

# INTERAÇÃO GALVÂNICA ENTRE PIRITA E ARSENOPIRITA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE AERAÇÃO<sup>1</sup>

*Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior<sup>2</sup>*

*Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>3</sup>*

*Marisa Bezerra de Mello Monte<sup>4</sup>*

## Resumo

A interação galvânica ocorre quando minerais condutores ou semicondutores estão em contato, numa solução aquosa, formando uma célula galvânica. Essa interação leva a reações de oxirredução, devido às diferenças entre os potenciais de repouso dos minerais. O presente trabalho tem o objetivo de iniciar um estudo sobre a interação galvânica que se dá entre a pirita e a arsenopirita sob diferentes condições de aeração, que podem exercer influência sobre tal fenômeno. Para isso, foram tomadas medidas de potencial dos eletrodos minerais com e sem interligação e imersos numa solução de KCl  $10^{-3}$  M, durante um período de 60 minutos em intervalos de 2 em 2 minutos. 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 na ausência de interligação com a arsenopirita, ocorreu a oxidação da pirita com formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ao se interligar o eletrodo de pirita ao de arsenopirita, a interação pirita-arsenopirita torna o primeiro mineral catodicamente protegido, inibindo sua oxidação. O potencial da arsenopirita sofreu um aumento, indicando uma rápida oxidação de sua superfície com formação de  $\text{FeOOH}$ . 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 nitrogênio foi borbulhado na solução, o potencial da arsenopirita, ao ser interligada à pirita, atingiu valores mais elevados, sugerindo que nessa interação a arsenopirita comporta-se anodicamente.

**Palavras-chave:** Pirita; Arsenopirita; Interação galvânica; Oxidação.

<sup>1</sup> 60º Congresso Anual da ABM – Internacional, Julho de 2005, Minas Gerais, Brasil.

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

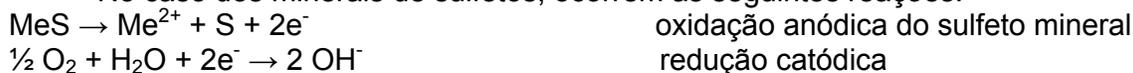
<sup>3</sup> Professor Adjunto do PEMM/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

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

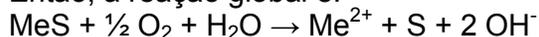
## INTRODUÇÃO

A interação galvânica é a interação entre dois minerais causada pelas suas reatividades eletroquímicas. Ocorre quando os minerais (ou o mineral e o meio de moagem) estão em contato formando uma célula galvânica, que leva a 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. A presença de oxigênio dissolvido na solução tem importância fundamental para a interação galvânica, desde que o oxigênio atue como um aceptor de elétrons, reagindo para formar  $\text{OH}^-$  nos minerais mais nobres. Modelos de interações galvânicas podem ser estabelecidos dependendo do número de componentes galvânicos no sistema. Todavia, para um sistema múltiplo mineral-meio de moagem, as interações galvânicas tornam-se mais complexas que para um sistema de dois eletrodos.

No caso dos minerais de sulfetos, ocorrem as seguintes reações:



Então, a reação global é:



Foi ressaltado ainda por Rao *et al.* (1992) 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.

Nas pesquisas realizadas por Subrahmanyam e Forssberg (1993), foi possível constatar que a moagem exerce influência sobre a flotabilidade dos sulfetos, a qual é regida pelas interações galvânicas existentes. Interações essas que levam à formação de camadas de oxi-hidróxidos em minerais nobres, afetando suas flotabilidades. As flotabilidades são afetadas também 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.

Considerando as interações galvânicas mineral-mineral, existem razões para as mudanças nas flotabilidades que podem ser atribuídas a:

- Passivação da superfície: camadas de oxi-hidróxidos como resultado da redução catódica do oxigênio levando à formação de oxi-hidróxidos metálicos.
- Migração do íon metálico: a dissolução anódica do sulfeto mineral libera íons metálicos que reagem com os íons  $\text{OH}^-$  produzidos pela redução catódica do oxigênio, levando à formação dos oxi-hidróxidos metálicos.
- Efeito de ativação: os íons metálicos precipitam como hidróxidos metálicos devido ao pH do sistema (sob condições de flotação), como também podem ativar a superfície.
- Efeito da área: a área relativa da superfície catódica e anódica afeta a flotabilidade.

Devido à influência exercida pela interação galvânica sobre a flotabilidade de sulfetos, vários estudos têm sido conduzidos a fim de esclarecer tal fenômeno. Rao *et al.* (1992) observaram que a flotação da pirita não é afetada pela aeração. Porém, quando a pirita está em contato com a pirrotita, a recuperação da pirita diminui com o aumento da aeração. Isso ocorre porque elétrons são “arrancados” da pirrotita pela pirita e transferidos ao oxigênio. Com isso, são formados íons  $\text{OH}^-$  que competem

com o xantato causando uma diminuição na hidrofobicidade da pirita. Em estudos com a galena, Guy e Trahar (1984) mostraram que a flotabilidade da galena é dependente das condições redox na polpa tanto na moagem, quanto na flotação. Além disso, Yelloji Rao e Natarajan (1989) 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. Os efeitos que a interação galvânica entre a calcopirita e a pirita, exercem sobre a flotação sem coletor desses sulfetos foram investigados por Ekmekçi e Demirel (1997). 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 na 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.

O presente trabalho tem o objetivo de iniciar um estudo sobre a interação galvânica que se dá entre a pirita e a arsenopirita, quando se encontram em contato numa solução aquosa, e como as condições de aeração podem exercer influência sobre tal fenômeno.

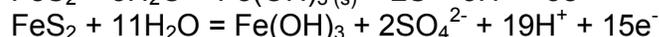
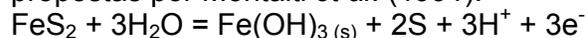
## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A fim de se obter 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 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 e imersos numa solução de KCl  $10^{-3}$  M, utilizando um multímetro digital ICEL 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.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

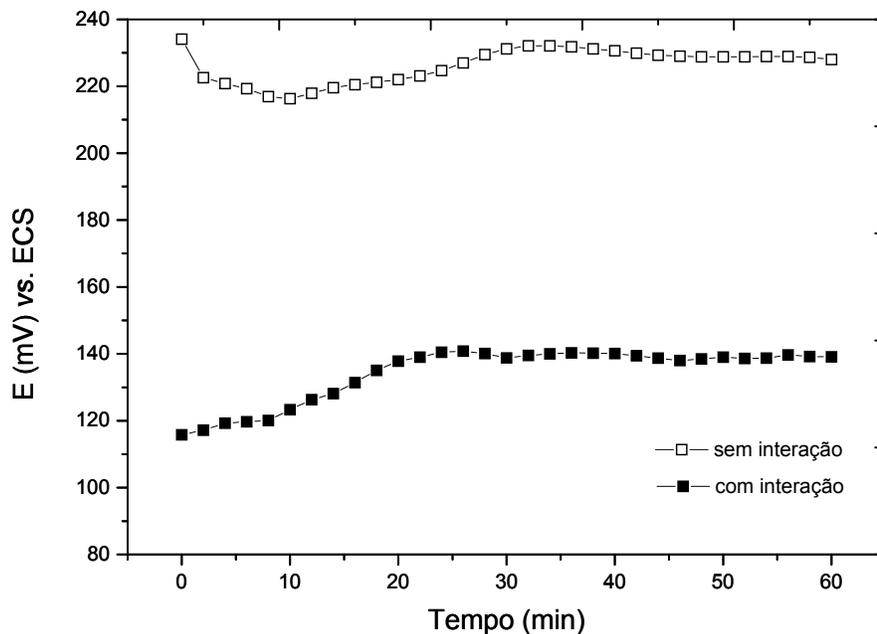
Na Figura 1, que apresenta a variação do potencial da pirita em relação ao tempo, é possível notar que na ausência de interligação com a arsenopirita, o potencial diminui durante os 10 primeiros minutos. Em seguida, os valores do potencial aumentaram suavemente e se mantiveram, após 40 minutos, em torno de 230 mV, indicando a oxidação do mineral, provavelmente segundo as reações propostas por Montalti *et al.* (1991):



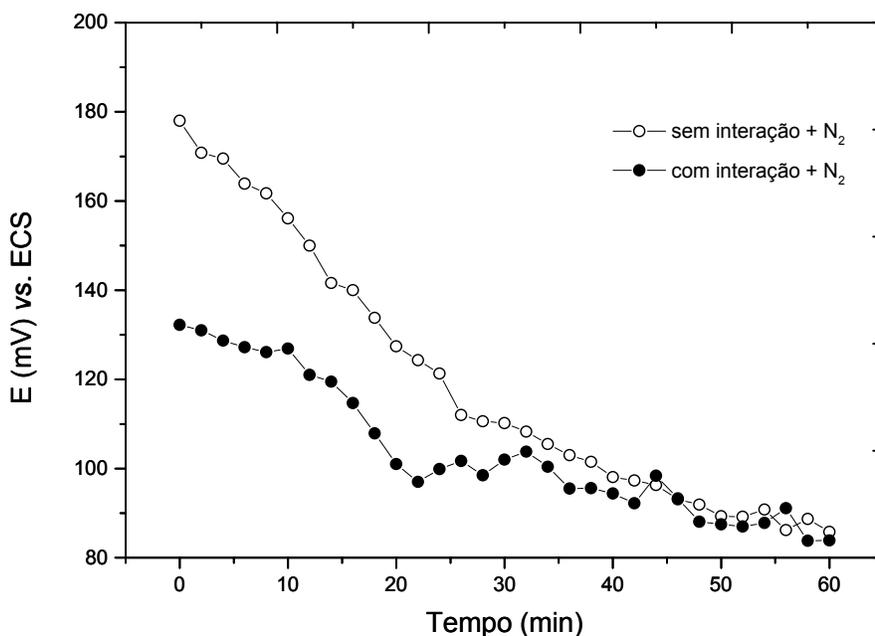
Ao se interligar o eletrodo de pirita com o de arsenopirita, pode-se observar uma grande diferença entre os valores de potencial se comparados aos anteriores.

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; o que indica que a interação pirita-arsenopirita torna o primeiro mineral catodicamente protegido, inibindo sua oxidação.

Ao se borbulhar nitrogênio no eletrólito, o potencial da pirita decai continuamente, tanto na presença de interação com a arsenopirita quanto na sua ausência, conforme pode ser visualizado na Figura 2. 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.

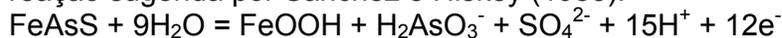


**Figura 1.** Variação do potencial da pirita em relação ao tempo.



**Figura 2.** Variação do potencial da pirita em relação ao tempo, sob atmosfera de nitrogênio.

Foi avaliada ainda a variação do potencial da arsenopirita em relação ao tempo, como mostra a Figura 3. Inicialmente, o potencial da arsenopirita aumentou, indicando uma rápida oxidação de sua superfície possivelmente de acordo com a reação sugerida por Sanchez e Hiskey (1988):



A seguir, sofreu uma diminuição até se tornar 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 o nitrogênio foi borbulhado na solução, o potencial da arsenopirita alcançou valores iniciais inferiores a -270 mV, decaindo até -350 mV no final do experimento, conforme pode ser observado na Figura 4. Ao ser interligado ao eletrodo de pirita, o potencial da arsenopirita diminuiu suavemente até atingir um patamar próximo a 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 este sulfeto comporta-se anodicamente.

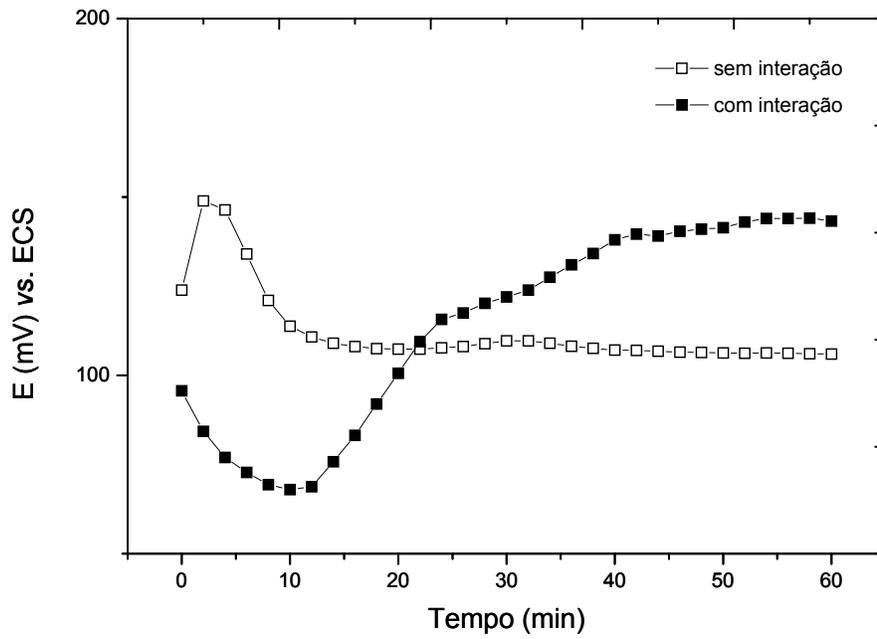


Figura 3. Variação do potencial da arsenopirita em relação ao tempo.

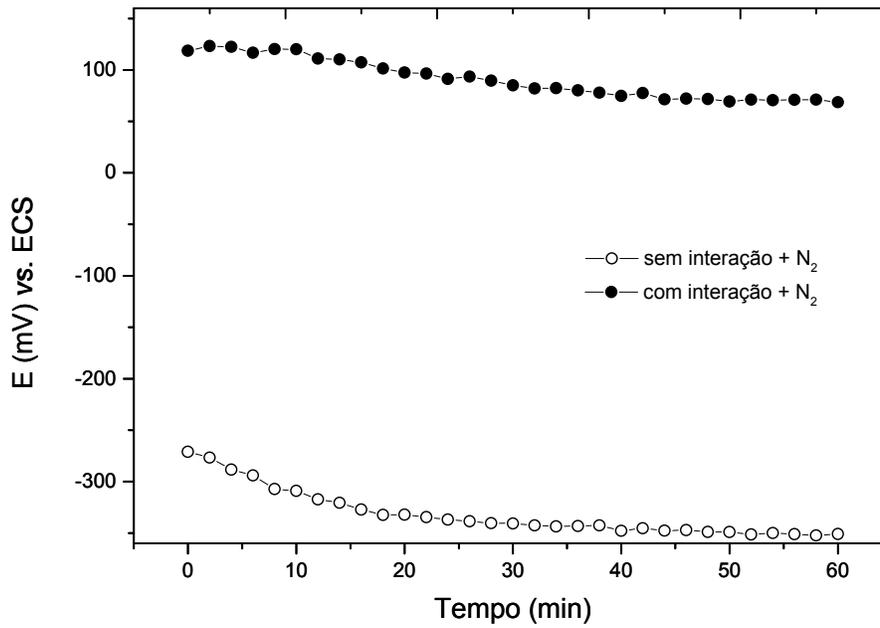


Figura 4. Variação do potencial da arsenopirita em relação ao tempo, sob atmosfera de nitrogênio.

### Conclusões

Na ausência de interligação com a arsenopirita, ocorreu a oxidação da pirita com formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ao se interligar o eletrodo de pirita ao de arsenopirita, a interação pirita-arsenopirita torna o primeiro mineral catodicamente protegido, inibindo sua oxidação. Ao se borbulhar nitrogênio no eletrólito, o potencial da pirita decaiu continuamente, tanto com interação quanto na sua ausência.

O potencial da arsenopirita sofreu um aumento, indicando uma rápida oxidação de sua superfície com formação de  $\text{FeOOH}$ . 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 o nitrogênio foi borbulhado na solução, o potencial da arsenopirita, ao ser interligada à pirita, atingiu valores mais elevados que aqueles obtidos na ausência de interligação, sugerindo que nessa interação a arsenopirita comporta-se anodicamente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 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, p. 57-100.
- 2 SUBRAHMANYAM, T.V., FORSSBERG, K.S.E. Mineral-solution interface chemistry in minerals engineering. **Minerals Engineering**, v. 6, n. 5, p. 439-454, 1993.
- 3 GUY, P.J. e TRAHAR, W.J. The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, p. 15-38, 1984.
- 4 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, p. 95-109, 1989.
- 5 EKMEKÇI, Z., DEMIREL, H. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 52, p. 31-48, 1997.
- 6 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.
- 7 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.

# GALVANIC INTERACTION BETWEEN PYRITE AND ARSENOPYRITE UNDER DIFFERENT AERATION CONDITIONS<sup>1</sup>

*Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior<sup>2</sup>  
Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>3</sup>  
Marisa Bezerra de Mello Monte<sup>4</sup>*

## **Abstract**

Galvanic interaction occurs when conducting or semiconducting minerals are in contact, in an aqueous solution, forming a galvanic cell. This interaction leads to redox reactions, due to the minerals rest potentials difference. The objective of the present work is to begin a study about galvanic interaction between pyrite and arsenopyrite, under different aeration conditions and observe how it can affect such a phenomena. Rest potentials of mineral electrodes were measured with and without contact in a solution of KCl  $10^{-3}$  M, during 60 minutes in intervals of 2 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 without contact with arsenopyrite, the oxidation of pyrite led to the formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . When kept in contact with arsenopyrite, the interaction pyrite-arsenopyrite turned the first mineral cathodically protected, inhibiting the oxidation. The potential of arsenopyrite increased, indicating a fast oxidation of its surface with the formation of  $\text{FeOOH}$ . When kept in contact with the pyrite electrode, the values of potential increased, making evident the oxidation caused by the interaction with pyrite. When nitrogen was bubbled in the solution, the potential of arsenopyrite in contact with pyrite, attained higher values, suggesting that in this interaction the arsenopyrite acts as anode.

**Key-words:** Pyrite; Arsenopyrite; Galvanic interaction; Oxidation

<sup>1</sup> 60° Annual Meeting of ABM – International, July 2005, Minas Gerais, Brazil.

<sup>2</sup> Doctor's Student in Metallurgical and Materials Engineering of PEMM/COPPE of Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ).

<sup>3</sup> Associate Professor of PEMM/COPPE of Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ).

<sup>4</sup> Boss of Laboratory of Surface Chemistry, Service of Developing of Minerals Products of Center Mineral Technology (CETEM).