

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO QUÍMICA

CINÉTICA DA FLOTAÇÃO DE CARVÃO. EFEITO DE COLETORES NA  
CINÉTICA DE FLOTAÇÃO DE PIRITA.

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

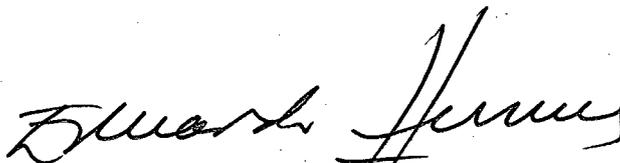
Nito Angelo Debacher

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
DEZEMBRO - 1986

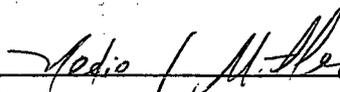
CINÉTICA DA FLOTAÇÃO DE CARVÃO. EFEITO DE COLETORES NA  
CINÉTICA DE FLOTAÇÃO DE PIRITA.

NITO ANGELO DEBACHER

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora, composta dos professores:

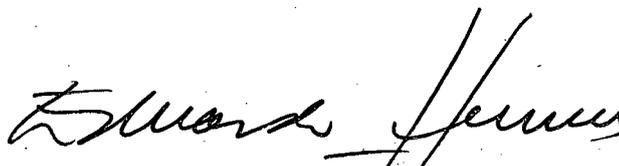


Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.  
Orientador



Prof. Hédio José Müller, Ph.D.  
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.



Prof. Gaspar Gonzalez, Ph.D.



Prof. Ricardo José Nunes, Ph.D.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Eduardo Humeres pelo apoio e dedicação durante este trabalho, e pela contribuição à minha formação profissional desde o meu ingresso nesta Universidade.

Ao Prof. Gaspar Gonzalez pela assessoria e determinações de potencial zeta e análise da pirita.

Ao Prof. Juan Carlos Paves, do Instituto de Química da Pontifícia Universidade Católica do Chile, por ter cedido amostra do composto bis-etilimidazida.

Ao Prof. Valdir Soldi pelas análises espectroscópicas.

Ao Prof. Ricardo José Nunes pelo apoio, estímulo e sugestões.

À Prof<sup>a</sup> Marina Uieara pelas sínteses de alguns coletores, pelo apoio e contribuição.

A Wallace de Oliveira pelas valiosas sugestões no projeto de construção do aparelho de medida cinética contínua.

À UFSC e ao Departamento de Química e seus professores e funcionários por me concederem tempo e facilidade para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química pela concessão do uso de seu laboratório na classificação das amostras.

À Carbonífera Próspera S.A. pela análise do carvão e pelas amostras cedidas.

Aos órgãos financiadores FINEP, CAPES e CNPq.

Aos trabalhadores das minas de carvão, esperando que, de algum modo, esta tese possa contribuir na melhoria das condições de seu trabalho.

Í N D I C E   G E R A L

	<u>Pág.</u>
I - <u>INTRODUÇÃO</u>	
1.1 - Estrutura do Carvão .....	01
1.2 - Flotação .....	07
1.3 - Cinética da Flotação .....	14
1.4 - Finalidade da Tese .....	19
II - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
2.1 - Material	
2.1.1 - Aparelhagem .....	20
2.1.2 - Reagentes .....	20
2.1.2.1 - Preparação e caracterização das amostras de carvão e pi rita. Determinação da mobi lidade eletroforética da pi rita .....	21
2.1.2.2 - Sínteses .....	22
2.2 - Métodos	
2.2.1 - <u>Sistema de Flotação</u> . Descrição. Cali bração do rotâmetro. Calibração do sis tema equalizador de pressão. Otimiza ção das constantes .....	29
2.2.2 - <u>Cinética</u> . Condicionamento. Corridas ci néticas. Medidas do volume de carvão. Medida ótica do volume de pirita flota do. Calibração do sistema ótico de me dida de volume. Métodos dos cálculos	

das constantes de velocidade obser- vadas na flotação de carvão. Método dos cálculos das constantes de velo- cidade observadas na flotação de pi- rita .....	44
2.2.3 - Coeficientes de Extinção .....	48
III - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	
3.1 - Efeito do Tamanho da Partícula e Fluxo .....	52
3.2 - Efeito do pH .....	71
3.3 - Comparação das funções $f_D$ , $f_v$ , $f_{pH}$ , da ciné- tica de flotação de carvão e pirita .....	83
3.4 - Efeito de coletores na flotação de pirita ..	92
APÊNDICES .....	119
BIBLIOGRAFIA .....	131

Í N D I C E   D A S   T A B E L A S

		<u>Pág.</u>
TABELA I	- Classificação de carvão por Rank .....	02
TABELA II	- Minerais mais frequentes no carvão americano .....	06
TABELA III	- Variação da constante de velocidade de flotação com o tempo de estabilização da pirita, a 25°C .....	35
TABELA IV	- Valores do logarítmo da porcentagem de carvão não flotado, a 25°C .....	42
TABELA V	- Reprodutibilidade dos valores das constantes de velocidade observadas da flotação de pirita .....	46
TABELA VI	- Coeficiente de extinção ( $\epsilon$ ) .....	49
TABELA VII	- Classificação do tamanho de partículas em relação as curvas de % de recuperação vs. diâmetro médio ( $\bar{D}$ ) .....	51
TABELA VIII	- Efeito do fluxo e da granulometria nas constantes de velocidade observadas, a 25°C .....	54
TABELA IX	- Cálculo do termo $k'f_v$ .....	63
TABELA X	- Medidas das constantes de velocidade observadas a diferentes concentrações de tampão e pH, a 25°C .....	72
TABELA XI	- Efeito do pH na constante de velocidade observada, a 25°C .....	78

TABELA XIa	- Cálculo do fator $k_s k_i f_v$ na flotação do carvão.....	85
TABELA XIb	- Cálculo da constante $k_s k_i$ na flotação da pirita.....	86
TABELA XII	- Relação entre $k_{rel}$ da flotação de pirita e potencial zeta de pirita e bolhas, a diferentes pH's, a 25°C.....	93
TABELA XIII	- Relação dos ésteres tionocarbâmicos estudados como coletores.....	98
TABELA XIV	- Dependência da velocidade de flotação da pirita com a concentração de etiltionocarbamato de etila.....	99
TABELA XV	- Dependência da velocidade de flotação da pirita com a concentração de sacarose tionocarbamato de etila.....	100
TABELA XVI	- Dependência da velocidade de flotação da pirita com a concentração de bis-etiltioimida.....	101
TABELA XVII	- Dependência da velocidade de flotação da pirita com a concentração de $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-tionocarbamato de etila....	102
TABELA XVIII	- Dependência da velocidade de flotação da pirita com a concentração de etiltionocarbamato de fenila.....	103
TABELA XIX	- Dependência da velocidade de flotação da pirita com a concentração de etiltionocarbamato de p-nitrofenila.....	104
TABELA XX	- Dependência da velocidade de flotação da pirita com a concentração de etiltionocarbamato de p-clorofenila.....	105

	<u>Pág.</u>
TABELA XXI - Dependência da velocidade de flotação da piritita com a concentração de etiltionocarbamato de p-metoxifenila .....	106
TABELA XXII - Dependência da velocidade de flotação da piritita com a concentração de etiltionocarbamato de p-metilfenila .....	107
TABELA XXIII - Relação dos xantatos usados como coletores .....	112
TABELA XXIV - Dependência da velocidade de flotação de piritita com a concentração de etilxantato de etila .....	113
TABELA XXV - Dependência da velocidade de flotação de piritita com a concentração de $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido -6-xantato de etila .....	114
TABELA XXVI - Dependência da velocidade de flotação de piritita com a concentração de $\alpha$ -metil - D-glucopiranosido -6-xantato de benzila....	115
TABELA XXVII - Dependência da velocidade de flotação de piritita com a concentração de etilxantato de potássio .....	116
TABELA XXVIII - Dependência da velocidade de flotação de piritita com a concentração de $\alpha$ -metil - D-glucopiranosido-6-xantato de sódio .....	117

Í N D I C E   D A S   F I G U R A S

	<u>Pág.</u>
FIGURA 1 - Macromolécula estrutural do carvão .....	04
FIGURA 2 - Medida da molhabilidade de uma superfície por um líquido .....	08
FIGURA 3 - Espectro U.V. do $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido- -6-xantato de sódio .....	25
FIGURA 4 - Espectro U.V. do $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido- -6-xantato de etila .....	26
FIGURA 5 - Espectro U.V. do $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido- -6-tionocarbamato de etila .....	27
FIGURA 6 - Espectro U.V. da sacarose tionocarbamato de etila .....	28
FIGURA 7 - Esquema simplificado do aparelho de flotação.	30
FIGURA 8 - Tubo de Hallimond modificado .....	31
FIGURA 9 - Calibração do rotâmetro para fluxo de N <sub>2</sub> a temperatura ambiente .....	33
FIGURA 10 - Extrapolação à concentração zero de tampão dos valores de $k_{obs}$ na cinética de flota- ção de carvão .....	37
FIGURA 11 - Sistema ótico de leitura cinética contínua ..	38
FIGURA 12 - Calibração do sistema ótico de leitura ciné- tica contínua.....	40
FIGURA 13 - Variação do tempo versus log % carvão não flotado.....	43

FIGURA 14 - a. Curva exponencial de intensidade luminosa versus tempo	
b. logarítimo natural da variação da intensidade luminosa versus tempo .....	47
FIGURA 15 - Relação entre $k_{obs}$ e $\bar{D}$ , a diferentes fluxos da flotação de carvão, a 25°C .....	56
FIGURA 16 - Dependência da constante de velocidade da flotação do carvão versus fluxo de $N_2$ , a 25°C, tamanho das partículas 420-590 $\mu$ m ....	57
FIGURA 17 - Dependência da constante de velocidade da flotação de carvão versus fluxo de $N_2$ , a 25°C, tamanho das partículas 297-420 $\mu$ m ....	58
FIGURA 18 - Dependência da constante de velocidade da flotação de carvão versus fluxo de $N_2$ , a 25°C, tamanho das partículas 210-297 $\mu$ m.....	59
FIGURA 19 - Dependência da constante de velocidade da flotação de carvão versus fluxo de $N_2$ , a 25°C, tamanho das partículas 149-210 $\mu$ m.....	60
FIGURA 20 - Relação entre $\ln k_{obs}$ e $\bar{D}$ , a diferentes fluxos, na flotação de carvão a 25°C .....	62
FIGURA 21 - Dependência da função $f_v$ na flotação de carvão com respeito ao gás de arraste.....	66
FIGURA 22 - Relação entre $k'f_v$ e $\ln$ fluxo de $N_2$ .....	70
FIGURA 23 - Efeito do tampão ácido cloroacético, pH 3,0 na constante de velocidade de flotação do carvão, a 25°C.....	74

FIGURA 24 - Efeito do tampão fosfato, pH 7,0, na constante de velocidade de flotação do carvão, a 25°C .....	75
FIGURA 25 - Efeito do tampão Tris, pH 8,0, na constante de velocidade de flotação do car vão, a 25°C .....	76
FIGURA 26 - Perfil de pH do $\log k_{obs}$ da flotação de carvão, a 25°C .....	77
FIGURA 27 - Perfil de pH das constantes relativas com respeito ao pH 7,0, da flotação de carvão, a 25°C .....	80
FIGURA 28 - Relação entre as funções $f_D$ para a flota ção do carvão e da pirita com o diâmetro médio $\bar{D}$ .....	88
FIGURA 29 - Relação entre as funções $f_V$ para a flota ção de carvão e pirita com o fluxo de gás ...	89
FIGURA 30 - Relação entre as funções $f_{pH}$ para a flota ção do carvão e da pirita com o pH .....	91
FIGURA 31 - Dependência do potencial zeta com respeito ao pH, a 25°C .....	95
FIGURA 32 - Relação de $\log k_{rel}$ da flotação da pirita com respeito ao produto dos potenciais ze ta da partícula de pirita e da bolha .....	96
FIGURA 33 - Dependência da velocidade de pirita com a concentração de alquiltionocarbamatos de alquila, a 25°C .....	108

	<u>Pág.</u>
FIGURA 34 - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocar bamatos de N-fenila para-substituídos, a 25°C .....	109
FIGURA 35 - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de xantatos, a 25°C .....	118

## RESUMO

Foi realizado um estudo cinético da flotação de carvão a 25.0°C, de partículas grosseiras, na faixa de 100-600  $\mu\text{m}$ , observando-se o efeito do tamanho das partículas, do fluxo de gás de arraste (nitrogênio), do pH e da concentração dos tampões usados.

Foi desenvolvida uma técnica para calcular a constante de velocidade específica de primeira ordem, que apresentou plotes de  $\ln$  (% carvão flotado) vs tempo, lineares até aproximadamente 85% do total.

A constante de velocidade específica observada é de primeira ordem com respeito à concentração de partículas de carvão e pode ser expressa como  $k_{\text{obs}} = k_s \cdot k_i \cdot f_D \cdot f_v \cdot f_{\text{pH}}$ , onde  $k_s$  é uma constante que depende da geometria do tubo de Hallimond, da agitação e da porosidade da placa de vidro,  $k_i$  depende das características intrínsecas do sistema, em termos principalmente da hidrofobicidade da superfície e forma da partícula e  $f_D$ ,  $f_v$  e  $f_{\text{pH}}$  são as funções que dependem somente do diâmetro médio  $\bar{D}$  da partícula, da vazão  $V$  do gás de arraste e do pH respectivamente.

Para o sistema estudado  $f_D = \exp(-1.56\bar{D})$  e  $f_v$  representam funções que sugerem que o mecanismo da flotação precisa da captura de uma partícula por duas bolhas para ser flotada. A vazões inferiores a 0.5  $\ell \cdot \text{min}^{-1}$  a etapa lenta do processo e a captura da segunda bolha, mas a vazões superiores este processo é rápido e a etapa lenta passa ser simplesmente a ascensão do complexo partícula/bolhas no meio.

O perfil de pH das constantes relativas de velocidade (com respeito a pH7) indica que as partículas na região neutra não flutam e que na região ácida tendem a um platô, no entanto na região básica  $k_{\text{obs}}$  aumenta rapidamente na faixa de pH 8-12. A

função  $f_{pH}$  segue a equação

$$f_{pH} = \frac{(a_H/K^+)^n + k'_m (K^-/a_H)^m}{\frac{a_H}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_H/K^+)^n}{1 - a_H/K^+} \right] + \frac{K^-}{a_H} \left[ \frac{1 - (K^-/a_H)^m}{1 - K^-/a_H} \right] + 1}$$

onde  $k'_m = 14.44$ ,  $pK^+ = 5.80$ ,  $pK^- = 14.08$ ,  $n = 0.52$  e  $m = 0.23$ .

Foram sintetizados uma série de ésteres tionocarbâmicos e xânticos e foram testados como coletores na flotação da pirita, medindo seu efeito na constante de velocidade específica de flotação. Os tionocarbamatos de alquila foram os mais sensíveis ao caráter hidrofóbico ou hidrofílico do O-substituinte. Nas condições experimentais, nitrogênio como gás de arraste, o etilxantato de potássio é um coletor moderado, e em geral os ésteres xânticos são mais efetivos como coletores que os correspondentes sais. Os N-ariltionocarbamatos de etila p-substituídos são muito insolúveis e nenhum efeito notável pode ser testado do para-substituinte a esses níveis de concentração.

## S U M M A R Y

A flotation kinetic study of coal was realized, using coarse particles (100-600  $\mu\text{m}$ ), at 25°. The effects of, the size of the particles, the gas flow, pH, and the concentration of the buffer system were observed. The values of the specific first-order rate constant were obtained utilizing a new technique, and the plots of  $\ln$  (% of flotated coal) against time exhibited a linear pattern up to 85% to the completion. The specific rate constant is expressed as  $k_{\text{obs}} = k_s \cdot k_i \cdot f_D \cdot f_v \cdot f_{\text{pH}}$ , where  $k_s$  is a constant which depends on: the shape of the Hallimond's tube, the agitation and porosity of a glass fritted plate. The constant  $k_i$  depends on the intrinsic properties of the flotation system. The functions  $f_D$ ,  $f_v$  and  $f_{\text{pH}}$  depend on, the medium diameter of the particule, the gas flow and on the pH respectively. The values of  $f_D = \exp(-1,56 \bar{D})$  and  $f_v$  suggest that the mechanism of flotation involves the capture of a single particles by two bubbles To a gas flow lower than 0,5  $\ell \cdot \text{min}^{-1}$  the slow step was the capture of a second bubble When the gas flow was increased the slow step changed to the rising of the complex particle / bubble.

The pH profile of the relative rate constants  $k_{\text{rel}}$  showed a plateau in the acidic region up to pH 5 when it decreased to reach pH 7. A considerable increase in the  $k_{\text{rel}}$  values was observed in the basic region (pH 8-12). The function  $f_{\text{pH}}$  was expressed by:

$$f_{\text{pH}} = \frac{(a_{\text{H}/\text{K}^+})^n + k'_m (K^-/a_{\text{H}})^m}{\frac{a_{\text{H}}}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_{\text{H}/\text{K}^+)^n}{1 - a_{\text{H}/\text{K}^+}} \right] + \frac{K^-}{a_{\text{H}}} \left[ \frac{1 - (K^-/a_{\text{H}})^m}{1 - K^-/a_{\text{H}}} \right] + 1}$$

where  $k'_m = 14.44$ ;  $\text{pK}^+ = 5.80$ ;  $\text{pK}^- = 14.08$ ;  $n = 0.52$  and  $m = 0.23$ .

Some thionocarbamic and xanthic esters were synthesized and tested as pyrite flotation collectors. The results showed that the alkylthionocarbamates are more sensitive to the hydrofobic or hydrophylic character of the O-substituent. Potassium ethyl-xanthate is a poorer flotation collector as compared to the xanthic esters. The solubilities of the Ethyl-N-arylthionocarbamates p-substituted are very low and the effects due to the para-substituent were not observed.

# I - INTRODUÇÃO

## 1.1. - ESTRUTURA DO CARVÃO

Visualmente o carvão é um material compactado e extratificado, porém a análise sob o ponto de vista físico e químico é bastante complexa. Possui uma microestrutura física que é perceptivelmente derivada de plantas e uma estrutura química constituída de uma variedade ampla de compostos orgânicos poliméricos (matriz de carvão orgânico) e matéria mineral (compostos inorgânicos cristalinos).

O carvão é composto basicamente pelos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e contém ainda quantidades menores de enxofre, silício, nitrogênio, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio e titânio. Foram identificados traços de todos os elementos que ocorrem na crosta terrestre. O carbono, elemento presente em maior abundância, em sua forma molecular combinada com pequenas quantidades de hidrogênio e oxigênio sustenta a integridade estrutural do carvão e constitui a maior parte do seu conteúdo calorífico.

A matriz de carvão orgânico consiste principalmente de polímeros de carbono, hidrogênio e oxigênio com pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio. A proporção em peso dos elementos livres no carvão mineral norte americano, livre de umidade, varia em torno de 70 a 90 partes para o carbono, 3 a 5 partes para o hidrogênio e 1 a 25 partes para o oxigênio (quando normalizado para a ausência de enxofre e nitrogênio). O conteúdo de enxofre e nitrogênio da fase orgânica varia de 1 a 2 partes (Tabela I)<sup>1</sup>.

TABELA I - Classificação de carvão por Rank (categoria)

CLASSE	LIMITES DE CARBONO		LIMITES DE CONTEÚDO		RAZÃO DE ANÁLISE <sup>b</sup>	
	FIXO <sup>a</sup> (% em peso)		CALORÍFICO <sup>a</sup> (Btu)		CARBONO	HIDROGÊNIO OXIGÊNIO
I Antracito	86 - 98	-			90-97	3-5 1-3
II Betuminoso					85-90	4-5 5-10
Volatilidade baixa	68 - 86					
Volatilidade média	69 - 78					
Alta volatilidade A	69		14.000			
Alta volatilidade B			13-14.000			
Alta volatilidade C			11.500-13.000			
III Sub-betuminoso			8.300-11.500		75-85	5 10-20
IV Lignítico			6.300- 8.300		70-75	4-5 20-25
Plantas e Árvores	25 - 30		4.000- 5.000		50-60	5-6 35-40

<sup>a</sup>) Matéria mineral livre (mml). Para converter em MJ/Kg, multiplicar por 0,00232.

<sup>b</sup>) Matéria mineral livre seca (mmls), normalizado por exclusão de enxofre e hidrogênio.

Entre os compostos importantes da estrutura orgânica do carvão supõe-se que estejam presentes as seguintes moléculas: benzeno, ciclohexano, ciclohexanona, naftaleno, fenol, éter fenílico, polimetileno, fenantreno e heterocíclicos como: carbazol, benzotiofeno e unidades de piridina que são provavelmente os componentes presentes em menor quantidade. Foram também identificados alguns grupos tais como: hidroxílico, carboxílico, amino e tiol<sup>2</sup>. Uma possível estrutura da macromolécula do carvão betuminoso é mostrada na Figura 1<sup>3</sup>.

A complexidade da composição estrutural do carvão causa dificuldades no uso de métodos espectroscópicos (infravermelho, ressonância magnética nuclear, ultra violeta e fluorescência) os quais permitem análise não destrutiva do carvão. Muitos dos estudos analíticos dependem da quebra da matriz de carvão em vários compostos orgânicos os quais são analisados por métodos espectroscópicos, cromatográficos ou por via úmida, porém, torna-se difícil estabelecer uma relação entre os produtos de degradação e a estrutura precursora do carvão. Essas estruturas orgânicas estão ligadas entre si formando polímeros de ligação cruzada, podendo existir ainda, moléculas pouco polimerizadas retidas na matriz. O peso molecular das cadeias poliméricas, entre as ligações cruzadas, parece variar de 500 a 1500, decrescendo a medida que o carvão cresce na classificação Rank<sup>4</sup>.

A análise estrutural do carvão através de microscópio eletrônico de alta resolução permite a identificação de unidades microscópicas petrográficas, chamadas de "macerais", derivados de tecidos vegetais, componentes celulares, líquidos produzidos pela decomposição de animais e que sofreram diversos processos de decomposição e foram incorporados nos extratos sedimentares sofrendo alterações físicas e químicas provocadas por processos geológicos naturais<sup>5</sup>. Existem vários tipos de "macerais" e os tres maiores gru-

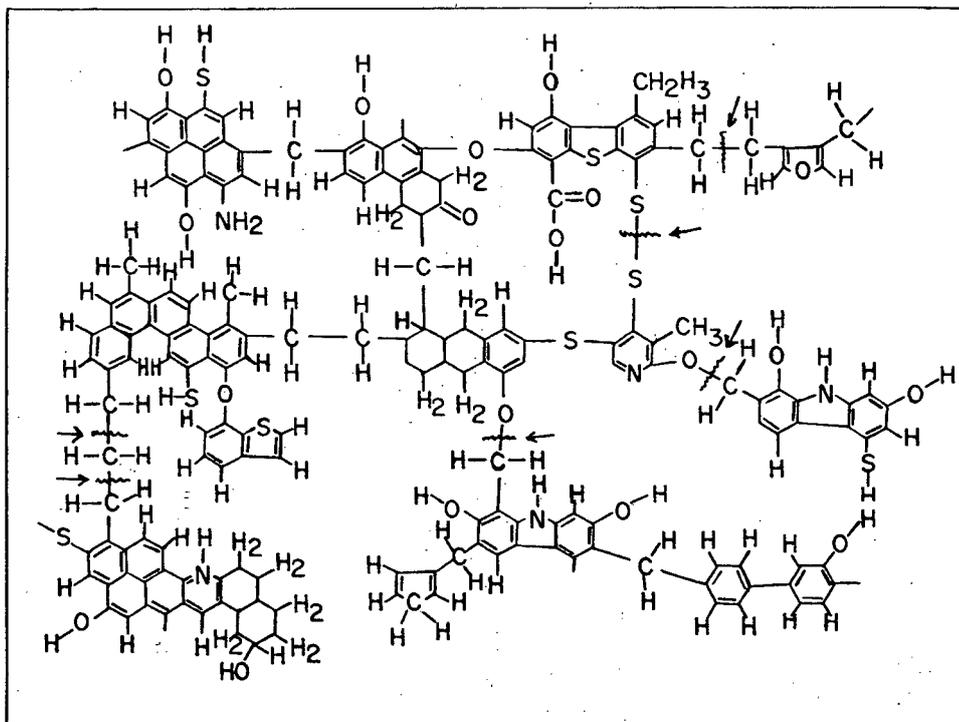


FIGURA 1 - Macromolécula estrutural do carvão. As setas indicam pontos em que as ligações podem ser clivadas facilmente durante a pirólise.

pos são designados de vitrinita, exinita e inertinita<sup>1</sup>. Os "mace-  
rais" contêm alto teor de carbono.

O conteúdo de matéria mineral varia de aproximadamente ze-  
ro para a vitrinita pura, 10% em peso para o carvão pré-lavado e  
até 40 a 50% em peso para o carvão recém extraído. A análise do  
carvão americano<sup>6</sup> revelou ser o silício o elemento mineral mais co-  
mumente encontrado no carvão, constituindo 1 a 4% do seu peso inte-  
gral, livre de umidade. A seguir vem o alumínio e o ferro com  
uma faixa de 0,3 a 2,5% e o cálcio a redor de 0,1% a 2,5%. O mag-  
nêsio, titânio, sódio e potássio ocorrem em quantidades significa-  
tivamente menores, e o enxofre inorgânico (mineral) está na fai-  
xa de 0 a 2% ou mais, no carvão livre de umidade (Tabela II).<sup>1</sup>

Embora a estrutura básica do carvão seja aproximadamente a  
mesma na maioria dos carvões encontrados em todas as partes do mun-  
do, as propriedades físico-químicas geralmente variam para cada re-  
gião.

O carvão brasileiro possui um elevado teor de cinzas e en-  
xofre. As cinzas geralmente se encontram dispersas internamente na  
massa do carvão e o enxofre sob a forma de pirita ou sulfeto de  
ferro.

O carvão catarinense bruto possui em média 64% em peso de  
cinzas e 4% de enxofre. Para o carvão pré-lavado foi encontrado  
em média 32% em peso de cinzas e 2% de enxofre.<sup>7</sup>

O conteúdo de enxofre no carvão deve ser diminuído a um ní-  
vel mínimo para evitar efeitos poluentes dos produtos da combustão  
e os efeitos negativos na qualidade do ferro obtido nos altos for-  
nos quando é usado nas plantas siderúrgicas.

A maior parte do enxofre presente na forma pirita, é remo-  
vida inicialmente por gravidade. Entre os vários métodos que tem  
por objetivo diminuir a porcentagem de enxofre nos finos do car-  
vão, a flotação seletiva é um dos mais promissores.<sup>8</sup>

TABELA II - Minerais mais frequentes nos carvões americanos.

GRUPO MINERAL	MINERAL	FÓRMULA
Aluminossilicato	ilita	$(OH)_4 K_2 (Si_6 . Al_2) Al_4 O_{20}$
	caolita	$(OH)_8 Si_4 Al_4 O_{10}$
Sulfetos	pirita	$FeS_2$
Carbonatos	dolomita	$CaCO_3 . MgCO_3$
	anquerita	$2CaCO_3 . MgCO_3 . FeCO_3$
	calcita	$CaCO_3$
Sílica	quartzo	$SiO_2$

## 1.2. - FLOTAÇÃO

Grande parte das substâncias minerais que a humanidade utiliza em sua vida diária encontram-se na natureza misturadas a outras substâncias conhecidas sob a denominação comum de ganga. Separá-las para posterior utilização na forma pura ou para sua transformação, constitui uma atividade importante do homem .

A flotação é um método importante de separação e que constitui um exemplo interessante dos fenômenos da físico-química de superfícies. O método consiste em fazer flutuar numa fase líquida, partículas de um material de determinada natureza física e química, enquanto o material considerado impureza se deposita, ou vice versa. A flotação depende basicamente da criação de uma interface ar/líquido/sólido, onde a partícula sólida se encontra em equilíbrio numa bolha de gás (ar), principalmente pela hidrofobicidade de sua superfície ou como consequência da modificação de sua hidrofobicidade.<sup>9</sup>

Para que uma partícula flutue sobre a superfície de um líquido, o empuxo devido à tensão interfacial (ar-líquido) atuante junto do menisco deve ser igual ao peso aparente da partícula . A flotação é função do ângulo de contacto  $\theta$  (Figura 2), e como este ângulo pode ser modificado por vários fatores tais como materiais tensoativos, torna-se possível controlar as condições para a flotação.<sup>10</sup> Durante o processo partes das interfaces líquido-ar e líquido-sólido são eliminadas. O trabalho ( $T$ ) que mede a intensidade com que a partícula se adere à bolha é dado pela equação (1):

$$T = \gamma_{A/L} + \gamma_{S/L} - \gamma_{S/A} = \gamma_{A/L}(1 - \cos\theta) \quad (1)$$

onde  $\gamma_{A/L}$ ,  $\gamma_{S/L}$  e  $\gamma_{S/A}$  são as tensões superficiais entre ar-líquido, sólido-líquido e sólido-ar, respectivamente. Quanto maior o ângulo

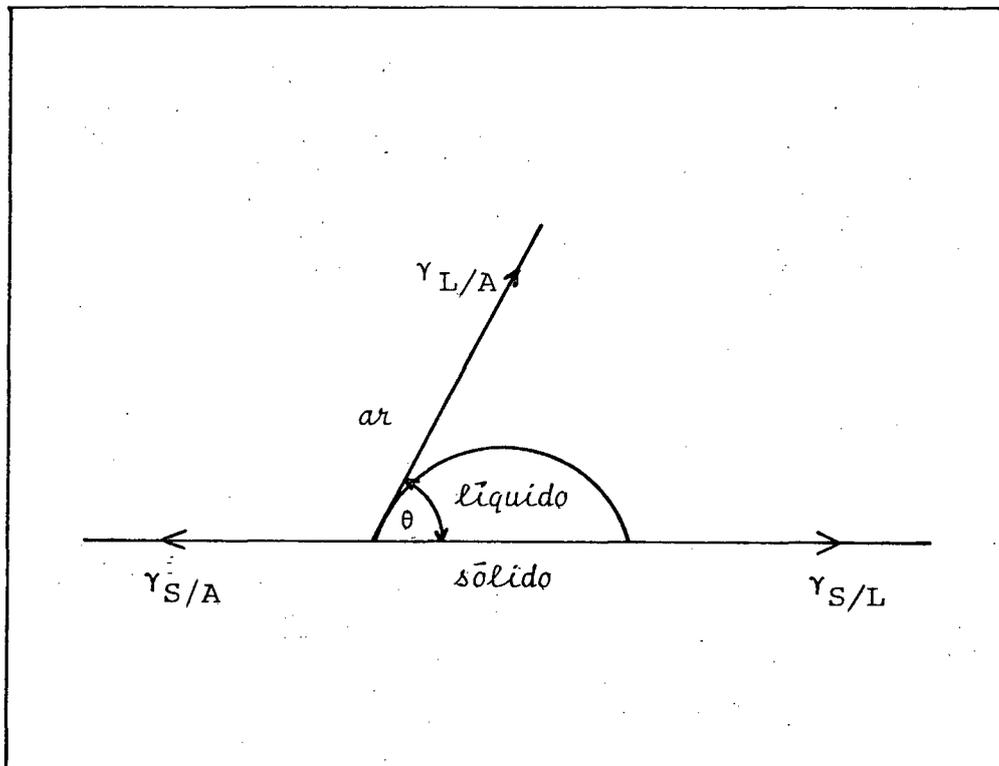


FIGURA 2 - Medida da molhabilidade de uma superfície por um líquido. (Ângulo de contato  $\theta$ ).

gulo , menor é  $\cos\theta$  e maior é o valor de  $T$ , isto é, ângulos de contacto elevados favorecem a flotação. A equação (1) mostra ainda, que a tensão superficial da água não deve ser excessivamente reduzida, pois um valor elevado favorece o processo<sup>9,10</sup>.

Os agentes usados na flotação são classificados de acordo com o seu papel nos seguintes grupos: espumantes, ativadores, depressores, reguladores do pH e do meio, floculantes e coletores.<sup>11</sup>

Os espumantes são substâncias orgânicas tensoativas heteropolares, que podem se adsorver na superfície de separação líquido-ar. Atuam na fase líquida aumentando a resistência mecânica das bolhas de ar, favorecendo sua conservação no estado disperso, aumentando, desta forma a superfície de aderência das partículas do material flotante, porém a eficiência dos espumantes depende em grande parte do meio. Sua capacidade para a formação de espuma é máxima quando o composto se encontra na forma molecular<sup>11</sup>.

Os álcoois alifáticos relativamente pesados são bons espumantes. O hexanol reúne boas propriedades, mas os homólogos inferiores são demasiado solúveis em meio aquoso e os superiores ao octanol são praticamente insolúveis. Cresóis misturados com petróleo ou óleo de pinho ou óleo de eucalipto são também utilizados como espumantes. As quantidades usadas dessas substâncias variam de 20 a 200 gramas por tonelada do mineral, segundo a maior ou menor capacidade espumante. Os sabões, embora ótimos espumantes, não são usados pois baixam a tensão superficial do meio, diminuindo o trabalho sólido-ar<sup>12</sup>.

Os ativadores, depressores e reguladores do pH e do meio, são substâncias orgânicas ou inorgânicas que quando adsorvidas pela superfície do sólido, modificam sua natureza e com isso a afinidade natural para a fixação do coletor acelerando ou retardando

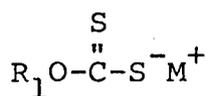
a flotação de determinadas partículas<sup>11</sup>. Um exemplo clássico da a  
 ção destes agentes é o do sulfato de cobre, que quando acrescenta-  
 do aos minerais de sulfeto de zinco (esfalerita) forma sulfeto de  
 cobre na superfície do mineral, o qual flota mais facilmente do que  
 o sulfeto de zinco. Em geral, quanto mais insolúvel o sulfeto me-  
 lhor é a fixação do coletor e a flotação é favorecida. Porém, nem  
 sempre estes agentes atuam por adsorção, as vezes, se verificam a  
 ções tipicamente químicas, como no caso da xantação da galena<sup>12</sup>.

Os flocculantes são substâncias de alto peso molecular, na-  
 turais ou sintéticos, que favorecem a flotação de partículas mine-  
 rais em dispersões aquosas e que atuam na superfície do mineral.  
 Fundamentalmente são usados para aglomerar os concentrados, ou co-  
 mo reguladores da flotação.

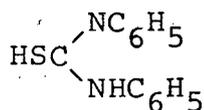
Os agentes flocculantes sintéticos foram os mais difundidos  
 nos últimos tempos, e em geral, são polímeros lineares hidrossolú-  
 veis com peso molecular variando entre 10.000 a alguns milhões<sup>11</sup>.

Os coletores englobam um grande grupo de substâncias orgâ-  
 nicas, bastante diversas na sua composição e estrutura. A sua prin-  
 cipal função é aumentar seletivamente a hidrofobicidade da superfí-  
 cie das partículas de certos minerais na flotação, para criar con-  
 dições favoráveis de aderência das partículas nas bolhas de ar<sup>11</sup>.

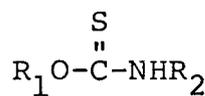
Substâncias frequentemente utilizadas como coletores são  
 alquilxantatos (I) onde a hidrofobicidade à superfície aumenta com  
 o aumento da cadeia alquílica; "aerofloats",  $\text{HSPS}(\text{OR})_2$ , que são  
 tiofosfatos<sup>12</sup>, onde R pode ser grupo metil ou fenil e o H pode ser  
 substituído por outros átomos de caráter metálico; tiocarbanilida<sup>12</sup>  
 (II) e os tionocarbamatos<sup>11</sup> (III). Os xantatos são instáveis em  
 meio ácido mas bastante estáveis em meio básico. O inverso ocorre  
 com os ésteres xânticos<sup>13</sup> (IV), dependendo do grupo de saída, eles  
 se hidrolisam mais rapidamente em meio básico.



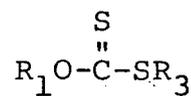
(I)



(II)



(III)



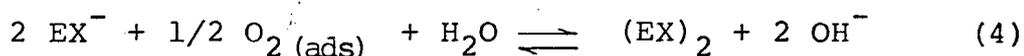
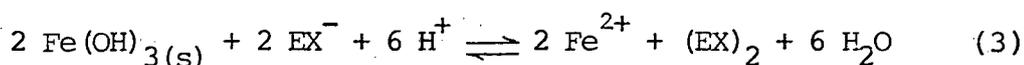
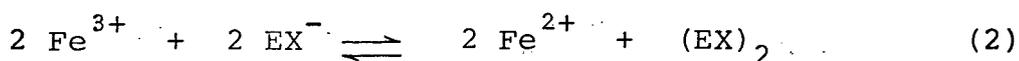
(IV)

onde,  $R_1$  = alquil, aril, glucopiranosil;  $R_2$  = alquil, aril;  $R_3$  = alquil, benzil, aril e  $M = Na^+, K^+$ .

O estudo do mecanismo da interação dos coletores sulfurados (xantatos, ditiofosfatos e tionocarbamatos) com a superfície dos minerais sulfuros tem grande importância para a indústria e um esforço considerável tem sido dispendido nestas investigações.<sup>11,12</sup>

Atualmente muitos pesquisadores<sup>11</sup> consideram que a hidrofobicidade da superfície assegura uma flotabilidade ótima e ocorre tanto pela adsorção química do coletor como por sua adsorção física em forma molecular e depende da concentração inicial do coletor e do pH. Estas formas de adsorção dos xantatos foram estudados por métodos de espectroscopia infravermelho, polarografia e espectrografia.<sup>11,14,15</sup>

A hidrofobicidade da superfície dos sulfetos metálicos é considerada como o resultado da oxidação do coletor sulfurado na superfície do mineral,<sup>11,14-16</sup> neste caso o oxigênio desempenha papel de catalisador. Um exemplo dos mecanismos pelos quais a oxidação pode ocorrer são demonstrados nas equações (2-4):



onde,  $EX^-$  é o ion etilxantato e  $(EX)_2$  é o dixantogênio, correspondente à estrutura (V):

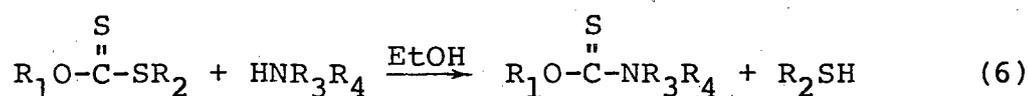


rante estudos de condições de equilíbrio entre etilxantato e produtos da oxidação do sulfeto de ferro. A equação (5) foi encontrada para a pirita a partir de valores da constante de equilíbrio, estado de potencial de eletrodo e estado de energia livre de reações (durante a eletrólise):

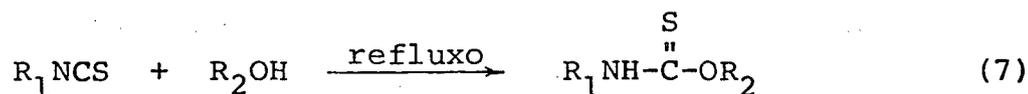
$$\log [RX^-] = \log K_O - 2,84 + 0,728 \text{ pH} \quad (5)$$

onde,  $K_O = [Fe(OH)^+] \cdot [RX^-]$ . Foram obtidos os valores de  $K_O = 2,75 \times 10^{-9}$  com etilxantato e  $K_O = 2,75 \times 10^{-10}$  com butilxantato. A atividade do butilxantato foi dez vezes maior do que a do etilxantato, o que concorda com a teoria do efeito do comprimento da cadeia apolar como agente de flotação<sup>18</sup>.

Os tionocarbamatos, usados como coletores, podem ser preparados, com bom rendimento, a partir da reação entre um alquilxantato e uma amina primária ou secundária<sup>19,20</sup>, a pH básico, conforme a equação (6):



Outro método de obtenção é a partir da reação entre um alquilisotiocianato e um álcool<sup>18</sup>, como mostra a equação (7):



A reação dos ésteres xânticos com aminas produz um grupo de tionocarbamatos extraordinariamente resistente à hidrólise<sup>21-29</sup>. Assim, em meio neutro, o etiltionocarbamato de etila apresenta, a 100°C, uma vida média de um mês. Os ésteres tionocarbâmicos apresentam propriedades semelhantes a dos detergentes não iônicos, quando unidos a grupos hidrofóbicos<sup>30</sup>.

Um estudo sobre a relação entre grupos funcionais e as partes eletrofílicas da superfície do mineral foi realizado por Bogdanov e colaboradores<sup>31</sup>, que concluíram que tionocarbamatos contendo substituintes aceptores de elétrons tem poder coletor e habilidade seletiva bem mais efetivo quando comparados com xantatos, na flotação de sulfetos.

Glemobtskii e colaboradores<sup>32</sup> realizaram um estudo comparativo da atividade e seletividade de xantatos e tionocarbamatos na flotação de pirita e calcopirita. A flotação de sulfetos na presença de isopropilxantato e N-metiltionocarbamato de O-isopropila (ITK) em função do pH indicou que o tionocarbamato é mais seletivo do que o xantato em toda a escala do pH, para a calcopirita. Para explicar este comportamento foram realizados testes de flotação, nas mesmas condições, porém agora, utilizando reagente marcado, isto é, o isótopo do enxofre radioativo ( $S^{35}$ ). Após o experimento verificou-se que o xantato ficou firmemente retido na superfície da pirita, enquanto que o tionocarbamato muito fracamente e reversivelmente (adsorção física). Na calcopirita os dois coletores ficaram firmemente retidos na superfície. Estes estudos permitem dizer que no processo de flotação a maior atividade e seletividade depende da diferença de adsorção do coletor nos componentes do sistema.

### 1.3. - CINÉTICA DA FLOTAÇÃO

O estudo cinético da flotação pode ser considerado similar ao de uma reação química e tem sido objeto de uma série de trabalhos<sup>32-43</sup>. O seu tratamento é importante para caracterizar o processo, que consiste na colisão das bolhas de gás com as partículas do mineral para formar agregados partícula-bolha. Foi proposto que a equação cinética (8) que rege este fenômeno pode ser apresentada por:

$$-\frac{dN_p}{dt} = k \cdot N_b^m \cdot N_p^n \quad (8)$$

onde  $N_b$  e  $N_p$  são as concentrações instantâneas das bolhas e partículas, respectivamente, e  $m$  e  $n$  as ordens do processo<sup>34</sup>. A constante de velocidade  $k$  é uma função complexa que depende das características intrínsecas do sistema, como a superfície do sólido, a probabilidade de colisão e subsequente adesão partícula-bolha<sup>32b,43</sup>, as velocidades relativas partícula-bolha<sup>33</sup>, o tamanho das partículas<sup>44-46,54,59</sup> e a carga superficial<sup>47</sup>.

No estudo da velocidade de flotação do carvão, Aplan<sup>48</sup> considerou que o processo segue uma cinética de primeira ordem de acordo com a equação (9):

$$-\frac{dN_p}{dt} = k N_p \quad (9)$$

onde  $N_p$  é a concentração de material flotável,  $t$  é o tempo, e  $k$  é a constante de velocidade. O gráfico de % em peso de carvão flotável, cinza e enxofre versus tempo (min.) mostra que até 80% da flotação de carvão a relação é linear seguindo a equação (9), apresentando leve desvio acima de 90% de carvão flotado. A cinza e o enxofre também seguiram a mesma lei cinética até o tempo de 1 minuto e 30 segundos, correspondendo a aproximadamente 100% do carvão flotado.

Vários outros testes de flotação foram feitos com grande número de amostras de carvão, variando-se as condições de operação com diversos agentes flotantes, coletores, tipos de partículas, etc., os quais confirmaram a lei cinética de primeira ordem<sup>48</sup>.

Aspectos físicos tais como interações hidrodinâmicas entre bolhas e partículas afetam a velocidade de flotação e por isso

seu estudo é muito útil para avaliar estas complicadas correlações. Dentre os aspectos importantes estão o estudo das condições de operação da flotação, efeito do pH e o efeito do tamanho e carga das bolhas e partículas.

Condições de operação intensas, ou seja, alto fluxo de ar e agitação muito forte, favorecem a alta flotação do carvão, a flotação de partículas grosseira ( $\bar{r} > 100 \mu\text{m}$ ) e da pirita. Comparando o valor relativo das constantes de velocidade da flotação do carvão e da pirita nota-se que a máxima rejeição da pirita ocorre sob condições brandas de operação<sup>48</sup>. Porém, se o tempo de residência do mineral em suspensão for muito longo, a flotação das partículas grosseiras e da pirita será favorecida.

Rostagi e Aplan<sup>48,49</sup> demonstraram que a velocidade do fluxo de ar sozinho é responsável pelo aumento do volume na flotação do carvão e que a velocidade de agitação da suspensão não tem grande influência no processo.

O efeito do fluxo de gás foi estudado<sup>8</sup> na flotação da pirita com duas granulometrias de partículas, mudando-se a vazão do gás, ou seja, a concentração das bolhas. Em ambos os casos a dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) da flotação foi exponencial e os plotes de  $\log k_{\text{obs}}$  vs  $\log$  da vazão do gás forneceram retas com coeficiente angular igual a 3. Segundo a equação (8) sugeriu-se que a cinética de flotação é de terceira ordem com respeito ao número de bolhas e que são necessárias três bolhas para flotar uma partícula de pirita. Considerando que estatisticamente tal processo simultâneo é desprezível, então o processo deve ocorrer de forma consecutiva. A etapa mais lenta deve ser a captura da primeira ou da terceira bolha pela partícula. Foi observado também que um decréscimo no tamanho das bolhas aumenta a velocidade de flotação.

O pH ideal para a flotação de carvão e pirita foi encontrado próximo do pH neutro <sup>50</sup>, sendo que a partir deste ponto a velocidade de flotação decresce, tanto para valores de pH básico, como para valores de pH ácido.

Para o sistema oleato de potássio/hematita <sup>51</sup>, o pH ideal para a flotação, encontrado, foi próximo de pH 8. Para a flotação de quartzo <sup>52</sup> com hidrocloreto de dodecilamina o pH ideal foi encontrado próximo de pH 10.

O efeito do tamanho das partículas de pirita sobre a constante de velocidade da flotação, foi estudada <sup>50</sup> na faixa de 53 - 590  $\mu\text{m}$ . A constante de velocidade aumenta até um máximo ao redor de 100  $\mu\text{m}$ . Estudos cinéticos da flotação de calcita <sup>34</sup> mostraram um valor máximo ao redor de 40  $\mu\text{m}$ . Para a galena <sup>44</sup> o valor máximo foi observado ao redor de 28  $\mu\text{m}$  e para o quartzo na faixa de 10-37  $\mu\text{m}$ .

A diminuição do valor da constante de velocidade da flotação com a diminuição do tamanho das partículas tem sido atribuída à baixa probabilidade de colisão partícula-bolha e as forças de repulsão de caráter eletrostático entre as mesmas. Com o aumento do tamanho das partículas a probabilidade de colisão partícula-bolha aumenta, no entanto, também aumenta a provável separação devido à força gravitacional. <sup>8</sup>

Para explicar o efeito do tamanho e carga das partículas Derjaguin e Shukakidse <sup>52</sup> mediram o potencial zeta das partículas de antimonita (hidrofóbicas) e acharam que a velocidade de flotação caía rapidamente quando o potencial zeta ( $\zeta$ ) era aumentado além do valor crítico. ( $\approx -40$  mV).

Jaycock e Ottewill <sup>53</sup> estudaram a adsorção de surfactantes catiônicos sobre partículas de iodeto de prata negativamente carregadas e encontraram que a medida da velocidade de flotação, num tu

bo de Hallimond, foi o mais alto quando o potencial zeta do iodeto de prata era zero.

Collins e Jameson<sup>54,55</sup> realizaram experimentos e estabeleceram uma correlação simples entre o efeito de carga das partículas e bolhas e a constante de velocidade de flotação. Utilizaram partículas de látex de poliestireno de diâmetro de 4 a 20  $\mu\text{m}$  e as bolhas tinham um diâmetro de 53  $\mu\text{m}$ . Foi utilizado um surfactante catiônico para promover a flotação e a carga das partículas e das bolhas controladas pela adição de sulfato de sódio. Para medir as cargas das bolhas, as mesmas eram geradas eletroliticamente numa célula eletroforética de vidro e ao mesmo tempo em que elas ascendiam foi aplicado um gradiente de potencial horizontal e desta forma medida-se a eletromobilidade. Foi encontrado que as bolhas estavam carregadas com o mesmo sinal das partículas (positivamente) e sob as mesmas concentrações eletrolíticas as cargas das bolhas e das partículas eram aproximadamente as mesmas. Experimentalmente determinaram as constantes de velocidade para a flotação e verificou-se que dependiam fortemente da carga da bolha e da partícula, decrescendo de uma ordem de magnitude com o aumento da carga a partir de 30 a 60 mV. A equação (10) foi proposta para demonstrar essa correlação:

$$-\ln(k_p/d_p^{1,5}) = 3,9 + 0,116 U_E U_B \quad (10)$$

onde,  $k_p$  é a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ),  $d_p$  é o diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ) e  $U_E$  e  $U_B$  são as mobilidades ( $\mu\text{m/s/V/cm}$ ) da partícula e da bolha, respectivamente.

#### 1.4 FINALIDADE DA TESE

O presente trabalho tem como finalidade estudar a cinética de flotação de carvão e os efeitos dos parâmetros como o tamanho das partículas, concentração do tampão, fluxo do gás de arraste e pH com o intuito de poder expressar a constante de velocidade específica como um produto de funções de cada parâmetro. Tem como objetivo também, estudar o efeito de coletores do tipo xantatos e tionocarbamatos na cinética de flotação de pirita.

Da análise dos resultados obtidos, espera-se determinar parâmetros para otimizar as condições de separação por flotação do sistema carvão/pirita.

## II - P A R T E   E X P E R I M E N T A L

### 2.1. - MATERIAL

#### 2.1.1. - APARELHAGEM

O pH-metro utilizado para ajuste e leitura do pH foi um METROHM HERISAU, modelo E 603, com eletrodo combinado AG. Para as leituras da absorvância foi usado um espectrofotômetro CARY 219 da VARIAN. A água deionizada foi preparada usando uma coluna de resina de intercâmbio iônico com leito misto, marca PERMUTION. As amostras foram pulverizadas utilizando um pulverizador FRITZCH, modelo Pulverizette 2, e na classificação foram utilizadas peneiras GRANUTEST, marca TELASTEN, acopladas a um vibrador PRODUTEST, marca TELASTEM. O registrador potenciométrico utilizado nas leituras cinéticas contínuas era da ECB, modelo RB 101. Os cálculos das constantes de velocidade foram feitos em um microcomputador POLIMAX.

#### 2.1.2. - REAGENTES

Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica e foram usados sem qualquer purificação, exceto quando especificado.

O ácido cloroacético, dihidrogenofosfato de sódio, tris(hidroximetil)-aminometano (TRIS), brometo de benzila, dissulfeto de carbono, clorofórmio e sulfeto de sódio anidro eram MERCK. O ácido clorídrico, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, álcool etílico, éter etílico, n-hexano, acetato de etila e o éter de petróleo 40-60<sup>o</sup> C eram do GRUPO QUÍMICA. O  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido foi comprado da SIGMA. A etilamina 70% em água era da EASTMAN KODAK e o ácido succínico da ECIBRA.

As soluções aquosas foram preparadas com água destilada, deionizada por intercâmbio iônico e desoxigenada por ebulição res -

friando-se em atmosfera de nitrogênio.

### 2.1.2.1. - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO E PIRITA

A pirita e o carvão utilizados neste trabalho foram coletados na Carbonífera Próspera S.A., Mina "A" e Mina "B", respectivamente, em Criciúma-SC. O material foi selecionado manualmente após ter sofrido o processo de pré lavagem na mina (separação por gravidade), foi colocado em bolsas de plástico seladas e armazenadas a  $-10^{\circ}\text{C}$ .

As amostras foram preparadas reduzindo-se primeiramente os pedaços grandes a um diâmetro de  $\pm 5$  mm em um gral de porcelana, em seguida pulverizadas e classificadas em um conjunto de peneiras vibratórias. As diversas frações foram acondicionadas em frascos fechados e mantidos a  $-10^{\circ}\text{C}$  em sílica gel. Antes de qualquer experimento a amostra foi pesada e lavada com água destilada para retirar as pequenas partículas aderidas na superfície.

A análise do carvão foi feita na Carbonífera Próspera S.A. em Tubarão-SC, apresentando os seguintes resultados:

% cinza:	23,79
% matéria volátil:	27,65
% carbono fixo:	48,57
% enxofre:	1,70
F S I	2,0
% umidade higroscópica:	0,80
% umidade residual:	1,0

A análise da pirita foi feita por Raio X, no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), Rio de Janeiro, apresentando traços de quartzo.

Determinação da Mobilidade Eletroforética de Partículas de Pirita.

A amostra foi moída em um morteiro de ágata até se obter um tamanho que evitasse sua rápida sedimentação. As determinações foram feitas usando um medidor de eletroforese da RANK BROTHERS, UK. A dispersão foi preparada em uma solução  $10^{-2}$  molar de nitrato de potássio como eletrólito suporte a pH 3 utilizando-se ácido nítrico e hidróxido de sódio como modificadores do pH. Antes das medidas serem feitas, a dispersão foi submetida a ultrassom durante 15 minutos para melhorar a homogeneização da amostra na fase aquosa. O pH foi ajustado para cada determinação e considerado constante caso sua variação fosse inferior a 0,1 unidade por um período de 10 minutos. O conjunto das medidas foi feito aumentando o pH, exceto para  $\text{pH} < 3$ , mantendo a amostra sob agitação contínua entre as determinações. Com auxílio de uma pipeta, a dispersão colocada na célula de medição e foram feitas 16 determinações para cada valor de pH, mudando-se a polarização dos eletrodos.

A velocidade eletroforética foi medida a partir da velocidade do deslocamento das partículas para um determinado potencial aplicado.

2.1.2.2. - SÍNTESE DE COLETORES

Os seguintes compostos foram preparados segundo métodos já descritos: etil xantato de etilo (EXE)<sup>21</sup>, etil xantato de potássio (EXK)<sup>21</sup>,  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila (MGXB)<sup>57</sup>, etil tionocarbamato de etila (ETE)<sup>21</sup>, etil tionocarbamato de fenila (ETF)<sup>56</sup>, etil tionocarbamato de p-nitrofenila (ETNF)<sup>56</sup>, etil tionocarbamato de p-clorofenila (ETClF)<sup>56</sup>, etil tionocarbamato de p-metoxifenila (ETMOF)<sup>56</sup>, etil tionocarbamato de p-metilfenila (ETMF)<sup>56</sup> e bis-etiltioimida.

Síntese de  $\alpha$ -Metil-D-glucopiranosido-6-xantato de sódio (MGXNa)

Dissolveu-se 22,9 g (0,118 moles) de  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido em 23,6 ml de água destilada e adicionou-se 3,45 ml (0,058 moles) de dissulfeto de carbono, com agitação constante, e logo adicionou-se 6,0 ml de solução de hidróxido de sódio 20 M. Agitou-se por 5 horas. A solução foi neutralizada com ácido acético, controlando-se o pH (7,2) e resfriando-se a 10°C. Evaporou-se o solvente por rotoevaporação e a seguir foi liofilizada para se retirar a água. Numa câmara seca (ambiente de N<sub>2</sub>) adicionou-se ao xarope obtido, éter etílico previamente seco, obtendo-se desta maneira um precipitado. O produto foi filtrado, lavado com éter etílico e seco imediatamente sob vácuo e pentóxido de fósforo. O produto é deliquescente e de difícil cristalização. O espectro U.V. do composto em etanol apresenta um máximo de absorção em  $\lambda = 304$  nm e  $\lambda = 301$  nm em água. A medida de rotação ótica específica em etanol foi de  $[\alpha]_D = + 52,62^\circ$  (0,2g/ml).

Síntese do  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de etila (MGXE)

Dissolveu-se 22,9 g de  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido em 23,6 ml de água destilada e adicionou-se 3,45 ml de dissulfeto de carbono, com agitação magnética, e em seguida, adicionou-se lentamente 6,0 ml de solução de hidróxido de sódio 20 M. Agitou-se por 5 horas, a temperatura ambiente. A mistura foi neutralizada com ácido acético até pH 7,2. Após o resfriamento a 10°C, adicionou-se 12,85 g (8,80 ml) de brometo de etila e agitou-se por duas horas, acompanhando-se o aparecimento do produto por espectroscopia U.V.. O produto foi extraído com clorofórmio e seco sobre sulfato de sódio anidro. O solvente foi evaporado obtendo-se o produto bruto. O xarope foi tratado com éter de petróleo 40°C-60°C, precipitando-se

o produto por resfriamento. O produto foi filtrado, lavado com éter de petróleo e seco, obtendo-se 10,3 g do produto com ponto de fusão de 68°C. O espectro U.V. do composto apresenta um máximo de absorção em  $\lambda = 280$  nm em etanol e  $\lambda = 284$  nm em água. A análise de C, H, N apresentou as porcentagens teórico e experimental, respectivamente, de: %C (40,27; 40) e %H (6,04; 6,23). A medida de rotação ótica específica apresentou  $[\alpha]_D = +170,7^\circ$  em água (0,447g/100 cm<sup>3</sup>).

Síntese do  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-tionocarbamato de etila (MGTE)

Dissolveu-se 4,6 g de  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de etila em 50,0 ml de etanol e adicionou-se lentamente 20,0 ml de etilamina 70%. A mistura foi mantida a 10°C sob agitação constante durante 40 horas. O solvente foi evaporado por rotoevaporação e o produto recristalizado em acetato de etila e n-hexano. O espectro U.V. apresenta um máximo de absorção em  $\lambda = 242$  nm em água, ponto de fusão de 50°C e rotação ótica específica em água de  $[\alpha]_D = +154,21^\circ$  (0,843/100 cm<sup>3</sup>). A análise de C, H, N apresentou as porcentagens teórico e experimental, respectivamente, de: %C (42,7; 39,48), %H (6,76; 7,22) %N (4,98; 6,95).

Síntese de Sacarose Tionocarbamato de Etila (STE)

Dissolveu-se 23,0 g de sacarose comercial em água destilada e adicionou-se 5,0 ml de dissulfeto de carbono sob agitação constante, e a seguir adicionou-se, lentamente, 6,0 ml de solução de hidróxido de sódio 20 M. Após 6 horas de agitação, a temperatura ambiente, a mistura foi neutralizada a pH 7,0 com ácido

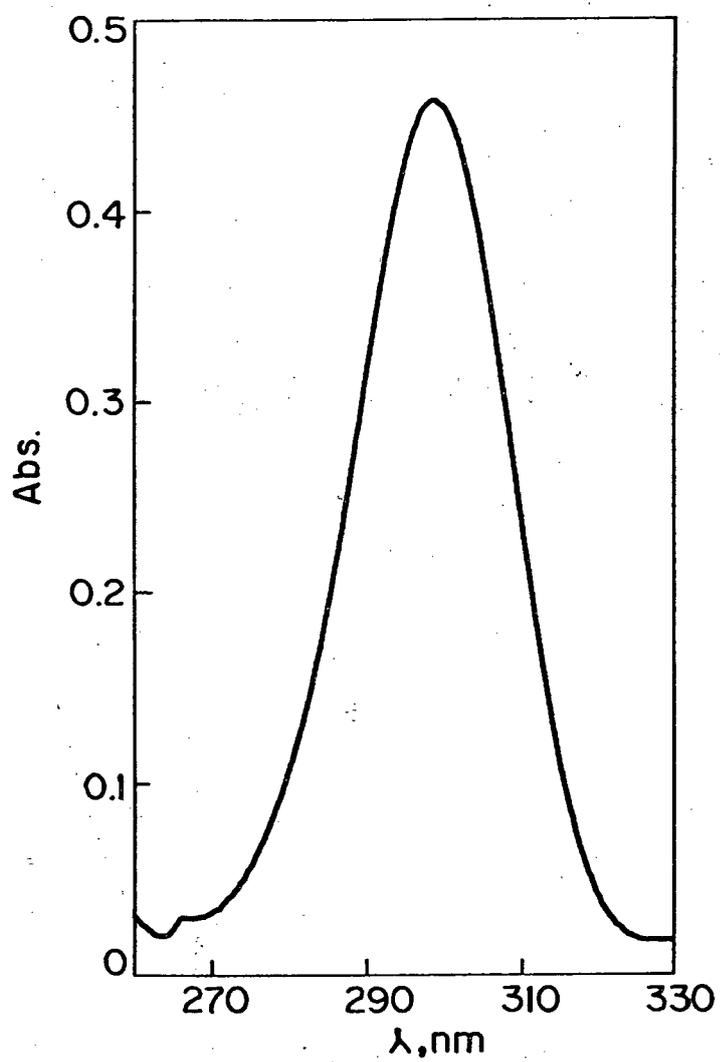


FIGURA 3 - Espectro U.V. do  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de sódio

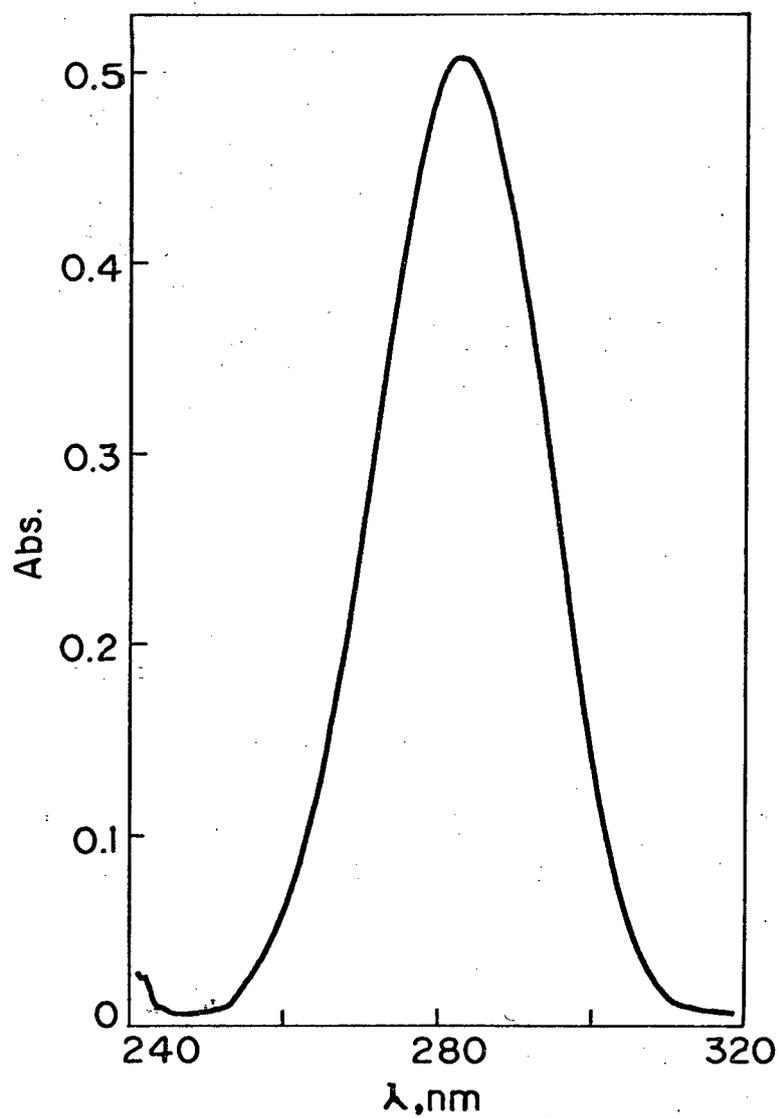


FIGURA 4 - Espectro U.V. do  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de etila.

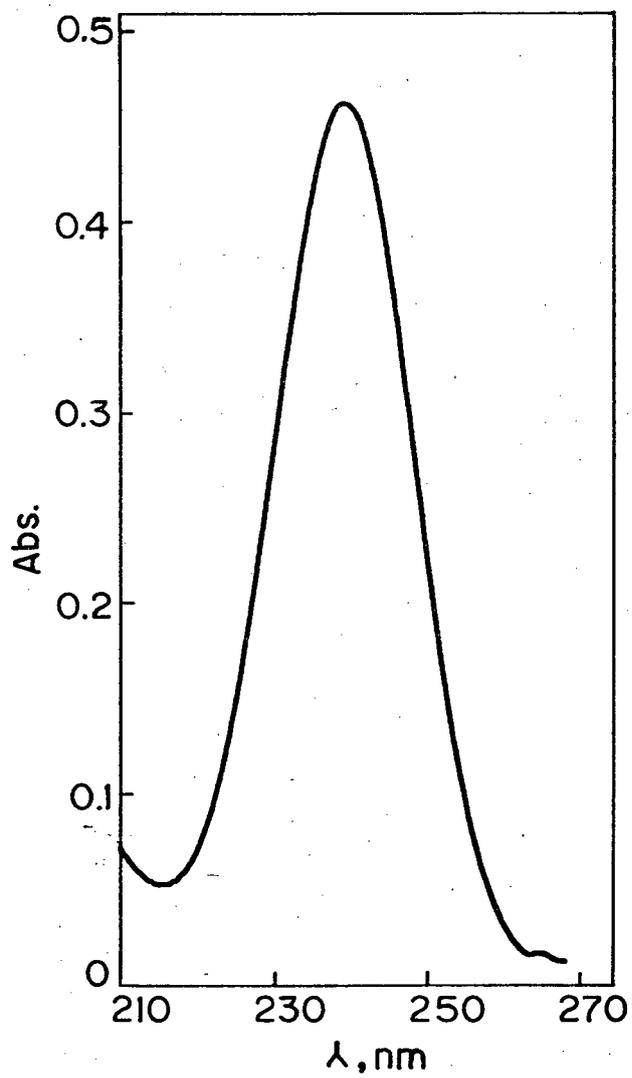


FIGURA 5 - Espectro U.V. do  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-tionocarbamato de etila.

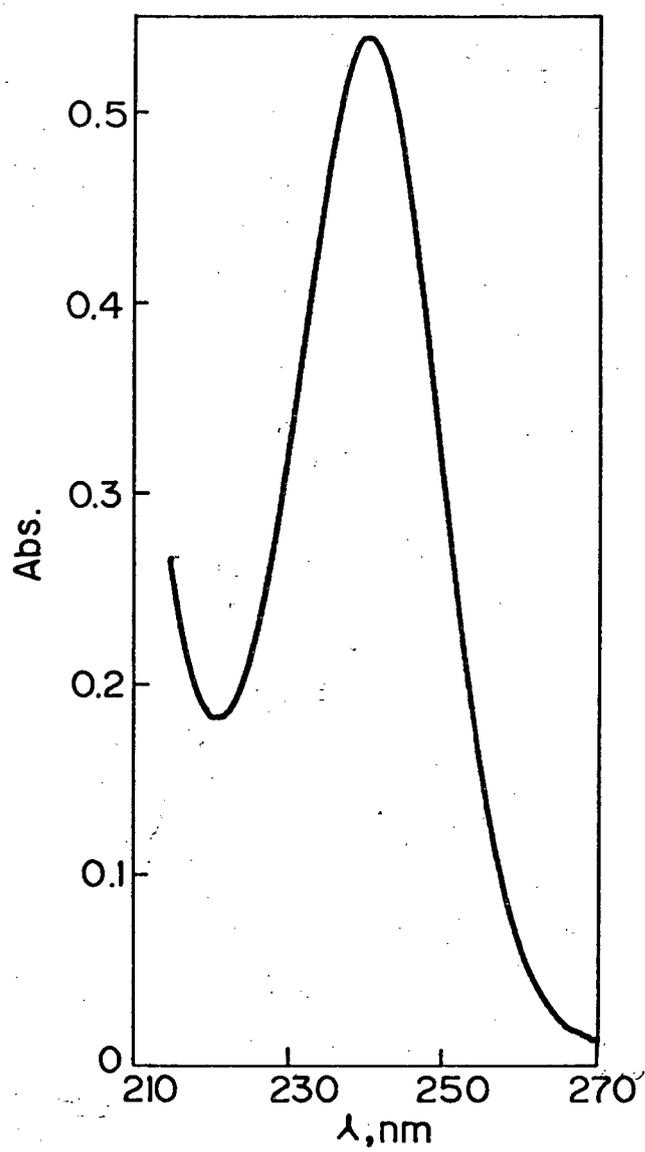


FIGURA 6 - Espectro U.V. da sacarose tionocarbamato de etila.

acético e resfriada a 10°C. A formação de sacarose xantato de sódio foi acompanhada por espectroscopia U.V. apresentando um máximo de absorção em  $\lambda = 303$  nm em metanol. A seguir adicionou-se 15,0 ml de brometo de etila, agitando-se constantemente, e a sacarose xantato de etila formada apresentou  $\lambda_{\text{máx.}} = 280$  nm em água. A seguir adicionou-se etilamina em excesso e a mistura foi mantida sob agitação a 10°C por 40 horas. O produto foi purificado por cromatografia em coluna contendo óxido de alumínio-90 ativo, básico, e extraído na fração etanol:acetato de etila 50:50 em volume. Evaporou-se o solvente e o produto foi seco a vácuo sob pentóxido de fósforo. O espectro U.V. da sacarose tionocarbamato de etila apresenta um máximo de absorção em  $\lambda = 241$  nm em água. O produto é altamente deliquescente em contato com a atmosfera.

## 2.2. - MÉTODOS

### 2.2.1. - SISTEMA DE FLOTAÇÃO

Descrição: As medidas cinéticas da flotação de carvão e pirita foram realizadas em um sistema (Fig. 7) que consta de um cilindro de nitrogênio super-seco ( $N_2$ , SS), com um manômetro de dois estágios por onde o nitrogênio passa através de uma coluna de KOH, para absorver possíveis traços de  $CO_2$ . Em seguida media-se a vazão em um rotâmetro de escala externa de 0 a 2,5 l/min. da OMEL. O gás foi termostatizado a 25°C e logo passava por uma coluna vertical com pressão hidrostática igual ao aparelho de ensaio, que funcionava como equalizadora de pressão. Abrindo as chaves (1 e 2) o gás entra no tubo de Hallimond modificado (Figura 8), que atua como

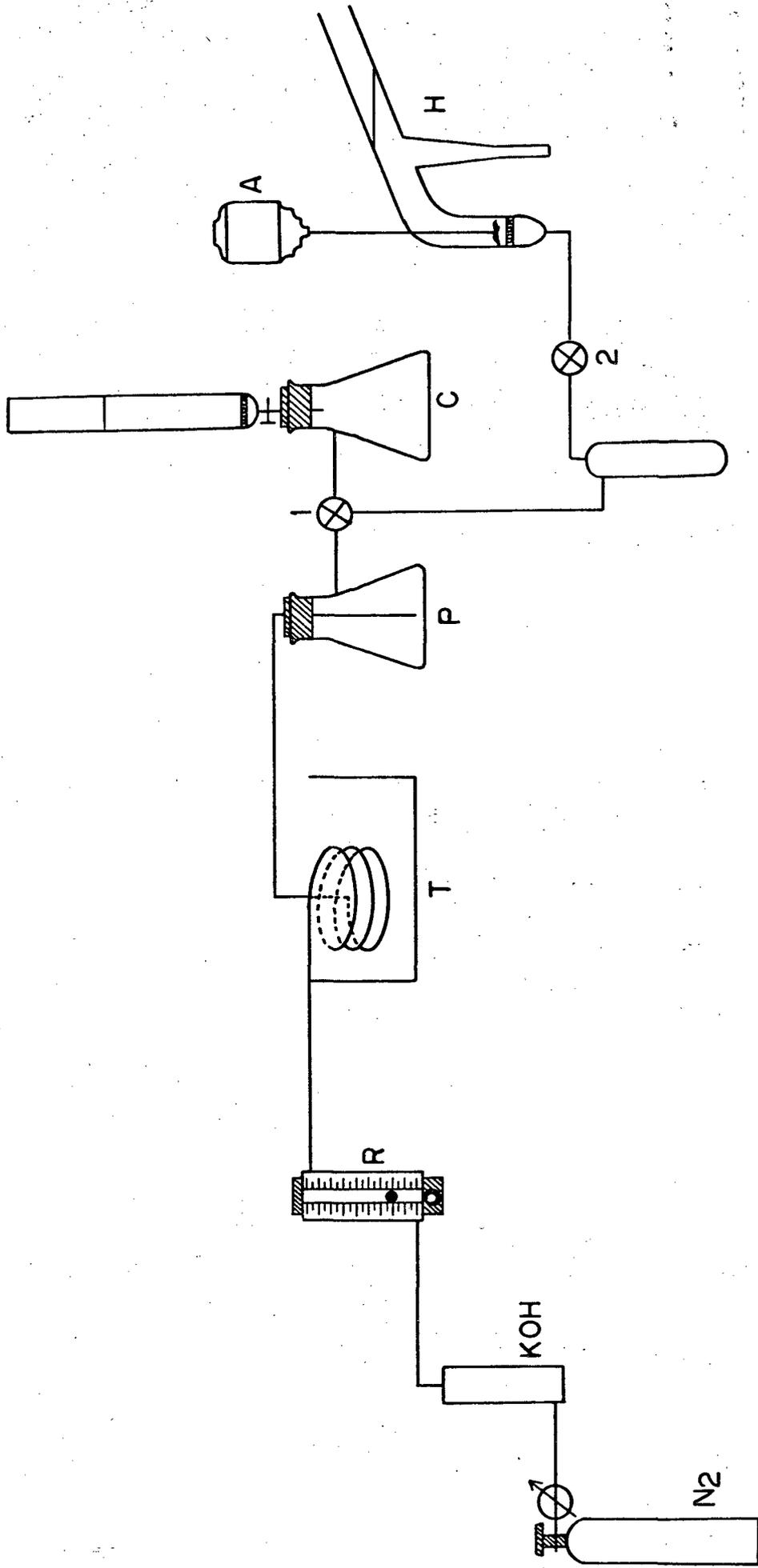


FIGURA 7 - Esquema simplificado do aparelho de flotação.

$N_2$  = Nitrogênio super seco. KOH = Coluna de hidróxido de potássio. R = Rotâmetro.  
 T = Termostato calibrado a  $25^{\circ}C$ . P = "Protetor de pó. C = Coluna equalizadora de  
 pressão. A = agitador mecânico. H = Tubo de Hallimond. 1 e 2 = Torneiras de con-  
 trole do gás  $N_2$ .

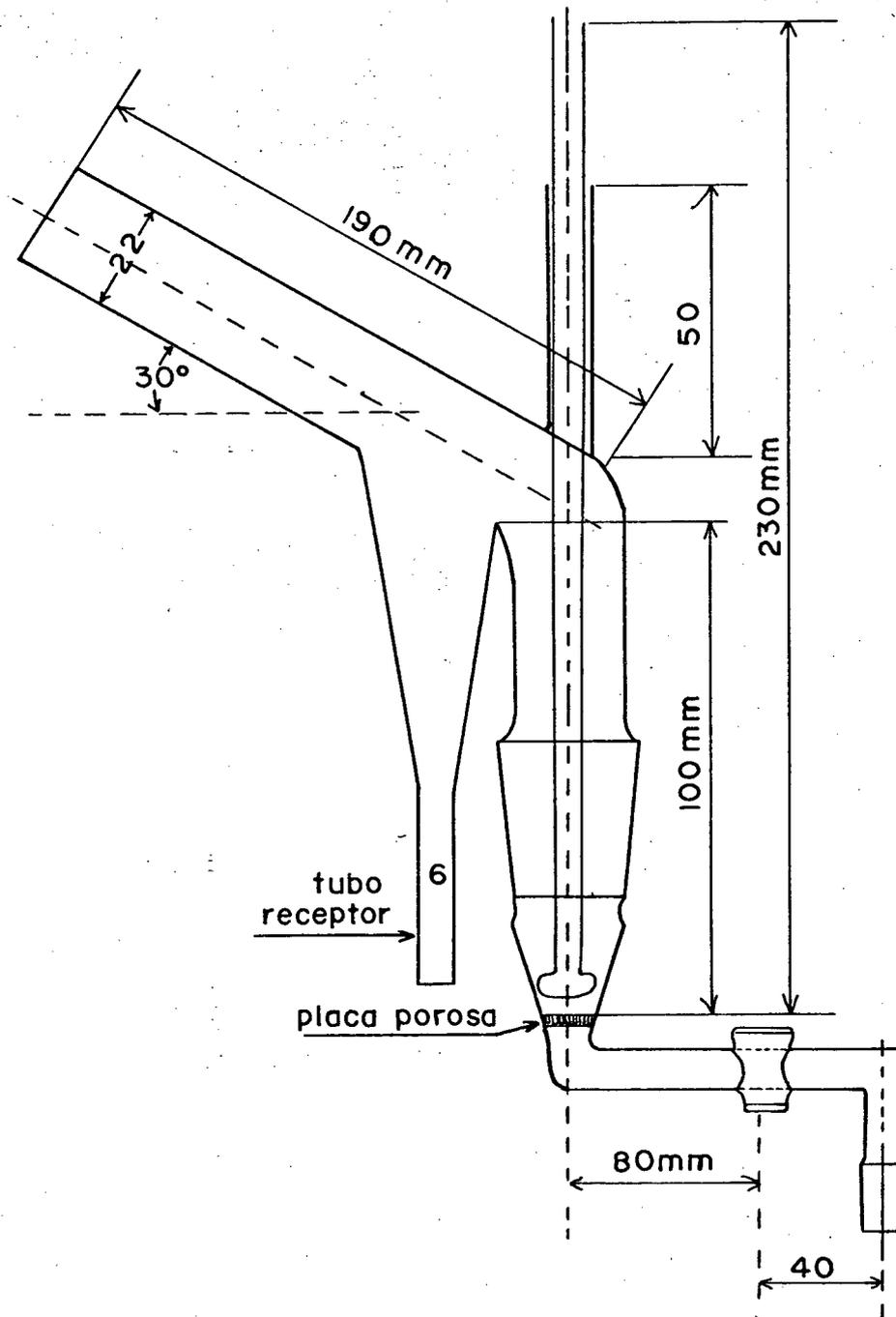


FIGURA 8 - Tubo de Hallimond modificado.

célula de flotação. As partículas colocadas sobre a placa porosa foram suspensas por um agitador mecânico JANKE & KUNKEL K.G., com rotação controlada a 710 rpm.

Calibração do rotâmetro: Foi calibrado na faixa de 0,2 a 2,0 l/min de vazão (Fig. 9), com nitrogênio, a temperatura ambiente, usando um bolhometro comumente usado em cromatôgrafos a gás.

Calibração do sistema equalizador de pressão: Foi calibrado colocando-se aproximadamente 50,0 ml de água no tubo de Hallimond, e ajustando o fluxo de gás do equalizador agregando-se água ou glicerina até obtenção do mesmo fluxo existente no tubo de Hallimond.

Otimização das constantes: A otimização das constantes das equações que expressam o efeito do pH e do fluxo na flotação do carvão foi feita por um programa iterativo de aproximação sucessiva até obter um resíduo mínimo quadrático, em um microcomputador. Os cálculos foram feitos variando-se apenas uma constante e mantendo-se as outras fixas. Para o cálculo seguinte o valor da constante utilizada era o que indicava o menor resíduo quadrático, e assim sucessivamente até obter valores em que o resíduo mínimo se mantinha constante. Este procedimento foi feito para todas as constantes envolvidas, em sequência sucessiva. Foi verificado que mudando-se o ordem de sequência das constantes os valores obtidos convergiam ao mesmo conjunto final de constantes. (Apêndices II e III).

#### 2.2.2. - CINÉTICAS

Condicionamento: Na realização de todos os trabalhos com pirita a amostra foi estabilizada em ambiente de nitrogênio, du-

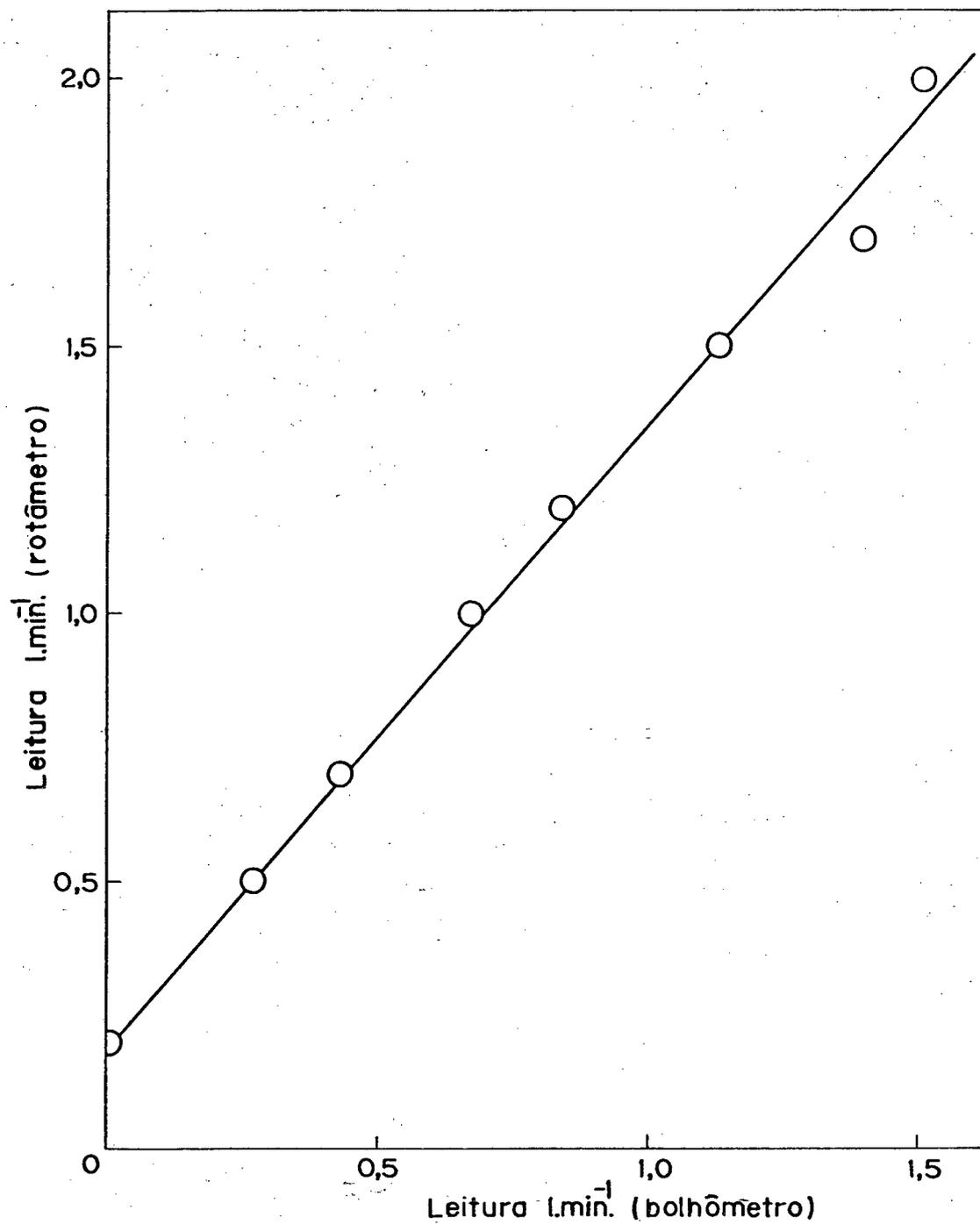


FIGURA 9 - Calibração do rotâmetro para fluxo de nitrogênio a temperatura ambiente.

rante 10 minutos, juntamente com o respectivo agente flotante e o tampão. Nas corridas cinéticas variou-se o tempo em que a amostra ficava sob agitação magnética junto com a solução utilizada nos experimentos para observar a variação de  $k_{obs}$  com a adsorção do tampão na superfície da pirita. A agitação magnética foi suficiente para que todas as partículas ficassem em suspensão, facilitando o contato com a solução (Tabela III).

No caso do carvão não foram usados agentes flotantes e o tempo de estabilização com o respectivo tampão foi de aproximadamente 3 minutos.

Corridas Cinéticas: As corridas cinéticas de carvão e pirita foram realizadas em um tubo de Hallimond modificado (Figura 8), sendo que para cada caso foram utilizados tubos de Hallimond semelhantes, porém com placas de diferentes porosidades.

A amostra, depois de acondicionada convenientemente, foi colocada sobre a placa porosa existente no Hallimond, e em seguida agregava-se uma solução com pH conhecido, aproximadamente 50 ml, suficiente para alcançar o nível necessário acima do receptor de partículas do Hallimond. Antes de iniciar um experimento o fluxo de gás foi calibrado até a vazão desejada, deixando-se o mesmo passar pelo termostato e fluir através do sistema equalizador de pressão. A corrida cinética iniciava-se no instante em que a agitação era ligada e a torneira de entrada de gás 2 (Figura 7) do tubo de Hallimond aberta, fechando-se ao mesmo tempo a do sistema 1 do equalizador de pressão. A flotação ocorria pela formação de bolhas de gás que ascendiam através da placa porosa arrastando as partículas sólidas da amostra até a superfície do líquido onde se rompiam liberando as partículas que caíam por gra-

TABELA III - Variação da constante de velocidade de flotação com o tempo de estabilização da pirita, a 25°C.<sup>a</sup>

Tempo, min.	$10^2 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	correlação (r)
b)		
0,0	5,97	0,998
5,0	7,30	0,992
10,0	4,66 <sup>d</sup>	-
20,0	3,69	0,999
c)		
0,0	6,37	0,009
5,0	6,16	0,999
10,0	6,36	0,997
20,0	4,88	0,999

a) Tamanho das partículas 105 - 149  $\mu\text{m}$ , pH 6 (succinato 50 mM) agitação 710 rpm.

b) Estabilização sem borbulhar N<sub>2</sub>.

c) Estabilização borbulhando N<sub>2</sub>.

d) Média de quatro valores.

vidade no compartimento de medição existente na parte inferior do receptor.

Medidas do volume de carvão: A medida do volume das partículas de carvão flotadas foi feita por meio de um tubo graduado localizado na parte inferior do receptor de partículas do tubo de Hallimond. A variação de volume foi acompanhada visualmente e o tempo cronometrado.

Todas as cinéticas foram feitas em duas concentrações de tampão diferentes e extrapoladas a tampão zero, através de um gráfico (Figura 10), exceto quando indicado.

Medida ótica do volume de pirita flotado: Foi construído um sistema ótico que permitia acompanhar o aumento de volume flotado, em forma contínua (Figura 11). Consiste basicamente de: a) uma lâmpada de 12 volts como fonte de luz; b) de uma célula de vidro de 1 cm de espessura do tipo usado em espectrofotometria visível, cujo suporte está unido a um ultravibrador para acomodar as partículas depositadas; c) de uma célula fotoelétrica e d) de um registrador potenciométrico. A célula de vidro foi acoplada ao tubo receptor do tubo de Hallimond. A luz emitida foi dirigida através da cubeta e focalizada na célula fotoelétrica por lentes como mostra a Figura 11. O sinal da célula fotoelétrica foi amplificado e logo recebido pelo registrador potenciométrico. A medida que as partículas se depositavam na célula de vidro, obstruíam a passagem de luz que chegava à célula fotoelétrica.

Calibração do sistema ótico de medida de volume: A calibração foi feita acrescentando-se pesos conhecidos de pirita com diâmetro de 105- 149  $\mu\text{m}$  na célula de vidro acoplada ao sistema ótico, e fazendo-se simultaneamente a leitura no registrador, da

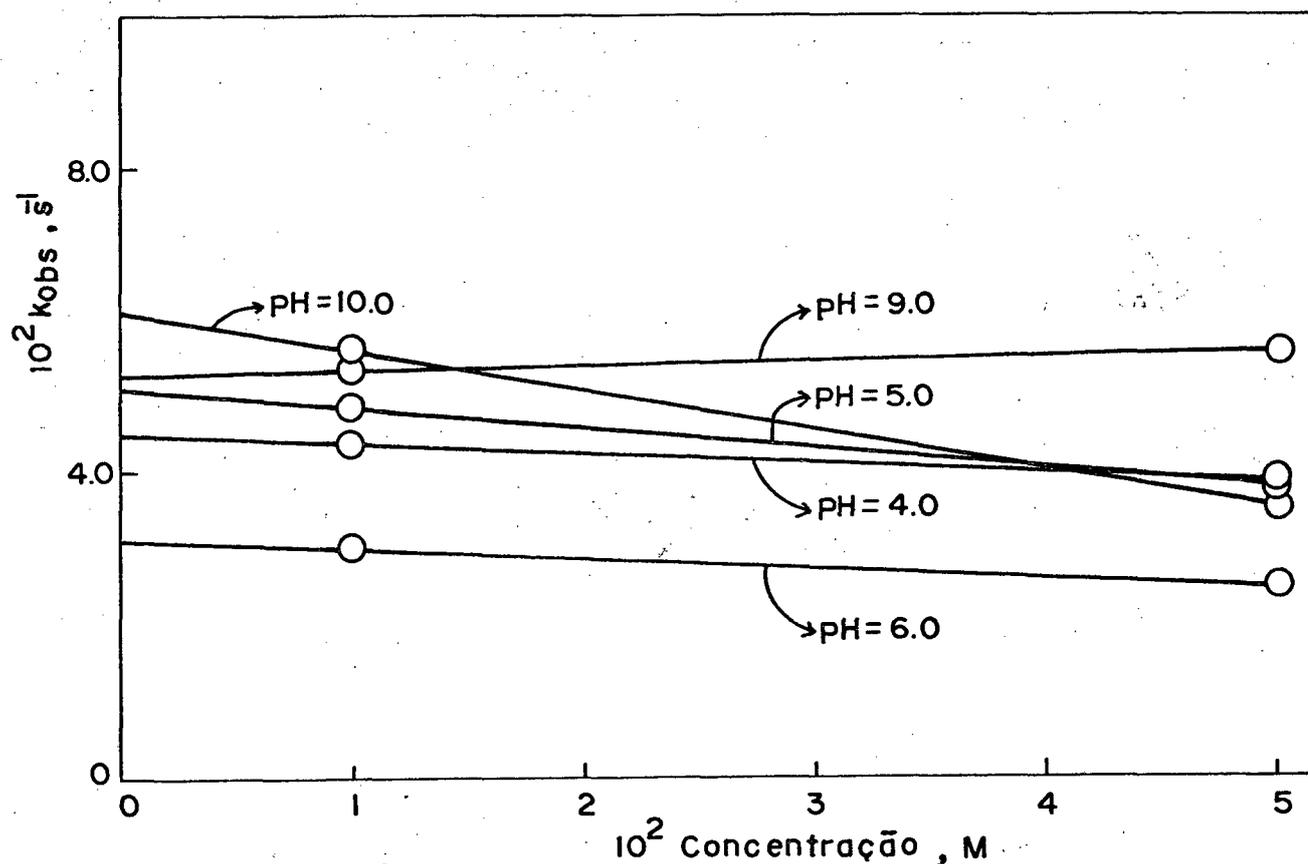


FIGURA 10 - Extrapolação a concentração zero de tampão dos valores de  $k_{obs}$ , obtidos de duas concentrações diferentes de tampão a vários pH's. As corridas cinéticas foram realizadas com fluxo de  $N_2$  de 1  $\ell$ /min.; agitação 710 rpm; a  $25^\circ\text{C}$  e tamanho das partículas 420- 590 $\mu\text{m}$ .

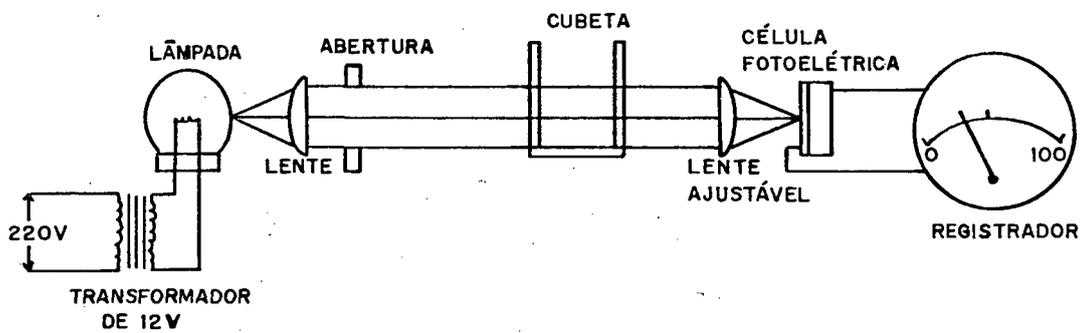
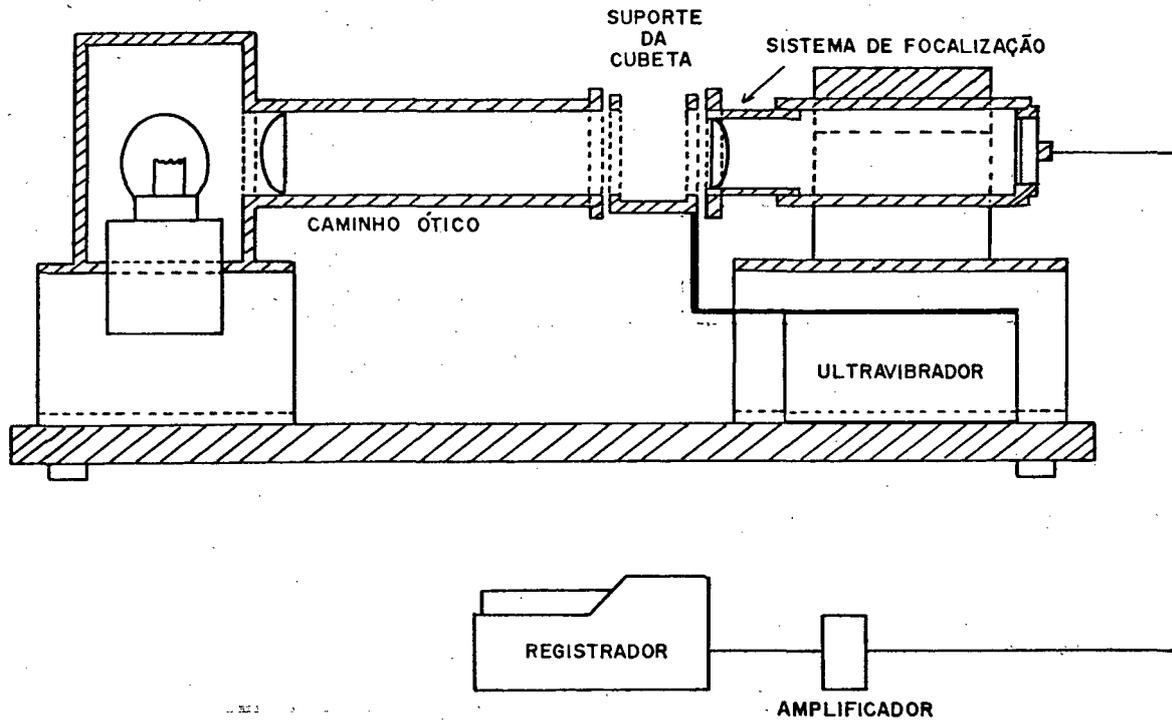


FIGURA 11 - Sistema ótico de leitura cinética contínua.

intensidade luminosa transmitida pela célula fotoelétrica.

Estes resultados mostraram que até aproximadamente 0,6 g de pirita, o sistema apresenta uma ótima linearidade entre o volume ou peso de pirita depositada versus intensidade luminosa, mostrando que esta última é diretamente proporcional ao volume de material flotado (Figura 12). Em geral a quantidade de pirita usada nas experiências foi de 0,5 g.

Métodos dos cálculos das constantes de velocidade observadas na cinética de flotação de carvão: As medidas

cinéticas da flotação de carvão apresentaram inicialmente alguns problemas devido ao caráter hidrofóbico de sua superfície fazendo com que a flotação fosse muito rápida, e por outro lado, a baixa densidade das partículas dificultava a decantação no compartimento do tubo de Hallimond, onde foi controlado o volume da quantidade de partículas flotadas.

Na primeira etapa do trabalho considerou-se tempo zero o instante em que as primeiras partículas flotadas atingiam a base do compartimento de medidas, mas posteriormente foi mudado, considerando-se tempo zero o momento em que se ligava o gás de arraste.

Para obter o valor da constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) foi necessário fazer três corridas cinéticas, interrompendo-se cada uma a diferentes tempos de flotação, quando 40 a 80% do volume total era flotado. Após feita a leitura do volume de carvão flotado, deixava-se a flotação continuar para a leitura no tempo infinito, ou seja, quando todo o carvão havia flotado.

A equação usada para o cálculo de  $k_{obs}$  neste caso foi:

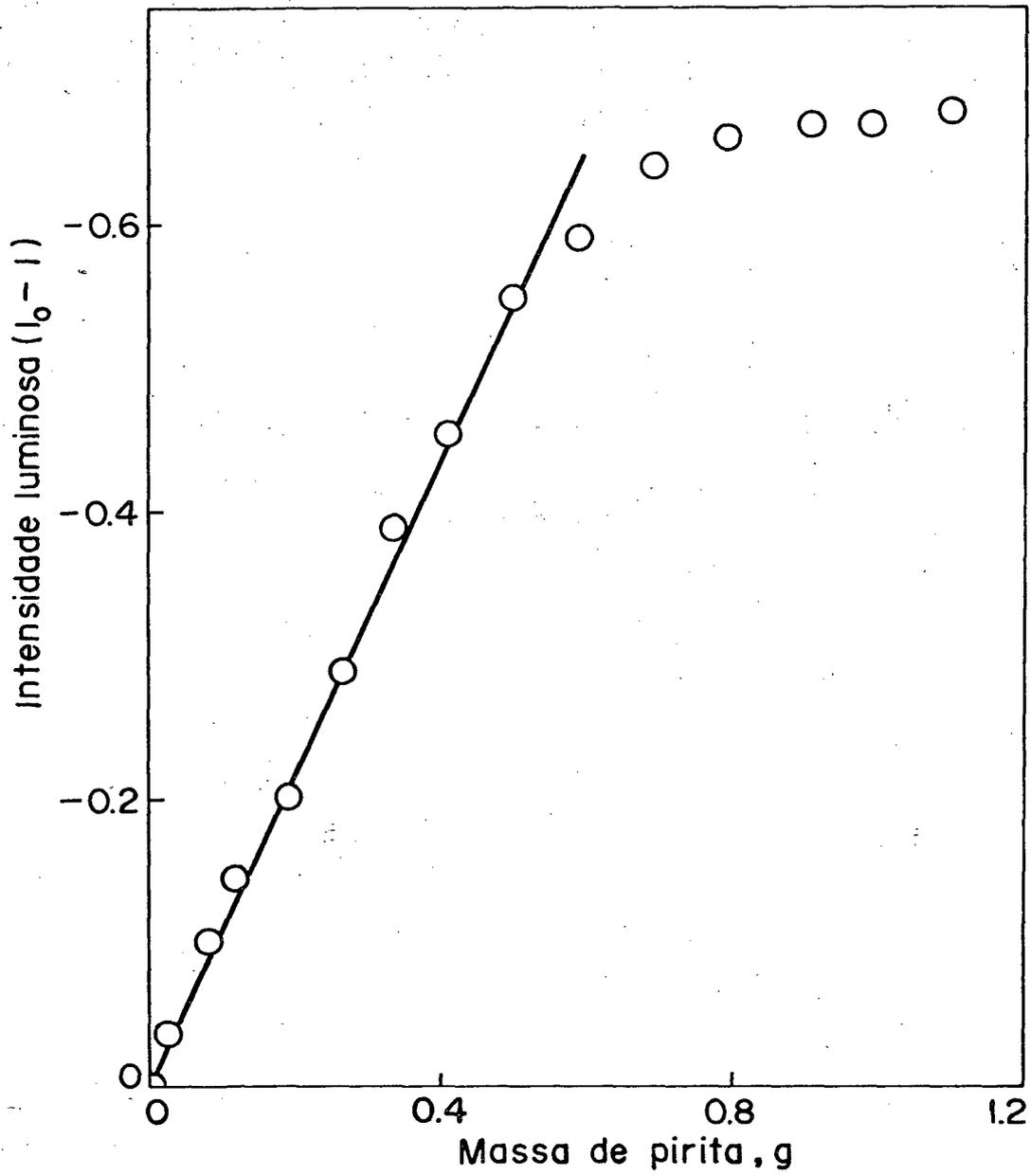


FIGURA 12 - Calibração do sistema óptico da medida do volume de pirita flotada.

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln V_{\infty} / (V_{\infty} - V_t)}{t} \quad (11)$$

onde  $V_t$  e  $V_{\infty}$  são os volumes flotados num tempo  $t$  qualquer e tempo infinito, respectivamente.

O valor de  $k_{\text{obs}}$  foi obtido da média dos três valores calculados independentemente.

Este método de cálculo de  $k_{\text{obs}}$  foi testado, fazendo-se uma série de corridas cinéticas variando-se o volume de carvão flotado desde 1% até 85%, aproximadamente, do total a ser flotado.

Os resultados obtidos (Tabela IV) mostram que o plote do logarítimo da porcentagem de carvão não flotado versus tempo (Figura 13) manteve-se linear até aproximadamente 80% do total de carvão flotado, mostrando que qualquer valor tomado neste intervalo pode ser usado para o cálculo de  $k_{\text{obs}}$ , onde:

$$\log (\% \text{ carvão não flotado}) = \log \frac{(V_{\infty} - V_t)}{V_{\infty}} \quad (12)$$

onde  $V_t$  e  $V_{\infty}$  têm o mesmo significado dado anteriormente.

TABELA IV - Valores do logarítmo da porcentagem de carvão não-flotado no tempo correspondente, a 25°C.<sup>a</sup>

tempo, s	% não flotado	log % (não flotado)
0	100	2,00
5	90,90	1,96
10	76,27	1,88
15	69,70	1,84
30	46,67	1,41
45	15,52	1,19

a) Fluxo de N<sub>2</sub> 0,5 l/min., agitação 710 rpm, pH 6,0 (succinato 50 mM), tamanho das partículas 210 - 297 µm.

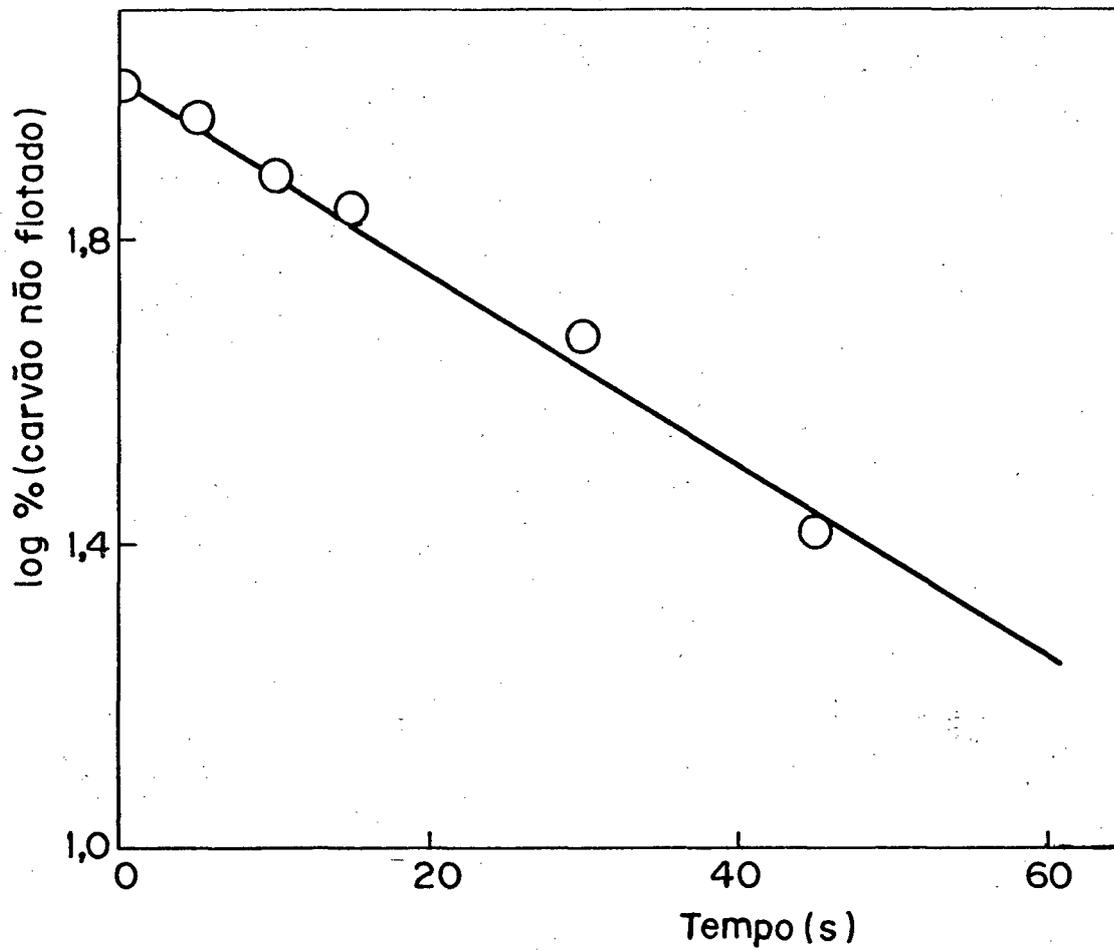


FIGURA 13 - Variação do tempo versus log % de carvão não flotado, a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> 0,5 l/min, agitação 710 rpm, pH 6,0 (succinato 0,05 M) e tamanho da partícula 210- 297 μm.

Baseado nos resultados obtidos anteriormente, foi desenvolvido um método de cálculo mais preciso das constantes cinéticas. Este método consiste em obter duas leituras do volume de carvão flotado para cada corrida cinética, sendo que os primeiros cinco segundos de cada corrida foram desprezados para não considerar a parte mais fina da amostra de carvão, que flota mais rapidamente aumentando o erro experimental nos cálculos.

Neste método de cálculo considerou-se tempo zero 5,0 segundos após o instante em que o fluxo de  $N_2$  foi ligado ao tubo do Hallimond. Interrompeu-se o fluxo e o volume de carvão flotado foi medido, obtendo-se  $V_0$ . Em seguida o fluxo foi novamente ligado até aproximadamente 30% da amostra ter sido flotada, obtendo-se assim  $V_1$ . O gás foi novamente ligado esperando-se que ao redor de 70% da amostra tivesse sido flotada para se obter  $V_2$ . Em seguida a corrida cinética prosseguiu até todo o carvão ter sido flotado para obter  $V_\infty$ .

A equação utilizada para o cálculo de  $k_{obs}$  foi:

$$k_{obs} = \frac{\ln \left( \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_0 - V_t} \right)}{\Delta t} \quad (13)$$

onde  $V_0$ ,  $V_\infty$  e  $V_t$  são os volumes flotados após 5 segundos, no tempo infinito e num tempo  $t$  ( $t_1$  ou  $t_2$ ) qualquer, respectivamente. O valor final de  $k_{obs}$  foi obtido de quatro valores de duas corridas.

Método dos cálculos das constantes de velocidade observadas na cinética de flotação de pirita:

A curva exponencial de intensidade luminosa versus tempo obtida através do sistema ótico de medida cinética contínua, mostrou-se linear quando comparados  $\ln(I_\infty - I_t)$  versus tempo, onde  $I_\infty$  e  $I_t$  são as intensidades luminosas registradas no tempo infinito e num tempo  $t$

qualquer, respectivamente. Este método mostrou excelentes resultados, pois a relação é linear até seis vidas médias com uma ótima correlação (Figura 14). O cálculo das constantes de velocidade foi realizado a partir de um conjunto de pares de valores tirados de uma curva média traçada no registrador potenciométrico. Estes valores foram otimizados através do uso de microcomputador por um programa iterativo (Apêndice I).

Os dados experimentais permitem afirmar que o comportamento cinético da pirita é de primeira ordem.

A reprodutibilidade dos valores das constantes de velocidade da pirita foi testada fazendo-se uma série de corridas cinéticas, mantendo-se todos os parâmetros constantes. Estes dados (Tabela V) mostram que a reprodutibilidade das medidas apresenta um desvio padrão de 12,8%.

TABELA V - Reprodutibilidade dos valores de  $k_{obs}$  da flotação de pirita.<sup>a</sup>

$10^2 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	correlação (r)
3,87	0,999
3,32	0,999
4,42	0,994
3,11	0,995
3,42	0,991
4,63	0,979
3,70	0,999
4,01	0,998
3,71	0,999
4,27	0,999

Média:  $3,85 \pm 0,49$

a) Fluxo de  $N_2$  de 1  $\ell$ /min., a 25°C; pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, tamanho das partículas 105- 149  $\mu$ m.

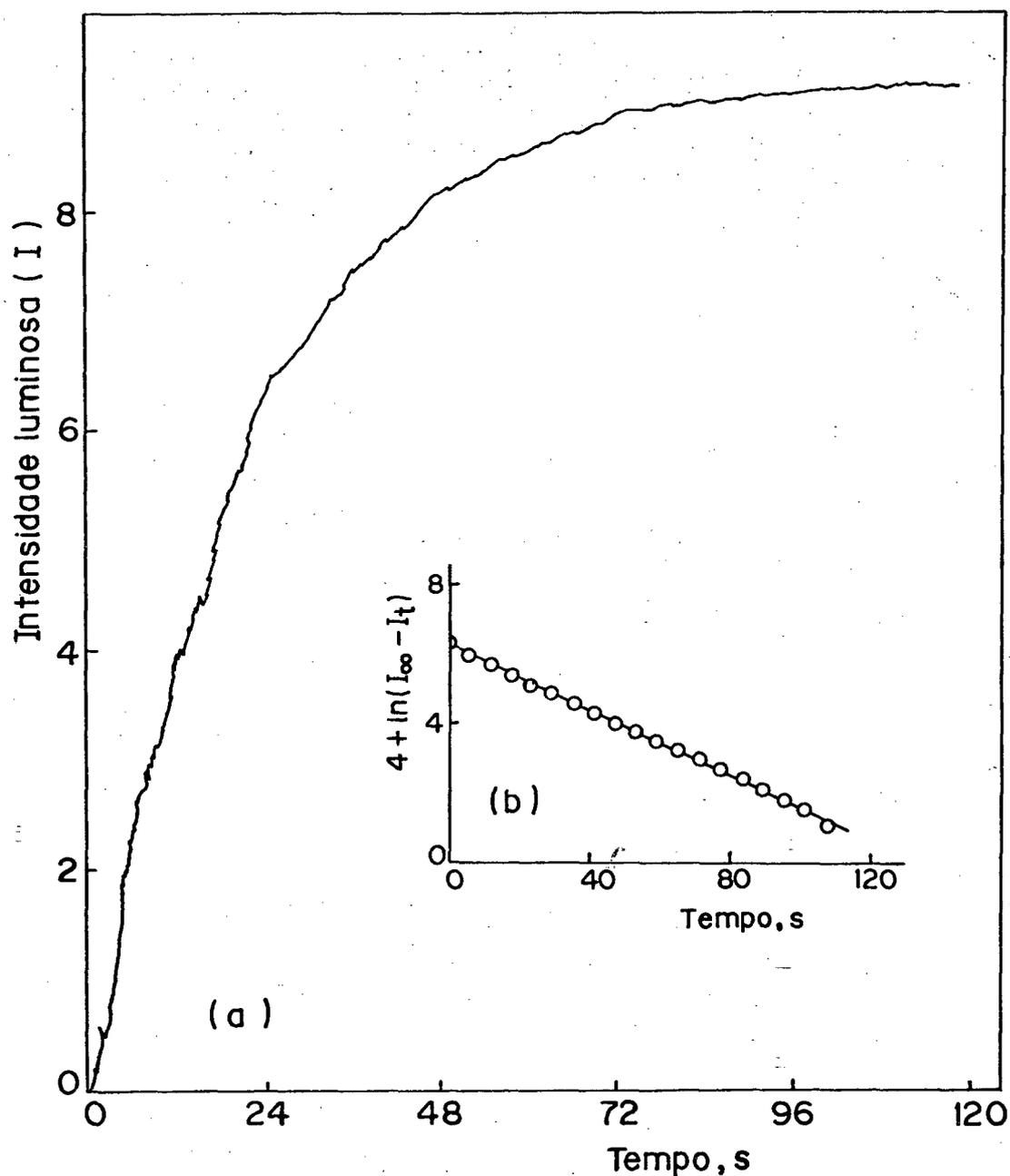


FIGURA 14 - a) Curva exponencial de intensidade luminosa versus tempo.

b) Logarítmo natural da variação da intensidade luminosa versus tempo.

A corrida cinética foi realizada com fluxo de  $N_2$  1 l/min., agitação 710 rpm, a  $25^{\circ}C$ , pH 6,0 (succinato 0,05 M), tamanho das partículas 105- 149  $\mu m$ , na presença de EXE  $1 \times 10^{-5} M$ .

### 2.2.3. - COEFICIENTES DE EXTINÇÃO ( $\epsilon$ ).

As soluções dos agentes usados como coletores foram preparadas de forma a se obter a máxima concentração possível em água, sem formar emulsões. Isto foi feito acrescentando-se quantidades conhecidas de água a uma determinada massa do composto, até que todo ele estivesse dissolvido. Este procedimento foi necessário devido a baixa solubilidade desses compostos em água, exceto para o caso do etilxantato de potássio,  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido -6-xantato de sódio e sacarose tionocarbamato de etila, que são bastante solúveis em água. A partir dessas soluções foram feitas diluições, medindo-se a absorvância e fazendo-se um plote da absorvância vs. concentração (Apêndice IV) considerando-se a faixa de concentração onde o plote foi linear. A partir deste plote foi calculado o coeficiente de extinção através do método dos mínimos quadrados (Tabela VI).

TABELA VI - Coeficiente de extinção ( $\epsilon$ )<sup>a</sup>

COMPOSTO	$10^{-3} \cdot \epsilon$	correlação (r)	máx. (nm)
Etiltionocarbamato de p-nitrofenila	14,56	0,9996	333
Etiltionocarbamato de p-metóxfenila	13,06	0,9999	272
Etiltionocarbamato de p-clorofenila	23,22	0,9999	275
Etiltionocarbamato de fenila	4,99	0,9999	270
Etiltionocarbamato de etila	12,57	0,9999	241
Etiltionocarbamato de p-metilfenila	21,15	0,9999	271
$\alpha$ -Metil-D-glucopiranosídeo -6-tionocarbamato de etila	12,46	0,9996	242
Bis-etiltioimida	5,34	0,9999	253
Etilxantato de potássio	17,05	0,9996	301
Etilxantato de etila	11,28	0,9999	301
$\alpha$ -Metil-D-glucopiranosídeo -6-xantato de benzila	9,53	0,9999	284
$\alpha$ -Metil-D-glucopiranosídeo -6-xantato de sódio	0,16	0,9999	301
$\alpha$ -Metil-D-glucopiranosídeo -6-xantato de etila	11,69	0,9999	284
Sacarose tionocarbamato de etila	0,33	0,9996	241

a) Calculado pelo método dos mínimos quadrados a partir do plote de Absorvância versus Concentração, em solução aquosa (Apêndice IV).

### III - R E S U L T A D O S    E    D I S C U S S Ã O

As curvas de % de recuperação versus diâmetro das partículas podem mostrar a forma de sino e divide-se em três regiões.<sup>59</sup> Na região de partículas finas a recuperação (ou a velocidade de flotação) aumenta com o tamanho das partículas até um platô onde a recuperação é independente do tamanho ou um máximo definido, dependendo do sistema. A diâmetros maiores a recuperação diminui com o aumento de tamanho. Esta região é chamada de partículas grosseiras (Tabela VII). As partículas finas são mais difíceis de flotar do que as grosseiras.

A região de maior flotabilidade pode ser alterada pela adição de coletores, deslocando-o para partículas maiores.<sup>60</sup>

Tanto a flotação de pirita<sup>8</sup> como a de carvão seguem cinética de primeira ordem com respeito à concentração instantânea das partículas, de forma que a constante de velocidade observada  $k_{obs}$ , é calculada pela equação (14). Nesta constante estariam contidas

$$-\frac{dN_p}{dt} = k_{obs} \cdot N_p \quad (14)$$

as funções dos parâmetros dos quais depende a velocidade de flotação. Podemos supor que estas funções são fatorizáveis em funções dependentes de somente um parâmetro. Se considerarmos como parâmetros o tamanho das partículas, fluxo de gás e pH, teríamos então para  $k_{obs}$  a forma da equação (15) :

$$k_{obs} = k_s \cdot k_i \cdot f_D \cdot f_v \cdot f_{pH} \quad (15)$$

onde  $k_s$  é a constante que depende da geometria do tubo de Hallimond

TABELA VII- Classificação do tamanho de partículas em relação as curvas de porcentagem de recuperação versus diâmetro médio.

SISTEMA	Partículas finas $\bar{D} <, \mu\text{m}$	Região do máximo	Partículas gros- seiras, $\bar{D} >, \mu\text{m}$
Chumbo <sup>a</sup>	7	7-60	60
Cassiterita <sup>a</sup>	5	5-10	10
Calcopirita-quartzo <sup>a</sup>	20	20-30	30
Pirita <sup>b</sup>	100	100	100
Galena <sup>c</sup>	28	28	28
Quartzo <sup>d</sup>	10	10-37	37
Apatita <sup>e</sup>	229	229	229
Calcita <sup>e</sup>	200	200	200

a) Referência 59.

b) Referência 8.

c) Referência 44.

d) Referência 45.

e) Referência 46.

da agitação e da porosidade da placa,  $k_i$  depende das características do sistema, em termos principalmente da hidrofobicidade da superfície e forma da partícula e  $f_D$ ,  $f_V$  e  $f_{pH}$  são as funções dependentes do tamanho, fluxo de gás e pH respectivamente.

Para a pirita na faixa de tamanho 590 a 105  $\mu\text{m}$ ,  $f_D = \exp. (-12,16 \bar{D})$ , onde  $\bar{D}$  é o diâmetro médio das partículas. O fluxo de gás  $V$  é diretamente proporcional ao número de bolhas de gás  $N_b$ , sendo o volume médio das bolhas  $\bar{v}_b$ , e foi determinado para a pirita como tendo a forma da equação (16):

$$f_V = N_b^3 = \left( \frac{V}{\bar{v}_b} \right)^3 \quad (16)$$

Em relação à dependência do pH, para valores de  $k_{obs}$  extrapolados a concentração zero de tampão,  $f_{pH}$  vem dado por (17)

$$f_{pH} = \left\{ \frac{a_H}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_H/K^+)^n}{1 - a_H/K^+} \right] + \frac{K^-}{a_H} \left[ \frac{1 - (K^-/a_H)^m}{1 - K^-/a_H} \right] \right\} + 1^{-1} \quad (17)$$

onde  $pK^+ = 5,39$ ,  $pK^- = 8,88$ ,  $m = 0,09$  e  $n = 0,16$ .

Séries de experiências mudando o tamanho e a porosidade da placa porosa do tubo de Hallimond, mostraram que a hipótese da equação (15) é seguida na flotação da pirita.

### 3.1. - EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA E DO FLUXO NA FLOTAÇÃO DE

#### CARVÃO.

Uma série de experiências foram realizadas variando o tamanho das partículas entre 500 a 105  $\mu\text{m}$  e o fluxo entre

20 a 1000 ml. min.<sup>-1</sup> (TABELA VIII). Para os efeitos dos gráficos e cálculos, o diâmetro  $\bar{D}$  das partículas foi considerado como a média dos diâmetros da peneira. Notamos que a medida que o diâmetro das partículas diminui os valores extremos do fluxo também diminuem. Diâmetros maiores não flutam a vazões pequenas e diâmetros pequenos flutam demasiado rápido a fluxos altos. Em geral, o valor de  $k_{obs}$  é a média de três medidas.

O valor de  $k_{obs}$  diminui linearmente com o aumento do diâmetro médio (Figura 15), quando se mantêm o fluxo constante. Para diâmetros constantes, a dependência de  $k_{obs}$  com o fluxo de gás de arraste segue uma forma de S (Figuras 16 a 19). A fluxos baixos a constante de velocidade observada aumenta exponencialmente. A curvatura se reverte a fluxos maiores, com tendência de atingir um platô. Segundo o método usado no cálculo de  $k_{obs}$  os valores obtidos para a faixa de partículas menores apresentam um desvio padrão maior e por outro lado estão no limite das propriedades típicas de partículas grosseiras.

A relação linear entre  $k_{obs}$  e  $\bar{D}$  envolve também a dependência do fluxo. Podemos expressar esta dependência segundo a equação (18), onde foi considerado que o termo  $(1 + \frac{b}{a} \bar{D})$  é a fun

$$k_{obs} = a + b \cdot \bar{D} = a \left(1 + \frac{b}{a} \bar{D}\right) = a \cdot e^{\frac{b}{a} \bar{D}} \quad (18)$$

ção exponencial  $e^{\frac{b}{a} \bar{D}}$  expressado em forma de série, que corresponderia ao fator  $f_D$  da equação 15. Tal relação entre  $k_{obs}$  e  $\bar{D}$  significaria que o coeficiente angular de relação  $\ln k_{obs}$  versus  $\bar{D}$  deveria ser constante (Equação 19).

$$\ln k_{obs} = \ln a + \frac{b}{a} \cdot \bar{D} \quad (19)$$

TABELA VIII- Efeito do fluxo do gás e da granulometria na constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) na flotação do carvão a 25°C <sup>a</sup>.

Granulometria, $\mu\text{m}$	Fluxo, $\ell/\text{min}$	<sup>b</sup>		
		$10^2 \cdot k_{obs}, \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot k_{obs}, \text{s}^{-1}$ <sup>c</sup>	$10^2 \cdot k_{cal}, \text{s}^{-1}$ <sup>d</sup>
420-590	1,00	6,57;5,34;6,42	6,11	6,06
$\bar{D}$ 505	0,75	5,26;4,75;5,03	5,01	5,08
	0,50	3,51;3,64	3,58	3,51
	0,20	0,33;0,43;0,56	0,44	0,89
297-420	1,00	7,60;8,00;6,08	7,22	7,56
$\bar{D}$ 360	0,75	7,22;6,05;5,67	6,31	6,37
	0,50	4,51;5,11;4,51	4,71	4,40
	0,20	1,28;0,60;0,63	0,84	1,18
	0,10	0,09;0,13;0,086	0,10	0,31
210-297	1,00	8,11;10,87;6,24	8,41	8,92
$\bar{D}$ 254	0,75	7,34;6,27;8,66	7,42	7,51
	0,50	5,22;5,73;5,84	5,60	5,19
	0,20	0,71;0,76	0,73	1,32
	0,10	0,34;0,28;0,34	0,32	0,36
	0,05	0,14;0,07;0,08	0,097	0,09
149-210	1,00	5,95;4,62;10,22	6,93	10,01
$\bar{D}$ 180	0,75	9,04;6,91	7,98	8,44
	0,50	4,85;6,13;4,90	5,29	5,82
	0,20	1,02;0,86	0,94	1,48
	0,10	1,50;2,25;1,90	1,88	0,40
	0,08	0,081;0,11;0,096;0,088	0,094	0,26
	0,05	0,056;0,078	0,067	0,10
	0,03	0,045;0,057;0,057	0,053	0,04
	0,02	0,027;0,033;0,037;0,034;0,035	0,033	0,04

(cont.)

(Continuação da TABELA VIII)

Granulo- metria, $\mu\text{m}$	Fluxo, $\ell/\text{min.}$	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ <sup>c</sup>	$10^2 \cdot k_{\text{cal.}}, \text{s}^{-1}$ <sup>d</sup>
105-149	0,10	9,05;16,60;14,08	13,24	0,44
$\bar{D}$ 127	0,05	0,18;0,23;0,14	0,18	0,11

a) pH 6,0 ( succinato 50 mM), agitação 710 rpm, gás nitrogênio.

b) medidas de  $k_{\text{obs}}$  individuais.

c) média dos valores de  $k_{\text{obs}}$ .

d) valores de  $k_{\text{cal.}}$  calculados da equação (19).

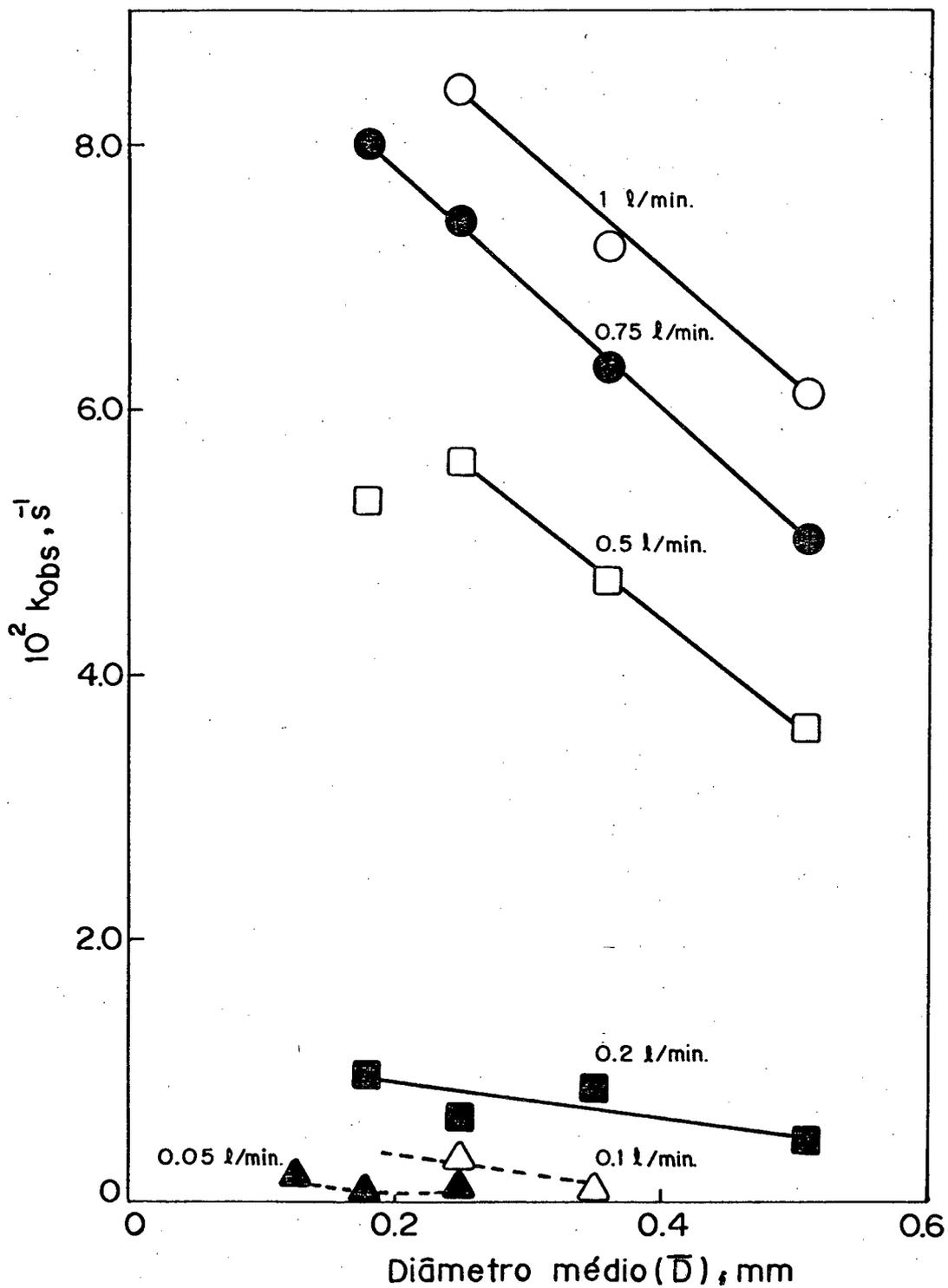


FIGURA 15 - Relação entre  $k_{obs}$  e  $\bar{D}$ , a diferentes fluxos, na flotação de carvão; a  $25^{\circ}C$ ; pH 6 (succinato 50 mM); agitação 710 rpm; gás de arraste  $N_2$ .

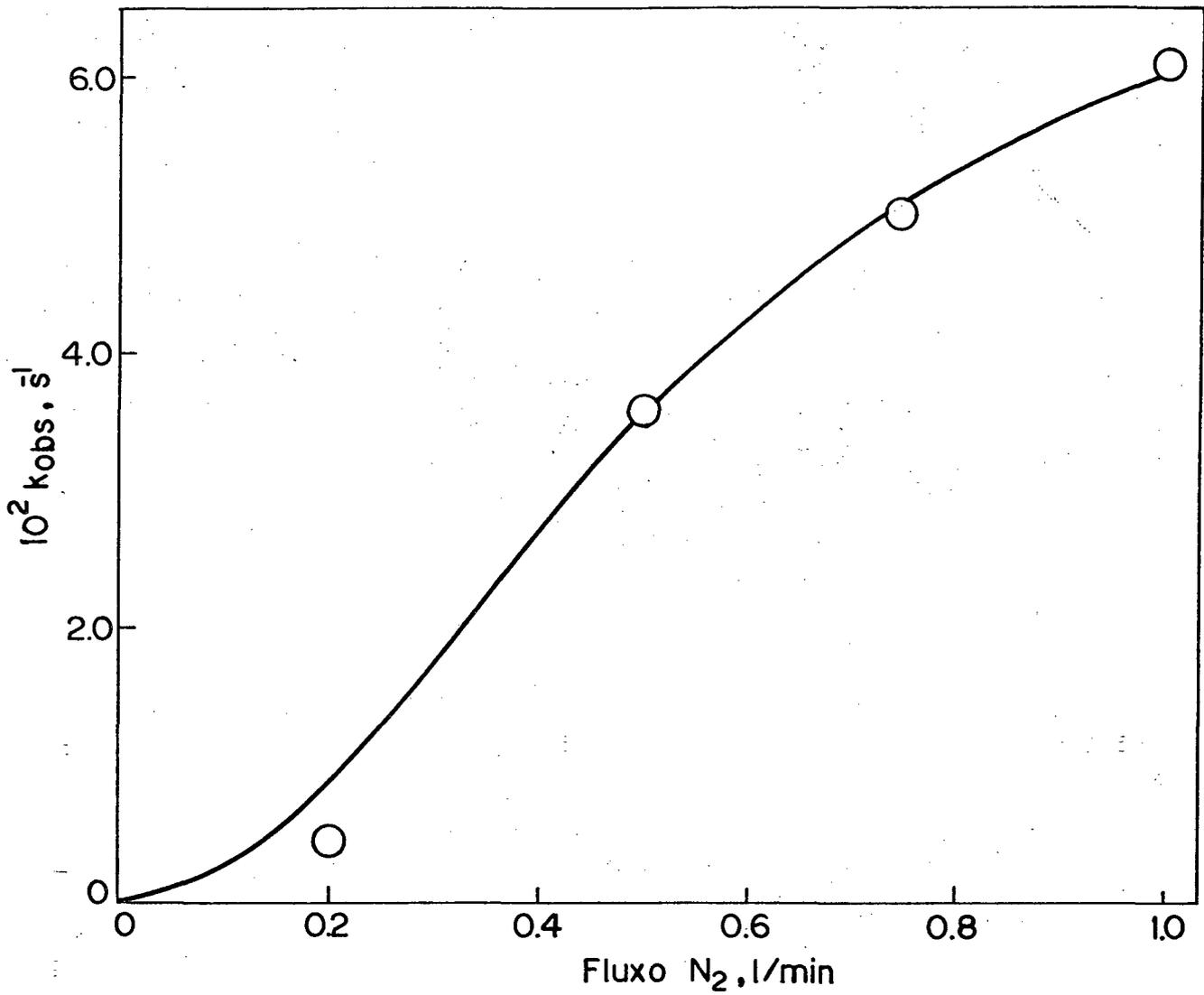


FIGURA 16 - Dependência da constante de velocidade da flotação do carvão, com respeito ao fluxo de gás de arraste; a  $25^\circ\text{C}$ ; pH 6 (succinato 50 mM); agitação 710 rpm; tamanho das partículas 420-590  $\mu\text{m}$ . A curva contínua foi calculada da equação 32.

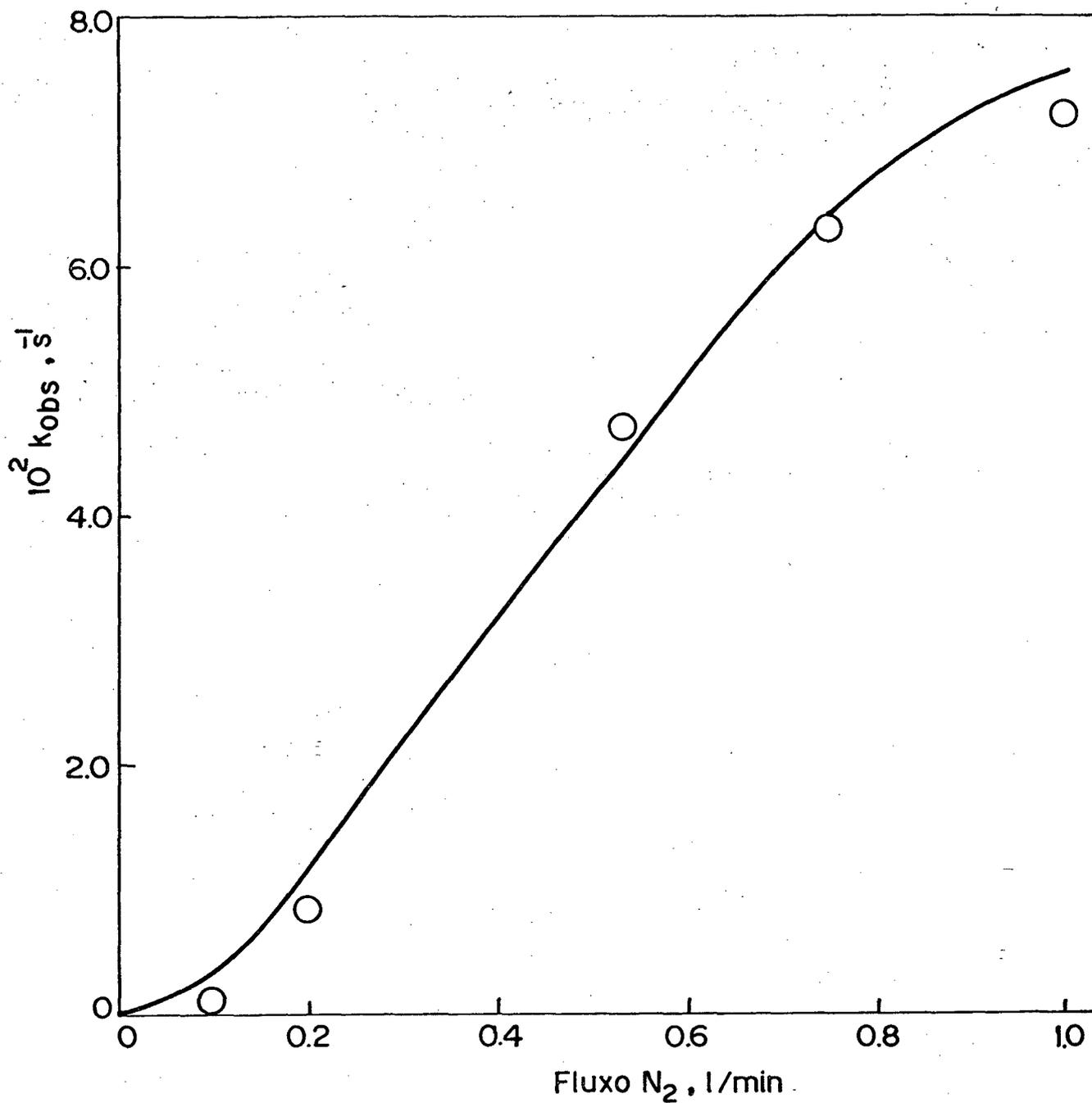


FIGURA 17 - Dependência da constante de velocidade da flotação do carvão, com respeito ao fluxo de gás de arraste; a  $25^{\circ}\text{C}$ , pH 6 (succinato 50 mM); agitação 710 rpm; tamanho das partículas 297-420  $\mu\text{m}$ . A curva contínua foi calculada da equação 32.

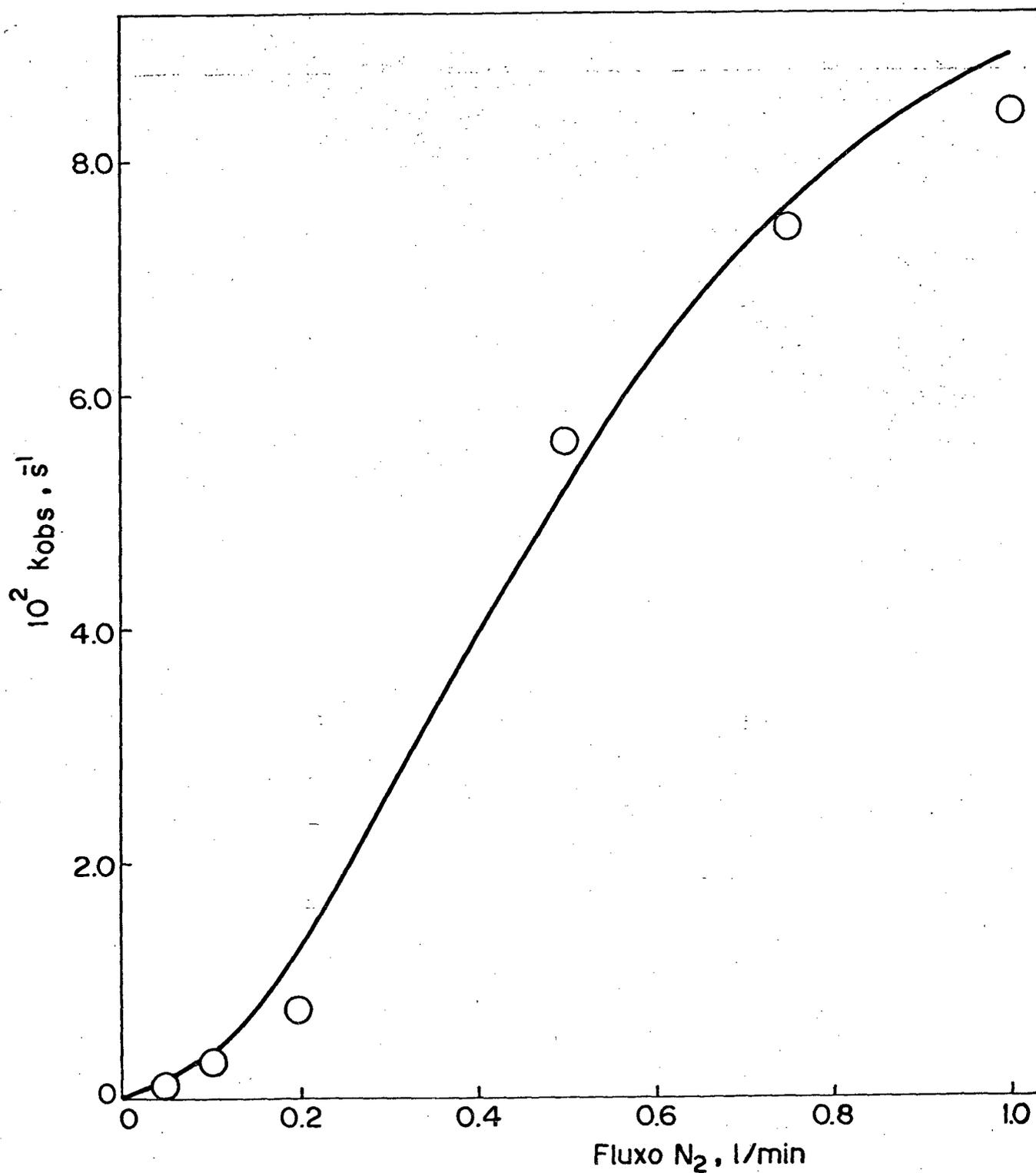


FIGURA 18 - Dependência da constante de velocidade da flotação do carvão, com respeito ao fluxo de gás de arraste; a  $25^\circ\text{C}$ , pH 6 (succinato 50 mM); agitação 710 rpm; tamanho das partículas 210-297  $\mu\text{m}$ . A curva contínua foi calculada da equação 32.

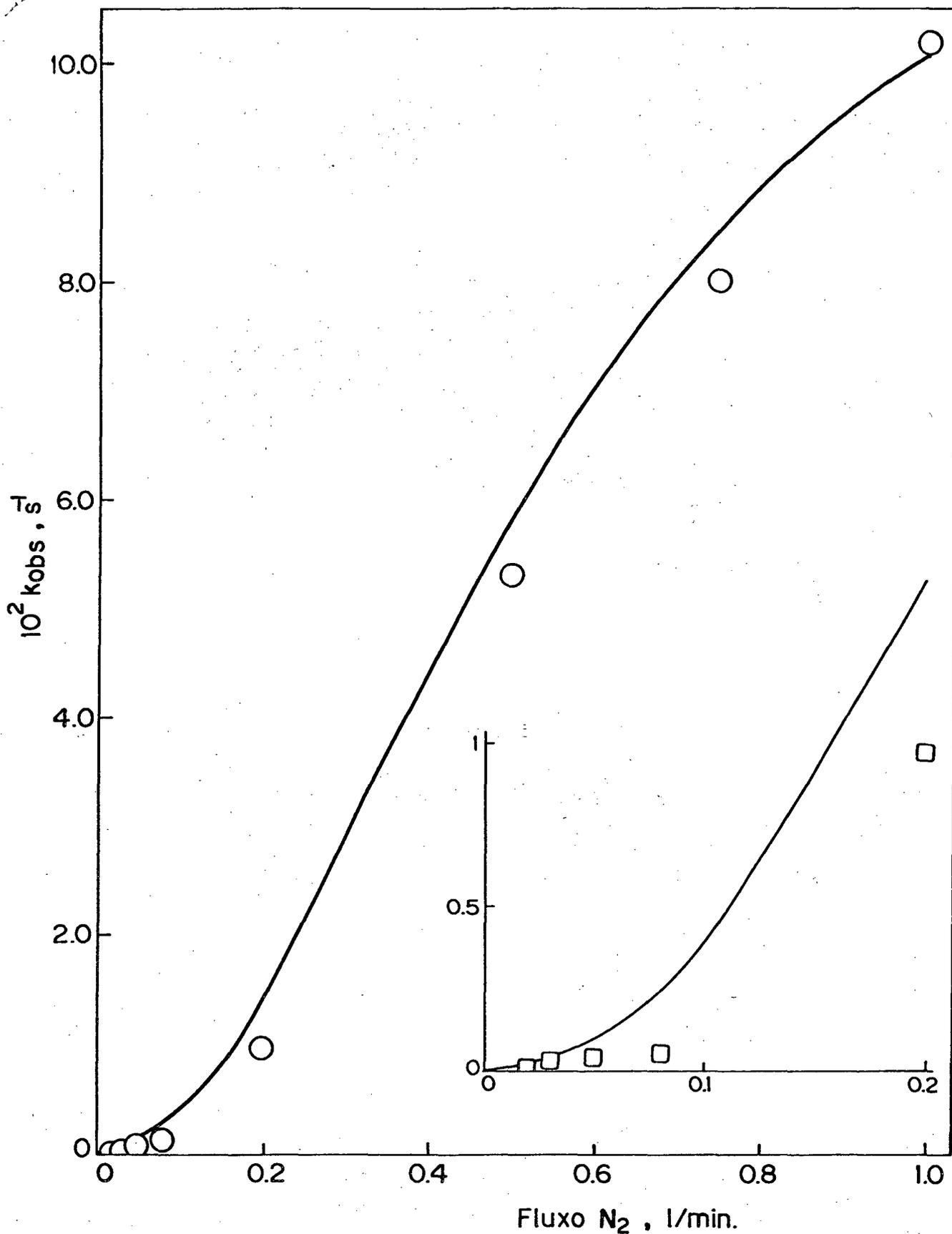


FIGURA 19 - Dependência da constante de velocidade da flotação do carvão, com respeito ao fluxo de gás de arraste; a 25°C, pH 6 (succinato 50 mM); agitação 710 rpm; tamanho das partículas 149-210  $\mu\text{m}$ . A curva contínua foi calculada da equação 32.

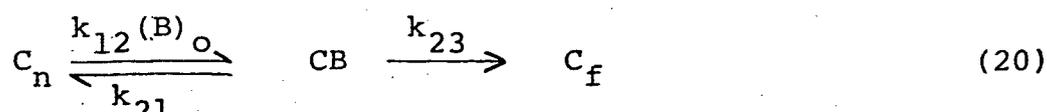
Na figura 20 as linhas retas foram traçadas com um coeficiente angular igual a  $-1,56$ . Não foram considerados os pontos com fluxos  $0,1$  e  $0,05 \text{ l.min}^{-1}$  porque o erro experimental impede melhorar os valores obtidos a fluxos maiores.

O fato que a constante de velocidade decresce com o tamanho das partículas, significa que na faixa de tamanhos estudada, as partículas de carvão se comportam como partículas grosseiras.<sup>59</sup>

As partículas grosseiras se caracterizam por terem raios da ordem de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , e por deslocar-se por inércia num movimento retilíneo até colidir com outra partícula ou uma bolha. A bolha é formada na colisão e o complexo partícula/bolha sobre a força gravitacional. O tratamento teórico destes sistemas foi desenvolvido por Philippoff<sup>61</sup>. O comportamento de partículas finas, onde o movimento é independente da inércia precisa de uma análise mais rigorosa das forças atuantes sobre as partículas na vizinhança da bolha.<sup>62</sup>

Portanto, se  $f_D$  é igual a  $\exp(-1,56 \bar{D})$  o coeficiente  $a$  é o termo  $k_s k_i f_v f_{PH}$ , segundo a equação 15, que podemos simplesmente expressar como  $k' f_v$ , para procurar a equação da função  $f_v$ . Os valores de  $k' f_v$  foram calculados da equação (19) para vários diâmetros a fluxos constantes (Tabela IX). Como era de esperar da validade da equação (15) os valores de  $k' f_v$  para fluxos constantes e diferentes diâmetros são constantes, aumentando o erro somente a fluxos baixos ( $< 0,10 \text{ l.min}^{-1}$ ). Na figura 21 foram representados a média dos valores obtidos com seus desvios padrões. Notamos assim que a forma de S observada nos plotes de  $k_{obs}$  versus fluxo se deve à forma da função  $f_v$ .

Tentou-se primeiro explicar estes resultados pelo mecanismo 20, onde  $C_n$  e  $C_f$  são as partículas de carvão não flotado e flota



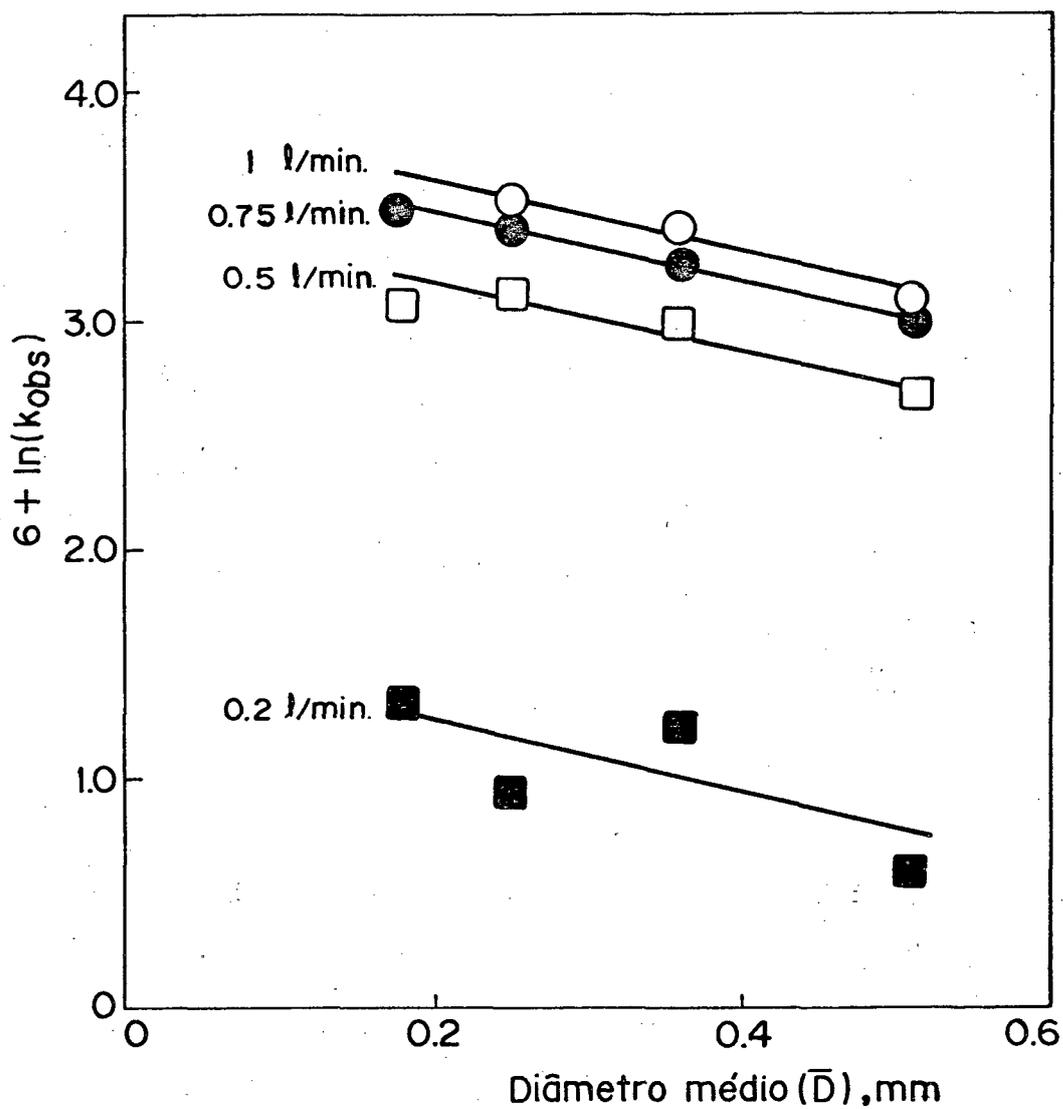


FIGURA 20 - Relação entre  $\ln k_{obs}$  e  $\bar{D}$ , a diferentes fluxos, na flotação de carvão; a  $25^{\circ}\text{C}$ : pH 6 (succinato 50 mM); agitação 710 rpm; gás de arraste  $\text{N}_2$ .

TABELA IX - Cálculo do termo  $k' f_v$ .<sup>a</sup>

Fluxo, $\ell/\text{min.}$	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}$ <sup>b</sup>	$\bar{D}$ , $\mu\text{m}$	$\ln k' f_v$	$10^2 \cdot k' f_v$
1,0	6,11	510	-2,000	13,53
1,0	7,22	360	-2,067	12,66
1,0	8,41	254	-2,080	<u>12,49</u>
			Média	12,89 $\pm$ 0,56
0,75	5,01	510	-2,198	11,10
0,75	6,31	360	-2,201	11,07
0,75	7,42	254	-2,205	11,03
0,75	7,98	180	-2,247	<u>10,57</u>
			Média	10,94 $\pm$ 0,25
0,50	3,57	510	-2,537	7,91
0,50	4,71	360	-2,494	8,26
0,50	5,60	254	-2,486	<u>8,32</u>
			Média	8,16 $\pm$ 0,22
0,20	0,44	510	-4,631	0,98
0,20	0,84	360	-4,218	1,47
0,20	0,63	254	-4,671	0,94
0,20	0,94	180	-4,386	<u>1,25</u>
			Média	1,16 $\pm$ 0,25
0,10	0,10	360	-6,346	0,18
0,10	0,32	254	-5,348	<u>0,48</u>
			Média	0,33 $\pm$ 0,21
0,05	0,097	254	-6,542	0,14
0,05	0,067	180	-7,027	0,09
0,05	0,18	127	-6,122	<u>0,22</u>
			Média	0,15 $\pm$ 0,07

a) - Calculado da equação:  $\ln k' f_v = \ln k_{\text{obs}} + 1,56 \bar{D}$ .

b) - Valores da Tabela VIII (Média das constantes de velocidade observadas).

do e CB' é o complexo partícula-bolha. A concentração de bolhas  $(B)_o$  é considerada constante para uma vazão constante.

Tal esquema poderia interpretar a forma da curva de saturação do plote de  $k'f_v$  versus vazão  $V$  do gás de arraste, porque no estado estacionário onde a concentração de (CB) é constante, a constante de velocidade  $k'f_v$  seria igual à equação (21)

$$k'f_v = \frac{k_{23}(B)_o}{K_f + (B)_o} \quad (21)$$

onde o número de bolhas geradas por unidade de tempo  $(B)_o$  é igual a  $V/\bar{v}_b$ , sendo  $\bar{v}_b$  o volume médio das bolhas. A constante  $K_f$  é dada pela equação 22a.

$$K_f = \frac{k_{21} + k_{23}}{k_{12}} \quad (22a)$$

Substituindo  $(B)_o = V/\bar{v}_b$  em (21) o plote de recíprocos (22b) proporciona os valores de  $K_f \cdot \bar{v}_b$  e  $k_2$ .

$$\frac{1}{k'f_v} = \frac{K_f \cdot \bar{v}_b}{k_2} \cdot \frac{1}{V} + \frac{1}{k_2} \quad (22b)$$

Na faixa de 505 a 180  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio estudada,  $K_f \bar{v}_b$  aumenta ligeiramente ( $\sim 10\%$ ) com o tamanho e  $k_2$  diminui linearmente com  $\bar{D}^3$ . Isto sugere que a etapa lenta do processo a vazões altas é a ascensão do complexo partícula-bolha, mas o mecanismo 20 não interpreta os dados a vazões baixas inferiores a  $0.20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Nesta região a  $k'f_v$  aumenta exponencialmente com a vazão  $V$  (Figura 19).

Tentou-se, então, uma análise mais detalhada do mecanismo 20, para observar as consequências de mudar as relações das constantes de velocidade envolvidas com a constante observada. Obviamente uma

mudança de vazão produziria uma mudança da constante  $k_{12}(B)_0$  e de seu valor relativo com respeito a  $k_{21}$  e  $k_{23}$ . Por simplicidade manteremos o simbolismo de  $k_{12}$  sem explicitar seu fator  $(B)_0$ , lembrando, porém, que ela pode mudar independentemente com o fluxo.

A solução exata do mecanismo 20 é dada pela equação (23)<sup>63</sup>,

$$\frac{A}{A_0} = \frac{k_{12}(\lambda_2 - k_{23})}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{k_{12}(k_{23} - \lambda_3)}{\lambda_3(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \quad (23)$$

que podemos representar como (24)

$$\frac{A}{A_0} = \alpha e^{-\lambda_2 t} + \beta e^{-\lambda_3 t} \quad (24)$$

onde  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  estão definidos por 25a e 25b respectivamente.

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \{ k_{12} + k_{21} + k_{23} + [(k_{12} + k_{21} + k_{23})^2 - 4 k_{12} k_{23}]^{1/2} \} \quad (25a)$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{2} \{ k_{12} + k_{21} + k_{23} - [(k_{12} + k_{21} + k_{23})^2 - 4 k_{12} k_{23}]^{1/2} \} \quad (25b)$$

O fato que a cinética seja de primeira ordem e os plotes correspondentes com respeito ao tempo sejam lineares por mais de duas vidas médias, indicam que um dos termos exponenciais com respeito a  $\lambda_2$  ou  $\lambda_3$  deve prevalecer e, portanto, a análise deve considerar o valor relativo de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  quando mudam as constantes de velocidade. Por um programa adequado foram analisadas todas as combinações quando a relação de uma das constantes variava três ordens de magnitude com respeito às outras. Nenhum plote de  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  com respeito a  $k_{12}$  conseguiu produzir uma curva em forma de S.

Se observarmos a figura 22, onde foi plotado  $\ln k'_{12} v$  vs  $\ln(\text{fluxo})$ , veremos que existe uma relação linear a fluxos baixos com um coeficiente angular de dois até  $V = 0,5 \text{ l.min}^{-1}$ , logo a dependên-

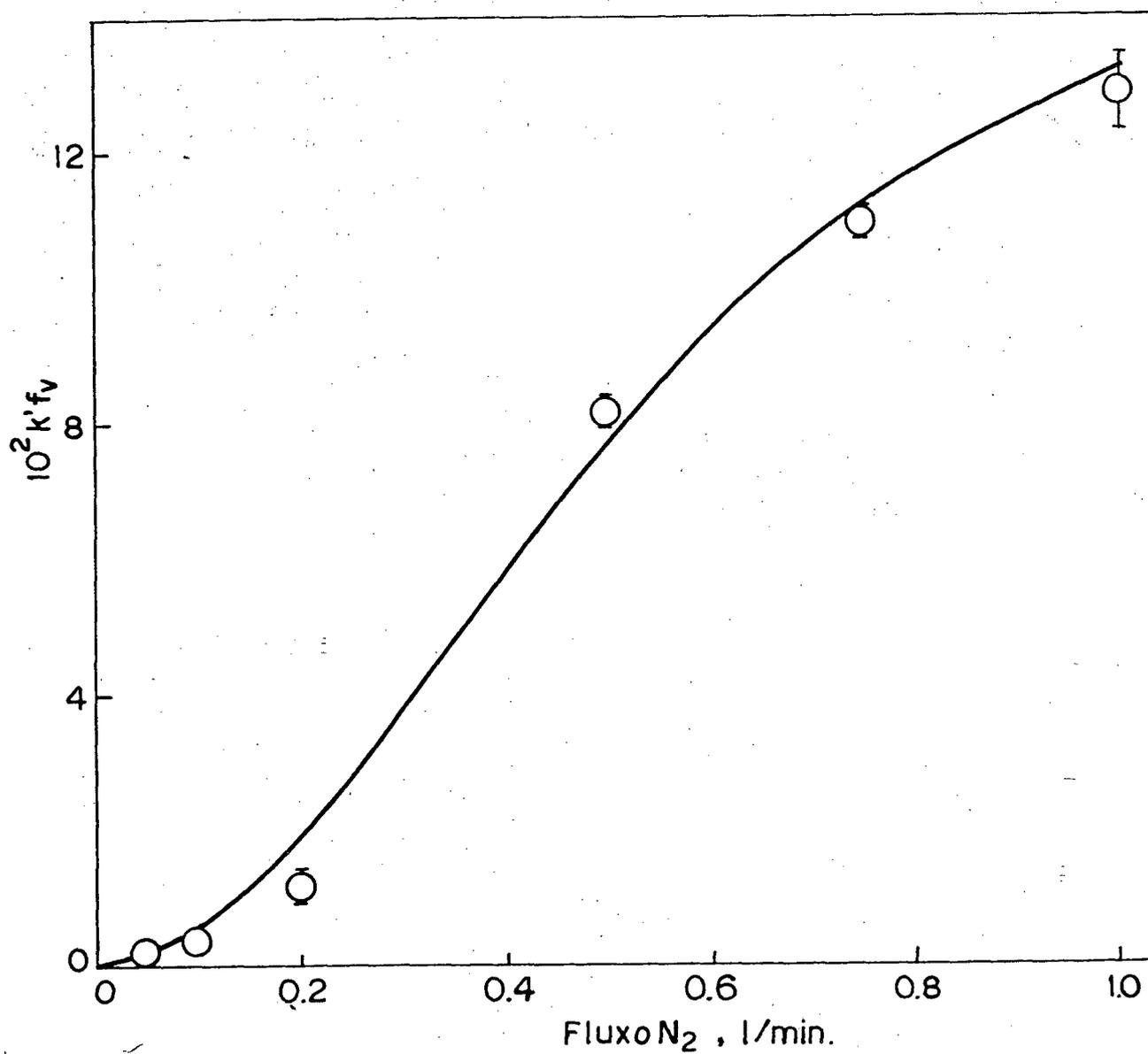
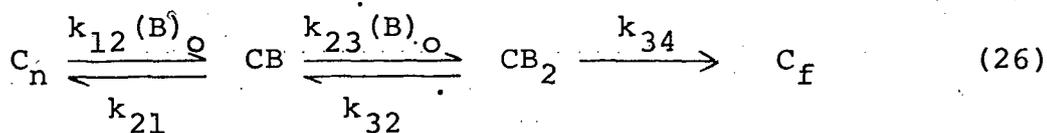


FIGURA 21 - Dependência da função  $f_v$  na flotação de carvão, com respeito ao gás de arraste. Os pontos experimentais foram tomados da Tabela VIII e a curva foi calculada da Equação (32).

cia passa a ser menor. Isto sugere um processo onde a vazões baixas, a dependência de  $k'f_v$  seria de segunda ordem com respeito a vazão e a vazões maiores esta dependência deveria diminuir. Tal esquema foi representado pelo mecanismo 26, onde se assume que a



partícula de carvão flota após ter formado um complexo com duas bolhas. Aplicando a aproximação dos estados estacionários a ambos complexos CB e  $CB_2$  obteve-se a equação 27a e 27b, onde  $(C)_t$  é a

$$(CB) = \frac{k_{12}(C_n)(B)_o + k_{32}(CB_2)}{k_{21} + k_{23}(B)_o} \quad (27a)$$

$$(CB_2) = \frac{k_{23}k_{12}(B)_o^2(C_t)}{(k_{32}+k_{34})k_{21}+k_{23}(B)_o - k_{23}k_{32}(B)_o + k_{23}k_{12}(B)_o^2 \left[ \frac{k_{32} + k_{34}}{k_{23}(B)_o} + 1 \right]} \quad (27b)$$

concentração total de partículas não flotadas. Assim, foi obtida a constante de velocidade dependente da concentração das bolhas (28).

$$k'f_v = \frac{k_{34}k_{23}k_{12}(B)_o^2}{k_{21}k_{32} + k_{34}k_{21} + (k_{34}k_{23} + k_{12}k_{32} + k_{12}k_{34})(B)_o + k_{23}k_{12}(B)_o^2} \quad (28)$$

No regime estacionário o número de bolhas  $N_b$  geradas por unidade de tempo é  $V/\bar{v}_b$ , onde  $V$  é o fluxo ou vazão de gás de arraste e  $\bar{v}_b$  é o volume médio das bolhas. A concentração de bolhas por unidade de volume é proporcional a  $N_b$  (29), onde  $m$  é uma constante

$$(B)_o = m \frac{V}{\bar{v}_b} \quad (29)$$

de proporcionalidade. A substituição de (29) em (28), permite ex-

pressionar  $k_{obs}$  segundo (30).

$$k'f_v = \frac{V^2}{K_1 + K_2V + K_3V^2} \quad (30)$$

onde

$$K_1 = \frac{1}{(m/\bar{v}_b)^2} \left( \frac{k_{21}k_{32} + k_{34}k_{21}}{k_{34}k_{23}k_{12}} \right) \quad (31a)$$

$$K_2 = \frac{1}{m/\bar{v}_b} \left( \frac{k_{34}k_{23} + k_{12}k_{32} + k_{12}k_{34}}{k_{34}k_{23}k_{12}} \right) \quad (31b)$$

$$K_3 = \frac{k_{23}k_{12}}{k_{34}k_{23}k_{12}} \quad (31c)$$

Notamos que  $k'f_v$  pode ser expressa em função de vazão e, portanto, dependente da porosidade da placa que determina o volume  $\bar{v}_b$  que seria uma das características incluídas na constante  $k_s$  (eq. 15), que caracteriza a geometria do tubo de Hallimond.

Considerando os valores obtidos na Tabela IX, por um programa iterativo de aproximação sucessiva, foram calculadas as constantes  $K_1 = 1,86$ ,  $K_2 = 0$  e  $K_3 = 5,65$ . Assim a equação 30 fica reduzida a (32). Onde  $V$  está expresso em  $l.min^{-1}$  e as constantes  $K_1$  e  $K_3$  devem ser normalizadas.

$$k'f_v = \frac{V^2}{K_1 + K_3V^2} \quad (32)$$

A linha contínua na Fig. 22 foi calculada com estes parâmetros. Considerando ambas funções  $f_v$  e  $f_D$  foram traçadas as linhas contínuas nas figuras 16 a 19. Em geral a relação com os valores experimentais é muito boa. A única exceção é a região de baixas vazões e partículas pequenas (Fig. 19), onde os valores experimentais tendem a ser menores que os calculados.

Na figura 21 observamos que a inflexão que determina a forma de S da curva, acontece na região de  $0,4 \text{ l.min}^{-1}$ , onde, segundo a figura 22, a ordem do processo passa de 2, a vazões inferiores, para uma ordem menor que tende a zero, ou seja, uma condição onde a função  $k'f_v$  passa a ser independente da vazão.

Segundo a equação 32 estas mudanças devem-se à alteração da etapa lenta do processo (equação 26). A vazões inferiores a  $0,4 \text{ l.min}^{-1}$  a etapa lenta é a formação do complexo  $CB_2$  e a cinética passa a ser de segunda ordem com respeito à vazão. A vazões superiores o termo  $K_3 \cdot V \gg K_1$  e existe uma queda da ordem que deve chegar a ordem zero, no limite, quando a etapa determinante é a ascensão do complexo partícula/2 bolhas no meio de flotação.

Anfruns e Kitchener<sup>43</sup> mostraram a importância das forças hidrodinâmicas na velocidade de captura da partícula pela bolha, devido à repulsão que pode surgir em alguns casos das interações da dupla camada, que se opõe ao contato partícula/bolha. Outras forças envolvidas são as interações (dispersões) de Van der Waals. Assim, o ângulo de contato é responsável por uma parte da hidrofobicidade.

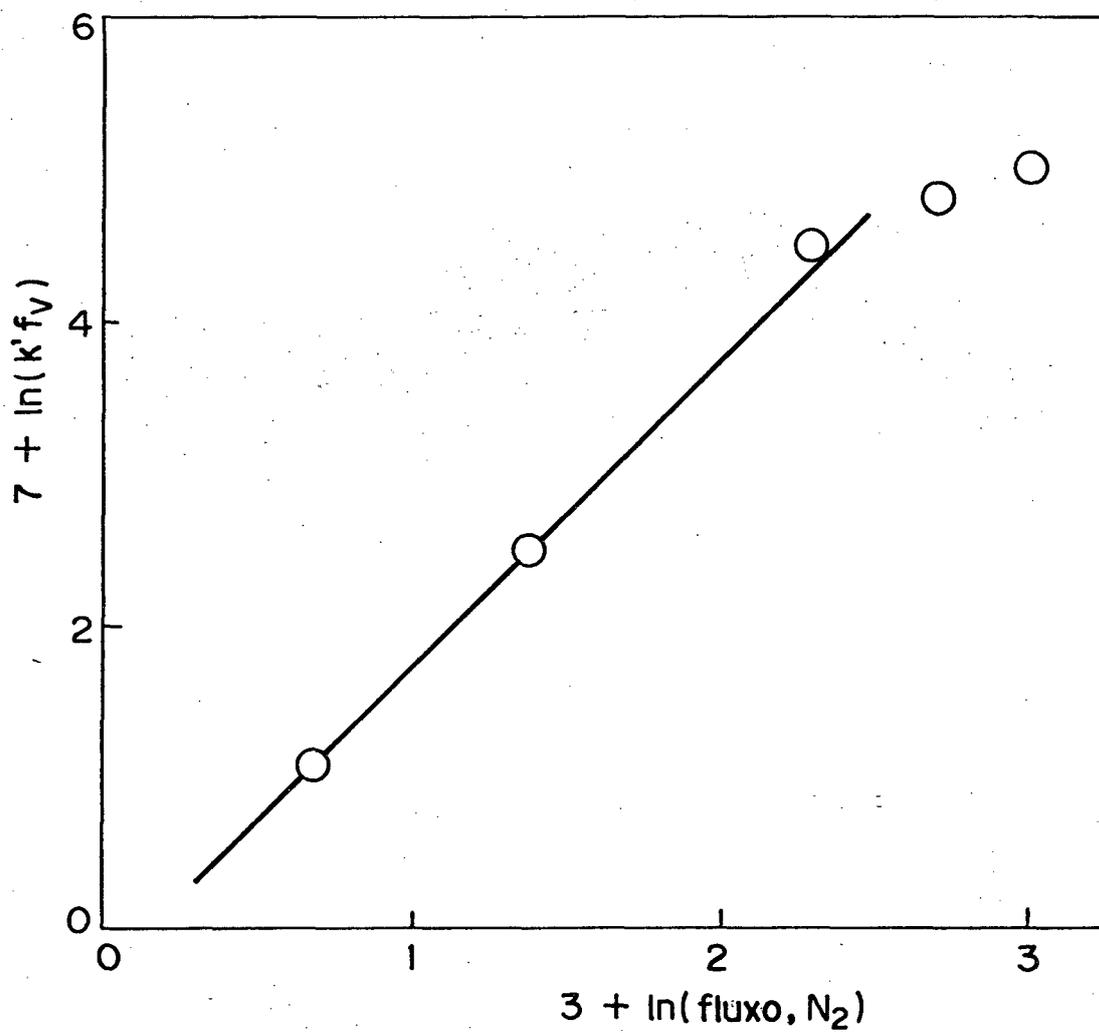


FIGURA 22 - Relação entre  $\ln k'f_v$  e  $\ln (\text{fluxo de } N_2)$ . A linha foi traçada com coeficiente angular igual a 2.

### 3.2. - EFEITO DO pH

O estudo foi realizado com partículas de tamanho 210-297  $\mu\text{m}$ , na faixa de pH 2 - 12, utilizando uma série de tampões a diferentes concentrações e as constantes de velocidade foram extrapoladas à concentração zero de tampão (Tabela X).

A pH 3,0, pH 7,0 e pH 8,0 foram observados com maior detalhe o efeito da concentração de tampão na constante de velocidade. A pH 3,0, o tampão cloroacetato apresenta um aumento exponencial de  $k_{\text{obs}}$  com a concentração na faixa de 30-100 mM (Figura 23), que indica que quando a diferença de concentrações não é muito grande, pode-se assumir uma dependência linear.

A pH 7,0, a constante observada aumentou linearmente com a concentração do tampão fosfato (Figura 24), no entanto a pH 8,0,  $k_{\text{obs}}$  diminui com o aumento da concentração de Tris (Figura 25). Estes resultados mostram que  $k_{\text{obs}}$  deve ser corrigido com respeito à concentração do tampão e que a extrapolação a partir de duas concentrações (10 e 50 mM) dá valores corretos, mas não é possível fazer qualquer previsão da magnitude e sentido do efeito do tampão.

O efeito pode ser consequência da mudança da energia superficial da partícula devido à absorção do tampão. Recentes técnicas permitem estudar uma grande quantidade de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas<sup>64</sup>, podendo-se determinar a confirmação, por exemplo de ácido mono e dicarboxílico sobre a superfície de prata coloidal<sup>65</sup>.

As constantes de velocidade  $k_0$ , extrapoladas a concentração de tampão zero (Tabela XI), não apresentam mudanças muito grandes com o pH. Entre o mínimo a pH 7,0 e o máximo observado a pH 11,7, existe uma variação de menos de uma ordem de magnitude. O perfil de pH (Figura 26) apresenta um mínimo a pH 7,0. A pH's meno

TABELA X - Medidas das constantes de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) a diferentes concentrações de tampão e pH, a 25°C.<sup>a</sup>

Tampão		pH	$10^3 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	$10^3 \cdot k_{obs}, s^{-1}$ (média)
HCl	0,01 M	2,0	5,68;3,53;4,21	4,47
Cloroacetato	0,01 M	3,0	4,12;5,41;5,25;3,41; 3,34	4,30
Cloroacetato	0,03 M	3,0	16,29; 11,42	13,86
Cloroacetato	0,05 M	3,0	25,29;23,16;16,12; 16,46;14,70;14,46	18,37
Cloroacetato	0,08 M	3,0	35,49;48,91	42,20
Cloroacetato	0,10 M	3,0	76,35;83,79	80,07
Formiato	0,01 M	3,0	8,23;3,48;10,96; 4,45	6,78
Formiato	0,05 M	3,0	14,59;14,99;15,71; 12,51	14,45
Cloroacetato	0,01 M	4,0	3,72;2,33;5,46;6,03	4,39
Cloroacetato	0,05 M	4,0	4,39;4,18;3,10	3,89
Succinato	0,01 M	5,0	4,63; 4,98	4,81
Succinato	0,05 M	5,0	3,33;4,27;3,96	3,85
Succinato	0,01 M	6,0	3,89;2,15;3,03	3,02
Succinato	0,05 M	6,0	3,06;2,61;2,51;1,86	2,51
Fosfato	0,01 M	7,0	3,81;2,59;3,56;2,21; 2,91;2,07;2,42	2,80
Fosfato	0,03 M	7,0	3,39;2,46;3,57;4,71	3,53
Fosfato	0,05 M	7,0	5,02;2,69;3,83;3,31; 7,93	4,56
Fosfato	0,08 M	7,0	4,35;4,22;5,65;7,12	5,34
Fosfato	0,10	7,0	6,86;5,53;6,23	6,21

(cont.)

(Continuação da TABELA X)

Tampão		pH	$10^3 \cdot k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	$10^3 \cdot k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ (média)
Tris	0,01 M	8,0	4,25; 3,56	3,91
Tris	0,03 M	8,0	3,28; 3,81; 3,02; 2,37	3,12
Tris	0,05 M	8,0	2,80; 2,60; 4,28; 2,36; 3,09	3,03
Tris	0,08 M	8,0	3,80; 2,37; 2,64; 1,52	2,58
Tris	0,10 M	8,0	3,06; 3,02	3,04
Carbonato	0,01 M	9,0	4,20; 5,39; 5,88; 5,96	5,36
Carbonato	0,05 M	9,0	6,60; 4,88; 5,16; 5,41; 5,99	5,61
Carbonato	0,01 M	10,0	6,42; 4,79	5,61
Carbonato	0,05 M	10,0	4,00; 3,81; 3,78; 2,63	3,56
Carbonato	0,01 M	11,0	3,95; 2,18; 3,09; 2,37; 5,68; 3,01; 4,20; 2,97	3,43
Carbonato	0,05 M	11,0	2,91; 2,80; 2,94; 3,95; 4,93; 6,94; 2,60; 8,34	4,43
NaOH	0,01 M	11,7	18,82; 17,32; 18,28	18,14

a) Granulometria 210-297  $\mu\text{m}$ , agitação 710 rpm, fluxo de nitrogênio 0,2  $\ell/\text{min}$ .

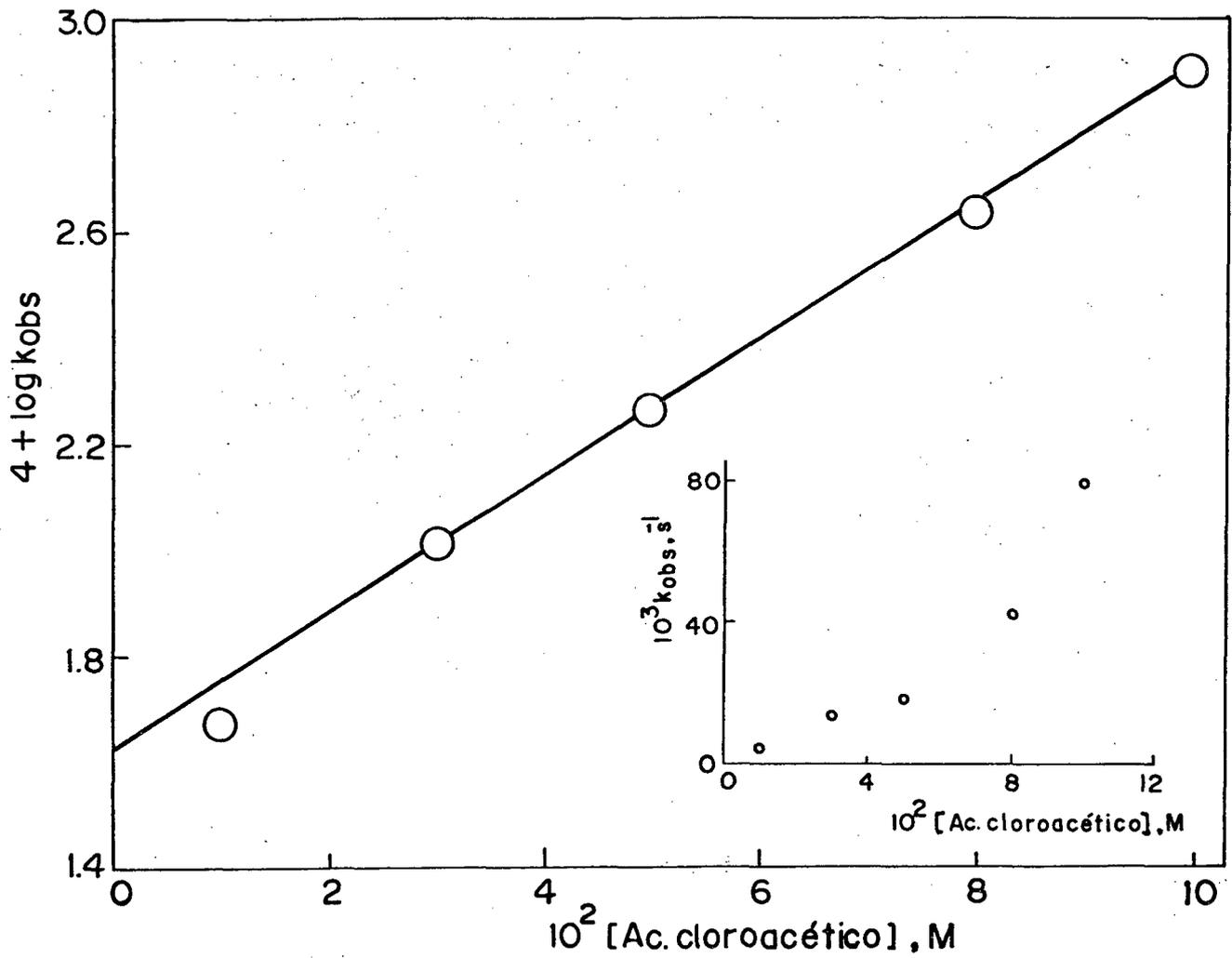


FIGURA 23 - Efeito do tampão Ácido cloroacético pH 3,0 na constante de velocidade de flotação de carvão a 25°C; granulometria 210-297  $\mu\text{m}$ ; agitação 710 rpm; fluxo de  $\text{N}_2$  0,2  $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ .

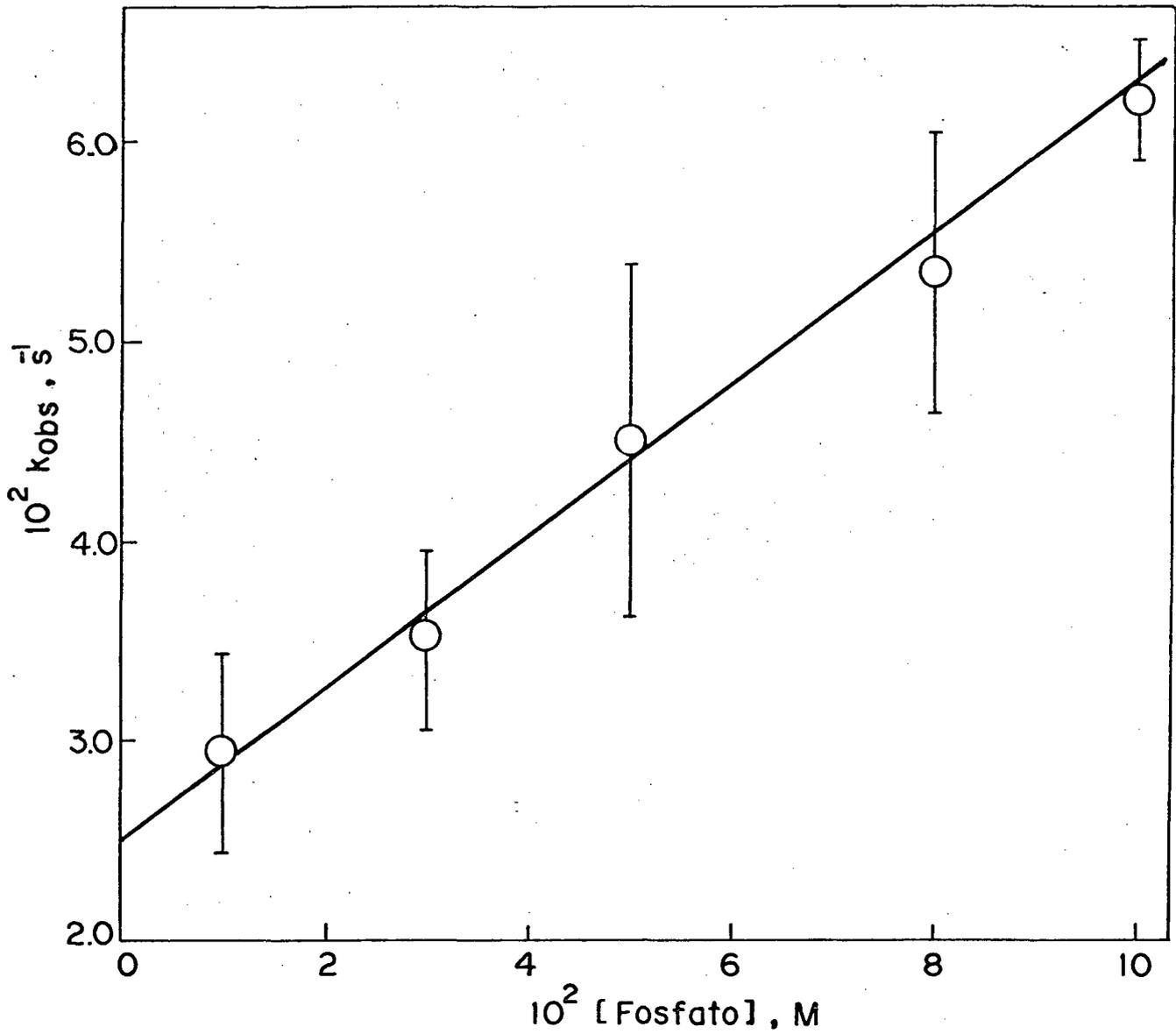


FIGURA 24 - Efeito do tampão Fosfato pH 7,0 na constante de velocidade de flotação de carvão a 25°C; granulometria 210-297  $\mu\text{m}$ ; agitação 710 rpm; fluxo de  $\text{N}_2$  0,2  $\ell.\text{min}^{-1}$ .

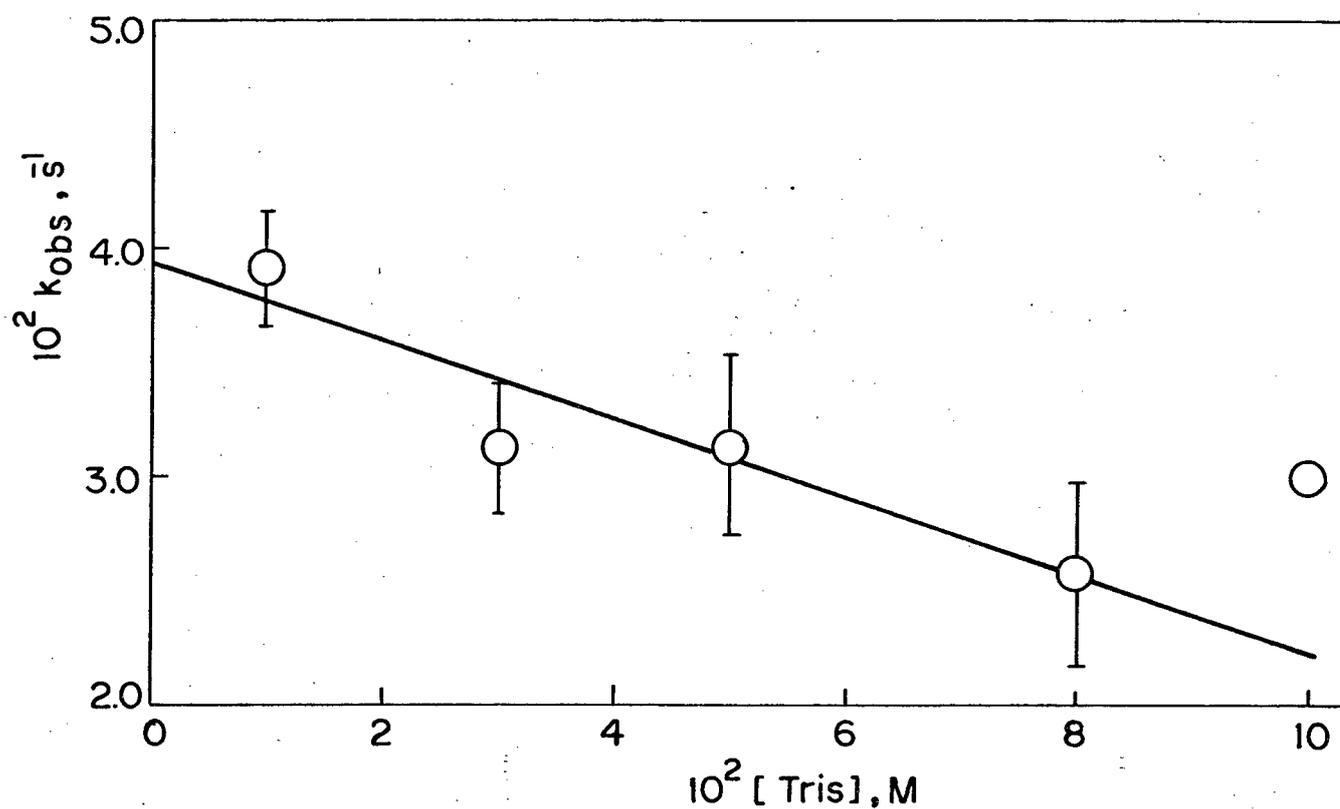


FIGURA 25 - Efeito do tampão Tris pH 8,0 na constante de velocidade de flotação de carvão a 25°C; granulometria 210-297  $\mu m$ ; agitação 710 rpm; fluxo de  $N_2$  0,2  $\ell \cdot \text{min}^{-1}$ .

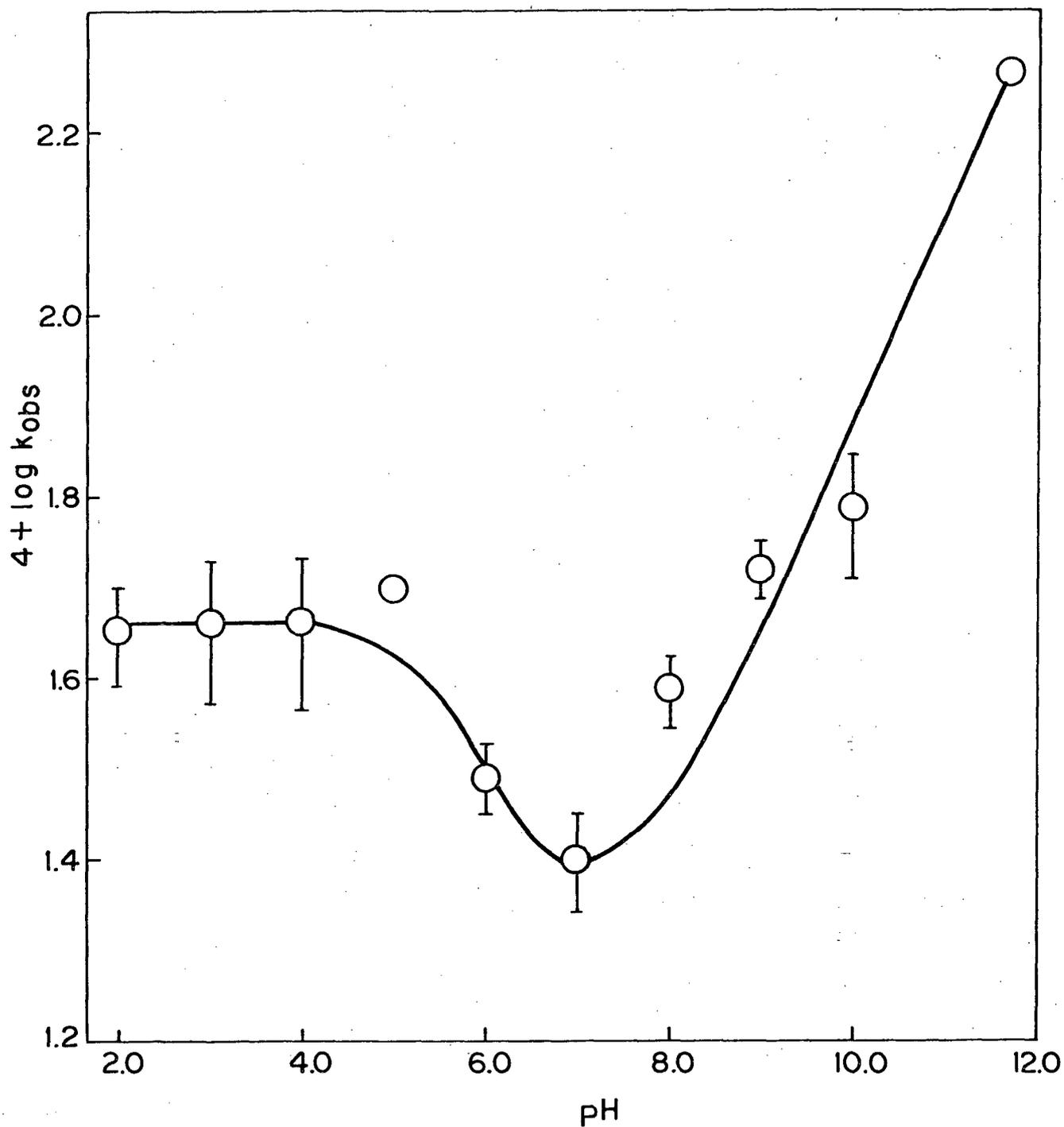


FIGURA 26 - Perfil de pH do  $\log k_{obs}$  da flotação de carvão a 25°C; granulometria 210-297  $\mu\text{m}$ ; agitação 710 rpm; fluxo de  $\text{N}_2$  0,2  $\ell.\text{min}^{-1}$ ; as constantes de velocidade foram extrapoladas à concentração zero de tampão. A curva contínua foi calculada da equação (34).

TABELA XI - Efeito do pH na constante de velocidade observada,

 $(k_{obs})$ , a 25°C.<sup>a</sup>

pH	$10^3 \cdot k_o, s^{-1}$ <sup>b</sup>	$k_{rel.}$ <sup>c</sup>	$4 + \log k_o$
2,0	4,47 <sup>d</sup>	1,79	1,65
3,0	4,59 <sup>e</sup>	1,83	1,66
4,0	4,58	1,83	1,66
5,0	5,00	2,00	1,70
6,0	3,11	1,24	1,49
7,0	2,50	1,00	1,40
8,0	3,91	1,56	1,59
9,0	5,20	2,08	1,72
10,0	6,15	2,46	1,79
11,7	18,14 <sup>d</sup>	7,26	2,26

a) Granulometria 210-297  $\mu$ m, agitação 710 rpm, fluxo de nitrogênio 0,2  $\ell$ /min.

b) Extrapolado a concentração zero de tampão.

c) Relativo a  $k_{obs}$  a pH 7,0 .

d) Não extrapolado a tampão zero.

e) Valor médio tirado de 2 constantes com tampão formiato e cloroacetato, a pH 3,0 .

res a constante de velocidade aumenta até um platô que começa a pH c.a. 4. A pH's maiores de 7,  $k_o$  aumenta linearmente.

Para a análise da função  $f_{pH}$ , consideramos que  $k_o = k'' f_{pH}$  e que se considerarmos a constante relativa  $k_{rel}$ , com respeito a observada a pH 7 ( $k_7$ ) teremos que  $k_{rel} = f_{pH}/f_7$ .

A função de dependência do pH pode ser representada segundo a equação (33)<sup>69</sup>.

$$k_{rel} = \frac{k_n (a_H/K^+)^n + k_m (K^-/a_H)^m + k_p}{\frac{a_H}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_H/K^+)^n}{1 - (a_H/K^+)} \right] + \frac{K^-}{a_H} \left[ \frac{1 - (K^-/a_H)^m}{1 - K^-/a_H} \right] + 1} \quad (33)$$

Considerando que  $k_{rel}$  aumenta na região ácida e básica, foi assumido que o complexo partícula/bolha com carga zero não flota e portanto que  $k_p = 0$ . Por um programa iterativo de aproximação sucessiva foram calculadas as constantes  $n = 0,52$ ;  $m = 0,23$ ;  $k_n = 1,35 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e  $k_m = 1,95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $pK^+ = 5,80$  e  $pK^- = 14,08$ . Com estes valores foi traçada a curva contínua da Figura 27.

Fazemos notar que  $k_n$  e  $k_m$  são valores relativos com respeito a  $f_7$ , onde  $k_n = k'_n/f_7$  e  $k_m = k'_m/f_7$ , portanto multiplicando  $k_{rel}$  por  $k_7 = k'' f_7$  teremos a Equação (34)

$$k_o = k'' f_{pH} = k_{rel} \cdot k'' f_7 = \frac{k'' \left[ (a_H/K^+)^n + k_m/k_n (K^-/a_H)^m \right]}{\frac{a_H}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_H/K^+)^n}{1 - a_H/K^+} \right] + \frac{K^-}{a_H} \left[ \frac{1 - (K^-/a_H)^m}{1 - K^-/a_H} \right] + 1} \quad (34)$$

onde  $k_m/k_n = 14,44$ , definindo assim a função  $f_{pH}$ . Na Figura 26 a curva contínua foi calculada segundo a Equação 34.

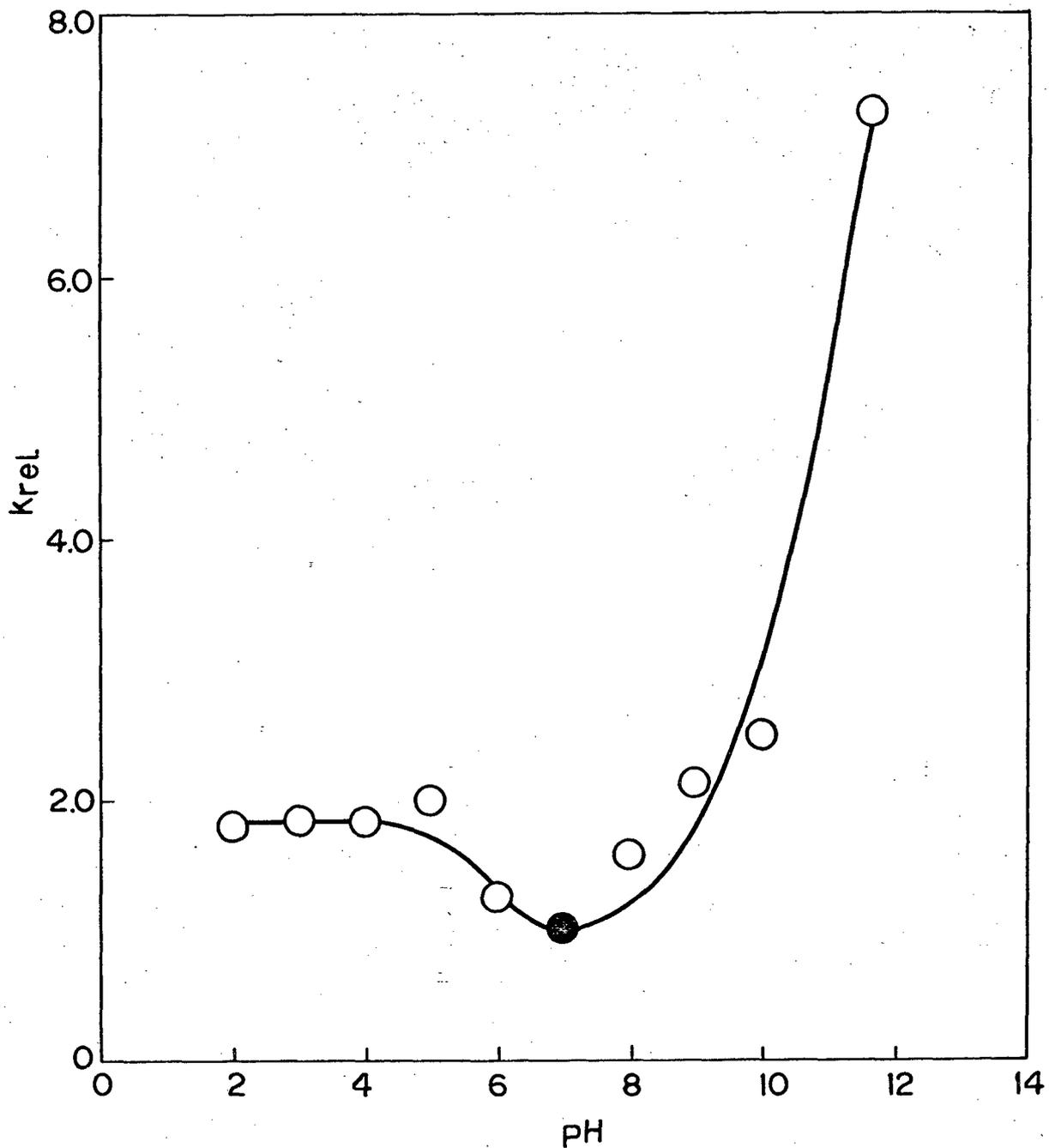


FIGURA 27 - Perfil do pH das constantes relativas (com respeito a pH 7) da flotação de carvão a 25°C; granulometria 210-297  $\mu\text{m}$ ; agitação 710 rpm; fluxo de  $\text{N}_2$  0,2  $\ell \cdot \text{min}^{-1}$ ; as constantes de velocidade foram extrapoladas à concentração zero de tampão. A curva contínua foi calculada da equação (33).

Estudos feitos por Sun e Wen <sup>70</sup> sobre o comportamento eletrocinético de carvões com diversos graus de oxidação e diferentes ranks, mostram que o potencial zeta e o potencial de ionização eletrocinético (PIE) do carvão é uma função do conteúdo de oxigênio contido nos grupos funcionais da superfície do carvão; como hidroxila, carbonila, carboxila e metoxila. A superfície do carvão apresenta-se, portanto, negativamente carregada em meio aquoso. O valor negativo do potencial zeta aumentou com o decréscimo do rank e com o aumento do pH. Isto se deve ao fato de que com a diminuição do rank há um aumento do conteúdo de oxigênio. Com o aumento do pH aumenta a concentração de íons na solução, as quais podem-se adsorver na superfície ou grupos ácidos da superfície podem-se ionizar deixando a superfície carregada negativamente.

Experimentos feitos por Collins e Jameson <sup>54,55</sup> mostraram claramente que na flotação de partículas finas a velocidade de flotação é altamente dependente da carga superficial da bolha e da partícula. Quando a eletromobilidade de partículas de poliestireno foi mudada de 2,5 para 5,0  $\mu\text{m/s/V/cm}$ , correspondendo a uma alteração do potencial zeta de 30 para 60 mV, a constante de velocidade mudou de uma ordem de magnitude.

A medida da mobilidade das partículas e bolhas, entretanto, mostrou que num determinado meio, tanto as partículas de poliestireno quanto as bolhas possuem cargas de mesmo sinal, o que causa uma repulsão da dupla camada entre partículas e bolhas quando ambos coalescem para formar o complexo partícula/bolha. A velocidade de flotação máxima foi encontrada quando o potencial zeta era zero, pois neste ponto tanto a partícula como a bolha não possuem carga superficial e, portanto, não ocorre repulsão da dupla camada, no entanto, neste valor de potencial zeta ocorre a floculação. Segundo Kruyt <sup>66</sup> o potencial zeta crítico para a floculação de suspensões está no intervalo de 25 a 30 mV.

Derjaguin e Dukhin<sup>62</sup> fizeram um estudo da velocidade de flotação em função das forças que atuam na aproximação da partícula com a bolha. Eles propuseram que a aproximação de partículas finas na superfície da bolha ocorre em três estágios correspondendo aos movimentos das partículas através de três zonas existentes na superfície da bolha. A terceira zona é a mais interna e corresponde à camada de molhabilidade, é de tal espessura que surgem pressões de repulsão positivas ou negativas, interferindo na camada entre partículas e a bolha. A segunda zona é a camada limite de difusão da bolha. A primeira foi considerada como sendo todo o líquido além da segunda zona e não possui nenhuma força superficial.

As partículas movem-se através da primeira zona sob ação da gravidade e da inércia. A análise do movimento das partículas sob a ação dessas forças fornece o tamanho crítico da partícula, abaixo do qual o contato com a superfície da bolha é impossível, desde que se desprezem as forças atuantes na segunda e terceira zona.

A avaliação das forças atuantes na terceira zona, os quais determinam o comportamento da película de molhabilidade interferindo na camada entre a bolha e a partícula, podem ser representadas pelas forças de repulsão, que englobam as forças de Van der Waals, de natureza eletrostática e aquelas relacionadas com as mudanças estruturais nas camadas limite de separação. Uma análise dessas forças permite obter condições para a ruptura do filme de molhabilidade e a sucessiva formação de uma área de molhabilidade. Quando estas condições são cumpridas a cinética depende somente dos estágios 1 e 2.

O valor do potencial zeta das partículas é muito sensível aos sais presentes na solução e ao método usado para modificação do pH<sup>47</sup>.

### 3.3. - COMPARAÇÃO DAS FUNÇÕES $f_D$ , $f_V$ , $f_{pH}$ DA CINÉTICA DE FLOTAÇÃO DE CARVÃO E PIRITA

As funções  $f_D$  e  $k'f_V$  foram obtidas a pH 6 em presença de succinato 50 mM. O efeito do succinato como tampão é pequeno, como pode ser observado para partículas 420 - 590  $\mu\text{m}$  e fluxo de  $\text{N}_2$  de 1  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ , figura 10, e para partículas de tamanho 210 - 297  $\mu\text{m}$  e fluxo de  $\text{N}_2$  de 0,2  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ , a pH 5 e 6 (Tabela X).

O valor da função  $f_{pH}$  é arbitrária com respeito as outras funções porque foi obtido da divisão por  $k_n$ , na equação 34. Considerando esta definição de  $f_{pH}$ , a função  $k'f_V = k_s k_i f_{pH} f_V$  pode ser expressa como  $k_s k_i f_V$  dividindo por 0.724 que é o valor de  $f_{pH}$  a pH 6, assim, as constantes  $K_1$  e  $K_3$  da equação 32 podem ser corrigidas pelas seguintes relações:

$$K_1 f_{pH} = K_1' = \frac{K_1''}{k_s k_i} = 1.86 \times 0.724 = 1.35$$

$$K_3 f_{pH} = K_3' = \frac{K_3''}{k_s k_i} = 5.65 \times 0.724 = 4.09$$

A equação para  $k_{\text{obs}}$  ou ( $k_o$ ) com as restrições feitas com respeito ao tampão, pode ser escrita da seguinte forma:

$$k_{\text{obs}} = \frac{v^2}{K_1' + K_3' v^2} \cdot [\exp(-1.56\bar{D})] \cdot \left\{ \frac{(aH/K^+)^n + (km/k_n)(K^-/aH)^m}{\frac{a_H}{K^+} \left[ \frac{1-(aH/K^+)^n}{1-aH/K^+} \right] + \frac{K^-}{a_H} \left[ \frac{1-(K^-/aH)^m}{1-(K^-/aH)} \right] + 1} \right\} \quad (34a)$$

$$K_1' = 1.35 \quad n = 0.52 \quad pK^+ = 5.80 \quad km/k_n = 14.44$$

$$K_3' = 4.09 \quad m = 0.23 \quad pK^- = 14.08$$

A validade da hipótese de poder expressar  $k_{obs}$  segundo a equação 15 é reforçada pelos resultados obtidos na tabela XIa. Ainda que a constante  $k_s k_i$  não pode ser calculada no caso do carvão, o termo  $k_s k_i f_v$  é constante, dentro do erro experimental é igual a  $7.01 \times 10^{-3}$  entre pH 2 e 11.7.

Na tabela XIb aparece o cálculo da constante  $k_s k_i$  para a flotação da pirita. Considerando a complexidade da função  $k_{obs}$  ou ( $k_o$ ), os valores são razoavelmente constantes e dependem, como era de se esperar, da porosidade, e, portanto, do volume das bolhas.

As comparações ainda que relativas entre as funções  $f_D$ ,  $f_v$  e  $f_{pH}$  da flotação de carvão e pirita podem dar informações importantes na separação destes minerais.

A função  $f_D$  pode ser facilmente representada através de um plote de  $\ln f_D$  vs  $\bar{D}$  e não apresenta dificuldade na separação de outras constantes. O plote de  $f_D$  de carvão e pirita com respeito ao diâmetro médio  $\bar{D}$  (Figura 28), indica que quanto menor o diâmetro das partículas as velocidades da flotação tendem a ser iguais, sendo um dos fatores que dificultam a separação de finos<sup>48</sup>. Por exemplo, partículas de carvão de 600  $\mu m$  flotariam à mesma velocidade que partículas de pirita de 50  $\mu m$ , se os outros fatores da constantes de velocidade forem iguais.

A função  $f_v$  no caso do carvão contém as constantes  $k_s k_i$  e, portanto, as curvas apresentadas através do plote de  $\log$  de  $f_v$  vs fluxo apresentam uma posição relativa dependente do valor de  $k_s k_i$ . Uma forma alternativa de resolver este problema seria incluir na função  $f_v$  da pirita as constantes  $k_s k_i$ , mas por outro lado introduziríamos outros parâmetros na avaliação. Na figura 29 aparece a comparação entre a função dependente do fluxo para a pirita e o carvão. A função tende a um platô para o carvão enquanto que a função da pirita aumenta para fluxos maiores. Uma me

TABELA XIa. Cálculo do fator  $k_s k_i f_v$  na flotação do carvão.

pH	$10^3 k_o^a$	$10^2 f_{pH}^b$	$10^3 k_s k_i f_v^c$
2	4,47	100	6,64
3	4,59	10	6,82
4	4,58	99,4	6,85
5	5,00	93,7	7,93
6	3,11	72,4	6,38
7	2,50	54,9	6,77
8	3,91	64,5	8,88
9	5,20	100	7,73
10	6,15	167	5,47
11,7	18,14	408	6,61
			Média 7,01 $\pm$ 0,95

a) Da tabela XI,  $\bar{D} = 254 \mu\text{m}$ ;

b) Da equação 34;

c) Considerando  $k_o/f_{pH} \cdot f_D$ , onde  $f_D = 0,673$  para  $\bar{D} = 0,254 \mu\text{m}$  segundo  $f_D = \exp(-1,56 \bar{D})$ .

TABELA XIb. Cálculo da constante  $k_s k_i$  na flotação da pirita. <sup>a</sup>

$$k_o = (k_s k_i) 10^{a\bar{D}} \cdot v_b^3 \cdot \left\{ \frac{1}{\frac{a_H}{K^+} \left[ \frac{1 - \left(\frac{a_H}{K^+}\right)^n}{1 - \frac{a_H}{K^+}} \right] + \frac{K^-}{a_H} \left[ \frac{1 - (K^-/a_H)^m}{1 - K^-/a_H} \right] + 1} \right\}$$

$10^3 k_o, s^{-1}$	pH	$\bar{D}$	$f_{pH}$	$f_D$	Porosidade	$10^2 (k_s k_i)$
5,99	2,0	0,18	0,287	0,112	1	18,63
14,05	4,0	0,18	0,589	0,112	1	21,30
16,00	5,0	0,18	0,793	0,112	1	18,01
17,94	6,0	0,18	0,938	0,112	1	17,08
21,90	8,0	0,18	0,974	0,112	1	20,08
15,35	10,0	0,18	0,780	0,112	1	17,57
14,56	12,0	0,18	0,524	0,112	1	24,81
Média 19,64 $\pm$ 2,71 (13,8%)						
3,60	5,0	0,18	0,793	0,112	2	4,05
5,15	6,0	0,18	0,938	0,112	2	4,90
6,53	8,0	0,18	0,974	0,112	2	5,99
4,30	9,0	0,18	0,905	0,112	2	4,24
0,95	3,0	0,25	0,414	0,048	2	4,78
1,55	5,0	0,25	0,793	0,048	2	4,07
1,73	6,0	0,25	0,938	0,048	2	3,84
2,97	7,0	0,25	0,985	0,048	2	6,28
2,19	8,0	0,25	0,974	0,048	2	4,68
1,45	9,0	0,25	0,905	0,048	2	3,34
0,78	11,0	0,25	0,643	0,048	2	2,53
Média 4,43 $\pm$ 1,08 (24%)						

(cont.)

Continuação da Tabela XIb.

$10^3 k_o, s^{-1}$	pH	$\bar{D}$	$f_{pH}$	$f_D$	Porosidade	$10^2 (k_s k_i)$
13,20	5,0	0,18	0,793	0,112	3	14,86
11,42	11,0	0,18	0,643	0,112	3	15,86
7,81	12,0	0,18	0,524	0,112	3	13,31
Média						$14,68 \pm 1,28(8,7\%)$

a)  $10^{a\bar{D}}$ ;  $a = -5,28$

$f_{pH}$ ;  $n = 0,16$ ;  $m = 0,09$ ;  $pK^+ = 5,39$ ;  $pK^- = 8,88$

$v_b = 1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

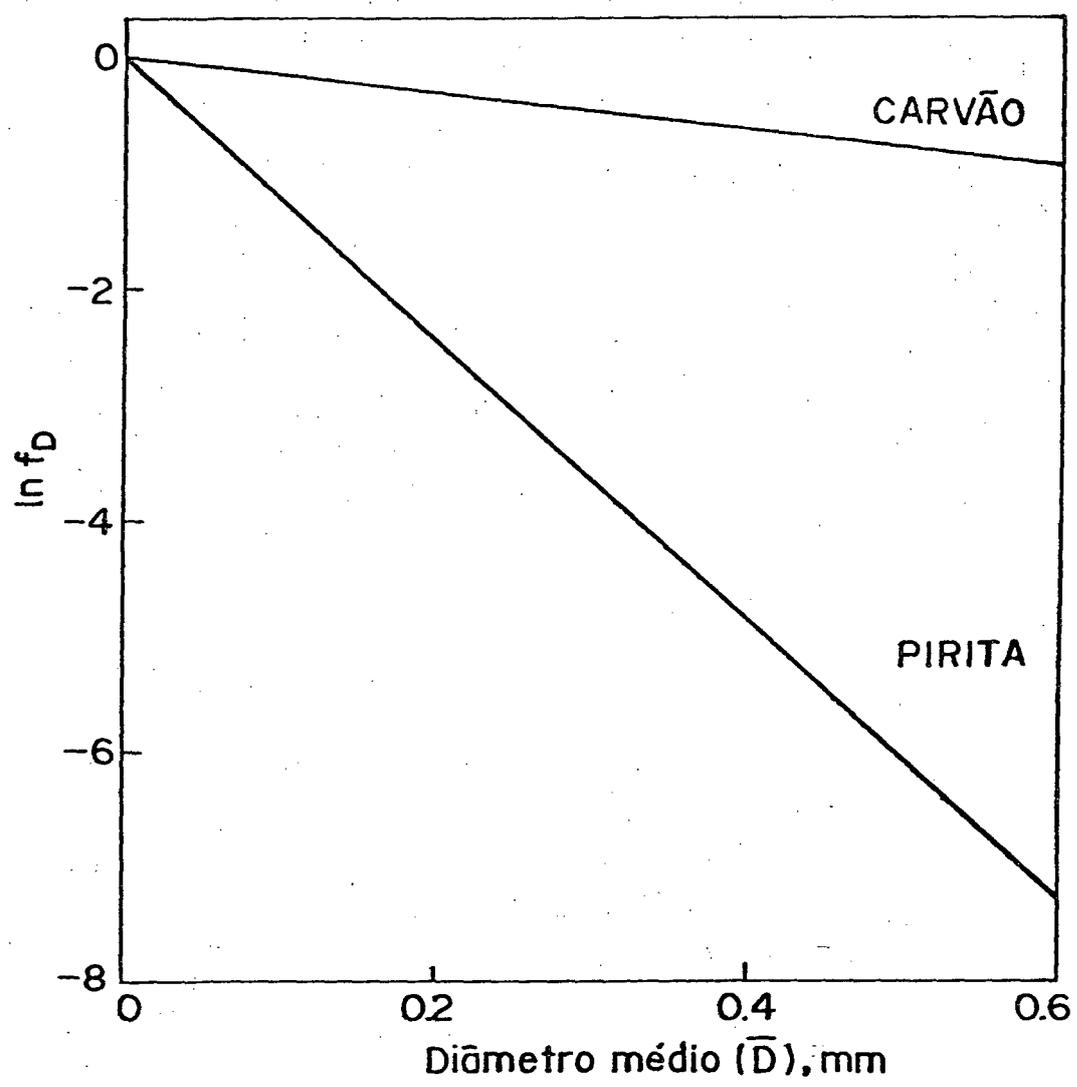


FIGURA 28 - Relação entre as funções  $f_D$  para a flotação de carvão e da pirita com o diâmetro médio  $\bar{D}$ .

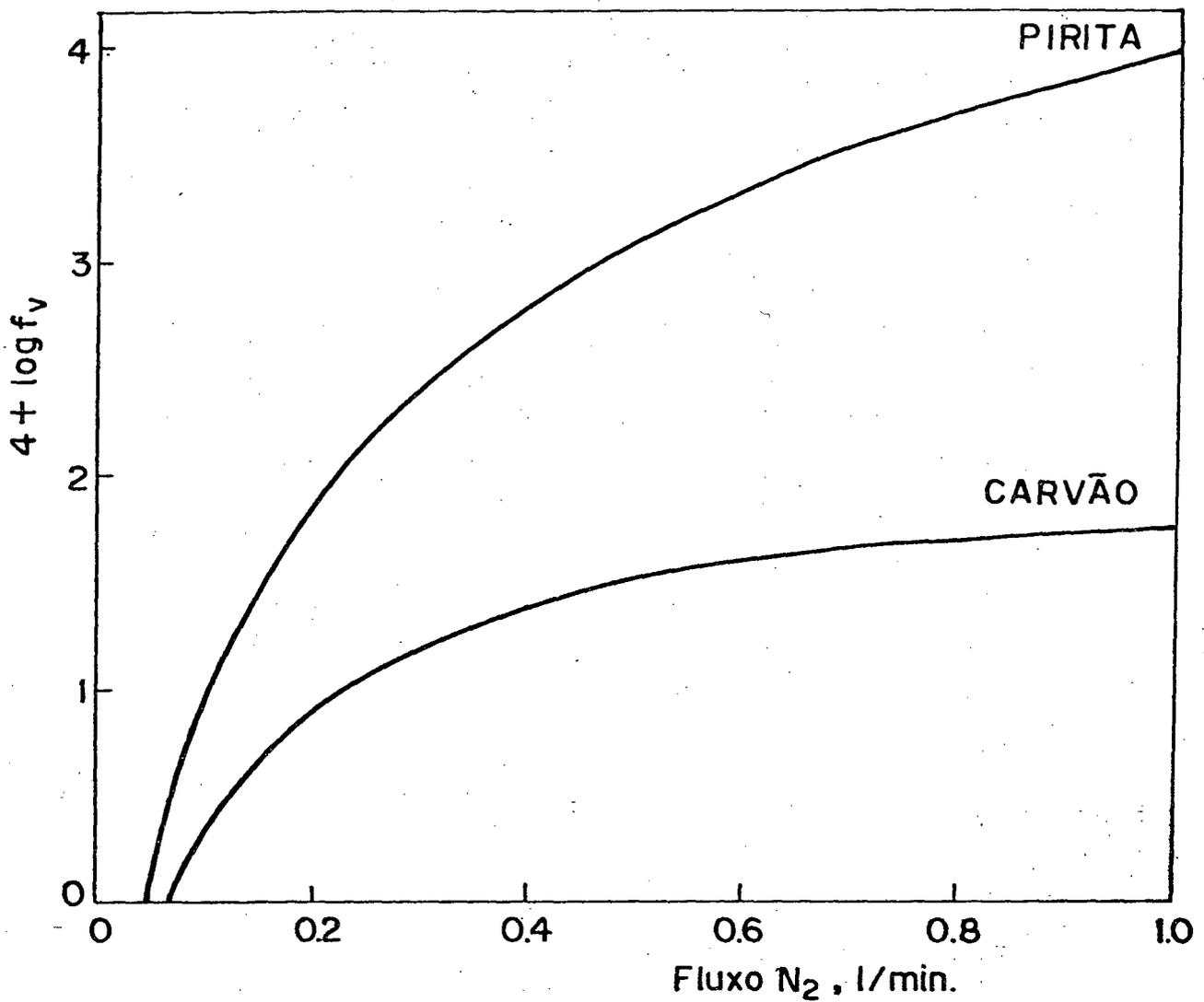


FIGURA 29 - Relação entre as funções  $f_v$  para a flotação de carvão e pirita com o fluxo de gás.

lhor separação quando o fluxo de gás diminui tem sido observado experimentalmente<sup>48</sup>. A função  $f_{pH}$  pode ser apresentada através do plote de  $\log f_{pH}$  vs pH, onde as curvas apresentam uma posição relativa, já que no caso do carvão  $f_{pH}$  foi obtido da equação 34 pela divisão por  $k_n$  (Figura 30). Observa-se que aumenta a partir da região neutra. Zimmerman<sup>67</sup> demonstrou que o conteúdo de enxofre no carvão flotado diminui quando o pH aumenta de 4 para 11, concordando com este resultado, ainda que os tipos de carvões são diferentes.

Podemos concluir que o tratamento proposto chega a resultados consistentes com os dados experimentais, e proporciona um método para otimizar a separação de carvão e pirita.

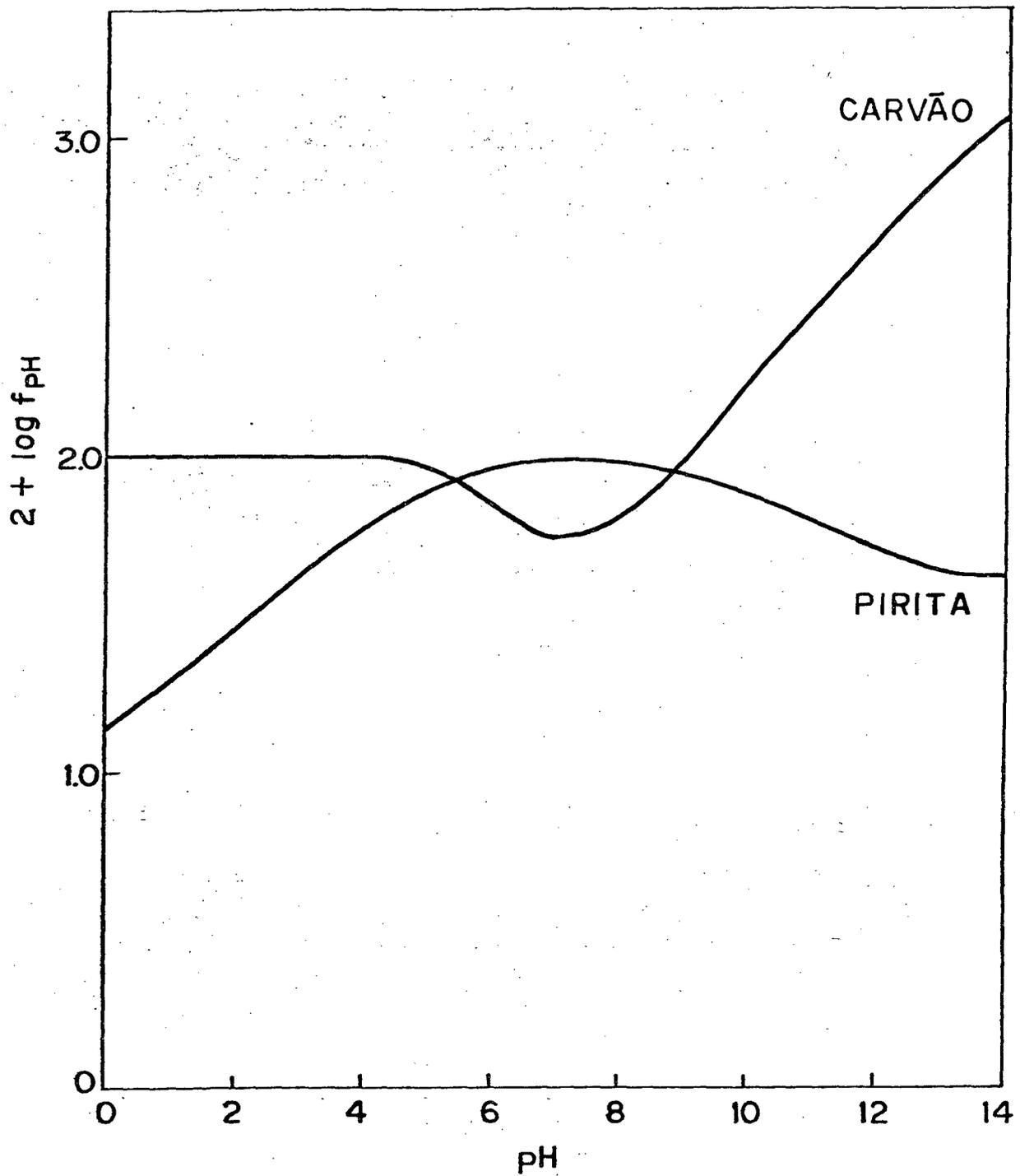


FIGURA 30 - Relação entre as funções  $f_{pH}$  para a flotação do carvão e da pirita com o pH.

### 3.4. - EFEITO DE COLETORES NA FLOTAÇÃO DE PIRITA.

Entre os principais fatores que determinam a velocidade de flotação, estão a carga que acompanha a partícula e a bolha, e a hidrofobicidade da superfície da partícula<sup>55</sup>.

Na Tabela XII aparecem os valores do potencial zeta medido para partículas de pirita, em função do pH. Não existe uma relação entre estes valores e as constante de velocidade relativa da pirita. Porém se compararmos o  $\log k_{rel}$  com o produto dos potenciais zeta da pirita ( $\zeta_{pi}$ ) e das bolhas ( $\zeta_b$ ), Figura 31, aparece uma razoável correlação linear (35) (Figura 32)

$$\log k_{rel} = 4.76 \times 10^{-4} \zeta_{pi} \cdot \zeta_b - 0.20 \quad (35)$$

$$r = 0.698$$

Nota-se uma tendência a menores valores de  $\log k_{rel}$  na vizinhança de  $\zeta_{pi} \cdot \zeta_b = 0$ , onde a tendência do complexo seria flocular.

A constante  $k_{rel} = k_{obs}/k_6$ , segundo a equação (17), depende somente do pH, e a constante de velocidade deveria estar determinada pela hidrofobicidade e potencial zeta da partícula e pelo potencial da bolha. Se ambas espécies tem a mesma carga e ela varia com o pH, o produto de  $\zeta_{pi} \cdot \zeta_b$  deveria ser inversamente proporcional à constante de velocidade, desde que a repulsão aumentaria<sup>55</sup>. Portanto a equação (35) prediz uma dependência oposta à esperada.

TABELA XII - Relação entre  $k_{rel}$  da flotação de pirita e potencial zeta de pirita e bolhas, a diferentes pH's, a 25°C.<sup>a</sup>

pH	$1 + \log k_{rel}^b$	$\zeta_{pirita}, mV^c$	$\zeta_{bolha}, mV^{c,d}$	$\zeta_{pi} \cdot \zeta_b$
2,0	0,56	+ 9,5	(0,0)	0,0
2,5		+ 8,35	(-1,0)	- 8,4
3,0	0,72	+ 5,14	(-2,8)	-14,4
3,5		0,0	-5	0,0
4,0	0,87	(- 2,6)	-10	+26
4,5		(- 5,0)	-14	+70
5,0	1,00	(- 7,0)	-22	+154
5,5		(- 8,4)	-29	+243,6
5,6		-12,59		
6,0	1,07	(- 9,2)	-40	+368
6,1		- 9,51		
6,3		- 8,22		
6,5		(- 9,5)	-43	+408,5
7,0	1,09	(-10,0)	-44	+440
7,1		-10,15		
7,2		- 9,77		
7,5		(-12,20)	-43	+524,6
8,0	1,09	-14,65	-41	+600,7
8,3		-12,98		

(continua)

(continuação da TABELA XII)

pH	b		c		c, d
	$1 + \log k_{rel}$	$\zeta_{pirita}, mV$	$\zeta_{bolha}, mV$	$\zeta_{pi} \cdot \zeta_b$	
8,5		(-15,0)	-39	+585	
9,0	1,06	(-16,0)	-37	+592	
9,2		-19,15			
9,5		(-17,4)	-33	+574,2	
10,0	0,99	(-18,8)	-30	+564	
10,3		-19,53			
10,5		(-20,5)	-25	+512,5	
11,0	0,91	(-22,4)	(-20)	+448	
11,1		-22,62			
11,5		(-25)	(-15)	+375	
11,8	0,82	(-30)	(-9)	+270	

a ) Valores entre parênteses foram extrapolados graficamente das curvas experimentais.

b ) Referência 8.

c )  $\zeta = 12,85 \times U_E, mV$ ,  $U_E$  : mobilidade  $\mu m/s/V/cm$  (Referência 55)

d ) Referência 68.

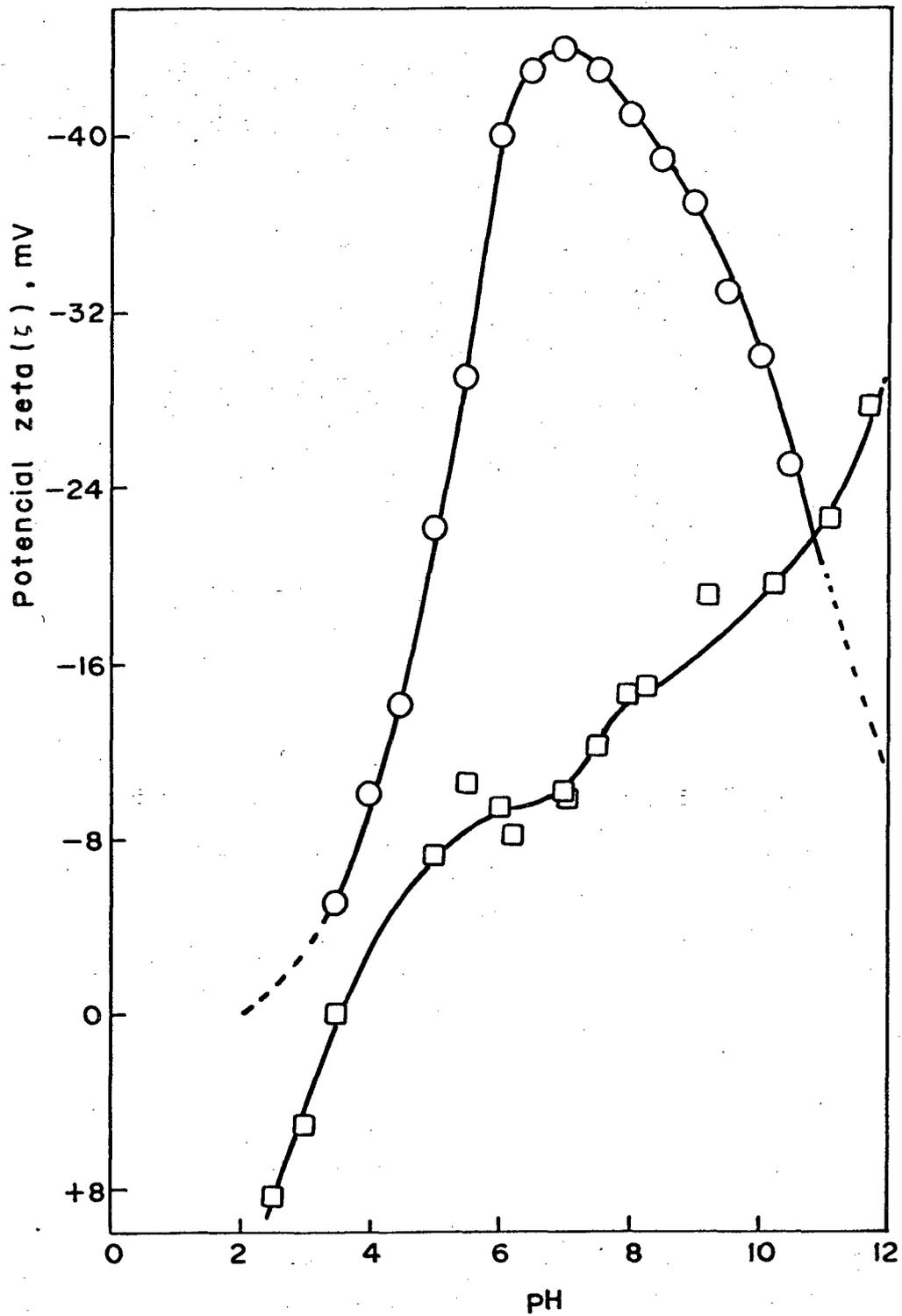


FIGURA 31 - Dependência do potencial zeta com respeito ao pH, a 25°C; ○, bolhas, referência 68; □, pirita.

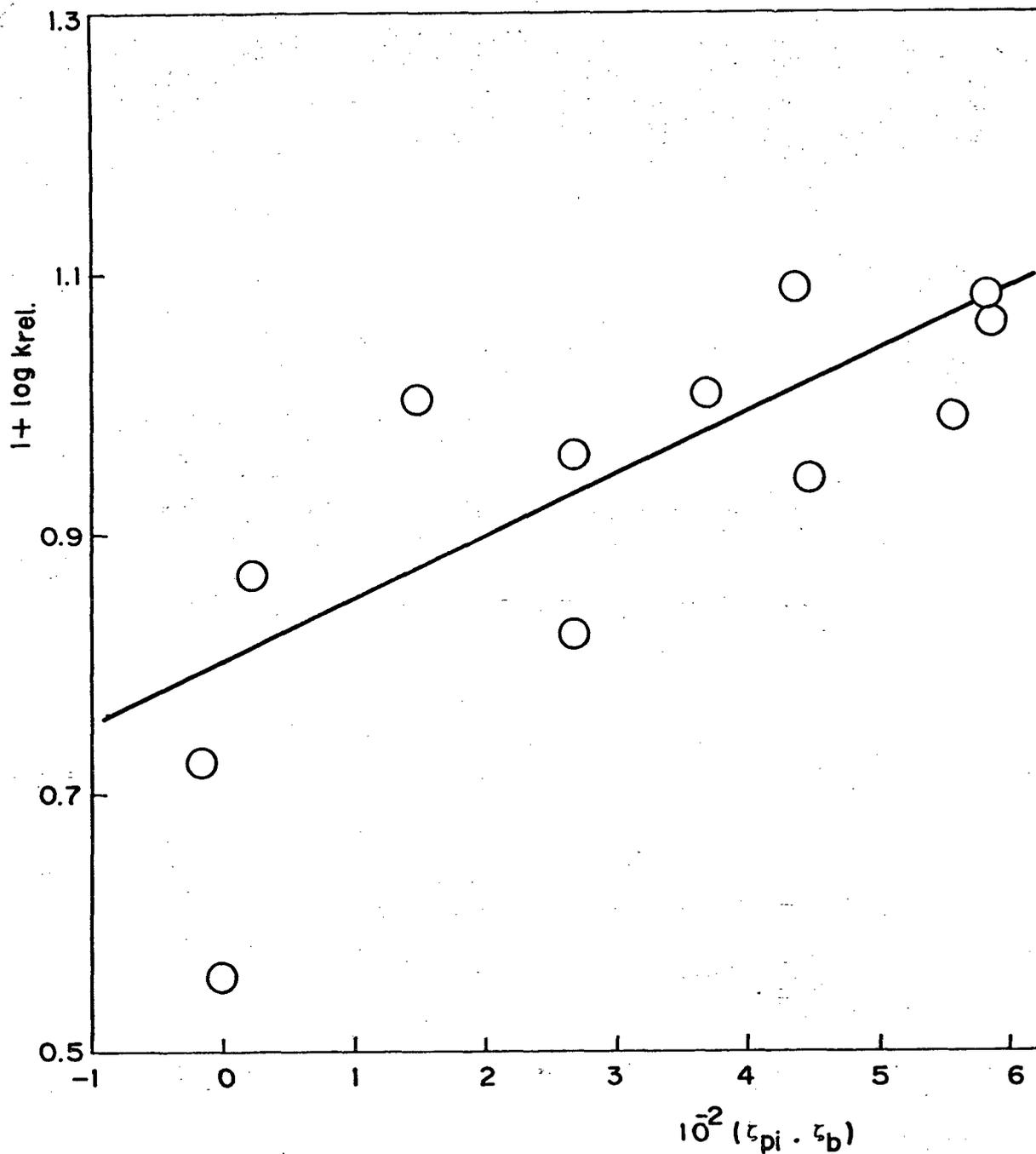


FIGURA 32 - Relação de  $\log k_{rel}$  da flotação da pirita com respeito ao produto dos potenciais zeta da partícula de pirita e da bolha. A constante  $k_{rel} = k_{obs}/k_6$ , onde  $k_6$  é a constante de velocidade observada a pH 6,0.

A hidrofobicidade da superfície da partícula é outro dos fatores considerados determinantes na velocidade de flotação. Esta característica está englobada na constante  $k_1$  da equação (15). É de consenso, que o papel principal dos coletores é mudar as características hidrofóbicas da superfície da partícula, por adsorção física ou química sobre ela <sup>11,12</sup>.

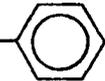
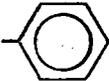
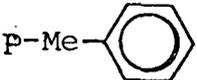
Foram estudados duas séries de coletores: ésteres tiorcarbâmicos, xantatos e ésteres xânticos.

Considerando a efetividade dos tionocarbamatos como coletores na flotação de sulfetos <sup>31,32</sup>, foi testada uma série de ésteres tionocarbâmicos (Tabela XIII), modificando-se os substituintes OR e NR. Comercialmente é usado o O-isopropiltionocarbamato de metila (agente Z-200) <sup>32</sup>, mas com a finalidade de ter um composto de referência simétrico, usou-se o etiltionocarbamato de etila. As substituições no grupo OR tiveram por objetivo aumentar a hidrofiliçidade desse grupo (metilglucose, sacarose) enquanto que as substituições no grupo NR aumentavam a hidrofobicidade desse grupo (tioacilo, fenila e fenilas para-substituídas). Os resultados destas experiências aparecem nas Tabelas XIV à XXII. Para visualizar melhor os resultados nas Figuras 33 e 34 foram plotados as constantes relativas à constante de velocidade observada na ausência do coletor, com respeito à concentração.

Em todas as experiências foram usadas concentrações que apresentaram uma resposta linear com respeito à absorvância, para evitar o efeito de microemulsões, apêndice 4.

É notório que o composto mais efetivo foi o etiltionocarbamato de etila (ETE), que à concentração c.a.  $10^{-2}M$  produz um aumento da constante de velocidade de quase seis vezes. Substituindo o grupo OEt por OMe (Metil glucopiranosido), que é fortemente hidrofílico, observou-se uma depressão da constante de velo-

TABELA XIII - Relação dos ésteres tionocarbâmicos estudados como co-  
letores.

TIONOCARBAMATOS	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}_1\text{O}-\text{C}-\text{NH R}_2 \end{array}$		
Nome	Código	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Etiltionocarbamato de etila	ETE	Et	Et
Sacarose tionocarbamato de etila	STE	Sacarose <sup>a</sup>	Et
Bis-etiltioimida	BTI	Et	C(S)OEt
α-Metil-D-glucopiranosido -6-tionocarbamato de etila	MGTE	MeGluc	Et
Etiltionocarbamato de fenila	ETF	Et	
Etiltionocarbamato de p-nitrofenila	ETNF	Et	p-NO <sub>2</sub> - 
Etiltionocarbamato de p-clorofenila	ETClF	Et	p-Cl- 
Etiltionocarbamato de p-metoxifenila	ETMOF	Et	p-MeO- 
Etiltionocarbamato de p-metilfenila	ETMF	Et	p-Me- 

a) Não foi determinado o número de grupos etiltionocarbamoilas unidos à molécula de sacarose.

TABELA XIV.- Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocarbamato de etila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^2$ M)	$10^3 \cdot k_{obs}$ , $s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	7,45	1,00	0,999
0,3	14,27	1,92	0,987
0,6	9,62	1,29	0,944
1,0	29,11	3,91	0,924
1,5	27,20	3,65	0,996
2,0	41,90	5,62	0,990
2,5	30,98	4,16	0,980
3,0	21,80	2,93	0,999

a) Corridas cinéticas realizadas a  $25^{\circ}C$ , fluxo de  $N_2$  de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu m$ , 10 minutos de estabilização em  $N_2$  e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor para cada conjunto de cinéticas.

TABELA XV - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de sacarose tionocarbamato de etila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^3$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}$ , $s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	2,95 <sup>c</sup>	1,00	-
0,5	4,58	1,55	0,959
1,0	2,25	0,76	0,995
2,0	3,16	1,07	0,999
3,0	3,15	1,07	0,999

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu$ m, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

TABELA XVI - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de bis-etiltioimida.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^4$ M)	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{rel.}}^b$	r
0,0	3,42	1,00	0,991
0,3	4,42	1,29	0,986
0,70	4,89	1,43	0,971
1,20	5,63 <sup>c</sup>	1,65	-
1,70	5,23 <sup>c</sup>	1,53	-
1,90	4,75	1,39	0,996
2,08	3,37	0,99	0,994

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149 µm, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

TABELA XVII - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido -6-tionocarbamato de etila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^2$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}$ , $s^{-1}$	$k_{rel}$ . <sup>b</sup>	r
0,0	5,14 <sup>c</sup>	1,00	-
0,17	2,86	0,56	0,984
0,33	4,42	0,86	0,998
0,50	7,17	1,39	0,998
0,75	3,98	0,77	0,995
1,00	5,86	1,14	0,990
1,50	5,68	1,11	0,998
2,00	5,10	0,99	0,997
2,50	5,76	1,12	0,994
3,00	9,41	1,83	0,854

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu$ m, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

TABELA XVIII - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocarbamato de fenila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^3$ M)	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{rel.}}^b$	r
0,0	4,89	1,00	0,990
0,05	4,79	0,98	0,995
0,075	3,30	0,67	0,996
0,10	3,04	0,62	0,999
0,20	4,87	1,00	0,998
0,30	4,41 <sup>c</sup>	0,90	-
0,40	3,86	0,79	0,986
0,50	3,28	0,67	0,997
1,00	3,45	0,71	0,994
1,50	3,73	0,76	0,996

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149 µm, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

TABELA XIX - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocarbamato de p-nitrofenila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^5$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	3,32	1,00	0,999
0,025	4,08	1,23	0,997
0,05	3,81	1,15	0,999
0,10	3,43 <sup>c</sup>	1,03	-
0,50	4,07	1,23	0,999
1,0	4,04	1,22	0,999
Super sat.	4,95	1,94	0,978

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149 µm, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

TABELA XX - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocarbamato de p-clorofenila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^5$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}$ , $s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	4,42	1,00	0,994
0,05	4,54	1,03	0,999
0,10	4,18	0,95	0,999
0,25	4,32	0,98	0,997
0,50	3,63	0,83	0,958
0,75	4,72	1,07	0,988
1,00	4,67	1,06	0,982
Super sat.	3,87	0,88	0,999

a) Corridas cinéticas realizadas a  $25^{\circ}C$ , fluxo de  $N_2$  de 1  $\ell/min.$ , pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu m$ , 10 minutos de estabilização em  $N_2$  e 50 ml de solução.

b)  $k$  relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

TABELA XXI - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocarbamato de p-metoxifenila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^4$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	3,87	1,00	0,999
0,50	4,09	1,06	0,995
1,00	4,64	1,20	0,963
2,00	4,94 <sup>c</sup>	1,28	-
3,00	4,89 <sup>d</sup>	1,26	-
3,50	4,92	1,27	0,987
4,00	4,00	1,03	0,998
5,50	4,15	1,07	0,995
7,00	4,36	1,13	0,999
Super sat.	4,90	1,27	0,967

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149 µm, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência do coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de três valores.

d) Média de dois valores.

TABELA XXII - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocarbamato de p-metilfenila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^5$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}$ , $s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	3,11	1,00	0,995
0,50	2,92	0,94	0,997
1,00	2,68	0,86	0,992
1,25	4,10	1,32	0,996
1,50	5,46 <sup>c</sup>	1,76	-
1,75	4,41	1,42	0,998
2,00	4,78	1,54	0,994
2,50	4,42	1,42	0,998
Super sat.	5,32	1,71	0,994

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149 µm, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência do coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

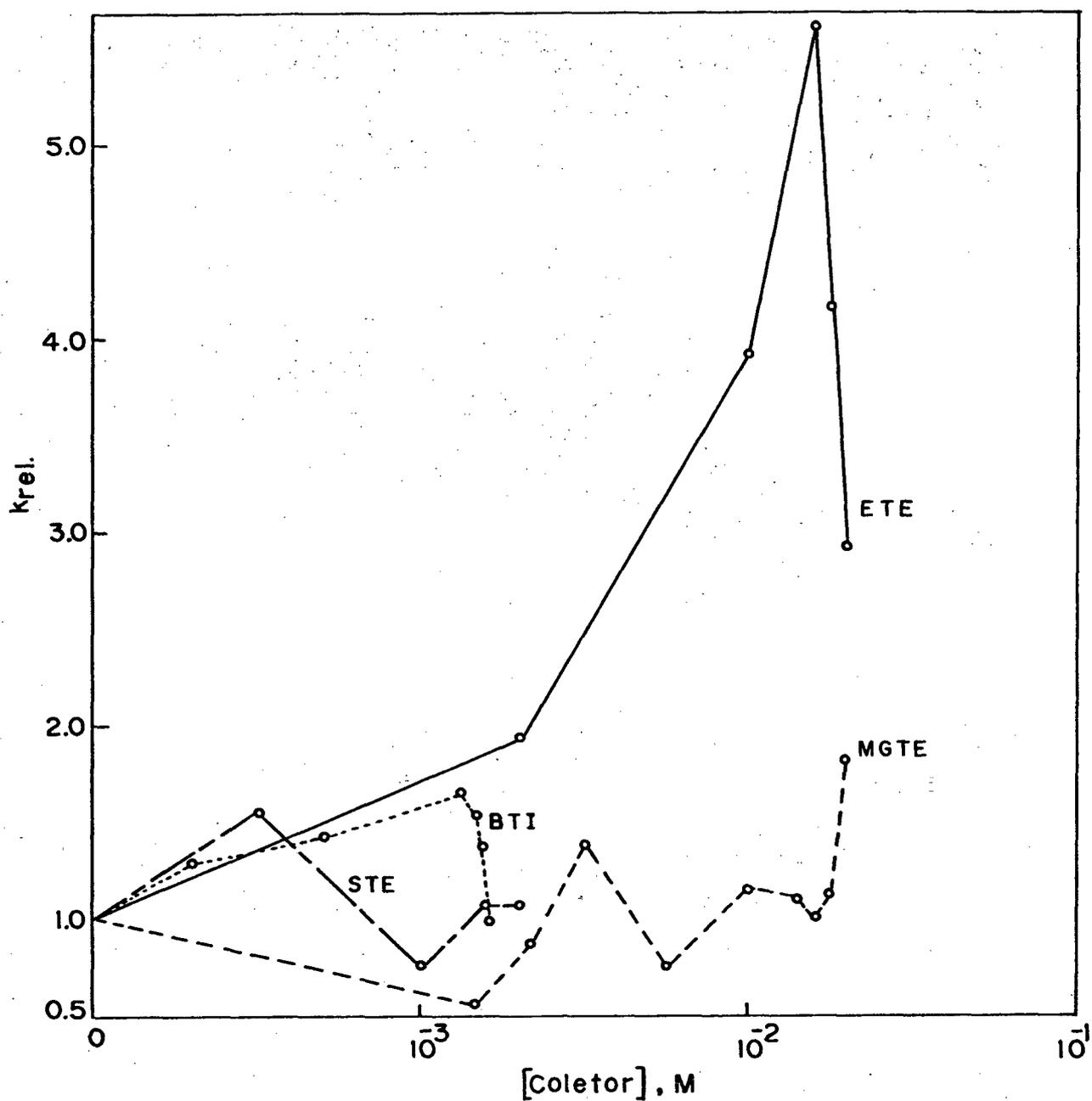


FIGURA 33 - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de alquiltionocarbamatos de alquila, a  $25^{\circ}C$ ; pH 6,0 (succinato 50 mM); fluxo de  $N_2$  de  $1 \text{ l. min}^{-1}$ ; agitação 710 rpm; 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu m$ , 10 minutos de estabilização em  $N_2$  e 50 ml de solução.

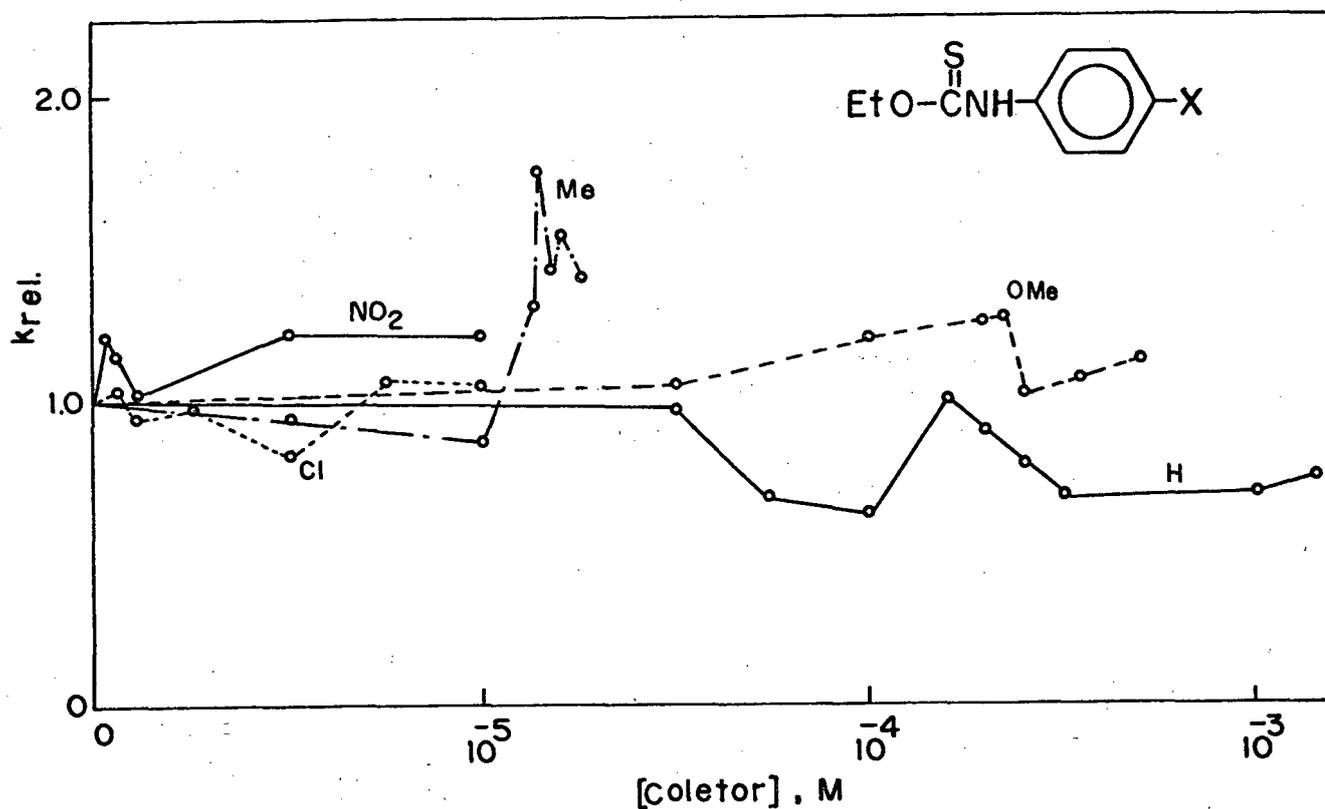


FIGURA 34 - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etiltionocarbamato de N-fenila p-substituídos, a 25°C; pH 6,0 (susccinato 50 mM); flu\_xo de N<sub>2</sub> de 1 l.min<sup>-1</sup>; agitação 710 rpm; 0,5 g de amostra de granulometria 105-149 μm, 10 minutos de es\_tabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

cidade relativa em quase a metade de seu valor de referência à concentração de c.a.  $10^{-3}$  M. Modificando o grupo Et para NC(S)Et (tioacilo) o efeito do ETE foi quase anulado. No caso da sacarose tionocarbamato de etila, teve um comportamento misto moderado, aumentando levemente  $k_{rel}$  a concentrações baixas (menor que  $10^{-3}$  M) e não mostrando logo nenhum efeito a concentrações maiores. A estrutura deste composto não pode ser totalmente caracterizada.

Os etiltionocarbamatos de N-arilo (Figura 34) são muito pouco solúveis em água, de maneira que na faixa de concentração até  $10^{-3}$  M, não foi observado um efeito sistemático como consequência da substituição na posição para.

Na série dos xantatos (Tabela XIII) foram testados ésteres xânticos onde o grupo OR foi mudado aumentando sua hidrofiliidade pela substituição do grupo etila por metilglucose e o grupo SR, mudando o grupo etila por benzila. Também foram comparados os sais de metais alcalinos, quando OEt é mudado para OMG. Os resultados aparecem nas Tabelas XXIV à XXVIII e estão resumi na Figura 35.

No caso dos ésteres xânticos a substituição do grupo OEt por OMG não resulta num efeito contrário como nos tionocarbamatos, somente é necessário aumentar ao redor de 20 vezes a concentração de MGXE para alcançar um efeito similar. O MGXB acompanha o comportamento do MGXE.

O etilxantato de potássio não apresentou maior efeito coletor. Isto é devido a que foi usado como gás de arraste nitrogênio, impedindo assim sua oxidação à dixantogênio<sup>14-16</sup>. Notamos a influência que aparece em relação à concentração do tampão succinato, que parece inibir a ação do xantato talvez por adsorção competitiva na superfície da pirita. O MGXNa apresenta tendência a maiores valores de  $k_{rel}$  comparativamente com o EXK. Seria de in-

teresse observar o efeito do uso de MGXNa em ambiente de oxigênio. A transformação no dixantogênio que ficaria adsorvido fortemente sobre a superfície da pirita poderia aumentar o efeito hidrofílico do grupo metilglucose .

Uma comparação do efeito do EXK e O-isopropiltionocarbamato de metila<sup>32</sup>, na separação de calcolpirita e pirita, mostrou que a seletividade do coletor aumenta quando ele é adsorvido fortemente na superfície com respeito a outra superfície onde ele é adsorvido fracamente. Os resultados comparativos entre ETE e MGTE e EXE e MGXE, sugerem que quando um coletor é adsorvido mais fortemente, os efeitos dos substituintes aumentam. Podemos especular que uma molécula fracamente adsorvida, tem possibilidade de girar e adotar conformações diversas sobre a superfície que "desvirtuam" o efeito hidrofóbico ou hidrofílico dos substituintes.

TABELA XXIII - Relação dos xantatos usados como coletores.

XANTATOS	$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ \text{R}_1\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{R}_2 \end{array}$	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$
Nome	Código	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$
Etilxantato de etila	EXE	Et	Et
$\alpha$ -Metil-D-glucopiranosido			
-6-xantato de etila	MGXE	MeGluc	Et
$\alpha$ -Metil-glucopiranosido			
-6-xantato de benzila	MGXB	MeGluc	Benzila
Etilxantato de potássio	EXK	Et	$\text{K}^+$
$\alpha$ -Metil-D-glucopiranosido			
-6-xantato de sódio	MGXNa	MeGluc	$\text{Na}^+$

TABELA XXIV- Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etilxantato de etila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^4$ M)	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{rel.}}^b$	r
0,0	3,70	1,00	0,999
0,1	4,82	1,30	0,999
0,5	5,71	1,54	0,996
1,0	4,63	1,25 <sup>c</sup>	-
2,0	5,69	1,54	0,991
2,4	6,10	1,65	0,998
3,0	11,66	3,15 <sup>c</sup>	-
4,0	9,03	2,44	0,996
5,0	4,63	1,25	0,997

a) Corridas cinéticas realizadas a  $25^\circ\text{C}$ , fluxo de  $\text{N}_2$  de 1  $\ell/\text{min.}$ , pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu\text{m}$ , 10 minutos de estabilização em  $\text{N}_2$  e 50 ml de solução.

b)  $k$  relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

TABELA XXV - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido -6-xantato de etila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^2$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	3,71	1,00	0,999
0,05	4,65	1,25	0,979
0,10	6,03	1,63	0,998
0,30	4,42	1,20	0,995
0,50	8,97	2,39	0,995
0,75	8,54	2,30	0,986
1,00	11,56	3,12	0,989
1,50	7,52	2,03	0,997

b) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu$ m, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

TABELA XXVI - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de  $\alpha$ -Metil-D-glucopiranosido -6-xantato de benzila.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^3$ M)	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{rel.}}^b$	r
0,0	4,01	1,00	0,998
0,05	4,00	1,00	0,996
0,10	4,42	1,10	0,998
0,25	6,20	1,55	0,992
0,40	7,24	1,81	0,999
0,55	6,67	1,66	0,998
0,70	7,14	1,78	0,999
0,85	4,24	1,06	0,991
1,00	5,25	1,31	0,999
1,30	5,78	1,44	0,999

a) Corridas cinéticas realizadas a  $25^\circ \text{ C}$ , fluxo de  $\text{N}_2$  de  $1 \text{ l/min.}$ , pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu\text{m}$ , 10 minutos de estabilização de  $\text{N}_2$  e 50 ml de solução.

b)  $k$  relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

TABELA XXVII - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de etilxantato de potássio.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^1$ M)	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{rel.}}^b$	r
c)			
0,0	7,45	1,00	0,999
0,50	9,48	1,27	0,977
0,75	11,57	1,55	0,993
1,00	14,69	1,97	0,991
1,25	13,76	1,85	0,995
1,50	7,17	0,96	0,991
1,75	5,81	0,78	0,998
2,00	6,42	0,86	0,999
d)			
0,0	2,73	1,00	0,993
0,05	2,90	1,06	0,988
0,10	3,88	1,42	0,983
0,50	7,38	2,70	0,968
1,00	2,52	0,92	0,990
1,50	2,78	1,02	0,966

a) Corridas cinéticas realizadas a  $25^\circ\text{C}$ , fluxo de  $\text{N}_2$  de 1  $\ell/\text{min.}$ , pH 6,0 (tampão succinato), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu\text{m}$ , 50 ml de solução.

b)  $k$  relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM e 10 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Tampão succinato 50 mM, estabilização de 10 minutos em  $\text{N}_2$ .

d) Tampão succinato 10 mM, sem estabilização.

TABELA XXVIII - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de  $\alpha$ -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de sódio.<sup>a</sup>

Coletor ( $10^2$ M)	$10^2 \cdot k_{obs}$ , $s^{-1}$	$k_{rel.}^b$	r
0,0	4,27	1,00	0,999
0,07	6,82	1,60	0,999
0,10	6,34 <sup>c</sup>	1,48	-
0,30	6,40	1,50	0,992
0,50	3,91 <sup>c</sup>	0,92	-
0,75	7,48	1,75	0,995
1,0	6,61	1,55	0,996
1,5	7,87	1,84	0,996
2,0	5,15	1,21	0,999

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l/min., pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5 g de amostra de granulometria 105-149  $\mu$ m, 10 minutos de estabilização de N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

b) k relativo à constante de velocidade obtida a pH 6 (succinato 50 mM), na ausência de coletor, para cada conjunto de cinéticas.

c) Média de dois valores.

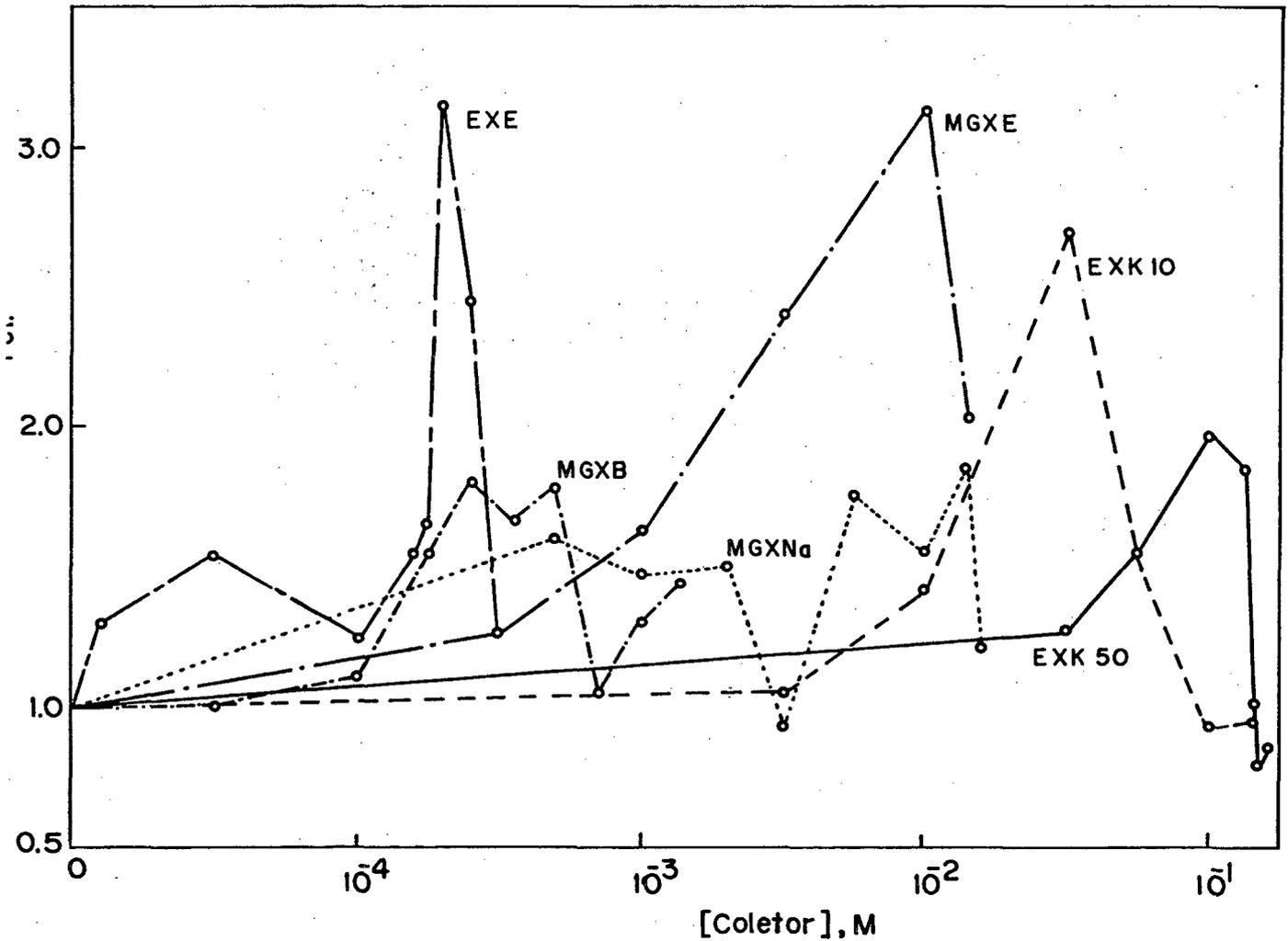


FIGURA 35 - Dependência da velocidade de flotação de pirita com a concentração de xantatos, a 25°C, pH 6,0 (succinato 50 mM); fluxo de N<sub>2</sub> de 1 l.min<sup>-1</sup>; agitação 710 rpm; 0,5 g de amostra de granulometria 105-149 μm, 10 minutos de estabilização em N<sub>2</sub> e 50 ml de solução.

APÊNDICE I - Programa iterativo para calcular a constante de pseudo primeira ordem da flotação de pirita.

```

10 REM FIRST ORDER RATE CONSTAN
   T CONST TIME INTERVAL (FOC)
20 PRINT "FIRST ORDER RATE CONST
   ANT TIME INTERVAL"
30 PRINT "TYPE NAME"
40 INPUT AS
50 PRINT "TYPE COMPOUND"
60 INPUT BS
70 PRINT "BUFER,PH,TEMP,ETC"
80 INPUT CS
90 INPUT "RUN NUMBER?";R1
100 INPUT "NUMBER OF POINTS";N
110 LET N = N - 1
120 INPUT "TIME INTERVAL IN SECO
   NDS";T
130 DIM Y(100),A(4,20)
140 INPUT "NO OF ITERATIONS?";J
150 INPUT "ABSORBANCE FACTOR?";F
160 LET P = 0
170 PRINT "INPUT DATA"
180 FOR I = 0 TO N
190 INPUT Y(I)
200 PRINT
210 LET Y(I) = Y(I) / F
220 NEXT I
230 LET A(1,1) = ( LOG ((Y(N) -
   Y(0)) / (Y(N) - Y(5)))) / (5
   * T)
240 LET A(2,1) = Y(0)
250 LET A(3,1) = Y(N)
260 LET E1 = .001
270 LET E2 = .001 * T
280 LET P = P + 1
290 FOR R = 1 TO 4
300 FOR Q = 1 TO 4
310 LET B(R,Q) = 0
320 NEXT Q
330 NEXT R
340 LET X = 0
350 FOR I = 1 TO N - 1
360 LET X = X + T
370 LET E = EXP (- A(1,P) * X)
380 LET F(4) = A(3,P) - Y(I) - (
   A(3,P) - A(2,P)) * E
390 LET F(1) = X * (A(3,P) - A(2
   ,P)) * E
400 LET F(2) = E
410 LET F(3) = 1
420 LET O1 = - 1
430 LET O2 = A(1,P) * (A(3,P) -
   A(2,P)) * E
440 LET L = O1 / E1 + O2 / E2
450 FOR R = 1 TO 4
460 FOR Q = 1 TO 4
470 LET B(R,Q) = B(R,Q) + F(R) *
   F(Q) / L
480 NEXT Q
490 NEXT R
500 PRINT "A";
510 NEXT I
520 LET B1 = B(1,1) * (B(2,2) *
   B(3,3) - B(2,3) ^ 2)
530 LET B1 = B1 - B(1,2) * (B(1,
   2) * B(3,3) - B(2,3) * B(1,3
   ))
540 LET B1 = B1 + B(1,3) * (B(1,
   2) * B(2,3) - B(2,2) * B(1,3
   ))
550 LET D(1,1) = (B(2,2) * B(3,3
   ) - B(2,3) ^ 2) / B1
560 LET D(1,2) = (- B(1,2) * B(
   3,3) + B(2,3) * B(1,3)) / B1
570 LET D(1,3) = (B(1,2) * B(2,3
   ) - B(2,2) * B(1,3)) / B1
580 LET D(2,2) = (B(1,1) * B(3,3
   ) - B(1,3) ^ 2) / B1
590 LET D(3,3) = (B(1,1) * B(2,2
   ) - B(1,2) ^ 2) / B1
600 LET D(2,3) = (- B(1,1) * B(
   2,3) + B(1,2) * B(1,3)) / B1
610 LET D(2,1) = D(1,2)
620 LET D(3,1) = D(1,3)
630 LET D(3,2) = D(2,3)
640 FOR R = 1 TO 3
650 LET M(R) = D(1,R) * B(1,4) +
   D(2,R) * B(2,4) + D(3,R) * B
   (3,4)
660 LET A(R,P + 1) = A(R,P) - M(
   R)
670 NEXT R
680 LET S = B(4,4) - B(1,4) * M(
   1) - B(2,4) * M(2) - B(3,4) *
   M(3)
690 PRINT
700 PRINT A(1,P + 1) TAB( 12)A(2
   ,P + 1) TAB( 24)A(3,P + 1)
710 IF P < J GOTO 280
720 PR# 1
730 PRINT ""
740 PRINT AS
750 PRINT "RUN NUMBER ";R1
760 PRINT BS
770 PRINT CS
780 PRINT "FIRST ORDER RATE CONS
   TANS (FOC)"
790 PRINT P;"ITERATIONS USED"
800 LET P = P + 1
810 FOR I = 1 TO 3
820 LET W(I) = SDR (S * D(1,I) /
   (N - 5))
830 NEXT I
840 PRINT "K=";A(1,P),"EST K=";A
   (1,1)
850 PRINT "S.D.";W(1),"AS PERCENT
   T";100 * W(1) / A(1,P)
860 PRINT
870 PRINT "ABS-0=";A(2,P),"EST A
   BS-0=";A(2,1)
880 PRINT "S.D.",W(2),"AS PERCENT
   ";100 * W(2) / A(2,P)
890 PRINT
900 PRINT "ABS-INF=";A(3,P),"EST
   ABS-INF=";A(3,1)
910 PRINT "S.D.",W(3),"AS PERCENT
   ";100 * W(3) / A(3,1)
920 PR# 0
930 PRINT ""
940 PRINT "FULL DATE LIST-YES TY
   PE 1-NO -1"
950 INPUT Q
960 IF Q <= 0 GOTO 1060
970 PR# 1
980 PRINT ""
990 PRINT "TIME/S","ABS","CALABS
   ","RESIDUALS"
1000 LET X = 0
1010 FOR I = 1 TO N - 1
1020 LET X = X + T
1030 LET R = A(3,P) - Y(I) - (A(
   3,P) - A(2,P)) * EXP (- A(
   1,P) * X)
1040 PRINT X,Y(I),Y(I) - R,R
1050 NEXT I
1060 PR# 0
1070 PRINT ""
1080 PRINT "MORE ITERATIONS? IF
   YES TYPE 1 IF NO
   -1"
1090 INPUT Q
1100 IF Q < 1 GOTO 1160
1120 PRINT "TOTAL NUMBER OF ITER
   ATIONS";
1130 INPUT J
1140 PRINT
1150 GOTO 290
1160 END

```

APENDICE II - Programa iterativo de aproximação sucessiva para otimizar as constantes da equação 30.

```

10 HOME
15 PRINT "VARIÁVEIS": PRINT "K1"
  : PRINT "K2": PRINT "K3"
20 INPUT "ESCOLHA VARIÁVEL A MODIFICAR=";OPS
30 IF OPS = "K1" THEN 100
40 IF OPS = "K2" THEN 300
50 IF OPS = "K3" THEN 500
60 GOTO 20
100 HOME : PRINT "VARIA K1"
110 INPUT "ENTRE VALOR INICIAL=";INIC
115 INPUT "ENTRE VALOR FINAL=";FIN
120 INPUT "ENTRE PERIODICIDADE=";PERI
125 INPUT "ENTRE VALOR K2=";K2
130 INPUT "ENTRE VALOR K3=";K3
135 FOR I = INIC TO FIN STEP PER I
140 NV = NV + 1
144 NEXT I
145 K1 = INIC
146 K1 = K1 - PERI
147 GOSUB 3010
150 FOR S = 1 TO NV
155 K1 = K1 + PERI
160 VARI(S) = K1
165 GOSUB 700
170 NEXT S
175 GOTO 2000
300 HOME : PRINT "VARIA K2"
310 INPUT "ENTRE VALOR INICIAL=";INIC
320 INPUT "ENTRE VALOR FINAL=";FIN
330 INPUT "ENTRE C/ PERIODICIDADE=";PERI
340 INPUT "ENTRE C/ VALOR DE K1=";K1
350 INPUT "ENTRE C/ VALOR DE K3=";K3
360 FOR I = INIC TO FIN STEP PER I
370 NV = NV + 1: NEXT I
375 GOSUB 3010
377 K2 = INIC
380 K2 = K2 - PERI
390 FOR S = 1 TO NV:K2 = K2 + PERI
400 VARI(S) = K2: GOSUB 700
410 NEXT S: GOTO 2000
500 HOME : PRINT "VARIA K3"
510 INPUT "ENTRE VALOR INICIAL=";INIC
520 INPUT "ENTRE VALOR FINAL=";FIN
530 INPUT "ENTRE PERIODICIDADE=";PERI
540 INPUT "ENTRE VALOR DE K1 =" ;K1
550 INPUT "ENTRE VALOR DE K2 =" ;K2
560 FOR I = INIC TO FIN STEP PER I
570 NV = NV + 1: NEXT I
575 GOSUB 3010
577 K3 = INIC
580 K3 = K3 - PERI
590 FOR S = 1 TO NV
600 K3 = K3 + PERI
610 VARI(S) = K3
620 GOSUB 700
630 NEXT S
640 GOTO 2000
700 REM FORMULAS
750 FOR I = 1 TO 5
760 V(1) = .05:V(2) = .1:V(3) = .2:V(4) = .5:V(5) = .75:V(6) = 1
770 K0BS = V(1) * 2 / (K1 + K2 * V(1) + K3 * V(1) * 2)
780 KCAL(1) = K0BS
790 NEXT I
900 K0BS(1) = .15E - 2:K0BS(2) = .33E - 2:K0BS(3) = 1.16E - 2:K0BS(4) = 8.16E - 2:K0BS(5) = 10.94E - 2:K0BS(6) = 12.89E - 2
910 FOR I = 1 TO 5
920 TRI(1) = KCAL(1) - K0BS(1)
925 TRI(1) = TRI(1) * 2
930 SOM(S) = SOM(S) + ABS (TRI(1))
940 NEXT I
950 IF S > 1 THEN 990
960 IF S = 1 THEN TERM = SOM(S)
970 COM = TERM
980 GOTO 1020
990 IF COM < SOM(S) THEN TERM = COM
1000 IF COM > SOM(S) THEN TERM = SOM(S)
1010 COM = TERM
1020 RETURN
2000 REM SAIDA DE DADOS
2010 HOME : VTAB 2: PRINT "*****"
*****: VTAB 22: PRINT "*****"
*****"
2020 FOR S = 1 TO NV
2030 IF TERM = SOM(S) THEN IDEM = VARI(S)
2040 NEXT S
2050 VTAB 9: PRINT "-----"
"
2060 PRINT "RESIDUO MINIMO=";TERM
2070 PRINT "-----"
"
2080 PRINT "VALOR QUE OBTIVE=";IDEM
2090 PRINT "-----"
"
2100 INPUT "DESEJA IMPRIMIR (S/N)=";ESS
2110 IF ESS = "S" THEN 2200
2120 IF ESS = "N" THEN END
2130 GOTO 2100
2200 PR# 1
2205 DS = CHR$(4)
2210 PRINT CHR$(27) CHR$(69): PRINT "VARIANDO =" ;OPS: PR CHR$(27) CHR$(70)
2220 PRINT : PRINT "VALOR INICIAL =" ;INIC
2230 PRINT : PRINT "VALOR FINAL =" ;FIN
2240 PRINT : PRINT "PERIODICIDADE =" ;PERI
2250 PRINT : PRINT "NUM. DE VARIACOES =" ;NV
2260 PRINT : PRINT "RES. MINIMO =" ;TERM; TAB(40);OPS=" ;IDEM
2265 PRINT : PRINT "VALORES PARA CONFERENCIA "; " K1=";K1;" K2=";K2;" K3=";K3
2270 PR# 0
3000 END
3010 DIM SOM(NV + 1),VAR(NV + 1) : RETURN

```

APÊNDICE III - Programa iterativo de aproximação sucessiva para otimizar as constantes da equação 33.

```

5 DIM KREL(150),PEX(150),SOM(150),TRI(150)
6 DIM VARI(150)
10 GOTO 200
30 PH = PI
31 W = 10 ^ - CK
32 KH = 10 ^ - PK
34 IF KH = 10 ^ - 7 THEN H = 10 ^ - 7.001: GOTO 36
35 H = 10 ^ - 7
36 IF W = 10 ^ - 7 THEN H = 10 ^ - 7.001
37 F = (H / KH) * ((1 - ((H / KH) ^ N)) / (1 - (H / KH)))
38 R = (W / H) * ((1 - ((W / H) ^ M)) / (1 - (W / H)))
39 KC = (((KN * ((H / KH) ^ N)) + (KM * ((W / H) ^ M))) + KP) / (F + R + 1)
43 K1 = KC
50 FOR I = 1 TO NU
51 PH(I) = I + 1: IF I = 10 THEN PH(I) = 11.7
52 IF PH(I) = PK OR PH(I) = CK THEN PH(I) = PH(I) + .001
53 H = 10 ^ - PH(I)
54 F = (H / KH) * ((1 - ((H / KH) ^ N)) / (1 - (H / KH)))
55 R = (W / H) * ((1 - ((W / H) ^ M)) / (1 - (W / H)))
56 KC = (((KN * ((H / KH) ^ N)) + (KM * ((W / H) ^ M))) + KP) / (F + R + 1)
60 KR = KC / K1
63 KREL(I) = KR
170 NEXT I
175 GOTO 413
200 HOME : VTAB 1: PRINT "*****
*****": VTAB 22: PRINT "*****
*****"
210 VTAB 3: HTAB 12: PRINT "RESIDUOS MINIMOS"
220 VTAB 9: PRINT "1- KP","6- KM"
225 VTAB 11: PRINT "2- PK+","7- KN"
230 VTAB 13: PRINT "3- PK-"
235 VTAB 15: PRINT "4- M"
240 VTAB 17: PRINT "5-N"
245 VTAB 7: HTAB 2: INPUT "ESCOLHA A VARIÁVEL A SER MODIFICADA";E
250 IF E = 1 GOTO 300
255 IF E = 2 GOTO 500
260 IF E = 3 GOTO 600
265 IF E = 4 GOTO 700
270 IF E = 5 GOTO 800
280 IF E = 6 GOTO 1000
290 IF E = 7 GOTO 1100
300 HOME : VTAB 1: PRINT "*****
*****": VTAB 22: PRINT "*****
*****"
310 VTAB 3: HTAB 13: PRINT "VARIÁVEL DO KP"
315 VTAB 5: INPUT "VALOR INICIAL =>";INIC
320 VTAB 7: INPUT "VALOR FINAL =>";FIN
325 VTAB 9: INPUT "PERIODICIDADE DE VARIÁVEL=">;PERI
330 FOR I = INIC TO FIN STEP PERI
335 T = T + 1
340 NEXT I
345 VTAB 11: INPUT "NUMERO DE PONTOS=">;NU
350 VTAB 13: INVERSE : PRINT "ENTRE COM O VALOR DAS VARIÁVEIS": NORMAL
355 VTAB 15: INPUT "PK+ =>";PK
360 VTAB 17: INPUT "PK- =>";CK
365 VTAB 19: INPUT "M =>";M
370 VTAB 21: INPUT "N =>";N
381 VTAB 14: HTAB 11: INPUT "KM =>";KM
382 VTAB 15: HTAB 11: INPUT "KN =>";KN
385 KP = INIC
387 KP = KP - PERI
390 FOR S = 1 TO T
395 KP = KP + PERI
396 VARI(S) = KP
400 GOSUB 30
410 NEXT S
412 GOTO 900
413 IF S > 1 THEN GOTO 445
414 PEX(1) = 4.47E - 3:PEX(2) = 4.59E - 3
416 PEX(3) = 4.58E - 3:PEX(4) = 5E - 3:PEX(6) = 3.11E - 3:PEX(7) = 2.5E - 3:PEX(8) = 3.91E - 3
418 PEX(9) = 5.30E - 3:PEX(10) = 5.20E - 3:PEX(11) = 18.14E - 3
445 FOR I = 1 TO NU
450 TRI(I) = KREL(I) - PEX(I)
452 TRI(I) = TRI(I) ^ 2
455 SOM(S) = SOM(S) + ABS (TRI(I))
460 NEXT I
465 IF S > 1 GOTO 480
470 IF S = 1 THEN TERM = SOM(S)
475 COM = TERM
476 GOTO 495
480 IF COM < SOM(S) THEN TERM = COM
485 IF COM > SOM(S) THEN TERM = SOM(S)
486 COM = TERM
495 RETURN
500 HOME : VTAB 1: PRINT "*****
*****": VTAB 22: PRINT "*****
*****"
510 VTAB 3: HTAB 13: PRINT "VARIÁVEL DO PK+"
520 VTAB 5: INPUT "VALOR INICIAL =>";INIC
525 VTAB 7: INPUT "VALOR FINAL =>";FIN
530 VTAB 9: INPUT "PERIODICIDADE DE VARIÁVEL=">;PERI
537 FOR I = INIC TO FIN STEP PERI
538 T = T + 1
540 NEXT I
545 VTAB 11: INPUT "NUMERO DE PONTOS=">;NU
550 VTAB 13: INVERSE : PRINT "ENTRE COM O VALOR DAS VARIÁVEIS": NORMAL
555 KP = 0
560 VTAB 17: INPUT "PK- =>";CK
565 VTAB 19: INPUT "M =>";M
570 VTAB 21: INPUT "N =>";N
581 VTAB 14: HTAB 11: INPUT "KM =>";KM
582 VTAB 15: HTAB 11: INPUT "KN =>";KN
585 PK = INIC
587 PK = PK - PERI
590 FOR S = 1 TO T
595 PK = PK + PERI
596 VARI(S) = PK
597 GOSUB 30
598 NEXT S
599 GOTO 900

```

```

600 HOME : VTAB 1: PRINT "*****
*****"
*****": VTAB 22: PRINT "***
*****"
610 VTAB 3: HTAB 13: PRINT "VARI
ACAO DO PK-"
615 VTAB 5: INPUT "VALOR INICIAL
=");INIC
620 VTAB 7: INPUT "VALOR FINAL
=");FIN
625 VTAB 9: INPUT "PERIODICIDADE
DE VARIACAO=");PERI
630 FOR I = INIC TO FIN STEP PER
I
635 T = T + 1
640 NEXT I
645 VTAB 11: INPUT "NUMERO DE PO
NTOS=");NU
650 VTAB 13: INVERSE : PRINT "EN
TRE COM O VALOR DAS VARIAVEI
S": NORMAL
655 KP = 0
660 VTAB 17: INPUT "PK+ =)";PK
665 VTAB 19: INPUT "M =)";M
670 VTAB 21: INPUT "N =)";N
681 VTAB 14: HTAB 11: INPUT "KM
=");KM
682 VTAB 15: HTAB 11: INPUT "KN
=");KN
685 CK = INIC
687 CK = CK - PERI
690 FOR S = 1 TO T
695 CK = CK + PERI
696 VARI(S) = CK
697 GOSUB 30
698 NEXT S
699 GOTO 900
700 HOME : VTAB 1: PRINT "*****
*****"
*****": VTAB 22: PRINT "***
*****"
710 VTAB 3: HTAB 13: PRINT "VARI
ACAO DO M"
715 VTAB 5: INPUT "VALOR INICIAL
=");INIC
720 VTAB 7: INPUT "VALOR FINAL
=");FIN
725 VTAB 9: INPUT "PERIODICIDADE
DE VARIACAO=");PERI
730 FOR I = INIC TO FIN STEP PER
I
735 T = T + 1
740 NEXT I
745 VTAB 11: INPUT "NUMERO DE PO
NTOS=");NU
750 VTAB 13: INVERSE : PRINT "EN
TRE COM O VALOR DAS VARIAVEI
S": NORMAL
755 KP = 0
760 VTAB 17: INPUT "PK+ =)";PK
765 VTAB 19: INPUT "PK- =)";CK
770 VTAB 21: INPUT "M =)";M
781 VTAB 14: HTAB 11: INPUT "KM
=");KM
782 VTAB 15: HTAB 11: INPUT "KN
=");KN
785 M = INIC
787 M = M - PERI
790 FOR S = 1 TO T
794 M = M + PERI
795 VARI(S) = M
796 GOSUB 30
797 NEXT S
799 GOTO 900
800 HOME : VTAB 1: PRINT "*****
*****"
*****": VTAB 22: PRINT "***
*****"
810 VTAB 3: HTAB 13: PRINT "VARI
ACAO DO N"
815 VTAB 5: INPUT "VALOR INICIAL
=");INIC
820 VTAB 7: INPUT "VALOR FINAL
=");FIN
825 VTAB 9: INPUT "PERIODICIDADE
DE VARIACAO=");PERI
830 FOR I = INIC TO FIN STEP PER
I
835 T = T + 1
840 NEXT I
845 VTAB 11: INPUT "NUMERO DE PO
NTOS=");NU
850 VTAB 13: INVERSE : PRINT "EN
TRE COM O VALOR DAS VARIAVEI
S": NORMAL
855 KP = 0
860 VTAB 17: INPUT "PK+ =)";PK
865 VTAB 19: INPUT "PK- =)";CK
870 VTAB 21: INPUT "M =)";M
881 VTAB 14: HTAB 11: INPUT "KM
=");KM
882 VTAB 15: HTAB 11: INPUT "KN
=");KN
885 N = INIC
887 N = N - PERI
890 FOR S = 1 TO T
894 N = N + PERI
895 VARI(S) = N
896 GOSUB 30
897 NEXT S
899 GOTO 900
900 HOME : VTAB 1: PRINT "*****
*****"
*****": VTAB 22: PRINT "***
*****"
901 FOR S = 1 TO T
902 IF TERM = SOM(S) THEN IDEM =
VARI(S)
903 NEXT S
909 VTAB 9: PRINT "-----
-----"
910 VTAB 10: PRINT "RESIDUO MINI
MO=");TERM
911 VTAB 11: PRINT "-----
-----"
915 VTAB 15: PRINT "-----
-----"
": VTAB 17: PRINT "-----
-----"
---"
916 VTAB 16: PRINT "VALOR QUE OB
TEVE=");IDEM
920 VTAB 20: INPUT "DESEJA IMPRI
MIR VALORES (S/N)=");OS
925 IF OS = "S" THEN GOTO 930
927 IF OS = "N" THEN 2000
929 IF OS ( ) "S" AND OS ( ) "
N" GOTO 900
930 OS = CHR$(4)
935 PRINT OS;"PR#1"
937 FOR S = 1 TO T
939 PRINT "R.MIN.=)";SOM(S),"VAR
.=)";VARI(S)
940 NEXT S
945 PRINT "RES.MIN.=)";TERM,"VAR
IAVEL=");IDEM
947 PRINT OS;"PR#0"
950 END
1000 HOME : PRINT "*****
*****"
: VTAB 22: PRINT "*****
*****"
1010 VTAB 3: HTAB 13: PRINT "VAR
IACAO DO KM"
1015 VTAB 5: INPUT "VALOR INICIA
L=");INIC
1020 VTAB 7: INPUT "VALOR FINAL
=");FIN

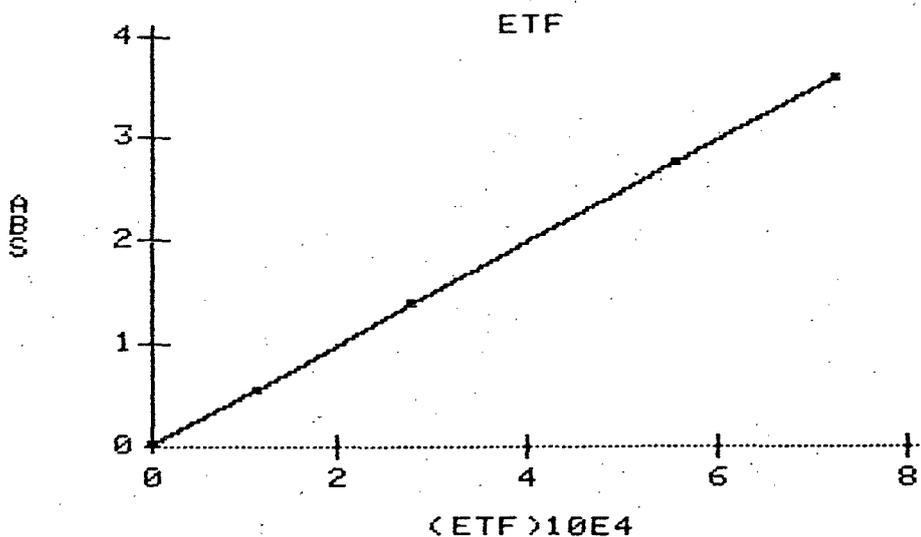
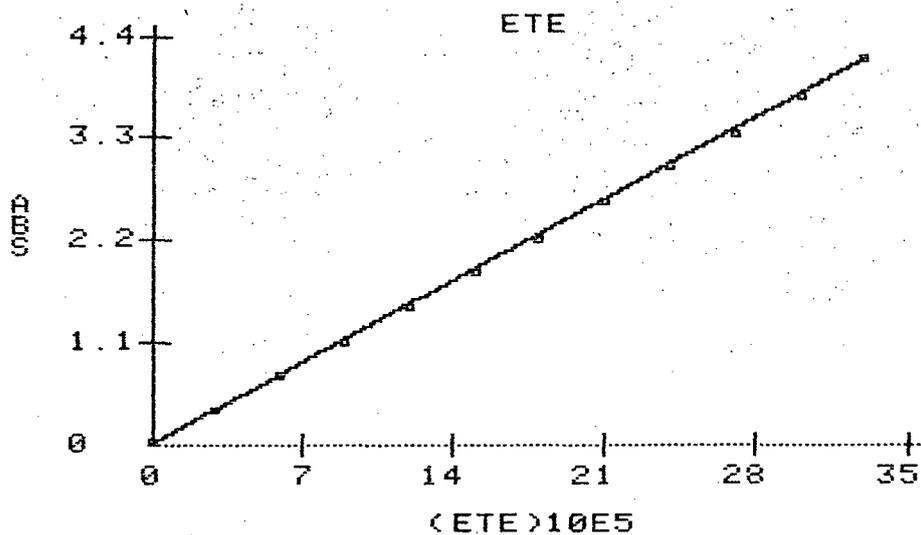
```

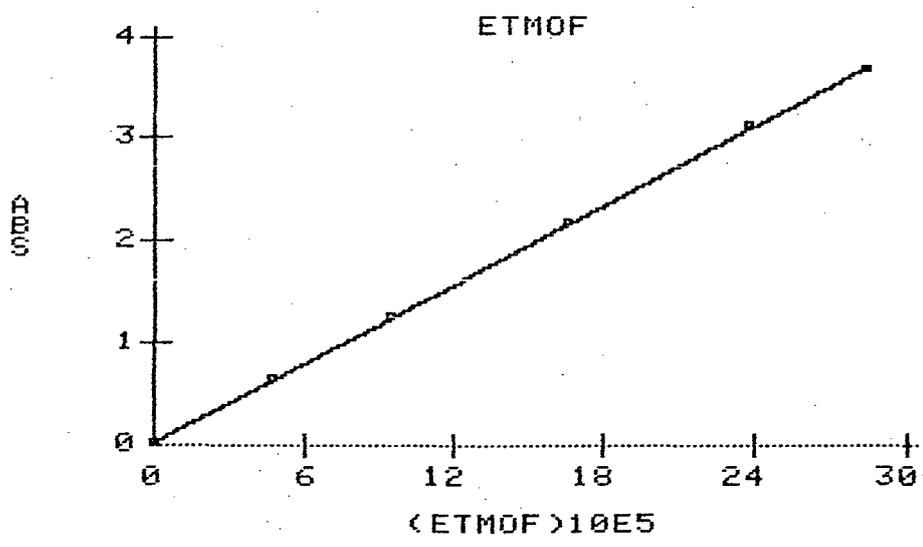
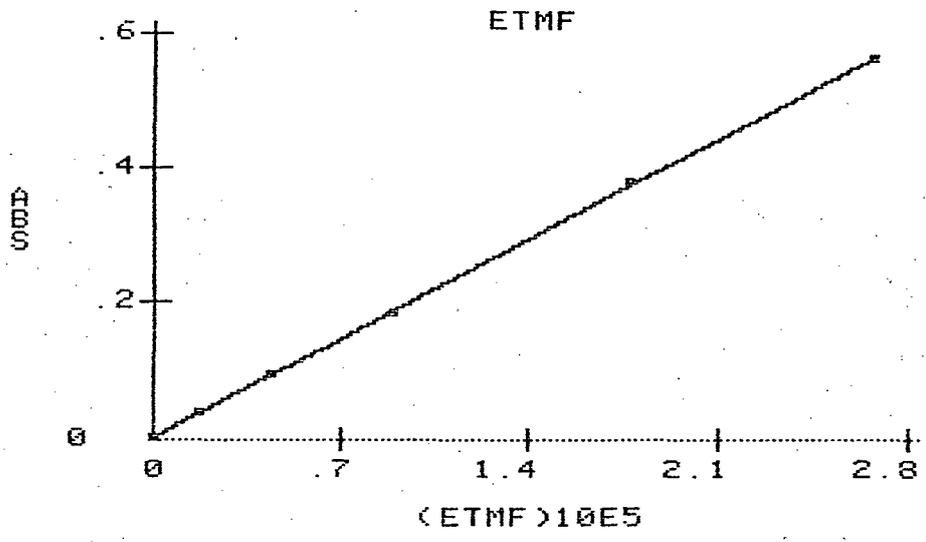
```

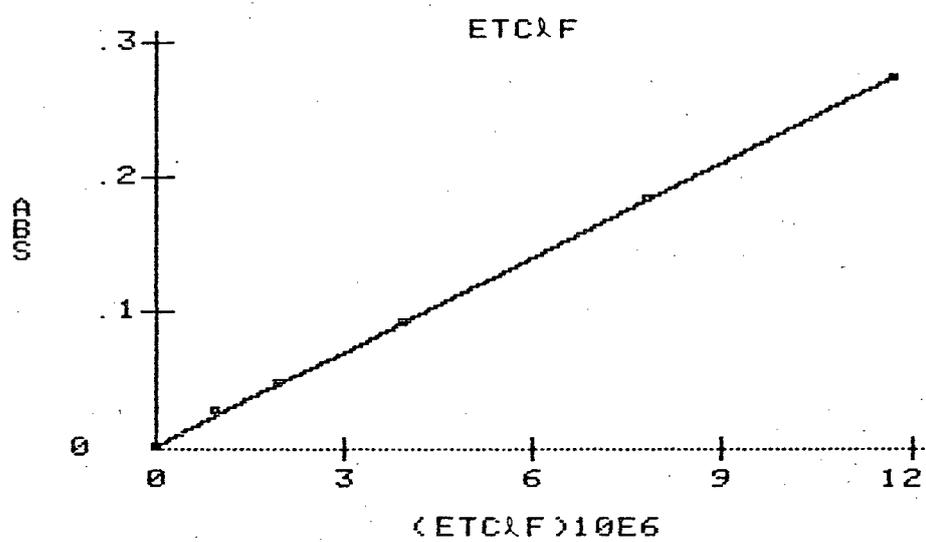
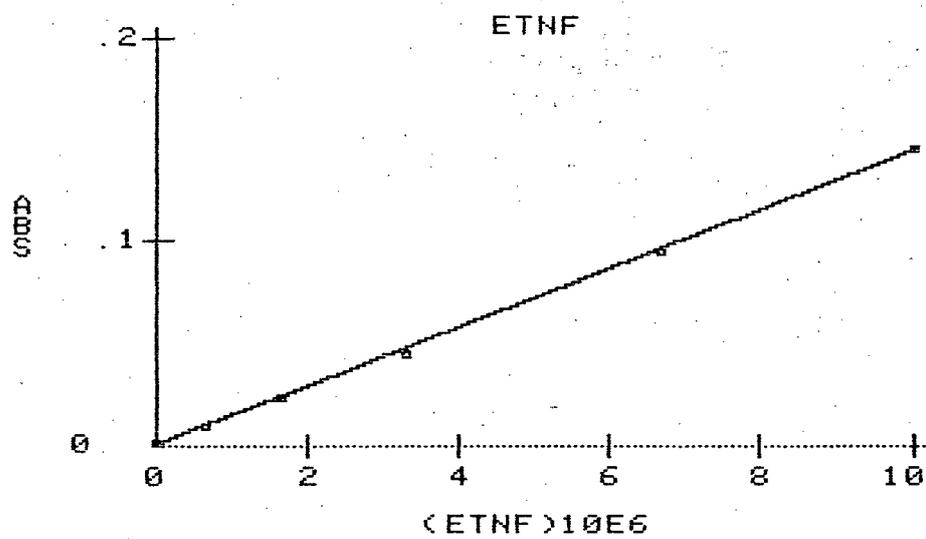
1025 VTAB 9: INPUT "PERIODICIDAD
E DE VARIACAO=");PERI
1030 FOR I = INIC TO FIN STEP PE
RI
1035 T = T + 1
1040 NEXT I
1045 VTAB 11: INPUT "NUMERO DE P
ONTOS=");NU
1050 VTAB 13: INVERSE : PRINT "E
NTRE COM O VALOR DAS VARIAVE
IS": NORMAL
1055 KP = 0
1056 VTAB 16: INPUT "KN =)";KN
1057 VTAB 17: INPUT "PK+ =)";PK
1059 VTAB 18: INPUT "PK- =)";CK
1060 VTAB 19: INPUT "N =)";N
1062 VTAB 15: INPUT "M =)";M
1070 KM = INIC - PERI
1075 FOR S = 1 TO T
1080 KM = KM + PERI
1085 VARI(S) = KM
1090 GOSUB 30: NEXT S
1095 GOTO 900
1100 HOME : PRINT "*****
*****"
: VTAB 22: PRINT "*****
*****
**"
1110 VTAB 3: HTAB 13: PRINT "VAR
IACAO DO KN"
1115 VTAB 5: INPUT "VALOR INICIA
L =)";INIC
1120 VTAB 7: INPUT "VALOR FINAL
=)";FIN
1125 VTAB 9: INPUT "PERIODICIDAD
E DE VARIACAO=");PERI
1130 FOR I = INIC TO FIN STEP PE
RI
1135 T = T + 1
1140 NEXT I
1145 VTAB 11: INPUT "NUMERO DE P
ONTOS=");NU
1150 VTAB 13: INVERSE : PRINT "E
NTRE COM O VALOR DAS VARIAVE
IS": NORMAL
1155 KP = 0
1160 VTAB 15: INPUT "PK+ =)";PK
1165 VTAB 16: INPUT "PK- =)";CK
1170 VTAB 17: INPUT "N =)";N
1175 VTAB 18: INPUT "M =)";M
1180 VTAB 19: INPUT "KM =)";KM
1193 KN = INIC - PERI
1195 FOR S = 1 TO T
1196 KN = KN + PERI
1197 VARI(S) = KN
1198 GOSUB 30: NEXT S
1199 GOTO 900
2000 HOME
2001 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
2005 PRINT "SIM(S) OU NAO(N)"
2010 INPUT "DESEJA AROUIVO";OPS
2020 IF OPS = "S" THEN 2200
2030 IF OPS = "N" THEN HOME : PRINT
"OBSERVE DADOS"
2031 FOR I = 1 TO NU: PRINT "PA=
);PH(I),"KREL=");KREL(I): NEXT
I
2032 INPUT "DESEJA IMPRIMIR (S/N
) ?";OPS: IF OPS = "N" THEN
END
2033 IF OPS = "S" THEN 2050
2034 GOTO 2032
2050 PR# 1: FOR I = 1 TO NU: PRINT
"PH=");PH(I),"KREL=");KREL(I
): NEXT I: PR# 0: END
2200 DS = CHR$(4)
2210 INPUT "ENTRE NOME DO ARQUIV
O=");NS
2220 PRINT DS;"OPEN";NS
2225 PRINT DS;"WRITE";NS
2226 PRINT NU: PRINT NU
2230 FOR I = 1 TO NU
2232 PH = PH(I):KR = KREL(I)
2250 PRINT PH: PRINT KR
2260 NEXT I
2270 PRINT DS;"CLOSE";NS
2280 END

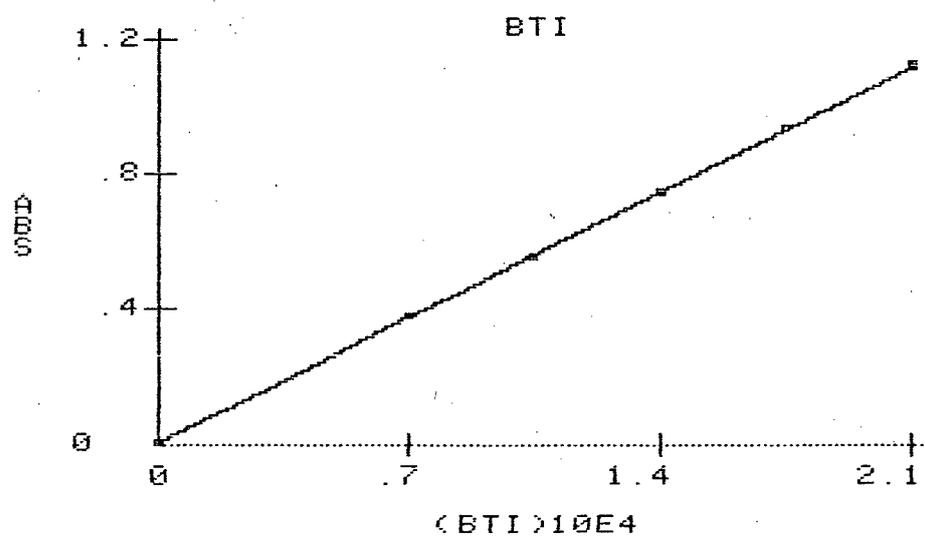
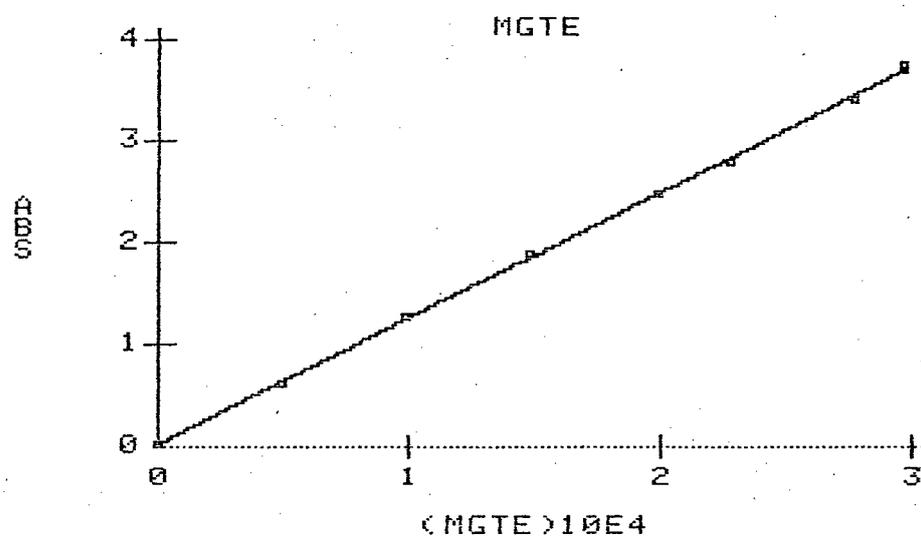
```

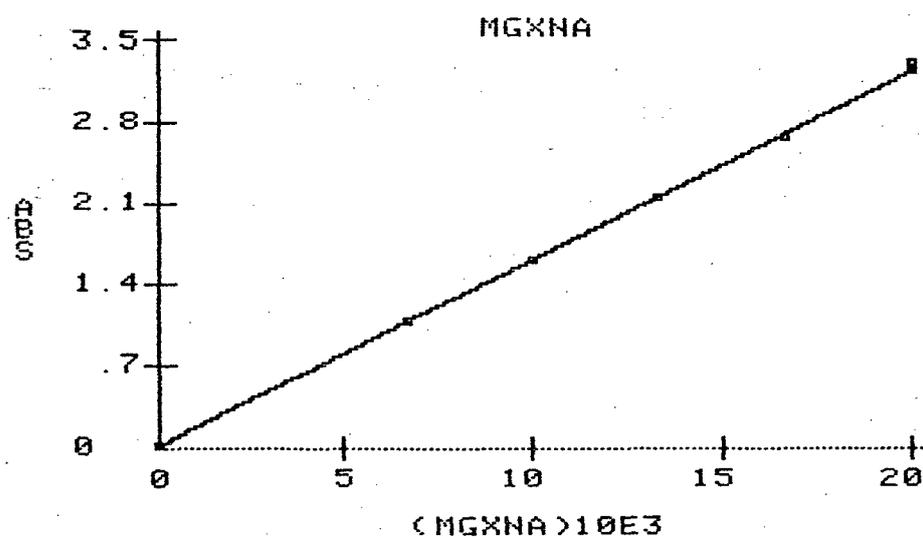
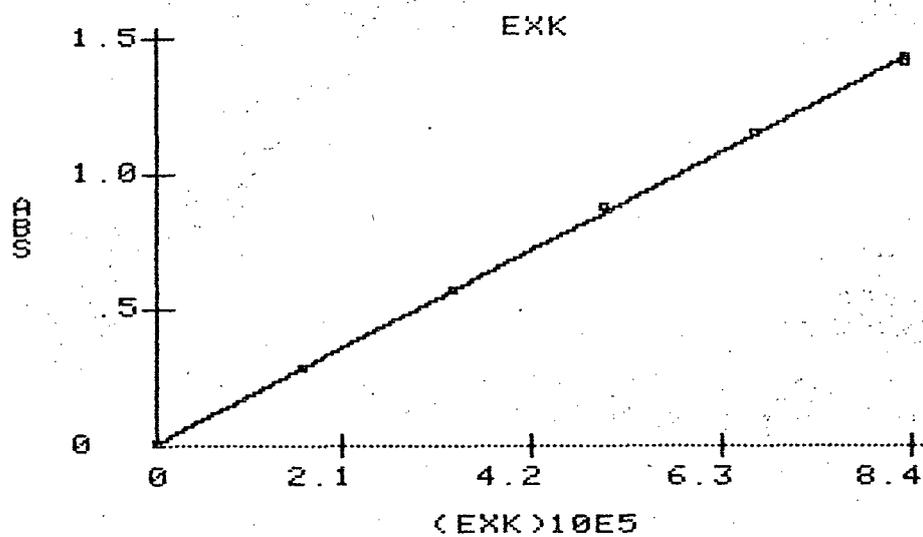
APÊNDICE IV - Relação entre absorvância e concentração para uma série de ésteres tionocarbâmicos e xantatos. O código dos mesmos aparecem nas Tabelas XIII e XXIII. Os coeficientes de extinção e os respectivos comprimentos de onda em que foram calculados aparecem na Tabela VI

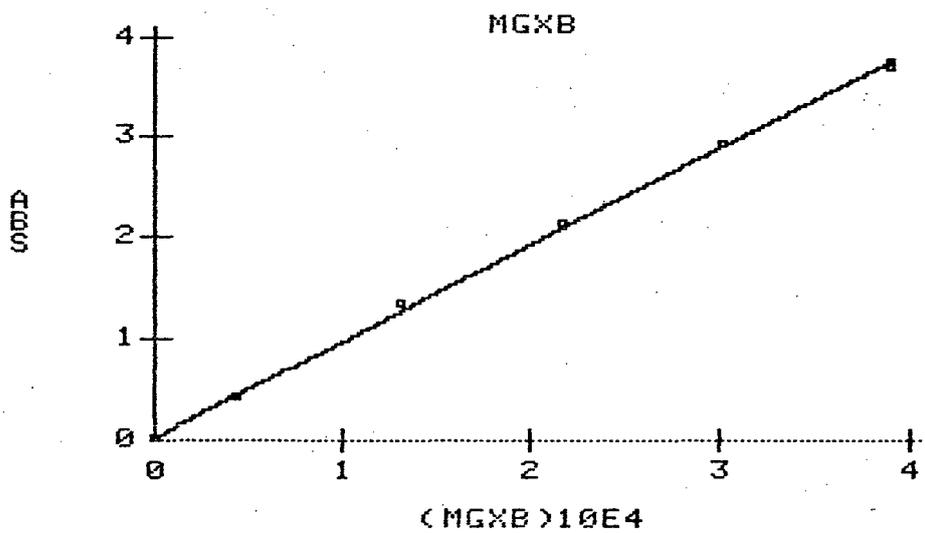
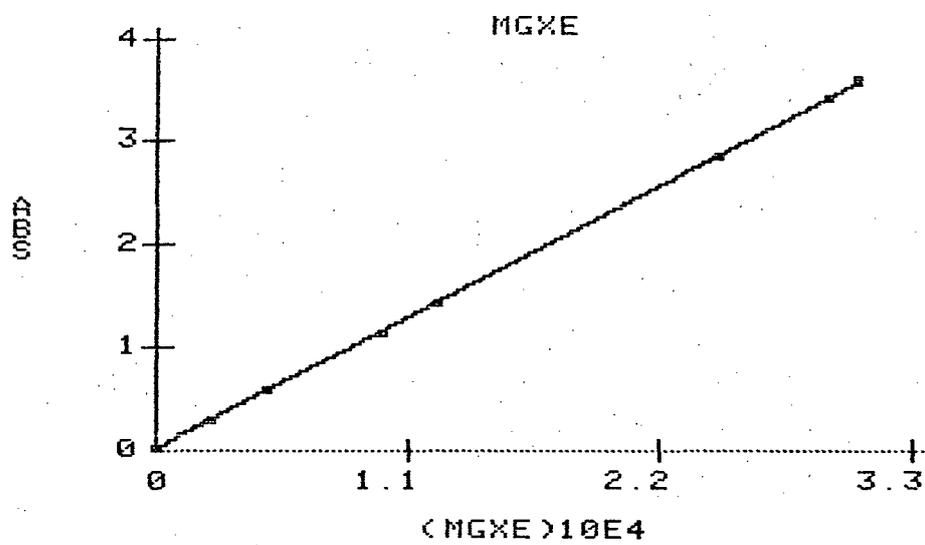












B I B L I O G R A F I A

- (1) - MEYERS, R.A. Coal Handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
- (2) - DENO, N.C., Fuel, 59 (10): 694 (1980) apud MEYERS, Robert, Coal Handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
- (3) - HAGGIN, J. Interest in coal chemistry intensifies. C. & EN. Chicago, 17-26, Aug. 9, 1982.
- (4) - LARSEN, J.W. & KOVAC, J. ed. Inorganic chemistry of coal. Washington, American Chemical Society, 1978. p.36-49 (A.C.S. Symposium Series, 71) apud MEYERS, Roberta. Coal handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
- (5) - GORBATY, M.L. & OUCHI, K. Coal structure. American Chemical Society, Washington, 1981.
- (6) - MORCHELL, R.S. & GLUSKOTEN, H.J. Fuel, 55:90, 1976 apud MEYERS, Roberta. Coal handbook, New York, Marcel Dekker, 1981.
- (7) - GOMES, E.M.B. Carvão. I - Beneficiamento do carvão mineral nacional. Atual. Cons. Nac. Petr., 71, 33, 1980.
- (8) - HUMERES, H. & GONZALEZ, G. & DEBACHER, N.A. & DIAS Fº, N.L. Estudo cinético da flotação de pirita. II Congresso Latinoamericano de flotación, Concepcion, Chile, 1985, Mi. 4-1 a 22.
- (9) - RABOCKAI, T. Físico química de superfícies. Monografia 20. OEA, Washington, 1979.

- (10) - SHAW, D.J. Introdução à química dos colóides e de superfícies. Trad. Juergen H. Maar. São Paulo, Edgar Blücher, 1975.
- (11) - DUDENHOV, S.V. & SHUBOV, L.Y. & GLAZUNOV, L.A. Fundamentos de la teoria e la practica de empleo de reativos de la flotación. Trad. D. Okulik, Editorial Mir, 1980.
- (12) - VIAN, A. & OCON, J. Elementos de engenharia química. Operações básicas. Madrid, Aguilar, 1952.
- (13) - HUMERES, E. & KLUG, M & SOLDI, V. Mecanismo de hidrólise e aminólise de ésteres xânticos. Atualidades de Físico Química Orgânica, 136-155, 1984.
- (14) - ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. 3 ed., New York, John Wiley & Sons, 1976, p. 464-74.
- (15) - GARDNER, J.N. & WOODS, R. An eletrochemical investigation of contact angle of flotacion in the presence of alkyl xanthates.I - Platinun and gold surfaces. Aust. J. Chem., 27, 2139-48, 1974.
- (16) - FUERSTENAU, M.C. & HUIATT, J.L. & KUHN, M.C. Dithiophosphate versus xanthate flotation of chalcopirite and pyrite. Trans. Soc. Mining. Eng. AIME, 250 (3):227-31, 1971.
- (17) - LEONOV, S.B. & KONOGORTSEN, B.V. Forms of xanthate and dixanthogen adhesion on metal surfaces and efficiency of their collective action. Izv. Vyssh. Ucheb, Zavedi. Tsvet. Met., 15(1): 3-7, 1972.
- (18) - ABRAMOV, A.A. Necessary xanthate concentration during the flotation of iron sulfides. Tr. Nauch. Tekh. Kenf. Inst. Mekhanobr, 1:323-32, 1967.

- (19) - PATAI, S. The chemistry of carboxylic acids and esters. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1969, p. 514 e 755.
- (20) - REZENDE, M.C. Cinética da aminólise do etilxantato de etila em meio aquoso. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1976.
- (21) - SANCHEZ, M. N. M. Estudo cinético de hidrólise do etilmonotionocarbamato de etila. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1977.
- (22) - HUMERES, E. & REZENDE, M. C. Mecanismo por etapas de adición eliminación en la formación de monotionocarbamatos. XII Congresso Latino-americano de Química, Quito, Equador, 1976.
- (23) - HUMERES, E. & SCALCO, O. Discussão dos desvios da estrita bimolecularidade na aminólise de ésteres xânticos. Reunião Sul da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Florianópolis, SC, 1977.
- (24) - HUMERES, E. & SANCHEZ, M.N.M. & SCALCO, O. & PIRES, A. N. Química dos monotionocarbamatos. 29<sup>a</sup>. Reunião Anual da SBPC, São Paulo, SP, 1977.
- (25) - HUMERES, E. & NOME, F. & SCALCO, O. Aminólise de ésteres xânticos. Efeito dos coeficientes de atividade da amina. 30<sup>o</sup> Reunião Anual da SBPC, São Paulo, SP, 1978.
- (26) - HUMERES, E. & SANCHES, M. N. M. & NOME, F. & LOBATO, C.C. The reactivity of dialkylthionocarbamates as compared to their dialkylcarbamates analogs. Fourth International Symposium of Physical Organic Chemistry, York, Inglaterra, setembro de 1978.

- (27) - HUMERES, E. & ZUCCO, C. Hidrólise alcalina de n-ariltionocarbamatos de etila. 31ª Reunião Anual da SBPC, Fortaleza, CE, 1979.
- (28) - HUMERES, E. & LOBATO, C.M.L. Mecanismos de hidrólise de etiltionocarbamato de etila. 31ª Reunião Anual da SBPC, Fortaleza, CE, 1979.
- (29) - HUMERES, E. & ZUCCO, C. Alkaline hydrolyses of ethyl-N-arylthionocarbamates. V Conferência da IUPAC sobre Físico-Química Orgânica, Santa Cruz, CA, USA, agosto de 1980.
- (30) - HUMERES, E. & IONESCU, L. Catálise micelar da hidrólise de etilxantato de p-nitrobenzila. 32ª Reunião Anual da SBPC, 3ª Reunião Anual da SBQ, Rio de Janeiro, 1980.
- (31) - BOGDANOV, O.S. & VAINSHENKER, I.A. & PODNEK, A.K. & RYABOI, V.I. & YANIS, N.A. Some trends in efficient collectors. Tsvetn. Met., 4, 72-80, 1976.
- (32a) - GLEMOBTSKII, A. & SHUBOV, L.Y. & LIVSHITS, A.K. Selectivity of dialkylthionocarbamate action during sulfide flotation. Tsvet. Metal., 41(7): 11-14, 1968.
- (32b) - SHUHMANN, R. J. Phys.Chem., 46, 891, 1942.
- (33) - SUTHERLAND, K.L. J. Phys. Chem., 52, 394, 1947.
- (34) - TEWARI, S.N. & BISWAS, A.K. J. Appl. Chem., 19, 173, 1969.
- (35) - IMAIZUMI, T. & INOUE, P. A study of flotation as a rate process. In: Nippon Kogyo Kaishii. C.A. 56, 15211g, 77, 987-94, 1961.

- (36) - TILLE, R. & PANOU, G. Kinetics of flotation. In:  
Obogashch. Rud., 13(2), 5-13, 1968, C.A. 71.
- (37) - OCEPEK, D. & RIHAR, A. Rud. Met. Zb, 365, 1969. C.A. 73,  
112014w, 1969.
- (38) - PANOU, G. Contribution à l'etude de la cinétique de la  
flotation. Rev. Universelle Minas Met. Mec., 113, 2,  
93-8, 1970.
- (39) - SOMASUNDURAN, P. & LIN, J. Trans. AIME, 254, 181, 1973.
- (40) - LENGLER, P. & HOFMANN, H. Eine neue Modellvorstellung  
zur kinetik der flotation. In: VDI Berichte, C.A., 80,  
50787 j, 1973, 182, 123-8.
- (41) - RULEV, N.M. & DERYAGIN, B.V. & KURKHIN, S.S. Kinetics of  
the flotation of small particles by a multitude of  
bubles. C.A., 87, 26440 9, Kolloidn, Zh 39(2), 314-23,  
1977.
- (42) - HEYER, G.W. & TRAHAR, W.J. Int. J. Min. Proc., 4, 317,  
1977.
- (43) - ANFRUNS, J.F. & KITCHENER, J.A. Rate of capture of small  
particles in flotation. Inst. Min. Met., C9-C15, 1977.
- (44) - GAUDIN, A.M. & SCHUHMAN, R. & SCHLECHTEM, A.W. J. Phys.  
Chem., 46, 902, 1942.
- (45) - BRUYN, P.L. de & MODI, H.J. J. Min. Eng., 415, abril,  
1956.
- (46) - TOMLINSON, H.S. & FLEMING, M.C. 6<sup>th</sup> Congr. Intern. Prepn.  
Min. , Cannes, France, p. 677, 1963.

- (47) - GONZALEZ, G. & SOTO, H. The effect of thermal treatment on the flotation of chrysocolla. Int. J. Min. Proc. 5, 153-62, 1978.
- (48) - APLAN, F.F. Use of the flotation process for desulfurization of coal. In: "Coal desulfurization chemical and physical methods". T.D. Wellock, Washington, ACS Symposium series, 70, 1977.
- (49) - APLAN, F.F. Coal Flotation. In: A.M. Gaudin Memorial International Flotation Symposium, M.C. Fuerstenau, ed. AIME, New York, 1976.
- (50) - MILLER, K.J. Coal-pyrite flotation. Trans. AIME, 258, 30-33, 1975.
- (51) - SOMASUNDURAN, P. Physico-chemical aspects of flotation. Transaction of the Indian Institute of Metals, 32, 172-194, 1979.
- (52) - DERJAGUIN, B.V. & SHUKAKIDSE, N.D. Dependence of the flotability of antimonite on the value of zeta-potential. Trans. I.M.M., 70, 569, 1961.
- (53) - JAYCOCK, M.J. & OTTEWILL, R.H. Trans. I. M.M., 72, 497, 1963.
- (54) - COLLINS, G.L. & JAMESON, G.L. Experiments on the flotation of fine particles. Chem. Eng. Sci., 31, 985-991, 1976.
- (55) - COLLINS, G.L. & JAMESON, G.L. Double layer effects in the flotation of fine particles. Chem. Eng. Sci., 32, 239-246, 1977.

- (56) - ZUCCO, César Hidrólise de N-ariltionocarbamatos de etila e compostos relacionados. Tese de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1979.
- (57) - TRIMNELL, D. et al. Migration of thiolthiocarbonyl groups of methyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside xanthates. Carbohyd. Res., 5, 166-75, 1967.
- (58) - VILENKIN, N.Y. Metodo de aproximaciones sucesivas. Trad. por K. Medkov. Moscou, Editorial Mir, 1978.
- (59) - TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. Int. J. Min. Proces. 8, 289-327, 1981.
- (60) - HEYES, G.W. & TRAHAR, W.J. The natural flotability of chalcopyrite. Int. J. Min. Proces., 4, 317-344, 1977.
- (61) - PHILIPPOFF, W. Trans. Amer. Inst. Min. Engrs. 193, 1952. (Min. Engng., 4, April 1952), 386-90.
- (62) - DERJAGUIN, B.V. & DUKHIN, S.S. Theory of flotation of small and medium size particles. Inst. Min. Met., 221-246, 1961.
- (63) - MOORE, J.W. & PEARSON, R.G. Kinetics and mechanism. New York, Wiley Interscience, 1981.
- (64) - CHANG, R.K. & FURTAK, T.E. Eds. "Surface enhanced Raman scattering". New York, Plenum, 1982.
- (65) - MOSKOVITS, M. & SUK, S.S. Conformation of mono and dicarboxylic acids adsorbed on silver surfaces., J. Chem. Soc., 107, 6826-6829, 1985.

- (66) - KRUYT, H.R. Colloid science, 1, Elsevier, Amsterdam, 1952.
- (67) - ZIMMERMAN, R.E. Flotation of bituminous coal, Trans.AIME, 117, 338, 1948.
- (68) - SCHULZE, H.J. & CICHOS, C. Análise da espessura de equilíbrio de filmes líquidos aquosos muito finos entre bolhas de ar e superfícies de quartzo, na dependência das forças recíprocas eletrostáticas. Z. Phys. Chemie, 251, 252-268, 1972.
- (69) - DIAS Fº, N. L. Cinética da flotação da pirita. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, 1984.
- (70) - SUN, S.C. & WEN, W.W. An eletrokinetic study of amine for flotation of oxidation of coal. Trans. AIME, 262, 174-180, 1977.