

ESTUDO DA INTERAÇÃO GALVÂNICA ENTRE A PIRITA E A ARSENOPIRITA A PARTIR DE MEDIDAS DE POTENCIAL E DE ÂNGULO DE CONTATO¹

Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior²
Achilles Junqueira Bourdot Dutra³
Marisa Bezerra de Mello Monte⁴

Resumo

As reações de adsorção, oxidação e de redução entre sulfetos têm grande importância no processamento mineral, assim como a interação que ocorre entre estes minerais, quando estão em contato numa solução aquosa. A interação galvânica entre minerais ou entre um mineral e um meio de moagem ocorre por causa de suas diferentes reatividades eletroquímicas, formando uma célula galvânica. Neste trabalho, foi estudada a interação galvânica entre a pirita e a arsenopirita, quando estão em contato numa solução aquosa, na presença e na ausência de borbulhamento de nitrogênio, a partir de medidas de potencial e de ângulo de contato. Para isso, foram tomadas medidas de ângulo de contato e de potencial dos eletrodos minerais imersos numa solução de KCl 10^{-3} M, durante um período de 120 minutos em intervalos de 5 em 5 minutos, com e sem interligação elétrica. Para se eliminar a influência do oxigênio dissolvido, em alguns testes, foi borbulhado nitrogênio por um período de 60 minutos previamente à execução das medições. Os resultados indicaram que a interação pirita-arsenopirita tornou a superfície da pirita mais hidrofóbica, enquanto o ângulo de contato da superfície da arsenopirita diminuiu. A interação galvânica, associada ao borbulhamento com nitrogênio, inibiu a formação de produtos de oxidação hidrofílicos, aumentando o caráter hidrofóbico da pirita, enquanto o comportamento da arsenopirita permanece praticamente o mesmo, indicando uma possível separação destes sulfetos por flotação.

Palavras-chave: Pirita; Arsenopirita; Interação galvânica; Hidrofobicidade.

STUDY OF GALVANIC INTERACTION BETWEEN PYRITE AND ARSENOPIRITE THROUGH ELECTRODE POTENTIAL AND CONTACT ANGLE MEASUREMENTS

Abstract

Adsorption, oxidation and reduction reactions between sulfide minerals play an important role on mineral processing, as well as interaction that occurs between these minerals, when they are in contact in an aqueous solution. The galvanic interaction mineral-mineral or mineral-grinding media is caused by their different electrochemical reactivity. Then, in a galvanic cell, redox reactions happen because of the rest potentials difference. In this work, galvanic interaction between pyrite and arsenopyrite, when they are in contact in an aqueous solution, in absence and presence of nitrogen bubbling, was studied through electrode potential and contact angle measurements. Contact angle and electrode potentials of mineral electrodes were measured with and without contact in a solution of KCl 10^{-3} M, during 120 minutes in intervals of 5 minutes. To eliminate the influence of dissolved oxygen, in some tests, nitrogen was bubbled for a period of 60 minutes before running the experiments. Results indicated that galvanic interaction between pyrite and arsenopyrite rendered the pyrite surface more hydrophobic while the contact angle of arsenopyrite decreased. The galvanic interaction associated to nitrogen conditioning inhibited the formation of hydrophilic oxidation products, enhancing the hydrophobic character of pyrite, while the arsenopyrite behavior remains basically the same, indicating a possibility of separating those minerals by flotation.

Key words: Pyrite; Arsenopyrite; Galvanic interaction; Hydrophobicity

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do PEMM/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

³ Professor Adjunto do PEMM/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

⁴ Chefe do Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

INTRODUÇÃO

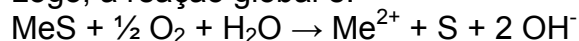
A eletroquímica dos sulfetos é objeto de muitas pesquisas por causa das propriedades semi-condutoras destes minerais e da possibilidade de extração de metais a eles associados. Um sulfeto mineral pode ser usado como eletrodo, funcionando de forma semelhante a um metal, devido à sua propriedade semi-condutora. Porém, há uma diferença entre um eletrodo metálico e de sulfeto, que é a presença de vários componentes, muitas vezes, atuando como impurezas.⁽¹⁾ Os sulfetos minerais são fontes primárias da maioria dos metais. Assim, as reações de oxidação, adsorção e redução entre sulfetos minerais em soluções aquosas têm papel importante no processamento mineral durante as operações de flotação e lixiviação. Além das reações supracitadas, não se pode esquecer do fenômeno da interação galvânica.⁽²⁾

A interação galvânica que ocorre entre dois minerais é causada pelas suas reatividades eletroquímicas. Quando os minerais (ou o mineral e o meio de moagem) estão em contato formando uma célula galvânica, acontecem reações de oxirredução devido às diferenças entre os potenciais de repouso dos minerais. A reatividade eletroquímica é indicada pelo potencial de repouso. Logo, na célula galvânica, o mineral com maior potencial de repouso atua como catodo e é considerado um mineral nobre. Já, o mineral com menor potencial de repouso comporta-se como anodo, sendo considerado um mineral mais ativo. A corrente galvânica que flui entre esses minerais está associada às alterações em suas superfícies, o que exerce influência sobre a flotabilidade dos minerais, principalmente no caso dos sulfetos.

No caso de um sulfeto individual, as seguintes reações ocorrem:



Logo, a reação global é:



Cabe ser ressaltado ainda que quanto maior for a diferença entre os potenciais de repouso dos sulfetos minerais, maior será a taxa de oxidação (dissolução) dos minerais com menor potencial de repouso.⁽³⁾

Subrahmanyam e Forssberg⁽⁴⁾ constataram que a moagem exerce influência sobre a flotabilidade dos sulfetos, a qual é regida pelas interações galvânicas existentes. Estas interações promovem a formação de camadas de oxi-hidróxidos sobre as superfícies de minerais nobres, afetando suas flotabilidades. Além disso, as flotabilidades também são afetadas pela formação de hidróxidos metálicos insolúveis que levam à formação de uma camada que interfere na adsorção do coletor e, conseqüentemente, na recuperação por flotação. Num estudo sobre o efeito das condições de moagem sobre a flotação de um minério sulfetado de cobre, Gonçalves *et al.*⁽⁵⁾ observaram que as moagens realizadas em moinho de cerâmica com bolas de cerâmica e num moinho revestido com borracha utilizando barras de aço inoxidável são ideais para promover a oxidação do xantato a dixantógeno, assim como para oxidar moderadamente as superfícies de sulfetos de cobre presentes na polpa. Já a moagem num moinho revestido com borracha utilizando bolas de aço carbono e num moinho de aço carbono com barras de aço carbono proporcionam um meio redutor causado pela presença de íons ferrosos no sistema.

Segundo Martin *et al.*,⁽⁶⁾ o efeito químico do tipo do meio moedor sobre a flotação de sulfetos é um fenômeno razoavelmente bem explicado. Eles chegaram à conclusão que, de uma maneira geral, moagem com aço inoxidável ou autógena

melhora a flotação de galena, calcopirita, esfalerita, pentlandita e pirrotita não ativadas. Apesar disso, em relação ao efeito do tipo do meio moedor na flotação da pirita, têm sido encontrados resultados contraditórios já que tal efeito sobre a flotação de outros minerais torna-se menos pronunciado quando minérios contêm grande proporção de pirita. Adam *et al.*⁽⁷⁾ observaram, em seus experimentos, que a flotabilidade da pirrotita foi dependente do metal ao qual este sulfeto estava em contato anteriormente ao condicionamento com o coletor utilizado na flotação. Além disso, concluíram que quanto mais ativo for o metal ou aço utilizado como corpo moedor, maior será o efeito negativo sobre a flotabilidade da pirrotita.

Vários estudos têm sido realizados na busca do esclarecimento da interação galvânica mineral-mineral, já que este fenômeno exerce influência sobre a flotabilidade dos sulfetos. Rao *et al.*⁽³⁾ observaram que a flotação da pirita não é afetada pela aeração. Todavia, com o contato entre a pirita e a pirrotita, a recuperação da pirita diminui com o aumento da aeração. Isso pode ser explicado pelo fato da pirita receber elétrons da pirrotita, que são transferidos ao oxigênio. Com isso, são formados íons OH⁻ que competem com os íons xantato causando uma diminuição na hidrofobicidade da pirita. As pesquisas de Yelloji Rao e Natarajan⁽⁸⁾ confirmaram que a interação galvânica entre um mineral mais nobre, como a calcopirita, e minerais ativos, tais como esfalerita ou galena, afeta a flotabilidade do mineral nobre significativamente, enquanto o efeito sobre o mineral ativo é mínimo. Ekmekçi e Demirel⁽⁹⁾ investigaram os efeitos que a interação calcopirita-pirita exercem sobre a flotação sem coletor desses sulfetos. Seus resultados indicaram que apesar da calcopirita ser deprimida na presença de pirita, a flotação da pirita sem coletor é promovida na presença de calcopirita. Este fenômeno de depressão da calcopirita se deve ao aumento da taxa das reações anódicas ocorridas em sua superfície, pois os óxidos ou hidróxidos de ferro e os compostos de enxofre-oxigênio formados tornam a superfície da calcopirita hidrofílica.

Nakazawa e Iwasaki⁽¹⁰⁾ examinaram o efeito do contato galvânico entre pirita e pirrotita sobre suas flotabilidades em pH neutro. Com isso, constataram que o contato galvânico melhorou a flotabilidade da pirrotita, mas afetou adversamente a da pirita. Esse comportamento foi atribuído ao fato da formação de óxido, hidróxido ou espécies de sulfato de ferro sobre a superfície da pirrotita ter diminuído, enquanto que a formação desses compostos sobre a pirita aumentou, quando esses dois minerais estavam em contato. Em outro trabalho,⁽¹¹⁾ os mesmos pesquisadores estudaram o efeito do contato galvânico entre arsenieto de níquel e pirrotita (mineral mais nobre) sobre a flotação. Foi verificado por espectroscopia por foto-elétrons de raios-X e microscopia eletrônica de varredura que, na ausência de pirrotita, a flotabilidade do arsenieto de níquel diminuiu devido à sua oxidação pelo oxigênio dissolvido com conseqüente formação de camadas de hidróxido de níquel e trióxido de arsênio sobre a superfície de arsenieto de níquel. Na presença de pirrotita, a flotação do arsenieto de níquel melhorou porque a formação de íons H⁺ gerados pela reação anódica preveniu a precipitação de hidróxido de níquel sobre a superfície do arsenieto de níquel. A superfície da pirrotita foi coberta por hidróxido de ferro formado a partir da redução do oxigênio dissolvido sobre o mineral catódico.

O presente trabalho tem o objetivo de estudar, a partir de medidas de potencial e de ângulo de contato, como a interação galvânica que ocorre entre a pirita e a arsenopirita, quando em contato numa solução aquosa, na presença e na ausência de borbulhamento de nitrogênio, afeta a hidrofobicidade destes sulfetos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A fim de se obter medidas de potencial de repouso e de ângulo de contato, foram preparados eletrodos de minerais obtidos a partir de amostras naturais maciças de pirita e arsenopirita. 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 à base de prata e embutida numa resina epóxi não-condutora, com um dos lados do mineral exposto à solução.

Para o estudo da interação galvânica entre a pirita e a arsenopirita, foram tomadas medidas de potencial dos eletrodos minerais com e sem interligação elétrica utilizando um multímetro digital. Simultaneamente, o ângulo de contato das superfícies minerais também foi medido com o auxílio de um goniômetro acoplado a um microcomputador. Durante um período de 120 minutos, as medições foram realizadas em intervalos de 5 em 5 minutos. A célula utilizada foi feita em acrílico, de formato retangular e fechada com uma tampa do mesmo material. A fim de se eliminar o oxigênio dissolvido, em alguns testes, foi borbulhado nitrogênio por um período de 60 minutos previamente à execução das medições. Neste artigo, todos os valores de potencial estão em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), utilizado como eletrodo de referência. O eletrólito empregado foi uma solução de KCl 10^{-3} M de pH aproximadamente igual a 6.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram tomadas medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita durante 120 minutos, como pode ser visto na Figura 1. No começo do experimento, o ângulo de contato era igual a 15° . Com o passar do tempo, os valores dos ângulos de contato diminuíram de forma amena, atingindo 11° . O potencial foi igual a -337 mV ao iniciar as medições, aumentando para $-311,5$ mV após 5 minutos. Daí em diante, os potenciais da pirita apresentaram uma suave tendência ao aumento, alcançando -356 mV ao final do experimento. Nestes valores de potencial, Albuquerque Jr *et al.*⁽¹²⁾ confirmaram a oxidação do hidróxido ferroso a férrico. Esses compostos hidrofílicos podem ser responsáveis pelos baixos valores de ângulo de contato da pirita.

As medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita estão mostradas na Figura 2. Pode ser observado que o ângulo de contato inicial é de 30° e diminui de forma suave para 26° , após 120 minutos. O potencial da arsenopirita decaiu suavemente de -226 para -249 mV, ao final do experimento. Essa faixa de potencial corresponde a área de predominância da espécie FeOOH no diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-As- H_2O a $25^\circ C$, construído por Osseo-Asare *et al.*,⁽¹³⁾ indicando uma moderada oxidação da superfície da arsenopirita que pode estar associada à diminuição no ângulo de contato.

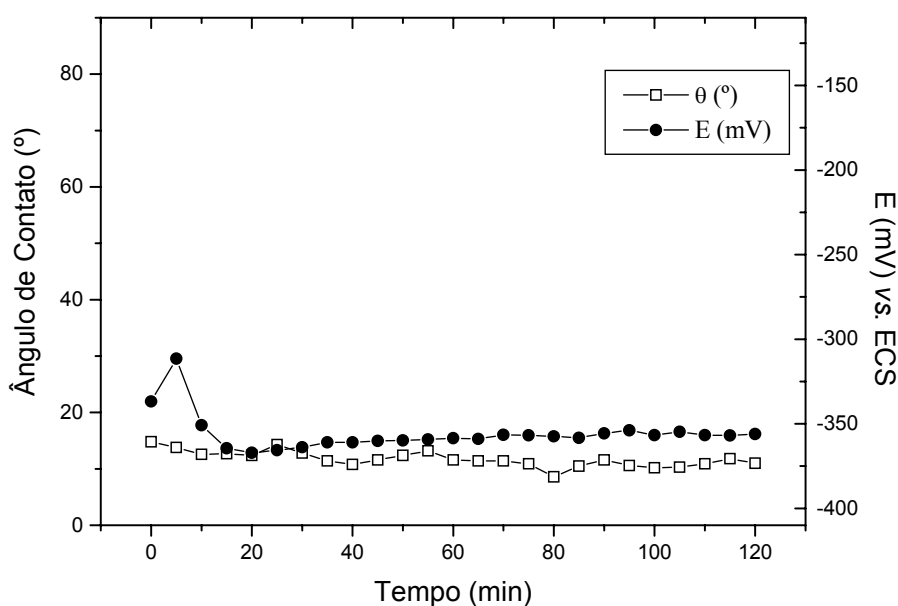


Figura 1. Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo.

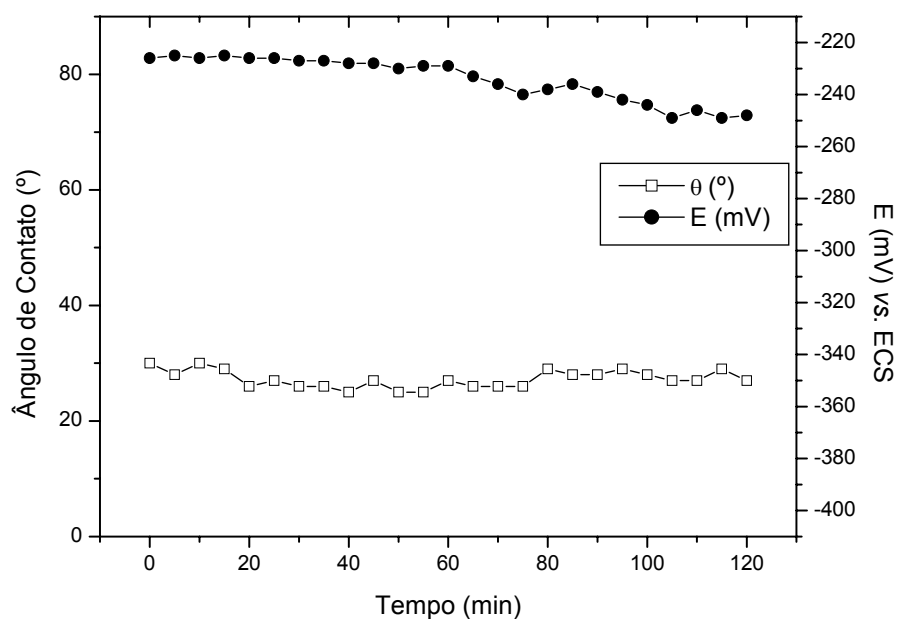


Figura 2. Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo.

O ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e o potencial misto resultante estão apresentados na Figura 3. A interação galvânica ocasionou um aumento significativo no ângulo de contato da pirita, da faixa de 15-11° para 31-24°, enquanto o ângulo de contato da arsenopirita diminuiu da faixa de 30-26° para 14-11°. O potencial resultante decaiu suavemente de - 190 para - 210 mV ao longo do experimento. Esse comportamento pode ser atribuído à inibição da taxa de oxidação da pirita, diminuindo a formação de produtos de oxidação hidrofílicos devido à interação galvânica. Nessa faixa de potencial, Hicyilmaz *et al.*⁽¹⁴⁾ propuseram que tal comportamento se deve à formação de FeS a

partir de FeS_2 , tornando a superfície da pirita rica em enxofre. Essa explicação condiz com o diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S- H_2O a 25 °C, construído por Peters.⁽¹⁾ Para a arsenopirita, a interação galvânica provocou uma diminuição do ângulo de contato, ocasionada pela oxidação de sua superfície associada à formação de produtos hidrofílicos. Cabe ressaltar que os valores de potencial neste caso se referem a um potencial misto resultante do potencial da pirita junto ao da arsenopirita e, ainda, ao da redução do oxigênio sobre a superfície da pirita.

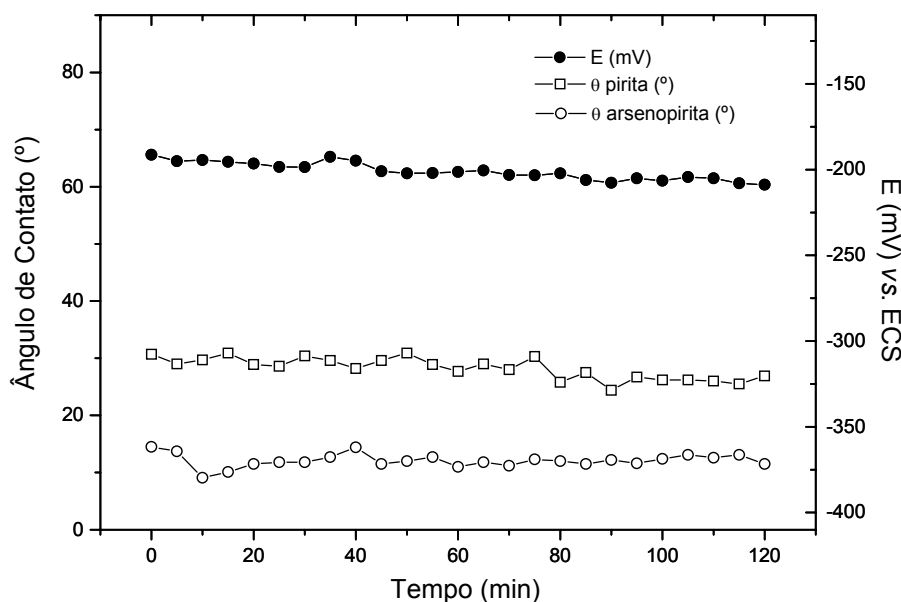


Figura 3. Medidas de ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e do potencial misto resultante em função do tempo.

Os valores dos ângulos de contato e dos potenciais de eletrodo da pirita em função do tempo, após condicionamento por 1 hora com borbulhamento de nitrogênio, estão apresentados na Figura 4. É possível observar que o ângulo de contato da pirita permaneceu na faixa entre 31° e 34°. Tais valores são superiores aos obtidos na ausência de nitrogênio e, até mesmo, na interação galvânica com a arsenopirita. Esses resultados indicam que o nitrogênio inibe a formação dos produtos de oxidação hidrofílicos sobre a superfície da pirita. Logo, a composição da fase gasosa tem um papel fundamental no sistema de flotação.⁽¹⁵⁾

Na Figura 5 estão apresentados os valores de ângulo de contato e de potencial de eletrodo da arsenopirita nas mesmas condições acima descritas. Pode-se notar que o ângulo de contato oscilou na faixa entre 30° e 39°. Estes valores são maiores que aqueles observados para a arsenopirita na ausência de nitrogênio; comportamento este que é similar ao observado para a pirita, porém não tão expressivo. Os potenciais de eletrodo da arsenopirita também oscilaram, numa faixa entre - 375 e - 285 mV, apresentando uma tendência ao aumento com o passar do tempo. Estes potenciais são menores que os observados para a arsenopirita na ausência de nitrogênio, o que indica uma diminuição da taxa de oxidação deste sulfeto.

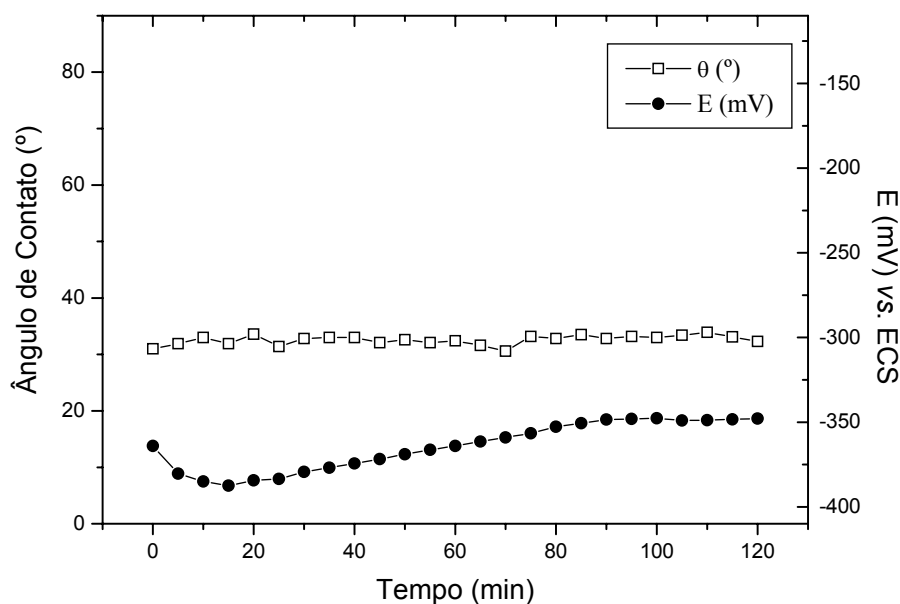


Figura 4. Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.

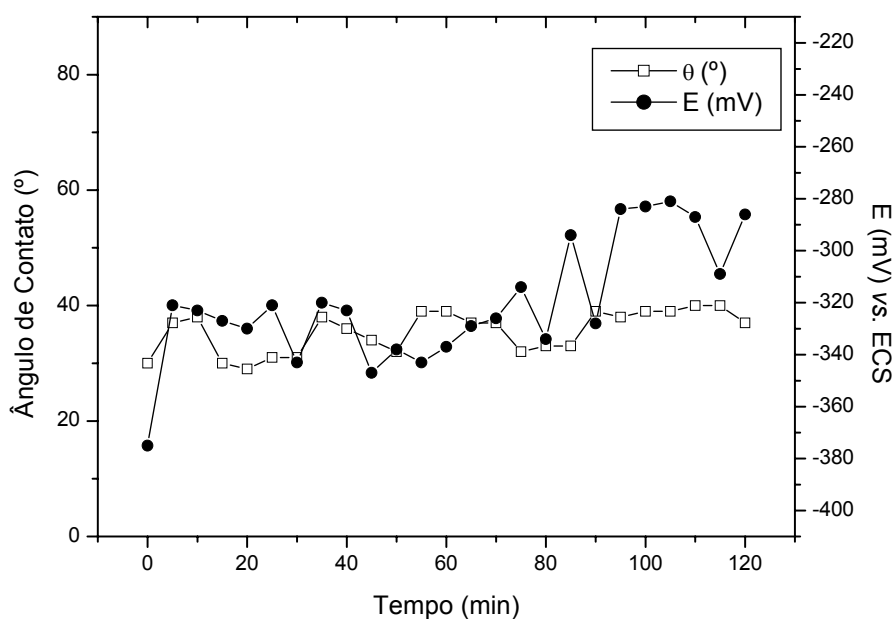


Figura 5. Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.

O ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, após condicionamento da solução durante 1 hora com nitrogênio, e o potencial misto resultante estão apresentados na Figura 6. O condicionamento com nitrogênio aumentou o ângulo de contato da pirita, anteriormente entre 31-24° para 38-32°, conforme pode ser visto nas Figuras 3 e 6, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído a um menor conteúdo de oxigênio dissolvido na solução, impedindo a formação de íons OH⁻ na superfície da pirita. Para a arsenopirita, foi observado um aumento menor no ângulo de contato

provavelmente porque a arsenopirita comporta-se como um anodo na interação galvânica, o que favorece a formação de produtos de oxidação hidrofílicos sobre sua superfície. Os potenciais resultantes oscilaram entre -280 e -230 mV; tais valores são inferiores ao observados na ausência de nitrogênio, indicando um ambiente mais redutor.

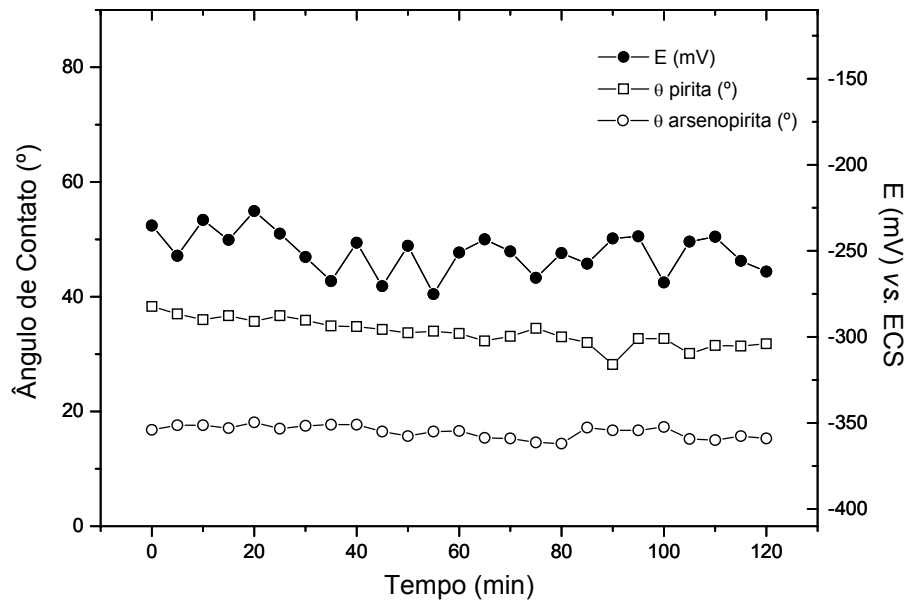


Figura 6. Medidas de ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e do potencial misto resultante em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.

CONCLUSÕES

A interação galvânica entre a pirita e a arsenopirita tornou a superfície da pirita mais hidrofóbica, enquanto o ângulo de contato da superfície da arsenopirita diminuiu.

A presença do nitrogênio gasoso inibe a formação de produtos de oxidação hidrofílicos sobre as superfícies de ambos os sulfetos, tornando-os mais hidrofóbicos. Este comportamento foi mais evidente no caso da pirita.

A interação galvânica, associada ao borbulhamento com nitrogênio, aumentou o caráter hidrofóbico da pirita, enquanto o comportamento da arsenopirita permanece praticamente o mesmo, indicando uma possível separação destes sulfetos por flotação.

REFERÊNCIAS

- 1 PETERS, E. The electrochemistry of sulphide minerals. In: BOCKRIS, J. O'M.; RAND, D.A.J.; WELCH, B.J. (Ed.). Trends in Electrochemistry. New York: Plenum Publishing, 1977. p. 267.
- 2 RALSTON, J. Eh and its consequences in sulphide mineral flotation. Minerals Engineering, v. 4, n. 7-11, p. 859-878, 1991.
- 3 RAO, S.R.; LABONTÉ, G.; FINCH, J.A. Electrochemistry in the plant. In: MAVROS, P.; MATIS, K.A. (Ed.). Innovations in flotation technology. Dordrecht: Klumer Academic Publishers, 1992. p. 57.
- 4 SUBRAHMANYAM, T.V.; FORSSBERG, K.S.E. Minerals Engineering, v. 6, n. 5, p. 439-454, may. 1993.
- 5 GONÇALVES, K.L.C.; ANDRADE, V.L.L.; PERES, A.E.C. The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore. Minerals Engineering, v. 16, n. 11, p. 1213-1216, nov. 2003.
- 6 MARTIN, C.J.; McIVOR, R.E.; FINCH, J.A.; RAO, S.R. Review of the effect of grinding media on flotation of sulphide minerals. Minerals Engineering, v. 4, n. 2, p. 121-132, 1991.
- 7 ADAM, K.; NATARAJAN, K.A.; IWASAKI, I. Grinding media wear and its effect on the flotation of sulfide minerals. International Journal of Mineral Processing, v. 12, n. 1-3, p. 39-54, jan. 1984.
- 8 YELLOJI RAO, M.K.; NATARAJAN, K.A. Effect of galvanic interaction between grinding media and minerals on sphalerite flotation. International Journal of Mineral Processing, v. 27, n. 1-2, p. 95-109, sep. 1989.
- 9 EKMEKÇI, Z.; DEMIREL, H. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. International Journal of Mineral Processing, v. 52, n. 1, p. 31-48, nov. 1997.
- 10 NAKAZAWA, H.; IWASAKI, I. The effect of pyrite-pyrrhotite contact on their floatabilities. Mineral and Metallurgical Processing, v. 2, p. 206-211, 1985.
- 11 NAKAZAWA, H.; IWASAKI, I. Galvanic contact between nickel arsenide and pyrrhotite and its effect on flotation. International Journal of Mineral Processing, v. 18, n. 3-4, p. 203-215, nov. 1986.
- 12 ALBUQUERQUE Jr., C.R.F.; DUTRA, A.J.B.; MONTE, M.B.M. Eletroquímica da pirita e da arsenopirita na presença de amil xantato de potássio. REM – Revista Escola de Minas, v. 57, n. 4, p. 297-302, 2004.
- 13 OSSEO-ASARE, K.; XUE, T.; CIMINELLI, V. S. T. In: Kudryk, V.; Corrigan, D. A.; Liang, W. W. (Ed.). Precious Metals: Mining, Extraction and Processing. Warrendale: TMS-AIME, 1984. p. 173.
- 14 HICYILMAZ, C.; ALTUN, N.E.; EKMEKCI, Z.; GOKACAC, G. Pyrite-DTPI interaction as a function of pulp potential and pH. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 233, n. 1-3, p. 11-24, feb. 2004.
- 15 MILLER, J.D.; DU PLESSIS, R.; KOTYLAR, D.G.; ZHU, X.; SIMMONS, G.L. The low-potential hydrophobic state of pyrite in amyl xanthate flotation with nitrogen. International Journal of Mineral Processing, v. 67, n. 1-4, p. 1-15, nov. 2002.