

# ESTUDO ELETROQUÍMICO DA INTERAÇÃO GALVÂNICA ENTRE PIRITA E ARSENOPIRITA

Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior<sup>1</sup>

Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>2</sup>

Marisa Bezerra de Mello Monte<sup>3</sup>

## Resumo

A interação galvânica promove reações de oxirredução devido às diferenças entre os potenciais de repouso dos minerais sulfetados, afetando suas flotabilidades. Por isso, foi iniciado um estudo sobre a interação pirita-arsenopirita sob diferentes condições de aeração. Foram tomadas medidas de potencial de eletrodos minerais com e sem interligação elétrica. Na ausência de interação, a pirita foi oxidada a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ao se interligar o eletrodo de pirita ao de arsenopirita, a interação pirita-arsenopirita inibiu a oxidação da pirita. O potencial da arsenopirita aumentou, indicando a formação de  $\text{FeOOH}$ . Quando o eletrodo de arsenopirita foi interligado ao de pirita, os valores de seu potencial aumentaram, evidenciando uma oxidação. 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.

## ELECTROCHEMICAL STUDY OF GALVANIC INTERACTION BETWEEN PYRITE AND ARSENOPIRYTE

### Abstract

Galvanic interaction leads to redox reactions, due to the sulfide minerals rest potentials difference, affecting their floatabilities. A study about the interaction between pyrite and arsenopyrite, under different aeration conditions was carried out. Rest potentials of mineral electrodes were measured with and without electrical contact. The pyrite electrode without contact with arsenopyrite has been oxidized to  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . When kept in contact with arsenopyrite, the interaction pyrite-arsenopyrite inhibited the oxidation of the pyrite. The potential of arsenopyrite increased, indicating the formation of  $\text{FeOOH}$ . When kept in contact with the pyrite electrode, the values of potential increased, making evident an oxidation. 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 behaves anodically.

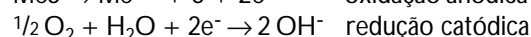
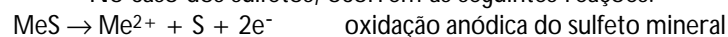
**Key words:** Pyrite; Arsenopyrite; Galvanic interaction; Oxidation.

## 1 INTRODUÇÃO

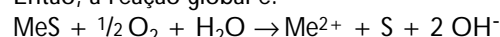
A interação galvânica é a interação entre dois minerais causada pelas suas reatividades eletroquímicas. Ocorre quando os minerais (ou o mineral e o meio de moagem) estão em contato formando uma célula galvânica, que leva a reações de oxirredução devido às diferenças entre os potenciais de repouso dos 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 acceptor 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 sulfetos, ocorrem as seguintes reações:



Então, a reação global é:



<sup>1</sup> Professor de Química e Mestre em Ciências, Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do PEMM/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

<sup>2</sup> Professor Adjunto do PEMM/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

<sup>3</sup> Engenheira Química e Doutora em Ciências, Chefe do Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Foi 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.<sup>(1)</sup>

Em pesquisas anteriores,<sup>(2)</sup> 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 dos sulfetos, vários estudos têm sido conduzidos a fim de esclarecer tal fenômeno. Foi observado 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.<sup>(1)</sup> Em estudos com a galena<sup>(3)</sup>, a flotabilidade da galena foi dependente das condições redox na polpa tanto na moagem, quanto na flotação. Além disso, outras pesquisas<sup>(4)</sup> 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.<sup>(5)</sup> 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.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

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  $\text{KCl } 10^{-3}$  M, utilizando um multimetro 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.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, que apresenta a variação do potencial da pirita em relação ao tempo, é possível notar que na ausência de interação com a arsenopirita, o potencial diminui durante os 10 primeiros minutos. Em seguida, os valores do

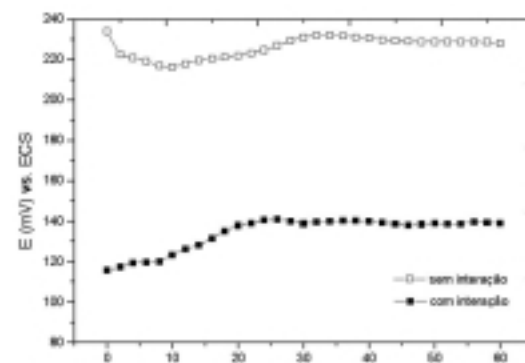
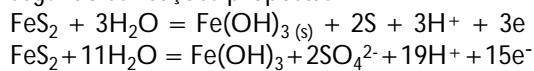


Figura 1. Variação do potencial da pirita em relação ao tempo.

potencial aumentaram suavemente e se mantiveram, após 40 minutos, em torno de 230 mV, indicando a oxidação do mineral, provavelmente segundo as reações propostas:<sup>(6)</sup>



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

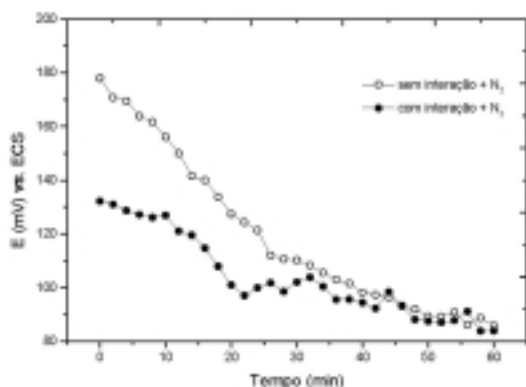


Figura 2. Variação do potencial da pirita em relação ao tempo com borbulhamento de nitrogênio.

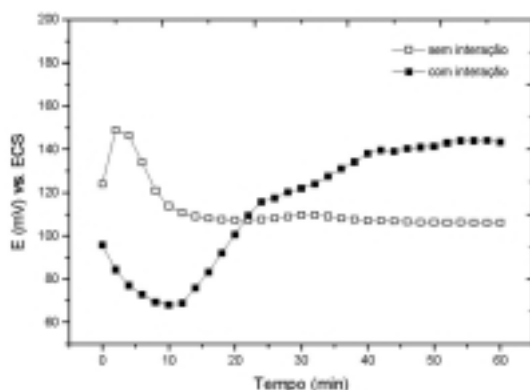


Figura 3. Variação do potencial da arsenopirita em relação ao tempo.

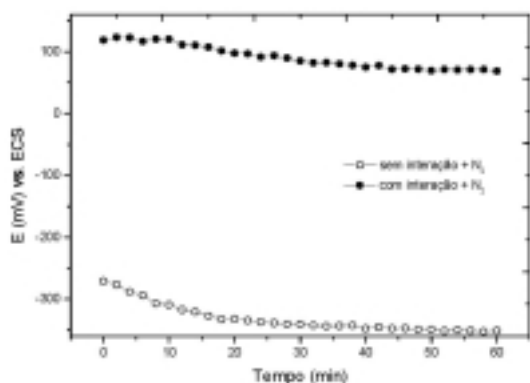
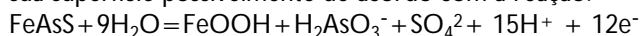


Figura 4. Variação do potencial da arsenopirita em relação ao tempo com borbulhamento de nitrogênio.

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.

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.<sup>(7)</sup>



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 em contato com a pirita, o potencial da arsenopirita tende a valores mais elevados, sugerindo que nessa interação este sulfeto comporta-se anodicamente.

## 4 CONCLUSÕES

Na ausência de interação 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 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.

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 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, 1992. 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, May 1993.
- 3 GUY, P.J.; TRAHAR, W.J. The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, n.1-2, p. 15-38, Jan. 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, n.1-2, p. 95-109, Sept. 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, n.1, p. 31-48, Nov. 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, May 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.

Recebido em: 19/12/06

Aceito em: 12/05/06

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte, MG. São Paulo : ABM, 2005.