

## CINÉTICA DA FLOTAÇÃO DE PIRITA I

Newton Luiz DIAS FILHO\*  
Eduardo HUMERES\*\*  
Gaspar GONZALES\*\*\*

**RESUMO:** Foi realizado um estudo cinético da flotação da pirita, a 25 °C em ambiente de nitrogênio, num tubo de Hallimond modificado, com agitação mecânica (710 rpm). A granulometria da pirita mudou na faixa de 0,42-0,59 até 0,053-0,105 mm. Foi caracterizada a dependência da constante de velocidade observada,  $k_{obs}$ , em relação ao número e diâmetro das partículas, número de bolhas e efeito do pH. A cinética é de primeira ordem por mais de duas vidas médias, não dependendo do número de partículas, dentro do erro experimental. O desvio padrão de  $k_{obs}$  foi ao redor de 10%.

**UNITERMOS:** Cinética; flotação de pirita; cinética da flotação.

## INTRODUÇÃO

O conteúdo de enxofre do carvão deve ser diminuído a um nível mínimo, para evitar os efeitos poluentes dos produtos da combustão e os efeitos negativos na qualidade do ferro obtido nos altos fornos quando é usado nas plantas siderúrgicas.

A maior parte do enxofre no carvão está na forma de pirita, que é removida inicialmente por gravidade. Entre os vários métodos que têm por objetivo diminuir a porcentagem de enxofre nos finos do carvão, a flotação seletiva é um dos mais promissores<sup>1</sup>.

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

\*\* Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC.

\*\*\* CENPE - Rio de Janeiro.

O estudo da flotação desde o ponto de vista cinético, similar a uma reação química, tem sido objeto de uma série de trabalhos<sup>2,13</sup> que mostraram que o tratamento é importante para caracterizar o processo, que consistiria na colisão de bolhas de gás com as partículas sólidas para formar agregados partículas/bolhas.

Este trabalho está orientado para estudar a cinética de flotação de um sistema de um componente (pirita), com o intuito de separar as variáveis que determinam a constante de velocidade de flotação.

## PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de pirita, contendo pequena proporção de carvão e silicatos, foram selecionadas na Carbonífera Próspera S.A., Mina A, de Criciúma (Santa Catarina, Brasil).

As medidas cinéticas de flotação foram realizadas num sistema que constava de uma fonte de nitrogênio, uma coluna de KOH num rolêmetro para controlar a vazão do gás, uma coluna de água com uma pressão hidrostática igual ao sistema de ensaio e que funcionava como sistema equalizador de pressão. O nitrogênio era termostatuado a 25°C e era injetado num tubo de Hallimond modificado com um agitador mecânico, Janke e Kunkel K. G., controlado a 710 rpm (Fig. 1)<sup>5</sup>.

A amostra de pirita, em geral 1 grama, era lavada com água destilada várias vezes e, logo após decantar o excesso de água, era colocada sobre a placa porosa do tubo de Hallimond com ajuda de uma solução aquosa tamponada e, após fechar o tubo, o resto da solução era colocado completando 50 ml. Iniciava-se a agitação mecânica e deixava-se passar então o gás através da placa porosa. Eventualmente eram colocadas umas gotas de éter sulfúrico na superfície da solução para evitar a formação de espuma. As corridas cinéticas eram acompanhadas pelo volume das partículas flotas depositadas em função do tempo, segundo a relação:

$$\ln(V_{\infty} - V_t) = kt$$

onde  $V_{\infty}$  e  $V_t$  são os volumes de partículas flotas nos tempos infinito e  $t$ , respectivamente. A precisão das medidas cinéticas apresentou um desvio padrão em torno de 10%, similar ao observado em outros estudos.

Nas condições experimentais deste trabalho, as constantes de velocidade observadas são reproduzíveis. Quer dizer, os mesmos valores foram obtidos dentro do erro experimental, se a amostra fosse refluída.

As constantes de velocidade dependem da geometria do tubo de Hallimond e da porosidade da placa de vidro.

Duas séries de experiências, com partículas de duas granulometrias diferentes, mostraram que o tempo de vida médio do processo aumenta levemente quando se aumenta o peso (número de partículas), mas que dentro do erro experimental pode-se considerar constante, como prevê a cinética de primeira ordem (Fig. 2).

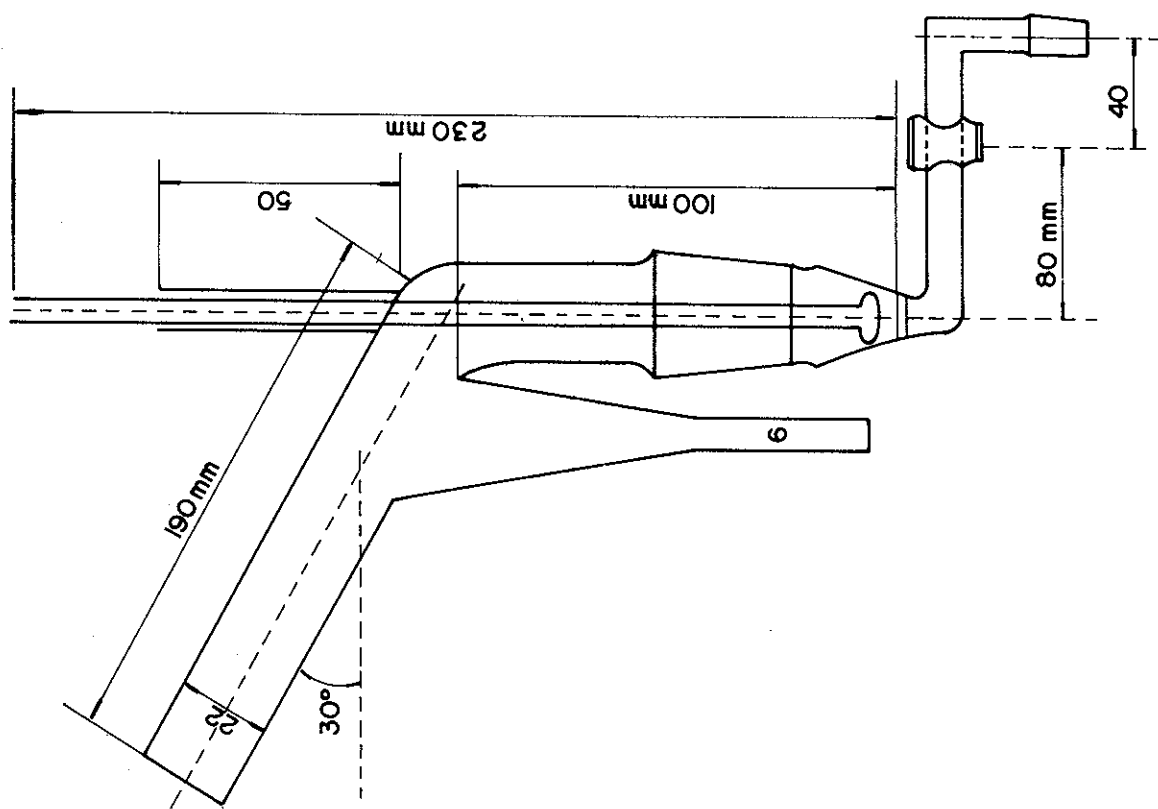


FIG. 1 - Tubo de Hallimond modificado.

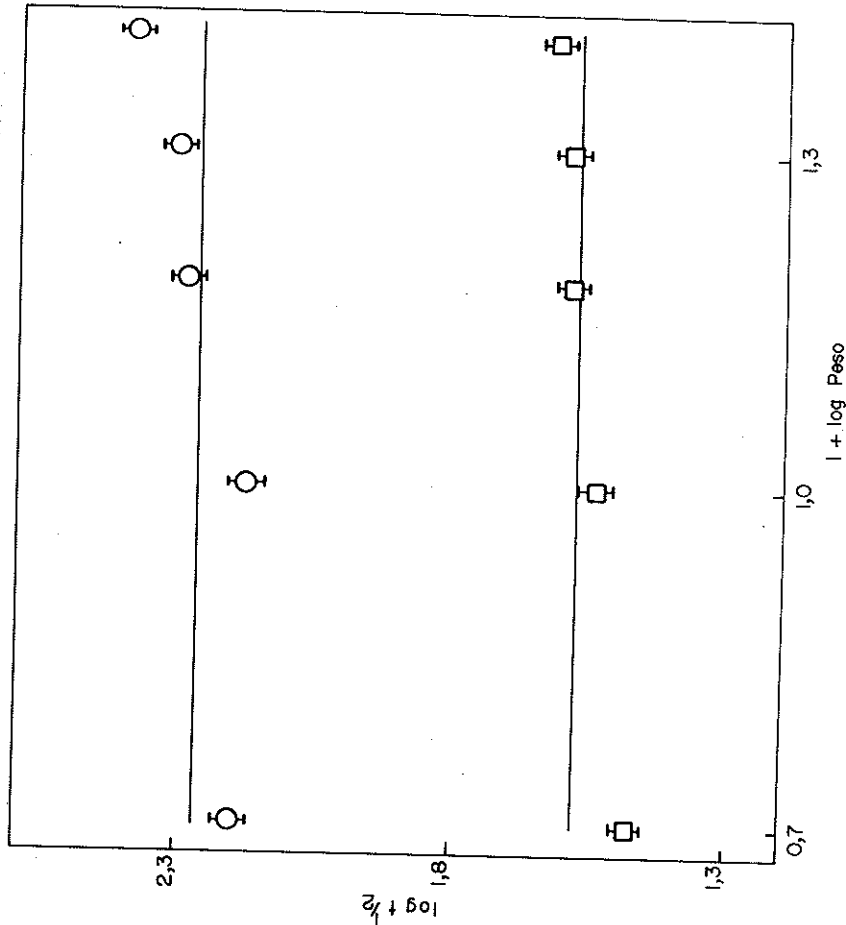


FIG. 2 - Diagrama  $\log t_{1/2}$  versus  $\log$  (peso total). Granulometria:  $\square$  0,053-0,105 mm;  $\circ$  0,149-0,210 mm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas condições experimentais, a flotação da pirita era um processo descontínuo onde a concentração de partículas  $N_p$  variava com o tempo e era diretamente proporcional ao volume flotado. Portanto, a relação cinética, sendo de primeira ordem, estaria representada pela equação 1.

$$\frac{dN_p}{dt} = k_{obs} N_p \quad (1)$$

Em diversas condições, a cinética da flotação de pirita tem apresentado o mesmo resultado<sup>1</sup>.

### Efeito do Fluxo de Gás

O gás de arraste, nitrogênio puro, era injetado no sistema através de uma placa porosa, portanto, o número e tamanho de bolhas de gás por unidade de tempo dependia da porosidade da placa. Se  $V_b$  é a vazão de gás,  $N_b$  o número de bolhas e  $\bar{v}_b$  o volume médio das bolhas, então  $V_b = N_b \cdot \bar{v}_b$ . Duas séries de experiências foram realizadas com duas granulometrias de partículas, mudando a vazão de gás, ou seja, a concentração de bolhas (Fig. 3). Em ambos os casos a dependência de  $k_{obs}$  foi exponencial, os diagramas de  $\log k_{obs}$  vs  $\log V_b$  forneceram retas com um coeficiente angular igual a 3. Segundo a equação 1, podemos dizer que a cinética da flotação é de terceira ordem com respeito ao número de bolhas (equação 2).

$$\frac{dN_p}{dt} = k \cdot N_b^3 \cdot N_p = k \cdot (V_b/\bar{v}_b)^3 \cdot N_p \quad (2)$$

Essa dependência sugere que são necessárias três bolhas para flotar uma partícula de pirita e considerando que estatisticamente tal processo simultâneo é desprezível, ele deve ocorrer em forma consecutiva. O processo mais lento deve ser a captura da primeira ou terceira bolha pela partícula, para ser consistente com o resultado experimental. Não é possível distinguir se as bolhas coalescem ou não durante o processo de captura. Como a concentração de bolhas permanece constante durante a flotação, podemos expressar  $k_{obs}$  segundo a equação 3. Tem sido observado que um decréscimo do tamanho das bolhas aumenta a velocidade de flotação<sup>4</sup>.

$$k_{obs} = k \cdot /(\bar{v}_b)^3 \cdot V_b^3 \quad (3)$$

### Efeito do Tamanho das Partículas

O efeito do tamanho das partículas sobre  $k_{obs}$  foi estudado na faixa de 0,42-0,59, até 0,053-0,105 mm. A constante de velocidade aumenta experimentalmente até um máximo onde o diâmetro médio das partículas é ao redor de 0,100 mm (Fig. 4).

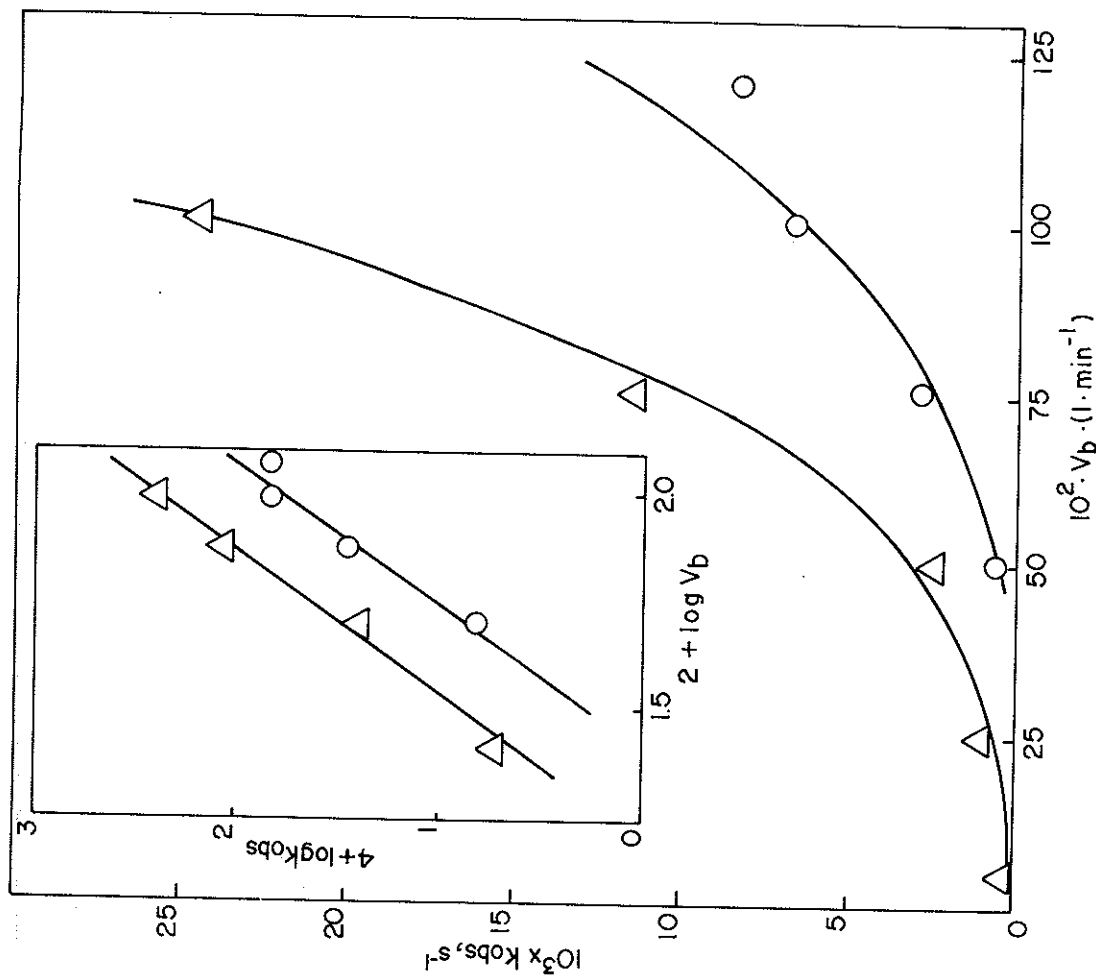


FIG. 3. - Diagrama de  $k_{obs}$  versus  $V_b$  (vazão de  $N_2$ ) a  $25^\circ C$ , agitação 710 rpm, amostra: 1 g de pirita; 0,053-0,105 mm, pH 6 (succinato, 0,05 M),  $\Delta$ ; 0,149-0,210 mm, pH 7 (fosfato, 0,05 M),  $\circ$ . As curvas foram calculadas do diagrama logarítmico (inserção).

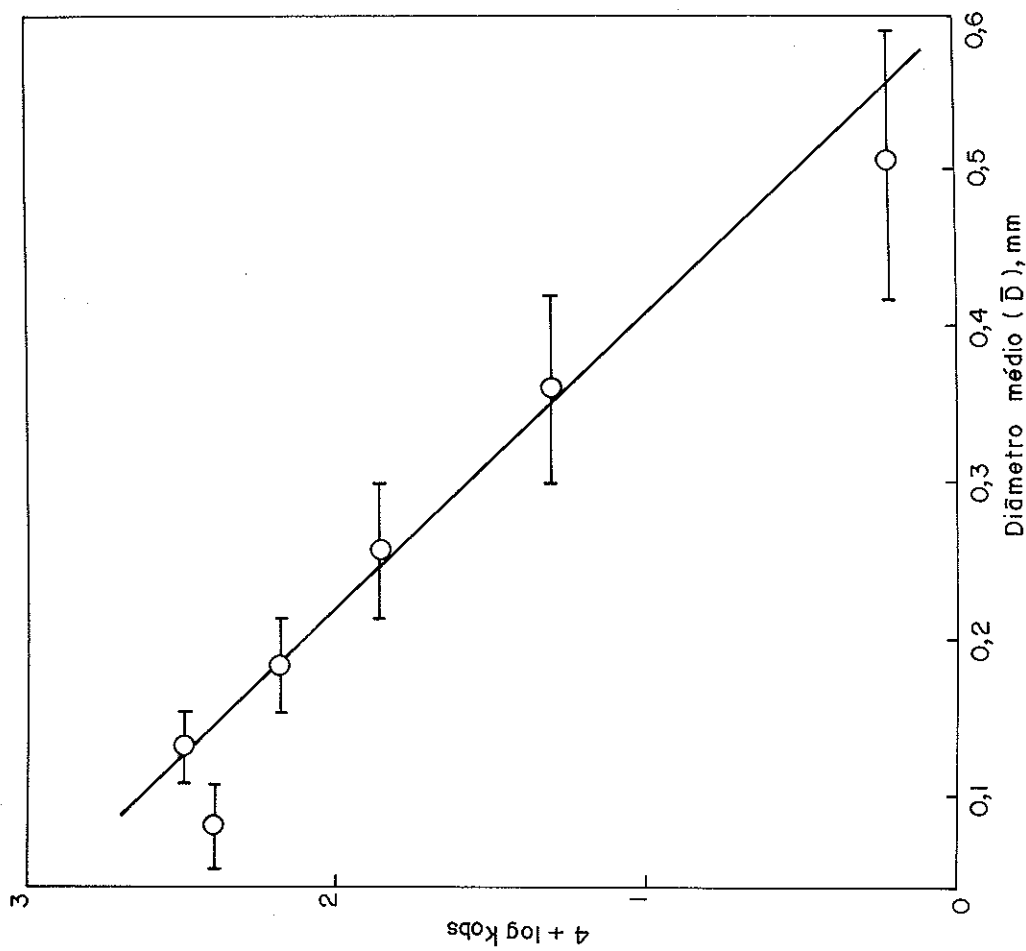


FIG. 4 - Diagrama de  $\log k_{obs}$  versus diâmetro médio das partículas. Fluxo de  $N_2$  de 1 l/min, 710 rpm,  $25^\circ C$ , tampão succinato (0,05 M), pH 6 e 1 g de pirita.

O diagrama de  $\log k_{obs}$ , em relação ao valor médio do diâmetro  $\bar{D}$  das partículas, é linear segundo a equação 4, onde  $a = -15,28$  e  $B = 13,72 \times 10^{-2}$ . Obviamente a equação

$$\log k_{obs} = a\bar{D} + \log B \quad (4)$$

é válida para tamanhos maiores de 0,100 mm. Da equação 3 poderemos expressar a  $k_{obs}$  segundo a equação 5.

$$k_{obs} = k'' / (\bar{v}_b)^3 \cdot 10^6 \bar{D} \cdot V_b^3 \quad (5)$$

### Efeito do pH

Para estudar o efeito do pH na velocidade de flotação da pirita, foram usados tampões na faixa de pH 2 a 12, a duas concentrações diferentes (0,01 e 0,05 M) e os valores das constantes de velocidade observadas foram extrapolados à concentração zero de tampão. Em geral, o efeito do tampão foi diminuir  $k_{obs}$ . Três séries de experiências foram realizadas. Em 0,149–0,210 mm, mudando a porosidade da placa e na terceira série mudou-se a granulometria para 0,210–0,287 mm. Obteve-se assim três curvas em forma de sino com um máximo ao redor de pH 7. Para simplificar a análise, consideremos a equação 5 onde podemos assumir que a constante  $k''$  contém a função dependente do pH e que esta é fatorizável (6).

$$k_{obs} = k''' / (\bar{V}_b)^3 \cdot 10^6 \bar{D} V_b^3 \cdot f_{pH} \quad (6)$$

Se considerarmos em cada série o valor de  $k_{obs}$  para um pH de referência (pH = 5), dividindo os membros da mesma série por este valor obteremos as constantes relativas  $k_{rel}$  (7), que dependerão somente da função pH e, portanto, produzirão um conjunto de pontos das três séries como pode-se observar na Fig. 5.

$$k_{rel} = k_{obs} / k_5 = f_{pH} / f_5 \quad (7)$$

Assumiremos que como consequência da mudança do pH, as partículas podem carregar-se com até n cargas positivas ou até m cargas negativas, sendo capazes de flotar a diferentes velocidades (equação 8). As constantes  $K_i$  estão definidas pelas relações (9). As cargas podem ser consequência de uma protonação ou deprotonação superficial da partícula como consequência da acidez ou basicidade do meio ou da mudança de potencial zeta com

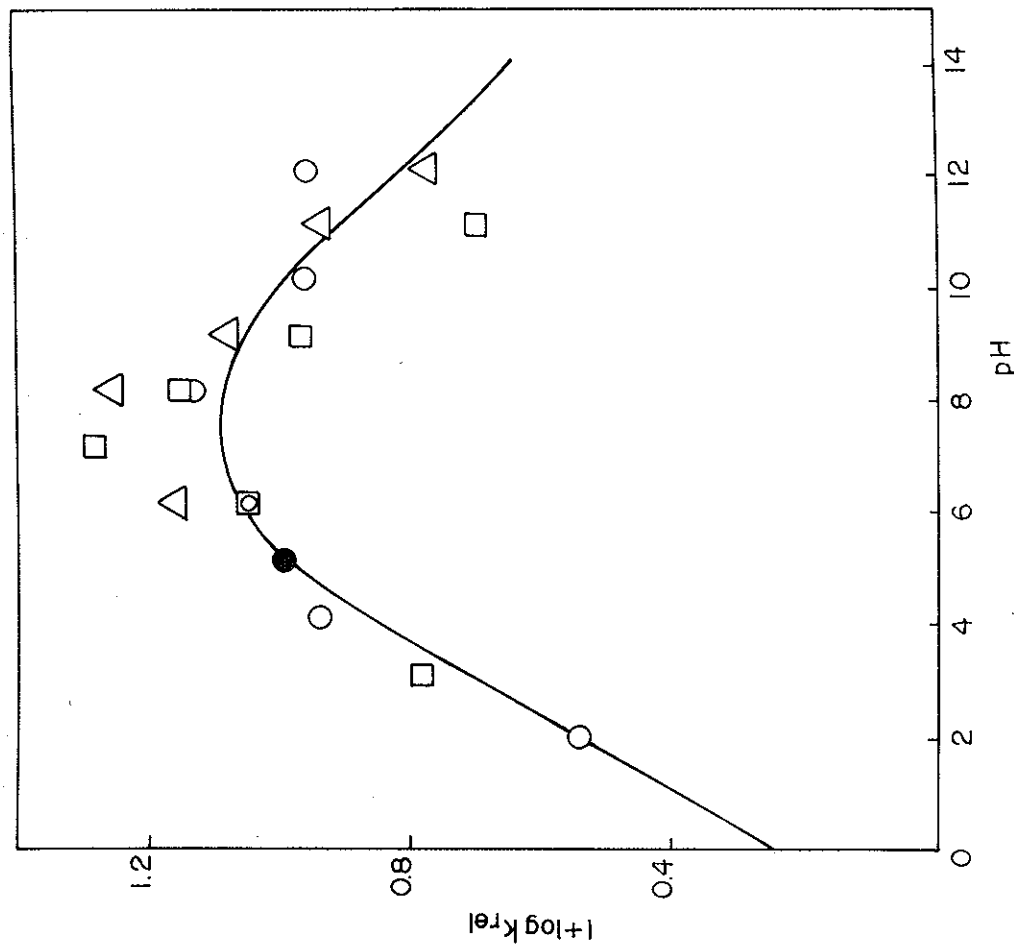
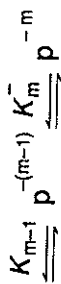
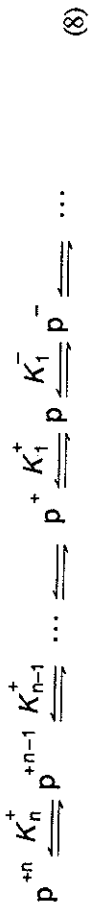


FIG. 5 - Perfil de pH da flotação de pirita a 25°C. As constantes de velocidade extrapoladas a concentração zero de tampão foram divididas pelo valor a pH 5 em cada série de medidas; 0,149–0,210 mm, placa porosa 1,  $\Delta$ ; 0,149–0,210 mm, placa porosa 2,  $\circ$ ; 0,210–0,297 mm, placa porosa 2,  $\square$ ; pH 5,  $k_{rel} = 1$ ,  $\bullet$ .

o pH. Mudanças do potencial zeta com o pH, muito similares à curva da Fig. 5, foram obtidas para a crisocollo<sup>15</sup>.



$$K_n^+ = \frac{(p^{+n-1}) \cdot a_{H^+}}{(p^{+n})}; \quad K_m^- = \frac{(p^{-m}) \cdot a_{H^+}}{(p^{-(m-1)})} \quad (9)$$

Se assumimos que as constantes,  $K_n^+, K_{n-1}^+, \dots, K_1^+$ , são todas iguais a  $K^+$  e similarmemente  $K_{m-1}^- = K_{m-1}^- = K_1^- = K^-$  e que todas as partículas com carga negativa, neutra ou positiva flutam a diversas velocidades  $v_i$ , a velocidade total  $v_{tot}$  é dada pela equação (10).

$$v_{tot} = \sum_1^n k_n (p^{+n}) + \sum_1^m k_m (p^{-m}) + k_p(p) \quad (10)$$

A concentração total de partículas  $P_{tot}$  será igual a (11).

$$(p_{tot}) = \sum_1^n (p^{+n}) + \sum_1^m (p^{-m}) + (p) \quad (11)$$

sendo

$$\sum_1^n (p^{+n}) = \frac{|a_{H^+}/K^+| | (p) - (p^{+n}) |}{1 - a_{H^+}/K^+} \quad (12)$$

e similarmemente

$$\sum_1^m (p^{-m}) = \frac{|K^-/a_{H^+}| | (p) - (p^{-m}) |}{1 - K^-/a_{H^+}} \quad (13)$$

Dos equilíbrios (9) obtemos (14) e (15)

$$K_1^+ \cdot K_2^+ \cdot \dots \cdot K_n^+ = (K^+)^n = \frac{(a_{H^+})^n \cdot (p)}{(p^{+n})} \quad (14)$$

$$(p^{+n}) = (a_{H^+}/K^+)^n \cdot (p) \quad (15)$$

e similarmemente

$$(p^{-m}) = (K^-/a_{H^+})^m \cdot (p) \quad (16)$$

Assim substituindo em (11) obtemos (17)

$$(p) = \frac{P_{tot}}{\frac{a_{H^+}}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_{H^+}/K^+)^n}{1 - a_{H^+}/K^+} \right]^n + \frac{K^-}{a_{H^+}} \left[ \frac{1 - (K^-/a_{H^+})^m}{1 - K^-/a_{H^+}} \right]^m + 1} \quad (17)$$

Considerando a expressão de  $v_{tot}$  em (10) podemos substituir  $(p^{+n})$  e  $(p^{-m})$  segundo (15) e (16) e logo (p) segundo (17) obtendo finalmente a equação (18).

$$k_{obs} = \frac{\sum_1^n k_n (a_{H^+}/K^+)^n + \sum_1^m k_m (K^-/a_{H^+})^m + k_p}{\frac{a_{H^+}}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_{H^+}/K^+)^n}{1 - a_{H^+}/K^+} \right] + \frac{K^-}{a_{H^+}} \left[ \frac{1 - (K^-/a_{H^+})^m}{1 - K^-/a_{H^+}} \right] + 1} \quad (18)$$

Esta é a equação geral que assume que todas as partículas, carregadas ou não, flutam com constantes de velocidade de  $k_n$  a  $k_m$ . Supondo que somente partículas não carregadas flutam, e, portanto, que  $k_n = k_m = 0$ , teremos que  $1/f_{pH}$  (eq. 6) será igual ao denominador de (18). Por um programa de aproximação sucessiva, foram calculados  $pK^+ = 5,39$ ,  $pK^- = 8,88$ ,  $m = 0,09$  e  $n = 0,16$ . Com este conjunto foi calculada a curva da Fig. 5.

As cargas fracionárias de  $m$  e  $n$  sugerem que o efeito do pH está relacionado com o potencial zeta e não com uma ionização superficial das partículas de pirita.

## CONCLUSÕES

O processo de flotação descontínuo em ausência de espumante de pirita acontece em três etapas: captação das partículas pelas bolhas; ascensão do agregado partícula/bolha; e ruptura da bolha e sedimentação da partícula, sendo a primeira etapa determinante da velocidade. Essa etapa consiste na captura de três bolhas para cada partícula, num mecanismo consecutivo onde a captura da primeira ou última bolha é o processo mais lento.

A constante de velocidade observada em ausência de coletor<sup>16</sup> pode ser descrita, em termos da média dos diâmetros das partículas ( $\bar{D}$ ), do volume médio das bolhas ( $V_b$ ), do fluxo de gás ( $V_b$ ) e do pH, pela equação:

$$k_0 = \frac{k_A \cdot k_s}{(V_b)^3} 10^{\frac{a\bar{D}}{b}} \cdot V_b^3 \left\{ \frac{a_{H^+}}{K^+} \left[ \frac{1 - (a_{H^+}/K^+)^n}{1 - a_{H^+}/K^+} \right] + \frac{K^-}{a_{H^+}} \left[ \frac{1 - (K^-/a_{H^+})^m}{1 - K^-/a_{H^+}} \right] \right\}^{-1} \quad (19)$$

## AGRADECIMENTOS

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

DIAS FILHO, N. L. et alii - Pyrite flotation kinetics I. Ecl. Quím., São Paulo, 13: 23-35, 1988.

**ABSTRACT:** Pyrite flotation kinetics at 25°C, under nitrogen atmosphere, in a modified Hallimond tube and mechanical stirring (710 rpm) was studied. The size of pyrite particles was in the range of 0.42-0.59 to 0.053-0.105 mm. The dependence of the observed rate constants was characterized with respect to the number and diameter of the particles, number of bubbles and pH effect. First order kinetics was observed for more than two half lifes, which do not depends on the number of particles, within the experimental error. The standard deviation of  $k_{obs}$  was about 10%.

**KEY-WORDS:** Kinetics; pyrite flotation; flotation kinetics.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APLAN, F. F. - Use of the Flotation Process for Desulfurization of Coal, In: WHEELOCK, T. D. (ed.), *Coal Desulfurization, Chemical and Physical Methods*, ACS Symposium Series, Washington, 1977.
2. SCHUHMAN, R. - *J. Phys. Chem.*, 46, 891 (1942).
3. SUTHERLAND, K. L. - *J. Phys. Chem.*, 52, 394 (1947).
4. TEWARI, S. N. & BISWAS, A. K. - *J. Appl. Chem.*, 19, 173 (1969).
5. IMAZUMI, T. & INOUE, T. - *Nippon Kogyo Kaishi*, 77, 987 (1961).
6. TILLE, R. & PANOU, G. - *Obogashch. Rud.*, 13, 5 (1968). Apud C.A., 71, 15188g (1969).
7. OCEPEK, D. & RIHAR, A. - *Rud. - Met. Zb.*, 365 (1969). Apud C.A., 73, 112014w (1970).
8. PANOU, G. - *Rev. Universelle Mines Met. Mec.*, 113, 93 (1970).
9. SOMASUNDURAN, P. & LIN, I. J. - *Trans. AIME*, 254, 181 (1973).
10. LENGELER, P. & HOFMANN, H. - *V. D. I. Berichte*, 182, 123 (1973).
11. RULEV, N. N.; DERYAGIN, B. V. & DUKHIN, S. S. - *Kolloidn. Zh.*, 39, 314 (1977).
12. HEYER, G. W. & TRAHAR, W. J. - *Int. J. Min. Proc.*, 4, 317 (1977).
13. ANFRUNS, J. F. & KITCHENER, J. A. - *Inst. Min. Met.*, c9 (1977).
14. BROWN, D. J. - *Sheffield Univ. Fuel Soc. J.*, 16, 22 (1965).
15. GONZALES, G. & SOTO, H. - *Int. J. Min. Proc.*, 5, 153 (1978).
16. DUDENKOV, S. V.; SHUBOV, L. Y.; GLAZUNOV, L. A. et alii - *Fundamentos de la Teoría y la Práctica de Empleo de Reactivos de Flotación*, Ed. MIR, URSS, 1980.

Recebido em 30/05/88