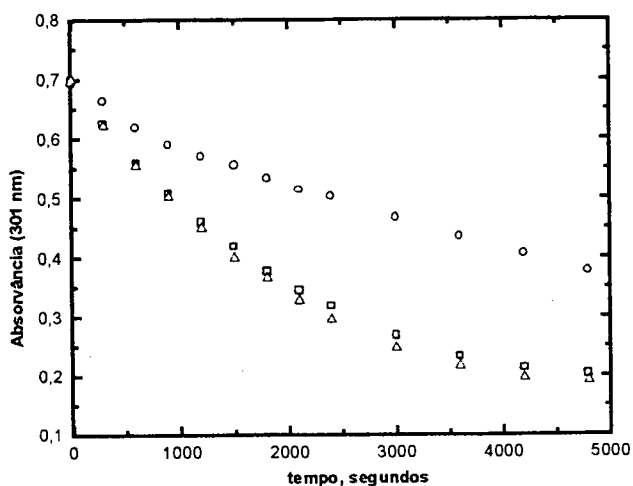
Os vários mecanismos propostos para a oxidação da pirita envolvem a adsorção de oxigênio molecular ou moléculas de água com a formação de vários intermediários como íons férrico, ferroso, sulfato e sulfito; enxofre e hidróxido férrico.

A formação destes intermediários sobre a pirita pode mudar sua afinidade pela água. A pirita apresenta uma superfície hidrofílica, porém se ocorrer a formação de enxofre elementar ou polisulfetos sua superfície passa a ser hidrofóbica. A oxidação da pirita pode então influenciar na sua separação do carvão por flotação.

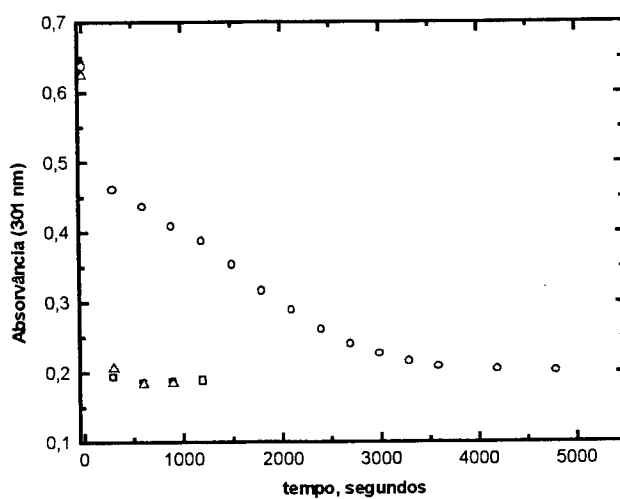
Experimentos realizados com o C₂XK mostraram que a oxidação da superfície da pirita aumenta a velocidade de adsorção¹⁰. Quando se trabalhou com amostras de pirita recém moída, o equilíbrio de adsorção foi atingido após 200 minutos. Trabalhando nas mesmas condições com uma amostra preparada a aproximadamente 1 ano, o equilíbrio de adsorção foi atingido após 70 minutos. A amostra recém moída comportou-se como a envelhecida quando sua oxidação foi forçada com sucessivos tratamentos com oxigênio molecular. O tratamento com O₂ foi realizado colocando a pirita numa bureta e passando um fluxo de O₂ durante um período de 30 minutos durante 15 dias. Portanto a velocidade de adsorção aumenta quando a pirita atinge um nível avançado de oxidação.

Novos experimentos realizados com o C₂ e com o C₈ mostraram que o oxigênio molecular adsorvido não é a espécie responsável pela oxidação do xantato. Sua presença sobre a pirita faz diminuir a velocidade de adsorção, (**Figuras 43a** para o C₂ e **43b** para o C₈).

Os experimentos foram realizados com pirita retirada da geladeira; com pirita retirada da geladeira e tratada com O₂ molecular; e com a pirita tratada com O₂ e depois deixada na estufa à 100°C durante 24h.



(a)



(b)

Figura 43: Efeito do oxigênio adsorvido na velocidade de adsorção, concentração inicial dos xantatos de $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, 1 g de pirita de 0,105 – 0,125 mm de diâmetro e $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$; **(a)** para o C_2XK , \square pirita da geladeira, \circ com O_2 adsorvido e Δ adsorvida com O_2 e deixada na estufa 100°C durante 24h, **(b)** para o C_8XK , \square pirita à -4°C , \circ com O_2 adsorvido e Δ adsorvida com O_2 e deixada na estufa 100°C durante 24h.

A presença do oxigênio adsorvido acelera a formação de espécies oxidantes sobre a pirita responsáveis pela oxidação do xantato. Porém, sua presença adsorvido diminui a velocidade de adsorção. O oxigênio pode estar anulando os centros positivos, deixando a superfície carregada mais negativamente, dificultando a interação com o xantato. E sua presença sobre a superfície também dificulta a interação das moléculas do xantato com as espécies oxidantes.

Quando a amostra de pirita é colocada na estufa à 100°C o oxigênio molecular é desorvido e a velocidade de adsorção volta a aumentar ficando semelhante a amostra original.

Na adsorção do C_8 mostrado pela **figura 43 (b)** quando o oxigênio não está adsorvido o processo ocorre em apenas uma etapa rápida. Quando o oxigênio está adsorvido o processo se torna mais lento, porém ainda existe uma etapa inicial rápida. Isto devido a maior afinidade da molécula de C_8XK pela adsorção e pela existência de alguns sítios ativos não preenchidos pelo oxigênio.

Um outro experimento para avaliar o efeito da oxidação da superfície da pirita foi realizado e está mostrado pela **figura 44**. O gráfico compara a velocidade de adsorção da pirita estocada à -4°C; da pirita estocada à -4°C e deixada oxidando naturalmente em contato com o ar atmosférico durante 35 dias; e também em contato com o ar atmosférico durante 65 dias. Antes da adsorção do xantato a amostra foi deixada na estufa à 100°C para eliminar a presença de oxigênio adsorvido.

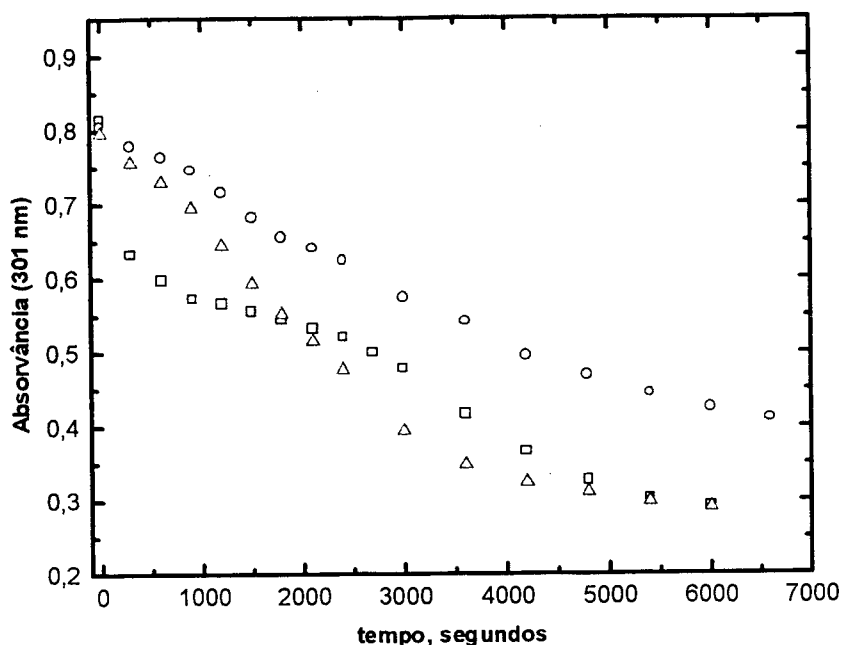


Figura 44: Efeito da oxidação da superfície da pirita pelo ar atmosférico na velocidade de adsorção do C_8XK ; concentração inicial de $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, 1 g de pirita 0,105 – 0,125 mm de diâmetro, $T = 25^\circ C$, $pH = 8,00$, \square pirita conservada à $-4^\circ C$, \circ deixada 35 dias na temperatura ambiente e \triangle deixada 65 na temperatura ambiente.

Os resultados mostram uma diminuição na velocidade de adsorção com a oxidação da pirita pelo ar atmosférico. Após 35 dias deixada à temperatura ambiente o processo fica lento, a superfície neste estágio de oxidação deve estar homogênea, com formação de espécies semelhantes. Já após 65 dias o processo fica mais rápido e com uma tendência a se igualar ao da pirita retirada da geladeira.

De acordo com estudos já citados^{4,62} sobre a oxidação da superfície da pirita, existe a formação de intermediários sobre sua superfície que podem aumentar a velocidade de adsorção ou diminuir.

No estágio inicial de oxidação da superfície da pirita, forma-se um intermediário que diminui a velocidade de adsorção e que provavelmente trata-se da formação de enxofre molecular. Após um período de oxidação maior a velocidade aumenta provavelmente devido a oxidação da camada de enxofre e formação de íons SO_4^{-2} , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$.

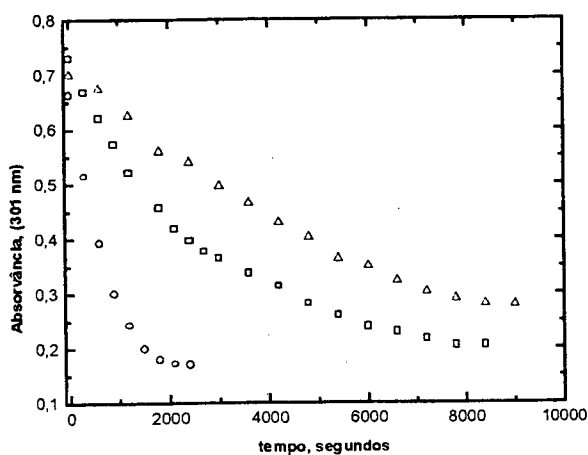
5.2.2.5 Efeito do pH

O efeito do pH na velocidade de adsorção dos xantatos está mostrado pelas **figuras 45 (a)**, para o C₂, **45 (b)** para o C₄ e **45 (c)** para o C₈. Trabalhou-se em pH = 8,00, em água; em pH = 4,50, em tampão acetato; e em pH = 9,50, tampão trizma. Quando se trabalha em água o pH no final da adsorção sobe para 10,00 devido a liberação de íons OH⁻ em solução.

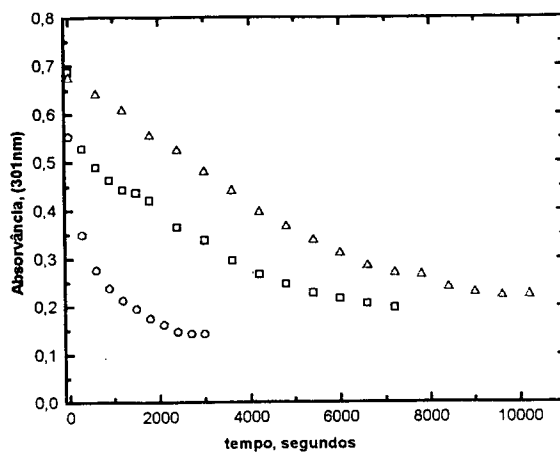
Estudos já realizados com o C₂XK¹⁰ mostraram que a concentração do tampão acetato não interfere na velocidade de adsorção, e o aumento da concentração do tampão trizma de $0,6 \cdot 10^{-3}$ para $5,7 \cdot 10^{-3}$ fez com que a velocidade de adsorção diminuísse 0,7 vezes. A concentração do tampão acetato utilizada foi de $3,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L e a do tampão trizma de $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Para os três xantatos a velocidade de adsorção foi maior em pH = 4,50. Neste pH a pirita possui uma carga superficial positiva, o que favorece a interação com o xantato, e também a oxidação do xantato. Para o C₄ e para o C₈ a segunda etapa de adsorção desaparece. A adsorção é favorecida já que existe uma atração eletrostática mais pronunciada do íon xantato com a superfície, o que facilita a sua difusão.

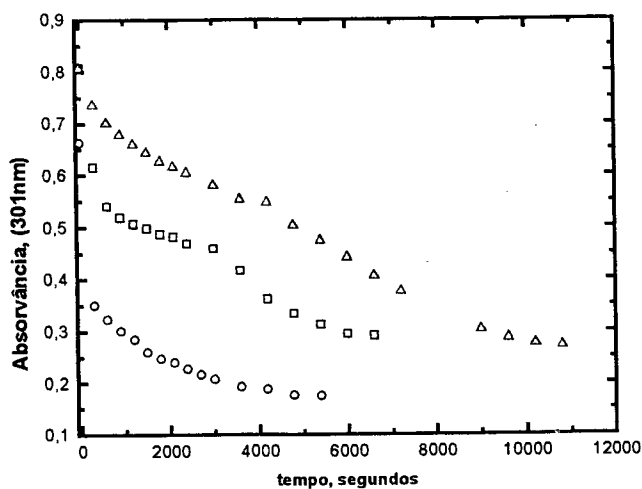
Para o C₂XK as constantes cinéticas foram $k_{obs.} = 4,50 \cdot 10^{-4}$ seg.⁻¹ em pH = 8,00; $k_{obs.} = 3,20 \cdot 10^{-4}$ seg.⁻¹ em pH = 9,50; e $k_{obs.} = 21,30 \cdot 10^{-4}$ seg.⁻¹ em pH = 4,50. A velocidade aumentou cerca de 5 vezes quando se trabalhou em pH de 4,50 comparado com pH de 8,00.



(a)



(b)



(c)

Figura 45: Efeito do pH na velocidade de adsorção, $T = 25^{\circ}\text{C}$, 1g de pirita 0,125-0,210 mm, \square pH = 8,00, \circ pH = 4,50 e Δ pH = 9,50; (a) – C_2XK , concentração $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, (b) – C_4XK , concentração $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e (c) – C_8XK , concentração $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

5.3 Ângulo de Contato

5.3.1 Sistema Mica-CTAB-Ar

Com o objetivo de avaliar o método a ser utilizado para as medidas do ângulo de contato, foram realizadas primeiramente medidas de um sistema conhecido. Mediu-se o ângulo de contato sobre a superfície da mica em função da concentração dos surfactantes $C_{16}TAB$ e $C_{12}TAB$.

A mica é um importante material para a investigação de fenômenos interfaciais e coloidais^{29,40,65,66}. O mineral apresenta uma superfície de carga negativa e atômica lisa e de composição conhecida. Isto anula efeitos de rugosidade, heterogeneidade e porosidade na interpretação dos resultados.

A **figura 46** mostra os resultados obtidos para a dependência do ângulo de contato com a concentração dos surfactantes. Trabalhou-se numa faixa de concentração de 10^{-7} até 10^{-2} mol/L. O ângulo de contato aumentou com a concentração dos surfactantes, atingindo um máximo, e após diminuindo com a concentração. Para o C_{16} o máximo ocorreu na concentração de $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L e para o C_{12} na concentração de $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores^{29,64}, onde é proposto que o surfactante se adsorve sobre a superfície da mica com a cadeia carbônica voltada para a solução até a formação da monocamada, neste ponto o ângulo de contato é máximo. Com o aumento da concentração inicia-se a formação da bicamada, agora com a parte polar do surfactante voltada para a solução, diminuindo o ângulo de contato.

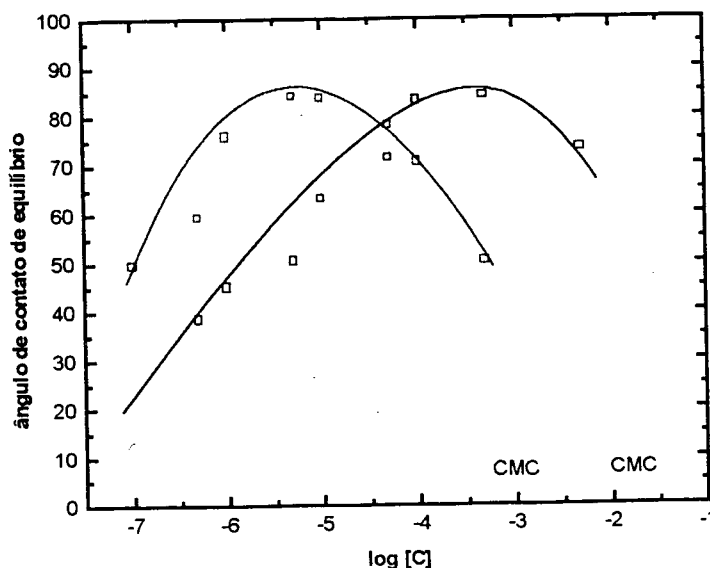


Figura 46: Ângulo de contato de equilíbrio em função da concentração do surfactante, $T = 25^{\circ}\text{C}$, \square C_{12}TAB e \square C_{16}TAB .

A adsorção de surfactantes sobre superfícies de carga oposta está baseada em duas interações fundamentais: eletrostática e hidrofóbica. A interação eletrostática está envolvida na primeira etapa e sua contribuição na adsorção depende grandemente da carga do surfactante, da densidade de carga superficial do adsorvente e do pH. A interação hidrofóbica está envolvida na segunda etapa, e sua contribuição na adsorção depende grandemente da estrutura do surfactante e contra-íon e da CMC (concentração micelar crítica).

A **figura 47** mostra uma isoterma de adsorção típica para um surfactante iônico sobre uma superfície hidrofílica de carga oposta. Como pode ser visto, normalmente o processo segue uma isoterma de adsorção em duas etapas. Em I, ocorre a adsorção do surfactante por forças eletrostáticas atrativas até alcançar o primeiro platô. Neste ponto, II, se completa a formação da monocamada. O aumento na concentração do surfactante resulta na formação de bicamadas sobre a

superfície, ponto III. Porém, pode haver a formação de pequenos agregados, isolados sobre a superfície. Este fenômeno é um processo favorecido entropicamente devido a remoção da cadeia de hidrocarboneto da solução aquosa, e é conhecido como efeito hidrofóbico, análogo a formação de micela em solução. Um segundo platô é então alcançado, na CMC ou perto da CMC.

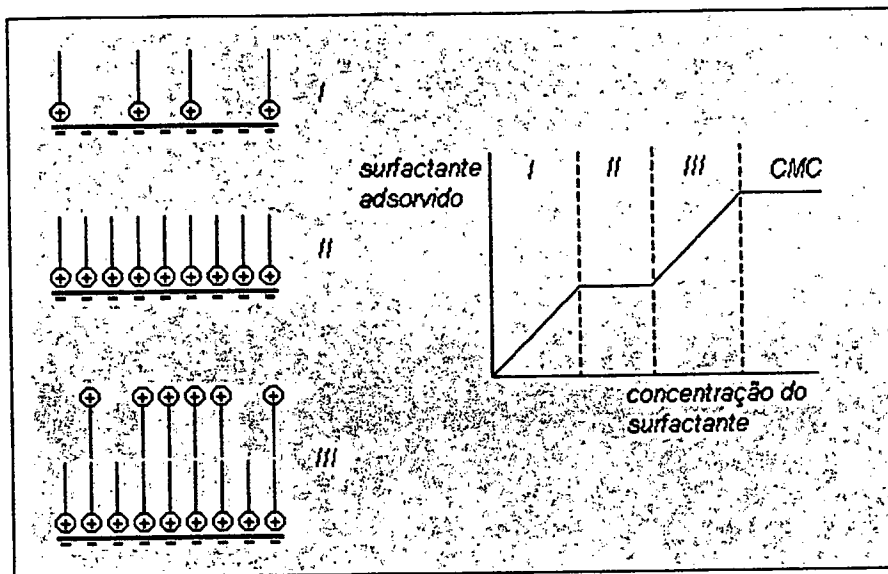
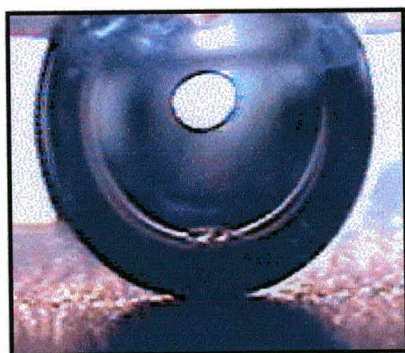


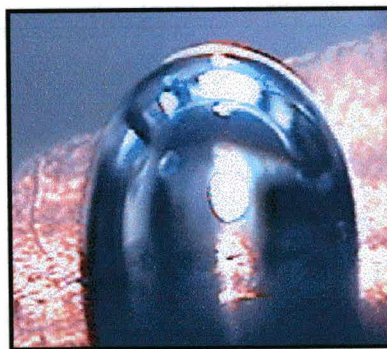
Figura 47: Isotherma de adsorção com a formação de bicamada.

5.3.2 Sistema Pirita-Xantato-Ar

A pirita sem xantato adsorvido é completamente molhável em água, apresentando ângulo de contato de zero grau, (**Figura 48a**). Nesta situação não existe a adesão da bolha na superfície da pirita. O filme aquoso entre as interfaces é estável, característico de uma superfície sólida hidrofílica. Após a adsorção dos xantatos a bolha adere sobre a superfície da pirita, formando um ângulo de contato diferente de zero grau, (**Figura 48b**). O filme aquoso perde a estabilidade, característico de uma superfície sólida hidrofóbica. O exemplo mostrado na **figura 48 (b)** é de uma bolha aderida sobre a superfície da pirita adsorvida até o equilíbrio com uma solução de C_8XK na concentração de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.



(a)



(b)

Figura 48: Perfil da interface sólido-líquido-gás: **(a)** – sistema pirita- H_2O -ar, ângulo de zero grau; não existe adesão da bolha sobre a pirita, característico de uma superfície hidrofílica. **(b)** – sistema pirita- C_8XK ($1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L)-ar, ângulo de 95 graus, a bolha se adere sobre a pirita, característico de uma superfície hidrofóbica.

A variação do ângulo de contato com o tempo de adsorção foi acompanhada. As **figuras 49** , **50** e **51** mostram os resultados obtidos à pH = 8,00 e T = 25°C. A diferença entre as três figuras é apenas na concentração dos xantatos. Na **figura 49** a concentração é de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, na **50** é de $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e na **51** de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Com o aumento da concentração dos xantatos também aumenta o tempo necessário para que o ângulo de contato atinja o equilíbrio. O que está de acordo com os resultados da cinética de adsorção e o mecanismo envolvendo difusão externa.

O comportamento do C₈ e do C₄ são semelhantes, na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}$ obteve-se um ângulo de equilíbrio de 90 graus para o C₈ e 80 graus para o C₄, em aproximadamente 2.000 segundos de adsorção. Na concentração de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L após 20.000 segundos de adsorção o ângulo foi de 90 graus para o C₈ e 77 graus para o C₄. Para o C₂ o ângulo ficou em torno dos 30 graus mesmo aumentando a concentração para $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L e deixando um tempo de adsorção de 30.000 segundos. A eficiência na hidrofobização da superfície da pirita pelo C₂XK é bem menor do que a do C₄ e do C₈ neste pH.

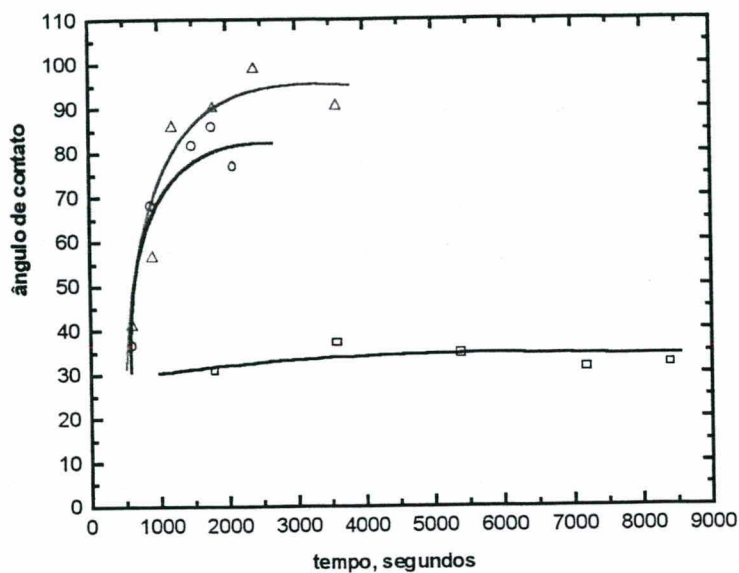


Figura 49: Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção: $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, concentração = $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; \square C_2XK , \circ C_4XK , \triangle C_8XK .

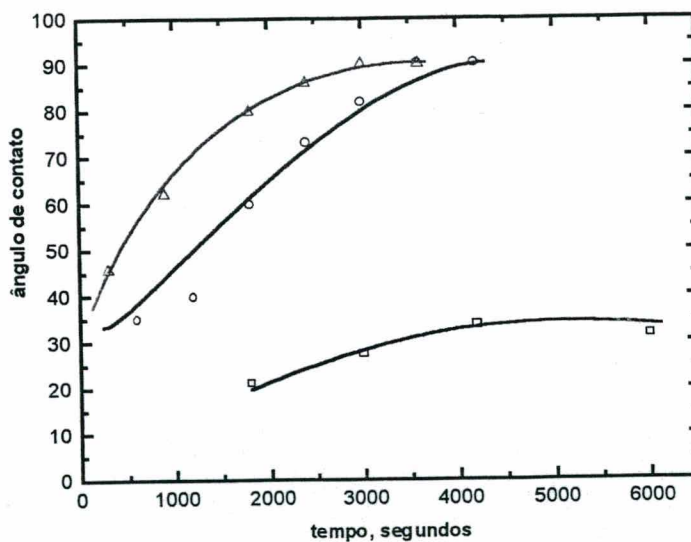


Figura 50: Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção: $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, concentração = $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; \square C_2XK , \circ C_4XK , \triangle C_8XK .

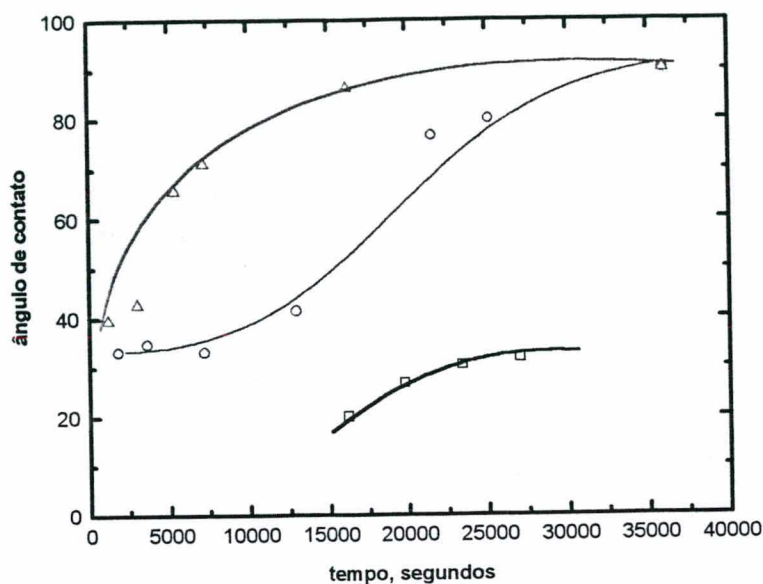


Figura 51: Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção: $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, concentração = $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$; □ C_2XK , ○ C_4XK , △ C_8XK .

Experimentos semelhantes foram realizados em outras concentrações podendo ser construído o gráfico da **figura 52**, que mostra a variação do ângulo de contato de equilíbrio com a concentração dos xantatos, em $\text{pH} = 8,00$ ⁶¹.

A concentração foi variada de 10^{-6} até 10^{-2} mol/L , e um ângulo de equilíbrio máximo de 90 graus foi atingido para o C_8 e para o C_4 . Para o C_8 este máximo foi obtido na concentração de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ e para o C_4 na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Para o C_2 o ângulo não passou dos 30 graus e não foi possível medi-lo para concentrações inferiores de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Com a adsorção dos xantatos o ângulo de contato aumenta devido a cadeia carbônica ficar orientada para a solução aquosa.

As medidas de ângulo de contato estão de acordo com os resultados de adsorção. Com o aumento da cadeia carbônica aumenta a eficiência em tornar a pirita hidrofóbica. O aumento da cadeia faz com que as moléculas ocupem uma área maior sobre a pirita devido a sua orientação, e o recobrimento da superfície exige menos moléculas.

Os resultados também mostram que pequenas quantidades de xantato adsorvido já são suficientes para tornar a pirita parcialmente hidrofóbica, com ângulo de contato diferente de zero grau.

A hidrofobicidade da superfície da pirita sempre aumenta com a concentração de xantato, o que indica que a cadeia hidrofóbica sempre está voltada para a solução aquosa.

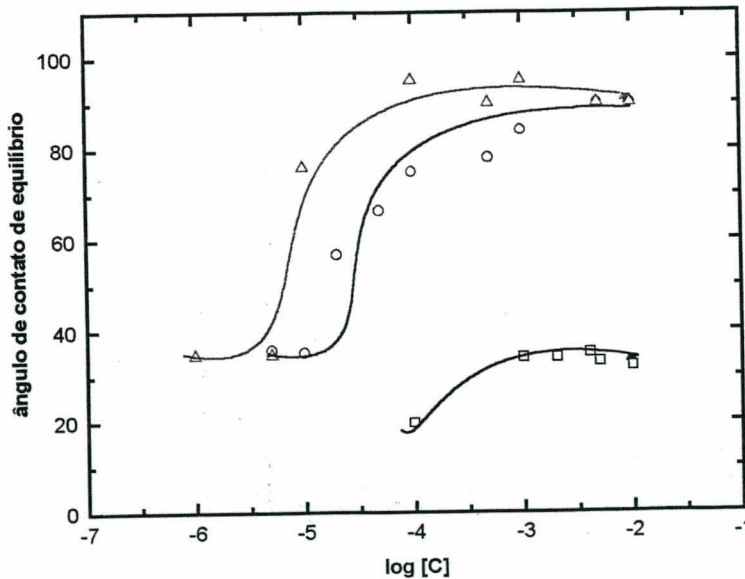


Figura 52: Ângulo de contato de equilíbrio em função da concentração dos xantatos:
 $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, \square C_2XK , \circ C_4XK , \triangle C_8XK .

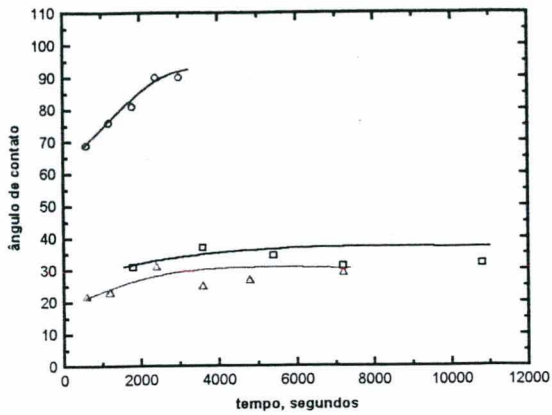
Quando se trabalhou em altas concentrações de C_8 e C_4 , acima de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, foi possível observar sobre a placa de pirita a formação de gotas de óleo devido a enorme quantidade dos xantatos adsorvidos.

Além do pH = 8,00, os mesmos experimentos do acompanhamento da formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção foram realizados em pH = 10,00 e em pH 4,50. O pH = 10,00 foi acertado por adições de NaOH 0,1 mol/L e para o pH 4,50 utilizou-se tampão acetato.

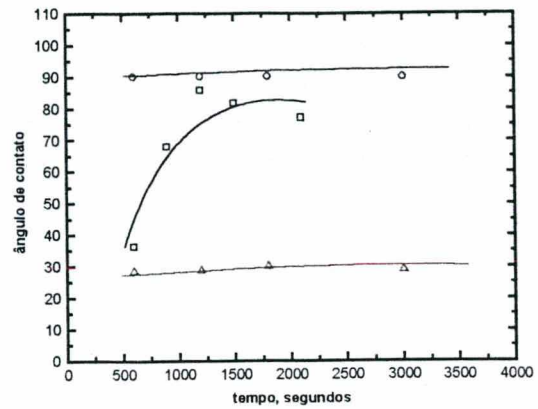
Os resultados estão mostrados pelas **figura 53 (a)** para o C_2 , **53 (b)** para o C_4 e **53 (c)** para o C_8 , todos na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Um ângulo de noventa graus foi atingido com o C_2XK em pH = 4,50 após 3.000 segundos de adsorção, o que não ocorreu em pH = 8,00. O ângulo atingiu um máximo de 30 graus em pH = 8,00. A adsorção e oxidação é favorecida em pH = 4,50 como foi mostrado pelas cinéticas e isothermas de adsorção. Para o C_8 e para o C_4 , em pH = 4,50, um ângulo de 90 graus é atingido em poucos minutos de adsorção.

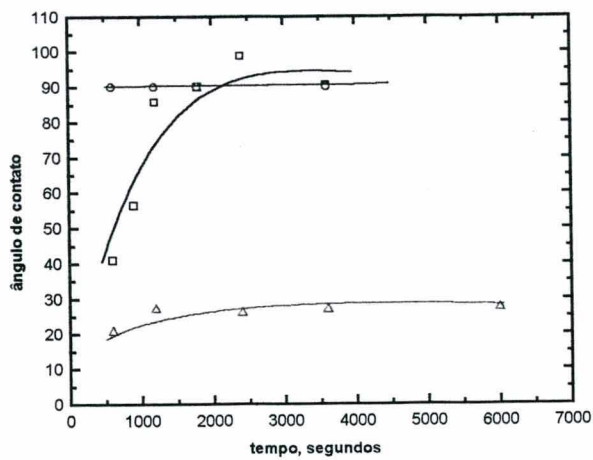
Em pH = 10,00 o ângulo não passou dos 30 graus para os três xantatos estudados. A adsorção não é favorecida em pH básico devido a estabilidade dos xantatos neste pH e dificuldade de sua oxidação.



(a)



(b)



(c)

Figura 53: Formação do ângulo de contato com o tempo de adsorção em diferentes pHs, concentração dos xantatos = $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L ; \square pH = 8,00, \circ pH = 4,50, \triangle pH = 10,00; (a) C_2XK , (b) C_4XK e (c) C_8XK .

Experimentos semelhantes foram realizados em outras concentrações em $\text{pH} = 4,50$, e os resultados estão mostrados na **figura 54**. Um máximo de 90 graus foi atingido para os três xantatos. Pode-se dizer que o máximo no ângulo de contato equivale a completa saturação da superfície em uma monocamada. Isto é possível para os três xantatos com maior eficiência pelo aumento da cadeia. Devido a formação de gotas oleosas visíveis, é impossível medir o ângulo em concentrações maiores, onde a quantidade adsorvida ultrapassa a monocamada. Portanto sugere-se que um ângulo de 90 graus é atingido quando a saturação da superfície ocorre. No capítulo 5.2 este ponto pode ser verificado pelas **figuras 25 e 26**, quando tratou-se das isotermas de adsorção.

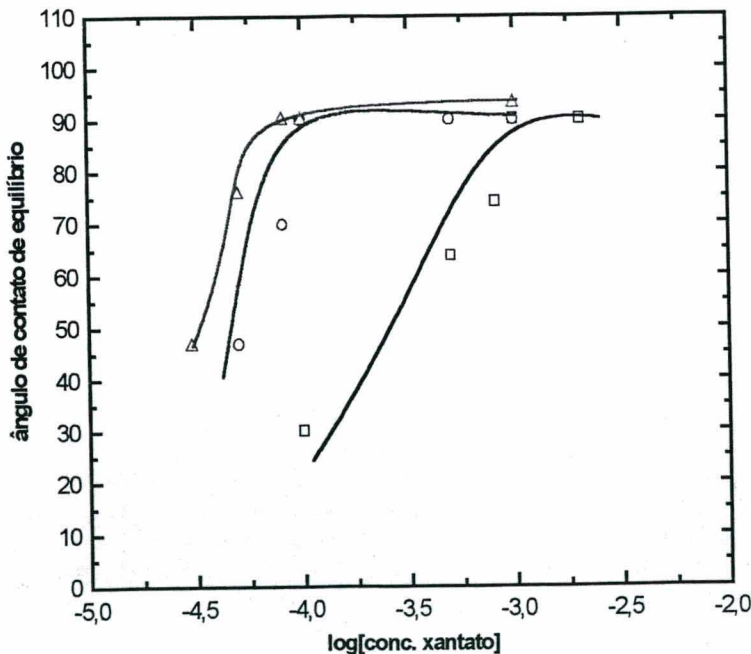


Figura 54: Ângulo de contato de equilíbrio em função da concentração dos xantatos, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4,50$; \square C₂XK, \circ C₄XK \triangle C₈XK.

Através dos estudos de adsorção e ângulo de contato pode-se propor um mecanismo para a adsorção dos xantatos, C_2XK , C_4XK e C_8XK , sobre a pirita. A **figura 55** ilustra o mecanismo proposto.

Em **A** está representado a difusão dos íons xantato, RX^- , da solução aquosa para a interface sólido-líquido. Sendo esta a etapa determinante na velocidade de adsorção. Com o aumento da cadeia carbônica a velocidade de adsorção aumenta devido a esta etapa ser facilitada. Em pH de 4,50 a velocidade de adsorção também aumenta pois a interação xantato-pirita é facilitada devido a superfície ficar com uma carga total positiva neste pH.

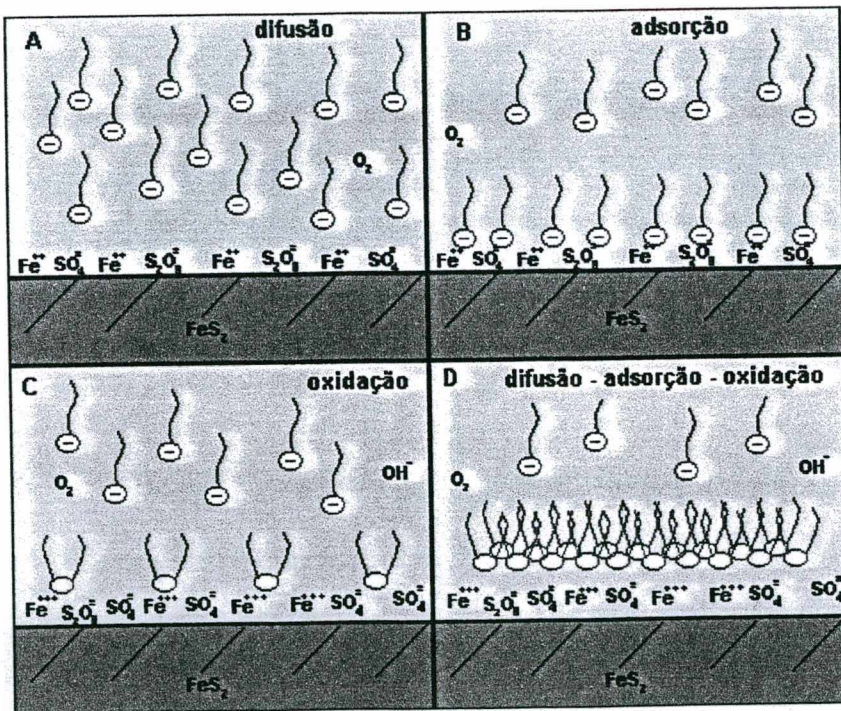


Figura 55: Mecanismo de adsorção dos xantatos sobre a pirita.

Após a difusão as moléculas de xantato se adsorvem sobre a pirita, **figura 55B**, reagindo com os íons oxidantes da superfície da pirita, provavelmente os íons Fe^{+3} ou Fe^{+2} , SO_4^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$, e outros, formando o xantato oxidado, $(\text{RX})_2$, **figura 55C**. Esta etapa de oxidação também é facilitada em $\text{pH} = 4,50$. Com a oxidação existe a liberação de íons OH^- na solução, e o pH sobe de 8,00 para 9,50 – 10,00. O xantato oxidado é insolúvel no meio aquoso e permanece adsorvido fisicamente sobre a pirita. A oxidação é facilitada pela presença de oxigênio no meio, pois mais sítios oxidantes são formados sobre a pirita.

Com os xantatos C_4 e C_8 por ocuparem uma área maior sobre a pirita e devido a difusão superficial, em certas condições de concentração, temperatura, pH e características superficiais da pirita, é possível observar um processo de adsorção em duas etapas. Existe uma adsorção inicial rápida dos xantatos atingindo o primeiro equilíbrio, após a adsorção é reiniciada atingindo o segundo equilíbrio.

As etapas **A**, **B** e **C** estão relacionadas com a primeira etapa. As moléculas ocupam os primeiros sítios de adsorção que estão disponíveis formando uma monocamada incompleta.

As etapas de difusão, adsorção e oxidação ocorrem sucessivamente e a quantidade adsorvida ultrapassa a monocamada, **figura 55D**. Esta etapa é mais lenta pois devido a adsorção das primeiras moléculas, o contato das próximas moléculas com a superfície da pirita fica mais difícil.

5.4 Flotação

Os experimentos de flotação foram realizados acompanhando a porcentagem de pirita recuperada com o tempo de flotação. A eficiência na recuperação é a quantidade de pirita que a bolha de gás consegue transferir do tubo de Hallimond para a pipeta coletora, conforme a **figura 11** da parte experimental.

Foi estudado a pirita pura, sem xantato adsorvido; e a pirita com diferentes quantidades de C_2 , C_4 e C_8 adsorvido⁶¹. As adsorções dos xantatos foram realizadas no reator, em $pH = 8,00$, e depois transferidas para o tubo de Hallimond para os experimentos de flotação.

As flotações foram realizadas em água, com agitação constante, com fluxo de nitrogênio de $0,5 \text{ L/min.}$, e com pirita de $0,105\text{-}0,125 \text{ mm}$ de diâmetro. A **figura 56** mostra os resultados obtidos com os três xantatos em diferentes concentrações. Em **(a)** tem-se a pirita adsorvida com o C_2XK , em **(b)** com o C_4XK e em **(c)** com o C_8XK . A legenda da **figura 56** indica a concentração inicial dos xantatos, c_0 , e também a quantidade adsorvida em mol/g , q .

Na flotação da pirita sem xantato adsorvido apenas 30% foi recuperada em 1.800 segundos de flotação. Utilizando uma concentração inicial, c_0 , de $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de C_2XK , que corresponde a $5,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ adsorvido por grama de pirita, 100% da pirita foi recuperada em 400 segundos de flotação.

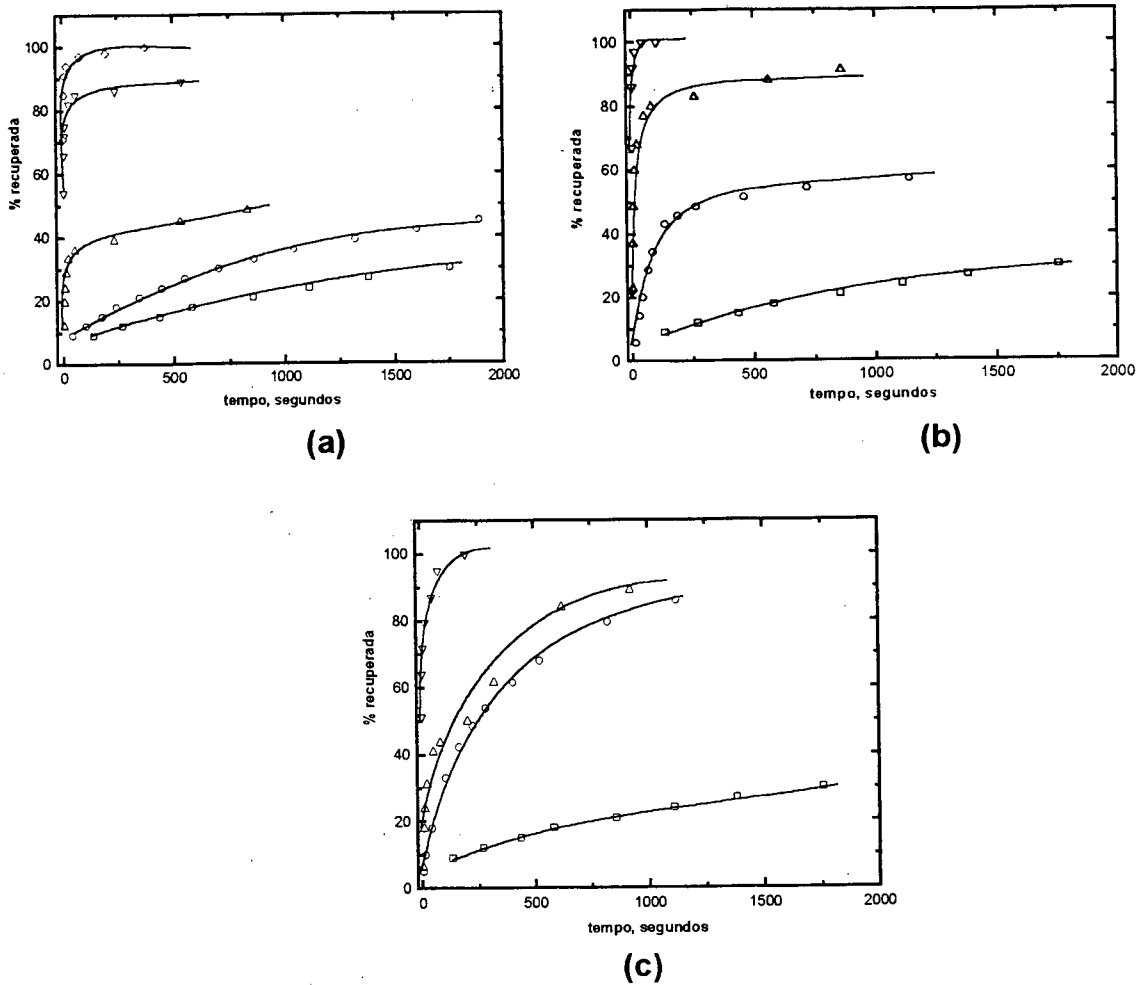


Figura 56: % recuperada em função do tempo de flotação: 1 g de pirita de 0,105-0,125 mm de diâmetro, fluxo de nitrogênio de 0,5 L/min., : **(a)** - adsorvidas com o C_2XK , \square sem xantato adsorvido, \circ $co = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $q = 0,41 \cdot 10^{-5}$ mol/g, Δ $co = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e $q = 2,82 \cdot 10^{-5}$ mol/g, ∇ $co = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e $q = 4,90 \cdot 10^{-5}$ mol/g e \diamond $co = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e $q = 5,80 \cdot 10^{-5}$ mol/g. **(b)** - adsorvidas com o C_4XK , \square sem xantato adsorvido, \circ $co = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $q = 0,54 \cdot 10^{-5}$ mol/g, Δ $co = 6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $q = 1,85 \cdot 10^{-5}$ mol/g, ∇ $co = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e $q = 2,90 \cdot 10^{-5}$ mol/g. **(c)** - adsorvidas como C_8XK , \square sem xantato adsorvido, \circ $co = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $q = 0,28 \cdot 10^{-5}$ mol/g, Δ $co = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $q = 0,47 \cdot 10^{-5}$ mol/g e ∇ $co = 6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $q = 1,18 \cdot 10^{-5}$ mol/g.

Com o C_4XK 100% foi recuperada em 130 segundos utilizando uma concentração inicial de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, que corresponde a $2,90 \cdot 10^{-5}$ mol de xantato por grama de pirita. Uma quantidade menor ainda foi necessária para recuperar 100% da pirita utilizando o C_8XK , em 200 segundos de flotação, sendo $c_0 = 6,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $X = 1,18 \cdot 10^{-5}$ mol/g.

Os gráficos da **figura 56** mostram também que para a pirita adsorvida com os xantatos existe uma quebra na curva de % recuperada versus tempo de flotação. As partículas flutam rapidamente no início e depois comportam-se como a pirita sem xantato adsorvido; isto é mais evidente para o C_2 e o C_4 .

Por exemplo, para o C_2XK na concentração inicial de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, 35% da pirita é recuperada rapidamente, em apenas 52 segundos, após ela assemelha-se a pirita sem xantato adsorvido. Aumentando a concentração para $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, 82% da pirita é recuperada em apenas 30 segundos de flotação, e o restante novamente assemelha-se a pirita sem xantato adsorvido.

Isto ocorre devido a heterogeneidade das partículas de pirita. Algumas partículas não adquiriram um grau de hidrofobicidade devido a regiões não polimerizadas, dependendo dos sítios de adsorção. Algumas partículas se encontram não adsorvidas, comportando-se como pirita pura.

A flotação da pirita também ocorre na ausência de xantato, o que sugere que a flotação neste caso depende apenas do fluxo de gás e do tamanho das partículas. Quanto menor o tamanho das partículas ou quanto maior o fluxo de gás de arraste, maior é a porcentagem de partículas recuperadas¹⁵⁻¹⁶.

Neste caso a flotação independe do ângulo de contato formado entre as três fases sólido-líquido-gás, dependendo apenas da turbulência causada no sistema pelo fluxo de gás e da geometria do tubo de Hallimond usado no experimento.

A flotação da pirita pura também pode estar ocorrendo pela hidrofobicidade que as partículas adquirem com sua oxidação e pela presença de impurezas.

A partir dos três gráficos mostrados anteriormente, **(Figura 56)**, foi possível construir o gráfico da **figura 57**, que mostra a % de pirita recuperada em função da concentração inicial dos xantatos em um mesmo tempo de flotação de 100 segundos. Com este gráfico é melhor a visualização do efeito da concentração dos xantatos na recuperação da pirita e do efeito do tamanho da cadeia carbônica.

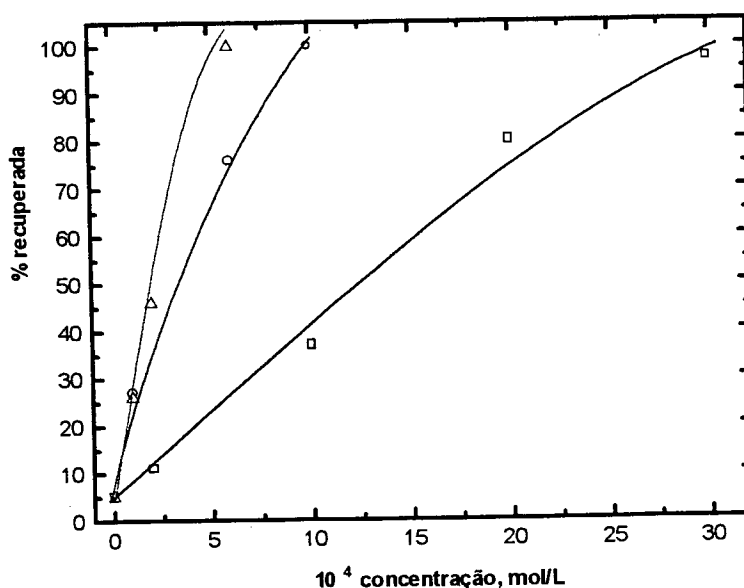


Figura 57: % de pirita recuperada em função da concentração inicial dos xantatos, em 100 segundos de flotação: \square C_2XK , \circ C_4XK e \triangle C_8XK .

Pelas **figuras 56 e 57** observa-se que uma pequena quantidade de xantato adsorvido sobre a pirita já é o suficiente para promover a sua flotação e que a eficiência da flotação aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

A concentração inicial mínima dos xantatos para que a recuperação da pirita seja total após 100 segundos de flotação variou com o tamanho da cadeia carbônica do xantato. Para o C_8 a recuperação é total na concentração de $5,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, para o C_4 na concentração de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L e para o C_2 na concentração de $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

A **figura 58** mostra que existe um aumento linear entre a % de pirita recuperada e o número de carbonos dos xantatos. Esta comparação foi realizada após 1.000 segundos de flotação e todos os xantatos na concentração inicial de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Obteve-se uma boa correlação linear, de 0,9987, com coeficiente linear de 22,10 e coeficiente angular de 8,5.

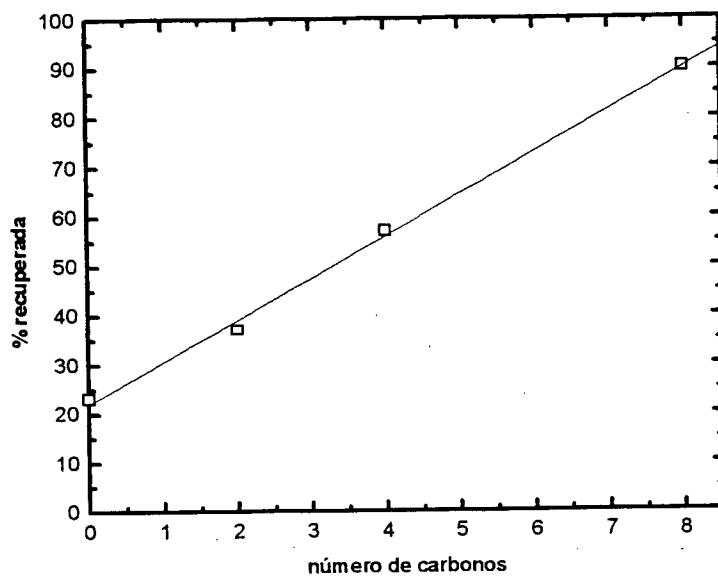


Figura 58: % recuperada em função do número de carbonos: após 1000 segundos de flotação, concentração dos xantatos de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

6. Conclusões

Medidas de ângulo de contato realizadas pelo método da captura da bolha com o sistema conhecido mica-CTAB-ar mostraram sua validade. Pelas mesmas medidas realizadas pelo mesmo método com o sistema pirita-xantato-ar, verificou-se que a superfície da pirita é modificada pela adsorção dos xantatos de hidrofílica, ângulo de zero grau, para hidrofóbica, ângulo diferente de zero. As medidas de ângulo de contato também mostraram que o aumento da cadeia carbônica aumenta a eficiência na hidrofobização da pirita, e que o ângulo sempre aumenta com a concentração dos xantatos atingindo um máximo de 90 graus.

A adsorção dos xantatos foi favorecida pelo aumento da cadeia carbônica, e devido a molécula de xantato de cadeia maior ocupar uma área maior sobre a pirita, a quantidade de xantato necessária para a saturação da superfície diminuiu com o aumento da cadeia. Isto ocorre devido a orientação das cadeias carbônicas do xantato. As cadeias não estão perfeitamente orientadas perpendicularmente à superfície. O que está de acordo com a maior eficiência do xantato de cadeia maior em aumentar o ângulo de contato.

Pelo tratamento teórico de Langmuir para a adsorção, o calor de adsorção, ΔH_{ads} , foi avaliado confirmando uma adsorção física. Sendo que o processo passou de endotérmico para o C_2 e para o C_4 para exotérmico para o C_8 .

A espécie adsorvida foi identificada por FTIR como sendo o produto da oxidação dos alquilxantatos, RXK, seu dímero, $(RX)_2$. A oxidação do xantato ocorreu somente na presença da pirita, e a presença do borbulhamento do oxigênio em

solução aumentou a velocidade de adsorção. O oxigênio adsorvido não é a espécie responsável pela oxidação do xantato, mas sim os produtos de oxidação formados na superfície da pirita.

O estudo do mecanismo de adsorção dos xantatos indicou que a velocidade de adsorção é controlada pelo transporte de massa das moléculas da solução para a interface sólido-líquido envolvendo difusão externa. Com o aumento da cadeia carbônica a velocidade de adsorção aumenta pois a difusão da solução para a interface é favorecida pela fuga da molécula hidrofóbica da solução aquosa para a interface.

Para o C_4 e o C_8 foi possível observar um processo de adsorção em duas etapas com o aumento da concentração. Uma etapa rápida, que está relacionada com a adsorção das primeiras moléculas nos sítios de adsorção desocupados, e outra lenta, relacionada com a adsorção das próximas moléculas quando se inicia a adsorção em multicamadas. A etapa lenta aparece devido a dificuldade do contato das moléculas com a superfície da pirita, ou também devido a difusão superficial.

O aparecimento da segunda etapa depende da concentração inicial dos xantatos, da temperatura, da área superficial da pirita, da oxidação da sua superfície e do pH. O seu aparecimento além de estar relacionado com as características estruturais dos xantatos também depende das características superficiais da pirita.

Pequenas quantidades de xantato adsorvido foram suficientes para que 100 % da pirita seja recuperada em poucos segundos de flotação. A eficiência na porcentagem recuperada aumenta linearmente com o aumento da cadeia carbônica. Sendo que o aumento de 1 átomo de carbono na cadeia aumenta cerca de 8,5 vezes a porcentagem de pirita recuperada.

7. Referências Bibliográficas

1. Kydros, K.; Matis, K.; Stalidis, G. – Cationic Flotation of Pyrite. *J. Colloid Interface Sci.*, 155, p. 409-414, (1993).
2. Alexandrova, L.; Grigorov, L. – The three-phase contact parameters of thin water films on mineral surfaces. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 131, p. 265-269, (1998).
3. Jiang, C. L.; Wang, X. H.; Parekh, B.K.; Leonard, J. W. – The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 136, p. 51-62, (1998)
4. Tao, D. P.; Li, Y.Q.; Richardson, P.E.; Yoon, R.H. – The incipient oxidation of pyrite. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 93, p. 229-239, (1994).
5. 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), p.440-450, (1991).
6. 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 , p. 293-306, (1991).

7. Zhu, X.; Li, J.; Wadsworth, M.E. – Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 93, p. 201-210, (1994).
8. Cases, J. M. ; De donato, P.; Kongolo, M.; Michot, L. – Infrared investigation of Amylxanthate Adsorption by Pyrite After Wet Grinding at Natural and Acid pH. *Colloids Surfaces*, 36, p. 323-338, (1989).
9. Debacher, N. A. - *Cinética da Flotação de Carvão. Efeitos de Coletores na Cinética de Flotação de Pirita*. Dissertação de Mestrado, UFSC, (1986).
10. Penha, F. G. - *Cinética de Adsorção do Etil Xantato de Potássio Sobre Pirita*. Dissertação de Mestrado, UFSC, (1997).
11. Leja, J. – *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press, New York, (1982).
12. Hunter, J. R. – *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, (1993).
13. Somasundaram, P.; Moudgil, B. M. – *Reagents in Mineral Technology*. Surfactant Science Series, volume 27, Dekker, New York, (1987).
14. Crozier, R. D. – *Flotation: Theory, Reagents and Ore Testing*. Plenum Press, England, (1992).
15. Humeres, E.; Debacher, N. A.; Wagner, T. M. – Effect of bubble size on the kinetics of flotation of pyrite. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 149, p. 595-601, (1999).
16. Humeres, E. ; Debacher, N. A.; Dias, N. L. F.; Sierra, M. M. S. – Mechanistic Approach to the Flotation of Pure Pyrite. *J. Braz. Chem. Soc.*, 3, p. 1-7, (1992)
17. Toshev, B. V.; Platikanov, D. – Disjoining pressure, contact angle and line tension in free thin liquid films. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 40, p. 157-189, (1992).

18. Churaev, N. V.; Zorin, Z. M. – Wetting Films. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 40, p. 109-146, (1992).
19. Stein, H. N. – The drainage of free liquid films. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 79, p. 71-80, (1993).
20. Churaev, N. V. – On the forces of hydrophobic attraction in wetting films of aqueous solutions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 79, p. 25-31, (1993).
21. Staszczuk, P.; Bilinski, B. – Water film properties on mineral surfaces in flotation processes. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 79, p. 97-104, (1993).
22. Skvarla, J.; Stanislav, K. – What is the role of hydrophilic/hydrophobic surface forces and/or polar interfacial interactions in the interaction between bubbles and minerals? *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 79, p. 89-95, (1993).
23. Bergeron, V.; Radke, C. J. – Disjoining pressure and stratification in asymmetric thin-liquid films. *Colloid Polym. Sci.*, 273, p. 165-174, (1995).
24. Debacher, N. A.; Ottewill, R.H. – Drainage behaviour of aqueous liquid films on mica. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (1998)
25. Hunter, R. J. – *Foundations of Colloid Science*, v.II, Oxford Science Publications, p. 875-907, (1989).
26. Li, Dongqing - Drop size dependence of contact angles and line tensions of solid-liquid systems. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 116, p. 1-23, (1996).

27. Marmur, Abraham - Equilibrium contact angles: theory and measurement. *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 116, p. 55-61, (1996).
28. Drelich, J.; Miller, J. D. - The Effect of Solid Surface Heterogeneity and Roughness on the Contact Angle/ Drop (Bubble) Size Relationship. *J. Colloid Interface Sci.*, 164, p. 252-259, (1994).
29. Debacher, N. A. ; Ottewill, R. H. - Kinetics of Contact Angle Formation at the Gas-Solid-Liquid Interphase. *Colloids and Surfaces*, 52, p. 141-161, (1991).
30. Onda, T.; Shibuichi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K. – Super-Water Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir*, 12 (9), p. 2125-2127, (1996).
31. Drelich, Jaroslaw; Miller, J.D.; Kumar, Amit; Whitesides, G.M. - Wetting characteristics of liquid drops at heterogeneous surfaces. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 93, p. 1-13, (1994).
32. Drelich, J.; Miller, J.D.; Hupka, J. – The Effect of Drop Size on Contact Angle over a Wide Range of Drop Volumes. *J. Colloid Interface Sci.*, 155, p. 379-385, (1993).
33. Amirfazli, A. ; Chatain, D.; Neumann, A.W. – Drop size dependence of contact angle for liquid tin on silica surface: line tension and its correlation with solid-liquid interfacial tension. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 142, p. 183-188, (1998).
34. Hiemenz, P. C. - *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd edition, Dekker, New York, (1987).
35. Adamson, A . W. - *Physical Chemistry of Surfaces*. A Wiley Interscience Publication, 5th edition, California, (1990).

36. Extrand, C. W. – A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis. *J. Colloid Interf. Sci.*, 207, p. 11-19, (1998).
37. Marmur, A. – Thermodynamic Aspects of Contact Angle Hysteresis. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 50, p. 121-141, (1994).
38. Marmur, A. – Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 136, p. 209-215, (1998).
39. Good, R. J.; Stromberg, R. R. - *Surface and Colloid Science*, v. 11, Experimental Methods, Plenum Press, New York, (1979).
40. Tomas Eriksson, L. G.; Claesson, P. M.; Eriksson, J. C. and Yaminsky, V. V. - Equilibrium Wetting Studies of Cationic Surfactant Adsorption on Mica. *J. Colloid Interface Sci.*, 181, p. 476-489, (1996).
41. Hayes, R. A.; Ralston, J. - Contact Angle Relaxation on Low Energy Surfaces. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 80, p. 137-146, (1993).
42. Dunstam, David; White, Lee R. - A Capillary Pressure Method for Measurement of Contact Angles in Powders and porous Media. *J. Colloid Interface Sci.*, 111 (1), p. 60-64, (1986).
43. Diggins D.; Fokkink, L.G.J.; Ralston, J. - The Wetting of Angular Quartz Particles: Capillary Pressure and Contact Angles. *Colloids Surfaces*, 44, p. 299-313, (1990).
44. Prestidge, C. A.; Ralston, J. - Contact Angle Studies of Galena Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 171, p. 302-310, (1995).
45. Prestidge, C. A.; Ralston, J. - Contact Angle Studies of Ethyl Xanthate Coated Galena Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 184, p. 512-518, (1996).

46. Subrahmanyam, T.V.; Prestidge, C.A.; Ralston, J. - Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles. *Min. Eng.*, 9 (7), p. 727-741, (1996).
47. Prestidge, C.A.; Ralston, J. - Contact Angle Studies of Particulate Sulphide Minerals. *Min. Eng.*, 9, (1), p. 85-102, (1996).
48. Atkins, P. W. - *Físico-Química*. Sexta edição, volume 3, LTC, (1999)
49. Shaw, D. J. - *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. Edgard Blucher, São Paulo, (1975).
50. 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).
51. Adolphs, J.; Setzer, M. J. - A Model to Describe Adsorption Isotherms. *J. Colloids Interface Sci.*, 180, p. 70-76, (1996).
52. Chang, S. H.; Ryan, M. E.; Gupta, R. K.; Swiatkiewicz, B. - The adsorption of water-soluble polymer on mica, talc, limestone, and various clay minerals. *Colloids and Surfaces*, 59, p. 59-70, (1991)
53. Deer, E. S.; Howie, R. A. - Zussman, J. - *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman, v. 5, London, (1967).
54. Dana, E. S. - *Dana's Textbook of Mineralogy*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, (1966).
55. 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.

56. Debacher, N. A.; Penha, F. G. – Mecanismo de Adsorção de Xantato em Pirita. Alguns Parâmetros Relevantes. *Anais do II Congresso Brasileiro Sobre Adsorção*, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 67, (1998).
57. Hunter, R. J. – *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*. Academic Press, London, (1981).
58. Vogel, A. I. – *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific & Technical, 5th edition, New York, (1989).
59. Ramakrishna, K. R.; Viraraghavan, T – Use of Slag for Dye Removal. *Waste Management*, 17 (8), p. 483-488, (1997).
60. Fuerstenau, M.C.; Natalie, C. A. ; Rowe, R. M – Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1. *Int. J. Min. Process.*, 29, p. 89-98, (1990).
61. Penha, F. G.; Spier, V. C.; Debacher, N. A – Adsorção de Xantatos Sobre Pirita. *Química Nova*, aceito para publicação.
62. Fornasiero, D.; Eijt, V.; Ralston, J. – An electrokinetics study of pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces*, 62, p. 63-73, (1992).
63. Laidler, K. J. – *Chemical Kinetics*, 2nd edition, Mc Graw-Hill, (1965).
64. Compton, R. G. – *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 28 – Reactions at the Liquid- Solid Interface, Elsevier, (1989).
65. Sharma, B. G.; Baser, S.; Sharma, M.M. – Characterization of Adsorbed Ionic Surfactants on Mica Substrate. *Langmuir*, 12, p. 6506-6512, (1996).

66. Kekicheff, P.; Christenson, H. K.; Ninham, B. W. – Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide to Mica Surfaces Below the Critical Micellar Concentration. *Colloids and Surfaces*, 40, p. 31-41, (1989).

Anexos



Debacher, N. A. e F. G. Penha, "Mecanismo de Adsorção de Xantato em Pirita. Alguns parâmetros relevantes," In. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. *Anais de Trabalhos Apresentados*, Leonel T. Pinto (editor), pp. 67-75, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

MECANISMO DE ADSORÇÃO DE XANTATO EM PIRITA. ALGUNS PARÂMETROS RELEVANTES.

Nito A. Debacher (PQ), Fábio G. Penha (PG)

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis-SC; CEP 88040-900; Tel 048-3319219- debacher@cfm.ufsc.br

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, por UV-vis., pelo desaparecimento do EXK da solução em 301 nm. O composto adsorvido foi identificado por FTIR como sendo o produto da oxidação do EXK, o seu dímero dietil dixantogênio $(EX)_2$, $C_6H_{10}O_2S_4$. O processo mostrou-se ser de primeira ordem com respeito a concentração de EXK. Uma equação simplificada pode então ser escrita por: $-d[EXK]/dt = k_{obs} [EXK]$. Porém, a k_{obs} de primeira ordem foi dependente da concentração de EXK e da agitação, sugerindo que o processo seja controlado pela difusão. A k_{obs} também foi dependente da área superficial da pirita e do pH, e independente da pressão de oxigênio. Uma equação para a dependência da k_{obs} pode ser escrita por: $k_{obs} = k \cdot [\text{área superficial}] \cdot f_{agitação} \cdot f_{pH}$. O processo obedeceu a equação de Arrhenius na faixa de temperatura trabalhada, com uma energia de ativação, $E_a = 8,04$ kcal/mol. O baixo valor encontrado para a E_a é comum para processos controlados pela difusão e para adsorções físicas

Palavras-Chave: pirita, xantato, mecanismo de adsorção

INTRODUÇÃO

A flotação é uma técnica muito utilizada na separação de minerais, e que depende basicamente da criação de uma interface sólido/líquido/ar. A partícula do sólido se encontra em equilíbrio

com a bolha de gás devido a hidrofobicidade de sua superfície (LEJA, 1982; HUNTER, 1993; DEBACHER, 1986). A seletividade da técnica está baseada então na diferença de adesão das partículas hidrofílicas ou hidrofóbicas do sólido na bolha de gás (ORTHGISS e DOBIÁS, 1994; CROZIER, 1992).

Alguns minerais são naturalmente hidrofóbicos como o carvão e o talco. Porém, a maioria dos minerais são hidrofílicos, este é o caso dos sulfetos, como a pirita (FeS_2), a galena (PbS), a calcopirita (CuFeS_2), dos sulfatos, dos carbonatos e dos óxidos. Um mineral pode se tornar hidrofóbico por adsorção de um composto apropriado, chamado de coletor, em sua superfície. Os tio-compostos, como por exemplo o etil xantato de potássio (EXK), $\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2\text{K}$, são utilizados principalmente para sulfetos como a pirita. A pirita é o mineral mais abundante da classe dos sulfetos (FORNA-SIERO *et al.*, 1992). Em muitos casos sua ocorrência é indesejável. Quando está presente no carvão, sua combustão leva à 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. O mecanismo da adsorção do xantato sobre a pirita e outros sulfetos tem sido matéria de muitos estudos (MONTALTI, *et al.*, 1991; FORNASIERO e RALSTON, 1992; VALLI e PERSSON, 1994; CASES *et al.*, 1989; PENHA, 1997), porém é ainda incompleto. Com o objetivo de elucidar o mecanismo da adsorção, foram analisados diversos parâmetros como: concentração inicial de EXK, área superficial da pirita, oxidação das partículas, pH, temperatura, agitação, concentração de oxigênio, que podem influenciar na velocidade de adsorção.

EXPERIMENTAL

Reagentes

O EXK foi preparado por dissolução de hidróxido de potássio em

álcool etílico seguido por adição de dissulfeto de carbono. O composto foi purificado por dissolução em etanol a quente, filtrado e deixado recrystalizar

A pirita foi obtida da Carbonífera Próspera S.A. de Criciúma-SC, 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.

Equipamentos e Procedimento

O sistema utilizado nos experimentos de adsorção está mostrado na (Figura 01). A cinética de adsorção foi acompanhada por UV pelo desaparecimento do EXK em 301 nm, e em meio oxigenado.

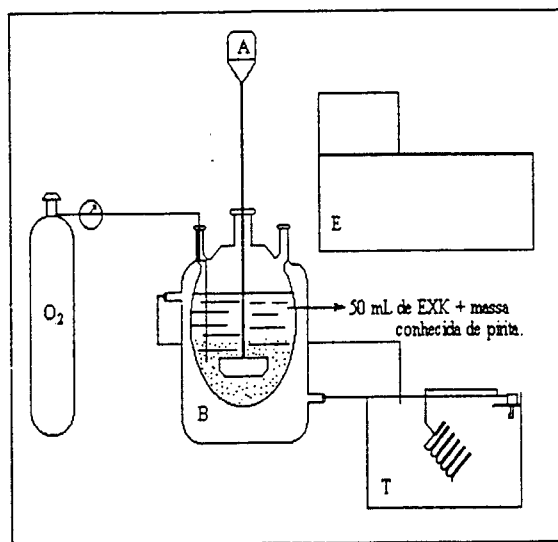


Figura 01: Sistema utilizado nos experimentos de adsorção; O_2 - cilindro de oxigênio, B - câmara termostatazada; T - termostato, A - agitador mecânico e E - espectrofotômetro UV-vis.

As análises de FTIR foram realizadas utilizando 5% de amostra em pastilha de KBr, em um aparelho Perkim

Elmer 16PC com transformada de Fourier.

O método utilizado para a determinação da área superficial específica, $A_{esp.}$, das amostras de pirita foi o método volumétrico estático. O gás utilizado foi o N_2 , e os resultados foram ajustados de acordo com a equação de BET. Os valores encontrados foram: $0,516 \text{ m}^2/\text{g}$, para partículas de $0,105\text{-}0,125 \text{ mm}$ de diâmetro; $0,397 \text{ m}^2/\text{g}$, para partículas de $0,125\text{-}0,210 \text{ mm}$ de diâmetro e $0,246 \text{ m}^2/\text{g}$ para partículas de $0,210\text{-}0,297 \text{ mm}$ de diâmetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante todo o estudo realizado na adsorção do EXK sobre a pirita, trabalhou-se com o borbulhamento de oxigênio na solução. Quando se trabalha em meio totalmente desoxigenado, utilizando água desoxigenada e com o borbulhamento de nitrogênio, a adsorção não ocorre. O efeito da oxidação da superfície da pirita também é muito importante, pois acelera o processo de adsorção.

Os espectros de FTIR das amostras de pirita sem xantato, com xantato adsorvido, e depois de sua dessorção, estão mostrados na (Figura 02). O aparecimento de uma banda na região de 1260 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-O-C, característica do produto da oxidação do EXK, o seu dímero dixantogênio (EX)₂, $C_6H_{10}O_2S_4$ (CASES *et al.*, 1989). Os resultados também indicam uma adsorção física.

Os dados experimentais do acompanhamento do desaparecimento de EXK com o tempo se ajustaram a uma cinética de primeira ordem, de

acordo com a equação 1. As constantes observadas foram calculadas pela equação 1 linearizada, equação 2.

$$\frac{-d[EXK]}{dt} = k_{obs.}[EXK] \quad (1)$$

$$\ln[A_t - A_{00}] = -k_{obs.}t + \ln[A_0 - A_{00}] \quad (2)$$

Onde, A_t representa a absorvância no tempo igual a t , A_{00} a absorvância no tempo infinito, A_0 a absorvância no tempo t igual a zero e $k_{obs.}$ a constante de velocidade observada.

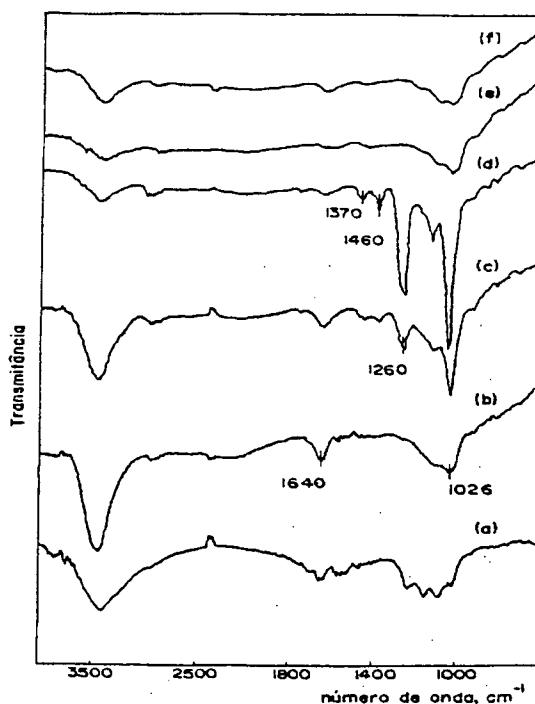


Figura 02: Espectros de FT-IR das amostras de pirita: (a) - sem xantato adsorvido, de (b) até (d) - aumentando a quantidade adsorvida; (e) - dessorção em éter e (f) - dessorção em etanol; adsorção em pH natural (8,00-9,50).

A dependência da área superficial da pirita, da pressão do gás oxigênio em solução, a dependência do pH e da agitação podem ser incluídas na constante calculada experimentalmente (k_{obs}), conforme representado na equação 3.

$$k_{obs} = k [a_{sup}]^m \cdot [pO_2]^n \cdot [f_{pH}] \cdot [f_{ag}] \quad (3)$$

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_{ag} uma função que depende da agitação.

Efeito da Concentração Inicial de EXK

A constante de velocidade observada diminuiu com o aumento da concentração de EXK, (Figura 03), o que não era esperado de acordo com a equação 1. O processo provavelmente está sendo controlado por difusão externa, da solução para a superfície do sólido. Neste caso não existe difusão interna já que a superfície da pirita mostrou uma área superficial específica muito pequena. Na difusão externa o transporte de matéria é facilitado pelo aumento da agitação, portanto, nos experimentos, a agitação foi aumentada de 500 rpm para 800 rpm.

A velocidade da adsorção aumentou com o aumento da agitação, e as constantes observadas foram maiores. A dependência da concentração de EXK na constante observada não foi eliminada, devido ao efeito da concentração. Tentou-se trabalhar com soluções de EXK mais diluídas do que

$1,0 \times 10^{-3}$ em 800 rpm, porém o processo se tornou muito rápido, dificultando o acompanhamento cinético experimental.

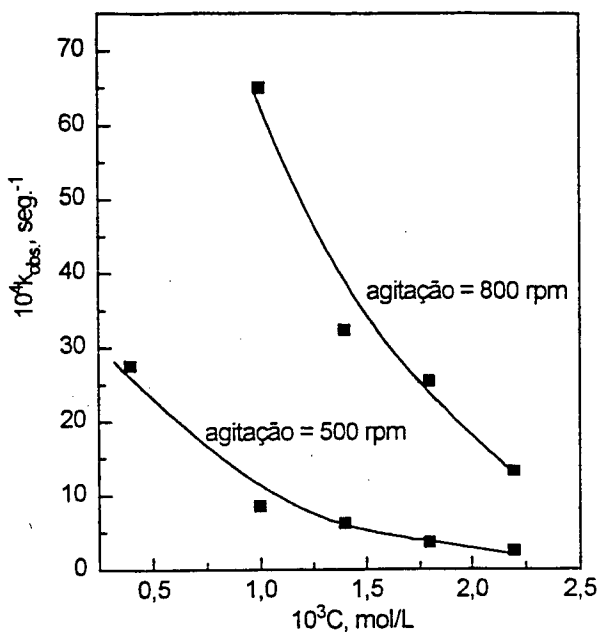


Figura 03: Dependência da concentração inicial de EXK na constante observada; 3g de pirita de 0,210-0,297 mm de diâmetro, $t = 30^\circ C$, pH natural (8,00-9,50)

Efeito da Agitação

A constante de velocidade observada aumentou com o aumento da agitação até atingir um valor constante em torno de 600 rpm (Figura 04). 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.

Efeito da Área Superficial da Pirita

A constante de velocidade observada aumentou linearmente com o aumento da área superficial (Figura 05). Isto confirma a dependência da área superficial na constante observada, segundo a equação 3, que pode ser escrita pela equação 4, considerando m igual a um.

$$k_{obs} = k[area_{sup.}] \cdot [pO_2]^n \cdot [fpH] \cdot [f_{ag}] \quad (4)$$

Efeito da Pressão de Oxigênio

O sistema apresentado na (Figura 01) foi fechado, e a pressão foi aumentada até 870 mm Hg. A constante cinética foi independente da pressão de oxigênio (Figura 06). A equação 4 pode então ser simplificada pela equação 5, onde a pressão de oxigênio é eliminada.

$$k_{obs} = k[area_{sup.}] \cdot [fpH] \cdot [f_{ag}] \quad (5)$$

Efeito do pH

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 (MAILLOT *et al*, 1984). O efeito do pH na constante observada, extrapolados a concentração de tampão igual a zero, está mostrado na (Figura 07). Em pH = 5,50 a velocidade de adsorção 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 $(EX)_2$, é

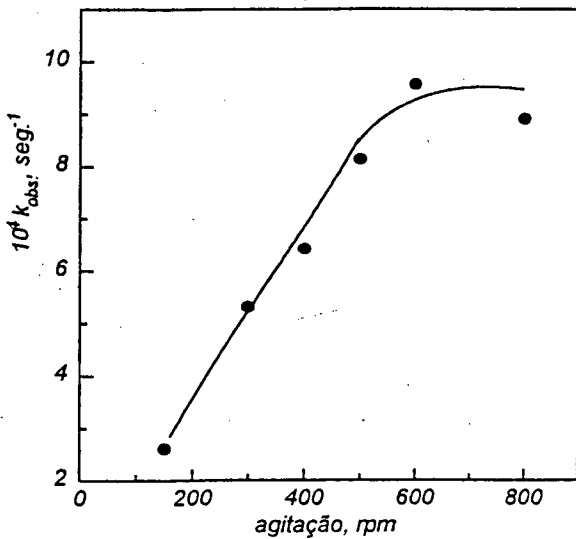


Figura 04: Efeito da agitação na constante observada; 3g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, $[EXK] = 1,4 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 30^\circ C$, pH natural (8,00-9,50).

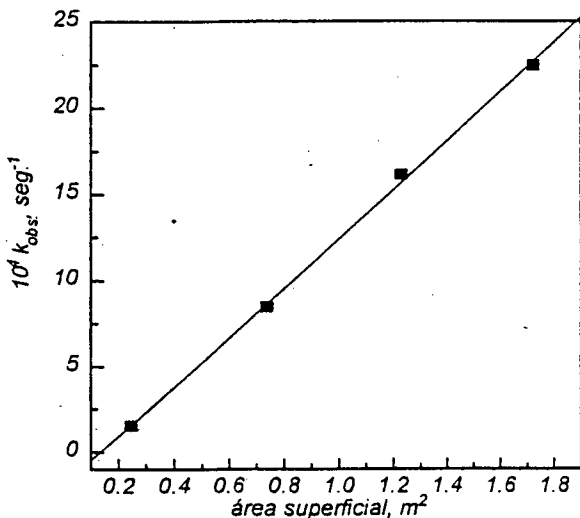


Figura 05: Dependência da área superficial na constante cinética observada; $[EXK] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, $t = 30^\circ C$, pH natural (8,00-9,50), agitação de 500 rpm.

favorecida. A protonação dos centros de oxidação facilita a liberação dos íons OH^- na solução. 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.

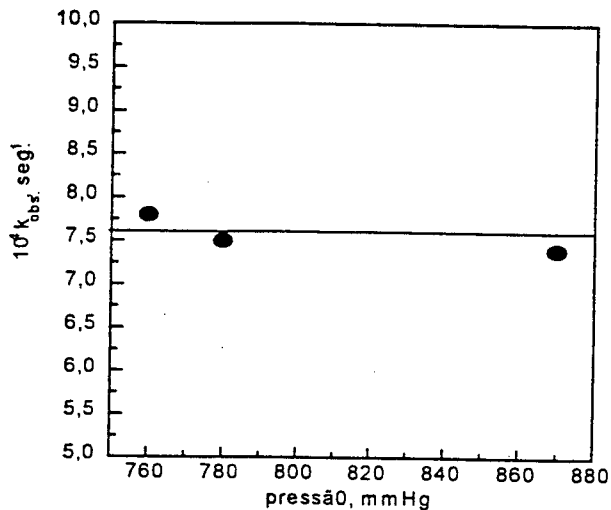


Figura 06: Dependência da pressão de oxigênio na constante cinética; $[\text{EXK}] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $t = 22^\circ\text{C}$, 3g de pirita 0,125-0,210 mm de diâmetro, $\text{pH} = 8,00$ -9,50.

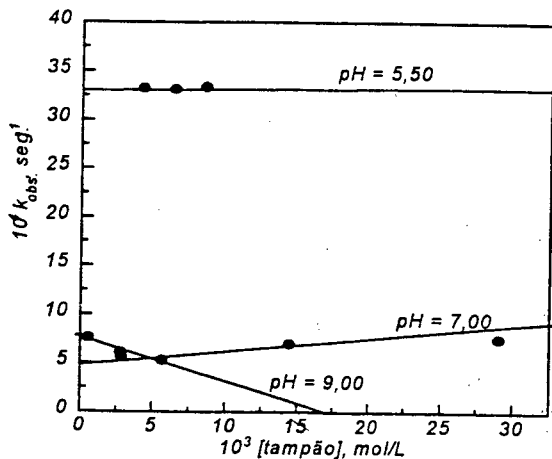


Figura 07: Efeito do pH na constante cinética observada, extrapolados a concentração zero de tampão; 3g de pirita de 0,125-0,210 mm de diâmetro, $t = 30^\circ\text{C}$, $[\text{EXK}] = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e agitação de 500 rpm. A partir de medidas

de mobilidade eletroforética e cálculo de potencial zeta (DEBACHER, 1986; FORNASIERO *et al.*, 1992 VALLI *et al.*, 1991), verificou-se que a carga superficial total da pirita muda com o pH. 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.

Efeito da Temperatura

A velocidade de adsorção teve um pequeno aumento com o aumento de 10°C na temperatura. O processo obedeceu a equação de Arrhenius, equação 6, na faixa de temperatura estudada. Através da equação linearizada, equação 7, 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 8). O coeficiente angular da reta obtida é igual a $-E_a/R$.

$$k_{\text{obs.}} = A \exp^{-E_a/RT} \quad (6)$$

$$\ln k_{\text{obs.}} = \ln A - E_a/RT \quad (7)$$

Onde, E_a é a energia de ativação para o processo cinético 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. A energia de ativação encontrada foi de $8,04 \text{ kcal/mol}$. O baixo valor encontrado para a E_a está de acordo com um processo cinético controlado por difusão externa.

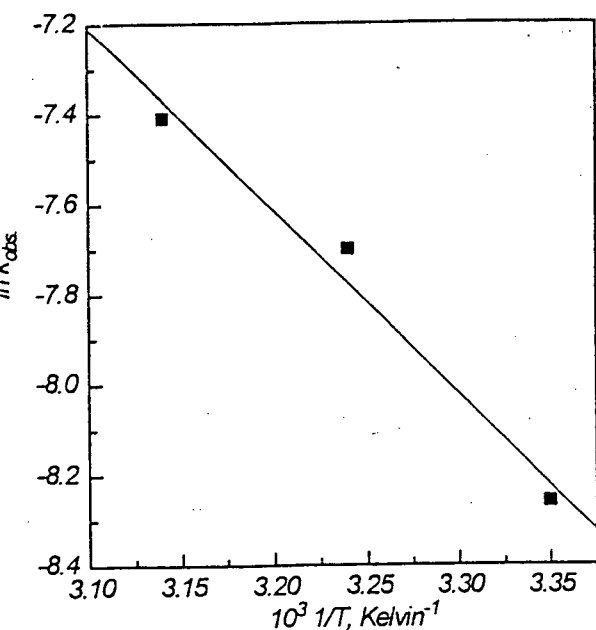
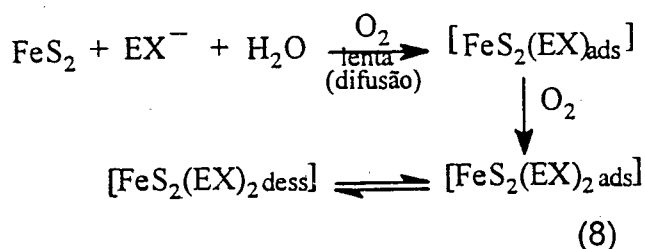


Figura 08: Gráfico de Arrhenius, para o cálculo da energia de ativação.

CONCLUSÕES

A equação 8 representa o mecanismo mais provável pelo qual a adsorção ocorre, (Figura 09).



O composto principal que se adsorve sobre a pirita é o produto da oxidação do EXK, o dímero $(\text{EX})_2$, e há pouca evidência que o EXK seja adsorvido. Isto faz com que a 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, indicam que o processo é controlado por difusão externa.

O aumento da oxidação da superfície da pirita aumenta a velocidade de adsorção, porém o aumento da pressão de oxigênio não interfere, e a adsorção não ocorre em meio completamente inerte. A presença do oxigênio, mesmo em pouca quantidade, já é suficiente para que a adsorção ocorra. A reação de oxidação ocorre na superfície da pirita, na presença de oxigênio, e pode ser considerada uma etapa rápida.

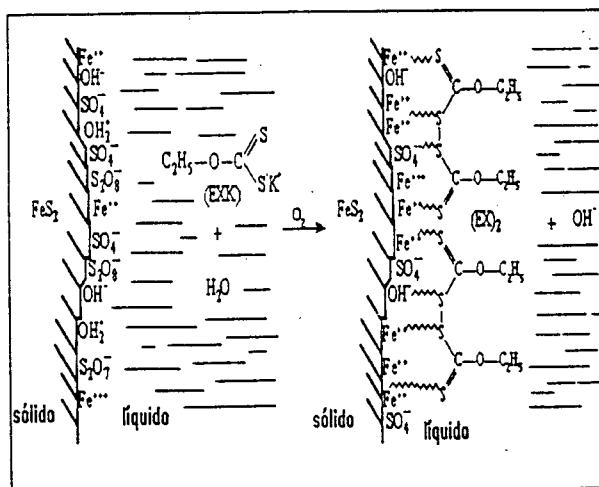


Figura 09: Mecanismo simplificado para a adsorção do EXK sobre a pirita.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, FINEP.

REFERÊNCIAS

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.
- CROZIER, R. D. - *Flotation: Theory, Reagents and Ore Testing*. Plenum Press, England (1992).
- DEBACHER, N. A. - *Cinética da Flotação de Carvão. Efeito de Coletores na Cinética de Flotação de Pirita*. Dissertação de Mestrado, UFSC (1986).
- FORNASIERO, D. ; EIJT, J. ; RALSTON, J. - An eletrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids Surfaces*, 62 (1992), p. 63-73.
- 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.
- HUNTER, J. R. - *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, (1993).
- LEJA, J. - *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press, New York, (1982).
- 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.
- 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.
- ORTHGIESS, E. ; DOBIÁS, B. - Complexing agents as modifiers in mineral flotation - mechanism studies. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 83, (1994), p. 129-141.
- PENHA, F. G. , *Cinética de Adsorção do Etil Xantato de Potássio Sobre Pirita*. Dissertação de Mestrado, UFSC, (1997).
- 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: Physicochem. Eng. Aspects.*, 83 (1994), p. 199-206.
- 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.

ABSTRACT

In this work was studied the kinetics of adsorption of potassium ethyl xanthate, (EXK), $C_3H_5OS_2K$, on pyrite, FeS_2 , under oxidising conditions, monitoring the decrease with time of the absorption peak at 301nm. The xanthate specie adsorbed on the surface of pyrite was identified by FTIR and the specie formed is mainly the dimer of EXK, diethyl dixanthogen, $(EX)_2$, $C_6H_{10}O_2S_4$. The process showed to be first-order with respect of concentration

of the EXK and the simply rate expression can be written as: $-d[\text{EXK}]/dt = k_{\text{obs.}}[\text{EXK}]$. However, the first-order $k_{\text{obs.}}$ was dependant of concentration of the EXK and of the agitation, suggesting that the process is controlled by diffusion. The $k_{\text{obs.}}$ was dependant on superficial area of pyrite, and pH, and independent on oxygen pressure. An expression for $k_{\text{obs.}}$ dependence can be written as: $k_{\text{obs.}} = k \cdot [\text{superficial area}] \cdot f_{\text{agitation}} \cdot f_{\text{pH}}$. The process followed the Arrhenius equation at the range of temperature studied and the value found for the Arrhenius activation energy, E_a , was 8,04 kcal/mol. The low value found for the E_a is common in process controlled by diffusion and physical adsorption.

ADSORÇÃO DE XANTATOS SOBRE PIRITA

Fábio Garcia Penha, Vivian Cristina Spier e Nito Angelo Debacher

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC

Recebido em 18/7/00; aceito em 22/1/01

ADSORPTION OF XANTHATE ON PYRITE. This paper presents a study of adsorption of xanthate with alkyl chain of two (C_2XK), four (C_4XK) and eight (C_8XK) atoms of carbon, on pyrite from Santa Catarina, Brazil. The results showed that pyrite surface changes from hydrophilic to hydrophobic when xanthate is adsorbed increasing the contact angle to 35° for C_2XK , and to 90° for C_4XK and C_8XK . The rate of flotation of pyrite particles after adsorption increases with the increase of the number of carbon atoms in the alkyl chain in agreement with the results of contact angle measurements.

Keywords: pyrite; adsorption; contact angle.

INTRODUÇÃO

A adsorção é um processo de concentração de uma espécie química entre duas fases diminuindo a energia livre superficial, liberando ou absorvendo uma quantidade definida de calor¹⁻². A adsorção pode ser física ou química e o processo é governado por um grande número de interações na região interfacial envolvendo muitas variáveis tais como a solubilidade e a carga superficial do sólido, o pH, a temperatura da solução e a própria estrutura da espécie química que se adsorve.

Através da adsorção de determinadas moléculas na interface adsorvente adsorbato é possível controlar vários processos importantes como a separação do carvão mineral de impurezas como a pirita por flotação³⁻⁵. Os adsorbatos comumente usados na flotação de pirita são compostos organossulfurados, tais como os xantatos, com capacidade de tornar superfícies hidrofílicas como a pirita em hidrofóbicas⁶⁻¹⁰.

A flotação depende basicamente da criação de um interface de equilíbrio sólido/líquido/gás, com um ângulo de contato maior que zero grau, que depende da hidrofobicidade da superfície do sólido¹¹. A hidrofobicidade do sólido pode ser medida pelo ângulo de contato, (θ), formado entre as três fases em equilíbrio^{1,12-15}. Quando o sólido é totalmente hidrofóbico não há afinidade da água em sua superfície e o sólido não é molhável e o ângulo de contato se aproxima de 180° . Para sólidos hidrofílicos ou seja molháveis o ângulo de contato se aproxima de zero grau.

Entre os vários métodos experimentais para a medida do ângulo de contato¹⁶⁻²¹ um dos mais adequados é o método da captura da bolha²². Este método consiste em gerar uma bolha de gás em um meio líquido na presença de um sólido possibilitando desta forma manter em equilíbrio a pressão de vapor na fase gasosa. Para efetuar as medidas as três fases são colocadas em contato e a leitura do ângulo é feita em relação a fase líquida. Neste caso o método permite manter o equilíbrio entre as três fases durante os experimentos evitando a perda de material por evaporação.

Neste trabalho serão apresentados resultados de adsorção, ângulo de contato e flotação para o sistema xantato/pirita com o pH e a temperatura constantes.

EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

Os xantatos foram sintetizados conforme descrito na literatura²³ pela adição de hidróxido de potássio em etanol, butanol e octanol respectivamente. Em seguida adicionou-se lentamente e

sob agitação dissulfeto de carbono. Os produtos formados foram recristalizados em etanol a frio.

Os xantatos sintetizados foram: etil xantato de potássio (C_2XK), butil xantato de potássio (C_4XK) e octil xantato de potássio (C_8XK). Todos apresentaram absorvância máxima no UV-Vis em comprimento de onda de 301 nm, e absorvância molar em água de $16.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o C_2 , $15.325 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o C_4 e $14.900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o C_8 . O C_8 foi o único que apresentou concentração micelar crítica (CMC) de $1,90 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A pirita foi coletada na Mina Esperança, da Carbonífera Metropolitana em Siderópolis, SC. A amostra foi pulverizada e classificada em um conjunto de peneiras vibratórias. A granulometria utilizada na adsorção foi na faixa de 0,210 a 0,297 mm de diâmetro e na flotação foi de 0,105 a 0,125 mm de diâmetro. A área superficial específica, A_{esp} , foi calculada por adsorção de N_2 e os dados ajustados de acordo com a equação de BET. O valor encontrado foi de $0,246 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as partículas na faixa de 0,210 a 0,297 mm e $0,516 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as partículas de 0,105 a 0,125 mm. A microanálise por energia dispersiva, indicou a presença, além do ferro e do enxofre, de traços de carbono, silício e alumínio, provenientes de aluminossilicatos. Para as medidas de ângulo de contato a pirita foi cortada em placas de 1,0 x 2,0 cm e polida usando lixa d'água de 300 mesh antes de cada medida.

As análises de infravermelho da pirita adsorvida com C_2XK , C_4XK e C_8XK foram feitas utilizando 5% da amostra em pastilhas de KBr num aparelho Perkin Elmer 16PC com transformada de Fourier.

Os experimentos de adsorção foram realizados em um reator de vidro, (Figura 1) sob um fluxo de oxigênio²⁴, em pH = 8,00, com temperatura e agitação controlados. A quantidade adsorvida foi acompanhada por UV, pelo desaparecimento dos xantatos em 301 nm usando-se 1,0 g de pirita e 50 mL da solução aquosa dos respectivos xantatos de concentração conhecida. As isotermas foram construídas adicionando-se quantidades conhecidas dos xantatos até a saturação da superfície da pirita. Para efeito experimental foi considerado como concentração inicial o valor da absorvância antes do início da adsorção e a concentração de equilíbrio quando não havia mudanças na absorvância.

A flotação foi realizada após a adsorção dos xantatos, num tubo de Hallimond modificado²⁵, utilizando gás nitrogênio para produzir as bolhas em pH = 8,00, com um fluxo de 0,5 L/minuto, temperatura de 25°C , tamanho das partículas de 0,105 a 0,125 mm.

As medidas do ângulo de contato foram feitas pelo método da captura da bolha usando o equipamento mostrado na Figura

2, a 25°C e pH = 8,00. Pela análise do perfil da bolha, o equipamento permite fazer medidas de ângulos maiores de $5^\circ \pm 2$, porém quanto maior o ângulo maior a precisão nas medidas. Foram usadas bolhas de raio médio de 1,0 mm e as medidas do ângulo foram feitas com auxílio de um micro computador usando o programa para análises e processamento de imagens da "UTHSCSA ImageTool". Antes de cada medida do ângulo, para uma dada concentração, foi feita a adsorção do xantato na pirita até atingir o equilíbrio adsorção/dessorção. Para as medidas do ângulo as três fases sólido/líquido/gás foram colocadas em contato. Durante os experimentos o ângulo de contato foi monitorado fazendo-se leituras até atingir valores constantes. Estas medidas foram consideradas ângulo de contato de equilíbrio.

As Figuras 3a e 3b mostram um exemplo típico do ângulo de contato para a pirita sem xantato adsorvido (Figura 3a, $\theta = 0^\circ$) e após a adsorção de C_8XK (Figura 3b, $\theta = 90^\circ$). Foi considerado ângulo zero quando não havia adesão da bolha na superfície da pirita mesmo após um longo período em contato.

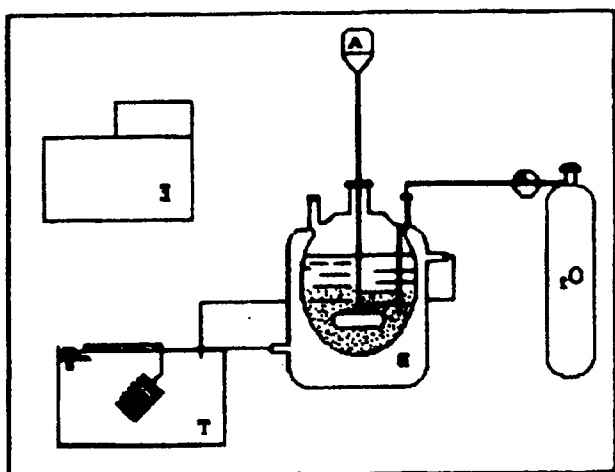


Figura 1. Sistema utilizado nos experimentos de adsorção; O_2 - cilindro de oxigênio, B - balão termostatizado; T - termostato, A - agitador mecânico e E - espectrofotômetro UV-vis.

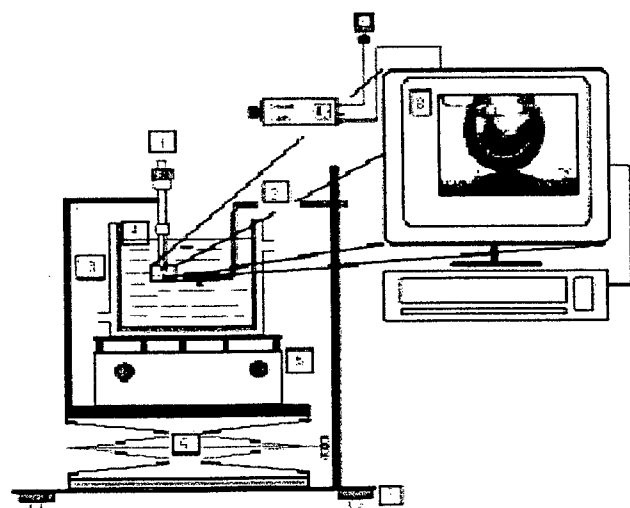


Figura 2. Aparelho de medidas de ângulo de contato: 1 - micrômetro Gilmont de 0,2 mL; 2 - suporte da amostra sólida; 3 - suporte da cubeta; 4 - cubeta de vidro óptico; 5 - agitador magnético; 6 - regulador de altura; 7 - mesa antivibração; 8 - imagem capturada; 9 - câmara de vídeo.

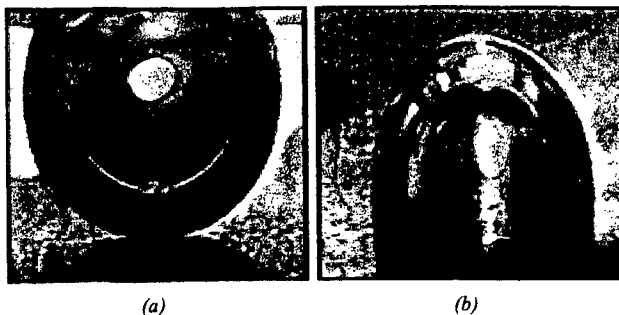


Figura 3. (a) - Sistema, pirita-água-ar, ângulo de 0° ; (b) - sistema, pirita- C_8XK -ar, ângulo de contato de 90° . Concentração inicial de $[C_8XK] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 8,00 e $T = 25^\circ\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Isotermas de Adsorção, Ângulo de Contato e Flotação

A Figura 4 mostra as isotermas de adsorção para o C_2XK , o C_4XK e o C_8XK . A quantidade de xantato adsorvido em mol por grama de pirita, em função da concentração de equilíbrio diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbônica. Para o C_2XK a saturação da superfície foi atingida com uma quantidade de aproximadamente $17,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, para o C_4XK de $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e para o C_8XK de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$. Estes resultados mostram que com o aumento do número de átomos de carbono na molécula, menor é a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície. Resultados similares de adsorção com C_2XK , C_3XK e C_8XK sobre galena mostrados por Fuerstenau *et al.*²⁶, também apresentaram uma diminuição na quantidade de xantato adsorvida com o aumento da cadeia carbônica das moléculas.

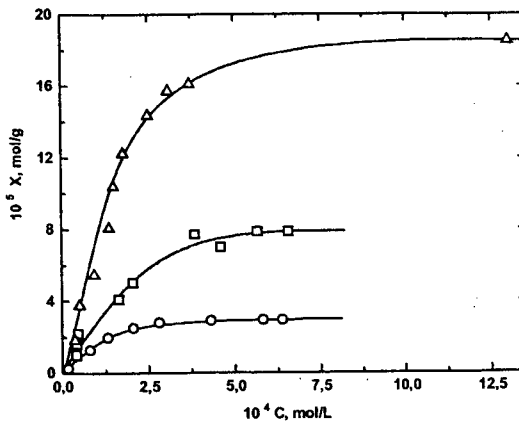


Figura 4. Isotermas de adsorção, $T = 25^\circ\text{C}$, pH = 8,00, Δ C_2XK , \square C_4XK e \circ C_8XK .

A Figura 5 mostra os espectros de FTIR para os três xantatos estudados após a adsorção sobre a pirita. O espectro (a) mostra a pirita pura antes da adsorção. As bandas na região de $900\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ são devido à produtos de oxidação da pirita, como por exemplo $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Os espectros (b), (c) e (d) mostram a pirita saturada com C_2XK , com C_4XK e com C_8XK , respectivamente. Os espectros são semelhantes, e a banda na região de 1026 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação C=S. A banda na região de 1260 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação C-O-C, característico somente do dixantogênio, produto da dimerização dos xantatos. As bandas na região de 1400 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} são devidas a torção e ao estiramento da ligação C-H da cadeia carbônica respectivamente.

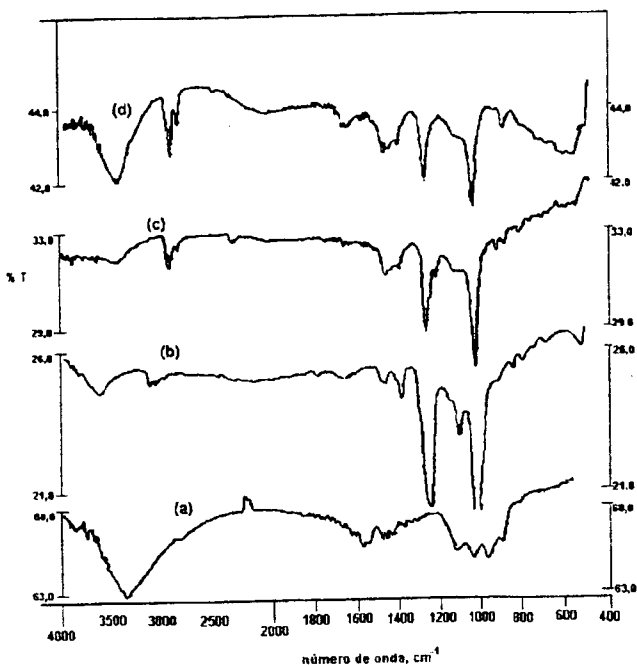


Figura 5. Espectros de FTIR da pirita: (a) – sem xantato adsorvido; (b) – saturada com C_2XK ; (c) – saturada com C_4XK e (d) – saturada com C_8XK .

Trabalhos anteriores^{6,10,24} mostraram que, no caso do C_2XK , a espécie que se adsorve na superfície da pirita é o dixantogênio e é dependente do nível de oxidação da superfície da pirita e da presença de oxigênio na solução. Fuerstenau *et al.*²⁷, identificou através de análise de infra-vermelho a espécie adsorvida para o sistema $C_{10}XK$ /pirita apenas o decil dixantogênio. Buckley²⁸, através de estudos usando a espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS), também caracterizou os xantatos adsorvidos em minerais sulfurados como sendo o dixantogênio correspondente.

A Figura 6 mostra a dependência do ângulo de contato de equilíbrio para os xantatos nas diferentes concentrações iniciais. Para o C_2XK o ângulo de contato máximo foi de 35° e para o C_4XK e o C_8XK foi de 90° . Os dados mostram que em concentrações baixas de xantato o ângulo de contato aumenta rapidamente passando de zero grau para pirita em água pura para 20° na concentração inicial de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de C_2XK , e 33° para o C_4XK e o C_8XK nas concentrações iniciais de $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. Isto indica que pequenas quantidades de xantato adsorvido é suficiente para tornar a pirita parcialmente hidrofóbica ou seja com ângulo de contato maior que zero grau.

Resultados similares de ângulo de contato foram obtidos no trabalho de Gardner *et al.*²⁹, usando os xantatos, C_1XK , C_2XK e C_4XK . Os ângulos de contato foram medidos diretamente sobre bastonetes de pirita (eletrodo) após a aplicação de uma diferença de potencial usando uma solução de xantato de 1000 ppm. Eles observaram que em potenciais baixos a pirita era hidrofílica com ângulo de contato de zero grau e aumentando o potencial até 0,3 V., havia a formação de dixantogênio na superfície da pirita por oxidação eletroquímica. O ângulo de contato máximo obtido nestas condições foi de 90° para o C_4XK .

Os dados de adsorção mostram que quanto maior a cadeia carbônica da molécula dos xantatos menor é a quantidade adsorvida por grama de pirita necessária para atingir o valor máximo de adsorção na isoterma da Figura 4. No entanto os dados de ângulo de contato (Figura 5) mostram que com o aumento da cadeia carbônica da molécula dos xantatos menor é a quantidade necessária para tornar a superfície da pirita mais hidrofóbica ou seja o ângulo de contato de equilíbrio passa de

30° para C_2XK , a 90° para o C_4XK e C_8XK no máximo das curvas das isotermas de adsorção da Figura 4.

Fuerstenau *et al.*²⁶, calcularam, para vários xantatos de cadeias carbônicas diferentes, o número de moléculas necessárias para cobrir com uma monocamada toda a área superficial das partículas de galena (PbS). Eles assumiram que a cada cela unitária dois átomos de chumbo estão disponíveis para interação e que apenas uma molécula do xantato se adsorve sobre um átomo de chumbo. O que eles observaram foi que, com o aumento da cadeia carbônica, menos moléculas se adsorveram na superfície, chegando a ser inferior a uma monocamada. Eles atribuíram este fato ao efeito estérico entre as moléculas.

A Figura 7 mostra que a porcentagem de pirita recuperada na flotação aumenta linearmente com o tamanho da cadeia carbônica dos xantatos. Os experimentos realizados numa concentração inicial dos xantatos de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e um tempo de flotação de 1000 segundos mostram que a recuperação foi de 90% para o C_8XK , de 57% para C_4XK , de 37% para o C_2XK e 20% na ausência de xantato. O coeficiente angular obtido da reta foi de 8,5. Este valor indica que o aumento de 1 átomo de carbono na cadeia do xantato aumenta em 8,5 vezes a porcentagem de pirita recuperada no mesmo tempo de flotação. O ângulo de contato nesta concentração para o C_8XK é de 90° , para o C_4XK é de 75° , para o C_2XK é de 30° e para a pirita sem xantato adsorvido é zero grau.

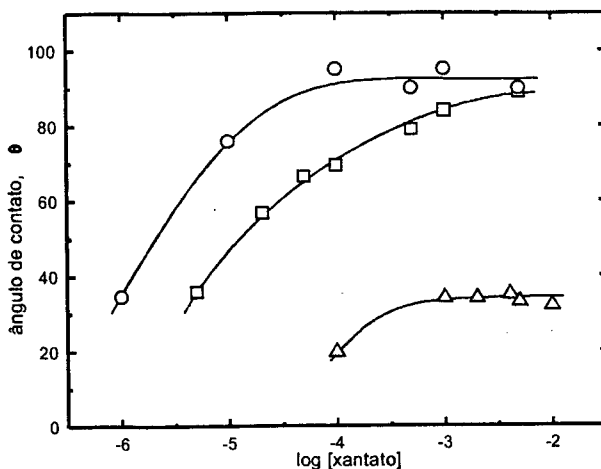


Figura 6. Ângulo de contato de equilíbrio para o sistema pirita-xantato-ar; $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,00$, Δ C_2XK , \square C_4XK e \circ C_8XK .

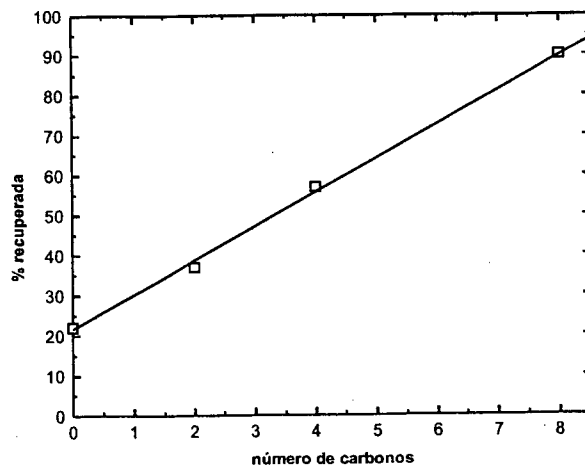


Figura 7. Efeito do tamanho da cadeia carbônica dos xantatos na porcentagem de pirita recuperada. Tempo de flotação 1000 segundos, concentração dos xantatos = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,00$, $T = 25^\circ\text{C}$, fluxo de gás $0,5 \text{ L min}^{-1}$.

A efetividade do processo de flotação depende em grande parte do balanço de energias interfaciais, expressa pelo trabalho de adesão. Com o aumento da cadeia carbônica da molécula adsorvida, aumenta a hidrofobicidade da superfície da pirita e com isto aumenta o ângulo de contato favorecendo a adesão partícula-bolha.

A flotação também ocorre na ausência de xantato, o que sugere que a flotação neste caso depende apenas do fluxo de gás e do tamanho das partículas. Quanto menor o tamanho das partículas ou quanto maior o fluxo de gás de arraste, maior é a porcentagem de partículas recuperadas²⁵ nestas condições. Neste caso a flotação independe do ângulo de contato formado entre as três fases sólido/líquido/gás, dependendo apenas da turbulência causada no sistema pelo fluxo de gás e da geometria do tubo de Hallimond usado no experimento^{25,30}.

A concentração inicial mínima dos xantatos para que a recuperação da pirita seja total após 100 segundos de flotação variou com o tamanho da cadeia carbônica do xantato. A Figura 8 mostra que para o C₈XK a recuperação é total na concentração de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (equivalente a $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ de xantato adsorvido), para o C₄XK $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (equivalente a $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ de xantato adsorvido) e para o C₂XK $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (equivalente a $5,8 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ de xantato adsorvido).

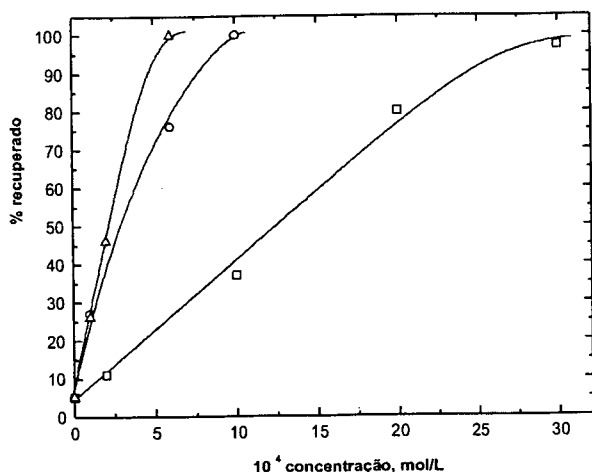


Figura 8. Porcentagem de pirita recuperada em função da concentração inicial dos xantatos. Tempo de flotação 100 segundos, fluxo de gás $0,5 \text{ L min}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,0$. Δ C₈XK, \circ C₄XK e \square C₂XK.

CONCLUSÃO

A hidrofobicidade da pirita aumentou com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia dos xantatos. Este fato pode ser verificado pelo aumento do ângulo de contato com o aumento do número de carbonos na cadeia dos xantatos (Figura 6).

A diminuição do número de moléculas necessárias para a saturação da superfície com o aumento da cadeia carbônica (Figura 4) está relacionado com o aumento da área ocupada por molécula de dixantogênio adsorvida. Com isto menos moléculas são necessárias para o total recobrimento da superfície. A orientação das cadeias estão determinando a quantidade de xantato adsorvido e a eficiência na hidrofobização da pirita. Portanto os resultados de adsorção e ângulo de contato indicam que as cadeias não estão perfeitamente orientadas perpendicularmente à superfície.

O aumento da cadeia carbônica dos xantatos diminui o tempo de residência das partículas no tubo de Hallimond durante a flotação. Em determinadas condições de fluxo e tamanho de partículas a flotação é um processo que depende basicamente da estabilidade da partícula aderida à bolha^{25,30}. Neste caso, quanto mais hidrofóbica for a superfície mais favorável se tornará este processo e consequentemente mais rápida será a recuperação do mineral.

Os resultados da isoterma de adsorção mostram que a quantidade de xantato necessária para que a flotação das partículas seja

de 100% nas condições do experimento é bem menor do que a quantidade necessária para atingir o máximo de adsorção. Isto pode ser explicado se considerarmos que o processo de adsorção se inicia em pequenos pontos da superfície onde os sítios ativos apresentam maior atividade fazendo com que uma concentração maior de moléculas se adsorvam nestes sítios. Desta forma a aderência da partícula à bolha de gás formada no sistema pode ocorrer mesmo que parte da partícula ainda não seja totalmente hidrofóbica e o ângulo de contato seja menor que 90° . Estes resultados permitem concluir que a superfície não precisa estar inteiramente coberta com uma monocamada adsorvida ou seja completamente hidrofóbica para que a recuperação das partículas seja de 100% nas condições em que os experimentos foram realizados e que as características superficiais das partículas como distribuição de cargas, composição química e forma física podem favorecer o processo tanto na adsorção bem como na flotação.

REFERÊNCIAS

1. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*; A Wiley Interscience Publication, fifth edition, California, 1990.
2. Atkins, P. W.; *Físico-Química*, volume 3, sexta edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1999.
3. Jiang, C. L.; Wang, X. H.; Parekh, B. K.; Leonard, J. W.; *Colloids Surf A* **1998**, *133*, 51.
4. Kydros, K.; Matis, K.; Stalidis, G.; *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *155*, 409.
5. Fornasiero, D.; Eijt, J.; Ralston, J.; *Colloids Surf.* **1992**, *62*, 63.
6. Montalti, M.; Fornasiero, D.; Ralston, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *143*, 440.
7. Fornasiero, D.; Ralston, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 225.
8. Valli, M.; Persson, P.; Persson, I.; *Colloids Surf.* **1991**, *59*, 293.
9. Valli, M.; Persson, I.; *Colloids Surf A* **1994**, *83*, 199.
10. Cases, J. M.; De Donato, P.; Kongolo, M.; Michot, L.; *Colloids Surf.* **1989**, *36*, 323.
11. Leja, J.; *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York, 1982.
12. Li, D.; *Colloids Surf A* **1996**, *116*, 1.
13. Marmur, A.; *Colloids Surf A* **1996**, *116*, 55.
14. Drelich, J.; Miller, J. D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *164*, 252.
15. Hiemenz, P. C. - *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Marcel Dekker, second edition, New York, 1987.
16. Good, R. J.; Stromberg, R. R.; *Surface and Colloid Science*, v. 11, Experimental Methods, Plenum Press, New York, 1979.
17. Marmur, A.; *Colloids Surf. A* **1998**, *136*, 209.
18. Lander, L. M.; Siewierski, L. M.; Brittain, W. J.; Vogler, E.; *Langmuir* **1993**, *9*, 2237.
19. Diggins D.; Fokkink, L.G.J.; Ralston, J.; *Colloids Surf.* **1990**, *44*, 299.
20. Prestidge, C. A.; Ralston, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *171*, 302.
21. Prestidge, C. A.; Ralston, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 512.
22. Debacher, N.; Ottewill, R. H.; *Colloids Surf.* **1991**, *52*, 141.
23. Vogel, A. I.; *Textbook of Practical Organic Chemistry*, fifth edition, Longman Scientific and Technical, New York, 1989.
24. Debacher, N. A.; Penha, F.G.; *Anais do II Congresso Brasileiro sobre Adsorção*, **2000**, 67.
25. Humeres, E.; Debacher, N. A.; Dias Filho, N. L.; Sierra, M. M. S.; Gonzalez, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 1.
26. Fuerstenau, M.C.; Misra, M.; Palmer, B.R.; *Intern. J. Miner. Process.*, **1990**, *29*, 89.
27. Fuerstenau, M.C.; Misra, M.; Palmer, B.R.; *Intern. J. Miner. Process.*, **1990**, *29*, 111.
28. Buckley, A.N.; *Colloids Surf. A* **1994**, *93*, 159.
29. Gardner, J.R.; Woods, R.; *Aust. J. Chem.*; **1977**, *30*, 981.
30. Humeres, E.; Debacher, N. A.; Wagner, T. M.; *Colloids Surf. A* **1998**, *149*, 595.