

METODOLOGIAS ANALITICAS E AUTOMATIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DE COLETORES DE FLOTAÇÃO “XANTATOS” E SUBPRODUTOS

I. R. Gutz , P. Hidalgo-Falla *

Universidade de São Paulo, Instituto de Química,
Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900- São Paulo, SP, Brasil.

Abstract- The present work was centred on the study of potassium ethylxanthate, EtXK^+ , which displays a remarkable selectivity and is widely employed in the treatment of sulphide ore. It was synthesised in our laboratory and its characterisation was performed, alongside with purity assessment, by analytical assays (IR, UV) as well as by decomposition studies. In particular, we aimed to develop the polarography procedure: DC_{fast} method coupled with a modern dropping mercury electrode (SMDE) for the determination of EtXK^+ , enabled us to obtain defined and reproducible anodic waves. The investigation was carried out in the presence of NaOH as a supporting electrolyte at pH 12.6 within a broad concentration range (2×10^{-6} - 1×10^{-4} M). In a following stage, a flow injection analysis (FIA) system with amperometric detection with wall-jet type cells operated at -0.1V fixed-potential was implemented. Fia-grams with reasonably reproducible peaks were generated, with a sample throughput capacity of 72 determinations/ hour and detection limit is estimate in 0.16 ppm.

Key words: xanthate, ore, analytical, flow.

Resumo- Neste trabalho enfatizou-se o estudo do etilxantato de potássio, EtXK^+ , por ser um reagente bastante seletivo e muito utilizado no tratamento de minerais sulfetados. A síntese foi feita no laboratório e a caracterização e pureza, além dos estudos de reações de decomposição, foram feitos com auxílio das técnicas analíticas (IR, UV). Procurou-se desenvolver a metodologia polarográfica DC_{fast} trabalhando com moderno eletrodo de mercúrio de gota estática (SMDE) para a determinação do EtXK^+ , obtiveram-se ondas anódicas definidas e reprodutíveis, usando como eletrólito suporte NaOH, pH 12,6 e numa ampla faixa de concentração (2×10^{-6} - 1×10^{-4} M). Na etapa seguinte adaptou-se o método polarográfico à análise por injeção em fluxo, FIA, com detecção amperométrica; trabalhando a potencial fixo de -0,1V, e usando uma célula tipo “wall-jet” feita no laboratório, foram obtidos diagramas com picos bastante reprodutíveis; a frequência da amostragem de 72 injeções/ hora; o limite de detecção foi estimado em 0,16 ppm.

Palavra chave: xantato, mineral, analítico, fluxo.

Resumen- En este trabajo se enfatizo el estudio de etilxantato de potasio, EtXK^+ por ser un reactivo bastante selectivo y ampliamente utilizado en el tratamiento de minerales sulfurados. La síntesis se realizó en el laboratorio y la caracterización y pureza, además de los estudios de reacciones de descomposición fueron realizadas con auxilio de las técnicas analíticas (IR, UV). Se desarrolla la metodología polarográfica DC_{fast} trabajando con moderno electrodo de mercurio de gota estática (SMDE) para la determinación del EtXK^+ , se obtuvieron ondas anódicas definidas e reprodutibles, usando como eletrólito soporte NaOH, pH 12.6 y en una amplia faja de concentración (2×10^{-6} - 1×10^{-4} M). En la etapa siguiente se adapto el metodo polarográfico al analisis por inyección en flujo (FIA), con detección amperométrica, trabajando a potencial fijo de -0,1V, y usando una celula de tipo “wall-jet” hecha en el laboratorio, fueron obtenidos diagramas con picos bastante reprodutibles; la frecuencia de muestreo es de 72 inyecciones/ hora y el límite de detección fue estimado en 0.16 ppm.

Palabras claves: xantato, mineral, analítico, flujo

INTRODUÇÃO

Desde que em 1923 Cornelius H. Keller descobriu a aplicação dos xantatos como “coletores” para flotação de minerais sulfetados(1), muitos trabalhos foram voltados à sua determinação analítica. O etilxantato de potássio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CS}_2\text{K}^+$), EtXK^+ , **Figura 1**, é um dos xantatos mais amplamente usados no processo de flotação, com aplicação seletiva nos minerais do tipo MS tais como (PbS, ZnS, etc)

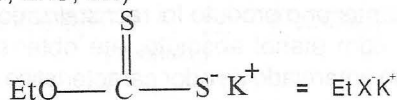


Fig. 1 Estrutura química do Etil-xantate de potássio.

Classicamente os xantatos são determinados por titulação iodométrica que se baseia na oxidação de xantato (EtX) a dixantógeno (EtX_2) por efeito de iodo, com limitada seletividade (2). A detecção pode ser feita por biamperometria; neste sistema reversível que usa dois eletrodos polarizados de fio de platina (método do ponto morto) (3), a intensidade de corrente mantém-se praticamente nula antes do ponto estequiométrico, após o qual, com a presença de iodo em excesso, a corrente aumenta proporcionalmente, dada à reversibilidade do par iodo/iodeto (I_2/I^-). O limite de detecção é de 1×10^{-5} M.

Os métodos espectrofotométricos têm sido amplamente usados em estudos da composição dos licores de flotação;

os xantatos são facilmente determinados pela espectrofotometria UV a 301 nm (4); o limite de detecção deste método é de 1×10^{-6} M. As determinações usando esta metodologia ainda resultaram pouco precisas em matrizes complexas, dadas às múltiplas interferências de outras espécies ou subprodutos gerados por decomposição do xantato em condições ambientais.

A polarografia foi apresentada como uma técnica sensível para a determinação de baixas concentrações de xantatos, apesar das eventuais dificuldades de adsorção desses compostos sobre o eletrodo de gota de mercúrio (EGM). Os primeiros estudos foram propostos por Sun e Holzman (5) em 1954; o método foi baseado na polarografia DC usando como eletrólito suporte NaOH/KCl, pH 12; ondas polarográficas devido à oxidação do mercúrio foram obtidas. A faixa de trabalho foi aumentada de 5×10^{-5} a $2,5 \times 10^{-3}$ M, mediante adição de eosina, que adsorve mais fortemente na superfície do eletrodo de mercúrio, mas não bloqueia o processo de eletrodo.

No início de 1986, foram publicados dois artigos referentes ao desenvolvimento de métodos mais sensíveis para a determinação de etilxantato e outros "coletores" como o dietil-ditiofosfato e difenil-ditiofosfato, também usados na indústria mineira. Usando a polarografia de pulso normal e diferencial (PPN, PPD), conseguiu-se reduzir o limite de detecção até 1×10^{-5} M (6). Para aumentar a sensibilidade até 1×10^{-8} M, foi necessário usar pré-concentração seguida de voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial (Voltametria de *Stripping* Catódico) (7), usando eletrodo de gota de mercúrio pendente; como resultado obtiveram-se ondas bastante complexas.

Embora as reações de eletrodo que ocorrem usando estes métodos polarográficos sejam complexas, alguns estudos a respeito do comportamento eletroquímico do EtX na superfície do eletrodo do mercúrio foram feitos inicialmente por Pomianowski (8), e continuados por Huynh (9) usando eletrodo de mercúrio, além dos eletrodos de platina e galena. Essencialmente, concluem que ocorre formação de um complexo mercúrico do tipo $\text{Hg}(\text{EtX})_2$ sobre o eletrodo de mercúrio, na região de potencial de -0,3V.

Os trabalhos citados nas referências acima não fizeram uso da técnica de análise em fluxo (FIA). É sabido que estes sistemas analíticos têm maior versatilidade. Entre as principais características e, dependendo do

tipo de detetor que usem figuram alta sensibilidade, boa seletividade, resposta rápida e linear dentro de uma ampla faixa de concentrações, reduzido volume de amostra e reagentes, além do baixo custo. Encontrou-se até o momento, só um artigo referente à aplicação do sistema FIA para determinação de EtX, publicado em 1990 (10). Para tal fim, usou-se detecção amperométrica, com um eletrodo de pasta de carbono contendo sílica gel. A principal desvantagem encontra-se na necessidade de reposição do eletrodo depois de cada determinação para restabelecer a sensibilidade do método.

Verifica-se pois, que há necessidade de desenvolver novos métodos analíticos para determinações dos xantatos, seja para a determinação rápida do seu teor em licores de flotação, visando acompanhar seu consumo e possibilitando otimizar sua dosagem nos processos industriais, como também para investigar a contaminação ambiental ocasionada pelos efluentes. Em decorrência, as técnicas analíticas em fluxo com detecção eletroanalítica, usando eletrodo de gota de mercúrio, mostraram-se potencialmente interessantes em termos de rapidez e sensibilidade, e sua investigação deu origem ao presente trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Síntese do etil-xantato de potássio (EtXK^+).

A síntese e recristalizações de EtXK^+ foram feitas no laboratório de Físico-Química Orgânica. O etil-xantato de potássio foi sintetizado segundo o método descrito na literatura (17), para o qual procedeu-se da maneira descrita a seguir: Pesaram-se 120 g hidróxido de potássio (KOH) que foram dissolvidos em 1,2 L de etanol absoluto (destilado previamente a partir de etanol comercial e sódio metálico). A solução foi aquecida sob refluxo por 3 horas. Em seguida foi resfriada durante 24 horas dentro de um refrigerador. Procedeu-se então à adição de 228 g de dissulfeto de carbono (CS_2) mantendo sempre a solução em um banho de gelo abaixo de -5°C e com agitação constante, até que a solução deixou de ser alcalina. O produto foi coletado num filtro de sucção e seco em folhas de papel do filtro. Em seqüência à etapa anterior o produto foi recristalizado duas vezes com etanol absoluto, até obter-se um produto amarelado de odor característico e livre de impurezas, o que se demonstra também nos espectros IR obtido.

O eletrodo de trabalho usado foi de gota estática de mercúrio (SMDE); o eletrodo de referência foi do tipo Ag/AgCl e o eletrodo auxiliar de fio de platina (Figura 4), o eletrólito suporte NaOH 0,05 M, o tempo de gotejamento foi de 1 s, tamanho 3. Utilizou-se mercúrio bidestilado sob vácuo. O método desenvolvido para o EtX^- tira proveito dos avanços da técnica polarográfica, recorrendo à técnica DC_{fast} com o moderno eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE), após rápida geração de gota seguida de

manutenção da área constante e corrente capacitiva nula, efetuar pronta medição da corrente faradaica de oxidação do mercúrio antes do seu bloqueio pelo filme organomercuríco, evidentemente vantajoso em relação ao método DC com eletrodo gotejante descrito na literatura(5), permitindo cobrir uma ampla faixa de concentrações (2×10^{-6} - 1×10^{-4} M).

8. Análise por injeção em fluxo (FIA) . Esta

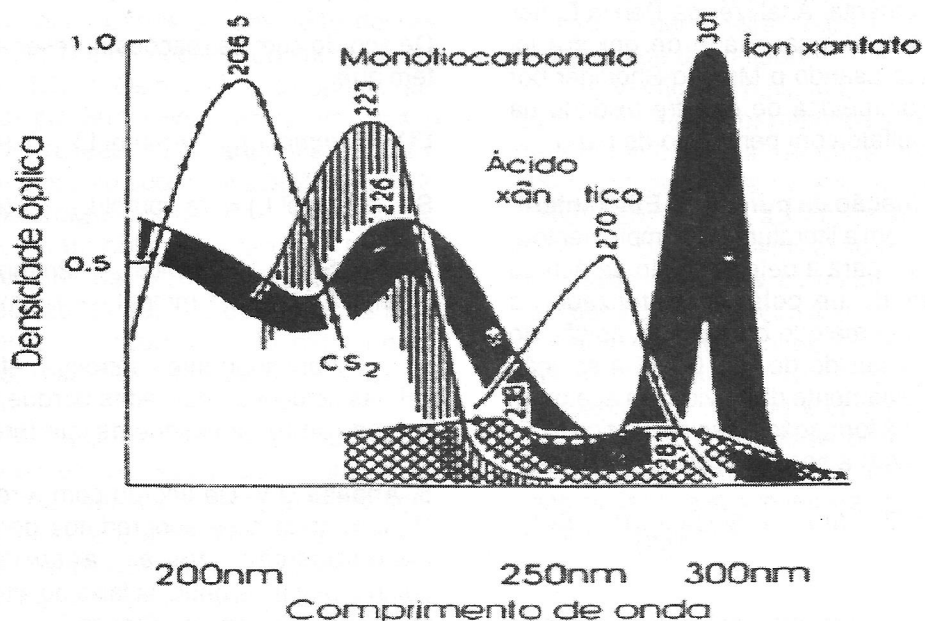


Figura 2 - Espectro UV das espécies geradas por decomposição, que podem ser detectadas em soluções de xantato (1).

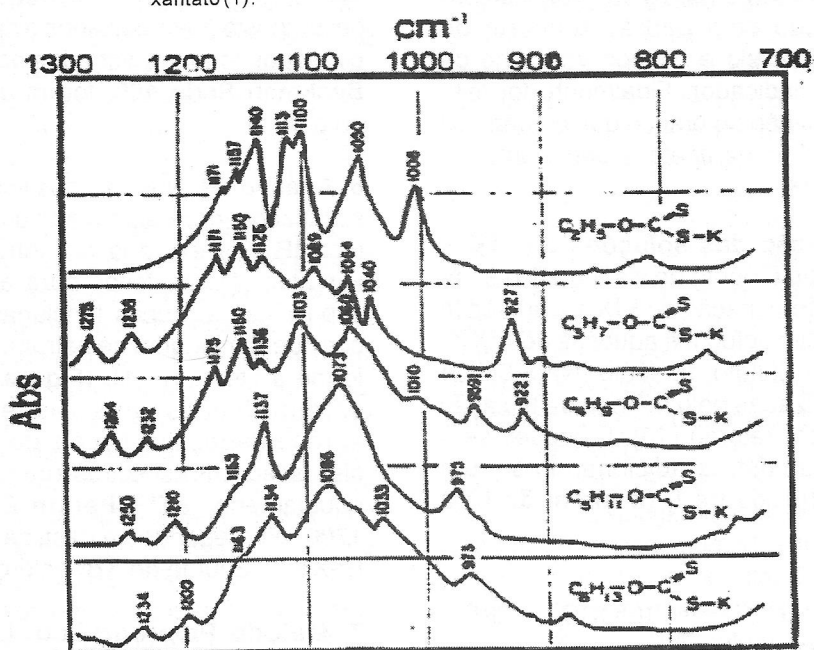


Figura 3. Espectro infravermelho de xantato de potássio, etil a exil(1).

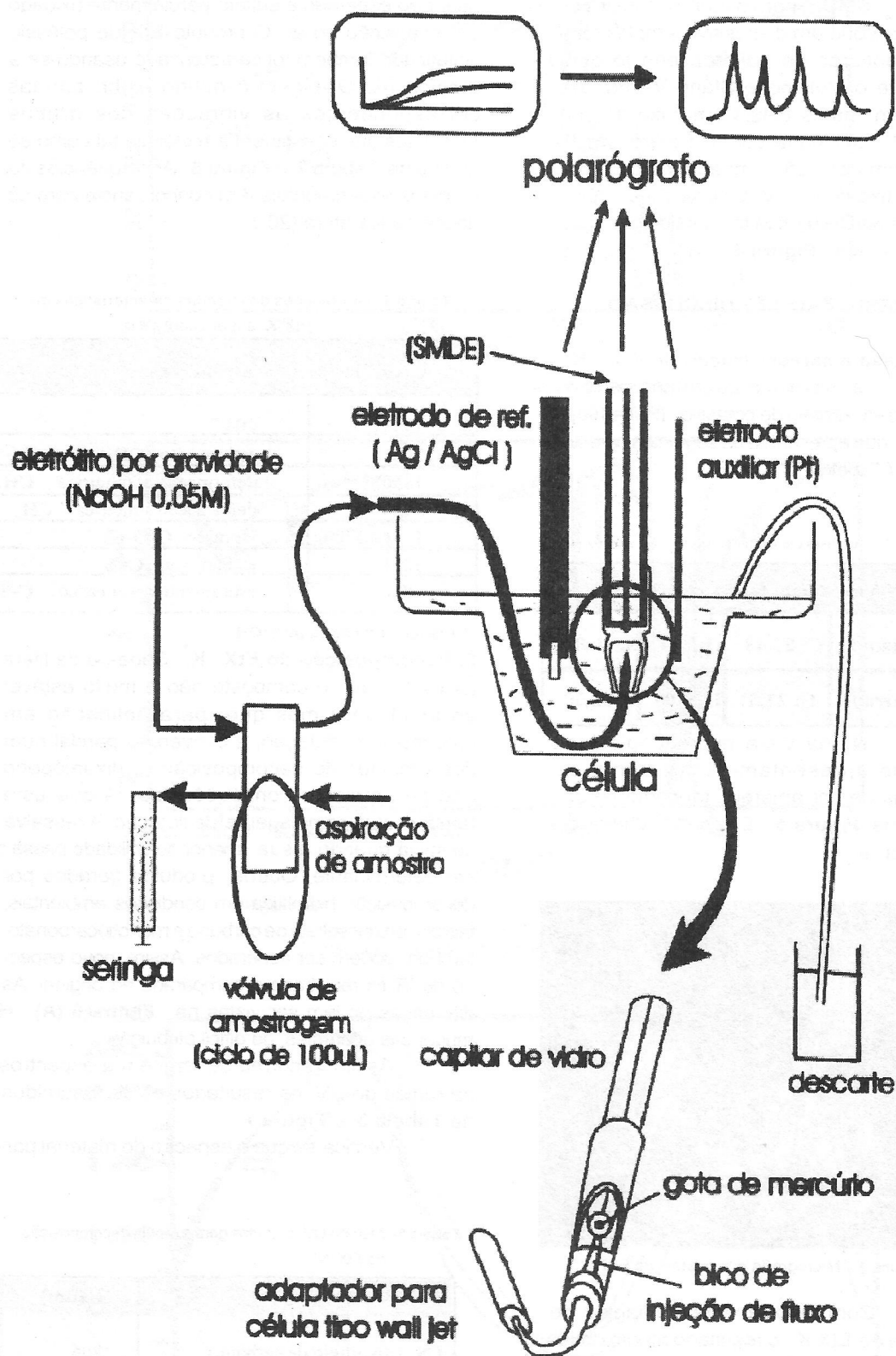


Fig. 4 Esquema do sistema FIA, para o análise automatizado.

técnica foi desenvolvida a partir dos estudos polarográficos segundo o método DC_{fast}-SMDE; para o qual foi construído no laboratório um dispositivo simples feito com capilares de polipropileno, o qual converte o Multimode Stand VA 663 da Methrom numa célula em fluxo do tipo "wall jet" acionada com o Polarecord E-506, com detecção amperométrica a potencial fixo de -0,1 V. O fluxo do eletrólito suporte NaOH 0,05 M foi mantido por ação da gravidade, **Figura 4**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Síntese e caracterização do EtX·K⁺

A síntese forneceu um rendimento de 51 % de etil-xantato de potássio (PM = 160,30 g/mol), que apresentou as seguintes características (**Tabela 1**).

Tabela 1 - Análises elementar do EtX·K⁺ sintetizado

| Análise elementar(% em massa): | | | |
|--------------------------------|----------|---------|----------|
| calculado: | C: 22,48 | H: 3,14 | S: 40,00 |
| encontrado: | C: 22,51 | H: 3,03 | S: 32,30 |

Numa vista microscópica, os cristais apresentam-se na forma de agulhas de cor amarela; tal como se observa na **Figura 5**. Estes têm cheiro característico.

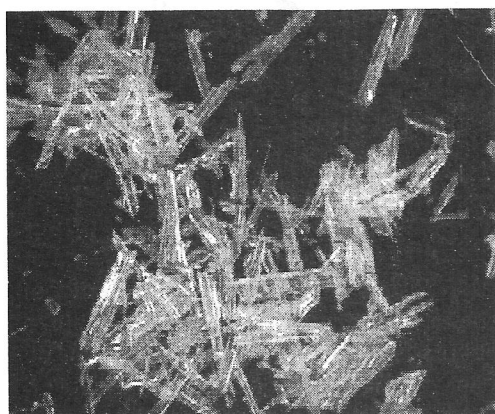


Figura 5 - Micrografia dos cristais de EtX·K⁺.

Com respeito à porcentagem de pureza do EtX·K⁺ o resultado médio obtido foi de **94,9 %**. Pelo método iodométrico, o resultado obtido para o EtX·K⁺ de potássio foi de **89,8 %**. Pelo mesmo método, um teor de **79,7 %** foi encontrado para o Na₂S·9H₂O comercial, que pelo fabricante deveria situar-se entre 98 e 103%. Todavia,

trata-se de frasco antigo e o material apresentava sinais de deliquescência, ou seja, teor de água superior ao esperado e sulfeto parcialmente oxidado por exposição ao ar. O produto EtX de potássio sintetizado também foi caracterizado usando-se a técnica IR. O espectro obtido exibe bandas correspondentes às vibrações dos grupos funcionais que constituem a molécula tal como se mostra na **Tabela 2** e **Figura 6**. As frequências das medidas experimentais têm concordância com os dados da literatura.(20).

Tabela 2 - Atribuições das bandas características do EtX·K⁺ sintetizado.

| ν (cm ⁻¹) | atribuições |
|---------------------------|--|
| 3433 | OH [*] |
| 2982 | estiramento CH ₂ |
| 1450 | deformação assimétrica CH ₂ |
| 1350 | deformação simétrica CH ₂ |
| 1142 - 1200 | vibração C-O-C |
| 1051 | estiramento C=S |
| 850 | estiramento assimétrico C-S |

* Presença de água ou EtOH

2. Decomposição do EtX·K⁺. Sabe-se da literatura(1,16) que o composto não é muito estável ao ar (1 ano) mas que, para aplicação em processos de flotação, a conversão parcial num dos produtos de decomposição, o dixantógeno não tem maiores conseqüências, já que este também atua como agente de flotação. A ressalva se inicia quando a sua menor solubilidade passa a ser determinante. Outros produtos gerados por decomposição hidrolítica em condições ambientais, tais como o dissulfeto de carbono e monotiocarbonato, também podem ser esperados. Assim, novo espectro de IR foi registrado e comparado ao original. As diferenças podem ser vistas na **Figura 6 (A)**. Há mudanças aparentes, de difícil atribuição.

Assim, recorreu-se também a espectros na região do UV, os resultados estão resumidos na **Tabela 3** e **Figura 7**.

Verifica-se que o espectro do material par-

Tabela 3- Método UV; produtos gerados pela decomposição do EtX·K⁺.

| Composto | λ (nm) |
|---|----------------|
| CS ₂ (dissulfeto de carbono) | 206 |
| EtO ₂ CS [*] (monotiocarbonato) | 223 |
| EtOCS ₂ [*] (ion etil-xantato) | 226 e 301 |
| * etanol | 205 |

(*) solvente empregado na recristalização

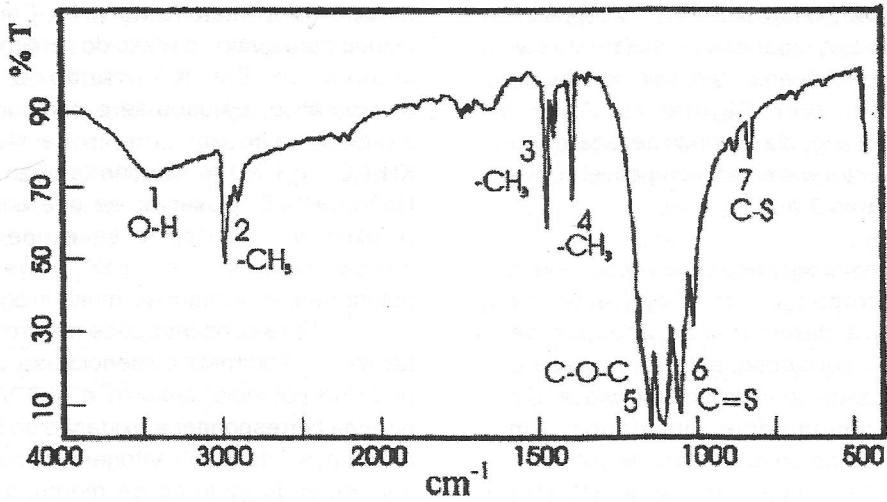


Figura 6 - Espectro IR do EtX⁻ K⁺ sintetizado

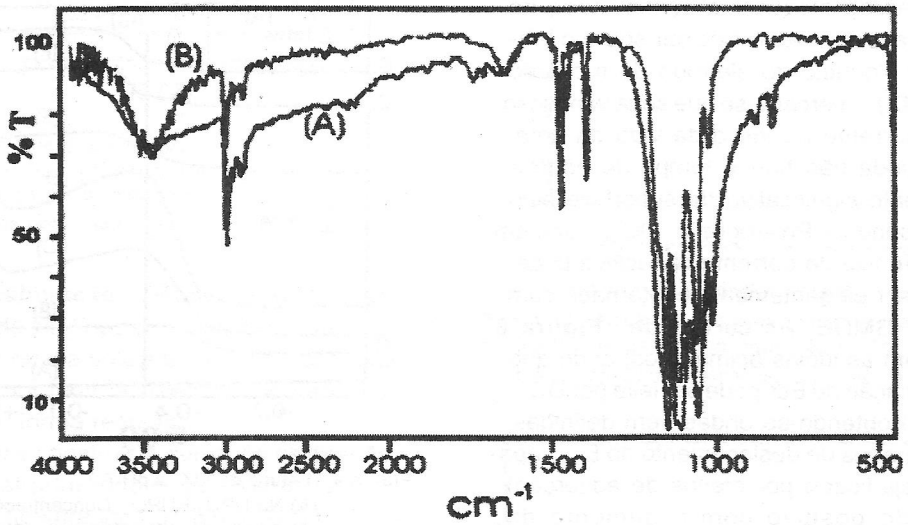


Figura 6(A) - Espectros IR :

(A) EtX⁻ K⁺ sintetizado (puro),

(B) EtX⁻ K⁺ (decomposto parcialmente depois de 13 meses).

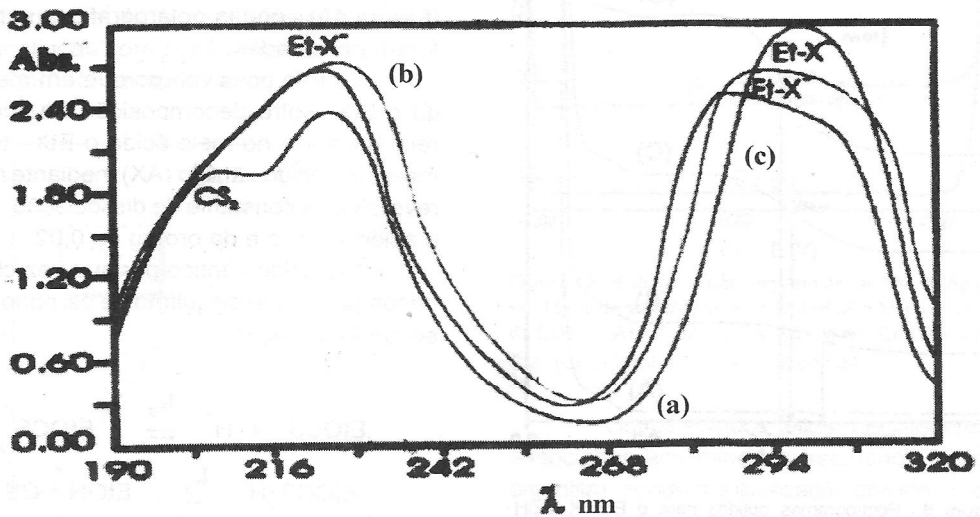


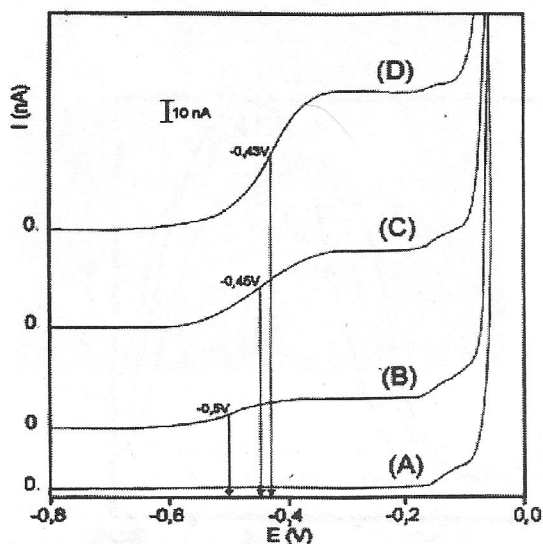
Figura 7.- Espectros UV do EtX⁻ K⁺ (a) decomposto por armazenamento (13 meses),

(b) recristalizado e seco sob vácuo por 48 h,

(c) recristalizado e seco sob vácuo por 96 h.

cialmente decomposto apresenta, sobrepostas às bandas do EtX⁻, bandas de sulfeto de carbono e de monotiocarbonato, destacadas no espectro UV; ver Figura 7. Após a recristalização seguida de longa secagem sob vácuo, o espectro volta a ser compatível com o do EtX⁻; Figuras 2 e 7.

3. Estudos Polarográficos. Já ficou evidenciado na introdução que a aplicação da polarografia à determinação analítica de xantatos foi insuficientemente investigada e que os processos de eletrodo envolvidos não foram apropriadamente elucidados. Em soluções alcalinas de etilxantato de potássio, a literatura (8,9) cita a formação de Hg(EtX)₂ na superfície do eletrodo, composto este que permanece fortemente adsorvido e origina um filme capaz de bloquear a continuidade do processo anódico. Ao raciocinar sobre o problema do bloqueio do eletrodo de mercúrio pelo Hg(EtX)₂, percebe-se que seria vantajoso medir a corrente no início da vida da gota, quando ainda não houve tempo de ocorrer recobrimento significativo da superfície pelo produto usando a Polarografia DC_{fast}; também a interferência da corrente capacitiva pode, contudo, ser elegantemente contornada com o uso do SMDE. As curvas da Figura 8 comprovam as idéias acima, mostrando que a determinação de EtX pode ser feita por DC_{fast} a pH 12,6 obtendo-se ondas bem definidas, acompanhadas de deslocamento do E_{1/2} aparente (prejudicado por efeitos de adsorção) no sentido positivo com o aumento da concentração.



parFigura 8 - Polarogramas obtidos para o EtX⁻ K⁺ a pH 12,6:

- (A) NaOH 50 mM; EtX⁻: (B) 0,010 mM, (C) 0,020 mM, (D) 0,030 mM.

Estudo da influência do pH. Foi feito um estudo para avaliar o efeito do pH em solução aquosa de EtX⁻ K⁺ usando o método polarográfico. Estudou-se o comportamento desta solução em tampão de Na₂HPO₄/KH₂PO₄, pH 7,0 e solução tampão de HAC/NaAc, pH 4,0. Observou-se que em pH 7,0 (Figura 9), conforme se aumentam as concentrações de EtX⁻ as ondas polarográficas tornam-se muito irregulares

Para concentrações maiores de EtX⁻ (acima de 0,06 mM), evidenciou-se uma pré-onda no potencial próximo a -0,4 V, a que poderia corresponder à oxidação do EtX⁻ com a formação de dietilxantógeno adsorvido na superfície do eletrodo de mercúrio (6,7). A onda devido à oxidação de mercúrio aparece em potenciais mais positivos (próximo a + 0,2 V).

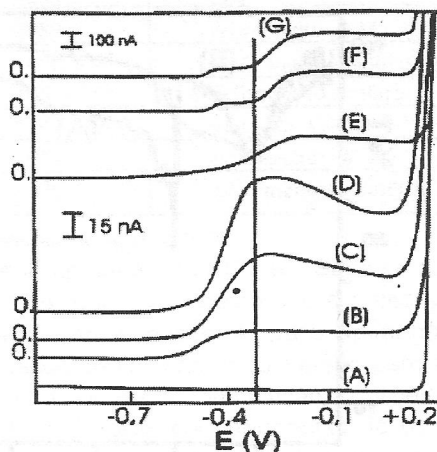


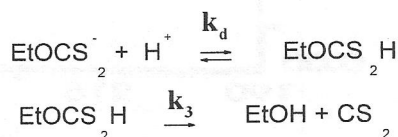
Figura 9 - Estudo do EtX⁻ a pH 7,0.

- (A) Na₂HPO₄/KHPO₄. Concentrações de EtX⁻: (B) 0,010 mM, (C) 0,020 mM, (D) 0,030 mM, (E) 0,060 mM, (F) 0,070 mM, (G) 0,080 mM. t (tempo de gotejamento) = 1 s

Entretanto trabalhando-se a pH 4,0 (Figura 10), ondas polarográficas catódicas foram observadas.

Isto é possível porque em meio ácido o EtX⁻ sofre decomposição. De acordo a referência (1) no meio ácido o EtX⁻ transforma-se em ácido xântico (AX) mediante reação reversível: A constante de dissociação K_a para o ácido xântico é da ordem de 0,02.

O ácido xântico por sua vez chega a decompor-se até dissulfeto de carbono (CS₂), segundo a reação:



A constante de decomposição do ácido xântico K₃ é muito maior (4,3 min⁻¹) que K_a. Este

valor mostram que à temperatura ambiente; aproximadamente 50% do EtX^- é decomposto em 1 hora trabalhando a pH de 4,3.

Buscando uma explicação para o tipo de onda obtida neste pH; a literatura (22) indica que ondas catódicas são obtidas para dissulfeto de carbono (CS_2), mesmo trabalhando em meio ácido.

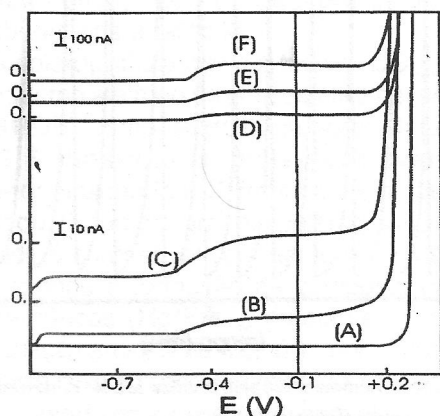


Figura 10 - Estudo do pH em HAc/Ac^- ; (A) pH 4,7; EtX^- : (B) 0,010 mM, (C) 0,020 mM, (D) 0,030 mM, (E) 0,050 mM, (F) 0,080 mM; Faixa de potenciais (-1,0 a + 0,5 V); $t = 1$ s.

Curva de calibração. Depois dos estudos da influência do pH, optou-se por trabalhar em pH 12,6 no qual as soluções de EtX^- são mais estáveis e por tanto as ondas polarográficas obtidas têm forma regular.

Para construir a curva de calibração foram registradas ondas polarográficas na faixa de concentrações de 0,01- 0,08 mM, e de potenciais -1 a 0 V. Obtiveram-se medidas de corrente em função da concentração do EtX^- , antes da ocorrência do bloqueio sobre o eletrodo de Hg. Amostras de corrente em potenciais de $E = -0,1$ V, conduziram a obter curvas analíticas com coeficiente angular de $2.543 \text{ mA mol}^{-1} \text{ L}$, tal como se pode observar na Figura 11.

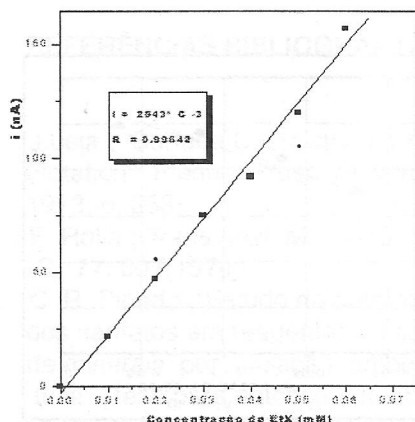


Figura 11 - Curva de calibração para padrões de $\text{EtX}^- \text{K}^+$ a potencial de -0,1V.

Aplicação do método no tratamento de minerais. O estudo consiste essencialmente em titular a suspensão aquosa com EtX^- , são mostrados na Figura 12. Não foi detectada polarograficamente a presença do EtX^- até que sua concentração adicionada superasse 0,28 mM. Isto pode ser explicado levando em conta a capacidade de adsorção do EtX^- sobre o minério numa certa granulometria (100 μm). Para adições maiores, de 0,30 e 0,36 mM, uma parte do EtX^- se encontra em solução evidenciando a saturação da superfície do minério.

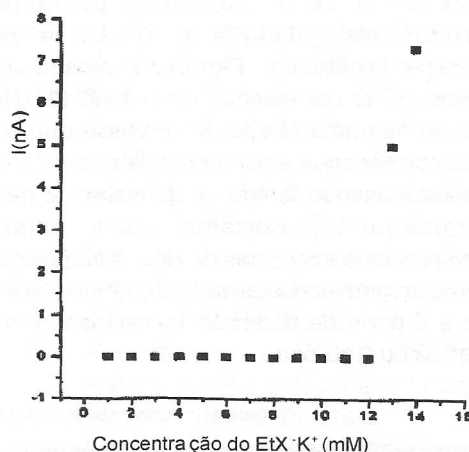


Figura 12 - Adição de alíquotas do EtX^- à suspensão de partículas de galena na água. Agitação (15 min), centrifugação (30 min.) antes de cada medida.

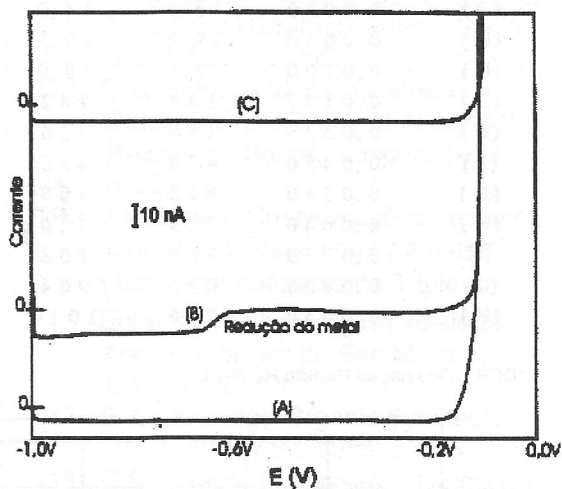


Figura 13 - Estudo do concentrado de minério de Ag (CM), em 15 mL de eletrólito suporte NaOH 50 mM, e com adição de EDTA: (A) 7,5 mL EDTA, (B) 15 mL EDTA + 5 mL de CM, (C) 37,5 mL EDTA + 5 mL de CM.

Outros estudos feitos nos interferentes associados aos minerais estudados (galena, argentita), devido à solubilização dos íons metálicos Pb^{+2} e Ag^{+1} , apresentaram ondas catódicas, que foram eliminadas por adição do EDTA, tal como se pode observar na Figura 13.

4. Método automatizado (FIA). Os resultados mostrados mais adiante, obtidos segundo o método FIA desenvolvido neste trabalho foram obtidos usando-se o esquema apresentado na **Figura 4**. De acordo as condições de operação descritas na seção de materiais e métodos e trabalhando a vazão de 1,0 mL/min, obtiveram-se picos bem definidos e reprodutíveis com altura proporcional à concentração de EtX⁺, tal como pode ser observado na **Figura 14**. Os resultados obtidos depois de 4 injeções sucessivas de padrões de EtX⁺, e na faixa de concentrações de 2×10^{-6} a 1×10^{-4} M, foram bastante reprodutíveis, **Tabela 4**. A curva de calibração construída, **Figura 15**, mostra um coeficiente de correlação $R = 0,99713$. No perfil do diagrama obtido, observe-se que 6 sinais corresponde a um tempo de análise de 5 minutos usando tempo de gotejamento de 1 gota/segundo, portanto cada sinal corresponderia a 50 gotas de Hg. A frequência de amostragem conseguida foi de 72 injeções/hora e o limite de detecção foi estimado em 1×10^{-6} M ou 0,16 ppm.

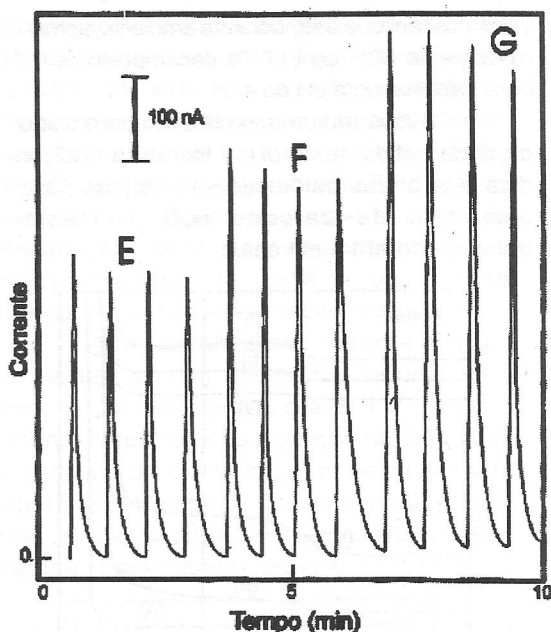


Figura 14 - Diagrama obtido para padrões de EtX⁺ K no eletrólito suporte de NaOH 0,05 M.

EtX⁺: (E) 0,033 mM, (F) 0,045 mM, (G) 0,055 mM. Potencial fixo 0,1 V; vazão 1,0 mLmin⁻¹; alça de amostragem 1,0 mLmin⁻¹.

Tabela 4 - Dados obtidos na determinação do EtX⁺ segundo método FIA.

| Concentração (EtX ⁺) | | Corrente (nA) | | | | Média (nA) | DPR % |
|----------------------------------|--------|---------------|------|------|------|------------|-------|
| (mM) | | (1) | (2) | (3) | (4) | | |
| 3 branco | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (A) | 0,0020 | 35,5 | 44,0 | 39,5 | 38,0 | 39,3 | 9,0 |
| (B) | 0,0050 | 49,0 | 49,5 | 48,0 | 48,0 | 48,6 | 1,5 |
| (C) | 0,0100 | 74,0 | 78,0 | 77,0 | 73,0 | 75,5 | 3,2 |
| (D) | 0,0147 | 134 | 142 | 145 | 147 | 142 | 4,0 |
| (E) | 0,0325 | 358 | 336 | 336 | 328 | 340 | 3,8 |
| (F) | 0,0450 | 478 | 456 | 436 | 444 | 454 | 4,0 |
| (G) | 0,0550 | 612 | 608 | 592 | 560 | 593 | 4,0 |
| (H) | 0,0640 | 724 | 720 | 704 | 684 | 708 | 2,6 |
| (I) | 0,0730 | 888 | 808 | 836 | 860 | 848 | 4,0 |
| (J) | 0,0830 | 956 | 964 | 968 | 976 | 966 | 0,9 |
| (K) | 0,0930 | 936 | 1014 | 1014 | 1008 | 993 | 3,8 |

*DPR: Desviação Padrão Relativo

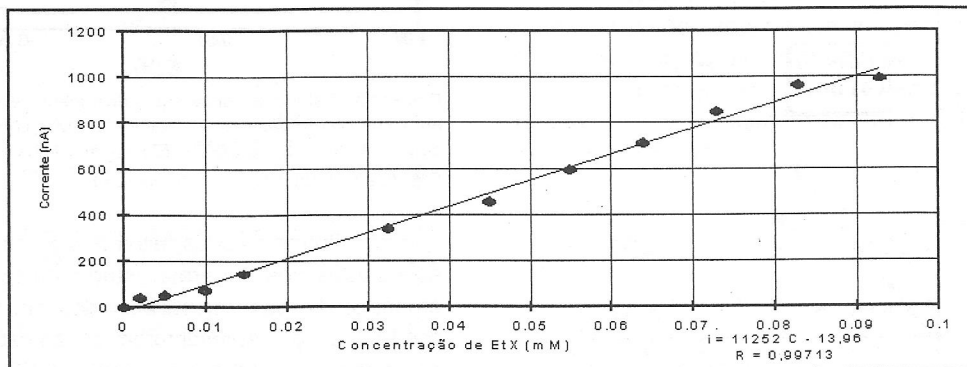


Figura 15 - Curva de calibração para determinação do EtX⁺ usando sistema FIA. Faixa de concentrações: 0,002 a 0,093 mM; vazão, 1,0 mL/min.

CONCLUSÕES

-Os estudos efetuados com o etil-xantato de potássio (síntese, caracterização por UV, IR, decomposição, análise elementar, influência do pH, etc.), permitiram conhecer de maneira abrangente o comportamento deste coletor de flotação amplamente usado na indústria mineira no tratamento de minerais sulfetados mas virtualmente desconhecido nos laboratórios analíticos.

-A polarografia usando à técnica DC_{fast} com o moderno eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE) como eletrólito suporte NaOH, pH 12,6 mostrou-se mais favorável para determinação do EtX frente a meio neutro ou ácido. O comportamento polarográfico observado é compatível com estudos da literatura propondo a formação de composto organo-mercúricos (Hg(EtX)₂) mediante reação de oxidação anódica do mercúrio, permitindo cobrir ampla faixa de concentrações (2x10⁻⁶-1x10⁻⁴ M).

-O método polarográfico desenvolvido, DC_{fast}-SMDE em célula estacionária, fornece a base para método FIA com detecção amperométrica a potencial fixo de -0,1V; um adaptador simples possibilita operar a célula estacionária sob fluxo em regime próximo ao de "wall jet"; desta forma, alta frequência analítica pôde ser alcançada (72 injeções/hora) e limite de detecção de 0,16 ppm. Esta técnica seria de grande utilidade nos processos de flotação como também no control dos efluentes.

Agradecimentos : Ao CNP (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Governo do Brasil), pelo suporte financeiro.

Aos Srs. Wilver Gil e Scila Reátegui da UNMSM-Lima, pelo envio dos minérios e algumas referências bibliográficas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1). J.Leja ; "Surface Chemistry of Froth Flotation"; Plenum Press, New York, 1973, p. 253.
- (2). E. Rolia ; *Trans. Inst. Min. Met., Sect. C*, **77**, 207(1970).
- (3). C. R. Pinedo ; "Estudo da determinação dos xantatos em reagentes de flotação de minerais por titulação amperométrica". [Tese para obtenção do título de Químico] Universidad Nacional Mayor de San Marcos- Lima- Perú, 1975.
- (4). M.H. Jones , J.T. Woodcok ; "Ultraviolet spectrometry of flotation reagents with special reference to determination of xantato in flotation liquors", Institute of Mining Metallurgy, London, 1973.
- (5). S.C. Sun , R.T. Holzman ; *Anal.Chem.*, **29**, 1298 (1957).
- (6). J. Leppinen , S.Vathila ; *Talanta*, **33**, 795(1986).
- (7). J. Leppinen , A. Ivaska ; *Talanta*, **33**, 801(1986).
- (8). A. Pomianowski ; *Rocz. Chem.*, **41**, 1125(1967).
- (9). O. Huynh , M. Lamache , D. Bauer ; *Electrochim. Acta*, **26**,33 (1981).
- (10). M.Koponica, V. Stara, A.Trojanek ; *Talanta*, **37**, 1067(1990).
- (11). J. Mcketta ; "Unit Operations Handbook", Vol. 2, Marcel Dekker, Texas, 1993, p. 177.
- (12). L.S. Leal Filho; "Concentração por flotação". Escola Politécnica da USP- Minas, São Paulo, 1995, p.5.
- (13). P. Parsanage, D. Watson; "Surface texture, slime coatings and flotation of some industrial minerals". Internacional Mineral Processing Congress, Toronto, 1982, V 5.1- 5.8.
- (14). Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco (ITEP) "VII Encontro Nacional de Tratamento Minérios e Hidrometalurgico". Recife - Brasil, 1980, p. 205.
- (15). Champman and Hall Chemical Database, "Dictionary of Analytical Reagents", Board, London, 1993, p. 253.
- (16). J.M.Pérez; "Considerações Tecnológicas na Fabricação dos Xantatos". [Tese para obtenção do Título de Engenheiro Químico]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima- Perú, 1987.
- (17). E. C.Horming; "Organic Synthesis". Vol. 3, New York, 1955, p. 668.
- (18). C.S.Moraes, S. Massaro; "Química e Poluição", USP, São Paulo- Brasil, 1981, p. 69.
- (19). N. Baccan; "Química Analítica Quantitativa Elementar", Edgar Blücher, 2ª edição, Campinas, 1985, p.197.
- (20). L.J. Bellary ; "The Infrared Spectra of Complex Materials", London, 2da edição, 1980, p.215.
- (21). J.J Pedrotti , L. Agnes , I.G.R. Gutz ; *Anal. Chim. Acta*, **298**, 393(1994).

- (22). I.M. Kolthoff ; "Progress in Polarography", Interscience Publishers, New York, Vol. II, 1952, p. 582.
- (23). M. Brezina , P. Zuman ; "Polarography"; Interscience Publishers, New York, 1958, p. 741.
- (24). C. Grether , P. Bruttel ; " The polarographic determination of sulphide, sulphite and thiosulphate in mixturas", Application Bulletin N° 99, Methrom, 1974.
- (25). S. AHMED ; *Inter. J. Min. Proc.* **5**, 163(1978).
- (26). S. Ahmed ; *Inter. J. Min. Proc.* **5**, 175(1978).
- (27). I.M. Kolthoff , C.S. Miller ; *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1405(1941).
- (28). D. Pavia , G. Lampnan , G. Kriz ; "Spectroscopy"; Harcourt Brace College Publisher, 2^{da} edição, EEUU, 1996, p.67.
- (29). R.M. Silverstein ; " Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", Guanabara Koogan, 5^{ia} edição, Rio de Janeiro, 1994, p.268.
- (30). Y. J. Shi , D.M. Mao ; *Anal. Chem.*, **70**, 4534(1998).
- (31). H. H. Hamy , J.D. Miller ; *Inter. J. Min. Proc.* **5**, 175(1978).
- (32). I.M. Kolthoff , C.S. Miller ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1405(1941).
- (33). S.G. Salamy , J.C. Nixon ; *Aust. J. Chem.*, **7**, 146(1954).
- (34). A.M. Bond ; "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1980, p.101.
- (35). J.J. RENARD , G. KUBES ; *Anal. Chem.*, **47**, 1347(1975).
- (36). P. TALONEN , J. RASTOS ; *Surface and Interface Analysis*, **17**, 669(1991).
- (37). J.J. Pedrotti , "Desenvolvimento de instrumentação e métodos de análise por injeção em fluxo com detecção voltamétrica em eletrodo de mercúrio". [Tese de Doutorado].IQ-USP, São Paulo, 1993.
- (38). J. P. Serra , "Determinação de traças de dióxido de enxofre e sulfeto inorgânico no meio ambiente por titulação bioamperométrica". [Tese de Mestrado] IQ-USP, São Paulo, 1983.
- (39). S. Z. Zard, , *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **36**, 672(1997).
- (40). J. Ruzicka , E.H. Hansen , "Flow injection analysis", John Wiley, NewYork, 1981.
- (41). G. A. Parks ; "Adsorption in the Marine environment", Academic Press, London, 1994, p. 241.
- (42). A. F. Taggart ; "Elements of ore dressing", John Wiley, New York, 1951, p.322.
- (43). R. E. Kirk , D. F. Othmer , "Encyclopedia of Chemical Technology", Interscience Inc., New York, 1947, Vol. XV, p. 150.