

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

***EFEITO DE COLETORES E TAMANHO DE BOLHAS NA CINÉTICA DE
FLOTAÇÃO DE PIRITA***

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

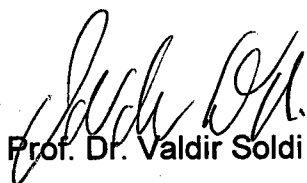
Theodoro Marcel Wagner

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
OUTUBRO DE 1998.

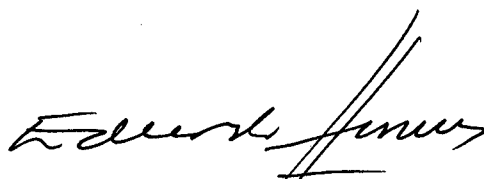
**EFEITO DE COLETORES E TAMANHO DE BOLHAS NA CINÉTICA DE
FLOTAÇÃO DE PIRITA**

Theodoro Marcel Wagner

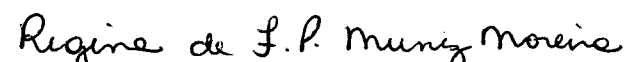
**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**


Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. J. J. Eduardo Humeres A.
Orientador


Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Depto de Química – UFSC


Prof. Dra. Regina de F. P. Muniz Moreira
Depto de Engenharia Química - UFSC

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser a própria vida.

A minha família pelo apoio e estímulo.

Ao meu pai, por ter fabricado parte das peças para altera as placas porosas nos sistemas.

Ao Prof. Eduardo Humeres pelo apoio e orientação deste trabalho, e pela contribuição a minha formação profissional.

Ao Prof. Nito, pelas sugestões no tratamento dos dados.

Aos colegas do QMC 5 e QMC 214, pelo convívio e amizade.

À UFSC e ao Departamento de Química e seus professores e funcionários por contribuírem para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica, por preparar algumas amostras de pirita.

À Graça e ao Jadir, pela eficiência.

À Lênia e ao Zé Paulo, pelos serviços prestados.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	v
i	
ABSTRACT.....	vii
ABREVIATURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Flotação.....	1
1.2- Relação entre ângulo de contato e flotação.....	8
1.3- Cinética de Flotação.....	9
1.4- Objetivos.....	18
2- PARTE EXPERIMENTAL.....	19
2.1- Aparelhagem.....	19
2.2- Reagentes.....	19
2.3- Preparo da amostra de pirita.....	19
2.4- Síntese de coletores.....	20
2.5- Métodos.....	20
2.5.1- Sistema de flotação com nitrogênio.....	20
2.5.2- Calibração do rotâmetro.....	23
2.5.3- Calibração do sistema equalizador de pressão.....	23
2.5.4- Sistema de flotação com oxigênio.....	23
2.5.5- Cinéticas.....	23
2.5.5.1- Condicionamento.....	23
2.5.5.2- Corrida cinética.....	26
2.5.5.3- Medida ótica do volume de pirita flotada.....	28
2.5.5.4- Calibração do sistema ótico de medida de volume.....	28

2.5.5.5- Método de cálculos das constantes de velocidade observadas na cinética de flotação de pirita.....	32
2.5.6- Sistema para fotografar bolhas de gás.....	35
2.5.6.1- Sistema de comparação.....	35
2.5.6.2- Sistema mecânico para substituir placas porosas.....	35
2.5.6.3- Sistema mecânico para substituir placas porosas acoplada ao tubo cilíndrico.....	42
2.5.6.4- Sistema mecânico para substituir placas porosas acoplada ao tubo de Hailimond.....	44
2.5.7- Cálculo do volume das bolhas de gás.....	44
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
3.1- Efeito de coletores na flotação da pirita.....	46
3.2-Efeito do tamanho das bolhas de gás nitrogênio na flotação de pirita.....	52
4- CONCLUSÕES.....	66
5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a cinética da flotação de pirita, FeS_2 , num tubo de Hallimond especialmente modificado. Foi observada a influencia do tamanho das bolhas de N_2 , e de coletores, como etilxantato de potássio (EXK) e α -metil-D-glucopiranosil-6-xantato de sódio (MGXNa), em ambiente nitrogenado e oxigenado. Quando EXK foi usado como coletor, o efeito na constante de flotação pode ser atribuído ao aumento da hidrofobicidade da superfície da pirita, quando foi usado o oxigênio como gás de arraste, sugerindo que o produto de oxidação do coletor é o principal responsável pelo aumento da velocidade de flotação. Reciprocamente, a constante de velocidade diminui na presença do MGXNa, devido ao aumento da hidroflicidade da superfície. Estes resultados sugerem que a constante de velocidade depende não somente da adsorção, mas também, da orientação do coletor quando este é adsorvido na superfície da pirita. A distribuição e o volume médio \bar{v}_b das bolhas de N_2 geradas através de placas porosas com porosidades entre 4-160 μm e fluxo de gás entre 0,35-2,11 cm/s (50-200 ml/min), mostraram que o volume médio \bar{v}_b aumentou linearmente com o fluxo de gás, e sob todas as condições experimentais a concentração das bolhas permaneceu constante com um valor de $0,92 \pm 0,08$ bolhas/ cm^3 . A cinética de flotação de partículas de pirita de 127 μm de diâmetro médio, foi estudado em um tubo de Hallimond especialmente modificado a pH 6,0 e a temperatura ambiente. A constante de velocidade de primeira ordem aumentou linearmente com o fluxo de gás e com o aumento do volume médio das bolhas na faixa $\bar{v}_b = 1,05$ -6,4 μL , sugerindo que o complexo partícula-bolha forma-se pela união de uma partícula e uma bolha. Desde que a concentração de bolhas não altere a constante de velocidade, o aumento observado com o volume médio \bar{v}_b deve ser atribuído ao aumento da probabilidade das colisões efetivas para formar o complexo partícula-bolha.

ABSTRACT

In this work the kinetics of flotation of pyrite, FeS_2 , was studied in a specially modified Hallimond tube. It was observed the influence of the size of bubbles of N_2 , and two collectors, potassium ethylxanthate (EXK) and sodium α -methyl-D-glucopyranoside-6-xanthate (MGXNa) under nitrogen and oxygen atmosphere. When EXK was used as collector the effect on rate constant of the flotation can be ascribe to the increase of hydrophobicity of the pyrite surface, when oxygen was used as carrier, suggesting that the oxidation product of the collector is the main factor for the increase of the flotation rate. Conversely, the rate constant decreases in the presence of MGXNa due to the increase of the hydrophilicity of the surface. This results also suggest that the rate constant depends not only on the strength of the adsorption of the collector, but also on the orientation and the geometry of the collector molecule. The size distribution and mean volume \bar{v}_b of nitrogen bubbles generated through porous plates was determined for porosities in the range of 4 to 160 μm at superficial gas rates of 0.35-2.11 cm/s (50-200 ml/min). The mean volume \bar{v}_b increased linearly with the gas rate, and under all studied conditions the experimental bubble concentration had a constant value of 0.92 ± 0.08 bubbles/ cm^3 . The kinetics of flotation of pyrite particles of 127 μm mean diameter were studied in a specially modified Hallimond tube at pH 6.0, at room temperature. The observed first-order rate constant increases linearly with the gas rate and with the increase of the mean volume of the bubbles in the range $\bar{v}_b = 1,05\text{-}6.4$ μL . The linear dependency between the rate constant and the gas rate suggests that particle-bubble aggregates are formed by one particle attached to one bubble. Since the rate constant should not change at constant bubble concentration, the observed increase with \bar{v}_b must be ascribed to the increase in probability of effective collisions that form stable particle-bubble aggregates.

ABREVIATURAS

τ - trabalho de adesão

$\gamma_{a/l}$ - tensão interfacial ar-líquido

$\gamma_{s/l}$ - tensão interfacial sólido-líquido

$\gamma_{s/a}$ - tensão interfacial sólido-ar

θ - ângulo de contato

EXK - etilxantato de potássio

MGXNa - α -metil-D-glucopiranosideo-6-xantato de sódio

(EX)₂ - dietil dixantogênio

EX⁻ - íon etilxantato

$q_{s/l}$ - densidade de carga sólido/líquido

$q_{a/l}$ - densidade de carga ar/líquido

N_b - concentração das bolhas

N_p - concentração das partículas

k - constante de velocidade

k_{obs} - constante de velocidade observada

DDP - diferença de potencial

d_p - diâmetro da partícula

d_b - diâmetro da bolha

U_E - mobilidade da partícula

U_B - mobilidade da bolha

k_s - constante dependente da geometria do tubo de Hallimond

k_i - constante dependente das características do sistema

f_D - função dependente do diâmetro da partícula

f_V - função dependente do fluxo de gás

f_{pH} - função dependente do pH

v - volume de pirita flotado

V_∞ - volume de pirita flotado no tempo infinito

V_t - volume de pirita flotado no tempo t qualquer

t - tempo em segundos

I_∞ - intensidade luminosa no tempo infinito

I_t - intensidade luminosa no tempo t qualquer

V_m - tensão máxima emitida pela fotocélula

V_t - tensão da fotocélula emitida num tempo t qualquer

V - fluxo de gás

τ - tempo de residência

\bar{v}_b - volume médio das bolhas

V_d - volume de dispersão de partículas

d'_{bi} - diâmetro maior da bolha elipsoidal

d''_{bi} - diâmetro menor da bolha elipsoidal

n_i - número total de bolhas

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Estrutura de alguns coletores.....	6
Tabela 2- Região do tamanho máximo de partículas para alguns sistemas em relação a recuperação versus diâmetro médio D.....	14
Tabela 3- Cinética de flotação variando-se o tempo de condicionamento da amostra em ambiente de oxigênio, na ausência do coeto.....	27
Tabela 4- Reprodutibilidade dos valores de k_{obs} da flotação de pirita.....	33
Tabela 5- Diâmetro dos fios de cobre do sistema de comparação.....	36
Tabela 6- Número da placa porosa com seu respectivo diâmetro interno dos poros ^(a)	39
Tabela 7- Dependência da constante de velocidade de flotação de pirita com a concentração de etilxantato de potássio (EXK) em ambiente de nitrogênio.....	47
Tabela 8- Dependência da constante de velocidade de flotação da pirita com a concentração do etilxantato de potássio (EXK) em ambiente de oxigênio.....	48
Tabela 9- Dependência da constante de velocidade de flotação de pirita com a concentração do coletor α -metil-D-glucopiranosideo-6-xantatode sódio (MGXNa) em ambiente de oxigênio.....	49
Tabela 10- Volume médio das bolhas \bar{v}_b medidos sob diferentes condições.....	58
Tabela 11- Dependência da constante de velocidade de flotação da pirita com o fluxos de gás (N_2).....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Partícula sólida em equilíbrio numa bolha de gás.....	2
Figura 2- Sistema de flotação de pirita utilizando nitrogênio como gás de arraste.....	21
Figura 3- Tubo de Hailimond modificado.....	22
Figura 4- Gráfico de calibração do rotâmetro.....	24
Figura 5- Sistema de flotação de pirita utilizando oxigênio como gás de arraste.....	25
Figura 6- Sistema ótico de medidas do volume de pirita.....	29
Figura 7- Curvas cinéticas registradas: a) obtida pelo registrador; b) obtida pelo microcomputador.....	30
Figura 8- Calibração do sistema ótico, a) utilizando o registrador e b) utilizando o microcomputador.....	31
Figura 9- Sistema de comparação de fios de cobre entre duas placas de vidro sobrepostas.....	37
Figura 10- Sistema de comparação de fios de cobre fixado à haste de vidro.....	37
Figura 11- Sistema mecânico para substituir placas porosas.....	38
Figura 12- Sistema gerador de bolhas.....	40
Figura 13- Sistema mecânico para substituir placas porosas acoplada ao tubo de Hailimond modificado.....	41
Figura 14- Sistema gerador de bolhas e o sistema de comparação montados num experimento.	43
Figura 15- a) Esquema completo do sistema mecânico utilizado para substituir placas porosas montado com o tubo de Hallimond em corte (vista anterior). b) Esquema do sistema mecânico para substituir placas porosas em corte vista anterior. Onde a,b,c,d,e,f são especificados na fig. 11.....	45

Figura 16- Dependência da constante de velocidade de flotação da Pirita a 25 ^o C com a concentração de xantatos usando Diferentes gases de arraste.....	50
Figura 17- Provável adsorção do coletor na superfície da pirita.....	53
Figura 18- Distribuição do tamanho das bolhas.....	55
Figura 19- Efeito do volume da bolha sobre a constante de velocidade de primeira ordem da flotação da pirita.....	62

1- INTRODUÇÃO

1.1- Flotação:

Uma importante aplicação da química de superfície é a separação de vários tipos de partículas de sólidos umas das outras, o qual é conhecido como flotação. Este método é de enorme importância às indústrias de mineração, por ser econômico e permite, em larga escala, separar minerais tais como sulfetos, óxidos, níquel, ouro, calcita, fluorita, sulfato de bário, tungstenato de cálcio, carbonatos, silicatos, carvão, grafite, enxofre, e sais solúveis como cloreto de potássio, etc. Estima-se que 10^9 toneladas de minério foram processados pelo método de flotação, na década de 70.¹

Até 1920, a flotação teve aplicação, apenas na extração de minérios de cobre e zinco. O minério era triturado e misturado em água com uma pequena quantidade de uma substância oleosa, formando a espuma de flotação. Esta espuma era formada pela agitação ou borbulhamento de ar através do material, desta maneira, coletava-se as partículas de minério e podiam ser separados da mistura.¹

A flotação encontrou aplicação a partir de 1921 com estudos de C. Perkins sobre agentes de flotação. No princípio, o método foi aplicado, exclusivamente, para a concentração de minerais sulfurados. À medida que foi-se conhecendo melhor o método, este estendeu-se a outros sistemas. No entanto, a mais importante área de aplicação da flotação parece continuar sendo a mineração, uma vez que aproximadamente 80% do total de minerais beneficiados no mundo são submetidos a esse tratamento.²

A flotação trata de fazer flutuar na fase líquida, partículas do minério unidas a bolhas de ar. A flotação depende basicamente da criação de uma interface ar/líquido/sólido, onde a partícula sólida encontra-se em equilíbrio numa bolha de gás.^{3,4} (figura 1).

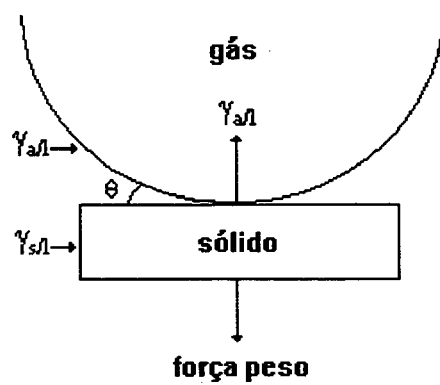


Figura 1: Partícula sólida em equilíbrio numa bolha de gás onde γ_{al} e γ_{sl} são as tensões ar/líquido e sólido/líquido respectivamente; θ , ângulo de contato.

Para que um sólido flutue, o empuxo devido à tensão interfacial ar/líquido (γ_{al}) deve ser igual ao peso aparente do sólido, (fig. 1). A flotação é função do ângulo de contato θ , e como este ângulo pode ser modificado por vários fatores, tais como materiais tensoativos, torna-se possível controlar as condições para a flotação.^{5,6}

O trabalho τ , que mede a intensidade com que a partícula se adere à bolha, é dado pela equação 1.

$$\tau = \gamma_{al} + \gamma_{sl} - \gamma_{sa} = \gamma_{al}(1 - \cos\theta) \quad (1)$$

onde γ_{al} , γ_{sl} e γ_{sa} são as tensões interfaciais ar/líquido, sólido/líquido e sólido/ar, respectivamente. Quanto maior o ângulo de contato θ , menor é $\cos \theta$ e maior é o valor de τ , assim, ângulos de contato elevados favorecem a flotação. A equação 1 mostra que a tensão interfacial ar/líquido (γ_{al}) deve ser elevada, ou a tensão interfacial sólido/ar (γ_{sa}) deve ser reduzida para favorecer a flotação. Isto consegue-se, principalmente, pela modificação da hidrofobicidade da superfície do sólido.^{3,5}

Pequenas variações na composição dos óleos usados podem criar grandes diferenças na performance na flotação, e existem, hoje, muitas fórmulas secretas em uso.¹ Estes óleos podem ser chamados de aditivos ou agentes de flotação e são classificados de acordo com seu papel nos seguintes grupos: espumantes, ativadores, depressores, reguladores do pH e do meio, floculantes e coletores.^{1,7}

Os compostos espumantes são substâncias orgânicas tensoativas heteropolares. Seu emprego conduz a formação de espumas persistentes que permitem a fácil separação do mineral flotado. Adsorvem-se na superfície de separação líquido/ar, aumentando a resistência mecânica das bolhas, favorecendo sua conservação no estado disperso, aumentando, desta forma, a superfície de aderência das partículas do material flotante. Sua capacidade para a formação de espuma é máxima quando o composto encontra-se na forma molecular.⁷

Os álcoois alifáticos relativamente pesados, como o hexanol, são bons espumantes. 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 usados como espumantes. As quantidades usadas dessas substâncias variam de 20 a 200g por tonelada do minério, segundo a maior ou menor capacidade espumante. Os sabões, embora bons espumantes, não são usados, pois baixam a tensão superficial do meio.²

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.⁵ Um exemplo clássico destes agentes é o sulfato de cobre, que quando acrescentado aos minerais de sulfeto de zinco (esfarelita) 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, melhor a fixação do coletor e a flotação é favorecida. Porém, nem sempre estes agentes atuam por adsorção. As vezes verificam-se efeitos tipicamente químicos, como no caso da xantação da galena.²

Os floculantes são substâncias de alto peso molecular, naturais ou sintéticos, que favorecem a flotação de partículas minerais em dispersões aquosas e que atuam na superfície do mineral. Fundamentalmente são usados para aglomerar os concentrados, ou como reguladores da flotação. Os floculantes sintéticos são os mais difundidos nos últimos tempos, e em geral, são polímeros lineares hidrossolúveis, com peso molecular variando entre 10.000 a alguns milhões.⁷

Os coletores englobam um grande grupo de substâncias orgânicas, bastante diversas na sua composição e estrutura. Sua principal função é aumentar seletivamente a hidrofobicidade da superfície das partículas de certos minerais na

flotação, para criar condições favoráveis de aderência das partículas nas bolhas de ar.^{7,8}

Em alguns casos são adicionados aos coletores certos surfactantes, chamados de promotores, que tem a finalidade de facilitar a união entre a bolha de gás e a superfície hidrofóbica do sólido durante o curto tempo da colisão entre a bolha e o sólido no processo de flotação.⁸

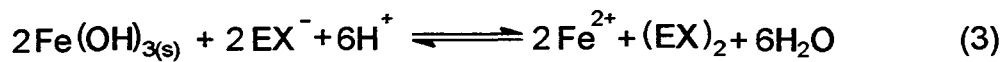
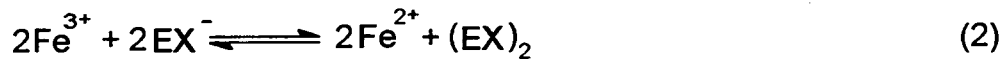
Algumas substâncias freqüentemente usadas como coletores, são mostradas na Tabela 1:

- a) Alquilxantatos : a hidrofobicidade da superfície aumenta com o aumento da cadeia alquílica (R_1). $M^+ = K^+, Na^+$. Os xantatos são instáveis em meio ácido mas bastante estáveis em meio básico
- b) Tiofosfatos : R pode ser grupo metil ou fenil e o H pode ser substituído por átomos de caráter metálico.
- c) Tionocarbamatos : R_1 pode ser grupos alquil, aril, glucopiranosil e R_2 alquil, aril.
- d) Tiocarbamida.
- e) Esteres xânticos: R_1 pode ser grupos alquil, aril, glucopiranosil e R_3 alquil, benzil, aril. Ao contrário dos xantatos, os esteress xânticos, dependendo do grupo de saída, hidrolizam-se mais rapidamente em meio básico.^{2,7,9}

Muitos pesquisadores,⁷ atualmente, consideram que a hidrofobicidade da superfície do mineral assegura uma ótima flotabilidade e ocorre pela adsorção química do coletor assim como por sua adsorção física em forma molecular e depende da concentração inicial do coletor e do pH. A hidrofobicidade da superfície dos sulfetos metálicos é conhecida como o resultado da oxidação do coletor sulfurado na superfície do mineral,^{1,7,10} neste caso o oxigênio desempenha papel de catalisador. Um exemplo dos mecanismos pelos quais a oxidação pode ocorrer são mostrados nas equações 2-4.

Tabela 1: Estrutura de alguns coletores:

	Nome	Estrutura
I	Alquilxantatos	$\text{R}_1\text{---O---C(=S)---S}^-\text{M}^+$
II	Tionofosfatos	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{H---P---OR}_1 \\ \\ \text{OR}_2 \end{array}$
III	Tionocarbamatos	$\text{R}_1\text{O---C(=S)---NH---R}_2$
IV	Tiocarbanilida	$\begin{array}{c} \text{HS} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N---C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---HN} \end{array}$
V	Esteres xânticos	$\text{R}_1\text{O---C(=S)---SR}_3$
VI	Dixantogênios	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}_1\text{O---C} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{R}_2\text{O---C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$
VII	α -metil-D-glucopiranosídeo-6-xantato de sódio	



onde, EX^{-} é o íon etilxantato e $(\text{EX})_2$ é o dixantogênio, (estrutura VI, tabela 1). A equação 4 descreve a reação entre o oxigênio adsorvido na superfície do mineral e o íon xantato.¹⁰

A adesão do dixantogênio foi comprovada por comparação com butilxantato, nas superfícies metálicas de Au, Ag, Cu e Fe, por métodos espectroscópicos já citados anteriormente. As camadas de adsorção de butilxantato e dixantogênio ou são quimicamente fixadas e não removíveis por reagentes orgânicos, ou aparecem na forma molecular como dixantogênio. Em qualquer pH testado, os metais flotaram melhor com dixantogênio do que com butilxantato. Em todos os casos a eficiência aumentou com o aumento da concentração do dixantogênio, porém, para o butilxantato somente no caso de Au e Ag.¹¹

Glemobtskii e colaboradores¹² 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 em função do pH, indicou que o tionocarbamato é mais seletivo do que o xantato em toda escala do pH, para a calcopirita. Para explicar este comportamento foram realizados testes de flotação, nas mesmas condições, 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 afirmar que no processo de flotação a maior atividade e seletividade depende da diferença de adsorção do coletor nos componentes do sistema.

1.2- Relação entre ângulo de contato e flotação:

Como já foi visto no item 1.1, a flotação é favorecida quando o ângulo de contato θ (fig. 1) for o maior possível. Este ângulo de contato pode ser modificado por vários fatores, tais como a contribuição elétrica desenvolvida entre as bolhas e a superfície do sólido, o efeito de surfactantes ou coletores e o pH.⁸

Durante a aproximação de uma partícula sólida e uma bolha de ar existem, em geral, duas possibilidades para que o valor da tensão interfacial sólido/líquido ($\gamma_{s/l}$) e da tensão interfacial ar/líquido ($\gamma_{a/l}$) sejam afetadas pelas suas densidades de cargas $q_{s/l}$ e $q_{a/l}$:

1- Essas duas interfaces possuem densidades de cargas $q_{s/l}$ e $q_{a/l}$ de mesmo sinal, e então, ocorre repulsão que inibe espontaneamente o processo de estabilização do complexo partícula-bolha, e

2- As cargas correspondentes as duas interfaces de aproximação são de sinais opostos e então, uma atração eletrostática adicional facilita a adesão partícula-bolha.⁸

O ângulo de contato é um parâmetro muito útil de medida das energias interfaciais envolvidas em alguns casos, mas não reproduz exatamente as relações termodinâmicas. Sob algumas condições a relação entre a teoria interfacial e as medidas expressas com o uso do ângulo de contato podem estar de acordo, mas sob outras condições podem existir grandes diferenças entre estas relações. Essa situação, contudo, não diminui a utilidade do ângulo de contato como indicador do caráter hidrofóbico da superfície do sólido.⁸

Quando sistemas simplificados contendo minerais em suspensão foram testados em soluções de um coletor a diferentes pH's, a comparação dos resultados mostrou uma definida alteração da adsorção dos coletores na superfície do mineral. Isso sugere que a seletividade da flotação de partículas de mineral depende do pH.^{8,13}

No período de 1930 a 1950 muitas pesquisas introduziram técnicas como a flotação num sistema simples de geração de bolhas usando partículas de minério com a superfície polida. Foi observada a adesão de uma bolha a esta superfície polida do mineral e assim foi obtida uma medida do ângulo de contato. Observou-se que

1- A adesão de uma bolha de ar, estática, a uma superfície plana e polida não corresponde a uma adesão de uma superfície irregular da partícula a uma bolha turbulenta na célula de flotação;

2- A presença de outros minerais pode afetar drasticamente a característica da superfície do minério escolhido.¹⁴

1.3- Cinética de flotação:

Schuhmann¹⁵ iniciou os estudos teóricos da cinética de flotação com formação de espuma, procurando expressar a velocidade de flotação em termos de variáveis do sistema, de acordo com a equação 5.

$$- dN/dt = P_c \cdot P_a \cdot N \cdot V \cdot F \quad (5)$$

onde N é a concentração de partículas referentes a um intervalo de tamanho específico, t é o tempo, V é o volume da massa (volume total da mistura a flotar) na célula, F é o fator de estabilidade da espuma, P_c e P_a são os fatores de probabilidade de colisão partícula e bolha e subsequente adesão, respectivamente.

A equação 5 é uma equação de velocidade de primeira ordem com respeito à concentração de partículas.

Do ponto de vista cinético a flotação pode ser considerada similar a uma reação química e tem sido objeto de uma série de trabalhos.^{12,16-26} O seu tratamento é importante para caracterizar o processo, que consiste na colisão das bolhas de gás com as partículas do minério para formar agregados partícula-bolha. Foi proposto que a equação de velocidade que reje este fenômeno pode ser expressa pela equação 6.

$$- dN_p/dt = k \cdot N_b^m \cdot N_p^n \quad (6)$$

onde N_b e N_p são as concentrações instantâneas das bolhas e partículas, respectivamente, e m e n as ordens do processo.¹⁷ A constante de velocidade k é uma função complexa que depende das características intrínsecas do sistema, como superfície do sólido, a probabilidade de colisão e subsequente adesão partícula-bolha,^{15,26} as velocidades relativas partícula-bolha,¹⁶ o tamanho das partículas²⁷⁻³¹ e a carga superficial.³²

Tanto a flotação de pirita³³ como a de carvão³⁴ seguem uma cinética de primeira ordem com respeito à concentração instantânea das partículas, quando a concentração de bolhas é constante, assim a equação 6, torna-se:

$$- dN_p/dt = k \cdot N_p \quad (7)$$

k sendo a constante de velocidade observada, onde estariam contidas as funções dos parâmetros dos quais depende da velocidade de flotação. Se os parâmetros como tamanho das partículas, fluxo de gás e pH teríamos, então, para k a equação 8.³⁵

$$k = k_s \cdot k_i \cdot f_D \cdot f_V \cdot f_{pH} \quad (8)$$

onde k_s é a constante que depende da geometria do tubo de Hallimond (fig. 3 e 13) 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 , f_{pH} são as funções dependentes do tamanho, fluxo de gás e pH respectivamente.

A velocidade de flotação da galena foi estudada em função do fluxo de ar e espumante com uma espessura de 0 a 6 cm, os resultados mostraram que a constante de velocidade foi de primeira ordem. A constante de velocidade global aumentou com o aumento do fluxo de ar e com a diminuição da espessura do espumante.³⁶

Estudos de forças eletrostáticas (London, van der Waals e hidrofóbicas) num processo de adesão partícula-bolha, partícula-partícula e bolha-bolha, mostrou que a força hidrofóbica na interação partícula-bolha foi maior que na interação partícula-partícula, mas menores que na interação bolha-bolha. Assim, durante a flotação, a hidrofobicidade tem o papel mais importante no decréscimo da barreira de energia na interação partícula-bolha, aumentando a velocidade de flotação.³⁷ Em muitos sistemas de flotação observou-se que partículas de tamanho intermediário flutam preferencialmente, como resultado das forças de interação que estabilizam o complexo partícula-bolha.³⁸

Quando a galena foi tratada com n-alkilxantatos (a cadeia carbônica aumentando de metil à decil) o valor da tensão superficial da solução aumentou com o comprimento da cadeia carbônica, e a flotabilidade também aumentou.³⁹

A hidrofobicidade da superfície da partícula é um dos fatores determinantes na velocidade de flotação. Esta característica está englobada na constante k_i da equação 8. O papel principal dos coletores é mudar as características hidrofóbicas da superfície da partícula, por adsorção física ou química sobre ela.^{2,7}

Como foi mencionado acima, o efeito do EXK e o-isopropiltionocarbamato de metila,^{12,15} na separação de calcopirita, 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 resultados³⁵ comparativos, entre outros coletores, sugerem que quando o coletor é adsorvido mais fortemente, o efeito dos substituintes aumentam e conseqüentemente afetam a velocidade da flotação. Pode-se especular que quando uma molécula é fracamente adsorvida, tem possibilidade de rodar e adotar conformações diversas sobre a superfície, diminuindo o efeito (hidrofóbico ou hidrofílico) do coletor. O uso de coletores, aumenta a flotabilidade de partículas maiores.²⁵

As curvas de % de recuperação versus diâmetro das partículas mostram três regiões.³¹ Na região de partículas finas a velocidade de flotação aumenta com o tamanho das partículas até um platô, onde a recuperação é independente do tamanho, ou até um máximo definido, dependendo do sistema, conforme tabela 2. Para diâmetros maiores a recuperação diminui com o aumento do tamanho. Esta região é chamada de partículas grosseiras. 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.²⁶

Para partículas grosseiras, o aumento do fluxo de gás aumenta o diâmetro das bolhas, conseqüentemente aumenta a eficiência da colisão partícula-bolha e favorece a flotação.⁴⁰ Partículas menores que 10 μm , a formação do complexo partícula-bolha é favorecida quando o tamanho da bolha diminui.⁴¹

A adesão partícula-bolha aumenta com o aumento da força iônica da solução para partículas de fraca à moderada hidrofobicidade.⁴¹ O aumento da força iônica aumenta a tensão interfacial ar-líquido e, conseqüentemente, aumenta o trabalho de adesão (τ), na equação 1.

Gaudin²⁷ encontrou que a velocidade de flotação da galena decresce linearmente com o tamanho da partícula de 28 μm a 4 μm . A não flotabilidade das partículas finas é devido a baixa probabilidade de encontro com as bolhas, bem como das forças de repulsão oriundas do caráter iônico nos arredores de partículas e bolhas. Com o aumento na dimensão das partículas a probabilidade de suas colisões com bolhas aumentam, mas, então, a probabilidade de separação devido a força gravitacional também aumenta. Logo, a probabilidade de colisões na flotação atinge um máximo para partículas de tamanho médio.^{33,38,40,41}

Para o sistema quartzo-acetato de dodecilamônio, de Bruyn e Modi²⁸ encontraram que a velocidade de flotação atinge um máximo na faixa de 10 a 37 μm . Foi estabelecido que uma equação de primeira ordem é válida para partículas de quartzo até 65 μm . Acima desse valor, o valor de n na eq. 7, aumenta para 2-3, portanto, a equação de velocidade de primeira ordem não pode ser assumida para todos os casos.

O efeito do tamanho das partículas de pirita sobre a constante de velocidade da flotação, foi estudada⁴² na faixa de 53 a 590 μm . A constante de velocidade apresentou um máximo ao redor de 100 μm , e f_D (eq. 8) é igual a $\exp(-12,16 D)$, onde D é o diâmetro médio das partículas.^{38,42} Estudos cinéticos da flotação de calcita¹⁷ mostraram um valor máximo ao redor de 40 μm . Para a galena²⁷ o valor máximo foi observado ao redor de 28 μm e para o quartzo na faixa de 10 a 37 μm .

Witold e Basak⁴³ completaram um estudo cinético experimental da flotação de precipitados de hidróxido de zinco, de cobre II e cobalto II (concentração inicial do metal de 0,01 M) com surfactante aniônico dodecilbenzenosulfonato de sódio (0,1 M), variando o pH. Um procedimento usando isótopos radioativos foi aplicado e permitiu maior precisão das constantes de velocidades. As equações cinéticas de Rubin e auxiliares⁴⁴ foram utilizadas por serem relevantes para flotação de precipitados de hidróxidos. Pela comparação das constantes de velocidade de

Tabela 2: Região do tamanho de partículas para alguns sistemas em relação a recuperação máxima versus diâmetro médio D.

Sistema	D, (μm)	Referências
Chumbo	7 – 60	29
Cassiterita	5 – 10	29
Calcopirita-quartzo	20 – 30	29
Pirita	100	31
Galena	28	25
Quartzo	10 – 37	26
Apatita	229	27
Calcita	200	27

flotação, concluiu-se que a flotação seletiva dos compostos da mistura precipitada foi possível como um resultado da precisão das medidas cinéticas.

O melhor pH para a flotação de carvão e pirita foi encontrado próximo do pH neutro,⁴² sendo que a partir deste ponto a velocidade de flotação decresce, tanto para valores de pH básico, como para valores de pH ácido.

A relação entre flotabilidade e oxidação da pirita em solvente ácido, mostrou boa flotabilidade a pH menor que 3. O resultado é explicado em termos de aumento da hidrofobicidade da superfície da pirita, causado pela apreciável formação de enxofre elementar em meio ácido. Quando foi usado espumante a pirita apresenta baixa flotabilidade se o pH é menor que 1. Satisfatória flotação é possível com apenas espumantes.⁴⁵

Para o sistema oleato de potássio/hematita,⁴⁶ o melhor pH para a flotação, encontrado, foi próximo do pH 8. Para a flotação de quartzo⁴⁷ com hidrocloreto de dodecilamina o melhor pH foi encontrado próximo de 10.

Para explicar o efeito das cargas da bolha e partículas, Derjaguin e Shukakidse⁴⁷ mediram o potencial zeta das partículas de antimonita (hidrofóbicas) e observaram que a velocidade de flotação caía rapidamente quando o potencial zeta era aumentado além do valor crítico ($\cong -40\text{mV}$). Collins e Jameson^{30,48,49} 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 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, correspondendo a uma alteração do potencial zeta de 30 para 60 mV, a constante de velocidade mudou em uma ordem de magnitude. Tanto a partícula de poliestireno como as bolhas de gás 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 foi máxima quando o potencial zeta foi zero, pois neste ponto tanto a partícula como a bolha

não possuem cargas superficiais e, portanto, não ocorre repulsão da dupla camada. No entanto, neste valor de potencial zeta, ocorre a floculação. Segundo Kruyt⁵⁰ o potencial zeta crítico para a floculação de suspensões está no intervalo de 25 a 30 mV.

Como a velocidade de flotação depende da carga da bolha e da partícula, a equação 9 foi proposta^{33,48,49} para demonstrar essa correlação.

$$-\ln(k_p/d_p^{1.5}) = 3,9 + 0,116 U_E \cdot U_B \quad (9)$$

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

Jaycock e Ottewill⁵¹ estudaram a adsorção de surfactantes catiônicos sobre partículas de iodeto de prata negativamente carregadas e encontraram que a velocidade de flotação foi maior quando o potencial zeta do iodeto de prata era zero.

Diferenças nos potenciais de máxima adsorção de xantatos pela bismutina (+175 mV), calcopirita (+ 225 mV) e um largo intervalo de potenciais de elevada adsorção para cosalita (+ 200 - 250 mV), demonstra a possibilidade de separação seletiva para estes minerais,⁴⁴ devido a diferença na adsorção do xantato nestes minérios comprovada pela diferença do potencial zeta.

O valor do potencial zeta das partículas é muito sensível aos sais presentes na solução e ao método usado para modificação do pH.³²

Rostagi e Aplan^{34,52} demonstraram que a velocidade do fluxo de ar 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 estudado³³ 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_{obs}) da flotação foi exponencial e os plotes de $\log k_{obs}$ versus \log da vazão do gás forneceram retas com coeficiente angular igual a 3. Segundo a equação 6, 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. E a velocidade de ascensão de uma bolha de ar varia diretamente com o diâmetro na região de 1 mm.

Foi sugerido por Sutherland e Wark⁵³ que a velocidade de flotação varia diretamente com a área da secção transversal da bolha, quando os demais fatores permanecem constantes.

O valor de m , (equação 6), mostra-se grande para velocidade de fluxo de ar acima de 2 L/min. Evidentemente, a velocidade de flotação depende do fluxo de ar. De fato se a velocidade de fluxo de ar for reduzido de 20 %, a velocidade de flotação é abruptamente reduzida, e uma redução de 50 %, resulta num produto de flotação muito pobre.⁴⁴

Estudos cinéticos de pirita com tamanho 79 e 180 μm e fluxo de N_2 variando de 0.05 á 1,2 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, mostraram que a constante de velocidade aumentava exponencialmente com um expoente igual a 3, sugerindo que o complexo partícula-bolha se forma mediante a união de uma partícula com três bolhas.^{54,55,69}

1.4- Objetivos

Esse trabalho teve como finalidade estudar a cinética de flotação da pirita e os efeitos dos parâmetros como hidrofobicidade da superfície da partícula, diâmetro das bolhas e fluxo de gás, com o intuito de expressar a constante de velocidade como função desses parâmetros. Os diâmetro médio das partículas e pH, manteve-se constantes e iguais a 127 μm e 6,0, respectivamente. Estudos^{35,44} mostraram ser as melhores condições de flotabilidade para a pirita, haja visto que trabalharia-se com fluxos de gás na ordem de 100 a 300 ml/min.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Aparelhagem:

O pH-metro utilizado para ajuste e leitura do pH foi um Metrohm Herisau modelo E 603 e um modelo E 350 B, com eletrodo combinado de Ag. Nas leituras cinéticas contínuas foi utilizado um registrador potenciométrico da ECB, modelo RB 101 e um microcomputador da Polimax S.A. com uma interface da Microquímica acoplada ao sistema de flotação. Para determinar o tamanho das bolhas de gás foi utilizado uma máquina fotográfica Canon modelo AE1 acoplada a uma lente close-up e um ampliador utilizado em copiar e ampliar fotografias.

2.2- Reagentes:

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica e usados sem prévia purificação. O dissulfeto de carbono, etanol e hidróxido de sódio foram da Merck. O hidróxido de potássio, eter de petróleo 40-60^o foram do Grupo Química. O ácido sulfúrico da Ecibra. O álcool etílico comum foi destilado antes de ser usado. As soluções aquosas foram preparados com água destilada e deoxigenada por ebulição e resfriamento em atmosfera de nitrogênio. O nitrogênio super seco e o oxigênio foram da White Martins S.A..

2.3- Preparo da amostra de pirita:

A pirita utilizada, nesse trabalho, já tinha sofrido o processo de pré-lavagem na Carbonífera Próspera S.A., minas A e B. Foi pulverizada e classificada no laboratório em peneiras Granutest, marca Teslasten, acopladas a um vibrador Produtest. Antes de qualquer experimento, a pirita era lavada com água destilada para retirar as pequenas partículas aderidas na superfície, e secada em estufa. A

amostra de pirita, previamente pesada, era novamente lavada com água destilada, em seguida fazia-se a corrida cinética.

A análise da composição da pirita foi feita por raio-X, no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), Rio de Janeiro, apresentando somente traços de quartzo.³⁵

2.4- Síntese de coletores:

Nesse trabalho foram utilizados como coletores α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de sódio (MGXNa) e etilxantato de potássio (EXK), (Tabela 1).

O MGXNa foi sintetizado neste laboratório em trabalhos anteriores.³⁵ E o EXK foi sintetizado a partir de etanol e CS₂ em meio básico segundo método já descrito.⁵⁶

2.5- Métodos:

2.5.1- Sistema de flotação com nitrogênio:

As medidas cinéticas da flotação de pirita em meio nitrogenado foram realizados no sistema⁵⁷ da figura 2, que constava de um cilindro de nitrogênio super seco, com um manômetro de dois estágios por onde o nitrogênio passava através de uma coluna de KOH para absorver possíveis traços de CO₂. Media-se a vazão em um rotâmetro da OMEL. O gás foi termostatizado a 25^oC, logo passava por uma coluna com pressão hidrostática igual ao aparelho de ensaio. Abrindo-se as chaves 1 e 2 o gás entrava no tubo de Hallimond, (fig.3), que atuava como célula de flotação. As partículas colocadas sobre a placa porosa foram suspensas por um agitador mecânico JANKE & KUNKEL K. G., com rotação controlada à 710 rpm.³⁵

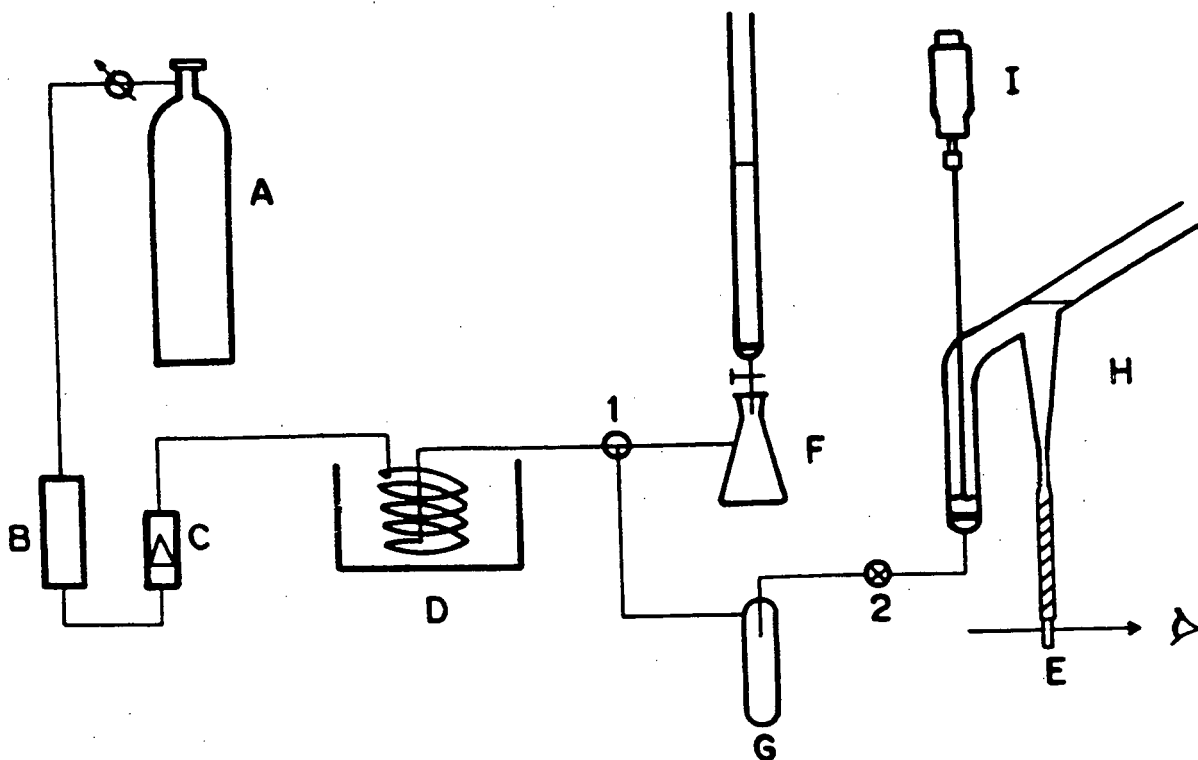


Figura 2: Sistema de flotação de pirita utilizando o nitrogênio como gás de arraste; A, cilindro de N_2 ; B, coluna de KOH; C, rotômetro; D, termostato calibrado à $25^{\circ}C$; E, sistema ótico; F, coluna equalizadora de pressão; G, protetor de pó; H, tubo de Hallimond; I, agitador mecânico; 1 e 2, torneiras de controle de gás.

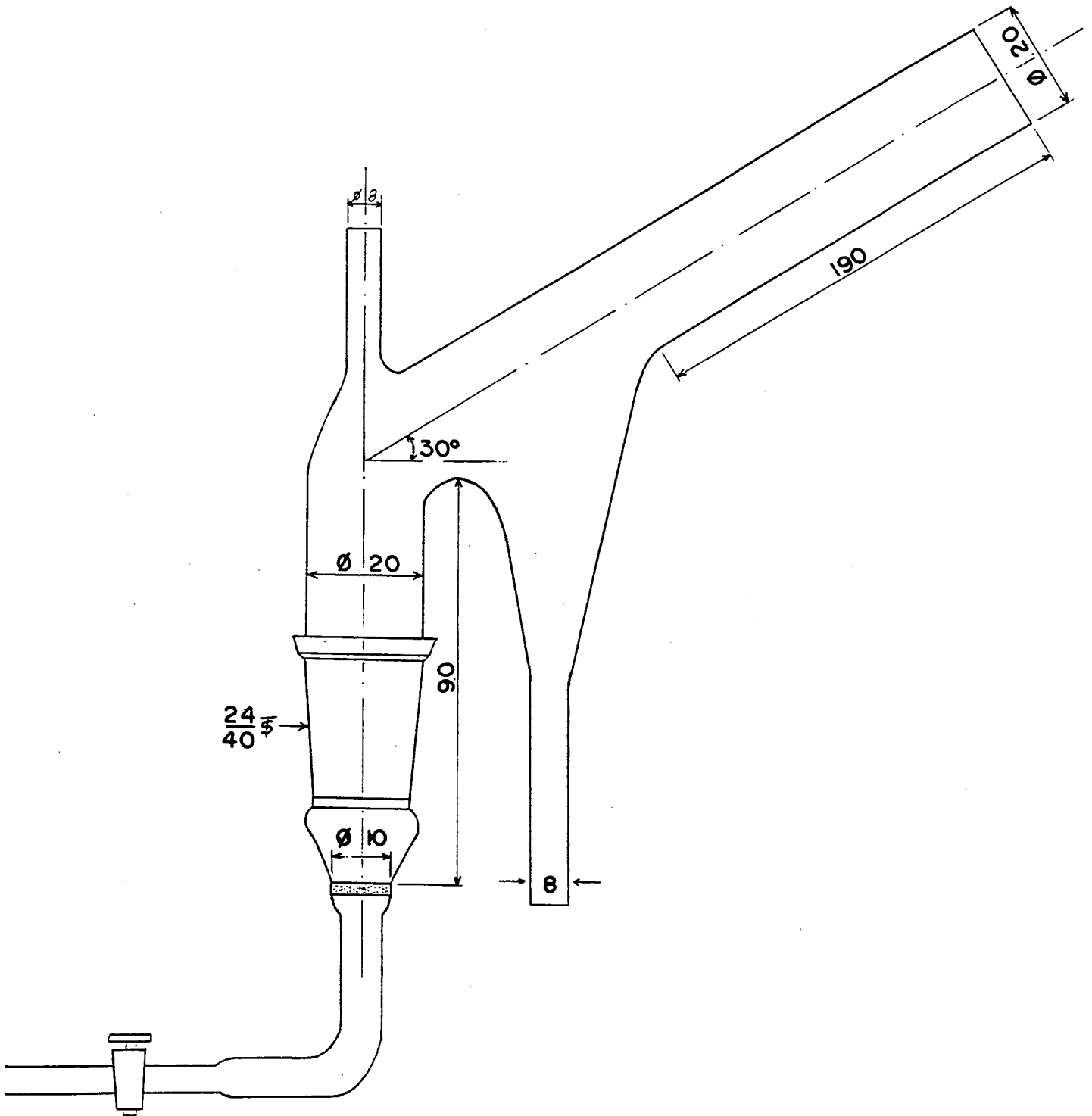


Figura 3: Tubo de Hallimond modificado.

2.5.2.- Calibração do rotâmetro:

O rotâmetro foi calibrado na faixa de 0,2 a 2,0 L/min de vazão, (fig.4), com nitrogênio, a temperatura ambiente usando um bolhômetro.

2.5.3- Calibração do sistema equalizador de pressão:

Foi calibrado colocando-se aproximadamente 60 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.

2.5.4- Sistema de flotação com oxigênio:

A flotação de pirita em meio oxigenado foi realizado em um sistema, (fig.5), que constava de um cilindro de oxigênio comum, com um manômetro de um estágio com uma válvula de ajuste fino antes do termostato. Abrindo-se as chaves 1 e 2 o gás entrava no tubo de Hallimond. As partículas foram suspensas da mesma forma como nos experimentos utilizando o nitrogênio como gás de arraste. O fluxo de gás foi controlado através de um bolhômetro que ficava ligado ao tubo de Hallimond.

2.5.5- Cinéticas:

2.5.5.1- Condicionamento:

a) Com nitrogênio:

A amostra foi estabilizada em ambiente de nitrogênio durante 10 minutos, juntamente com o respectivo agente flotante e o tampão. Essa estabilização foi feita no próprio tubo de Hallimond.

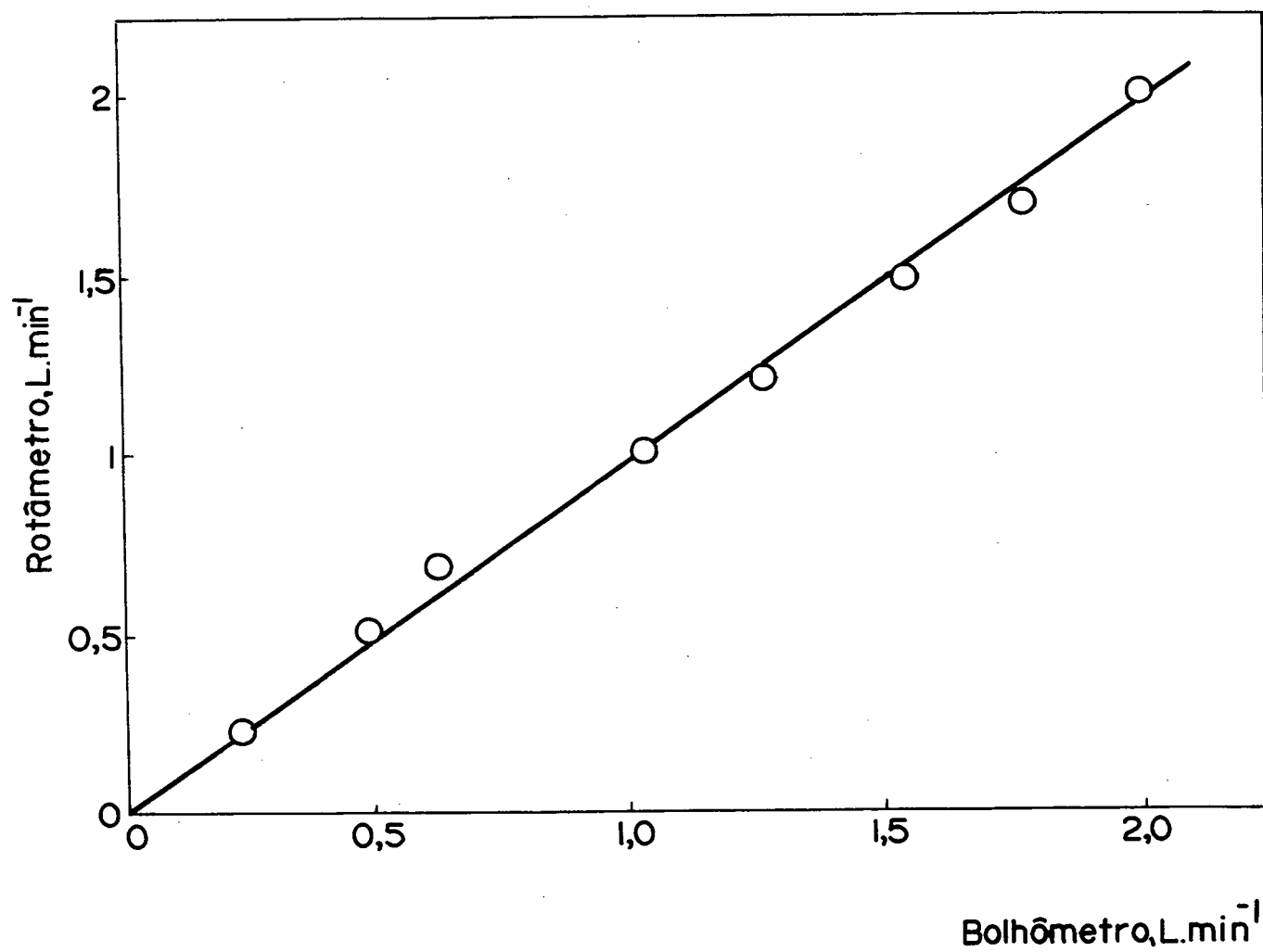


Figura 4: Gráfico de calibração do rotâmetro.

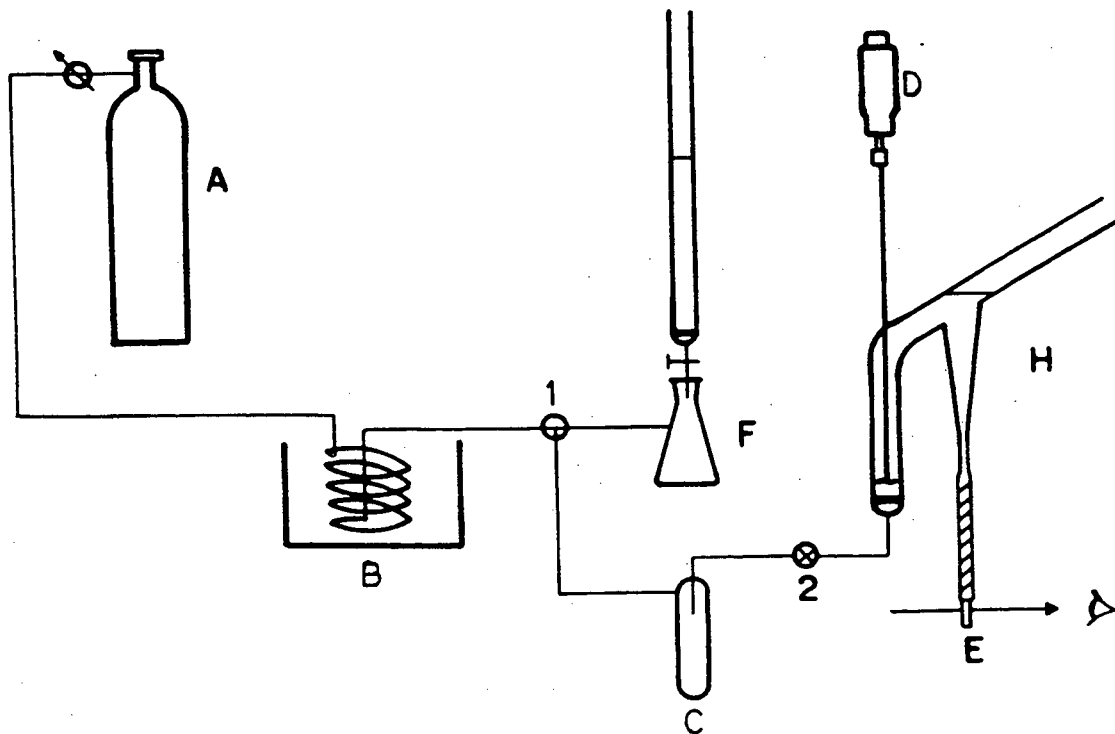


Figura 5: Sistema de flotação de pirita utilizando oxigênio como gás de arraste; A, cilindro de oxigênio; B, termostato calibrado à 25^oC; C, protetor de pó; D, agitador mecânico; E, sistema ótico; F, coluna equalizadora de pressão; H, tubo de Hallimond; 1 e 2, torneiras de controle do gás.

b) Com oxigênio:

A amostra foi estabilizada em ambiente de oxigênio durante 5 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 com a solução utilizada nos experimentos para observar a variação de k_{obs} com a adsorção do tampão na superfície da pirita. (Tabela 3). A agitação magnética era suficiente para que todas as partículas ficassem em suspensão, facilitando o contato com a solução.

2.5.5.2- Corridas cinéticas

a) Com nitrogênio:

As corridas cinéticas foram realizadas em um tubo de Hallimond modificado, (fig.3). Depois de ter sido condicionada, agregava-se à amostra uma solução de pH conhecido até que alcançasse 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, que em geral foi de 500 ml/min. A corrida cinética iniciava-se no instante em que a agitação era ligada, e aberta a torneira 2 (fig.2) de entrada de gás, fechando-se ao mesmo tempo a torneira 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 gravidade no compartimento de medida existente na parte inferior do receptor de partículas do tubo de Hallimond, (fig.2, E).

Tabela 3: Cinética de flotação variando-se o tempo de condicionamento da amostra em ambiente de oxigênio, na ausência do coletor.^a

Tempo de condicionamento, min	$10^2 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	r
5	1.96	0,998
5	1,56	0,998
10	2,06	0,990
10	1,88	0,996
15	1,56	0,996
15	2.68	0,989

(a) Fluxo de O₂ de 500 ml/min, a 25^oC; pH = 6,0 (succinato, 50 mM); agitação, 710 rpm; tamanho das partículas, 149-210 μm.

b) Com Oxigênio:

A amostra depois de acondicionada, foi então, separada por decantação e colocada no tubo de Hallimond juntamente com o tampão, com ou sem o agente flotante. O fluxo de gás foi previamente calibrado em 500 ml/min. A corrida cinética, iniciava-se no instante em que a agitação era ligada e a torneira de entrada de gás do tubo de Hallimond, aberta.

2.5.5.3- Medida ótica do volume de pirita flotada:

Foi construído um sistema ótico que permitia acompanhar o aumento do volume flotado, em forma contínua. O feixe de luz foi dirigido através de uma cubeta de vidro e focalizado na célula fotoelétrica por lentes como mostra a figura 6. A medida que as partículas depositavam-se na cubeta, obstruíam a passagem de luz que chegava à célula fotoelétrica. Com essa obstrução, a célula fotoelétrica produzia uma mudança da DDP (diferença de potencial) que era registrada no papel pelo registrador (figura 7a). Mais tarde, foi instalado um microcomputador e por meio de uma interface a DDP emitida pela célula fotoelétrica, foi então, possível digitalizar o sinal e gravá-lo em um arquivo em disquete conforme figura 7b.⁵⁷

2.5.5.4- Calibração do sistema ótico de medida de volume:

A calibração foi feita acrescentando-se pesos conhecidos de pirita com diâmetro 149 a 210 μm na célula de vidro acoplada ao sistema ótico. Os resultados mostram que o volume ou peso da pirita depositada é diretamente proporcional à intensidade luminosa, (figura 8a, b).⁵⁷ A resposta no registrador: foi linear até aproximadamente 0,6g de pirita e no computador foi linear até ao redor de 0,7g de pirita.

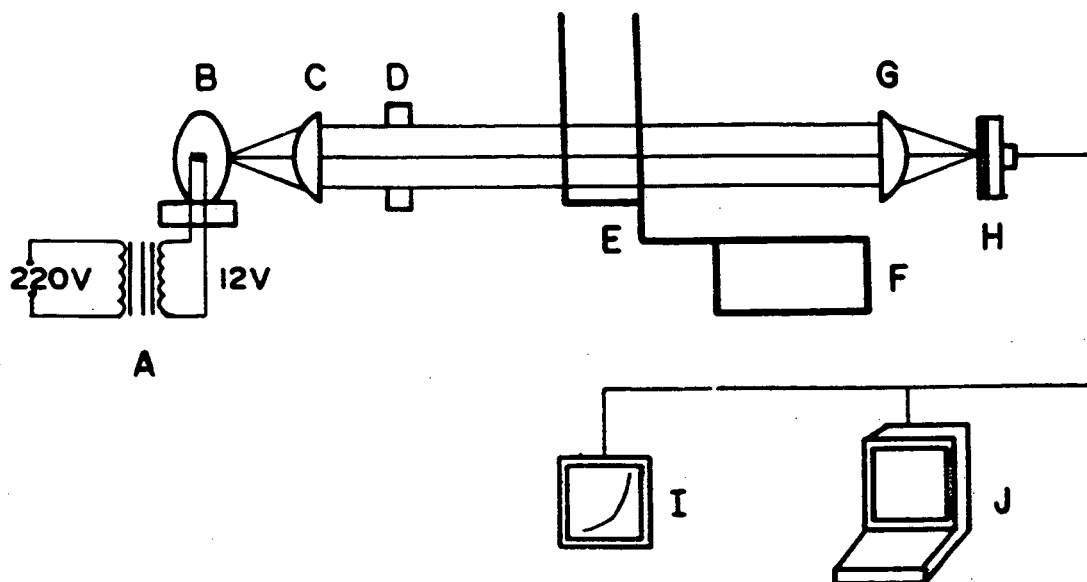


Figura 6: Sistema óptico para medidas do volume de pirita flotado; A, transformador de 12 V; B, lâmpada; C e G, lentes; D, fenda; E, cubeta; F, ultravibrador; H, célula fotoelétrica; I, registrador; J, microcomputador.

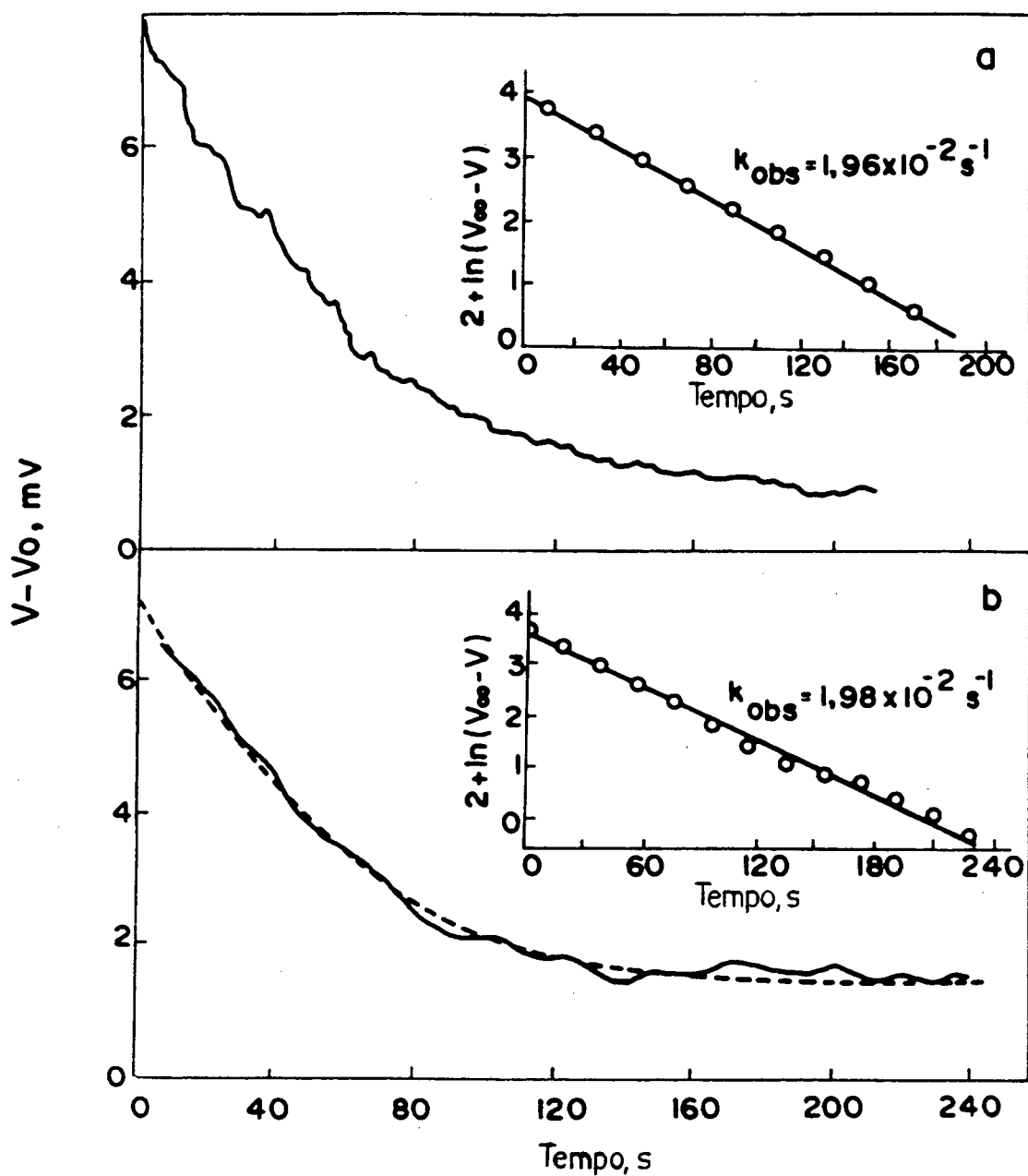


Figura 7: Curvas cinéticas registradas; a) obtida no registrador; b) obtida no microcomputador. A curva tracejada é a calculada pelo microcomputador. Tamanho das partículas, 149-210 μm ; fluxo de O_2 , 500 ml/min; pH 6,0 (succinato, 50 mM); agitação, 710 rpm; 0,5g de pirita condicionada por 5 min.

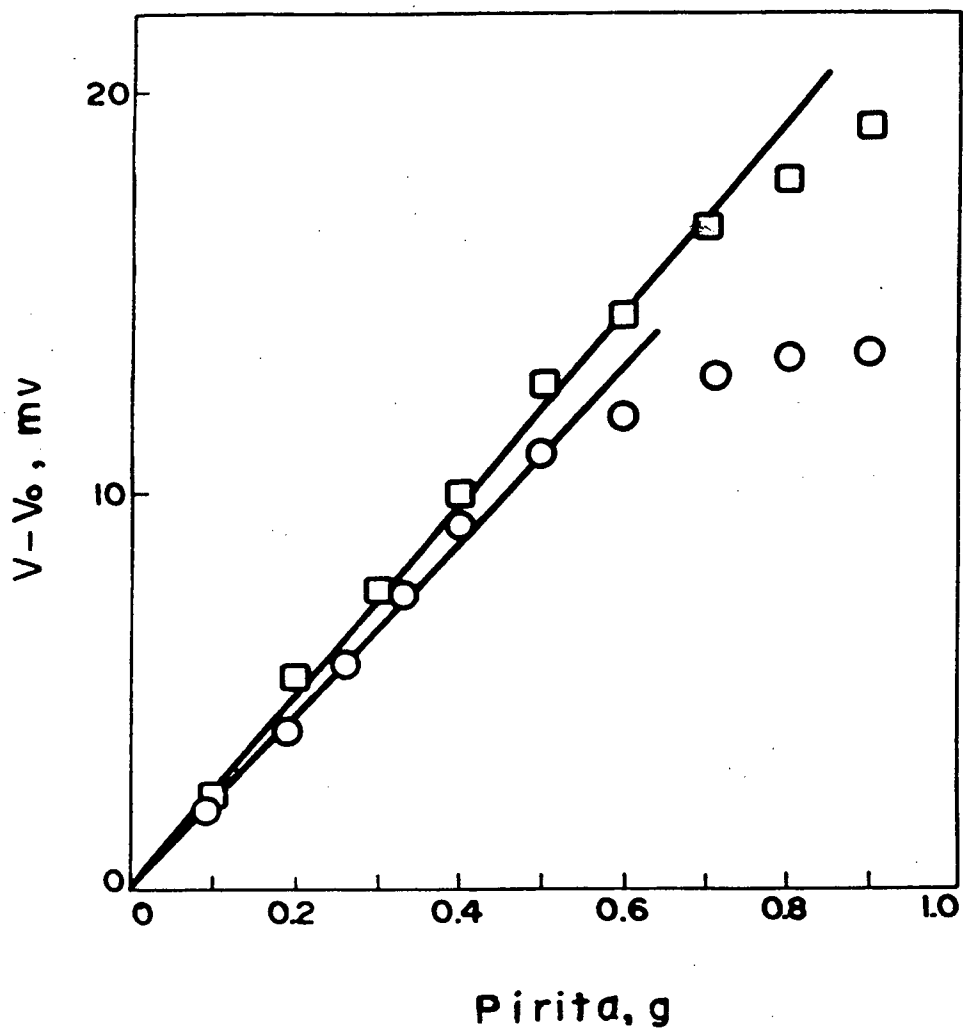


Figura 8: Calibração do sistema ótico, □, utilizando o microcomputador; ○, utilizando o registrador.

2.5.5.5- Método de cálculo das constantes de velocidades de flotação de pirita:

a) Aquisição de dados pelo registrador:

O cálculo da constante de velocidade foi realizado a partir de um conjunto de pares de valores obtidos da curva média traçada no registrador potenciométrico. Esses valores eram otimizados através do uso de microcomputador por um programa iterativo que calculava a constante de velocidade e o índice de correlação r entre os pontos fornecidos.

A equação de primeira ordem⁴⁴ para o cálculo da constante de velocidade é

$$dV/dt = k.V \quad (10)$$

e integrando,

$$\ln (V_{\infty} - V_t) = k.t \quad (11)$$

onde V_{∞} e V_t corresponde ao volume de pirita flotado no tempo infinito e num tempo t (em segundos), e k é a constante de velocidade em recíproco de segundos (s^{-1}). Na equação 11 o volume de pirita flotado pode ser substituído pela intensidade luminosa (equação 12)

$$\ln (I_{\infty} - I_t) = k.t \quad (12)$$

onde I_{∞} e I_t são as intensidades luminosas no tempo infinito e num tempo qualquer, respectivamente.

A reprodutibilidade dos valores das constantes de velocidade da pirita foi testado fazendo-se uma série de corridas cinéticas, mantendo-se todos os parâmetros constantes (Tabela 4). Esses dados mostram que a reprodutibilidade das medidas apresentam um desvio padrão de 12,5%.

Tabela 4: Reprodutibilidade dos valores de k_{obs} na flotação de pirita^(a).

$10^2 \cdot k_{obs}, s^{-1}$	Correlação (r)
1,09	0,999
2,80	0,989
2,51	0,998
1,76	0,998
1,77	0,998
1,76	0,996
2,18	0,998
<u>2,01</u>	0,997
média: $1,99 \pm 0,50$	

(a) Fluxo de N_2 de 500 ml/min, a 25 °C, pH = 6,0 (succinato, 50 mM), agitação 710 rpm, tamanho das partículas 149 a 210 μm .

b) Aquisição de dados pelo microcomputador:

Foi utilizado uma interface acoplada ao computador. Através desse sistema foi possível fazer a leitura do sinal que a célula fotoelétrica emitia, e da mesma forma que no registrador, a curva cinética foi registrada num arquivo gravado no disquete. A constante de velocidade de primeira ordem foi calculada através da equação 10. Integrando esta equação, chega-se a equação

$$\ln (V_m - V_t) = k.t \quad (13)$$

onde V_m é a tensão máxima emitida pela fotocélula e V_t é a tensão da fotocélula emitida num tempo t qualquer, k é a constante de velocidade e t o tempo em segundos.

A interface usada nesse sistema⁵⁷ é do tipo analógico, MQB/8 AP, 8 bit, conversor AD, da Microquímica especialmente desenhada para interfacear microcomputadores da linha Apple com equipamentos de análise de laboratório. A interface possibilita a coleta dos dados de forma rápida e precisa. A análise dos dados foi feita através de programas cinéticos com saída para impressora.

A utilização de um microcomputador para o controle da aquisição de dados está associada a diversas características importantes, entre as quais:

- Precisão e simplicidade na obtenção das constantes de velocidade.
- Rapidez de armazenamento de dados, sendo portanto, possível seguir corridas cinéticas de até 60 segundos de vida média.
- Possibilidade de armazenagem em memória permanente (disquete) de um grande número de corridas experimentais e arquivamento em forma compacta.
- Eliminação de interferências.

A reprodutibilidade dos valores das constantes de velocidade foi testada, fazendo-se duas corridas cinéticas, mantendo-se todos os parâmetros constantes. Esses dados mostraram que as medidas apresentam um desvio padrão de

aproximadamente 10%. Os valores das constantes de velocidade médias calculadas através da interface acoplada ao microcomputador e pelo registrador são mostrados na figura 7a e b.⁵⁷

2.5.6- Sistema para fotografar bolhas de gás:

2.5.6.1- Sistema de comparação:

Entre duas placas de vidro sobrepostas e seladas com borracha de silicone, foi fixado uma série de oito fios de cobre devidamente numerados, conforme figura 9, e cada número correspondia a diâmetros já determinados conforme a Tabela 5.

A finalidade do sistema foi de usá-lo como padrão de comparação, bolhas/fios de cobre, nas fotos. Assim foi possível determinar o diâmetro das bolhas. Esse sistema ficava preso na ponta de uma haste de vidro. Com esta haste foi fácil mover o sistema de comparação, possibilitando colocá-lo em qualquer altura, conforme o desejado (figura 10).

2.5.6.2- Sistema mecânico para substituir placas porosas:

Foi desenvolvido⁵⁷ um sistema (figura 11), para substituir uma série de placas porosas com porosidades diferentes conforme a Tabela 6.

Todo o sistema mecânico foi feito usando o nylon como material. Porém, surgiu um problema no momento de torner as peças, pois o material dilatava-se quando estava sendo confeccionado, e não voltava a posição original. Foi necessário torneá-lo em baixa rotação, e com isso, os cuidados tiveram que ser redobrados.

Esse sistema foi desenvolvido para acoplar dois sistemas diferentes:

a) Sistema acoplado ao tubo cilíndrico, figura 12

Tabela 5: Diâmetro^(a) dos fios de cobre do sistema de comparação.

nº do fio de Cu	diâmetro ,mm	$10^3 \cdot \sigma$ (desvio padrão)
1	0,0469	1,830
2	0,0738	0,462
3	0,1342	4,570
4	0,1713	0,834
5	0,2164	1,840
6	0,3190	3,690
7	0,4089	1,370
8	0,6195	0,500

(a) O valor do diâmetro do fio de cobre foi determinado da média de 5 medidas em pontos diferentes do fio.

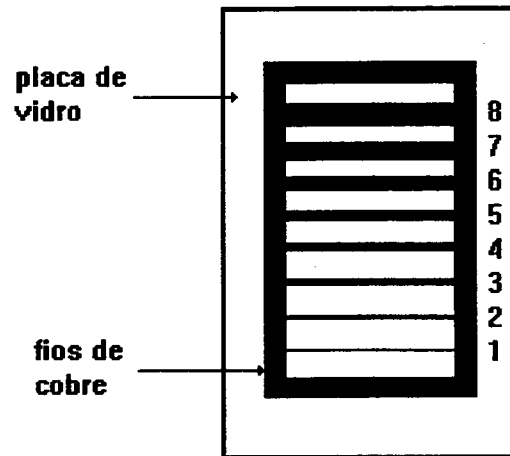


Figura 9: Sistema de comparação de fios de cobre entre duas placas de vidro sobrepostas.

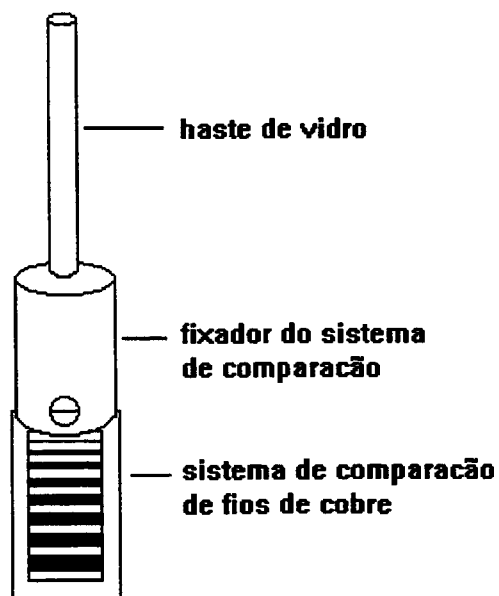


Figura 10: Sistema de comparação de fios de cobre fixado à haste de vidro.

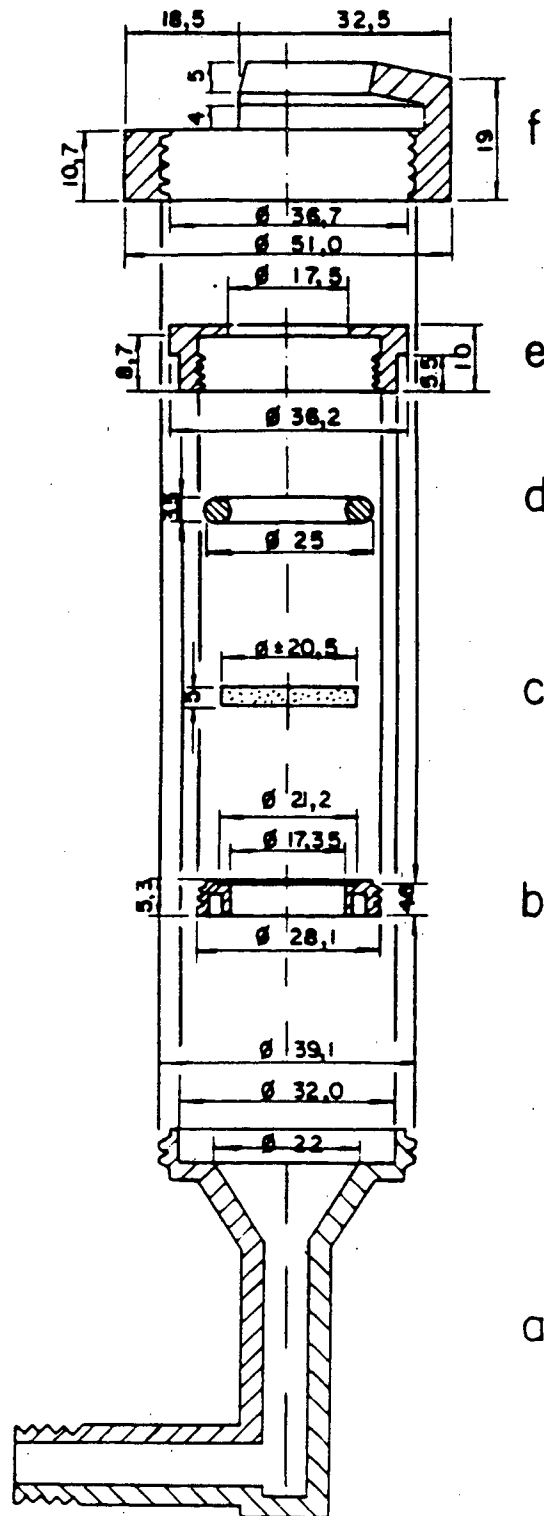


Figura 11: Sistema mecânico para substituir placas porosas.

- (a) Suporte do sistema; (b) e (e) peça de Nylon para substituir a placa porosa; (c) placa porosa; (d) anel de borracha vedadora e (f) peça de Nylon para fixar o tubo de Hallimond.

Tabela 6: Número da placa porosa com seu respectivo tamanho médio dos poros^(a).

nº da placa porosa	Diâmetro interno dos poros, μm
0	160 a 250
1	100 a 160
2	40 a 100
3	16 a 40
4	10 a 16
5	4 a 10

(a) Tamanho médio dos poros fornecidas pelo fabricante.

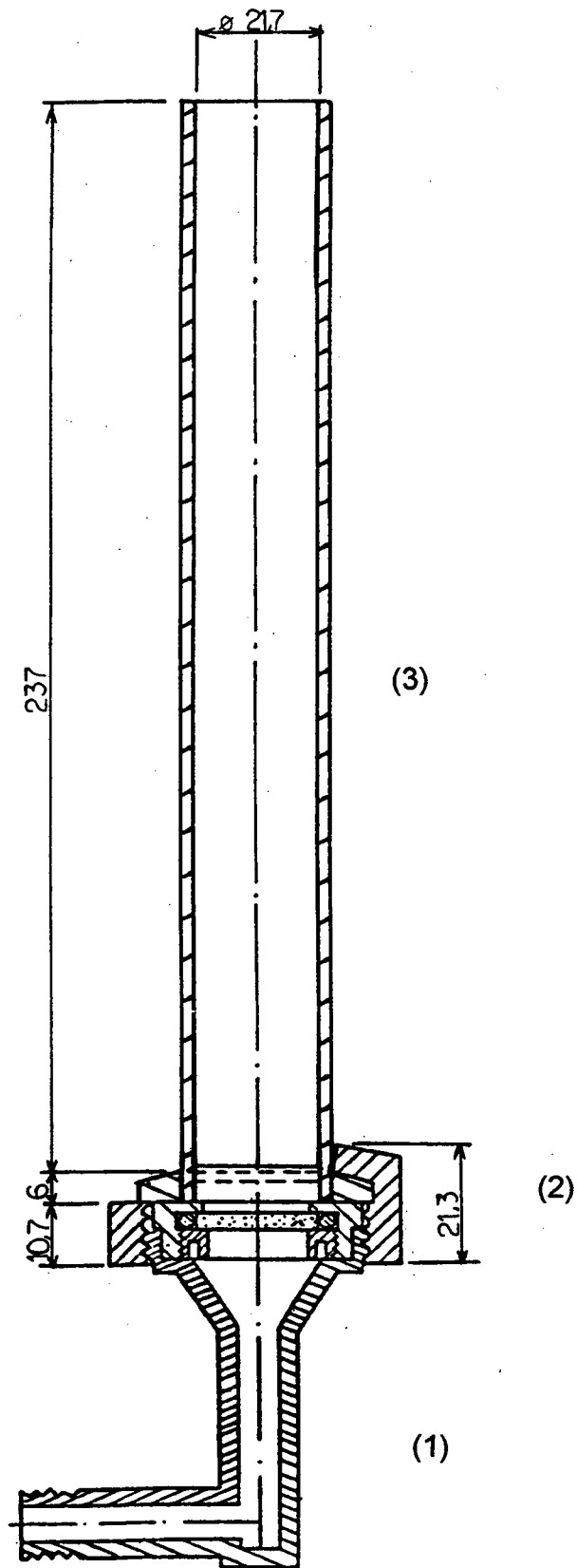


Figura 12: Sistema gerador de bolhas. (1) é o suporte do sistema, (2) o sistema mecânico para substituir placas porosas e (3) o tubo cilíndrico.

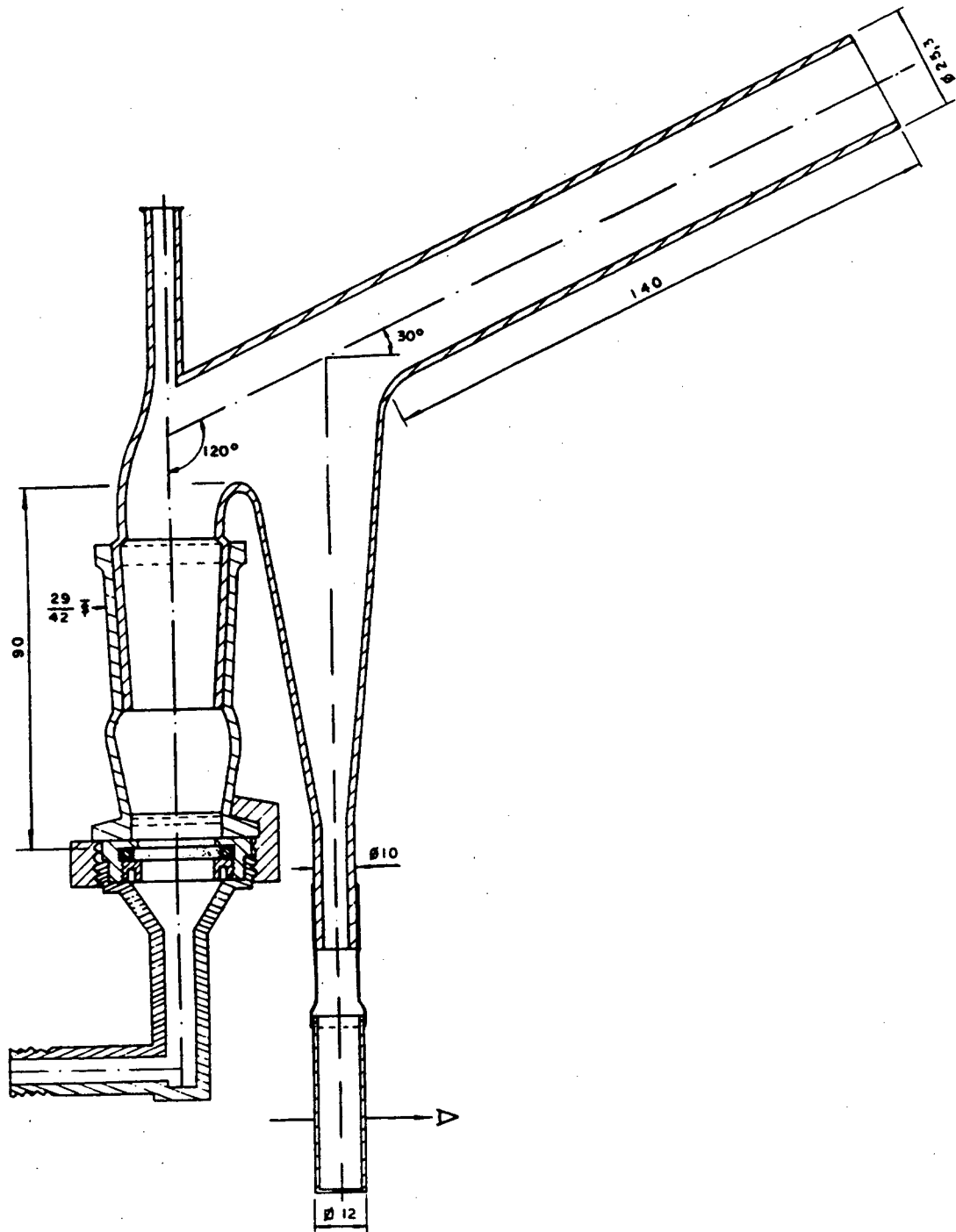


Figura 13: Sistema mecânico para substituir placas porosas acoplada ao tubo de Hallimond modificado.

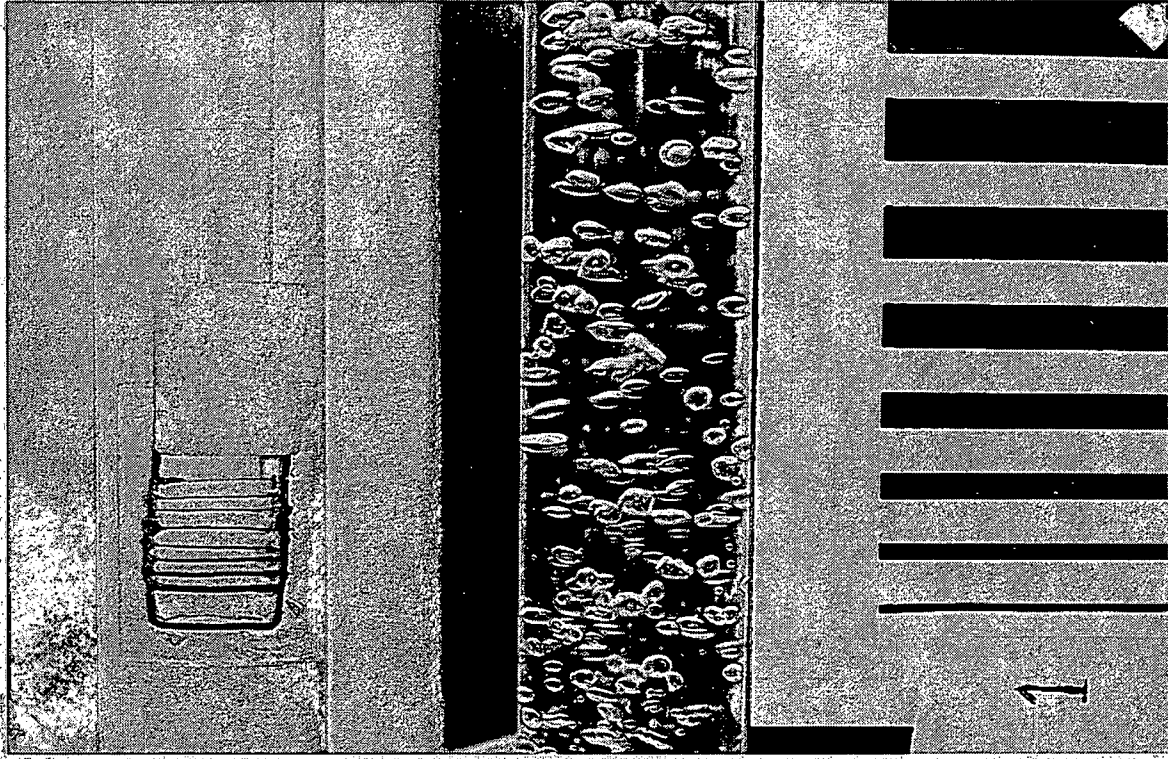


Figura 14: Sistema gerador de bolhas e o sistema de comparação montados num experimento.

b) Sistema acoplado ao tubo Hallimond, figura 13.

2.5.6.3- Sistema mecânico para substituir placas porosas acoplada ao tubo cilíndrico:

Esse sistema, fig. 12, foi desenvolvido com a finalidade de conduzir as bolhas de gás produzidas pelas placas porosas no sentido vertical. Dessa forma foi possível tirar fotografias das bolhas produzidas por cada placa porosa a determinadas alturas, adaptando-se uma máquina fotográfica Canon modelo AE1 acoplada com uma lente Close-up, paralelamente a esse sistema. Com essa adaptação foi fácil manipular a máquina fotográfica no sentido vertical, e tirar fotografias a qualquer altura desejada. O sistema da figura 12 foi conectado a mesma aparelhagem (tubo de Hallimond) utilizado na flotação de pirita, por tanto é idêntico, principalmente com respeito ao ajuste do fluxo de gás,(ver item 2.5.1).

O experimento, iniciava-se no momento em que todo o sistema de luz, fluxo de gás N_2 e a máquina fotográfica estavam ajustados. O sistema de luz foi usado no sentido de se obter um melhor contraste nas fotos, pois as fotos foram todas em preto e branco (figura 14).

As fotografias foram tiradas numa série de quatro fotos antes de mudar as condições para a próxima série. As condições de cada série eram

a) Três regiões de altura: 0 a 6 cm, 6 a 12 cm, 12 a 18 cm.

b) Para cada região de altura o fluxo de gás (N_2) foi controlado a 50, 125 e 200 ml/min.

No final de cada experimento, chegou-se a um total de 36 fotos para uma placa porosa. Antes de começar a fotografar, a máquina fotográfica foi ajustada, focalizando o sistema de comparação (figura 9), que ficava na média de cada região de altura dentro do tubo cilíndrico, ao lado do sistema mecânico para substituir

placas porosas acoplado ao tubo cilíndrico (figura 12), assim as bolhas que ficavam nessa região estavam dentro do foco (figura 14).

2.5.6.4-Sistema mecânico para substituir placas porosas acoplada ao tubo Hallimond:

Esse sistema,⁵⁷ (figura 15a,b), foi desenvolvido com a finalidade de observar a dependência da constante de velocidade da flotação de pirita com respeito a cada placa porosa.

As experiências^{54,58} foram realizadas, para cada placa porosa, utilizando pirita de granulometria 105-149 μm , previamente lavada com água destilada e condicionada por 10 minutos em ambiente de N_2 , usando como tampão succinato 50 mM a $\text{pH} = 6,0$, mudando-se apenas o fluxo de N_2 na faixa de 100, 200 e 300 ml/min. O método foi o mesmo descrito anteriormente (item 2.5.1 e 2.5.5.2).

Para o cálculo da constante de velocidade de flotação observada foi utilizado um microcomputador acoplado ao sistema de flotação, (item 2.5.5.5 ,b).

2.5.7- Cálculo do volume das bolhas de gás:

Com um ampliador, o negativo das fotos foram projetadas numa parede branca, com uma ampliação de cinco vezes, e com um papel milimetrado foi possível medir os dois diâmetros de cada bolha porque a grande maioria delas apresentou forma elipsóidal. Assim para calcular o volume das bolhas⁵⁹ foi utilizada a equação 14

$$\bar{v}_b = (4/3) \pi . a . b . c \quad (14)$$

onde a,b e c são os raios dos eixos x, y e z, e \bar{v}_b é o volume da elipsóide, ou seja, da bolha. Foi desenvolvido um pequeno programa de computador para facilitar o trabalho, pois foi calculado o volume de aproximadamente 4000 bolhas.

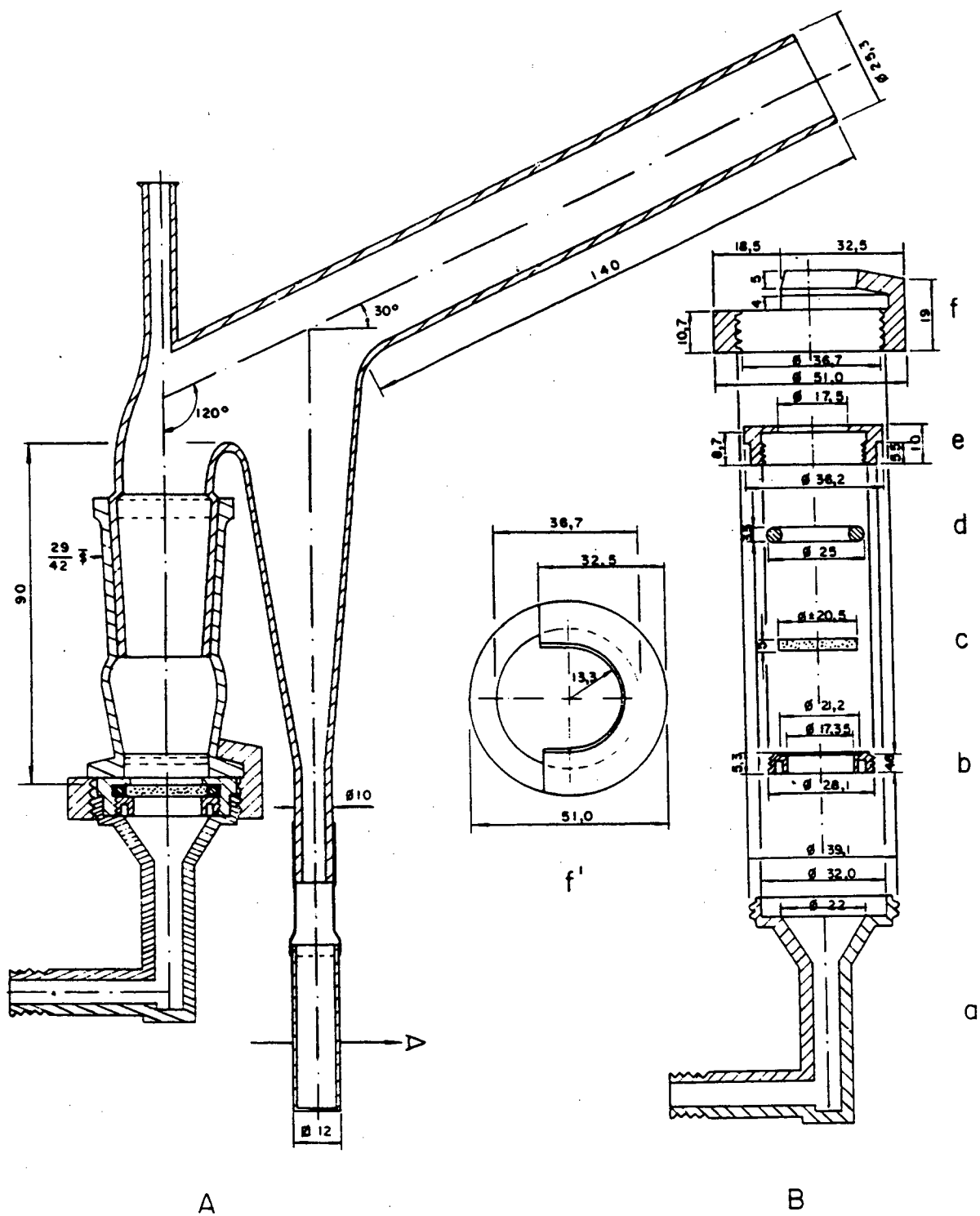


Figura 15: a) Esquema completo do sistema mecânico utilizado para substituir placas porosas montado com o tubo de Hallimond em corte (vista anterior).
 b) Esquema do sistema mecânico para substituir placas porosas em corte vista anterior. Onde a,b,c,d,e,f são especificados na fig. 11.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

O papel das cinéticas como características do tempo de formação das três fases (sólido/líquido/ar) e a velocidade de expansão das três fases são úteis para explicar a dependência da flotação. Em geral, as forças de adesão devem ser maiores que as forças de separação para que a flotação ocorra.¹³ Estas forças podem ser sensivelmente afetadas por vários fatores. Assim, neste trabalho uma série de experiências mudando a hidrofobicidade da superfície da pirita, porosidade da placa porosa do tubo de Hailimond (figura 15) e o fluxo de gás, foram realizadas, mantendo-se todos os outros parâmetros constantes, mostraram que a hipótese da equação 8 é seguida na flotação da pirita.^{54,69}

3.1- Efeito de coletores na flotação da pirita:

A principal função do coletor é alterar as características hidrofóbicas/hidrofílicas da superfície da partícula, por adsorção física ou química sobre ela,^{2,7} e assim modificar a velocidade de flotação. Estas características estão englobadas na constante k_f na equação 8.

Estudou-se este efeito na flotação da pirita, utilizando o etilxantato de potássio (EXK) e o α -metil-D-glucopiranosído-6-xantato de sódio (MGXNa) como coletores, usando oxigênio como gás de arraste. O EXK foi estudado, também, com nitrogênio como gás de arraste, mas nestas condições este não apresentou efeito coletor significativo. O estudo destes coletores teve como objetivo mostrar a dependência da velocidade de flotação com a adsorção destes na superfície da pirita e os resultados estão nas tabelas 7 á 9 e na figura 16.

Tabela 7. Dependência da constante de velocidade de flotação de pirita com a concentração do EXK em ambiente de nitrogênio.^a

$10^2 \cdot [\text{EXK}], \text{ M}$	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}^{\text{b}}, \text{ s}^{-1}$	$10^2 \cdot \sigma$ (desvio padrão)
0,0	1,98 ^c	0,49
1,0	1,72	0,17
2,5	2,56	0,07
4,0	1,89	0,06
5,0	1,71	0,01
7,5	2,39	0,01
10,0	1,70	0,02
12,5	1,34	0,01
15,0	0,91	0,02
17,0	1,65	0,11
20,0	1,22	0,14

a) Corridas cinéticas realizadas a 25^oC, fluxo de N₂ de 500 ml/min, pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,5g de amostra de pirita de granulometria 149 - 210 μm , 10 min de condicionamento da amostra em N₂ e 60 ml de solução; b) valores de k_{obs} obtidos da média de no mínimo duas corridas cinéticas; c) valor médio obtido de 8 corridas cinéticas.

Tabela 8. Dependência da constante de velocidade de flotação da pirita com a concentração do etilxantato de potássio (EXK) em ambiente de oxigênio.^a

$10^2 \cdot [\text{EXK}], \text{ M}$	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}^b, \text{ s}^{-1}$	$10^3 \cdot \sigma$ (desvio padrão)
0,0	1,92	1,60
0,5	6,82 ^c	—
1,0	12,44	27,96
2,5	14,30	17,00
3,5	9,70 ^c	—
5,0	8,54	9,30
7,5	5,54	2,30

a) Corridas cinéticas realizadas a 25^oC, fluxo de O₂ de 500 ml/min, pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,7g de pirita de granulometria 149 -210 μm, 5 min de condicionamento da amostra em O₂ e 60 ml de solução; b) valores obtidos da média de duas corridas cinéticas; c) valor obtido de apenas uma corrida cinética.

Tabela 9. Dependência da constante de velocidade de flotação de pirita com a concentração de α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de sódio (MGXNa) em ambiente de oxigênio^a.

$10^2 \cdot [\text{MGXNa}], \text{ M}$	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}^b, \text{ s}^{-1}$
0,02	0,634
0,06	0,450
0,09	0,498
0,20	0,334
0,50	0,360

a) Corridas cinéticas realizadas a 25°C, fluxo de O₂ de 500 ml/min, pH 6,0 (succinato 50 mM), agitação 710 rpm, 0,7g de pirita de granulometria 149 -210 μm , 5min de condicionamento da amostra em O₂ e 60 ml de solução; b) valores obtidos de apenas uma corrida cinética.

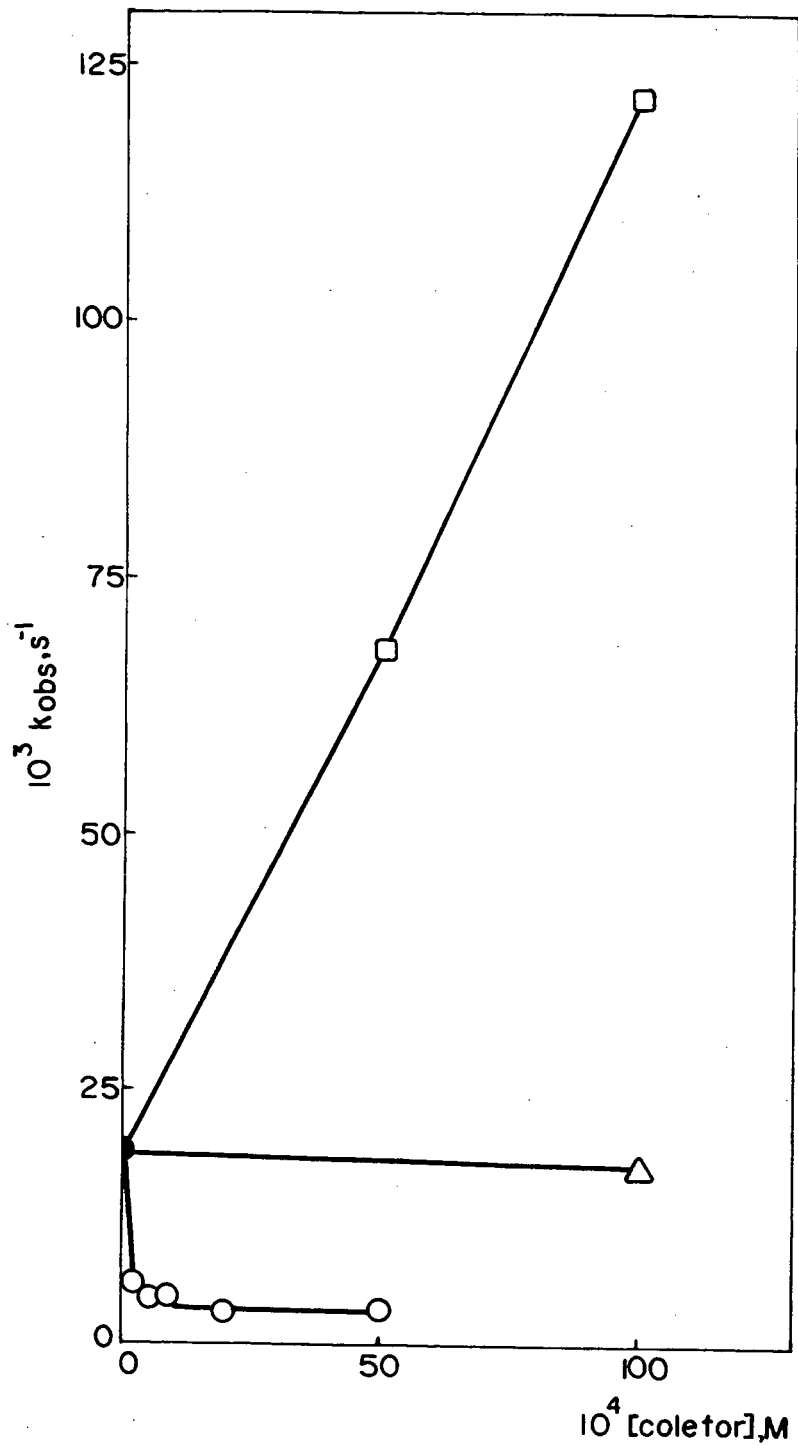


Figura 16: Dependência da constante de velocidade de flotação da pirita a 25 °C com a concentração de alguns xantatos usando diferentes gases de arraste, pH 6,0 (succinato 50 mM), fluxo de gás 500 ml/min, agitação 710 rpm, pirita 149 - 210 μm , 60 ml de solução; a) Δ , EXK, gás de arraste N_2 , 0,5g de amostra, 10 min de condicionamento; b) gás de arraste O_2 , 07g de amostra, 5 min de condicionamento; \square , EXK; \circ , MGXNa.

O estudo destes coletores teve como objetivo comparar a dependência da velocidade de flotação com a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da superfície da pirita. A substituição do grupo etila do EXK por metilglucopiranosila permitiu aumentar a hidrofiliabilidade da superfície. Os resultados mostraram um aumento significativo da constante de velocidade observada quando se usou EXK com oxigênio como gás de arraste. Este aumento foi de mais de 7 vezes quando a concentração de EXK era de 10 mM. Em ambiente de oxigênio a constante de velocidade diminuiu 24 vezes quando se substituiu a concentração de 5mM de EXK por MGXNa.

O aumento da constante de velocidade quando a flotação se realizava em presença de EXK em ambiente de oxigênio em lugar de nitrogênio, por ser a consequência da oxidação do coletor à dixantogênio^{1,10,14}. Esta transformação resulta num aumento da adsorção do coletor sobre a superfície da pirita aumentando a hidrofobicidade da superfície. No caso do MGXNa a fixação deve resultar num aumento da hidrofiliabilidade da superfície.

A oxidação do xantato a dixantogênio^{1,7,10,11} aumenta, portanto, a eficiência da flotação para EXK e diminui para o MGXNa, devido às características do coletor adsorvido na superfície da pirita. Esta adsorção, para o caso de xantatos, foi estudada, por espectroscopia infravermelho, polarografia e espectrografia.^{1,7,14,60} A adsorção do dixantogênio foi comprovada, para o butilxantato na superfície de Au, Ag, Cu e Fe.¹¹

Estudos⁶⁰ de cinética de adsorção do etilxantato de potássio sobre pirita em meio oxigenado, mostrou que o calor de adsorção foi igual a + 4,28 Kcal/mol, um valor baixo, sugerindo que o xantato está adsorvido fisicamente sobre a pirita. Os dados de adsorção ajustados segundo a equação de Freundlich, mostram a baixa afinidade do sistema xantato-pirita. A constante de velocidade observada depende da concentração do xantato da área superficial da pirita e da pressão de oxigênio. O composto que se adsorve sobre a pirita é o produto de oxidação do etilxantato de

potássio, o dixantogênio, isto faz com que a superfície da pirita mude de hidrofílica para hidrofóbica.

Para explicar a relação da adsorção do coletor e a velocidade de flotação, devemos levar em consideração a estrutura do coletor. Esta estrutura vai determinar o grau de cobertura (concentração do coletor na superfície) do metal, e conseqüentemente orientação da cadeia carbônica na interface sólido-líquido e sólido-gás. Assim, ao formar-se o complexo partícula-bolha, quanto mais orientado a cadeia hidrocarbônica em direção a bolha de gás, mais hidrofóbica será a superfície da partícula, e conseqüentemente, maior será a penetração da partícula na bolha, e maior será o ângulo de contato θ , (ver figura 1). Desta forma, podemos especular que a orientação do xantato e do dixantogênio na superfície da pirita, ocorre como mostra a figura 17. Podemos observar, claramente na figura 17.b, um maior grau de cobertura da superfície e uma melhor orientação, aumentando a hidrofobicidade desta superfície, conseqüentemente aumentando a tensão interfacial sólido-líquido (γ_{sl}). Com uma melhor orientação, aumenta a possibilidade de formar o complexo partícula-bolha, devido a diminuição da tensão interfacial sólido-ar (γ_{sa}) de tal forma que segundo a equação 1, o trabalho de adesão (τ) partícula-bolha, aumenta, conseqüentemente aumentando a velocidade de flotação.

3.2- Efeito do tamanho das bolhas de gás N₂ na flotação de pirita:

A formação do complexo partícula-bolha na flotação depende do tamanho das bolhas e alguns modelos matemáticos tem sido propostos para explicar essa dependência. Em geral o diâmetro considerado da bolha d_b foi menor do que 2,0 mm, e o tamanho das partículas foi menor do que 100 μm .^{26,61-68} Neste caso, a eficiência do processo, E_c , foi proporcional a d_b^{-a} onde $a = 2,05 - 1,54$ dependendo do diâmetro da bolha.^{26,61-63,68} Por isso E_c decresce quando aumenta-se o diâmetro da bolha.

Sabe-se que a constante de velocidade de flotação para partículas grosseiras de pirita atinge um máximo quando o tamanho da partícula é de 100 μm .^{35,55} Em

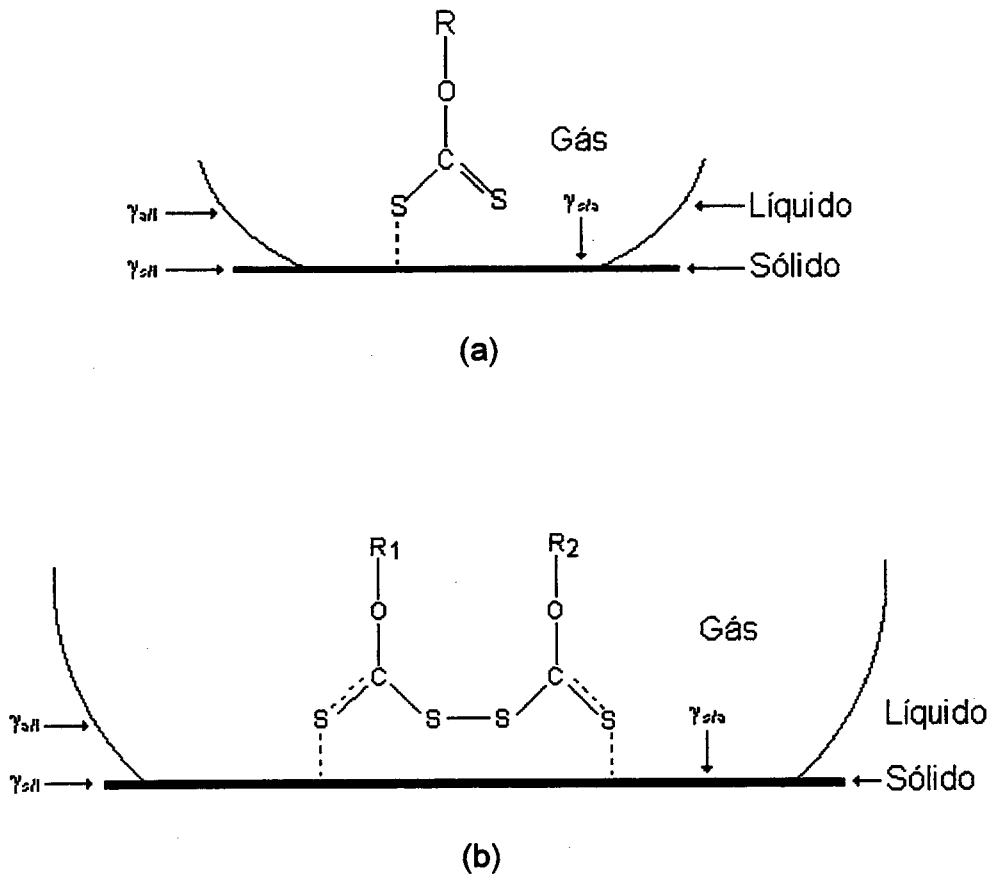


Figura 17: Provável adsorção do coletor na superfície da pirita; a) adsorção do xantato na superfície; b) adsorção do dixantogênio na superfície; R, R₁, R₂, cadeias carbônicas; γ_{sa} , γ_{sl} , γ_{al} , tensões interfaciais sólido-ar, sólido-líquido e ar- líquido.

geral a constante de velocidade de partículas finas com diâmetros menores que 100 μm diminui com o decréscimo do tamanho.^{17,27,28,31}

A concentração de bolhas N_b (equação 6) pode ser determinada através da equação 15, onde τ é o tempo médio de residência de uma bolha na zona de flotação

$$N_b = V \frac{\tau}{\bar{v}_b \cdot V_d} \quad (15)$$

V_d é o volume onde a dispersão de partículas é confinada antes da fixação à bolha, V é o fluxo do gás e \bar{v}_b é o volume médio das bolhas, calculado pela equação 16, onde d'_{bi} e d''_{bi} são o maior e menor diâmetro do bolha elipsoidal respectivamente e n_i é número total de bolhas.⁶⁹

$$\bar{v}_b = \frac{1}{6} \pi \frac{\sum n_i (d'_{bi})^2 (d''_{bi})}{\sum n_i} \quad (16)$$

Se todas as bolhas forem esféricas seus diâmetros poderiam ser calculados pela equação 17, e os valores dos diâmetros médios ficariam entre 1,3 e 2,1 mm. Em geral o desvio padrão do volume médio das bolhas foi de 20% e os valores acima do desvio não foram considerados no experimento cinético.⁶⁹

$$\bar{v}_b = \frac{4}{3} \pi d_b^3 \quad (17)$$

Em todos os experimentos para determinar o volume médio das bolhas, o número de bolhas por cm^3 versus o volume das bolhas, mostrou uma distribuição estatística do tamanho das bolhas. Um resultado típico é mostrado na figura 18. Destas curvas pode-se também determinar o volume médio das bolhas \bar{v}_b , que em comparação com os valores determinados pela equação 16, não houve variação significativa.

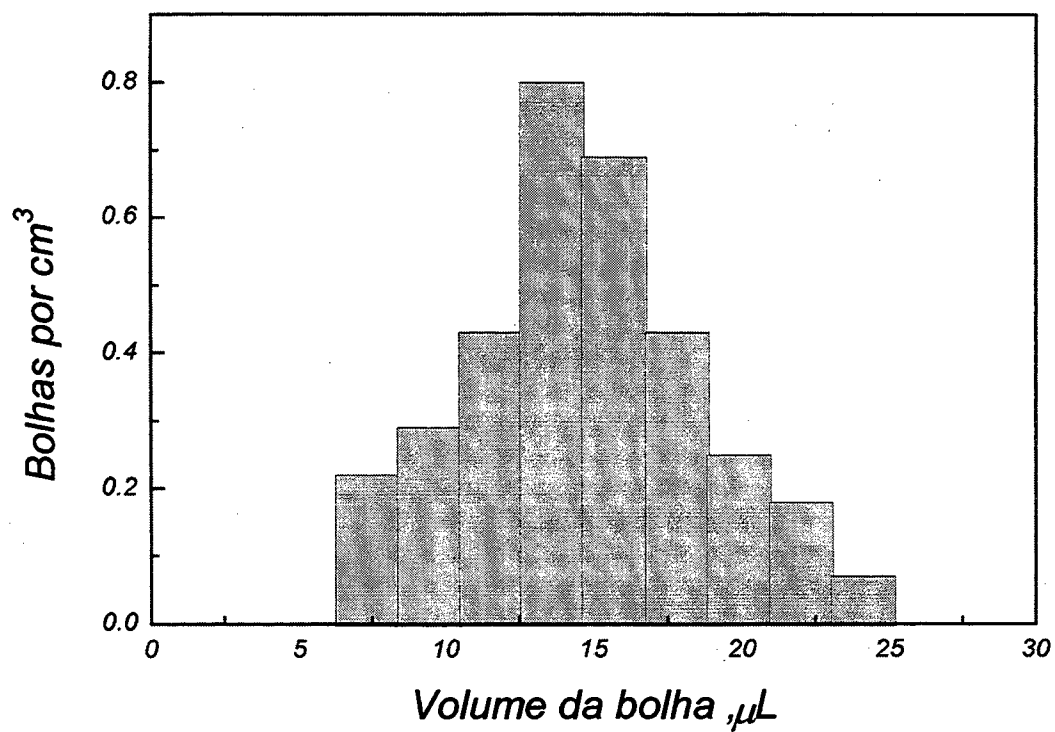


Figura 18: Distribuição do tamanho das bolhas. Porosidade da placa 16 - 40 μm, 12 a 18 cm de altura da placa (região de altura da coluna), fluxo de gás 200 ml/min ou 1,41 cm/s.

Na tabela 10 são mostrados os valores do volume médio das bolhas \bar{v}_b calculados de acordo com a equação 16. A concentração de bolhas experimental N_b é surpreendentemente constante sob todas as condições do estudo com uma variação de $0,92 \pm 0,08$ bolhas/cm³. Este resultado indica que as bolhas, ao elevarem-se pela coluna, aumentam em volume mas sem coalescerem pelo menos até os 18 cm acima da placa porosa, sugerindo que a coalescência deve ocorrer muito próximo da placa porosa, ou na superfície da placa porosa. O volume médio das bolhas \bar{v}_b aumenta linearmente com o fluxo de gás, V , mas não depende da porosidade da placa. Os valores médios de \bar{v}_b para $J = 0,35, 0,88$ e $1,41$ cm/s (50,125 e 200 ml/min respectivamente) foram $1,05 \pm 0,16, 2,29 \pm 0,45$ e $4,48 \pm 1,08$ respectivamente. O tempo de residência médio, τ , no volume V_d na zona de altura da coluna 0 - 6 cm da placa porosa, calculado pela equação 15, aumentou de $33,2 \pm 7,9$ ($V = 0,35$ cm/s) para $37,7 \pm 8,9$ ms ($V = 1,41$ cm/s) provavelmente devido à oscilação das bolhas maiores que diminui a velocidade de ascensão devido à tortuosidade do caminho efetivo percorrido de subida.^{69,70,71}

Na tabela 11 são mostrados os valores das constantes de velocidade de primeira ordem da pirita, k_{obs} , em função do fluxo de gás N_2 , V , e os resultados mostram claramente que k_{obs} depende fortemente e linearmente do fluxo de gás mas não da porosidade da placa.

O efeito do volume da bolha sobre a constante de velocidade de flotação da pirita são mostrados na figura 19. As medidas foram feitas usando-se a mesma série de placas porosas mostradas na tabela 10 e V variou entre 0,71 a 2,11 cm/s (100 a 300 ml/min). A constante de velocidade de primeira ordem aumenta linearmente com o volume médio \bar{v}_b de acordo com a equação 18.⁶⁹

$$10^3 k_{obs} = 0,83 \bar{v}_b + 0,01 \quad (n = 15, r = 0,989) \quad (18)$$

Este comportamento é diferente para partículas finas com diâmetros menores que 100 μ m, no caso da pirita, onde a constante de velocidade de flotação decresce

com o aumento do tamanho da bolha.^{26,61-63,68} Neste caso, as partículas são muito menores que as bolhas e estão livres da força inercial e a constante de velocidade diminui para partículas menores.⁷²

A constante de velocidade é claramente dependente do tamanho da bolha como mostra a figura 19. O tamanho da partícula e a velocidade máxima observada para uma série de tamanhos de partículas, também mostraram-se dependentes do tamanho da bolha.⁶⁹ Para a pirita o máximo foi observado para partículas com diâmetros de 100 μm .^{31,55}

Se a velocidade de flotação da pirita seguir a equação 7, a constante de velocidade não mudaria quando a concentração de bolhas for constante como foi observado no experimento para determinar o volume médio \bar{v}_b (tabela 10), portanto a relação linear do fluxo com o volume médio produz uma razão V/\bar{v}_b constante, que indica que existe uma relação de primeira ordem com respeito a concentração de bolhas N_b , na equação 6. O efeito do aumento do volume da bolha e da constante de velocidade está relacionado com o aumento da probabilidade de colisões efetivas que formam complexos partícula-bolha estáveis, devido ao aumento da secção transversal do processo.

De acordo com o exemplo mostrado na inserção da figura 19, observamos um aumento linear do k_{obs} com o fluxo de gás, e considerando as equações 6, 15 e 18 deve haver uma relação de primeira ordem com respeito ao fluxo de gás, e por sua relação com a concentração de bolhas N_b , $m=1$ na equação 6. Estes resultados sugerem que a flotação de partículas de pirita com diâmetro médio de 127 μm e bolhas com um volume médio entre 1 a 6 μL , ocorrem através de agregados de uma partícula por bolha, portanto, $m=n=1$, na equação 6.⁶⁹ Medidas cinéticas usando uma maior faixa de fluxo de gás indicaram que as partículas de pirita necessitam de três bolhas para flotar.⁵⁵

Tabela 10 Volume médio das bolhas \bar{v}_b medidos sob diferentes condições.

Porosidade placa (μm)	Altura da coluna ^b (cm)	Fluxo de gás V (cm/s)	N_b (bolhas/cm ³)	\bar{v}_b (μL)	\bar{d}_b ^a (mm)
4 - 10	0 - 6	0,35	0,83	1,23	1,33
4 - 10	0 - 6	0,88	1,16	2,61	1,71
4 - 10	0 - 6	1,41	0,97	6,22	2,28
4 - 10	6 - 12	0,35	1,04	2,78	1,74
4 - 10	6 - 12	0,88	0,98	6,36	2,30
4 - 10	6 - 12	1,41	0,89	10,33	2,70
4 - 10	12 - 18	0,35	1,01	4,40	2,03
4 - 10	12 - 18	0,88	0,93	10,70	2,73
4 - 10	12 - 18	1,41	0,75	15,18	3,07
10 - 16	0 - 6	0,35	0,95	0,54	1,01
10 - 16	0 - 6	0,88	0,92	1,53	1,43
10 - 16	0 - 6	1,41	0,91	3,68	1,91
10 - 16	6 - 12	0,35	0,93	0,89	1,20
10 - 16	6 - 12	0,88	0,94	3,78	1,93
10 - 16	6 - 12	1,41	0,91	7,25	2,40
10 - 16	12 - 18	0,35	0,91	1,31	1,36
10 - 16	12 - 18	0,88	0,87	6,48	2,31

10 - 16	12 - 18	1,41	0,84	9,83	2,66
16 - 40	0 - 6	0,35	0,98	1,54	1,43
16 - 40	0 - 6	0,88	0,94	2,26	1,63
16 - 40	0 - 6	1,41	0,87	6,06	2,26
16 - 40	6 - 12	0,35	0,88	2,48	1,68
16 - 40	6 - 12	0,88	0,99	5,91	2,24
16 - 40	6 - 12	1,41	0,86	13,30	2,94
16 - 40	12 - 18	0,35	0,92	2,93	1,78
16 - 40	12 - 18	0,88	0,81	9,64	2,64
16 - 40	12 - 18	1,41	0,84	14,66	3,04
40 - 100	0 - 6	0,35	0,89	0,92	1,21
40 - 100	0 - 6	0,88	0,90	2,47	1,68
40 - 100	0 - 6	1,41	0,91	4,22	2,00
40 - 100	6 - 12	0,35	0,92	1,70	1,48
40 - 100	6 - 12	0,88	0,91	4,87	2,10
40 - 100	6 - 12	1,41	0,90	6,34	2,30
40 - 100	12 - 18	0,35	0,86	2,03	1,57
40 - 100	12 - 18	0,88	0,76	6,89	2,36
40 - 100	12 - 18	1,41	0,82	9,47	2,62
100 - 160	0 - 6	0,35	1,03	0,99	1,24

100 - 160	0 - 6	0,88	1,07	2,60	1,71
100 - 160	0 - 6	1,41	1,04	3,96	1,96
100 - 160	6 - 12	0,35	0,99	1,78	1,50
100 - 160	6 - 12	0,88	1,02	4,51	2,05
100 - 160	6 - 12	1,41	0,97	6,94	2,37
100 - 160	12 - 18	0,35	0,94	2,37	1,65
100 - 160	12 - 18	0,88	0,91	6,54	2,32
100 - 160	12 - 18	1,41	0,90	8,20	2,50

a) Diâmetro médio das bolhas supondo se todas fossem esféricas; b) altura da coluna em relação a placa porosa.

Tabela 11. Dependência da constante da velocidade de fiação da pirita com o fluxo de gás (N₂).

Porosidade da placa (μm)	Fluxo de gás, V (cm/s)	10 ³ k _{obs} ^a , s ⁻¹	10 ⁴ σ (desvio padrão)
4 – 10	0,71	2,09	0,55
4 – 10	1,41	4,02	5,15
4 – 10	2,11	5,92	0,85
10 – 16	0,71	2,22	0,75
10 – 16	1,41	3,02	2,85
10 – 16	2,11	5,67	1,75
16 – 40	0,71	1,85	1,40
16 – 40	1,41	2,79	0,80
16 – 40	2,11	4,82	—
40 – 100	0,71	2,04	0,05
40 – 100	1,41	4,43	4,45
40 – 100	2,11	6,59	0,45
100 – 160	0,71	2,35	3,20
100 – 160	1,41	2,78	2,55
100 – 160	2,11	5,27	2,35

a) Valores de k_{obs} de pelo menos duas corridas cinéticas.

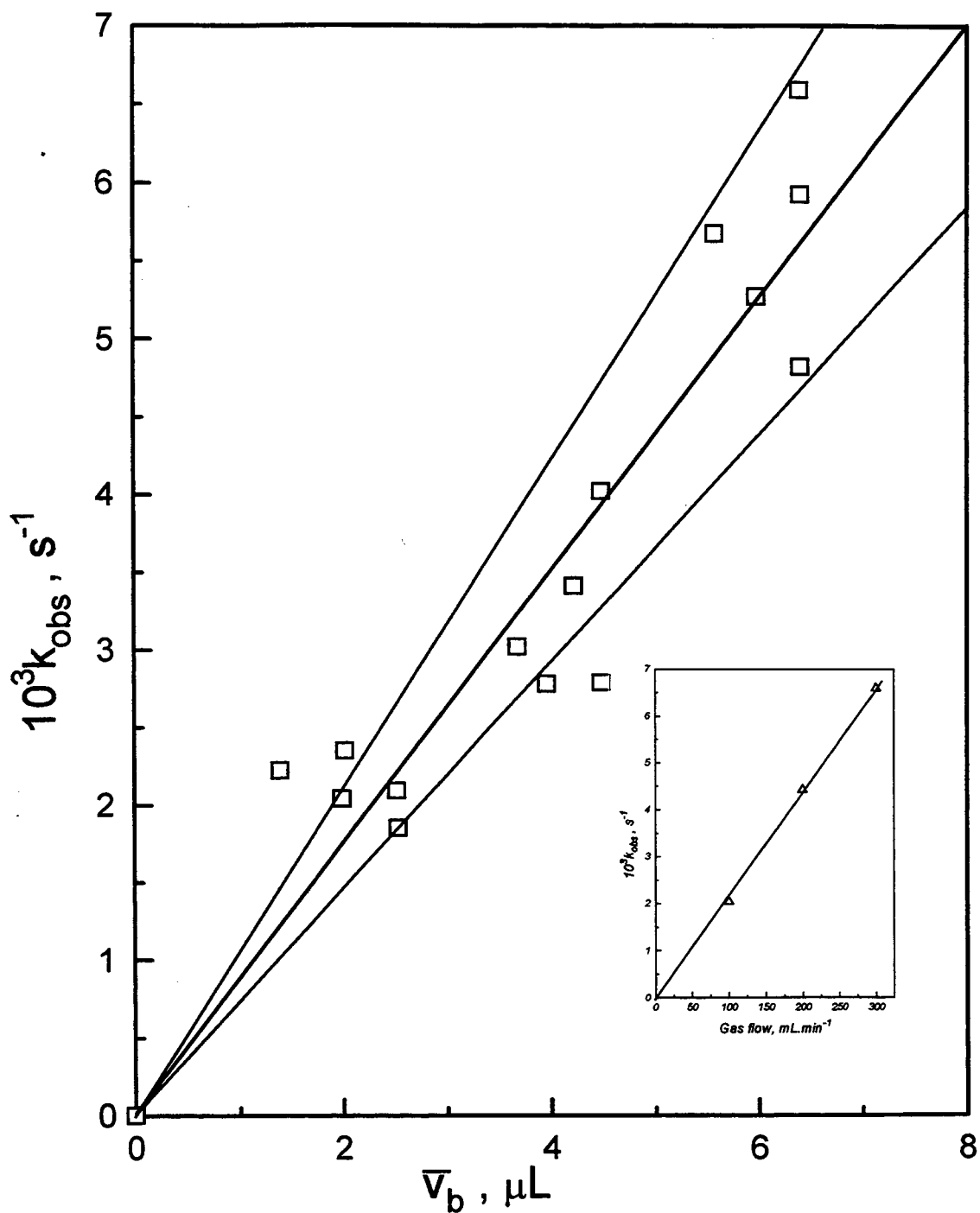


Figura 19: Efeito do volume da bolha sobre a constante de velocidade de primeira ordem da flotação da pirita. A pH 6,0 (succinato 50 mM), diâmetro da pirita $d_p = 127 \mu m$ (média), \bar{v}_b (a altura da coluna a placa porosa 0 - 6 cm) da tabela 10 ou extrapolado. As linhas acima e abaixo foram traçadas para desvio padrão de +20 e -20, respectivamente.

A constante observada, torna-se então igual a kN_b (eq. 6) ou $k_{obs} \propto Vtd_b^{-3}$, considerando a equação 15. Essa relação entre constante de velocidade, fluxo de gás e diâmetro das bolhas foi determinado empiricamente⁴⁰ e quando a cinética de flotação com espuma foi tratada como um fenômeno de transporte.¹³ Também, um modelo de flotação foi desenvolvido considerando a teoria ampla DLVO e as forças hidrodinâmicas e de superfície para estimar a energia cinética necessária para o afinamento da película de água entre a partícula e a bolha, comparando-se com a barreira de energia criada pelas forças superficiais.³⁷ A partir desse modelo, a equação derivada da velocidade de flotação apresentou um termo pré-exponencial que depende do diâmetro da bolha d_b^{-3} . O fato que para todos esses sistemas a equação de velocidade é de primeira ordem com respeito a concentração das partículas e as bolhas, sugere que a etapa lenta do processo é a união da partícula à bolha. A proporcionalidade entre a constante de velocidade observada e Vd_b^{-3} foi reportado para alguns sistemas.^{14,37,38}

Como $k_{obs} \cong 8,3 \times 10^{-7} \bar{v}_b \text{ s}^{-1}$ (eq. 18, \bar{v}_b em cm^3), e considerando que nas condições experimentais deste trabalho a concentração de bolhas N_b , foi constante e igual a $0,92 \text{ bolhas/cm}^3$, o valor da constante de velocidade de segunda ordem é $k = 9,02 \times 10^{-7} \bar{v}_b \text{ cm}^3 \cdot \text{bolhas} \cdot \text{s}^{-1}$.⁶⁹

O aumento linear da constante de velocidade de segunda ordem com o volume médio \bar{v}_b (ou d_b^3) é atribuído ao efeito do aumento na probabilidade das colisões efetivas para formar agregados partícula-bolha estáveis, devido ao aumento da secção transversal do processo. Em geral, eventos que determinam a flotação de uma partícula, incluem o fenômeno de aproximação e colisão da partícula sólida com a bolha de gás (com probabilidade P_c), a união da partícula e a bolha (com probabilidade P_a), e a estabilização e transporte do par partícula/bolha até a superfície (com probabilidade P_s). A probabilidade de flotação é dada pela equação 19.^{4,38,69,73}

$$P_{\text{flot}} = P_c P_a P_s \quad (19)$$

A distância máxima na qual o centro da partícula de diâmetro d_p , em relação ao centro da bolha de diâmetro d_b ao colidir é o raio de colisão D , haja visto que a partícula é muito menor que a bolha e $d_p \ll d_b$ e é dado pela equação 20.¹⁶

$$D = \frac{1}{2} \sqrt{3d_p d_b} \quad (20)$$

Quando uma partícula está a uma distância de colisão ou menos da linha de movimento da bolha, o tempo de contato aumentará de um tempo infinitamente pequeno à períodos maiores quando D diminui. Consequentemente, com o aumento do diâmetro da bolha aumentará a probabilidade de colisão e a probabilidade de união da partícula à bolha de gás. A velocidade de flotação é determinado pela secção transversal $\pi D^2 = 3\pi d_p d_b / 4$, e portanto P_c aumenta linearmente com d_b , e de acordo com as equações 18 e 19, $P_a P_s$ dependeria linearmente de d_b^2 . É necessário um tempo de contato para produzir a ruptura do filme de separação, e posterior formação de um ângulo de contato nas três fases entre a partícula, bolha e a fase líquida, e consequentemente a união da partícula à bolha.³⁸

O número de colisões efetivas é governado pela seqüência desses fenômenos que produzem a estabilidade do complexo partícula/bolha.⁷⁴ O limite da flotação de uma partícula de tamanho intermediária à grosseira ocorre, quando a energia de separação é menor que a energia cinética e potencial da partícula. O cálculo teórico para P_a não tem sido bem sucedido, porque baseiam-se no equilíbrio termodinâmico, descuidando-se do ponto fundamental que é a captura de uma partícula pela bolha que é dado pela cinética.⁴¹ O comportamento de partículas finas é diferente daquelas partículas grosseiras. Em geral, os modelos descrevem o tempo de afinamento e ruptura do filme de separação, e o tempo de formação e expansão da linha de contato das três fases no processo de união partícula-bolha. Os modelos atuais são incapazes de manejar os dados experimentais adequadamente. Uma aproximação mais detalhada do fenômeno que permite superfícies de bolha com diferentes graus de retardamento dão valores mais próximos à aqueles obtidos experimentalmente.^{69,75}

A probabilidade de estabilização do complexo partícula-bolha pode ser expressa como $1 - P_d$, onde P_d é a probabilidade de separação. A força de separação que atua sobre a partícula que se desliza na bolha, decresce com o aumento do diâmetro da bolha d_b , por causa do decréscimo da aceleração centrífuga $a_c \propto (d_p + d_b)^{-1} \cong d_b^{-1}$.⁷⁴ A pressão capilar que atua na área de contato com uma força $F_c \propto \sigma/(d_b - d_p \Delta\rho g)$ diminui com aumento do tamanho da bolha mas torna-se importante somente quando $d_b < 0,5$ mm.⁴ O diâmetro médio das bolhas nas medidas cinéticas foi maior que 1 mm e o efeito da pressão capilar foi desprezível. Para partículas de tamanho constante, a flutuabilidade do agregado partícula-bolha aumenta com o tamanho da bolha, e este é outro fator que pode ter um papel importante na dependência observada da constante de velocidade observada sobre o diâmetro da bolha. Com a subida do agregado até a superfície, a partícula é sujeita a um aumento de pressão, devido a força de resistência ao escoamento do líquido que flui por fora da bolha. A energia cinética requerida para separar a partícula da bolha aumenta com o tamanho da bolha ($E \propto d_b^2$).^{37,69,76}

A análise anterior mostra que os mecanismos envolvidos no controle das cinéticas de flotação pela velocidade do fluxo de gás não são ainda totalmente compreendidos em relação a interpretação das constantes de velocidades experimentais.

4- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pelo estudo dos coletores EXK e MGXNa em ambiente não oxidante e oxidante e o efeito do tamanho das bolhas de gás nitrogênio na flotação de pirita, pode-se concluir que:

O produto da oxidação do xantato é o principal composto que adsorve-se sobre a superfície da pirita.

O aumento da hidrofobicidade da superfície da pirita aumenta a velocidade de flotação. E o aumento da hidroflicidade da superfície da pirita diminui a velocidade de flotação.

A constante de velocidade observada de primeira ordem da flotação da pirita com tamanho médio de 127 μm aumenta linearmente com o fluxo de gás, sugerindo que ocorre através de agregados de uma partícula e uma bolha.

A constante de velocidade de segunda ordem calculada foi $k = 9,02 \times 10^{-7}$ bolhas. $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. O aumento linear de k com o volume médio das bolhas é atribuído ao aumento da probabilidade das colisões efetivas, com a faixa de fluxo de gás usados neste trabalho. A probabilidade de flotação depende da probabilidade de colisão (P_c), união da partícula (P_a), estabilização e transporte do agregado partícula-bolha (P_s).

A velocidade de flotação é dependente da secção transversal $3\pi d_p d_b / 4$, e P_c aumenta linearmente com d_b . Com o fim de explicar a dependência da constante de velocidade de segunda ordem de d_b^3 , o termo $P_a P_s$ deveria ser proporcional a d_b^2 . Aproximação teórica para o P_a calculado não tem tido sucesso, em geral, devido ao esquecimento do fato que a captura de uma partícula por uma bolha é dominada pela cinética e que o comportamento de uma partícula fina é diferente de uma partícula grosseira.

A probabilidade de separação, P_d ($P_s = 1 - P_d$), depende da força de separação que diminui com a aceleração centrífuga, $a_c \propto (d_p + d_b)^{-1} \cong d_b^{-1}$. A força capilar das bolhas com $d_b > 1\text{mm}$ deveriam ser desprezíveis. A flutuação do agregado partícula-bolha aumenta com o tamanho da bolha e a energia cinética requerida para separar a partícula da bolha aumenta com o tamanho das bolhas ($E \propto d_b^2$).

Infelizmente, os presentes modelos para compreender o comportamento de partículas e bolhas com respeito ao tamanho são deficientes, porque a descrição das etapas elementares envolvidas na união partícula-bolha são inadequados para a interpretação das constantes de velocidade experimentais.

5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMSON, A. W. - *Physical chemistry of surfaces*. 3 ed., New York, John Wiley & Sons, (1976).
2. VIAN, A. & OCON, J. - *Elementos de engenharia química (Operações Básicas)*. Madrid, Aguilar, (1952).
3. RABOCKAI, T. - *Físico química de superfície*. Monografia 20. OEA, Washington, (1979).
4. SCHULZE, H. J. - New Theoretical and Experimental Investigations on Stability of Bubble/ particle Aggregates in Flotation: A Theory on the Upper Particle Size of Flotability. *Int. J. of Mineral Proc., Elsevier, Amsterdam*, 4 (1977), p. 241-259.
5. SHAW, D. J. - *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. Trad. Juergen H. Maar. Edgar Blücher, São Paulo, (1975).
6. HARTLAND, S. ; KUMAR, A. - Detachment of Drops and Bubbles in Flow Fields. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier Science*, 83 (1994), p. 245-254.
7. 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).
8. LEJA, J. - *Surface chemistry of froth flotation*. Plenum Press, New York and London, (1982).
9. HUMERES, E. ; KLUG, M. ; SOLDI, V. - Mecanismo de hidrólise e aminólise de ésteres xânticos. *Atualidades de físico química orgânica*, (1984), p. 136-155.
10. FUERSTENAU, M. C. ; HUIATT, J. L. ; KUHN, M. C. - Dithiophosphate versus xanthate flotation of chalcopirite and pyrite. *Trans. Soc. Mining eng. AIME*, 250 (3), (1971), p. 227-31.
11. LEONOV, S. B. ; KONOORTSEN, 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), (1972), p. 3-7.

12. GLEMOBTSKII, A. ; SHUBOV, L. Y. ; LIVSHITS, A. K. - Selectivity of dialkylthionocarbamate action during sulfide flotation. *Tsvet. Metal*, 41 (7), (1968), p. 11-14.
13. RADOEV, B. P. ; ALEXANDROVA, L. B. ; TCHALJOVSKA, S. D. - On the kinetics of Froth Flotation. *Int. J. of Mineral Proc. Science, Amsterdam*, 28 (1990), p. 127-138.
14. GARDNER, J. N. ; WOODS, R. - An electrochemical investigation of contact angle of flotation in the presence of alkylxanthates. Platinum and gold surfaces. *Aust. J. Chem.*, 27, (1974), p. 2139-48.
15. SCHUHMANN, R. J. – Flotation Kinetics. I. Methods for steady-state study of flotation problems. *J. Phys. Chem.*, 46 (1942), p. 891 - 902.
16. SUTHERLAND, K. L. - Kinetics of the Flotation Process. *J. Phys. & Colloid Chem.*, 52 (1948), p. 394-425.
17. TEWARI, S. N. ; BISWAS, A. K. - Flotation kinetics for calcite in a semibatch system. *J. Appl. Chem.*, 19 (6) (1969), p. 173 - 7.
18. IMAIZUMI, T. ; INOVE, P. - A study of flotation as a rate process. In: *Nippon Kogyo Kaishii. C. A.* 56, 15211g, 77 (1961), p. 987-94.
19. TILLE, R. ; PANOV, G. - Kinetics of flotation. In: *Obogashch. Rud.*, 13 (1968), p. 5-13, C. A. 71.
20. OCEPEK, D. ; RIHAR, A. - Flotation kinetics research. *Rud. Met. zb*, (1969), p. 365, C. A. 73, 112014 w, (1969).
21. PANOV, G. - Contribution à l'étude de la cinétique de la flotation. *Rev. Universelle Minas. Mec.*, 113 (2),(1970), p. 93-8.
22. SOMASUNDURAN, P. ; LIN, J. - Method for evaluating flotation kinetics parameters- *Trans. AIME*, 254 (1973), p. 181 -84.
23. LENGLER, P. ; HOFMANN, H. - Eine neue modellvorstellung zur kinetik der flotation. In: *VDI Berichte, C. A.* 80, 50787j, (1973), 182, p. 123-8.
24. RULLEV, N. M. ; DERYAGIN, B. V. ; KURKHIN, S. S. - Kinetics of the flotation of small particles by a multitude of bubbles. *C. A.* 87, 26440 9, *Kolloidn, zh* 39 (2), (1977), p. 314-23.

25. HEYES, G. W. ; TRAHAR, W. J. - The natural flotability of chalcopyrite. *Inst. J. Min. Proc.*, 4 (1977), p. 317 - 344.
26. ANFRUNS, J. F. ; KITCHENER, J. A. - Rate of capture of small particles in flotation. *Inst. Min. Met.*, C9 - C15, (1977).
27. GAUDIN, A. M. ; SCHUHMANN, R. ; SCHLECHTEM, A. W. - Flotation kinetics. II: The effect of size on the behavior of galena particles. *J. Phys. Chem.*, 46 (1942), p. 902 - 10.
28. BRUYN, P. L. ; MODI, H. J. - Particle size on and flotation rate of quartz. *J. Min. Eng.*, 46 (1956), p. 415 - 19.
29. TOMLINSON, H. S. ; FLEMING, M. C. - Flotation rates studies. *6th Cong. Intern. Prepn. Min.*, Cannes, France, (1963), p. 677.
30. COLLINS, G. L. ; JAMESON, G. L. - Experiments on the flotation of fine particles. *Chem. Eng. Sci.*, 31 (1976), p. 985-991.
31. TRAHAR, W. J. - A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *Int. J. Min. Process.* 8 (1981), p. 289-327.
32. GONZALES, G. ; SOTO, H. - The effect of thermal treatment on the flotation of crysocola. *Int. J. Min. Proc.*, 5 (1978), p. 153-62.
33. HUMERES, E. ; GONZALES, G. ; DEBACHER, N. A. ; DIAS FILHO, N. L. - Estudo cinético da flotação da pirita. II : *Congresso Latino americano de flotación*, Concepcion, Chile, 1985, Mi, 4-1 a 22.
34. 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).
35. DEBACHER, N. A. - *Cinética da flotação de carvão. Efeito de coletores na cinética de flotação de pirita*. Dissertação de Mestrado, UFSC. Florianópolis SC., (1986).
36. LAPLANTE, A. R. ; TOGURI, J. M. ; SMITH, H. W. - The Effect of Air Flow Rate on the Kinetics of Flotation. Part 2: The Transfer of Material From the Froth over the Cell Lip. *Int. J. of Mineral Proc., Amsterdam*, 11 (1983), p. 221-234.

37. YOON, ROE-H. ; MAO, L. - Application of Extended DLVO Theory, IV. Derivation of Flotation Rate Equation from First Principles. *J. of Colloid and Interface Science*, 181 (1996), p. 613-626.
38. PAULSEN, F. G. ; PAN, R. ; BOUSFIELD, D. W. ; THOMPSON, E. V. - The dynamics of Bubble/Particle Attachment and the Application of Two Disjoining Film Rupture Models to Flotation. *J. of Colloid and Interface Science*, 178 (1996), p. 400-410.
39. KELEBEK, S. ; FINCH, J. A. ; YÖRÜK, S. ; SMITH, G. W. - Wettability and Flotability of Galena-Xanthate System as a Function of Solution Surface Tension. *Colloids and Surfaces Science, Elsevier, Amsterdam*, 20 (1986), p. 89-100.
40. LAPLANTE, A. R. ; TOGURI, J. M. ; SMITH, H. W. - The Effect of Air Flow Rate on the Kinetics of Flotation. Part 1: The Transfer of Material from the Slurry to the Froth. *Int. J. of Mineral Proc., Amsterdam*, 11 (1983), p. 203-219.
41. HEWITT, D. ; FORNASIERO, D. ; RALSTON, J. - Bubble-Particle Attachment. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91 (1995), p. 1997-2001.
42. MILLER, K. J. - Coal - pyrite flotation. *Trans. AIME*, 258 (1975), p. 30-33.
43. CHAREWICZ, W. A. ; BASAK, S. - A kinetic study of precipitate flotation of zinc (II), cobalt (II) and copper (II) hydroxides. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32 (1982), p. 407- 411.
44. DIAS FILHO, N. L. - *Cinética da flotação da pirita*. Dissertação de Mestrado. UFSC. Florianópolis SC., (1984).
45. TSAI, M. ; TAKAHASHI, N. ; SHIMOIZAKA, J. - Pyrite flotation utilizing oxidation in acidic solutions. *Nippon Kogyo Kaischi*, 87 (1001), (1971), p. 533-7.
46. SOMASUNDURAN, P. - Physico - Chemical aspects of flotation. *Transaction of the Indian Institute of Metals*, 32 (1979), p. 172-194.
47. DERJAGUIN, B. V. ; SHUKAKIDSE, N. D. - Dependence of the flotability of antimonite on the value of zeta - potencial. *Trans. I. M. M.*, 70 (1961), p. 569.
48. COLLINS, G. L. ; JAMESON, G. L. - Double layer effects in the flotation of fine particles. *Chem. Eng. Sci.*, 32 (1977), p. 239-246.

49. LI, D. ; FITZPATRICK, J. A. ; SLATTERY, J. C. - Rate of Collection of Particles by Flotation. *Ind. eng. Chem. Res. - American Chemical Society*, 29 (1990), p. 955-967.
50. KRUYT, H. R. – Irreversible systems. *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam, 1 (1952), p. 389.
51. JAYCOCK, M. J. ; OTTEWILL, R.H. - Adsorcion of ionic surface-ative agents by charged solids. *Trans. I. M. M.*, 72 (1963), p. 497.
52. APLAN, F. F. - Coal flotation. In : *A. M. Gaudin Memorial. International flotation Symposium*, M. C. Fuerstenau, ed. AIME, New York, (1976).
53. SUTHERLAND, K. L. ; WARK, I. W. - Principles of flotation. *Aust. Inst. Min. Metal.* (1955), p. 362.
54. HUMERES, E. ; DEBACHER, N. A. ; WAGNER, T. M. - Distribuição de bolhas geradas em placas porosas para estudos de flotação. *15ª Reunião Anual da SBQ*, Caxambú MG, Brasil, (1992).
55. HUMERES, E. ; DEBACHER, N. A. ; FILHO, N. L. D. ; SIERRA, M. M. DE S. & GONZALES, G. - Mechanistic approach to the flotation of pure pyrite. *J. Braz. Chem. Soc.*, 3 (1992), p. 2.
56. VOGEL, A. I. - *Voge's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific & Technical, fifth edition, New York, (1989).
57. HUMERES, E. ; DEBACHER, N. A. ; WAGNER, T. - Modified Hallimond Tube for flotation kinetics measurements. *Separation Science and Technology*, 28 (7), (1992), p. 1501-1507.
58. HUMERES, E. ; DEBACHER, N. A. ; WAGNER, T. M. - Efeito do fluxo e diâmetro de bolhas na cinética da flotação de pirita. *17ª Reunião Anual da SBQ*, Caxambú MG, Brasil, (1994).
59. COURANT, R. ; JOHN, F. - *Introdução al cálculo y al análisis matemático*. 1ª edição. Volume II, Editorial Luminar. Mexico, (1978).
60. PENHA, F. G. - Cinética de adsorção do etilxantato de potássio sobre pirita. Dissertação de Mestrado, UFSC. Florianópolis SC, (1997).

61. REAY, D. ; RATCLIFF, G. A. - Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: Effects of bubble size and particles size on collection efficiency. *The Canadian J. Chem. Engng.*, 51 (1973), p. 178 - 185.
62. REAY, D. ; RATCLIFF, G. A. - Experimental testing of the Hydrodynamic collision model of fine particle flotation. *The Canadian J. Chem. Engng.*, 53 (1975), p. 481 - 486.
63. JAMESON, G.J. ; NAM, S. & YOUNG, M.M. - *Sci. Eng.*, 9 (1977), p. 103.
64. WEBER, M.E. - *J. Separ. Proc. Tech.*, 2 (1981), p. 29.
65. AHMED, N. & JAMESON, G.J. - The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *Int. J. Mineral Processing*, 14 (3) (1985), p. 195 - 215.
66. SCHULZE, H.J. ; RADOEV, B. ; GAIDEL, Th. ; STECHEMESSER, H. & TÖPPER, E. - Investigations of the Collision Process between Particles and Gas Bubbles in Flotation - A Theoretical Analysis. *Int. J. Mineral Processing*, 27 (1989), p. 263-278.
67. YE, Y. & MILLER, J. D. - The Significance of Bubble/Particle contact Time During Collision in the Analysis of Flotation Phenomena. *Int. J. Mineral Processing*, Amsterdam, 25 (1989), p. 199-219.
68. DIAZ-PENAFIEL, P. & DOBBY, G. S. - Kinetic Studies in Flotation Columns: Bubbles Size Effect. *Minerals Engng.*, 4 (1994), p. 465-478.
69. HUMERES, E.; DEBACHER, N. A. ; WAGNER, T. M. - Effect of Bubble Size on the Kinetics of Flotation of Pyrite. *Colloids and Surfaces - Elsevier-Physicochemical and Eng. Aspects*. 000 (1998) 000 - 000.
70. YIANATOS, J. B. ; FINCH, J. A. ; DOBBY, G. S. & XU, M. - Buble size estimation in a bubble swram. *J. Coll. Inter. Sci.*, 126 (1) (1988) p. 37 - 44.
71. HARPER, J. F. - Motion of bubbles and drops through liquids. *Adv. Appl. Mech.*, 12 (1972) p. 59.
72. TRAHAR, W. J. & WARREN, L. J. - The flotability of very fine particles – A review *Int. J. Mineral Processing*, 3 (2) (1976), p. 103 - 31.
73. SCHULZE, H. J. - Theoretical and experimental investigations os stability of bubble/ particle aggregates in flotation: A theory on the upper particle size of flotability. *Int. J. Miner. Process*, 4 (1977), p. 241 - 259.

74. SCHULZE, H. J. - Physicochemical Elementary Process in Flotation. *Elsevier, Amsterdam*. (1984), p. 238.
75. SCHULZE, H. J. - Flotation as a heterocoagulation process: Possibilities of calculating the probability - B. Dobias (Ed). *Coagulation and Flocculation - Marcel Dekker, New York*. (1993) Chapter 7.
76. FRENCH, R. H.; WILSON, D. J. - *Sep. Sci. Technol.* 15(1980), p. 1213.