

# UM ESTUDO ELETROQUÍMICO DA OXIDAÇÃO E DA ADSORÇÃO DE AMIL XANTATO DE POTÁSSIO NAS SUPERFÍCIES DE PIRITA E ARSENOPIRITA

Albuquerque Jr., C.R.F.<sup>1</sup>, Dutra, A.J.B.<sup>1</sup>, Monte, M.B.M.<sup>2</sup>

1 – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia, bloco F sala 210. Ilha do Fundão. CEP 21949-900. Rio de Janeiro – RJ  
[crfalcao@metalmat.ufrj.br](mailto:crfalcao@metalmat.ufrj.br); [adutra@metalmat.ufrj.br](mailto:adutra@metalmat.ufrj.br)

2 – Laboratório de Química de Superfície, Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais. Centro de Tecnologia Mineral. Avenida Ipê, 900. Ilha do Fundão. CEP 21941-590. Rio de Janeiro – RJ  
[mmonte@cetem.gov.br](mailto:mmonte@cetem.gov.br)

Freqüentemente, o ouro é encontrado na natureza associado a sulfetos como pirita e arsenopirita que, em geral, são concentrados por flotação para posterior tratamento hidrometalúrgico. Muitas vezes, a recuperação desses sulfetos é afetada pela formação de produtos de oxidação em suas superfícies, necessitando de concentrações mais altas de coletores sulfidrílicos. No presente trabalho foi realizado um estudo eletroquímico, por meio de medidas voltamétricas e de potencial de repouso, com eletrodos de pirita e arsenopirita visando à avaliação dos produtos de reações formados nas superfícies desses minerais e a influência da oxidação na adsorção do coletor amil xantato de potássio (AXP). As medidas de potencial de repouso indicaram que a oxidação da pirita leva à formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e da arsenopirita, à espécie  $\text{FeOOH}$ , na etapa inicial de oxidação. Foi confirmado, ainda, que a arsenopirita oxida-se preferencialmente em relação à pirita, logo é um mineral menos nobre. As medidas voltamétricas confirmaram os resultados das medidas de potencial de repouso, com relação aos produtos de oxidação formados nas superfícies de pirita e arsenopirita. As voltametrias cíclicas para a pirita não oxidada indicaram a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que, em seguida, foi oxidado a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Na presença de AXP em concentração igual a  $10^{-2}$  M, observou-se a oxidação da pirita a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e a formação do xantato férrico, em  $\text{pH}=6,0$ . Os resultados encontrados para a pirita previamente oxidada com peróxido de hidrogênio, na presença de AXP, revelaram que ocorre a formação do xantato férrico, porém, para um valor de potencial eletroquímico mais elevado. Em relação à arsenopirita, a voltametria cíclica indicou a oxidação inicial deste sulfeto mineral, com a formação de  $\text{FeOOH}$ , em  $\text{pH}=6,0$ . Para a arsenopirita previamente oxidada, a onda anódica relativa à formação de  $\text{FeOOH}$  foi fortemente atenuada e a arsenopirita foi oxidada com a formação do composto  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Com a adição do AXP ( $10^{-2}$  M), ocorreu a oxidação do xantato a dixantógeno na superfície da arsenopirita. A redução do dixantógeno a xantato foi confirmada pela presença de uma onda catódica em torno de  $-342$  mV vs. ECS. Já a formação de dixantógeno na superfície da arsenopirita oxidada foi deslocada para um valor de potencial superior ao encontrado no caso da arsenopirita não oxidada. Para concentrações mais elevadas de AXP, da ordem de  $10^{-2}$  M, observa-se que embora as superfícies dos sulfetos estivessem previamente oxidadas, tem-se a formação de espécies hidrofóbicas (xantato férrico para a pirita e dixantógeno, no caso da arsenopirita), embora para valores de potencial superiores aos encontrados na ausência de condições fortemente oxidantes.

**Palavras-chave:** pirita, arsenopirita, oxidação, adsorção de xantato.

**Área temática:** Flotação.

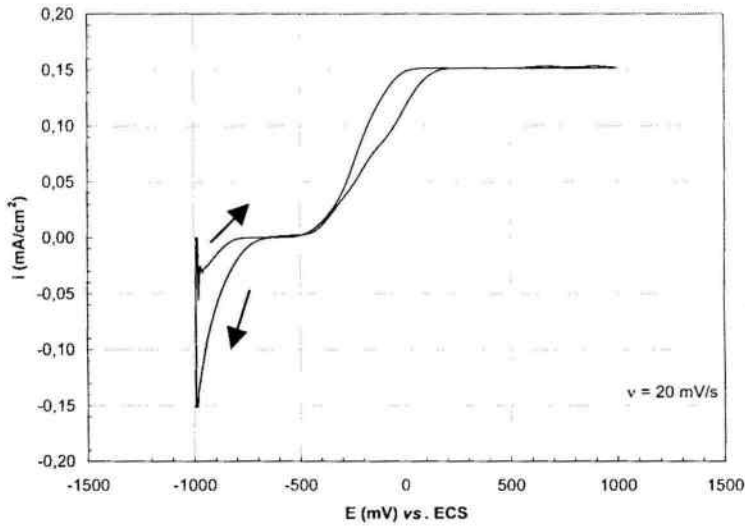


Figura 02 – Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de pirita previamente oxidada em solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% v/v.

O voltamograma cíclico da pirita na presença de AXP é apresentado na Figura 03. Pode ser observado, na varredura inicial, que começa a surgir uma onda em torno de 58 mV relacionada à oxidação da pirita a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Miller *et al.*, 2002). A onda anódica seguinte que aparece em aproximadamente 500 mV poderia indicar a formação do xantato férrico na pirita (Wang, 1995; Monte *et al.*, 2000). 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 (Zhu *et al.*, 1994). A redução do xantato férrico formado é evidenciada pela onda formada na parte final da varredura.

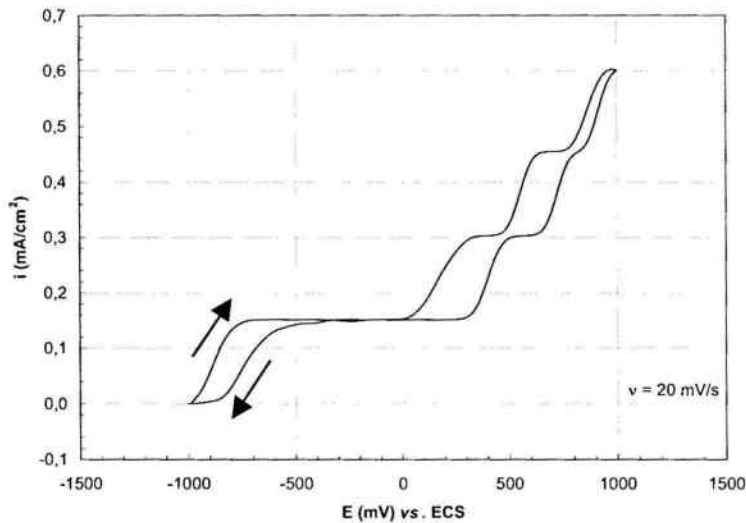


Figura 03 – Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de pirita na presença de AXP ( $10^{-2}$  M).

Quando a pirita foi previamente oxidada e na presença do coletor AXP ( $10^{-2}$  M), a onda indicativa da reação de formação do xantato férrico deslocou-se para um valor de potencial mais elevado (630 mV) devido à

pré-oxidação da superfície da pirita, como pode ser visualizado na Figura 04 em comparação com a Figura 03. Este comportamento representa uma maior dificuldade para a adsorção do coletor na superfície do mineral. A reação de redução do xantato férrico foi identificada pela presença da onda catódica no final da varredura.

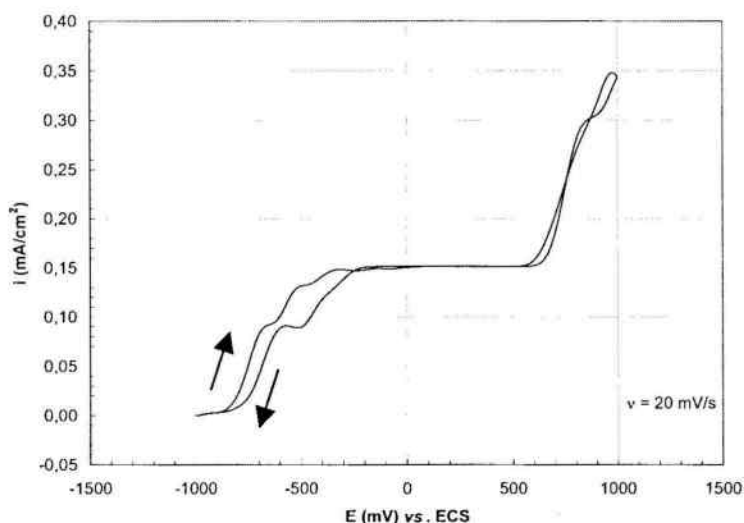


Figura 04 – Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de pirita previamente oxidada em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% v/v, na presença de AXP (10<sup>-2</sup> M).

Na Figura 05, o voltamograma cíclico da arsenopirita começa num patamar bastante definido. Em torno de 58 mV, surge uma onda bem pronunciada que pode indicar a oxidação inicial deste mineral levando à formação de FeOOH (Monte et al., 2002). A onda anódica em 750 mV está associada à oxidação do enxofre elementar com formação de polissulfetos (Costa *et al.*, 2002). No fim da varredura reversa, pode-se observar múltiplas ondas catódicas que indicam a redução de FeOOH a ferro elementar (Beattie e Poling, 1987).

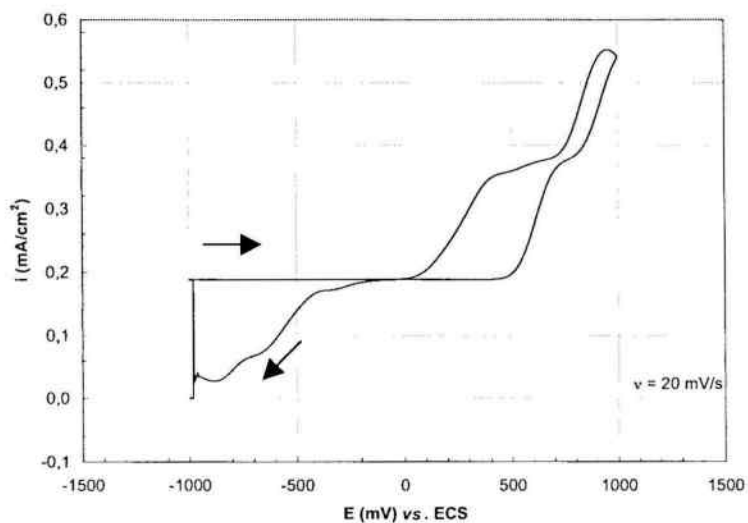
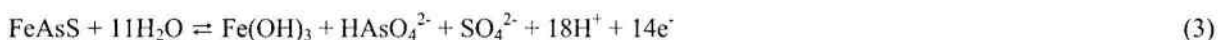


Figura 05 – Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de arsenopirita.

A Figura 06 apresenta o voltamograma cíclico da arsenopirita previamente oxidada em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% v/v. Pode ser observado um patamar bastante definido na varredura anódica, assim como encontrado no voltamograma anterior. Porém, a onda em 58 mV foi fortemente atenuada devido ao efeito oxidante do peróxido de hidrogênio. Em aproximadamente 327 mV, uma grande onda indicaria a reação seguinte (Beattie e Poling, 1987):



A formação de polissulfetos também foi detectada na Figura 08, em 750 mV.

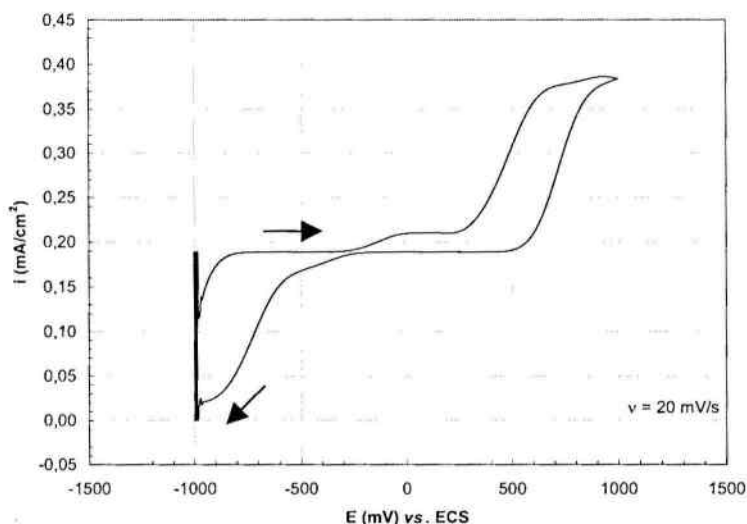


Figura 06 – Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de arsenopirita previamente oxidada em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% v/v.

Na Figura 07, o voltamograma cíclico da arsenopirita na presença de AXP (10<sup>-2</sup> M) apresenta uma pequena onda anódica, em aproximadamente 58 mV, que pode ser o indicativo da formação de dixantógeno na superfície da arsenopirita. O potencial de oxidação de xantato a dixantógeno é encontrado na literatura para a arsenopirita variando de -323 a -279 mV, porém estes 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<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), que são rapidamente oxidados a óxidos arsênicos.

A onda anódica em 750 mV associada à oxidação do enxofre elementar formado à polissulfetos foi novamente 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 inicia em aproximadamente -350 mV pode ser atribuída à redução do dixantógeno de volta a xantato, conforme outros resultados encontrados para a piritita (Janetsky *et al.*, 1977).

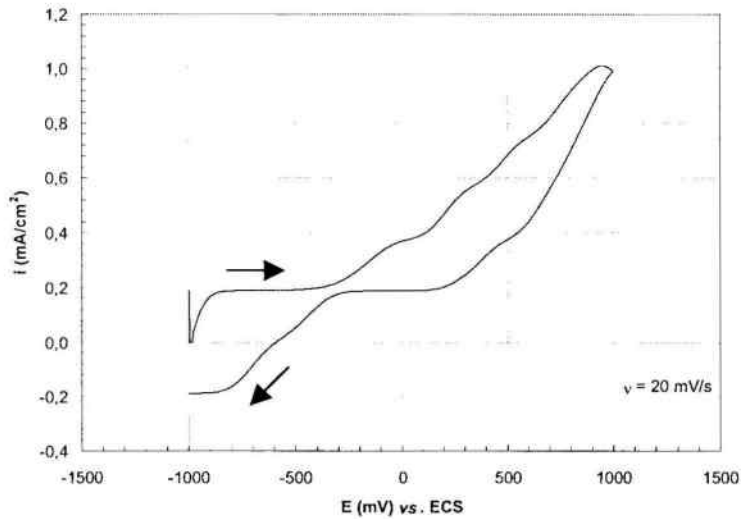


Figura 07 – Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de arsenopirita, na presença de AXP ( $10^{-2}$  M).

Quando a arsenopirita foi previamente oxidada e na presença de AXP, a formação de dixantógeno na superfície ocorreu num potencial superior (380 mV) ao que se deu a mesma reação na arsenopirita não oxidada, conforme pode ser visto na Figura 08; indicando também uma dificuldade para a adsorção do coletor da mesma forma que ocorreu no caso da pirita. Logo, este deslocamento no potencial está ligado à oxidação prévia deste mineral, assim como ocorreu com a pirita nas mesmas condições. Na varredura reversa, uma pequena onda próxima a  $-342$  mV pode ser relativa à redução do dixantógeno.

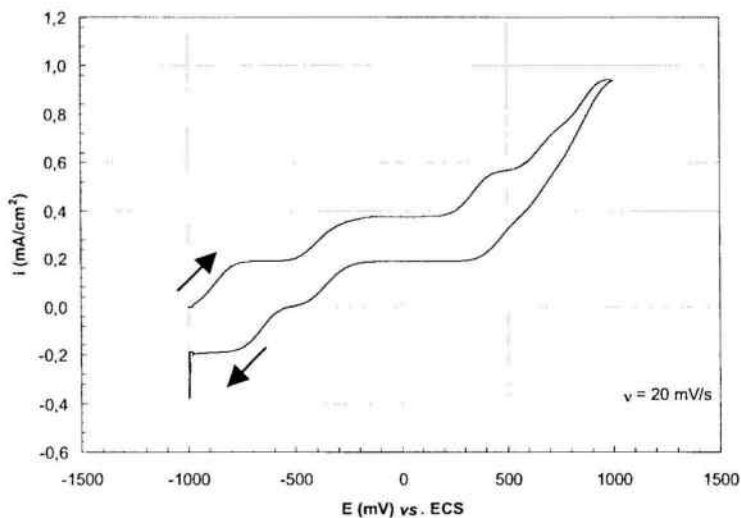


Figura 08 – Voltametria cíclica utilizando um eletrodo de arsenopirita previamente oxidada em solução de  $H_2O_2$  10% v/v, na presença de AXP ( $10^{-2}$  M).

## CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de voltametria cíclica para a pirita oxidada indicaram a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , que, em seguida, é oxidado a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Quando o mineral está na presença de AXP ( $10^{-2}$  M), ocorre a oxidação da pirita a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e a formação do xantato férrico (de 400 a 500 mV). Os resultados encontrados para a pirita previamente oxidada, na presença do coletor, indicaram que a formação do xantato férrico foi deslocada para um valor de potencial mais elevado. Além disso, foi identificada a redução do xantato férrico na varredura catódica.

A voltametria cíclica para a arsenopirita indicou a oxidação inicial deste sulfeto mineral, com a formação de  $\text{FeOOH}$  e a redução dessa espécie a ferro elementar. Para a arsenopirita oxidada, a onda anódica relativa à formação de  $\text{FeOOH}$  é fortemente atenuada e a arsenopirita é oxidada a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Na presença de AXP ( $10^{-2}$  M), ocorre a oxidação do xantato a dixantógeno. A redução do dixantógeno de volta a xantato é indicada por uma onda catódica em torno de -342 mV, na varredura reversa. A formação de dixantógeno na superfície da arsenopirita oxidada é deslocada para valores de potencial mais elevados.

## REFERÊNCIAS

- BEATTIE, M.J.V.; POLING, G.W. – *International Journal of Mineral Processing*, 20, 1-2, 87-108, 1987.
- COSTA, M.C.; BOTELHO DO REGO, A.M.; ABRANTES, L.M. – *International Journal of Mineral Processing*, 65, 2, 83-108, 2002.
- HAMILTON, I.C.; WOODS, R. – *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118, 327-343, february, 1981.
- JANETSKI, N.D.; WOODBURN, S.I.; WOODS, R. – *International Journal of Mineral Processing*, 4, 227-239, 1977.
- LI, G.M.; ZHANG, H.E.; USUI, S. – *International Journal of Mineral Processing*, 34, 253-257, 1992.
- MILLER, J.D.; DU PLESSIS, R.; KOTLYAR, D.G.; ZHU, X. and SIMMONS, G.L. – *International Journal of Mineral Processing*, 67, 1-15, 2002.
- MONTÊ, M.B.M.; LINS, F.F. and OLIVEIRA, J.F. – Adsorption of thiols compounds on gold and pyrite and its influence in their selective flotation. In: XXI INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 21, 2000, Roma. Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress. Roma: 1ª. 23 a 27 de julho, 131-138.
- MONTE, M.B.M.; DUTRA, A.J.B.; ALBUQUERQUE Jr., C.R.F.; TONDO, L.A.; LINS, F.F. – *Minerals Engineering*, 15, 1113-1120, 2002.
- TAO, D.P.; LI, Y.Q.; RICHARDSON, P.E., YOON, R.-H. – *Colloids and Surfaces A*, 93, 229-239, 1994.
- TEAGUE, A.J.; VAN DEVENTER, J.S.J.; SWAMINATHAN, C. – *Minerals Engineering*, 12, 9, 1001-1019, 1999.
- TOILEY, W.; KOTLYAR, D.; VAN WAGONER, R. – *Minerals Engineering*, 9, 6, 603-637, 1996.
- WANG, X.H. – *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 413-428, 1995.
- ZHU, X., LI, J.; BODILY, D.M. *et al.* – *Journal of Electrochemical Society*, 140, 7, 1927-1935, 1993.
- ZHU, X., LI, J.; WADSWORTH, M. E. – *Colloids and Surfaces A*, 93, 201-210, 1994.