

Eletroquímica da pirita e da arsenopirita na presença de amil xantato de potássio

Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior

Doutorando do PEMM/COPPE/UFRJ. E-mail: cfjunior@metalmat.ufrj.br

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Professor Adjunto do PEMM/COPPE/UFRJ. E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

Marisa Bezerra de Mello Monte

Chefe do Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais/CETEM
E-mail: mmonte@cetem.gov.br

Resumo

O ouro é encontrado freqüentemente na natureza associado a sulfetos, como pirita e arsenopirita. Geralmente, tais sulfetos são concentrados por flotação para posterior tratamento hidrometalúrgico. A flotabilidade dos sulfetos minerais depende do balanço hidrofílico/hidrofóbico, que é induzido, respectivamente, pelos produtos de oxidação formados nas superfícies minerais e pelo processo de adsorção do coletor, que, por sua vez, não pode ser completamente interrompido pela presença da camada de produtos de oxidação. No presente trabalho, foram tomadas medidas de potencial de repouso de pirita e de arsenopirita, indicando que tais minerais, após adição de solução de H_2O_2 10 % v/v a 1 mL/min, são oxidados a $Fe(OH)_3$ e $FeOOH$, respectivamente. As voltametrias cíclicas indicaram que, tanto para a pirita, quanto para a arsenopirita, as espécies responsáveis por conferir hidrofobicidade aos sulfetos (xantato férrico e dixantógeno, respectivamente) se formam em potenciais mais elevados, na presença de produtos de oxidação em suas superfícies. Medidas de potencial de repouso indicaram que a pirita sofre oxidação com formação de $Fe(OH)_3$, entretanto, ao ser interligada à arsenopirita, torna-se catodicamente protegida e, portanto, menos suscetível à oxidação. Quando nitrogênio foi borbulhado na solução, o potencial de repouso da arsenopirita, ao ser interligada à pirita, atingiu valores mais elevados, sugerindo que nessa interação ela se comporta anodicamente.

Palavras-chave: Pirita, arsenopirita, oxidação, adsorção de xantato, interação galvânica.

Abstract

Gold is frequently found in nature associated with sulfides, as pyrite and arsenopyrite. Usually, these sulfides are concentrated by flotation and submitted to posterior hydrometallurgical treatment. The flotability of the sulfide minerals depends on the hydrophilic/hydrophobic balance, which is induced respectively by the oxidation products formed on the minerals surface and by the collector adsorption that can not be completely interrupted by the presence of oxidation products. In the present work, rest potentials measurements for pyrite and arsenopyrite indicated that after the addition of hydrogen peroxide solution 10 % v/v in a 1 mL/min rate, these minerals were oxidized to $Fe(OH)_3$ and $FeOOH$, respectively. Cyclic voltammeteries indicated that ferric xanthate and dixanthogen are the species responsible for the hydrophobicity of pyrite and arsenopyrite respectively. Furthermore, the minerals oxidation leads to the formation of those species at more elevated potentials. Rest potentials measurements indicated that the formation of $Fe(OH)_3$ on the pyrite surface due its oxidation is inhibited when this mineral is connected to arsenopyrite. The rest potential of arsenopyrite in the presence of nitrogen bubbling is more elevated when connected to pyrite, indicating its anodic behavior.

Keywords: Pyrite, arsenopyrite, oxidation, adsorption of xanthate, galvanic interaction.

1. Introdução

O ouro é encontrado freqüentemente na natureza associado a sulfetos, como pirita e arsenopirita. Geralmente, tais sulfetos são concentrados por flotação para posterior tratamento hidrometalúrgico.

O método de flotação de sulfetos contendo ouro associado tem sido usado na prática industrial e, ao longo dos anos, diversos estudos fundamentais concentram-se na elucidação dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem na interface mineral-solução aquosa. De fato, o desempenho do processo de flotação de sulfetos sofre variações significativas pela formação de produtos de oxidação como enxofre elementar, tiosulfato e hidróxidos metálicos, que são freqüentemente detectados em polpas aeradas. As interações entre os sulfetos minerais e os componentes da polpa, tais como água, oxigênio dissolvido, coletores, reagentes ativadores e depressores, tornam difícil o entendimento do mecanismo do processo de flotação. Nessas interações, estão presentes mecanismos eletroquímicos que envolvem a oxidação das superfícies dos sulfetos, já que a pirita e a arsenopirita são muito susceptíveis à oxidação, afetando o processo de flotação.

Segundo Li et al. (1992), a flotabilidade dos sulfetos minerais depende do balanço hidrofílico/hidrofóbico, que é induzido, respectivamente, pelos produtos de oxidação formados nas superfícies minerais e pelo processo de adsorção do coletor, que não pode ser completamente interrompido pela presença da camada de produtos de oxidação. Dessa forma, para que o processo de flotação dos sulfetos, cujas superfícies encontram-se oxidadas, seja eficiente, torna-se necessária a utilização de altas concentrações de coletor conforme Teague et al. (1999).

Existe evidência convincente a respeito da importância do potencial de oxirredução para a flotação de sulfetos e metais preciosos. Está bem estabelecido que o desenvolvimento da hidrofobicidade nos sulfetos e nos metais surge a partir de um processo anódico de oxida-

ção do coletor que é acoplado a um processo catódico, tal como redução do oxigênio dissolvido na polpa. As reações anódicas provocam aumento no caráter hidrofóbico da superfície mineral, segundo Hintikka e Leppinen (1995).

Quando dois sulfetos, apresentando grandes diferenças entre seus potenciais de repouso, estão em contato, o sulfeto com menor potencial de repouso atuará como anodo enquanto o outro atuará como catodo. O mineral anódico exibirá uma melhora na performance de flotação, devido ao fato de que uma superfície sobre estado oxidado favorece a oxidação e adsorção do xantato. Por outro lado, a redução do oxigênio ocorre na maioria dos sulfetos nobres. Sua superfície apresenta, então, afinidade muito pequena junto ao xantato devido à sua condição reduzida, de acordo com Xiang e Yen (1998).

Pelo fato de a oxidação dos sulfetos levar à formação de diferentes espécies químicas nas superfícies das partículas de pirita e arsenopirita, esse trabalho teve como objetivo investigar quais espécies são formadas, bem como avaliar de que maneira a oxidação afeta o processo de adsorção do coletor amil xantato de potássio (AXP). Além disso, objetiva iniciar um estudo sobre a interação galvânica que se dá entre pirita em arsenopirita, quando estes encontram-se em contato.

2. Materiais e métodos

A fim de se obterem medidas de potencial de repouso, foram preparados eletrodos de minerais obtidos a partir de amostras naturais maciças de pirita e arsenopirita provenientes do Peru e da Rio Paracatu Mineração (RPM), respectivamente. As análises químicas por via úmida das amostras de pirita e arsenopirita revelaram que as composições são, respectivamente, 43,9 % Fe e 50 % S e 44 % As, 18 % S e 29 % Fe. Cada amostra foi conectada a um fio de cobre com uma cola condutora a base de prata e embutida numa resina epóxi não-condutora, com um dos lados do mineral exposto à solução. Utilizaram-se 100 ml de solução de KCl 10⁻³ M como eletrólito, cujo pH

foi ajustado em 5,5 e 7,0, por adições de HCl ou KOH. Antes de cada ensaio, o eletrodo foi polido com lixa 600, lavado com solução de HCl 1 M e imerso no eletrólito desaerado através de borbulhamento com nitrogênio puro, para evitar a oxidação do mineral. As medidas de potencial, em relação a um eletrodo de calomelano saturado (ECS; E⁰=0,244 V), foram tomadas com o auxílio de um eletrodo Keithley 617. Em seguida, adicionou-se peróxido de hidrogênio P.A. 10% v/v, numa taxa de 1 ml/min, para verificar a presença ou não de alteração nos valores dos potenciais de repouso, durante e após o processo de oxidação.

As medidas voltamétricas foram realizadas numa célula Pyrex convencional à temperatura ambiente. A célula eletroquímica usada foi um béquer de vidro de 250 cm³ com uma tampa de acrílico. Os eletrodos de trabalho foram os mesmos empregados nos experimentos em que se mediram os potenciais de repouso dos minerais em questão. Um eletrodo de platina foi utilizado como contraeletrodo e o eletrodo de calomelano saturado, como o de referência. Como eletrólito, novamente foram usados 100 ml de solução de KCl 10⁻³ M. Previamente às medições, os eletrodos foram polidos com lixa 600 e lavados com HCl 1 M. Vale ser ressaltado que a solução também foi previamente purgada com nitrogênio, a fim de eliminar o oxigênio dissolvido. Essas medidas eletroquímicas foram obtidas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 273A conectado a um microcomputador com o software M270 para aquisição e análise dos dados obtidos. Os voltamogramas cíclicos foram iniciados em -1000 mV e levados até 1000 mV, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s, quando se retornou ao valor de potencial inicial. Foram estudados os efeitos da oxidação e da adsorção de AXP para pirita e arsenopirita. Todos os valores de potencial relatados nos resultados estão em função do potencial padrão do eletrodo de calomelano saturado.

Para o estudo da interação galvânica entre a pirita e a arsenopirita, foram tomadas medidas de potencial dos ele-

trodos minerais com e sem interligação e imersos numa solução de KCl 10^{-3} M, utilizando um multímetro digital ICCEL modelo MD-6450. Durante um período de 60 minutos, as medições foram realizadas em intervalos de 2 em 2 minutos. A célula utilizada foi feita em acrílico, de formato retangular e fechada com uma tampa do mesmo material. A fim de eliminar o oxigênio dissolvido, em alguns testes, foi borbulhado nitrogênio por um período de 60 minutos previamente à execução das medições.

3. Resultados e discussão

Na Figura 1, é apresentada a variação dos potenciais de repouso da pirita e da arsenopirita em função do volume de peróxido de hidrogênio adicionado, em valores de pH 5,5 e 7,0. Pode ser observado que, conforme a superfície da pirita é oxidada, o potencial aumenta de aproximadamente 0,140 para 0,520 V, em pH 7,0, e de -0,050 para 0,480 V, em pH 5,5. Em ambas as curvas, independentemente do pH, dois patamares podem ser visualizados, que estão provavelmente associados à formação de hidróxido férrico na superfície da pirita, de acordo com as reações (1) e (2) propostas por Montalti et al. (1991). Além disso, a partir de volumes superiores à 40 ml de peróxido de hidrogênio, o mineral fica totalmente oxidado; haja visto que os valores de potencial tornam-se praticamente constantes.



Um comportamento similar pode ser observado para um eletrodo de arsenopirita nas mesmas condições, no qual ocorreram os mesmos efeitos constatados para a pirita. A única diferença é que o potencial de eletrodo em pH 5,5 foi maior que o observado em pH 7,0. Adicionalmente, os potenciais de eletrodo foram menores que aqueles obtidos para o eletrodo de pirita, como seria esperado, já que a arsenopirita é um mineral menos nobre que a pirita. O potencial de eletrodo final da arsenopirita em pH 7,0 é aproximadamente igual a 0,32 V. Sob essas condições, a oxidação da arsenopirita produz FeOOH , HAsO_4^{2-} e SO_4^{2-} de acordo com Sanchez e Hiskey (1987):



No início da varredura anódica do voltamograma para a pirita oxidada apresentado na Figura 2, constata-se uma onda até o surgimento de um patamar. Depois, começa a se iniciar uma nova onda que pode ser atribuída à oxidação do Fe^{2+} conforme Tolley et al. (1996). Tao et al. (1994) sugerem a decomposição da pirita com formação de ferro elementar e FeS , o que pode ser atribuído à onda catódica que começa a aparecer em torno de -800 mV.

Pode ser observado, na varredura inicial do voltamograma cíclico da pirita na presença de AXP (10^{-2} M) apresentado na Figura 3, que começa a surgir uma onda em torno de 58 mV

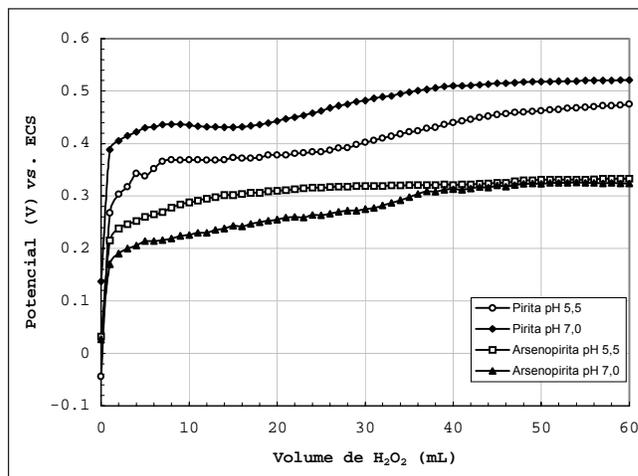


Figura 1 - Variação do potencial de repouso da pirita e da arsenopirita com a adição de peróxido de hidrogênio (10% v/v), numa solução de KCl 10^{-3} M.

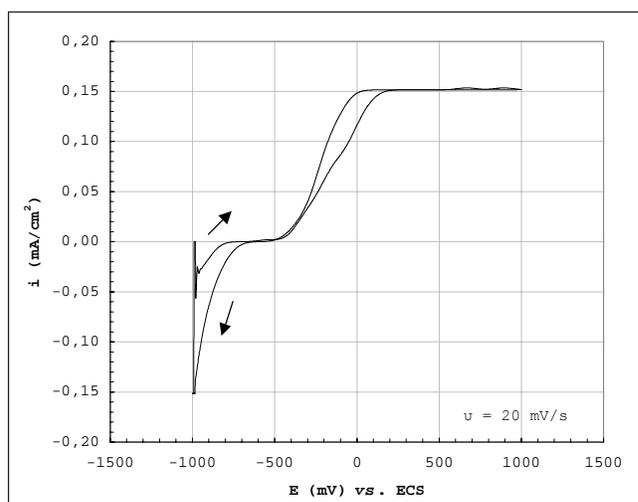


Figura 2 - Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de pirita oxidada.

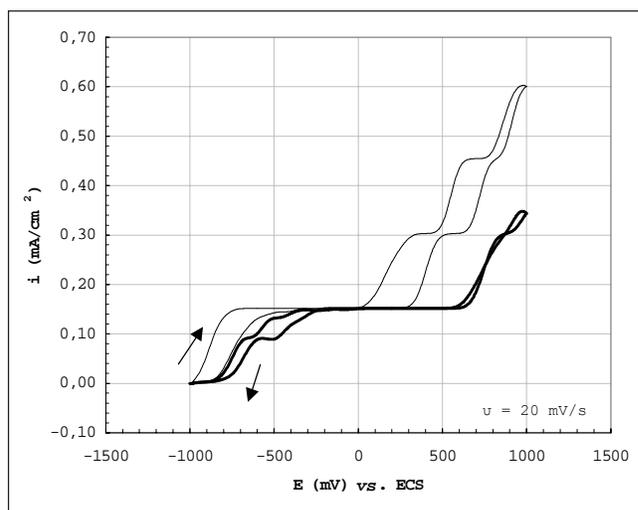


Figura 3 - Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de pirita não-oxidada (—) e oxidada em solução de H_2O_2 10% v/v (—), ambas na presença de AXP (10^{-2} M).

relacionada à oxidação da pirita a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, segundo Miller et al. (2002). A onda anódica seguinte que aparece de 400-500 mV poderia indicar a formação do xantato férrico na pirita, porém uma afirmação veemente não pode ser realizada a respeito de tal espécie devido à insuficiência de dados na literatura. Na varredura catódica, observa-se uma onda que se inicia a partir de -400 mV, que é atribuída à redução do hidróxido férrico a ferroso de acordo com Zhu et al. (1994). A redução do xantato férrico formado é evidenciada pela onda formada na parte final da varredura.

Quando a pirita foi previamente oxidada e testou-se a adsorção do coletor AXP numa concentração igual a 10^{-2} M, a possível reação de formação do xantato férrico, de 400-500 mV, foi deslocada para um valor de potencial maior (630 mV) devido à pré-oxidação da superfície da pirita. A reação de redução do xantato férrico foi identificada pela presença da onda catódica no final da varredura.

A Figura 4 apresenta o voltamograma cíclico da arsenopirita previamente oxidada em solução de H_2O_2 10% v/v. Pode ser observado um patamar bastante definido no início da varredura anódica. Em aproximadamente 58 mV, começa a surgir uma onda discreta, que pode indicar a oxidação inicial desse sulfeto mineral a FeOOH , de acordo com a reação (3) anteriormente descrita. A grande onda que surgiu em torno de 327 mV indicaria a reação sugerida por Beattie e Poling (1987):



O voltamograma cíclico da arsenopirita não oxidada e oxidada, na presença de AXP (10^{-2} M), está apresentado na Figura 5. Observa-se, na varredura anódica, a existêna de uma pequena onda que começa em aproximadamente 58 mV, que pode ser o indicativo da formação de dixantógeno na superfície da arsenopirita, da mesma forma que ocorre no caso da pirita conforme as pesquisas de Janetsky et al. (1977). O potencial de oxidação de xantato a dixantógeno é encontrado na literatura para a arsenopirita variando de -323 a -279 mV, porém esses valores variam em função das condições da solução e da superfície mineral. Outra pequena onda próxima a 500 mV pode estar associada a várias reações de oxidação formando sulfetos intermediários (As_2S_2 e As_2S_3), que são rapidamente oxidados a óxidos arsênicos.

A onda anódica em 750 mV associada à oxidação do enxofre elementar formado a polissulfetos foi identificada, bem como uma onda catódica na varredura reversa em torno de 400 mV, relativa à redução das espécies oxidadas. No final de tal varredura, a onda catódica, que se inicia em aproximadamente -350 mV, pode ser atribuída à redução do dixantógeno de volta a xantato, conforme os resultados encontrados por Janetsky et al. (1977) para a pirita.

Quando a arsenopirita foi previamente oxidada em solução de H_2O_2 10% v/v, na presença de AXP, a formação de dixantógeno na superfície mineral ocorreu num potencial superior (380 mV) ao que se deu a mesma reação, quando a su-

perfície da arsenopirita não foi previamente oxidada, conforme pode ser visto na Figura 5. Logo, esse deslocamento no potencial está ligado à oxidação prévia do mineral em estudo, assim como ocorreu com a pirita nas mesmas condições, o que pode indicar a necessidade de uma maior quantidade de coletor para flotar o mineral em questão, fato comprovado experimentalmente por Monte et al. (2002). Na varredura reversa, uma pequena onda próxima a -342 mV pode ser relativa à redução do dixantógeno. Além disso, é possível notar que a corrente associada à formação do dixantógeno é menor, o que acarreta a necessidade de se utilizarem concentrações maiores de AXP.

Na Figura 6, que apresenta a variação do potencial da pirita em relação ao tempo, é possível notar que, na ausêna de interação com a arsenopirita, o potencial diminui durante os 10 primeiros minutos. Em seguida, os valores do potencial aumentaram suavemente e se mantiveram, após 40 minutos,

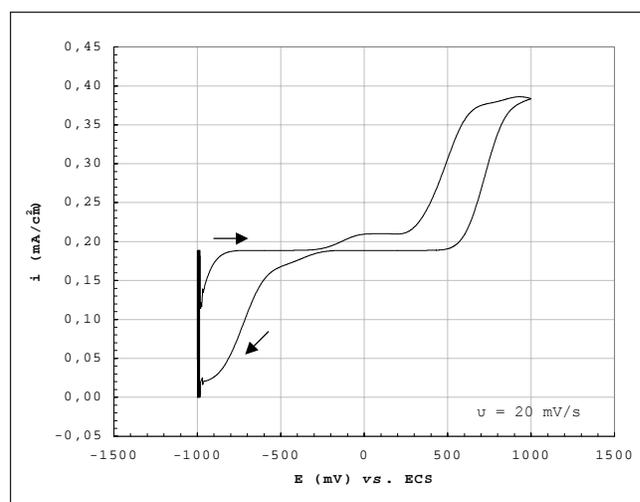


Figura 4 - Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de arsenopirita oxidada.

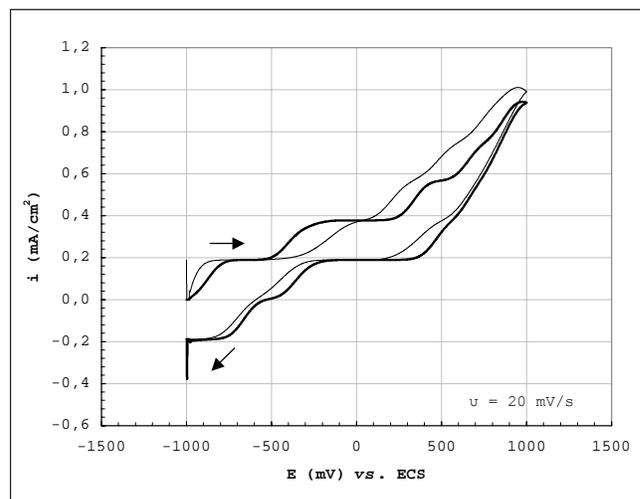


Figura 5 - Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de arsenopirita não-oxidada (—) e oxidada em solução de H_2O_2 10% v/v (---), ambas na presença de AXP (10^{-2} M).

em torno de 230 mV, indicando a oxidação do mineral, provavelmente segundo as reações (1) e (2). Ao interligar o eletrodo de pirita ao de arsenopirita, pode-se observar uma grande diferença entre os valores de potencial se comparados aos anteriores. O potencial da pirita aumentou nos primeiros 20 minutos e, em seguida, manteve-se quase inalterado, em torno de 140 mV, ao longo da execução do experimento. Esse fato indica que a interação pirita-arsenopirita torna o primeiro mineral catodicamente protegido, inibindo sua oxidação.

Ao borbulhar nitrogênio no eletrólito, o potencial da pirita decai continuamente, tanto com interação como na sua ausência. Porém é válido ressaltar que os valores de potencial da pirita são menores quando há interligação com o eletrodo de arsenopirita, principalmente na primeira metade do experimento.

Foi avaliada, ainda, a variação do potencial da arsenopirita em relação ao tempo, como mostra a Figura 7. Inicialmente, o potencial da arsenopirita aumentou, indicando uma rápida oxidação de sua superfície possivelmente de acordo com a reação (3). A seguir, sofreu diminuição até tornar-se constante a partir de 10 minutos. Quando o eletrodo de arsenopirita foi interligado ao de pirita, os valores de potencial decaíram nos 10 primeiros minutos, para, em seguida, aumentarem até um patamar em torno de 140 mV, evidenciando uma oxidação causada pela interação com a pirita.

Quando nitrogênio foi borbulhado na solução, o potencial da arsenopirita alcançou valores iniciais inferiores a -270 mV, decaindo até -350 mV no final do experimento. Ao ser interligado ao eletrodo de pirita, o potencial da arsenopirita diminuiu suavemente até atingir um patamar próximo à 70 mV, a partir de 45 minutos de experimento. Percebe-se a discrepância entre os valores de potencial em ambas as situações que envolvem o eletrodo de arsenopirita. Quando interligado à pirita, o potencial da arsenopirita tende a valores mais elevados, sugerindo que, nessa interação, esse sulfeto comporta-se anodicamente.

4. Conclusões

- A partir de volumes superiores a 40 ml, as superfícies de pirita e arsenopirita tornam-se totalmente oxidadas, sugerindo a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e de FeOOH , respectivamente. Constatou-se que a arsenopirita realmente é um mineral menos nobre que a pirita, já que seus potenciais de eletrodo foram menores.
- As voltametrias cíclicas para a pirita indicaram que, para a pirita oxidada, ocorre a oxidação dos íons Fe^{2+} . Quando o mineral está na presença de AXP (10^{-2} M), ocorre a oxidação da pirita a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, confirmando o resultado, nas medidas de

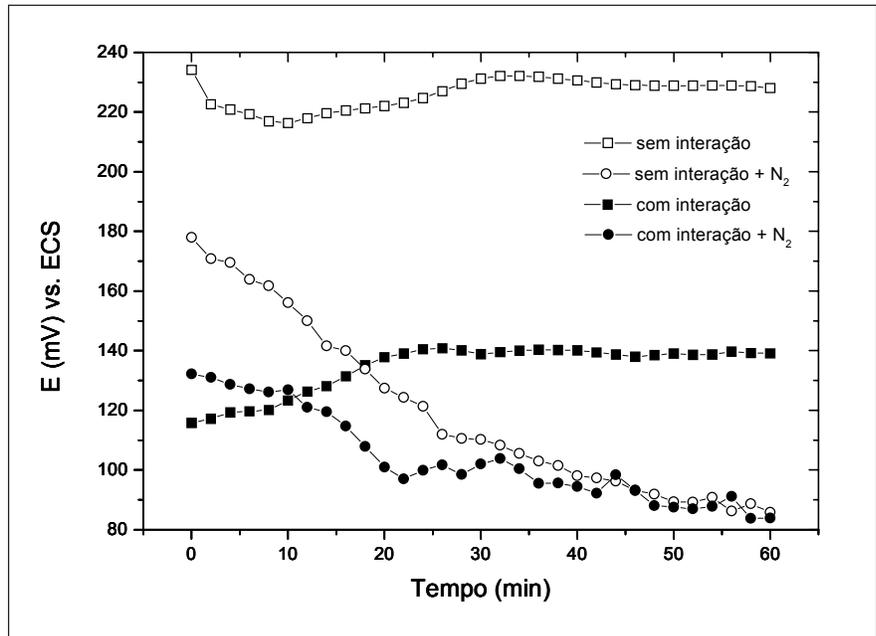


Figura 6 - Variação do potencial da pirita em relação ao tempo na ausência e presença de borbulhamento de nitrogênio.

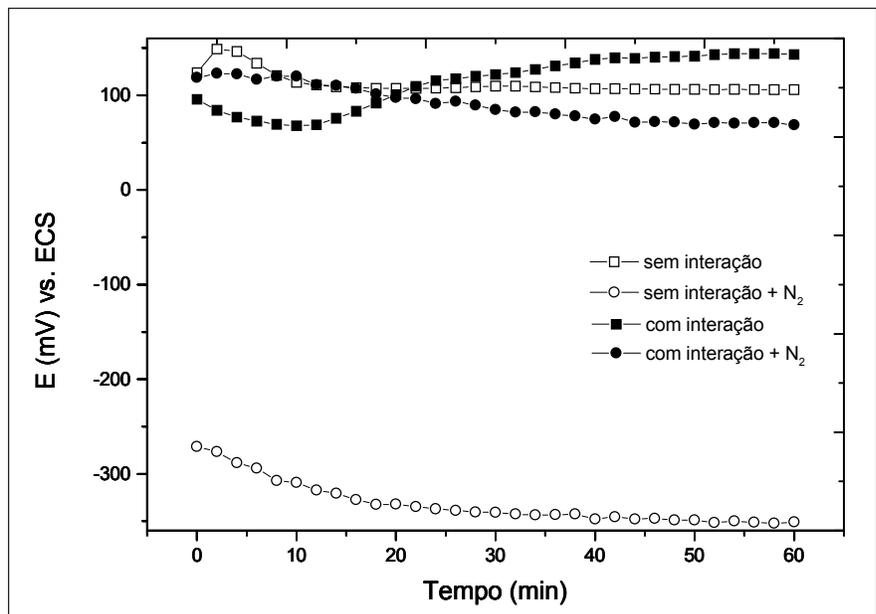


Figura 7 - Variação do potencial da arsenopirita em relação ao tempo na ausência e presença de borbulhamento de nitrogênio.

potencial de repouso, e a formação do xantato férrico (de 400 a 500 mV). Para a pirita oxidada, na presença do coletor, a formação do xantato férrico ocorreu num valor de potencial mais elevado.

- Na voltametria cíclica para a arsenopirita oxidada, o mineral é oxidado a FeOOH, como também a Fe(OH)₃, em concordância com as medidas de potencial de repouso. Na presença de AXP (10⁻² M), ocorre oxidação do xantato a dixantógeno. A formação de dixantógeno na superfície da arsenopirita oxidada se deu em maiores valores de potencial.
- Na ausência de interação com a arsenopirita, ocorreu a oxidação da pirita com formação de Fe(OH)₃. Ao interligar o eletrodo de pirita ao de arsenopirita, a interação pirita-arsenopirita torna o primeiro mineral catodicamente protegido, inibindo sua oxidação. Ao borbulhar nitrogênio no eletrólito, o potencial da pirita decaiu continuamente, tanto com interação como na sua ausência.
- O potencial da arsenopirita sofreu aumento, indicando uma rápida oxidação de sua superfície com formação de FeOOH. Quando o eletrodo de arsenopirita foi interligado ao de pirita, os valores de potencial aumentaram, o que evidencia uma oxidação causada pela interação com a pirita. Quando ni-

trogênio foi borbulhado na solução, o potencial da arsenopirita, ao ser interligada à pirita, tende a valores mais elevados, sugerindo que, nessa interação, comporta-se anodicamente.

5. Agradecimentos

Ao MCT/CNPq pelo apoio financeiro, que foi fundamental para a realização do presente trabalho.

6. Referências bibliográficas

- BEATTIE, M. J. V., POLING, G. W. A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic Voltammetry. *International Journal of Mineral Processing*, v. 20, p. 87-108, 1987.
- HINTIKKA, V. V., LEPPINEN, J. O. Potential control in the flotation of sulphide minerals and precious metals. *Minerals Engineering*, v. 8, n. 10, p. 1151-1158, 1995.
- JANETSKI, N. D., WOODBURN, S. I., WOODS, R. An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression. *International Journal of Mineral Processing*, v. 4, p. 227-239, 1977.
- LI, G. M., ZHANG, H. E., USUI, S. Depression of arsenopyrite in alkaline medium. *International Journal of Mineral Processing*, v. 34, p. 253-257, 1992.
- MILLER, J. D., DU PLESSIS, R., KOTYLAR, D. G., et al. The low-potential hydrophobic state of pyrite in amyl xanthate flotation with nitrogen. *International Journal of Mineral Processing*, v. 67, p. 1-15, 2002.
- MONTALTI, M., FORNASIERO, D., RALSTON, J. Ultraviolet-visible spectroscopy study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 143, n. 2, p. 440-450, 1991.
- MONTE, M. B. M., DUTRA, A. J. B., ALBUQUERQUE JR., C. R. F. et al. The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 1113-1120, 2002.
- SANCHEZ, V., HISKEY, J. B. An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media. *Metallurgical Transactions B*, v. 19B, p. 943-949, 1988.
- TAO, D. P., LI, Y. Q., RICHARDSON, P. E. et al. The Incipient Oxidation of Pyrite, Colloids and Surfaces A, v. 93, p. 229-239, 1994.
- TEAGUE, A. J., VAN DEVENTER, J. S. J., SWAMINATHAN, C. A conceptual model for gold flotation. *Minerals Engineering*, v. 12, n. 9, p. 1001-1019, 1999.
- TOLLEY, W., KOTYLAR, D., VAN WAGONER, R. Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation. *Minerals Engineering*, v. 9, n. 6, p. 603-637, 1996.
- XIANG, H. W., YEN, X. The effect of grinding media and environment on the surface properties and flotation behaviour of sulfide Minerals. *International Journal of Mineral Processing*, v. 7, p. 49-79, 1998.
- ZHU, X., LI, J., WADSWORTH, M. E., Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces A*, v. 93, p. 201-210, 1994.

Artigo recebido em 24/08/2004 e
aprovado em 15/11/2004.

REM - Revista Escola de Minas
68 anos divulgando CIÊNCIA.

www.rem.com.br

www.scielo.br