

CINÉTICA DA FLOTAÇÃO DA PIRITA-II. EFEITO DE ALGUNS COLETORES

Newton Luiz DIAS FILHO*
Eduardo HUMERES**

RESUMO: Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a cinética de flotação de pirita, a 25°C, em ambiente de nitrogênio, num tubo de Hallimond modificado, com agitação mecânica (710 rpm). Foi determinada a dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) em relação ao efeito de alguns coletores. O efeito dos coletores pode ser interpretado pela constante de equilíbrio K que caracteriza a formação da interface partícula/coletor e pela constante de velocidade de k_c que caracteriza a interface coletor/solução.

UNTERMOS: Cinética da flotação; flotação de pirita; coletores de flotação.

INTRODUÇÃO

O efeito de coletores sobre a velocidade de flotação é consequência das mudanças superficiais nas partículas, resultante de mecanismos, às vezes, complexos¹. Estes efeitos microscópicos se refletem macroscopicamente no sistema, modificando as velocidades de flotação dos componentes do sistema².

Este trabalho está orientado no sentido de estudar a cinética da flotação de um sistema de um componente (pirita), com o intuito de determinar as características dos compostos que atuam seletivamente como coletores.

Da análise dos resultados seria possível, em princípio, planejar as modificações estruturais do coletor para torná-lo mais seletivo.

* Departamento de Ciências - Área de Química - Faculdade de Engenharia - UNESP - 15378 - Ilha Solteira - SP.

** Departamento de Química - UFSC - 88000 - Florianópolis - SC.

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica e foram usados sem purificação posterior. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada, desionizada e desoxigenada. Os compostos utilizados como coletores foram:

- EXK - etilxantato de potássio;
- EXE - etilxantato de etila;
- EME - etiltiocarbamato de etila;
- MGXB - α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila;
- MGXNa - α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de sódio.

A preparação dos coletores EXK, EXE, MGXB e EME seguem a forma convencional, conforme trabalhos^{3 a 6}. O MGXNa foi obtido pela adição de CS₂ à solução aquosa de α -metil-D-glucopiranosido, posterior adição de NaOH, neutralizada com ácido acético e resfriada a 10°C. O produto foi cristalizado três vezes com etanol-água.

Os procedimentos e métodos foram descritos por DIAS FILHO *et alii*⁷.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da variação de concentração de EXK foi estudado para partículas de granulometria de 0,149-0, 210 mm, e tampão 0,10 M (Tabela 1, Figura 1). A constante de velocidade observada aumenta aproximadamente 25% em relação à medida na ausência de coletor e a curva apresenta um platô a partir de 0,03 M.

A variação de concentração de EME foi estudada para partículas de 0,105-0, 149 mm. A constante de velocidade observada até $1,4 \times 10^{-3}$ M de EME não se alterou em relação à medida na ausência de coletor, a $4,2 \times 10^{-3}$ M aumenta 345 vezes e a 0,03 M aumenta 570 vezes, conforme Tabela 1 e Figura 2.

Na granulometria de 0,105-0,149 mm e concentração de 0,03 M, o aumento da constante de velocidade do EME em relação ao EXK corresponde a 460 vezes, aproximadamente.

A Tabela 1 e a Figura 3 mostram uma comparação entre as constantes de velocidade nos diversos coletores utilizados, bem como numa mesma granulometria (0,105-0, 149 mm). Em um valor intermediário estão o MGXB ($1,4 \times 10^{-3}$ M), EXE ($1,4 \times 10^{-3}$ M) e MGXNa ($1,8 \times 10^{-2}$ M) com constantes de velocidade semelhantes: $20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $20,47 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $18,93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente (tampão succinato 0,01 M). A menor constante de velocidade corresponde ao EXK (0,03 M), $12,63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A maior constante de velocidade observada é devida ao EME. Os valores obtidos

de constante de velocidade são $3500 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $4600 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $5800 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ quando as concentrações de EME são iguais a $4,2 \times 10^{-3}$ M, 0,01 M e 0,03 M, respectivamente.

TABELA 1 - Dependência da constante de velocidade de flotação de pirita com a concentração do coletor^a

Tamanho de partícula (mm)	Concentração de tampão succinato (M)	Concentração de coletor (M)	$k_{obs} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)	r
0,149-0,210	0,01	—	6,40	0,998
0,149-0,210	0,05	—	6,01	0,997
0,140-0,210	0,01	EXK, 0,03	$7,95 \pm 0,26$	0,999
0,149-0,210	0,01	EXK, 0,06	$7,93 \pm 0,27$	0,999
0,149-0,210	0,01	EXK, 0,18	8,67	0,999
0,149-0,210	0,01	EXK, 0,30	8,48	0,999
0,149-0,210	—	EXK, 0,06	6,21	0,997
0,105-0,149	0,01	—	10,06	0,999
0,105-0,149	0,05	—	8,44	0,999
0,105-0,149	0,01	EXK, 0,03	12,63	0,999
0,105-0,149	0,05	EXE, 0,03	11,14	0,999
0,105-0,149	0,01	EXE, $1,4 \times 10^{-3}$	20,47	0,998
0,105-0,149	0,05	EXE, $1,4 \times 10^{-3}$	18,01	0,998
0,105-0,149	0,01	MGXB, $1,4 \times 10^{-3}$	20,00	0,999
0,105-0,140	0,05	MGXB, $1,4 \times 10^{-3}$	17,40	0,999
0,105-0,149	0,01	MGXNa, $1,8 \times 10^{-2}$	18,93	0,998
0,105-0,149	0,05	MGXNa, $1,8 \times 10^{-2}$	15,92	0,997
0,105-0,149	0,01	EME, $1,4 \times 10^{-3}$	10,16	0,998
0,105-0,149	0,05	EME, $1,4 \times 10^{-3}$	9,23	0,996
0,105-0,149	0,01	EME, $4,2 \times 10^{-3}$	3 500,00	
0,105-0,149	0,01	EME, 0,01	4 600,00	
0,105-0,149	0,01	EME, 0,03	5 800,00	

a - As corridas cinéticas foram realizadas com fluxo de N₂ de 1 l/min, 25°C, pH 6, 710 rpm, 1g de pirita e 50 ml de solução.

Com tais resultados, pensamos atingir nosso objetivo de testar um coletor que apresente constante de velocidade bem superior em relação à flotação nativa e a coletores tradicionais como o EXK.

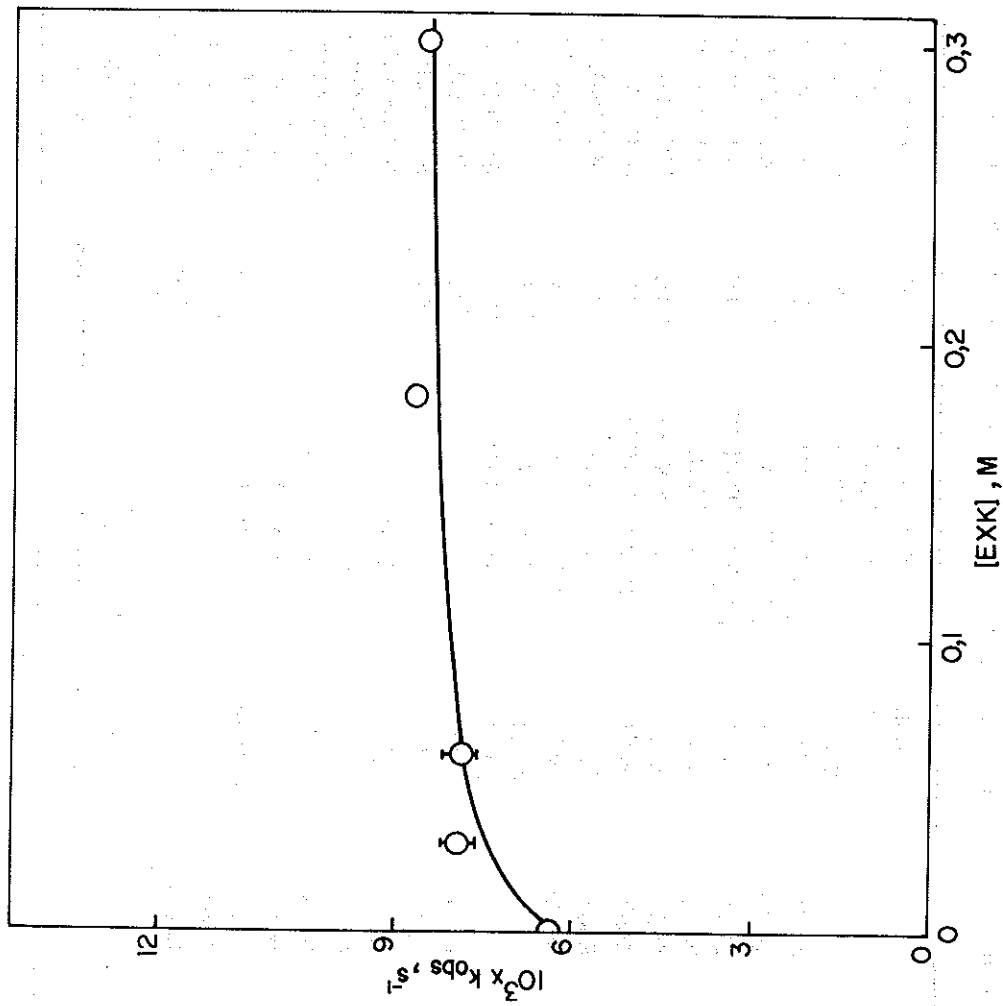


Fig. 1 - Diagrama de k_{obs} versus concentração de etilxantato de potássio. As corridas cinéticas foram realizadas com fluxo de N_2 de 1/1 min, 25°C, 710 rpm, tampão succinato (0,01 M), pH 6, 50 ml de solução no tubo de Hallimond e 1 g de pirita de granulometria 0,149-0,210 mm. Curva calculada segundo a equação 5, onde $K = 33,33$; $k_c = 8,67 \times 10^{-3} s^{-1}$ e $k_o = 6,40 \times 10^{-3} s^{-1}$.

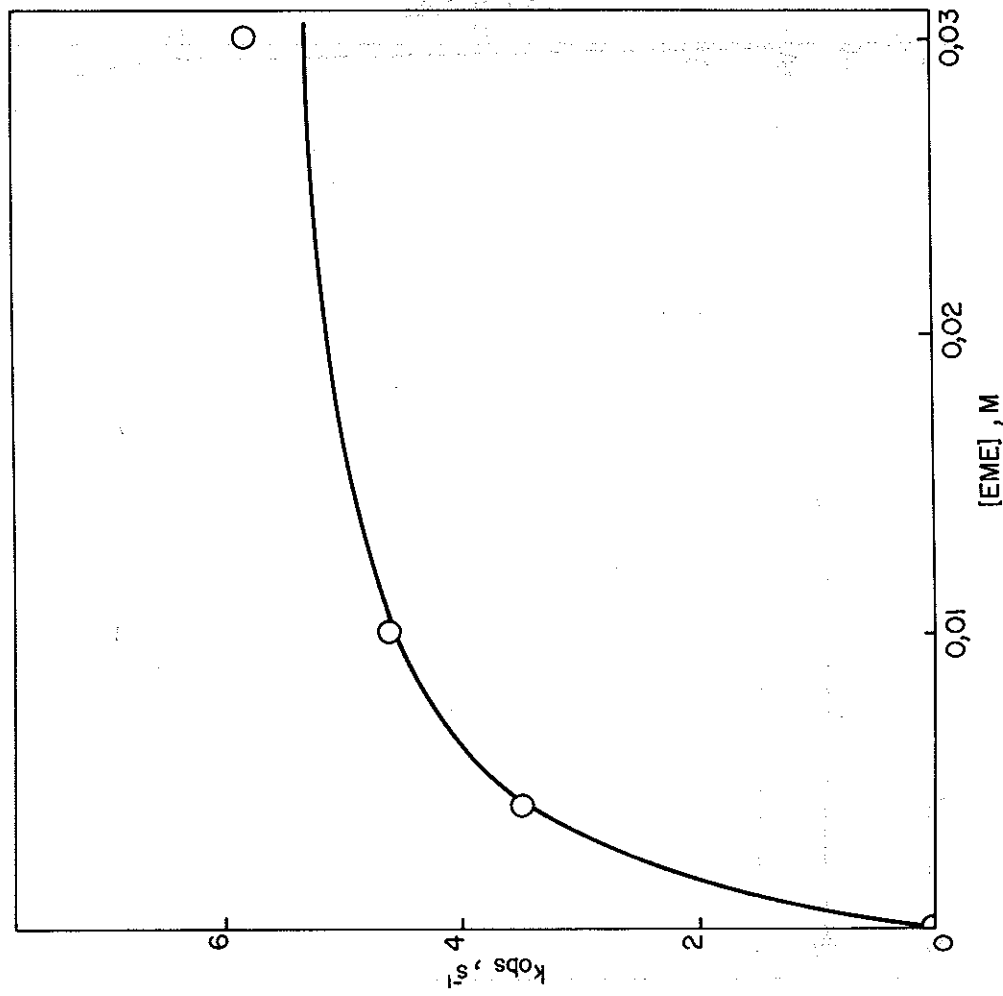
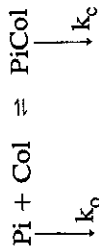


Fig. 2 - Diagrama de k_{obs} versus concentração de etiliosuccinato de etila. Corridas cinéticas foram realizadas com fluxo de N_2 de 1 l/min, a 25°C, 710 rpm, tampão succinato (0,01 M), pH 6, 1 g de pirita de granulometria 0,105-0,149 mm e 50ml de solução no tubo de Hallimond. A curva foi calculada segundo a equação 5, onde $K = 370,37$; $k_c = 5800,00 \times 10^{-3} s^{-1}$ e $k_o = 10,06 \times 10^{-3} s^{-1}$.

Podemos esquematizar a interação partícula-pirita-coletor simbolizando as partículas de pirita por Pi e o coletor por Col:



Esquema 1

onde K é constante de equilíbrio de interação coletor/partícula; k_o é a constante de velocidade de flotação na ausência de coletor e k_c a constante de velocidade de flotação de pirita na presença de coletor.

Dessa forma,

$$K = (\text{PiCol})/(\text{Pi}) \cdot (\text{Col}) \quad (1)$$

A concentração total de partículas (P_T) é igual à concentração de partículas livres (Pi) mais a concentração de partículas em interação com o coletor (PiCol). Assim,

$$(\text{PiCol}) = (P_T - (\text{Pi}))$$

Substituindo essa última equação na equação (1), temos

$$(\text{Pi}) = (P_T)/[1 + K(\text{Col})] \quad (2)$$

Substituindo a equação (2) na equação (1) resulta:

$$(\text{PiCol}) = (P_T) K(\text{Col})/[1 + K(\text{Col})] \quad (3)$$

A velocidade de flotação pode ser representada por:

$$v = k_o(\text{Pi}) + k_c(\text{PiCol}) \quad (4)$$

e substituindo as equações (2) e (3) na equação (4), temos:

$$v = k_o(P_T)/[1 + K(\text{Col})] + k_c(P_T)K(\text{Col})/[1 + K(\text{Col})]$$

Isolando (P_T):

$$v = \{[k_o + k_c K(\text{Col})]/[1 + K(\text{Col})]\} \cdot (P_T)$$

Assim,

$$k_{obs} = [k_o + k_c K(\text{Col})]/[1 + K(\text{Col})] \quad (5)$$

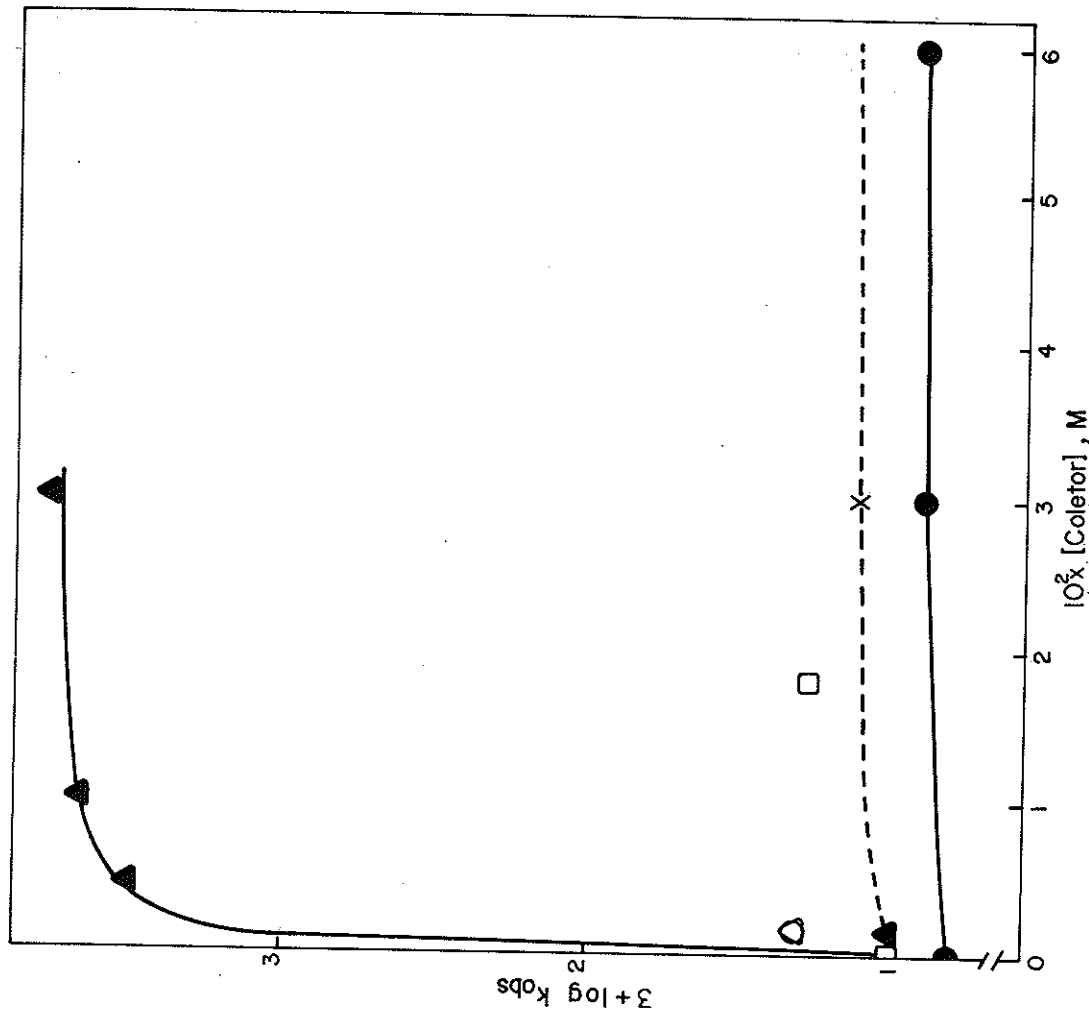


Fig. 3 - Diagrama de $\log k_{obs}$ versus concentração de diversos coletores. As corridas cinéticas foram realizadas com fluxo de N_2 de 1 l/min, 710 rpm, a 25°C, tampão succinato (0,01 M), pH 6, 1 g de pirita e 50 ml de solução no tubo de Hallimond. 0,105-0,149 mm: Δ EXE; \times EXK; \blacktriangle EME; \circ MGXB; \square MGBNa. 0,149-0,210mm: \bullet EXK. Curvas calculadas segundo a equação 5.

Rearranjando a equação (5), obtemos:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + K[k_c(\text{Col}) - k_{\text{obs}}(\text{Col})] \quad (6)$$

Plotando k_{obs} versus $[k_c(\text{Col}) - k_{\text{obs}}(\text{Col})]$ obtemos uma reta em que o intercepto é igual a k_0 e a inclinação é igual a K .

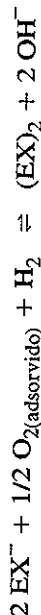
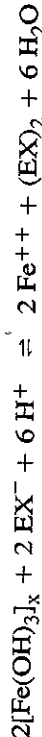
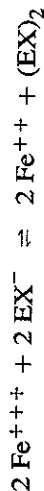
Encontramos para o EXK (Figura 4), utilizando $k_c = 8,67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, o valor de $K = 33,33$.

Para o EME, $k_c = 5800 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, encontramos o valor de $K = 370,37$ (Figura 5).

A Figura 3 mostra uma comparação entre os diversos coletores. As linhas contínuas representam as curvas calculadas para o EME (0,105 - 0,149 mm) e para o EXK (0,149 - 0,210 mm). A curva pontilhada evidencia a curva calculada para o EXK (0,105 - 0,149 mm) corrigida a partir do EXK (0,149 - 0,210 mm).

Tem sido mostrado por outros trabalhos^{8,9} que a espécie oxidada do xantato, o xantogênio, é responsável pela flotação da pirita. A oxidação do xantato é função do pH e do tempo de reação.

Mecanismos pelos quais a oxidação pode ocorrer seriam:



Dessa forma, foi estudada a oxidação de xantato com espécies férricas a diferentes valores de pH; o xantato utilizado foi o etilxantato de potássio. A pH acima de 6, a oxidação não ocorreu com adição de 1×10^{-4} mols de cloreto férrico. Sob estas condições o hidróxido férrico seria a espécie predominante sobre os íons férricos, logo, a oxidação do coletor por esse mecanismo aparentemente não ocorre, embora a reação seja favorecida por considerações termodinâmicas. A reação seria aparentemente lenta. Entretanto, o íon férrico oxidou xantato a pH 4. Limitada pelo equilíbrio com $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a concentração de Fe^{+++} é baixa neste pH e a velocidade de reação observada foi lenta, atingindo um máximo após 15 minutos; o que deveria estar relacionado com a velocidade de decomposição de dixantogênio para íons xantato. Porém, boa flotação é possível também em meio básico, o que sugere que um outro mecanismo de oxidação por íons férricos está envolvido nestas condições.

A última equação mostra a oxidação do xantato pelo oxigênio adsorvido na superfície do mineral, outro provável mecanismo.

Em presença de pirita, a oxidação de etilxantato de potássio mostrou-se crescente de pH 10 até pH 4, a pH 11 não ocorreu oxidação, num tempo de reação de dez minutos

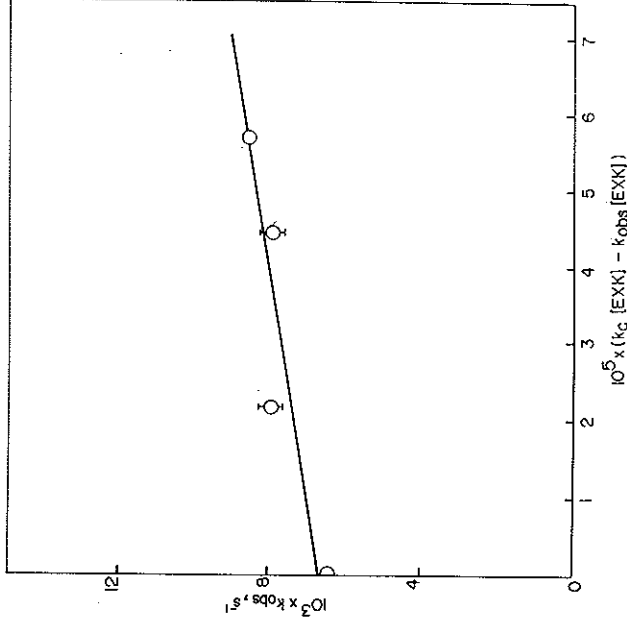


Fig. 4 - Diagrama de k_{obs} versus $(k_c[\text{EXK}] - k_{\text{obs}}[\text{EXK}])$. As corridas cinéticas foram realizadas com fluxo de N_2 de 1 l/min, a 25°C , 710 rpm, tampão succinato (0,01 M), a pH 6, 1 g de pirita de granulometria 0,149-0, 210 mm e 50 ml de solução no tubo de Hallimond.

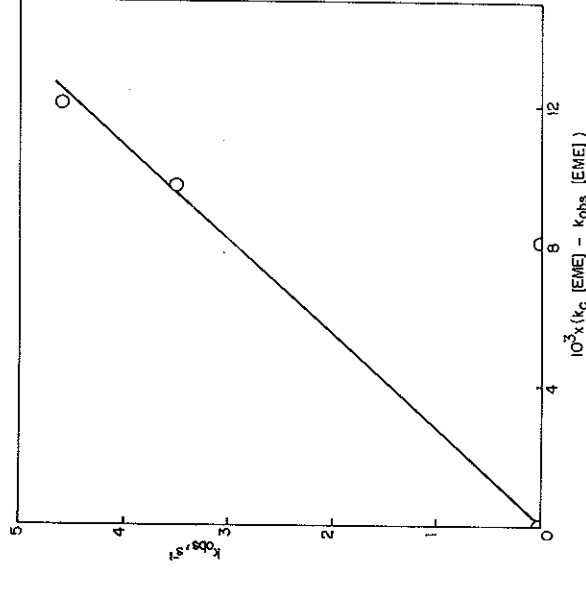


Fig. 5 - Diagrama de k_{obs} versus $(k_c[\text{EME}] - k_{\text{obs}}[\text{EME}])$. As corridas cinéticas foram realizadas com fluxo de N_2 de 1 l/min, a 25°C , 710 rpm, tampão succinato (0,01 M), pH 6, 1 g de pirita de granulometria 0,105-0, 149 mm 50 ml de solução no tubo de Hallimond.

CONCLUSÃO

Admitindo que o coletor atua sobre a partícula pela formação de duas interfaces, partícula/coletor caracterizada por K e coletor/solução caracterizada por k_c , a constante de velocidade observada é descrita pela relação

$$k_{\text{obs}} = k_0 + K[k_c - k_{\text{obs}}] \cdot (Col)$$

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

DIAS FILHO, N.L. & HUMERES, E. - Pyrite flotation kinetics-II. Effect of some collectors. *Ecl. Quím.*, São Paulo, **14**: 39-48, 1989.

ABSTRACT: *The kinetics of the pyrite flotation at 25°C and under nitrogen atmosphere, using a modified Hallimond tube with mechanical stirring (710 rpm) was studied. The dependence of the observed rate constant values (k_{obs}) on the effect of some collectors was determined. This effect can be interpreted through the equilibrium constant K which characterizes the particle/collector interface formation and through the rate constant (k_c) which characterizes the collector/solution interface.*

KEY-WORDS: *Flotation kinetics; pyrite flotation; flotation collectors.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUDENKOV, S.V.; SHUBOV, L.Y.; GLAZUNOV, L.A.; et alii - *Fundamentos de la Teoría y la Práctica de Empleo de Reactivos de Flotación* Ed. MIR, Moscou, 1980.
2. GLEMOBTSKII, A.V.; SHUBOV, L.Ya. & LIVSHITS, A.K. - *Tsvet. Metal.*, **41**, 11 (1968).
3. SANCHES, M.N.M. - *Tese de Mestrado*, UFSC, Florianópolis, SC, 1977.
4. SCALCO, O. - *Tese de Mestrado*, UFSC, Florianópolis, SC, 1977.
5. ZUCCO, C. - *Tese de Mestrado*, UFSC, Florianópolis, SC, 1979.
6. KLUG, M. - *Tese de Mestrado*, UFSC, Florianópolis, SC, 1983.
7. DIAS FILHO, N.L.; HUMERES, E. & GONZALES, G. - *Ecl. Quím.*, **13**, 23 (1988).
8. LEONOV, S.B. & KOMOGORTSEN, B.V. - *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavedi, Tsvet. Met.*, **15**, 3 (1972).
9. FUERSTENAU, M.C.; HUIATT, J.L. & KUHN, M.C. - *Trans. Soc. Mining. Eng. AIME*, **250**, 227 (1971).

Recebido em 24.04.89
Aceito em 27.06.89