

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA ADSORÇÃO DO AMIL XANTATO  
DE POTÁSSIO NA PIRITA E NA ARSENOPIRITA E DA  
INTERAÇÃO GALVÂNICA ENTRE ESSES MINERAIS

Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

---

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Marisa Bezerra de Mello Monte, D.Sc.

---

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

---

Prof. Rupen Adamian, Dr. 3<sup>ème</sup> Cycle

---

Prof. Maurício Leonardo Torem, D.Sc.

---

Prof. Antônio Eduardo Clark Peres, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2007

ALBUQUERQUE JÚNIOR, CARLOS ROBERTO FALCÃO

Estudo Eletroquímico da Adsorção do Amil Xantato de Potássio na Pirita e na Arsenopirita e da Interação Galvânica entre esses Minerais [Rio de Janeiro] 2007

XIV, 110 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Interação Galvânica entre Pirita e Arsenopirita
2. Adsorção do Amil Xantato de Potássio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais Cristina e Falcão, motivos da minha luta.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Dr<sup>a</sup>. Marisa Bezerra de Mello Monte pelos ensinamentos que levarei por toda minha vida profissional.

À Prof<sup>a</sup>. Renata Autoun Simão pelo auxílio na interpretação dos resultados de Microscopia de Força Atômica.

À M.Sc. Antonieta Middea e aos técnicos Alecir, Heleno, Nelson e Robson pelo auxílio na parte experimental desta tese.

Aos amigos e excelentes companheiros de trabalho Felipe Ramalho Pombo, Iranildes Daniel dos Santos e Vinícius Bemfica Barreira Pinto que ajudaram cada um a sua maneira para que o curso de Doutorado fosse concluído com êxito.

Ao CNPq pela bolsa integral concedida, que foi fundamental para a minha permanência no curso.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ e ao CETEM pela infra-estrutura necessária à realização desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA ADSORÇÃO DO AMIL XANTATO DE POTÁSSIO NA PIRITA E NA ARSENOPIRITA E DA INTERAÇÃO GALVÂNICA ENTRE ESSES MINERAIS

Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior

Novembro/2007

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Pirita e arsenopirita são sulfetos que, geralmente, apresentam ouro associado. A interação galvânica entre esses minerais e a adsorção de tiocoletores em suas superfícies exercem papel fundamental no processo de flotação de tais minérios. A partir das medidas de ângulo de contato e de potencial, foi possível verificar que a interação pirita-arsenopirita tornou a superfície da pirita mais hidrofóbica (de 13° para 27°), ocorrendo diminuição nos valores dos ângulos de contato da arsenopirita (de 28° para 12°). A diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na solução, a partir de borbulhamento com nitrogênio, acarretou em maiores ângulos de contato. A adição de AXP provocou um aumento na hidrofobicidade da pirita de 13° para 33°. Este efeito foi menos pronunciado na arsenopirita devido a sua maior suscetibilidade à oxidação. A cronopotenciometria indicou que a adsorção do AXP sobre as superfícies de pirita e arsenopirita se dá com estabelecimento lento do equilíbrio de reação, levando cerca de 15 minutos para ocorrer, conforme indicado pelos ensaios convencionais de adsorção. Além disso, valores próximos de densidade de adsorção do AXP sobre as superfícies minerais foram obtidos por estas diferentes técnicas. As micrografias de força atômica indicaram que as superfícies oxidadas dos sulfetos apresentaram grãos maiores, possivelmente pela precipitação de Fe como Fe(OH)<sub>3</sub>. Na presença de AXP, formou-se uma cobertura sobre a pirita e a arsenopirita, que pode ser formada pelo dixantógeno, porém, não homogênea, quando as mesmas se encontram totalmente oxidadas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE ADSORPTION OF POTASSIUM AMYL  
XANTHATE ON PYRITE AND ARSENOPYRITE AND OF THE GALVANIC  
INTERACTION BETWEEN THESE MINERALS

Carlos Roberto Falcão de Albuquerque Júnior

November/2007

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Pyrite and arsenopyrite are usually associated with gold ores. The galvanic interaction between these minerals and the adsorption of thiocollectors on their surfaces play an important role on the flotation of such ores. Contact angle and potential measurements indicated that the galvanic interaction pyrite-arsenopyrite turned the pyrite surface more hydrophobic, increasing the contact angle from 13° to 27° and decreasing the contact angle of arsenopyrite from 28° to 12°. The decrease of dissolved oxygen in solution due to nitrogen bubbling increased the contact angle of both minerals. The addition of PAX increased the contact angle of pyrite from 13° to 33°. This effect was less remarkable for arsenopyrite due to its higher oxidation susceptibility. Chronopotentiometric measurements indicated that PAX adsorption on both minerals occurs with a slow establishment of the reaction equilibrium, taking about 15 minutes to be completed, according to conventional adsorption tests. Adsorption densities of PAX on these minerals were estimated by both chronopotentiometry and conventional analysis of the solution giving values of the same magnitude order. Atomic force micrographies indicated that the oxidized sulfide surfaces presented larger grain size, probably due to iron hydroxide precipitation. In the presence of PAX, a layer, attributed to dixanthogen, was formed on the minerals surface, however it was not a homogeneous layer when the minerals surface was previously oxidized.

## ÍNDICE GERAL

I – INTRODUÇÃO	1
II – REVISÃO DA LITERATURA	3
II.1 – Fenômeno da interação galvânica	3
II.2 – Hidrofobicidade de sulfetos	7
II.3 – Aspectos eletroquímicos	19
II.4 – Cronopotenciometria	31
II.5 – Adsorção de coletores sobre superfícies de sulfetos	37
III – MATERIAIS E MÉTODOS	41
III.1 – Materiais	41
III.2 – Procedimento Experimental	42
III.2.1 – Purificação do reagente amil xantato de potássio (AXP)	42
III.2.2 – Medidas de potencial	42
III.2.3 – Medidas de ângulo de contato	43
III.2.4 – Medidas de área de superfície (BET)	44
III.2.5 – Medidas cronopotenciométricas	44
III.2.6 – Ensaio de adsorção do AXP sobre superfície de pirita e de arsenopirita	45
III.2.7 – Obtenção de imagens das amostras de pirita e arsenopirita por microscopia de força atômica	47
IV – RESULTADOS	48
IV.1 – Medidas de potencial e de ângulo de contato	48
IV.2 – Medidas cronopotenciométricas	61

IV.3 – Ensaios de adsorção do AXP sobre superfícies de pirita e arsenopirita	70
IV.4 – Micrografias de força atômica das superfícies de pirita e arsenopirita	81
V – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	95
VI – CONCLUSÕES	102
VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Ângulo de contato da enargita e da calcopirita em função do potencial (V vs. ECS), numa solução de AXP na concentração de $7 \times 10^{-4}$ M e em pH 10.	12
Figura II.2 – Ângulo de contato da enargita e da calcopirita em função do potencial (V vs. ECS), numa solução de AXP $7 \times 10^{-4}$ M em pH 7.	13
Figura II.3 – Ângulo de contato da enargita e da calcopirita em função do potencial (V vs. ECS), numa solução de AXP $7 \times 10^{-5}$ M em pH 10.	14
Figura II.4 – Ângulo de contato da (a) calcopirita sintética e da (b) calcopirita natural em função do potencial (V vs. ECS), em pH 10 e 7.	15
Figura II.5 – Ângulo de contato da (a) calcopirita sintética e da (b) calcopirita natural em função do potencial (V vs. ECS), em soluções de AXP com concentrações iguais a $7 \times 10^{-4}$ M e $7 \times 10^{-5}$ M.	17
Figura II.6 – Diagrama de estabilidade Eh-pH para o sistema pirita ( $\text{FeS}_2$ )-água a 25°C e concentração das espécies dissolvidas igual a $10^{-3}$ M.	26
Figura II.7 – Diagrama de estabilidade Eh-pH para o sistema Fe-S- $\text{H}_2\text{O}$ a 25°C.	27
Figura II.8 – Diagrama de estabilidade $E_h$ -pH para o sistema Fe-S-As-água a 25°C.	29
Figura II.9 – Potencial do eletrodo teste (V) em função do tempo (s) durante eletrólise galvanostática em estado não estacionário.	35
Figura III.1 – Curva de calibração do AXP em comprimento de onda igual a 301 nm.	46

Figura IV.1 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo.	49
Figura IV.2 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo.	49
Figura IV.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.	50
Figura IV.4 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.	52
Figura IV.5 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.	52
Figura IV.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.	53
Figura IV.7 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo, na presença de AXP.	55
Figura IV.8 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo, na presença de AXP.	55
Figura IV.9 – 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, na presença de AXP.	57
Figura IV.10 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo, na presença de AXP, após borbulhamento de nitrogênio.	58

Figura IV.11 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo, na presença de AXP, após borbulhamento de nitrogênio.	59
Figura IV.12 – 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, na presença de AXP, após borbulhamento de nitrogênio.	60
Figura IV.13 – Cronopotenciogramas da pirita na presença de: (a) $5 \times 10^{-5}$ M AXP, (b) $5 \times 10^{-4}$ M AXP, (c) $5 \times 10^{-3}$ M AXP e (d) $1 \times 10^{-2}$ M AXP.	63
Figura IV.14 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP $5 \times 10^{-5}$ M.	64
Figura IV.15 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP $5 \times 10^{-4}$ M.	64
Figura IV.16 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP $5 \times 10^{-3}$ M.	65
Figura IV.17 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP $1 \times 10^{-2}$ M.	65
Figura IV.18 – Cronopotenciogramas da arsenopirita na presença de: (a) $5 \times 10^{-5}$ M AXP, (b) $5 \times 10^{-4}$ M AXP, (c) $5 \times 10^{-3}$ M AXP e (d) $1 \times 10^{-2}$ M AXP.	67

Figura IV.19 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP $5 \times 10^{-5}$ M.	68
Figura IV.20 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP $5 \times 10^{-4}$ M.	68
Figura IV.21 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP $5 \times 10^{-3}$ M.	69
Figura IV.22 – Gráfico $i \times t$ em função de $t^{1/2}$ com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP $1 \times 10^{-2}$ M.	69
Figura IV.23 – Variação da quantidade de AXP adsorvida na superfície da pirita, à temperatura ambiente, em função do tempo.	71
Figura IV.24 – Variação da quantidade de AXP adsorvida na superfície da arsenopirita, à temperatura ambiente, em função do tempo.	71
Figura IV.25 – Densidade de adsorção do AXP sobre a superfície da pirita em função da concentração de equilíbrio, à temperatura ambiente.	75
Figura IV.26 – Densidade de adsorção do AXP sobre a superfície da arsenopirita em função da concentração de equilíbrio, à temperatura ambiente.	79
Figura IV.27 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita.	82
Figura IV.28 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita oxidada.	83

Figura IV.29 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita na presença de AXP $10^{-2}$ M.	85
Figura IV.30 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita previamente oxidada, na presença de AXP $10^{-2}$ M.	87
Figura IV.31 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita.	89
Figura IV.32 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita oxidada.	90
Figura IV.33 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita na presença de AXP $10^{-2}$ M.	92
Figura IV.34 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita previamente oxidada, na presença de AXP $10^{-2}$ M.	94

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Potenciais de repouso dos minerais medidos em solução de etil xantato de potássio ( $EXP\ 6,25 \times 10^{-4}\ M$ , pH 7) e respectivos produtos de reação.	24
Tabela IV.1 – Valores de concentração inicial da solução de AXP utilizada nos ensaios de adsorção, concentração final após 15 minutos de contato, quantidade de AXP adsorvida e densidade de adsorção do AXP na superfície da pirita.	72
Tabela IV.2 – Valores da concentração de equilíbrio do AXP, da densidade de adsorção e da energia livre padrão de adsorção do AXP na superfície da pirita.	73
Tabela IV.3 – Valores de concentração inicial da solução de AXP utilizada nos ensaios de adsorção, concentração final após 15 minutos de contato, quantidade de AXP adsorvida e densidade de adsorção do AXP na superfície da arsenopirita.	76
Tabela IV.4 – Valores da concentração de equilíbrio do AXP, da densidade de adsorção e da energia livre padrão de adsorção do AXP na superfície da pirita.	77
Tabela IV.5 – Comparação entre os valores de densidade de adsorção de AXP, em diferentes concentrações, nas superfícies da pirita.	80
Tabela IV.6 – Comparação entre os valores de densidade de adsorção de AXP, em diferentes concentrações, nas superfícies da arsenopirita.	80

## I. INTRODUÇÃO

Já é conhecido que a condição eletroquímica produzida pela interação entre os diferentes minerais de sulfeto presentes na polpa, durante o processo de moagem a úmido e no condicionamento com reagentes, é um fator determinante na flotação seletiva desses minerais.

A química de superfície dos sulfetos é bem mais complexa do que a dos metais e óxidos. Os resultados controversos em relação à hidrofobicidade desses minerais resultam da complexidade do sistema água-sulfeto e das interações entre si e, ainda, com o meio moedor. Sob o ponto de vista termodinâmico, os sulfetos são instáveis e, na presença de água e oxigênio, tendem a formar óxidos, hidróxidos e uma variedade de compostos de enxofre (polissulfetos).

Como os sulfetos, em sua maioria, são semicondutores, os processos de oxidação na superfície desses minerais ocorrem como uma reação de corrosão, de caráter eletroquímico. Certas áreas da superfície são oxidadas preferencialmente, enquanto outras se comportam catodicamente. No processamento de sulfetos, essas reações ocorrem em vários processos como na moagem a úmido, flotação, lixiviação, dentre outras.

A interação entre sulfetos resultante de suas reatividades eletroquímicas, medidas pelo potencial de repouso dos minerais em questão, é chamada galvânica. Tais interações ocorrem sempre que dois ou mais sulfetos estão em contato num eletrólito aquoso, ou ainda, entre o mineral e o meio moedor.

A maioria das investigações mostra que, em geral, quanto mais o metal usado como meio moedor é eletroquimicamente ativo, maior é o efeito negativo sobre a flotabilidade dos sulfetos, devido à formação de hidróxidos metálicos na superfície mineral, conforme

analisado por espectrometria de foto-eletrons de raios-X. Os produtos de oxidação formados têm grande influência sobre a hidrofobicidade da superfície e, conseqüentemente, sobre a flotação desses minerais. O oxigênio dissolvido na polpa de minério promove a oxidação do mineral menos nobre e inibe a adsorção do tiocoleto na superfície deste mineral.

É importante salientar que a adsorção de xantatos, ditiofosfatos, ditiocarbamatos e mercaptos envolve também fenômenos eletroquímicos, bem como a adsorção química do coletor na superfície mineral; geralmente, estes são os mecanismos de adsorção predominantes.

O objetivo desta tese é investigar de que maneira o fenômeno da interação galvânica entre a pirita e a arsenopirita pode exercer influência sobre as condições eletroquímicas do processo de flotação na presença de amil xantato de potássio (AXP), além de estudar a adsorção deste tiocoleto sobre as superfícies dos sulfetos acima citados, usando duas diferentes técnicas: cronopotenciometria e ensaios de adsorção. Imagens de microscopia de força atômica foram obtidas com a finalidade de investigar as superfícies minerais, após os processos de oxidação e adsorção do AXP.

## **II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **II.1 – Fenômeno da interação galvânica**

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 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 pelos diferentes potenciais de eletrodo, que levam a reatividades eletroquímicas distintas. Quando os minerais (ou o mineral e o meio de moagem) estão em contato, formam uma célula galvânica e ocorrem reações de oxirredução devido às diferenças entre os potenciais de repouso dos minerais (e também do meio moedor). 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 menos nobre. A corrente galvânica que flui entre esses eletrodos está associada às alterações em

suas superfícies, o que exerce influência sobre a flotabilidade dos minerais, particularmente 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 o material do moinho exerce influência sobre a oxidação dos sulfetos, a qual é regida pelas interações galvânicas entre os sulfetos presentes e entre o material do moinho e o sulfeto. Estas interações promovem a formação de camadas de oxi-hidróxidos metálicos sobre as superfícies dos minerais, afetando suas flotabilidades. A formação de uma camada de hidróxidos metálicos insolúveis na superfície dos minerais de sulfeto interfere na adsorção do coletor e, conseqüentemente, na recuperação por flotação com tiocoletores. Estudando o efeito das condições de moagem sobre a flotação de um minério sulfetado de cobre, GONÇALVES *et al.* [5] observaram que a cominuição do minério realizada em moinho de cerâmica e meio moedor, consistindo de bolas de cerâmica, ou em moinho revestido com borracha, utilizando barras de aço inoxidável, eram ideais para promover a posterior ação do coletor, a exemplo da oxidação do xantato a dixantógeno, assim como para minimizar o processo de oxidação das superfícies de sulfetos de cobre, presentes na polpa. Além disso, os citados autores concluíram que o meio moedor, composto de aço carbono, proporcionava um

aumento da concentração dos íons ferrosos na polpa de flotação, prejudicando a seletividade e a recuperação.

Segundo MARTIN *et al.* [6], o efeito eletroquímico 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 que a flotabilidade da pirrotita era 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 para o oxigênio. Com isso, são formados íons  $\text{OH}^-$ , 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 de sulfeto mais nobre, como a calcopirita, e minerais ativos, tais como esfalerita ou galena, afeta, significativamente, a flotabilidade do mineral nobre, enquanto o efeito sobre

o mineral ativo é mínimo. EKMEKÇI e DEMIREL [9] investigaram os efeitos que a interação calcopirita-pirita exerce 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 ligados ao oxigênio (espécies sulfato e sulfóxi) 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 meio neutro. Com isso, constataram que o contato galvânico melhorou a flotabilidade da pirrotita, mas afetou negativamente 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, pela interação entre esses dois minerais. Em um estudo mais recente [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 que, na ausência de pirrotita, a flotabilidade do arsenieto de níquel diminuiu devido à oxidação da superfície 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 ions  $H^+$  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 na polpa sobre o mineral catódico.

## II.2 – Hidrofobicidade e ângulo de contato

Na maioria das vezes, um líquido localizado sobre um sólido não se espalha sobre a superfície deste, mas permanece como uma gota formando um ângulo de contato definido entre as fases sólida e líquida.

Existem várias técnicas para medir ângulo de contato. O método mais comum é o que mede o ângulo de contato ( $\theta$ ) diretamente pela bolha do líquido que está sobre uma superfície plana de um sólido. ZISMAN *et al. apud* ADAMSON [12] observaram uma gota sésil com uso de um microscópio acoplado a uma escala de goniômetro, medindo assim o ângulo de forma direta. O ângulo de contato pode ser obtido a partir de uma fotografia do perfil da gota, pela medida do ângulo ou pelo seu cálculo através do perfil inteiro da gota.

OTTEWILL *apud* ADAMSON [12] fez uso do método da bolha cativa, no qual uma bolha é formada pela manipulação de uma micro-seringa sobre a superfície do sólido. O ângulo de contato pode ser medido através de fotografias do perfil da bolha ou, diretamente, por um goniômetro acoplado a um monitor que mostra a imagem da bolha. Este método tem as seguintes vantagens: permite aumentar ou diminuir a bolha com facilidade a fim de obter ângulos de avanço e retrocesso, a contaminação é reduzida e a interface sólido-vapor pode não estar em equilíbrio com a pressão de vapor saturado do líquido. A desvantagem existente está no fato de ser difícil a bolha aderir à superfície quando o ângulo de contato é pequeno.

NEUMANN *apud* ADAMSON [12] desenvolveu a técnica da “lâmina de Wilhelmy” com uma metodologia capaz de medir ângulo de contato com precisão de  $0,1^\circ$ .

Este método tem sido muito útil no estudo da variação do ângulo de contato em função da temperatura.

O método Lagmuir-Schaeffer consiste na determinação do ângulo do feixe de luz incidente tal que o feixe refletido a partir da borda do menisco sobre uma chapa vertical ou um tubo capilar volta exatamente ao longo da linha do feixe incidente.

O “método da placa inclinada” é uma maneira clássica de se obter medidas acuradas de ângulo de contato. Neste método, uma placa do sólido com alguns centímetros de espessura é colocada dentro do líquido. Sua inclinação é alterada até que o ângulo com a superfície do líquido apareça, permanecendo a placa perfeitamente plana sobre a superfície do sólido. A limitação deste método reside na necessidade de uma amostra sólida grande e lisa e de um grande volume de líquido.

O ângulo de contato também pode ser obtido indiretamente a partir da medida do diâmetro de uma gota de volume conhecido.

Um sólido, para o qual uma medida de ângulo de contato é desejada, pode estar disponível apenas numa forma finamente dividida, não sendo possível compactá-lo a fim de formar uma superfície suficientemente plana para que um dos métodos citados acima seja utilizado. Um procedimento alternativo desenvolvido por BARTELL *et al.* apud ADAMSON [12] consiste em comprimir o material para formar um “tampão” poroso e medir a pressão capilar a partir do líquido em questão.

Se o “tampão” poroso for considerado como um grupo de capilares de raio médio  $r$ , então a equação de Laplace:

$$\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (\text{II.4})$$

torna-se

$$\Delta P = 2\gamma_{LV}\cos \theta / r \quad (\text{II.5})$$

onde, dependendo do valor de  $\theta$ ,  $\Delta P$  é a pressão necessária para forçar a entrada do líquido ou conter sua entrada. Para um líquido de alta molhabilidade,

$$\Delta P_0 = 2\gamma_{LV}^0 / r \quad (\text{II.6})$$

O princípio deste método é obter o raio capilar efetivo  $r$  pela medida da pressão necessária para impedir um líquido de alta molhabilidade de entrar no capilar. A medida é, então, repetida com um líquido de baixa molhabilidade e pela eliminação de  $r$  a partir das equações II.5 e II.6:

$$\cos \theta = \Delta P / \Delta P_0 = \gamma_{LV}^0 / \gamma_{LV} \quad (\text{II.7})$$

As determinações dos valores de ângulo de contato em função do tempo permitem uma avaliação da velocidade da reação de oxidação dos minerais sulfetados, conforme estudos realizados por RAICHUR *et al.* [13]. Foi constatado que o ângulo de contato sobre a superfície da pirita, medido na presença de ar, diminui rapidamente com o tempo. Isto sugere que a superfície deste sulfeto é oxidada e, conseqüentemente, se torna mais hidrofílica. Por outro lado, foi observado que o efeito da diminuição dos ângulos de contato em função do tempo, sob atmosfera de nitrogênio, foi minimizado. Tal resultado já seria esperado, pois, sob atmosfera de nitrogênio, grande parte do oxigênio é removida, estabilizando a ação do oxigênio sobre a superfície do sulfeto.

GÜLER e HICYILMAZ [14] estudaram a hidrofobicidade da calcopirita com os coletores ditiofosfato (DTP) e ditiofosfinato (DTPI) sob potencial controlado. Em uma solução fracamente ácida (pH 4,7), os valores dos ângulos de contato aumentaram com o aumento do potencial para valores onde há condições moderadamente oxidantes (até 200

mV vs. EPH). Isso pode ser atribuído à oxidação da calcopirita que leva à formação de espécies hidrofóbicas, como CuS e S<sup>0</sup>. Em potenciais altamente oxidantes, a espécie CuS sofre oxidação formando S<sup>0</sup>, que por ser instável nessas condições, é oxidado a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que é a espécie responsável pela diminuição nos ângulos de contato nesses valores de potencial.

Na presença de DTP, ocorreu um pequeno aumento no ângulo de contato na faixa de potencial entre 0 e 200 mV. Esse fenômeno pode ser devido à formação inicial da espécie Cu(DTP)<sub>2</sub>, formada pela interação calcopirita-DTP. Porém, em seguida, esta espécie se decompõe em CuDTP e (DTP)<sub>2</sub>. Além destas, esse aumento no ângulo de contato pode ter ocorrido pela possível formação do radical livre ditiofosfato (DTP<sup>•</sup>) acima de 0 mV. Já, na presença de DTPI, o ângulo de contato sofreu um aumento bastante pronunciado, a partir de 0 e até 200 mV e, em potenciais altamente oxidantes (200-400 mV), praticamente não sofreu modificação. A razão para isso é a formação do dímero do ditiofosfinato, (DTPI)<sub>2</sub>, e do radical ditiofosfinato (DTPI<sup>•</sup>) sobre a superfície da calcopirita em potenciais moderadamente oxidantes (0-200 mV).

Nas medidas de ângulo de contato realizadas em pH 7,0, houve diminuição na hidrofobicidade, em potenciais altamente oxidantes, provavelmente devido à intensa cobertura da superfície do mineral por hidróxidos metálicos, tais como Cu(OH)<sub>2</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub>.

A partir dessas diferenças entre os valores dos ângulos de contato com a utilização de DTP e DTPI, os autores concluíram que os ditiofosfinatos são coletores mais eficazes que os ditiofosfatos e, além disso, o DTPI é mais sensível eletroquimicamente, por se adsorver na superfície da calcopirita, mesmo na predominância de oxi-hidróxidos metálicos hidrofílicos, formados em potenciais altamente oxidantes.

Foi realizada uma investigação sobre a molhabilidade da enargita e da calcopirita naturais e sintéticas sob potenciais controlados. GUO e YEN [15] mediram os ângulos de contato aplicando potenciais externamente. Na presença de AXP na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  M e em pH 10, todas as superfícies minerais tornaram-se hidrofóbicas em potencial igual a  $-0,2$  V vs. ECS, conforme pode ser visualizado na Figura II.1. O valor do ângulo de contato sobre a superfície da enargita natural permaneceu constante na faixa de potencial de  $-0,1$  V a  $+0,84$  V vs. ECS, enquanto que sobre a enargita sintética os valores dos ângulos de contato aumentaram suavemente, na faixa de potenciais entre  $-0,1$  V a  $+0,2$  V até atingir um valor constante ( $\theta \approx 80^\circ$ ), em  $+0,3$  V. Já as amostras de calcopirita, natural e sintética, apresentaram-se hidrofóbicas numa pequena faixa de potencial ( $-0,1$  V a  $0,0$  V vs. ECS) devido aos produtos de oxidação formados sobre as superfícies minerais, como o  $S^0$ . Posteriormente, os ângulos de contato diminuíram em potenciais superiores a  $+0,1$  V, alcançando um mínimo em  $+0,2$  V, o que pode estar associado à oxidação de  $S^0$  a  $SO_3^{2-}$  e  $SO_4^{2-}$ . Em seguida, ocorreu um aumento do ângulo de contato das superfícies de calcopirita natural e sintética, que se deve à alta taxa de formação de dixantógeno na superfície mineral numa solução sem agitação.

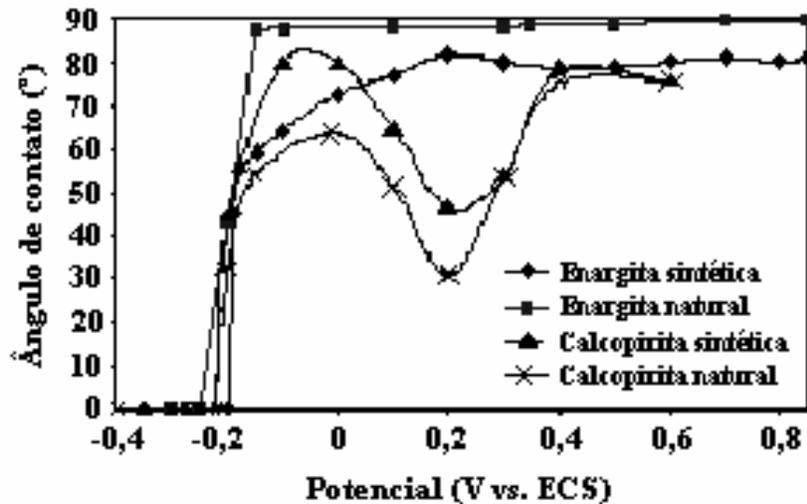


Figura II.1 – Ângulo de contato da enargita e da calcopirita em função do potencial (V vs. ECS), numa solução de AXP na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  M e em pH 10 [15].

Ao diminuir o pH para 7 (Figura II.2), a diferença encontrada nos valores de ângulos de contato para os minerais em questão deve-se ao fato das superfícies terem se tornado hidrofóbicas em potenciais menores (de  $-0,28$  V a  $-0,25$  V). Além disso, o valor do ângulo de contato mínimo sobre as superfícies dos eletrodos de calcopirita, natural e sintética, ocorreu numa faixa de potencial ( $+0,3$  V a  $+0,4$  V) superior ao encontrado para os experimentos em pH= 10.

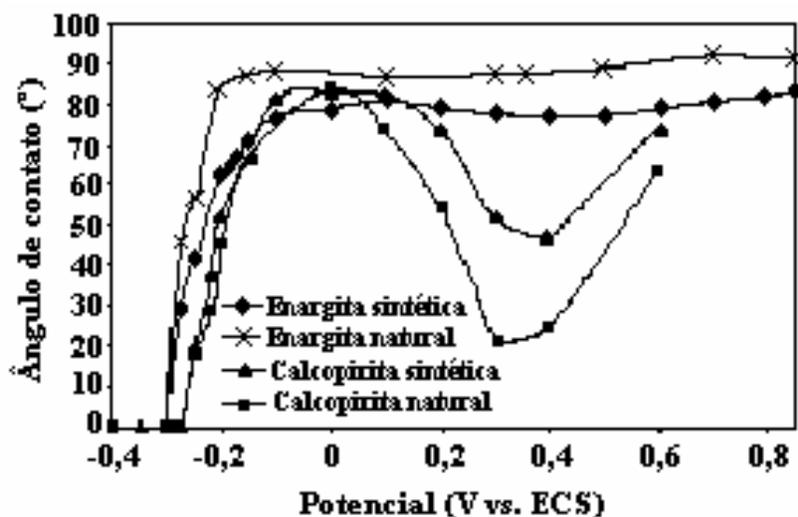


Figura II.2 – Ângulo de contato da enargita e da calcopirita em função do potencial (V vs. ECS), numa solução de AXP na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  M em pH 7 [15].

Utilizando uma solução de AXP mais diluída ( $7 \times 10^{-5}$  M), os resultados apresentados na Figura II.3 indicaram ângulos de contato sobre as superfícies de calcopirita muito menores que os obtidos sobre enargita. Em potenciais superiores a + 0,2 V vs. ECS, a diferença entre a hidrofobicidade das superfícies de enargita e calcopirita foi mais significativa, confirmando que existe grande possibilidade de separação desses minerais por flotação nessas condições.

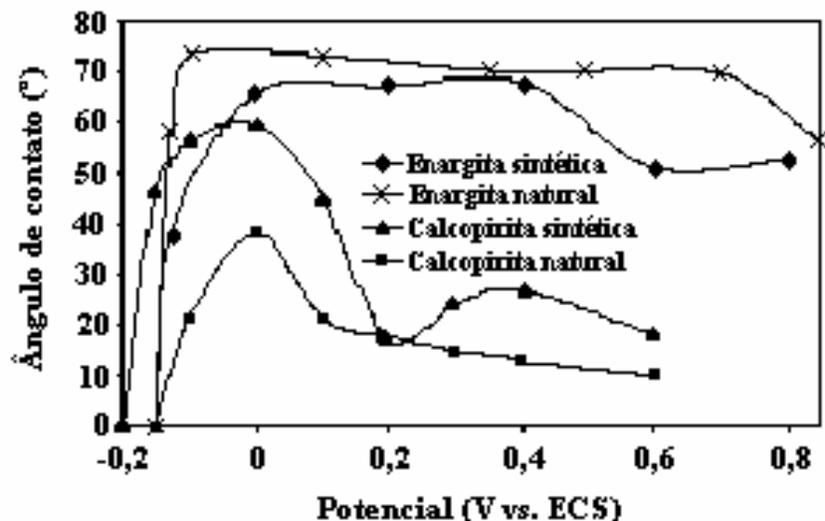


Figura II.3 – Ângulo de contato da enargita e da calcopirita em função do potencial (V vs. ECS), numa solução de AXP na concentração de  $7 \times 10^{-5}$  M em pH 10 [15].

GUO E YEN [16] ainda estudaram os efeitos do pH e da concentração do coletor AXP sobre a molhabilidade das calcopiritas, sintética e natural. As medidas de ângulo de contato foram realizadas após condicionamento por 10 minutos em solução de AXP com concentração igual a  $7 \times 10^{-4}$  M.

Ao se avaliar o efeito do pH, as medidas foram tomadas em pH 10 e 7. Conforme pode ser observado na Figura II.4, a calcopirita sintética torna-se hidrofílica em potenciais inferiores a  $-0,2$  V vs. ECS, em pH 10, e a  $-0,25$  V vs. ECS, em pH 7. A partir deste valor de potencial,  $\theta$  alcança um máximo em  $80^\circ$ , entre  $-0,1$  e  $0$  V. Em seguida, o ângulo de contato teve um mínimo de  $45^\circ$  em  $+0,2$  V e um segundo máximo de  $78^\circ$  em  $+0,4$  V. O comportamento da calcopirita natural foi similar ao da sintética. Já em pH 7, a

hidrofobicidade da calcopirita sintética começou a partir de  $-0,25$  V. O primeiro máximo ( $82^\circ$ ) foi alcançado na faixa de  $-0,1$  a  $+0,1$  V, depois o ângulo decresceu até  $46^\circ$  em  $+0,4$  V e um novo máximo de  $74^\circ$  foi atingido em  $+0,6$  V. A calcopirita natural também teve comportamento similar à sintética neste pH.

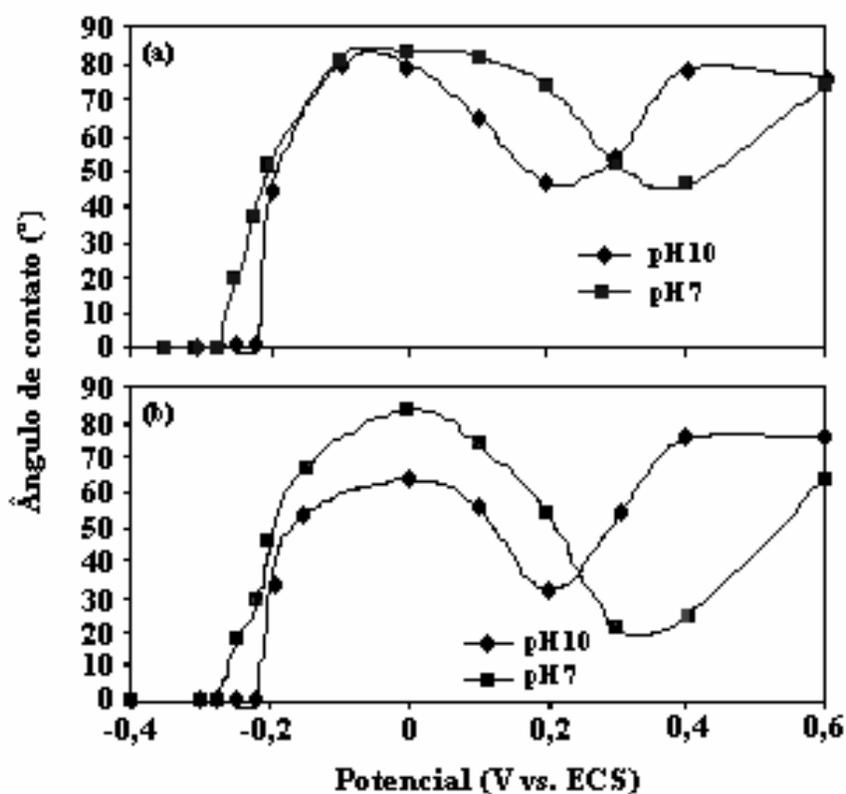


Figura II.4 – Ângulo de contato em função do potencial (V vs. ECS), em pH 10 e 7, da (a) calcopirita sintética e da (b) calcopirita natural [16].

A diminuição do ângulo de contato, acima de 0 V, pode ser atribuída à formação de um filme de produtos de oxidação sobre a superfície da calcopirita. A formação desta

película dificulta a adsorção do dixantógeno na superfície mineral. Porém, a restauração do ângulo de contato, após a ocorrência de um mínimo, foi devido à passivação da superfície e ao aumento da taxa de formação do dixantógeno.

Avaliando o efeito da concentração de AXP ( $7 \times 10^{-4}$  e  $7 \times 10^{-5}$  M) sobre os valores de  $\theta$  obtidos nas superfícies de calcopirita, sintética e natural, medido em solução com pH = 10 (Figura II.5), GUO e YEN [16] observaram que os ângulos de contato obtidos na solução de  $7 \times 10^{-5}$  M de AXP foram muito menores que os obtidos para solução de  $7 \times 10^{-4}$  M de AXP, principalmente em potenciais superiores a + 0,2 V. A explicação para este fato é que em uma concentração menor de coletor há uma menor formação do dixantógeno e, conseqüentemente, menores valores de ângulo de contato.

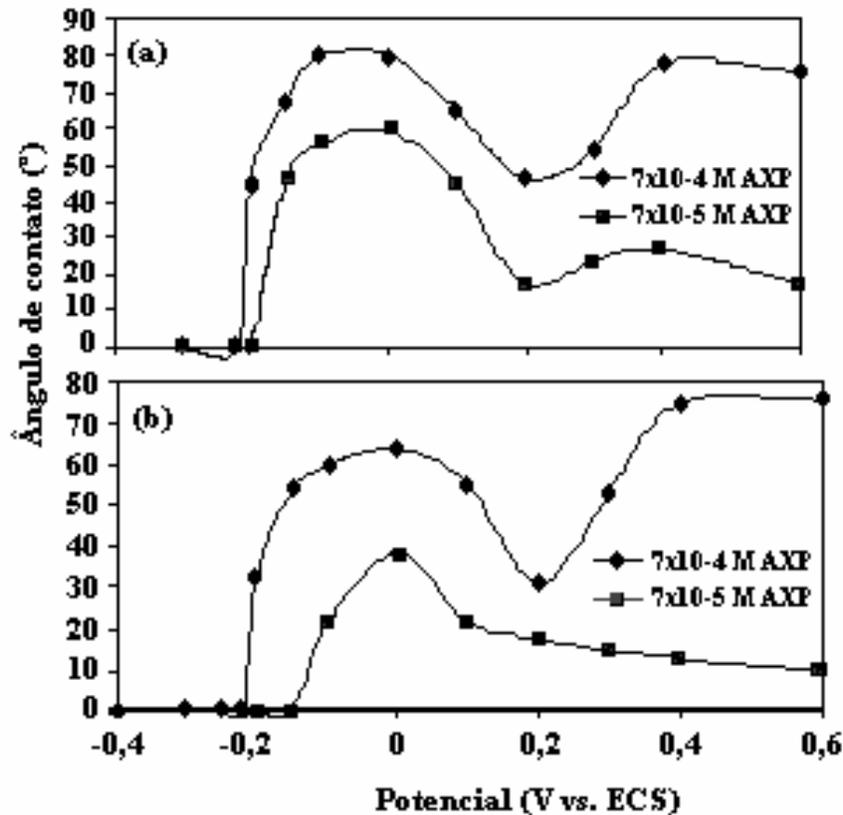


Figura II.5 – Ângulo de contato da (a) calcopirita sintética e da (b) calcopirita natural em função do potencial (V vs. ECS), em soluções de AXP com concentrações iguais a  $7 \times 10^{-4}$  M e  $7 \times 10^{-5}$  M [16].

Para estudar o estado hidrofóbico da pirita em baixos valores de potencial com o coletor AXP, MILLER *et al.* [17] mediram ângulos de contato controlados eletroquimicamente, comparando o efeito da atmosfera de nitrogênio e do ar. Sob atmosfera de nitrogênio, a hidrofobicidade da pirita não tratada na presença de AXP  $10^{-3}$  M e em pH 4,68 ocorreu a partir de  $-500$  mV vs. ECS. Já no caso do ar, a adesão à bolha, ou seja, a hidrofobicidade só se deu a partir de  $-200$  mV vs. ECS, devido à adsorção do coletor na

forma de dixantógeno. Ao se avaliar o efeito da concentração de AXP, os autores concluíram que para manter a hidrofobicidade da superfície da pirita não tratada, em potenciais baixos, foi necessária alta concentração de AXP ( $10^{-3}$  M). Numa concentração igual a  $10^{-4}$  M, a hidrofobicidade só foi observada em valores superiores a  $-100$  mV vs. ECS.

Medidas de ângulo de contato também foram tomadas no trabalho realizado por MONTE *et al.* [18] na investigação da flotação seletiva de ouro da pirita, sob condições oxidantes. Em algumas das suas medidas, os autores perceberam que a adição de peróxido de hidrogênio, mesmo na presença de AXP, reduz os valores de  $\theta$  na superfície da pirita. Isso ocorre porque a superfície da pirita é oxidada; com isso a adsorção do AXP torna-se mais difícil devido à presença dos produtos de oxidação. Efeito similar também ocorre com a arsenopirita, conforme observado por MONTE *et al.* [19], nos ensaios de flotabilidade desse sulfeto com superfícies não oxidadas e oxidadas, já que foi necessária a utilização de altas concentrações de AXP para sustentar a flotabilidade da arsenopirita.

O efeito da ativação da pirita pelo chumbo, em atmosfera de nitrogênio foi estudado por MILLER *et al.* [20], usando medidas de ângulo de contato. Na presença de  $\text{PbNO}_3$ , em concentração igual a  $1 \times 10^{-3}$  M, os autores obtiveram valores elevados de ângulo de contato na superfície da pirita, em baixos valores de potencial, utilizando uma concentração baixa de AXP ( $5 \times 10^{-5}$  M), como coletor. Além disso, a hidrofobicidade do mineral, nas condições experimentais estudadas, foi mantida em meio ácido ( $\text{pH} = 4,7$ ) e alcalino ( $\text{pH} = 9,2$ ).

### II.3 – Aspectos eletroquímicos

Os principais objetivos da eletroquímica aplicada à indústria são a obtenção do maior rendimento por unidade de tempo e por unidade de volume da célula eletrolítica com o mínimo de consumo energético.

Para otimizar um sistema, combinações adequadas de valores para os parâmetros operacionais devem ser estabelecidas, o que requer conhecimento detalhado da influência de todas as variáveis eletroquímicas e de reação que afetam quantidades tais como taxa da reação, eficiência de corrente e outras. Então, torna-se importante a elucidação do mecanismo da reação, bem como da equação:

$$i = f(\eta, c, T) \quad (\text{II.8})$$

onde,  $i$  é a densidade de corrente, que é função de  $\eta$  (sobrepotencial),  $c$  (concentração) e  $T$  (temperatura).

Existem várias técnicas de medições eletroquímicas disponíveis para a resolução de problemas ocorridos na indústria, que dão informações diferentes e complementares. São elas: de estado estacionário (independentes do tempo) e de estado não-estacionário (dependentes do tempo).

Em relação às técnicas de estado estacionário, pode-se destacar a obtenção de curvas de polarização (densidade de corrente x tempo), que apresentam aplicabilidade industrial, dando informações adequadas sobre potencial, densidade de corrente e eficiência de corrente. Por exemplo, a escolha correta do potencial de trabalho é de extrema importância quando várias reações podem ocorrer simultaneamente ou, se for necessário, evitar a ocorrência de alguma reação indesejada para que esta não diminua a eficiência de

corrente. As curvas de polarização de corrente em estado estacionário também têm utilidade na obtenção de algumas informações sobre a cinética de reações globais, na determinação dos coeficientes de transferência de carga, densidades de corrente de troca e densidades de corrente limite. Contudo, técnicas de estado estacionário podem apenas fornecer informações sobre a taxa da reação elementar [21].

As técnicas eletroquímicas de estado não-estacionário são úteis na investigação das etapas de reação mais rápidas, já que se torna necessário o estudo do comportamento do sistema em função do tempo. Assim, haverá um entendimento do mecanismo das reações, que contribui para o melhor controle dos sistemas, especialmente nos casos onde há seqüências de reações complexas, eletrodos catalíticos sendo usados, bem como formação de filmes na superfície de um eletrodo.

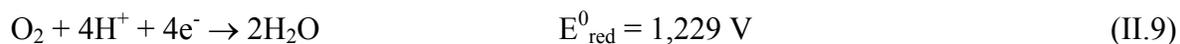
Algumas técnicas de estado não estacionário serão relatadas abaixo:

- Curvas de polarização potenciodinâmicas – as medidas potenciodinâmicas formam, na realidade, uma transição entre métodos estacionários e não-estacionários. O eletrodo de trabalho é submetido a um potencial que varia linearmente com o tempo e a densidade de corrente resultante é registrada. Quando a taxa de varredura do potencial é pequena, a curva obtida assemelha-se com as curvas de estado estacionário.
- Voltametrias de varredura linear e cíclica - são ferramentas úteis na identificação das reações eletroquímicas que podem ocorrer na superfície de um eletrodo, inclusive de sulfetos minerais. Nessas técnicas, o potencial é variado linearmente com relação ao tempo. Quando o potencial passa para uma região onde se dá um processo farádico, a corrente resultante é registrada como função do potencial e obtém-se um voltamograma. As técnicas voltamétricas podem contribuir na

caracterização das reações de oxidação ocorridas na superfície dos minerais, produzindo informações sobre adsorção do coletor e condições da solução que favorecem sua adsorção. Além disso, a voltametria é útil na determinação do estado de oxidação do mineral num determinado processo. Com essa informação, aliada à outras técnicas analíticas, é possível inferir quais espécies responsáveis pela hidrofobicidade estão presentes na superfície mineral.

- Curvas de polarização inicial – são aplicáveis quando existe controle misto de ativação ou difusão ou quando reações químicas parciais precedem ou seguem a reação de transferência de carga. Se o potencial e a densidade de corrente são determinados imediatamente após a aplicação de um potencial, uma curva de polarização inicial é obtida, cuja forma é determinada unicamente pela cinética da reação de transferência de carga.
- Cronoamperometria – nesta técnica, ocorre a variação da corrente em relação ao tempo, submetendo o sistema a um valor de potencial fixo. A resposta é um gráfico corrente (I) x tempo (t) [21].

A interação entre tiocoletores e sulfetos minerais ocorre através de reações eletroquímicas, que procedem simultaneamente, resultando em mecanismos de potencial misto, ou seja, redução catódica do oxigênio, em meio ácido,



e alguma das seguintes reações anódicas:



ou



ou



Esta última reação pode ocorrer em duas etapas, por exemplo, oxidação da superfície mineral:



e na presença de coletor (mecanismo de troca iônica):



A magnitude do potencial na interface mineral-solução é importante no estabelecimento de uma superfície hidrofóbica e, conseqüentemente, na recuperação por flotação. As reações mineral-xantato-oxigênio são controladas por mecanismos eletroquímicos. A medida do potencial de repouso do eletrodo de sulfeto deve fornecer informação a respeito das reações ocorridas na interface eletrodo/solução. Na Tabela II.1, são apresentados os potenciais de repouso de alguns sulfetos, numa solução com concentração de etil xantato de potássio (EXP) igual a  $6,25 \times 10^{-4}$  M, e os produtos identificados na superfície mineral. Pode ser visto, a partir destes dados, que quando o potencial de repouso do mineral é superior ao potencial de equilíbrio do par xantato/dixantógeno, forma-se dixantógeno (espécie oxidada). Por outro lado, xantato metálico é formado em algumas reações entre xantato e sulfetos minerais. Nesta tabela, os potenciais de repouso da pirita e da arsenopirita, determinados em solução de EXP de igual concentração, possuem o mesmo valor, o que excluiria a possibilidade de interação galvânica entre estes sulfetos. Porém, há

controvérsias em relação a isso na literatura, já que no diagrama Eh-pH da Figura II-7, apresentado por SANCHEZ e HISKEY [22], existem diferentes regiões de predominância das espécies  $\text{FeS}_2$  e  $\text{FeAsS}$ . De fato, em eletrólito suporte ( $\text{KCl } 10^{-3}\text{M}$ ), MONTE *et al.* [19] encontraram potenciais de repouso de +0,120 V vs ECS e +0,035 V vs. ECS, para pirita e arsenopirita, respectivamente; o que confirma a existência de interação galvânica entre estes sulfetos.

Tabela II.1 – Potenciais de repouso dos minerais medidos em solução de etil xantato de potássio (EXP  $6,25 \times 10^{-4}$  M, pH 7) e respectivos produtos de reação (ALLISON *et al.* [23], VUCINIC *et al.* [24], MAIER *et al.* [25])\*\*.

<b>Mineral</b>	<b>Potencial de Repouso (V)</b>	<b>Produto da Reação</b>
Esfalerita (ZnS)	-0,15	MX
Estibnita (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	-0,125	NI
Realgar (AsS)	-0,12	NI
Ouro pigmento (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	-0,1	NI
Cinábrio (HgS)	-0,06	NI
Galena (PbS)	0,06	MX
Bornita (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> )	0,06	MX
Calcocita (Cu <sub>2</sub> S)	0,06	MX
Covelita (CuS)	0,05	MX
Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	0,14	X <sub>2</sub>
Alabandita (MnS)	0,15	X <sub>2</sub>
Molibdenita (MoS <sub>2</sub> )	0,16	X <sub>2</sub>
Pirrotita (Fe <sub>1-x</sub> S)	0,21	X <sub>2</sub>
Pirita (FeS <sub>2</sub> )	0,22	X <sub>2</sub>
Arsenopirita (FeAsS)	0,22	X <sub>2</sub>

\*\* Potencial de redução vs. EPH para  $X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-$  em  $6,25 \times 10^{-4}$  mol/L de EXP = 0,13 V em pH 7. A estimativa de  $E^0$  para esse par varia entre - 0,037 e - 0,081 V, porém  $E^0 = - 0,06$  V tem sido adotado como representativo. NI – não identificado / MX – xantato metálico / X<sub>2</sub> – dixantógeno.

Os diagramas de predominância de espécies (Eh vs. pH) possuem grande importância nos estudos eletroquímicos, pois deles podem ser extraídas informações importantes, como estabilidade de espécies e reações que ocorrem no sistema, por exemplo.

HAMILTON e WOODS [26] apresentaram um diagrama Eh-pH para o sistema  $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ , a 25 °C, e concentração das espécies dissolvidas igual a  $10^{-3}$  M, como mostra a Figura II.6. É possível notar que há uma grande região de estabilidade para o hidróxido férrico, principalmente em meio alcalino e em condições oxidantes e, até mesmo numa região menor, em condições redutoras. Além disso, a espécie predominante em toda faixa de pH e, em condições redutoras, é o Fe elementar. Nas mesmas condições, podem ser encontradas ainda as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  (de pH entre 0 a aproximadamente 4), FeS (de pH 4 a aproximadamente 13,5) e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , numa faixa básica com pequena região de predominância. A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) mantém-se estável em quase toda a faixa de pH e em condições moderadas de potencial tanto redutoras quanto oxidantes. Na faixa ácida e em condições oxidantes, predomina o  $\text{Fe}^{3+}$ . Este diagrama foi útil, pois confirmou as reações identificadas pelos voltamogramas cíclicos obtidos pelos autores. Em pH 4,6, a pirita pode ser oxidada a enxofre elementar:



ou a sulfato



ou ainda a hidróxido férrico



Já em solução básica (pH 9,2 e 13), a oxidação de pirita pode seguir as duas reações a seguir:



e

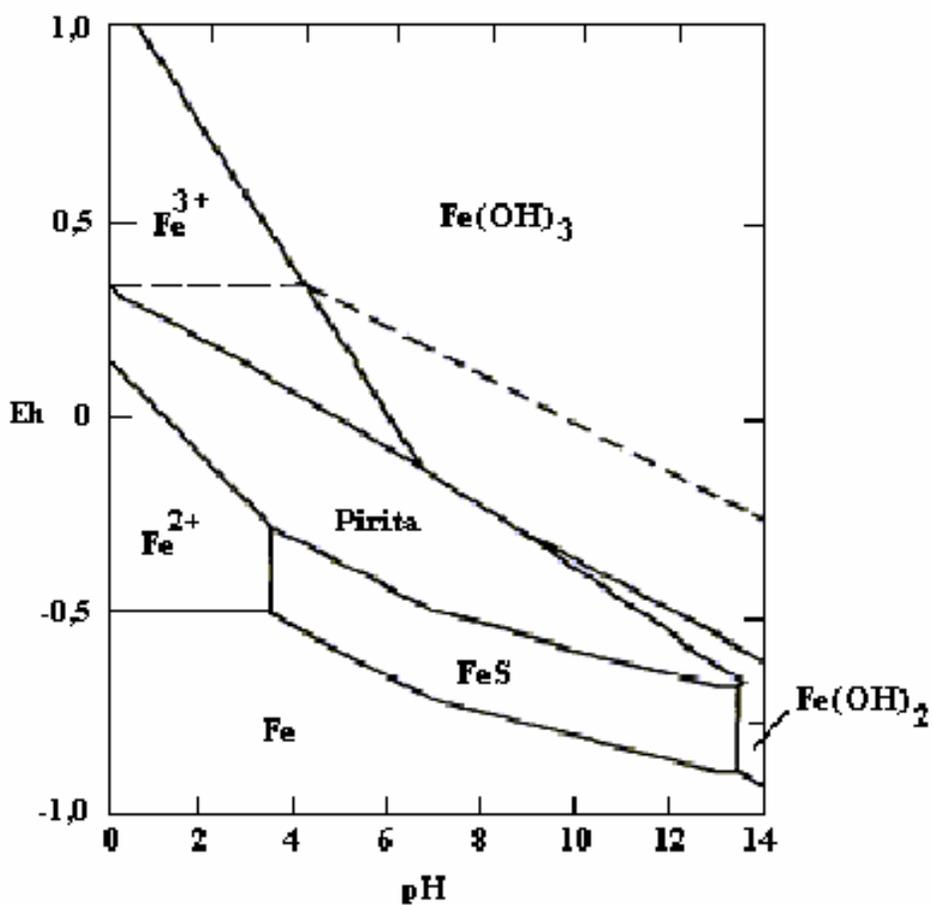
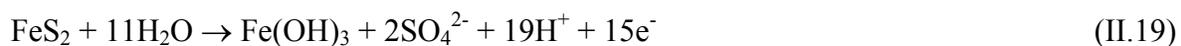


Figura II.6 – Diagrama de estabilidade Eh-pH para o sistema pirita (FeS<sub>2</sub>)-água a 25°C e concentração das espécies dissolvidas igual a 10<sup>-3</sup> M [26].

Este diagrama da Figura II.6 não mostra a região de estabilidade do enxofre elementar, que pode ser visualizada no diagrama para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O, a 25°C, como mostra a Figura II.7, apresentado por HAYES [27]. A espécie S<sup>0</sup> é estável entre -0,25 e +0,25 V, entre pH 0 e 5. A partir deste valor de pH, sua região de estabilidade é pequena.

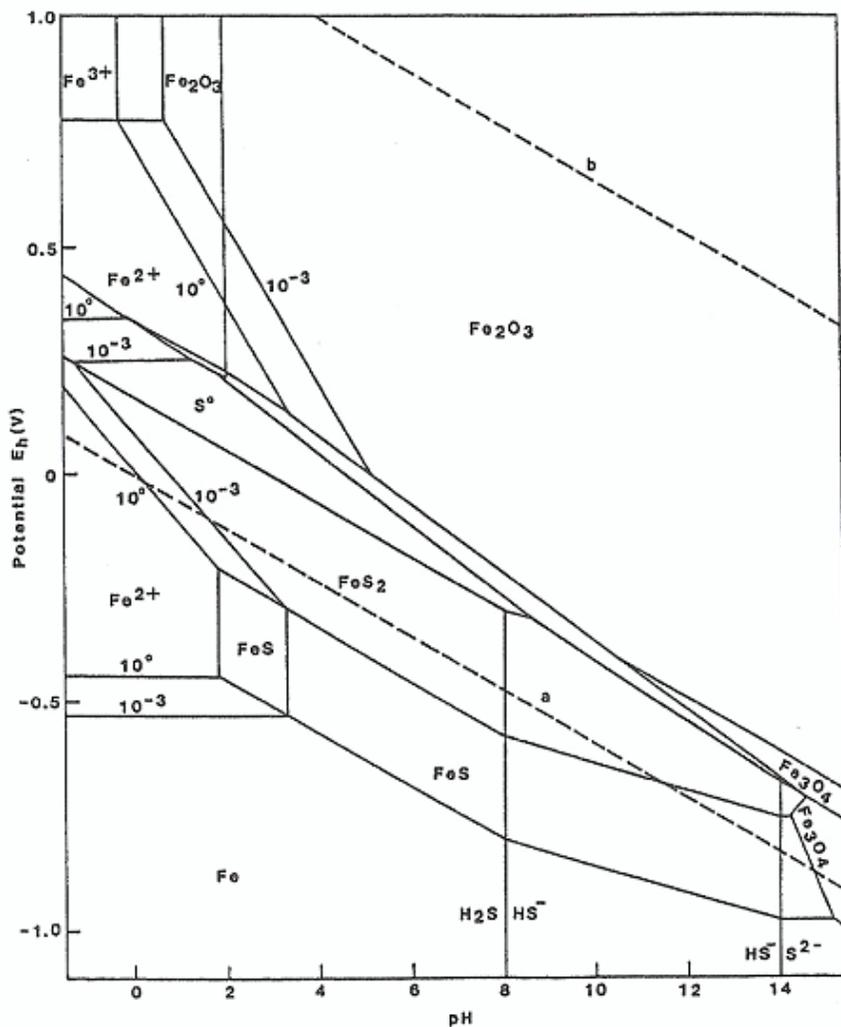
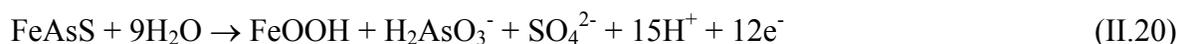


Figura II.7 – Diagrama de estabilidade Eh-pH para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25°C [27].

SANCHEZ e HISKEY [22], investigando a oxidação da arsenopirita, apresentaram que as seguintes reações globais são responsáveis pela oxidação da sua superfície:



e



Estas reações foram corroboradas pelo diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-As a 25°C, presente na Figura II.7. Pode-se observar que a região de estabilidade da espécie FeOOH ocorre numa longa faixa de pH e em condições oxidantes, confirmando as reações propostas pelos autores [22]. Além disso, a espécie predominante em toda a faixa de pH e em condições redutoras é o Fe elementar. Na faixa ácida de pH e em condições oxidantes, predominam as espécies Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Com o aumento do valor de Eh, o Fe<sup>2+</sup> perde um elétron passando a Fe<sup>3+</sup>. A arsenopirita (FeAsS) mantém-se estável na faixa aproximada de valores de pH entre 5 e 14 e em condições redutoras. Em meio fortemente alcalino e em condições redutoras, predominam as espécies Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> e Fe(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> que foram formadas devido à alta concentração de íons OH<sup>-</sup>.

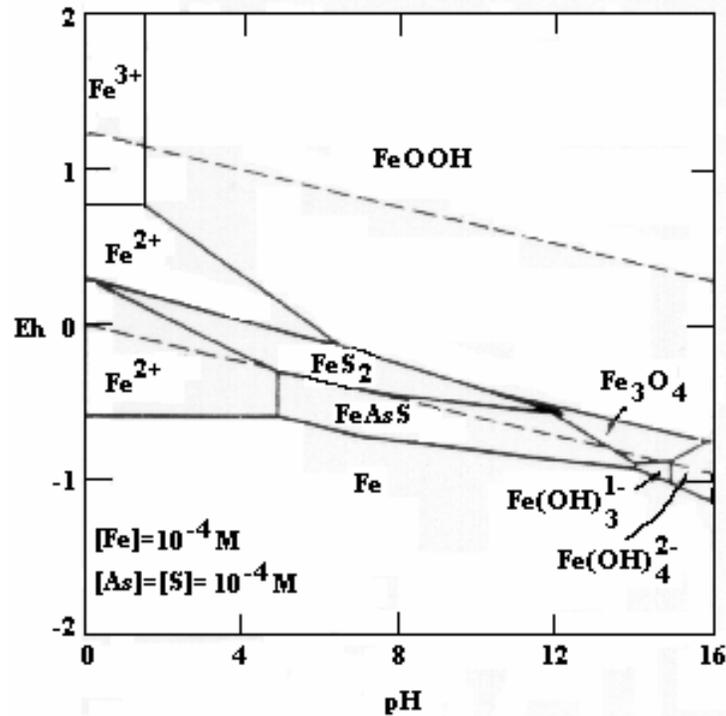


Figura II.8 – Diagrama de estabilidade E<sub>n</sub>-pH para o sistema Fe-S-As-água a 25°C [22].

HE *et al.* [28] estudaram a eficácia da flotação da pirita ativada por íons cobre na presença de espécies hidrofílicas na superfície mineral, baseados no potencial de oxidação da polpa, em condições de polpa aerada.

Em 35 mV vs. EPH, foi obtida a maior recuperação da pirita ativada, que ficou em torno de 31%. Recuperações abaixo de 10% foram alcançadas para potenciais de oxidação da polpa menores que 7 mV vs. EPH, devido à baixa concentração de xantato adsorvido sobre a superfície da pirita. Baixas recuperações da pirita também foram obtidas em valores de Eh superiores a 50 mV vs. EPH, por causa da formação de espécies oxidadas contendo ferro, como óxidos e hidróxidos de ferro, na superfície da pirita. De forma geral, a

recuperação da pirita por flotação refletiu o balanço das diversas proporções entre as espécies hidrofílicas e hidrofóbicas presentes na superfície.

Portanto, os resultados obtidos indicaram que o potencial de oxidação da polpa, Eh, é um dos principais fatores influentes na adsorção do coletor, assim como na formação de produtos de oxidação na superfície mineral.

Os efeitos do potencial de oxidação e da adição do sulfato de zinco na separação de calcopirita da pirita, em pH igual a 9,0, também foram investigados por HE *et al.* [29]. As recuperações por flotação de calcopirita e pirita em experimentos usando-se uma mistura de minerais, neste valor de pH, dependem dos valores de Eh. As flotabilidades máximas para estes minerais foram obtidas em 275 e 135 mV *vs.* EPH, respectivamente, e com separação máxima dos minerais em 275 mV *vs.* EPH. A separação seletiva dos sulfetos foi possível, pois neste valor de potencial, ocorreu a depressão da pirita, que pode ser atribuída à adsorção/precipitação de hidróxido de zinco sobre a superfície mineral, nessas condições moderadamente alcalinas, via interação eletrostática entre o hidróxido de zinco e os oxi-hidróxidos de ferro presentes na superfície da pirita. A seletividade dessa adsorção e, por conseguinte, a considerável depressão da pirita foi ocasionada devido à grande quantidade de oxi-hidróxidos de ferro formados sobre a superfície da pirita.

Em 38 mV *vs.* EPH, valor natural do sistema mineral em questão, a adição de sulfato de zinco não provocou depressão da pirita, mas sim um aumento na flotabilidade de ambos os sulfetos, porém mais pronunciado para a calcopirita. Este fato foi atribuído ao grande aumento no Eh ocorrido após a adição do sulfato de zinco no sistema [29].

A flotação e o controle da depressão da arsenopirita pela variação do pH e do potencial de oxirredução da polpa, usando xantato como coletor, foram pesquisados por VALDIVIESO *et al.* [30]. Nos ensaios de microflotação, os autores encontraram que a

flotabilidade da arsenopirita é maior utilizando baixas concentrações de xantato, em meio ácido; enquanto na faixa mais alcalina de pH, são necessárias altas concentrações de coletor. Eles concluíram que o limite entre a flotação e a depressão da arsenopirita está relacionado ao potencial reversível do par xantato/dixantógeno. Assim, para valores de Eh menores que o potencial do par em questão, a recuperação da arsenopirita é pequena, pois a formação do dixantógeno não ocorre. Com os resultados das medidas de potencial zeta, foi concluído que existem sítios de hidróxido férrico na superfície da arsenopirita oxidada, pois esta apresenta valor de ponto isoelétrico (p.i.e.) próximo ao daquele, quando está na presença de íons arsenato. Os resultados dos ensaios de microflotação confirmaram que a formação das espécies hidróxido férrico-arsenato sobre a superfície da arsenopirita promoveu condições desfavoráveis à oxidação dos íons xantato, através da redução das espécies hidróxido férrico, promovendo assim a depressão da arsenopirita.

#### **II.4 – Cronopotenciometria**

A cronopotenciometria é uma técnica na qual o potencial de eletrodo é medido, em regime transitório, quando é aplicada uma densidade de corrente constante entre um par de eletrodos. O sistema utilizado nesta técnica é composto por eletrodos de trabalho e de referência e contra-eletrodo, além de um potenciostato que forneça corrente constante e registre a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência.

Na reação seguinte, ao se aplicar uma densidade de corrente catódica constante, o equilíbrio é deslocado no sentido da redução:



A concentração da espécie oxidada na interface eletrodo-eletrólito diminui progressivamente até o esgotamento. Verifica-se uma variação da concentração da espécie oxidada em função da distância do eletrodo e do tempo e, portanto, varia também o potencial em função do tempo [31].

O intervalo de tempo entre o início da eletrólise e o momento em que a concentração da espécie oxidada atinge o valor zero na superfície do eletrodo é chamado de tempo de transição e representado pela letra grega  $\tau$ . Aplicando-se a segunda lei de Fick (equação II.10) a um processo controlado apenas por transporte de massa, em condições de difusão linear semi-infinita e resolvendo a equação para as condições de contorno correspondentes (equações (II.20), (II.11) e (II.12)), para  $x = 0$  e  $t = \tau$ , chega-se à equação (II.14), denominada equação de Sand.

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.23})$$

$$C_o(x,0) = C^0 \quad (\text{II.24})$$

$$C_o(x,t) \rightarrow C^0, \text{ quando } x \rightarrow \infty \quad (\text{II.25})$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} = D_o \left( \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{II.26})$$

$$\tau^{1/2} = \frac{nF\pi^{1/2}D_o^{1/2}C^0}{2i} \quad (\text{II.27})$$

Onde:

$\tau$  = tempo de transição

$n$  = número de elétrons

$F$  = constante de Faraday

$D_O$  = coeficiente de difusão da espécie O

$C^0$  = concentração de espécie O no seio da solução

$i$  = densidade de corrente

A equação (II.27) permite calcular a concentração do reagente no início da eletrólise determinando  $\tau$  para diferentes densidades de corrente a partir do coeficiente de difusão, supondo este independente da concentração e do número de elétrons. A avaliação do tempo de transição, da forma das curvas e do tratamento matemático dos dados potencial vs. tempo permite o estudo do mecanismo das reações eletroquímicas. Quando uma corrente é aplicada para reduzir uma espécie oxidada, verifica-se que a corrente:

- a) carrega a dupla camada elétrica até um potencial no qual a reação eletroquímica pode prosseguir;
- b) mantém a reação eletroquímica.

Nesse processo, a densidade de corrente total  $i$  pode ser interpretada como a soma de uma componente capacitiva  $i_c$  e de uma componente farádica  $i_r$ , dada pela seguinte expressão:

$$i = i_c + i_r \quad (\text{II.28})$$

Existem sistemas em que há reação eletroquímica precedida de adsorção da espécie eletroativa:



Na presença de adsorção de uma espécie eletroativa no eletrodo, a corrente no eletrodo é composta de duas componentes de acordo com a origem dos íons:

$$i = i_{\text{ads.}} + i_{\text{dif.}} \quad (\text{II.30})$$

A corrente  $i_{\text{ads.}}$  se origina da descarga dos íons chegando da camada de adsorção no eletrodo. A corrente de difusão,  $i_{\text{dif.}}$ , é determinada por um gradiente de concentração. A concentração de espécies iônicas adsorvíveis na superfície,  $\Gamma$ , é uma função do tempo e  $i_{\text{ads.}}$  é dada pela seguinte equação:

$$i_{\text{ads.}} = -nF \, d\Gamma / dt \quad (\text{II.31})$$

onde  $d\Gamma / dt$  é a variação da concentração na camada de adsorção.

Nesse sistema, supõe-se que o equilíbrio de adsorção é mantido durante a eletrólise de estado transitório, devido à taxa rápida de adsorção e de dessorção. As características corrente-tempo de transição para esse mecanismo dependem da isoterma de adsorção que relaciona  $\Gamma$  à  $(C_0)_{x=0}$ .

Para a isoterma linear e quando  $C(D\tau)^{1/2} \gg \Gamma$ , a equação corrente-tempo de transição é dada por:

$$C\tau^{1/2} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{D} \right)^{1/2} \Gamma + nF(nD)^{1/2} \frac{C^2}{2i} \quad (\text{II.32})$$

Uma curva  $C\tau^{1/2}$  vs.  $\frac{C^2}{i}$  produzirá uma linha reta com um coeficiente linear  $\frac{\left(\frac{\pi}{D}\right)^{1/2} \Gamma}{2}$  e um

coeficiente angular proporcional a  $D^{1/2}$ .

Na Figura II.8, três intervalos de tempo diferentes podem ser identificados durante um teste de cronopotenciometria [31]:

- a) De  $t_0$  a  $t_1$ : correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica, onde o potencial de eletrodo se desloca basicamente do equilíbrio ( $E_e$ ) até o potencial ( $E_i$ ), potencial de início da reação eletroquímica.
- b) De  $t_1$  a  $t_2$ : variação atenuada do potencial com o tempo, cuja duração é função da concentração da espécie eletroativa e da velocidade da reação eletroquímica.
- c) De  $t_2$  a  $t_3$ : a partir de  $t_2$ , a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo é zero e a componente capacitiva da  $i$  aumenta, devido ao carregamento da d.c.e. até um potencial para que outra reação eletroquímica se inicie.

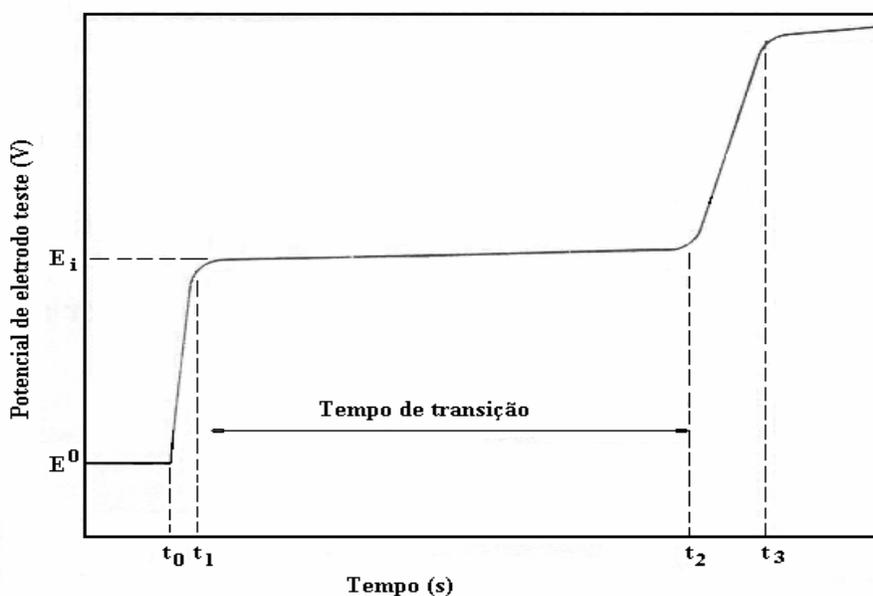


Figura II.9 – Potencial do eletrodo teste (V) em função do tempo (s) durante eletrólise galvanostática em estado não estacionário [31].

A forma da curva potencial *vs.* tempo pode fornecer uma idéia preliminar quanto à reversibilidade do processo. Também pode ser observado que cronopotenciogramas de processos irreversíveis possuem normalmente uma inflexão menos acentuada no tempo de transição, decorrente da menor variação da capacitância com o potencial e do menor carregamento da dupla camada em comparação aos processos reversíveis.

JUAREZ e DUTRA [32] utilizaram cronopotenciometria para estudar a eletrorrecuperação de ouro a partir de soluções de tiouréia. Com a obtenção dos cronopotenciogramas catódicos, os autores notaram que, para densidades de corrente superiores a 0,070 mA/cm<sup>2</sup>, existe esgotamento das espécies eletroativas sobre a superfície do eletrodo de ouro após poucos segundos. Ainda foram identificados dois patamares que correspondem à redução do complexo ouro-tiouréia (Au-TU), indicando que tal reação se dá em duas etapas. Para tal sistema, o mecanismo proposto foi o que envolve a adsorção das espécies eletroativas e um estabelecimento lento do equilíbrio de adsorção previamente à reação eletroquímica, de acordo com as reações abaixo:



Esta mesma técnica também foi utilizada com sucesso num trabalho realizado por MARTINS *et al.* [33], no qual estudaram a adsorção de albumina em monocamadas auto-arranjadas de alcanotióis sobre eletrodos de ouro. A cronopotenciometria foi útil na determinação da porcentagem de cobertura do eletrodo pela proteína, que é dependente da concentração na superfície e da orientação provável, grau de espalhamento e desdobraimento da proteína após a adsorção.

## II.5 – Adsorção de coletores sobre superfície de sulfetos

Num ensaio de adsorção, o adsorvente sólido é equilibrado com a solução e a quantidade adsorvida é calculada a partir da diminuição da concentração da solução do adsorvato. Esse comportamento é característico da adsorção irreversível, portanto se a solução sobrenadante for removida e o adsorvente estiver em equilíbrio com um solvente puro, nenhuma ou muito pouca dessorção ocorre. Tipicamente, não há evidências da formação de forte ligação adsorvente-adsorvato, nem em termos da química do sistema, nem das medidas calorimétricas diretas do calor de adsorção. É comum também o fato de que se o melhor solvente for usado ou um adsorvato fortemente competitivo, a dessorção será rápida e completa.

A irreversibilidade da adsorção ou histerese não se resume a um único tipo de sistema adsorvente-adsorvato, mas pode ser explicada de outras maneiras. Logo, é necessário postular, no mínimo, uma seqüência de duas etapas:

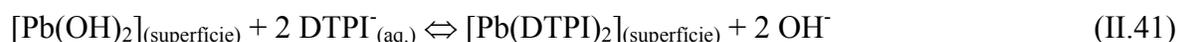
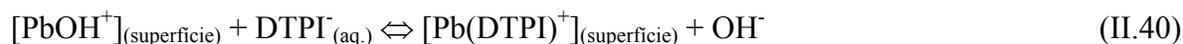


onde, A denota o adsorvato,  $A_1^s$  é o estado adsorvido primariamente, que pode estar em rápido equilíbrio com a solução e  $A_x^s$  denota algum tipo de estado da fase condensada ou polimérica.

O mecanismo de adsorção do di-isobutil ditiofosfinato sobre galena e pirita foi estudado por PECINA *et al.* [34], pelas técnicas de voltametrias cíclicas e medidas de ângulo de contato. A análise dos resultados sugeriu que o di-isobutil ditiofosfinato de sódio

(DTPiNa) interage com a galena em meio alcalino (pH 9), por mecanismos químico e eletroquímico.

Abaixo de 30 mV *vs.* EPH, acontece quimissorção sem transferência de elétrons, conforme as seguintes reações:



A precipitação de um composto metal-coletor na superfície da galena, ocorrida em potenciais acima de 30 mV *vs.* EPH, é promovida pela reação química entre o ânion DTPI e os sítios metálicos da superfície mineral. O mecanismo envolvido consiste em duas etapas: a oxidação do mineral (etapa eletroquímica):



e a formação do composto metal-coletor (etapa química):



Este mecanismo está de acordo com as medidas de ângulo de contato e com as voltametrias cíclicas realizadas.

Os resultados para a pirita, em pH 9, sugeriram que o di-isobutil ditiofosfinato de sódio interage com esse mineral de acordo com um mecanismo eletroquímico (adsorção do coletor / formação do dímero) e que ocorre em potenciais acima de - 40 mV *vs.* EPH.

Dessa forma, segundo PECINA *et al.* [34], a flotação seletiva da galena na presença de pirita poderá ocorrer para potenciais eletroquímicos inferiores a - 40 mV *vs.* EPH.

A interação entre o ditiofosfinato e a pirita também foi estudada por GÜLER [35] através das investigações de voltametria e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, pelo método da reflectância difusa (IV-TF-RD), em valores de potenciais oxidantes.

Os resultados das voltametrias cíclicas apontaram que o DTPI se adsorveu, de maneira irreversível, sobre a pirita por um mecanismo eletroquímico e causou a formação de uma camada passiva. Com a espectroscopia IV-TF-RD, foi identificado o principal composto sobre a superfície da pirita, que é o dímero  $(DTPI)_2$ , formado em soluções levemente ácidas e neutras. Por outro lado, em condições alcalinas, não foram identificadas espécies DTPI adsorvidas sobre a pirita devido à forte oxidação da sua superfície, havendo formação de oxi-hidróxidos de ferro.

GÜLER *et al.* [36] estudaram a adsorção de ditiofosfato e ditiofosfinato sobre a calcopirita, através de espectroscopia IV-TF-RD e ensaios de microflotação em tubo Hallimond.

No caso do coletor ditiofosfato (DTP), os resultados da espectroscopia IV-TF-RD revelaram que a principal espécie adsorvida sobre a superfície mineral está na forma de  $DTP^\ominus$ , em potenciais redutores e medianamente oxidantes, e de  $(DTP)_2$ , em potenciais altamente oxidantes, sob condições levemente ácidas e neutras.  $(DTP)_2$  foi produzido sobre a superfície mineral não somente pela interação eletroquímica dos íons DTP, mas também pela formação do radical ditiofosfato ( $DTP^\bullet$ ), em  $pH \approx 4,7$ .

Foram identificadas as espécies Cu-DTPI, principalmente, e  $(DTPI)_2$  nos espectros da calcopirita, na presença do ditiofosfinato (DTPI). Além disso, a partir das investigações experimentais a respeito dos coletores DTP e DTPI, os autores notaram que o DTPI se

adsorveu mais fortemente sobre a superfície da calcopirita que o DTP, devido ao fato de suas propriedades como coletor serem mais fortes, assim como por ter maior cadeia hidrocarbônica.

A adsorção de etil, propil e butil xantatos na superfície da pirita foi estudada por VALDIVIESO *et al.* [37]. As medidas de potencial zeta da pirita na presença de xantatos em diferentes concentrações comprovaram que as curvas obtidas para altas concentrações de tiocoletores estão próximas à curva de potencial zeta da pirita não oxidada, em condições alcalinas. Este comportamento pode indicar que a adsorção do xantato ocasiona um decréscimo da quantidade de hidróxido férrico sobre a superfície da pirita. Ao combinar os resultados das medidas de potencial zeta, com densidade de adsorção do xantato e produção de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , os autores chegaram à conclusão que quanto maior for a adsorção de xantato, maior será a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e mais negativo fica o potencial zeta da pirita.

De acordo com as idéias de VALDIVIESO *et al.* [37], nos sítios não oxidados da pirita ocorre a etapa de adsorção composta da reação anódica dos íons xantato a dixantógeno, conforme a seguinte reação:



Já nos sítios catódicos da superfície mineral, ocorre a reação de formação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ , de acordo com a reação abaixo:



Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  formados podem sofrer hidrólise ou oxidação a  $\text{Fe}^{3+}$  dependendo das condições que prevalecem na interface sólido/solução aquosa.

O modelo proposto pelos autores considera que a superfície da pirita seja de natureza heterogênea, organizada por mosaicos de hidróxido férrico e pirita, além de acreditarem que os íons xantato podem se adsorver especificamente sobre a superfície da pirita.

### **III. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **III.1 – Materiais**

As amostras de pirita, proveniente do Peru, e arsenopirita, do leito do jigote da Rio Paracatu Mineração (RPM), foram analisadas quimicamente por via úmida. Os resultados revelaram que a pirita é composta de 43,9 % Fe e 50 % S, enquanto a composição teórica é 46,6% Fe e 53,3% S. A composição da arsenopirita é 44 % As, 18 % S e 29 % Fe, já a teórica é 46,01% As, 19,68% S e 34% Fe.

Os reagentes utilizados foram:

- Peróxido de hidrogênio (30% v/v)
- Amil xantato de potássio
- Cloreto de potássio (99% p/p)
- Gás nitrogênio
- Éter etílico (99,5% v/v)
- Acetona (99,5% v/v)

## **III.2 – Procedimento experimental**

### **III.2.1 – Purificação do reagente amil xantato de potássio (AXP)**

Esta metodologia é descrita por CÔRTEZ [38]. Em um bécher de 500 mL foram adicionados 150 mL de acetona e aqueceu-se até a ebulição. Em seguida, sob agitação, foi adicionada certa quantidade de AXP comercial, até que a solução em ebulição apresentasse cor castanho escura, com formação de resíduo insolúvel no fundo do bécher. A suspensão foi filtrada, ainda quente, para remover tal resíduo e, ao filtrado, foi adicionada uma nova quantidade de AXP, até a saturação. Após nova filtração, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente. Adicionou-se ao novo filtrado um volume de éter etílico igual ao da solução filtrada. Assim, ocorre a precipitação do xantato, pois o éter atua como um não-solvente. O precipitado de xantato formado foi filtrado e, à solução residual, foi adicionada nova quantidade de éter etílico. Isso foi repetido até que não ocorresse mais a precipitação com a adição de éter. Em seguida, o xantato obtido foi lavado com éter etílico e transferido para um dessecador, que foi mantido sob vácuo, até a evaporação do excesso de éter e secagem dos produtos purificados.

### **III.2.2 – Medidas de potencial**

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. 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.

Foram tomadas medidas de potencial dos eletrodos minerais com e sem interligação elétrica utilizando um multímetro digital, a fim de se avaliar o efeito da interação galvânica entre a pirita e a arsenopirita sobre os valores do potencial destes sulfetos. Tais medidas foram realizadas durante um período de 120 minutos, 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. O eletrólito empregado foi uma solução de KCl  $10^{-3}$  M de pH, aproximadamente, igual a 6. Algumas medições foram realizadas na presença de AXP, em concentração igual  $10^{-2}$ M. Nesta tese, todos os valores de potencial estão em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), utilizado como eletrodo de referência.

### **III.2.3 – Medidas de ângulo de contato**

As medidas de ângulo de contato da pirita e da arsenopirita foram tomadas com os mesmos eletrodos minerais utilizados nas medições dos valores de potencial. O ângulo de contato das superfícies dos eletrodos minerais com e sem interligação elétrica foi medido com o auxílio de um goniômetro acoplado a um microcomputador. Algumas medidas foram tomadas na presença de AXP, em concentração igual  $10^{-2}$ M. Durante um período de 120 minutos, as medições foram realizadas em intervalos de 5 em 5 minutos. A célula utilizada foi a mesma das medidas de potencial. Em alguns ensaios, também foi borbulhado nitrogênio por um período de 60 minutos, previamente à execução das medições. O eletrólito empregado foi uma solução de KCl  $10^{-3}$  M de pH aproximadamente igual a 6. A reprodutibilidade dos valores dos ângulos de contato foi de  $\pm 1^\circ$ .

### III.2.4 – Medidas de área de superfície (BET)

A área de superfície pelo método BET da pirita e da arsenopirita foi determinada por meio de um equipamento ASAP 2000 da *Micromeritics Instruments Corp.*, usando-se nitrogênio ultra puro como adsorvato. Cerca de 0,6g da amostra mineral, em granulometria menor que 0,037 mm (abaixo de 400#), foi submetida a um tratamento térmico, a vácuo, a 200°C. A amostra ainda foi submetida a pressões relativas, onde um valor de volume adsorvido de nitrogênio foi obtido e usado na equação de BET para a determinação da área superficial. A área externa foi estimada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, utilizando como forma de tratamento dos dados o método t, conhecido como "t-Plot". O valor de t, que é a espessura estatística da camada adsorvida, foi calculado utilizando a equação de HARKINS e JURA *apud* TEIXEIRA *et al.* [39], descrita abaixo:

$$t = [13,90 / (0,034 - \log (P_0/P))]^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

onde,  $P_0$  é pressão de vapor do gás e P é pressão de trabalho.

Os valores de área superficial obtidos para pirita e arsenopirita foram, respectivamente, iguais a  $0,5359 \pm 0,0220 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $0,9512 \pm 0,0134 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tais valores serão utilizados nos cálculos das densidades de adsorção do AXP nas superfícies dos sulfetos.

### III.2.5 – Medidas cronopotenciométricas

As medidas cronopotenciométricas foram realizadas numa célula retangular feita de acrílico e com tampa do mesmo material. A solução utilizada como eletrólito foi de KCl,

em concentração igual a  $10^{-3}$  M. Os eletrodos utilizados foram: pirita ou arsenopirita (de trabalho), calomelano saturado (referência) e platina (contra-eletrodo). Para cada sulfeto mineral, foram realizadas medidas cronopotenciométricas utilizando-se soluções de amil xantato de potássio (AXP), nas concentrações de  $5 \times 10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M e  $1 \times 10^{-2}$  M. Em cada concentração de AXP, foram realizadas medidas quando a corrente utilizada variou entre  $1 \times 10^{-6}$  até  $5 \times 10^{-2}$  A. Para a realização de tais medidas, foi utilizado um potenciostato acoplado a um microcomputador equipado com o software M270 para aquisição dos dados.

### **III.2.6 – Ensaio de adsorção do AXP sobre superfícies de pirita e arsenopirita**

Foram realizados ensaios de adsorção do tiocoleto amil xantato de potássio (AXP), em concentrações iguais a  $5 \times 10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M e  $1 \times 10^{-2}$  M, utilizando, como substrato, amostras de pirita e arsenopirita. Para isso, 0,1 g de amostra de cada sulfeto mineral, em granulometria menor que 0,037 mm (abaixo de 400#), foi contactada com 10 mL de solução de AXP nas concentrações acima citadas. Os tubos de ensaios, devidamente vedados, foram acoplados a um agitador orbital e agitados em nível de velocidade 6, durante 15 minutos, nos ensaios que visavam o estudo do efeito da concentração do AXP na adsorção do xantato nas superfícies minerais. Nos ensaios que visavam o efeito do tempo na adsorção do coletor, os tempos de condicionamento utilizados foram 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos para uma concentração de AXP igual a  $5 \times 10^{-5}$  M. Em seguida, as soluções foram filtradas num sistema de filtração Millipore com membrana e cada filtrado foi analisado num espectrofotômetro UV-1601PC da Shimadzu Corporation.

Os valores de absorvância foram tomados em comprimento de onda igual a 301 nm. Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

Inicialmente, foi obtida uma curva de calibração do AXP em comprimento de onda igual a 301 nm, conforme pode ser visto na Figura III.1. A curva obtida é perfeitamente linear para valores entre  $1 \times 10^{-5}$  e  $9 \times 10^{-5}$ M.

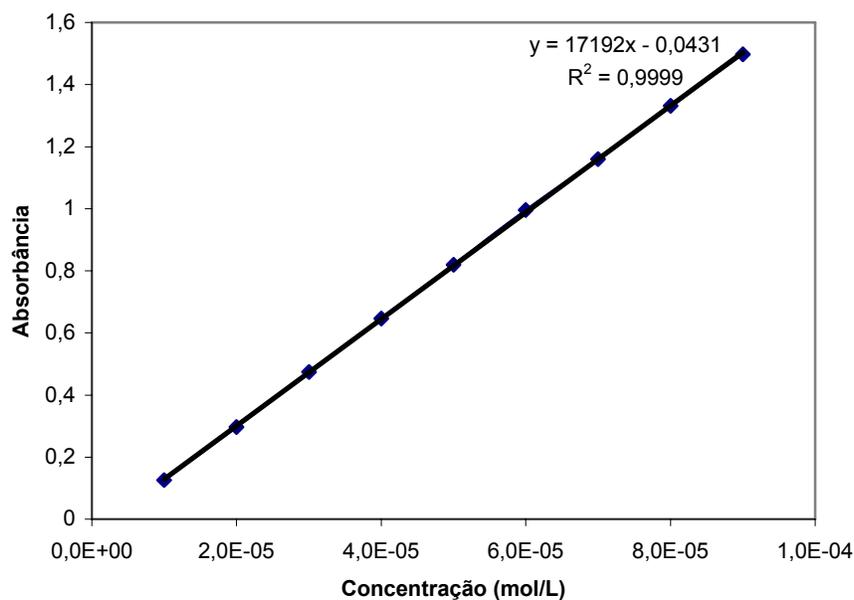


Figura III.1 – Curva de calibração do AXP em comprimento de onda igual a 301 nm.

A concentração de equilíbrio, simbolizada por  $\Delta C$ , foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$\Delta C = C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}} \quad (\text{III.2})$$

e a quantidade adsorvida foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$Q_{\text{ads.}} = \Delta C \times V_{\text{sol.}} \quad (\text{III.3})$$

onde,  $Q_{ads.}$ , a quantidade adsorvida e  $V_{sol.}$ , o volume da solução contactado.

Os valores das densidades de adsorção foram calculados pela expressão abaixo:

$$\Gamma = Q_{ads.} / a_s \times m \quad (III.4)$$

sendo,  $\Gamma$ , a densidade de adsorção ( $\text{mol/m}^2$ ),  $a_s$ , a área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e  $m$ , a massa da amostra (g).

### III.2.7 – Obtenção de imagens das amostras de pirita e arsenopirita por microscopia de força atômica

As amostras de pirita e de arsenopirita foram embutidas em resina epóxi e tratadas, quando necessário, com soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% v/v e  $10^{-2}\text{M}$  de AXP. Em geral, as imagens foram obtidas em modo de contato intermitente, utilizando um scanner do tipo trípode de  $100 \mu\text{m}$  e agulhas de silício (TopoMetrix 1660<sup>TM</sup>) montadas em uma haste com constante de mola de aproximadamente  $40 \text{ N/m}$  e frequência de ressonância na faixa de  $160\text{-}220 \text{ kHz}$ . A varredura foi feita na frequência de oscilação livre da haste e com diferentes amplitudes, dependendo da estabilidade e do contraste obtido. O *set point*, que é a medida da força aplicada pela agulha sobre a amostra, foi fixado em 20-40% da amplitude de oscilação livre. Todas as análises foram conduzidas no microscópio de força atômica TopoMetrix (Santa Clara, EUA), modelo Accurex III, do Laboratório de Microscopia de Ultra-alta resolução do PEMM/COPPE.

Os valores dos índices de rugosidade foram calculados a partir da seguinte equação:

$$\text{RMS} = 1 / NR_q^3 \sum Z_i^3 \quad (III.4)$$

## **IV. RESULTADOS**

### **IV.1 – Medidas de potencial e de ângulo de contato**

Foram tomadas medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita durante 120 minutos, como pode ser visto na Figura IV.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. Depois de uma queda até – 365 mV, aproximadamente, os potenciais da pirita apresentaram uma suave tendência ao aumento, alcançando – 356 mV ao final do experimento.

As medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita estão mostradas na Figura IV.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.

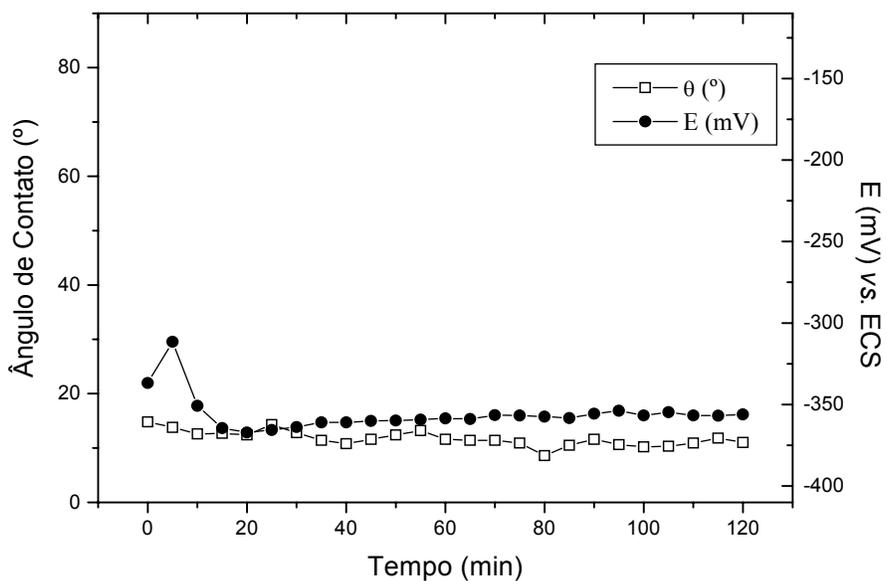


Figura IV.1 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo.

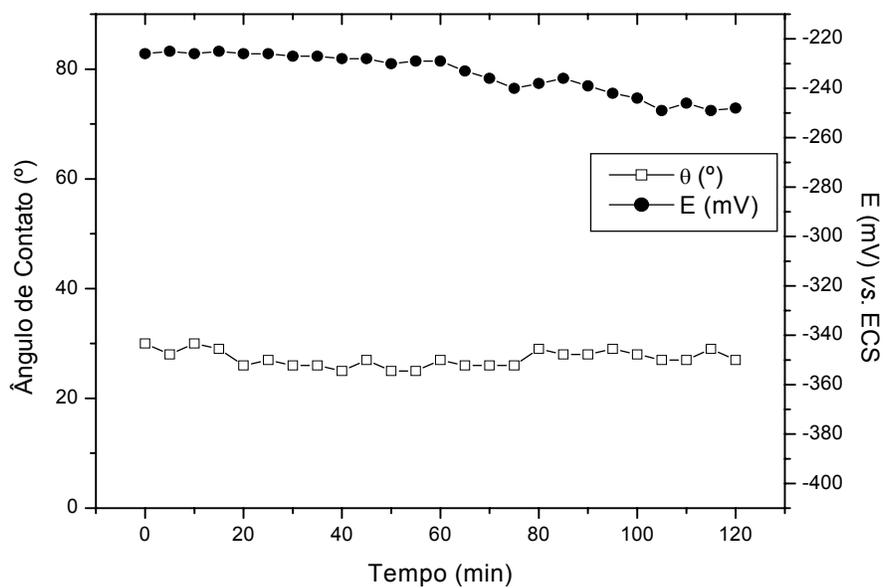


Figura IV.2 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo.

O ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e o potencial misto resultante estão apresentados na Figura IV.3. A interação galvânica ocasionou um aumento significativo no ângulo de contato da pirita, da faixa de 15-11° (Figura VII.1) para 31-24°, enquanto o ângulo de contato da arsenopirita diminuiu da faixa de 30-26° (Figura VII.2) para 14-11°. O potencial resultante decaiu suavemente de – 190 para – 210 mV ao longo do experimento. Cabe ressaltar que os valores de potencial, neste caso, referem-se 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.

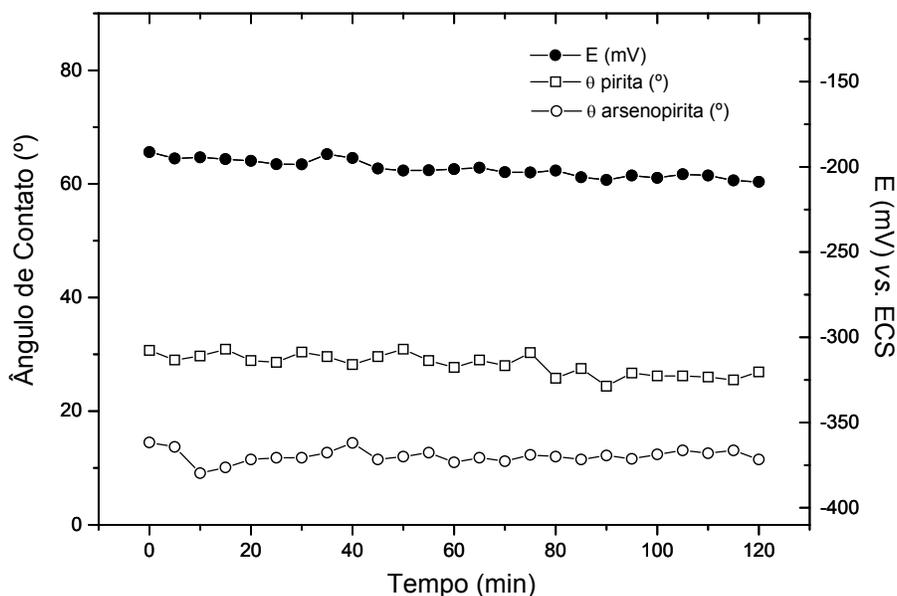


Figura IV.3 – Medidas de ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e do potencial misto resultante em função do tempo.

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 IV.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.

Na Figura IV.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.

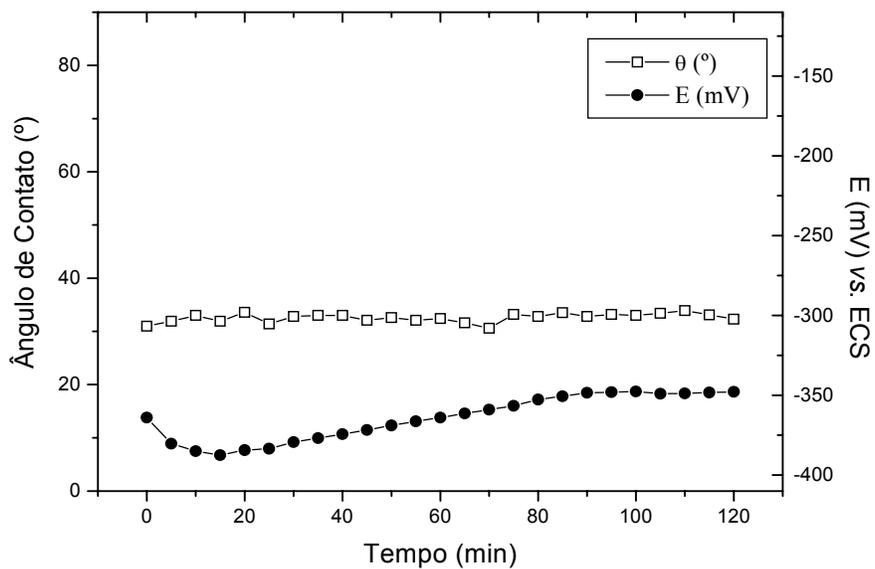


Figura IV.4 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.

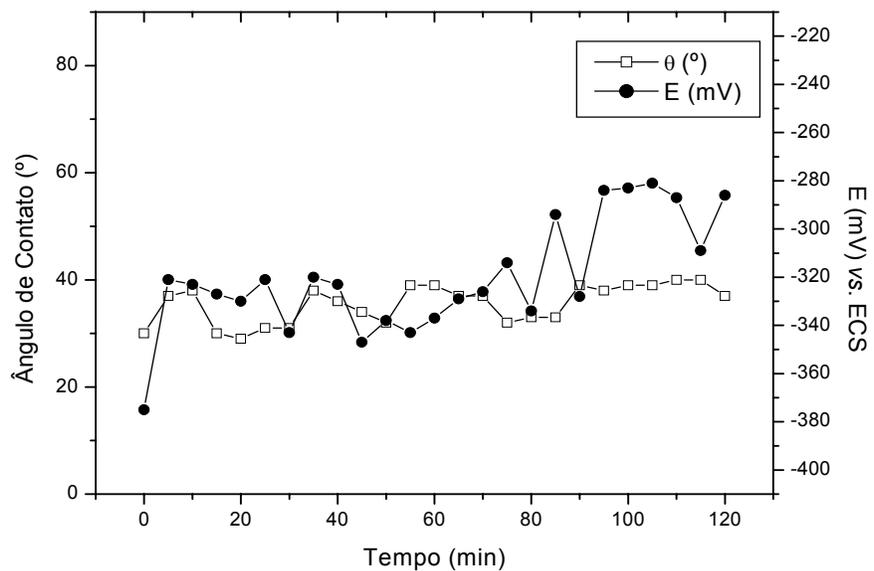


Figura IV.5 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.

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 IV.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 IV.3 e VI.6, respectivamente. 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.

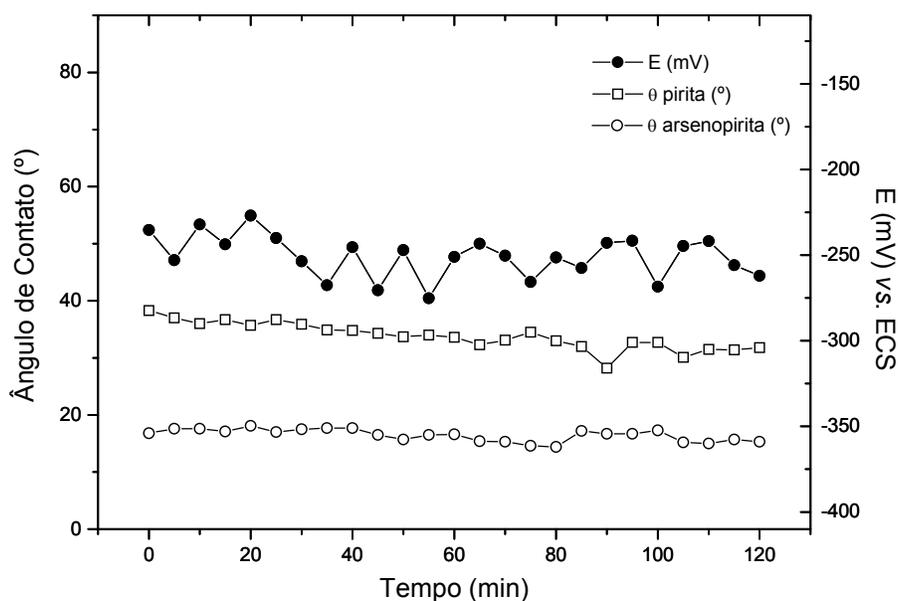


Figura IV.6 – Medidas de ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e do potencial misto resultante em função do tempo, após borbulhamento de nitrogênio.

Os próximos resultados são referentes aos ensaios realizados na presença de AXP.

Durante 120 minutos, foram tomadas medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita, na presença de  $10^{-2}$ M AXP, conforme pode ser visualizado na Figura IV.7. Os valores de ângulo de contato da pirita variaram de  $29^{\circ}$  a  $37^{\circ}$ . É possível notar que estes valores de ângulo de contato são maiores que os obtidos para a pirita na ausência do coletor AXP, que ficaram na faixa de  $15-11^{\circ}$ . Tal aumento pode ser atribuído à adsorção do tiocoleto, que provocou um aumento na hidrofobicidade da superfície mineral. O potencial da pirita foi igual a  $-349$  mV ao iniciar as medições. Em seguida, sofreu uma diminuição considerável, nos primeiros 50 minutos, até  $-485$  mV. Daí em diante, os potenciais da pirita apresentaram um aumento, alcançando  $-421$  mV ao final do experimento.

As medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita, na presença de  $10^{-2}$ M AXP, podem ser observadas na Figura IV.8. É possível visualizar que o ângulo de contato da arsenopirita variou na estreita faixa de  $32-34^{\circ}$ ; tais valores são pouco maiores que os obtidos na ausência de AXP. O potencial da arsenopirita começou em torno de  $-175$  mV e alcançou valor de  $-150$  mV após 50 minutos, permanecendo neste patamar até o final do experimento. Estes valores de potencial foram superiores aos encontrados para a arsenopirita na ausência de AXP.

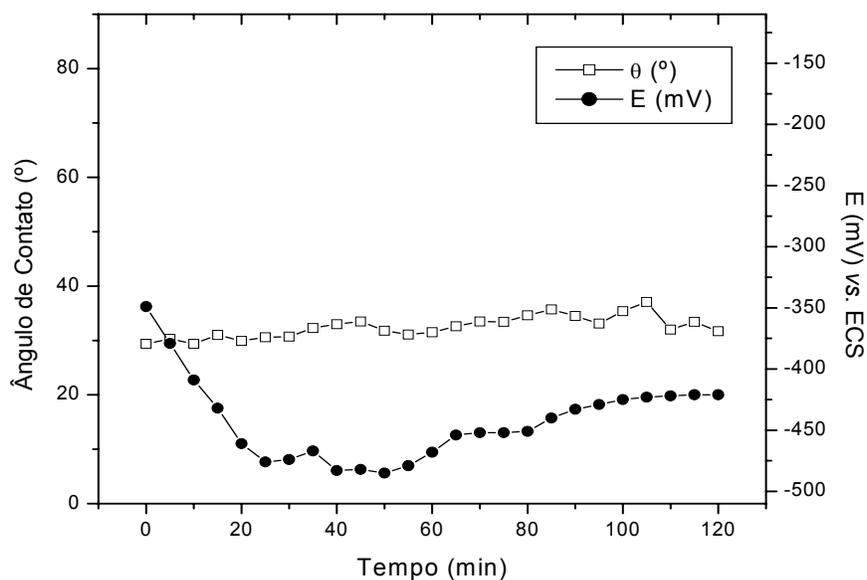


Figura IV.7 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo, na presença de  $10^{-2}$ M AXP.

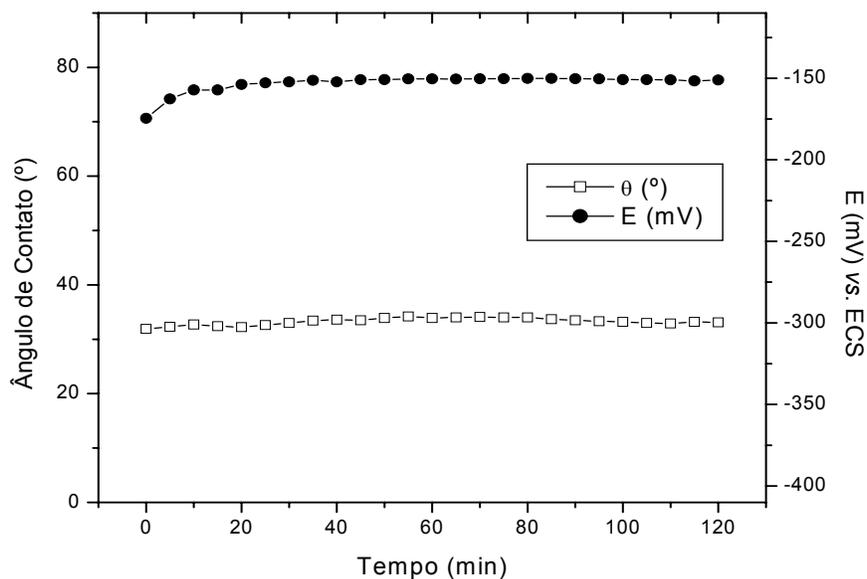


Figura IV.8 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo, na presença de  $10^{-2}$ M AXP.

O ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e o potencial misto resultante, na presença de  $10^{-2}$ M AXP, estão apresentados na Figura IV.9. A interação galvânica entre estes sulfetos provocou um aumento muito pequeno no ângulo de contato da pirita, da faixa de 29-37° para 34-38°. Estes valores de ângulo de contato ainda são pouco maiores que os obtidos para a pirita na ausência de AXP. Assim como na ausência de AXP, os valores dos ângulos de contato da arsenopirita, novamente, sofreram uma queda. O ângulo de contato inicial da arsenopirita foi igual a 20°, decaindo suavemente para 16°, após 120 minutos. Estes menores valores de ângulo de contato podem ser explicados da mesma maneira, pois o fenômeno da interação galvânica provoca um aumento da taxa de formação de produtos de oxidação hidrofílicos na superfície da arsenopirita. O potencial resultante inicial foi igual -191 mV, aumentando para -152 mV, permanecendo constante. O pequeno aumento nos valores do potencial ocorreu devido à presença do AXP no meio.

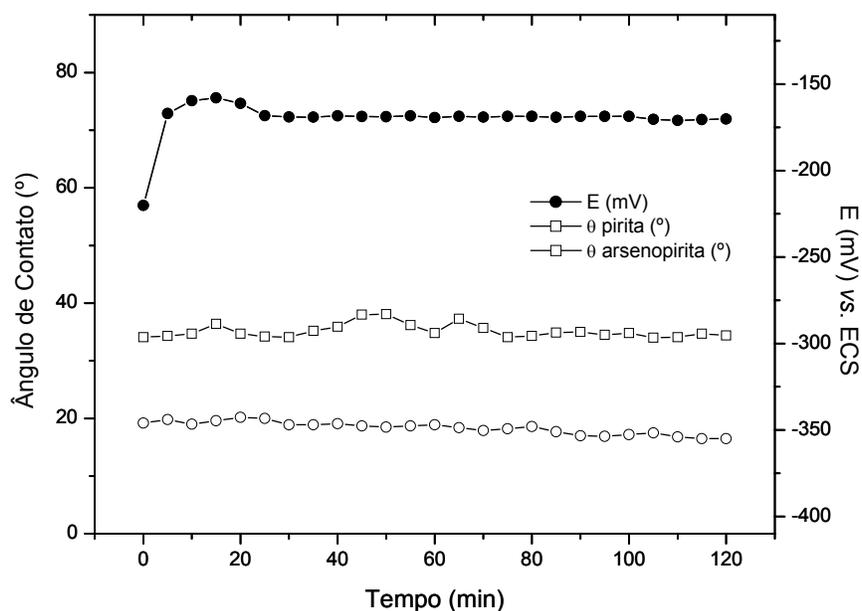


Figura IV.9 – Medidas de ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e do potencial misto resultante em função do tempo, na presença de  $10^{-2}$ M AXP.

Os valores dos ângulos de contato e dos potenciais de eletrodo da pirita em função do tempo, na presença de  $10^{-2}$ M AXP, após condicionamento por 1 hora com borbulhamento de nitrogênio, estão apresentados na Figura IV.10. Os ângulos de contato medidos durante 120 minutos foram superiores aos valores obtidos, sob a mesma condição, porém na ausência de AXP. Os valores ficaram em torno de  $39^{\circ}$ , que são pouco maiores que aqueles observados na presença de AXP, mas sem borbulhamento prévio de nitrogênio. Logo, o efeito do nitrogênio não foi tão evidente quando o AXP foi utilizado como coletor devido aos baixos valores de potencial. Os valores de potencial encontrados estão abaixo de

-450 mV, que são inferiores aos obtidos na presença de oxigênio dissolvido, estando de acordo com o esperado já que o nitrogênio elimina aquela espécie.

Na Figura IV.11 estão apresentados os valores de ângulo de contato e de potencial de eletrodo da arsenopirita nas mesmas condições descritas anteriormente. Pode-se notar que o ângulo de contato permaneceu em torno de 40°. Estes valores são, no geral, pouco 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 -200 e -175 mV, apresentando uma suave tendência ao aumento com o passar do tempo.

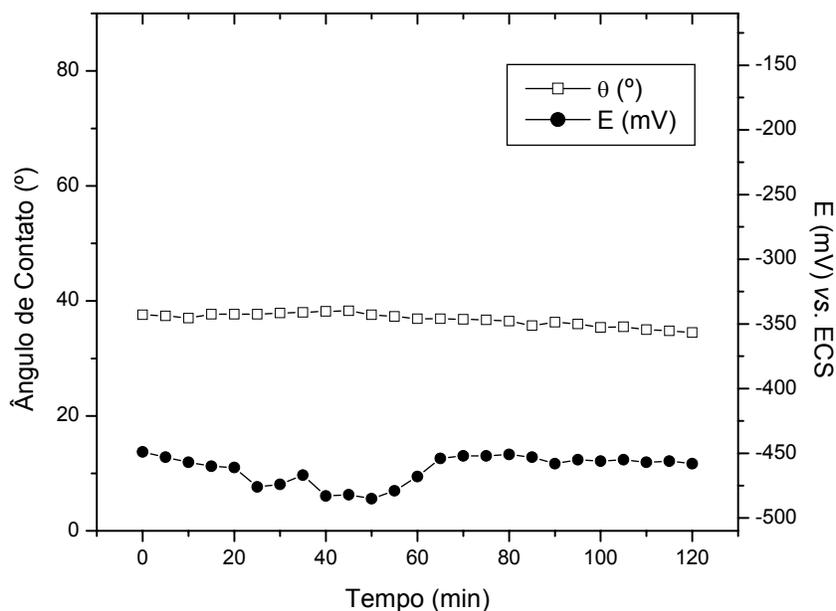


Figura IV.10 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da pirita em função do tempo, na presença de  $10^{-2}$ M AXP, após borbulhamento de nitrogênio.

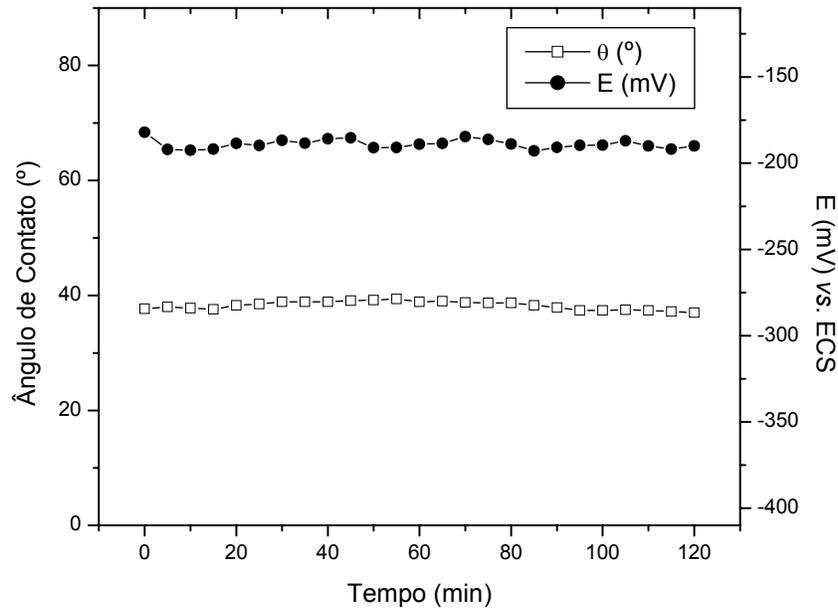


Figura IV.11 – Medidas de ângulo de contato e de potencial da arsenopirita em função do tempo, na presença de  $10^{-2}$ M AXP, após borbulhamento de nitrogênio.

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 IV.12. O condicionamento com nitrogênio proporcionou um pequeno aumento no ângulo de contato da pirita, que anteriormente ficava entre  $34-38^{\circ}$  e passou para  $38-39^{\circ}$ , conforme pode ser visto nas Figuras IV.9 e IV.12, respectivamente. Para a arsenopirita, também foi observado um pequeno aumento nos valores dos ângulos de contato de  $20-16^{\circ}$  para  $22-23^{\circ}$ . Este comportamento está associado à diminuição da formação de espécies oxidadas sobre as superfícies minerais por causa da

eliminação do oxigênio dissolvido pelo borbulhamento de gás nitrogênio. O potencial resultante iniciou em torno de  $-250$  mV, aumentando para um patamar de  $-200$  mV; tais valores são inferiores ao observados na ausência de nitrogênio, indicando um ambiente mais redutor.

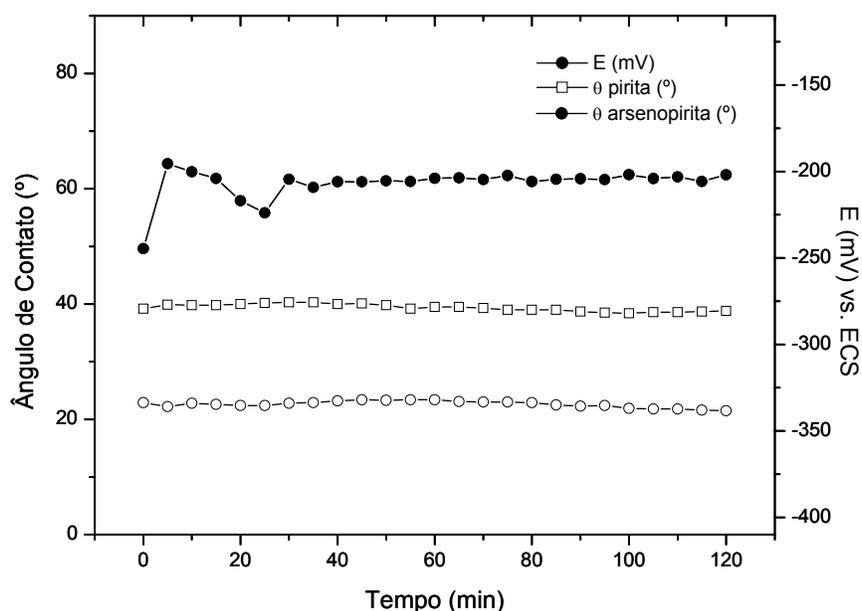


Figura IV.12 – Medidas de ângulo de contato dos eletrodos de pirita e de arsenopirita, quando conectados entre si, e do potencial misto resultante em função do tempo, na presença de  $10^{-2}$ M AXP, após borbulhamento de nitrogênio.

## IV.2 – Medidas cronopotenciométricas

Foram realizadas cronopotenciometrias utilizando-se um eletrodo de pirita a fim de estudar a adsorção do AXP sobre sua superfície. Para isso, soluções de AXP com concentrações iguais a  $5 \times 10^{-5}M$ ,  $5 \times 10^{-4}M$ ,  $5 \times 10^{-3}M$  e  $1 \times 10^{-2}M$  foram empregadas nestes ensaios. Geralmente, os valores de corrente adotados nos ensaios cronopotenciométricos variaram entre  $1 \times 10^{-6}A$  e  $5 \times 10^{-2}A$ . Os eletrodos de pirita e de arsenopirita apresentavam áreas iguais a  $0,4890 \text{ cm}^2$  e  $0,2816 \text{ cm}^2$ , respectivamente.

Após a obtenção de todos os cronopotenciogramas da pirita, em diferentes concentrações de AXP, que podem ser observados nos gráficos apresentados na Figura VII.13, foram medidos os tempos de transição em cada curva obtida para um valor de corrente.

PAUNOVIC [40] fez uma revisão sobre a técnica eletroquímica de cronopotenciometria. Neste artigo, o autor discorre sobre diversos modelos para diferentes mecanismos de reação e suas respectivas equações, em função do tempo de transição, medidos nos cronopotenciogramas. O modelo que melhor se adequar à função do tempo de transição indica um mecanismo, que é o que possivelmente ocorre no sistema em questão.

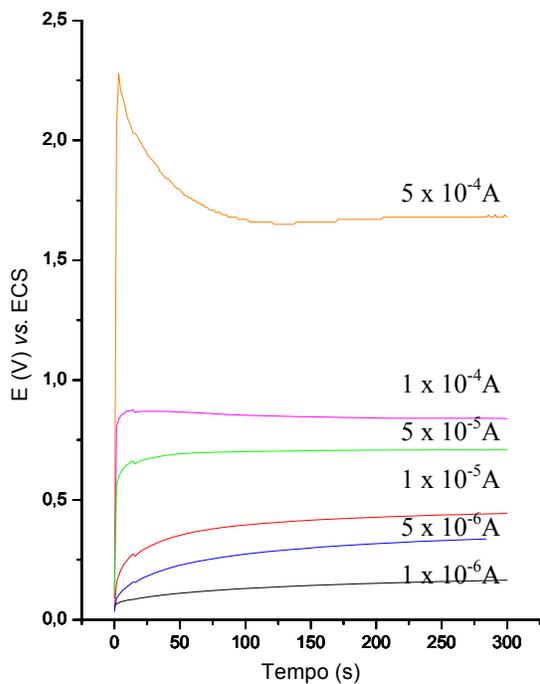
Após testar os valores de tempo de transição medidos nos cronopotenciogramas da Figura IV.13 nos diversos modelos propostos em PAUNOVIC [40], foi possível concluir que em apenas um destes os dados obtidos foram compatíveis. Ao submeter os valores de tempo de transição à confecção do gráfico  $i\tau$  vs.  $\tau^{1/2}$ , empregando a equação

$$\tau = nF\Gamma / i \quad (IV.1)$$

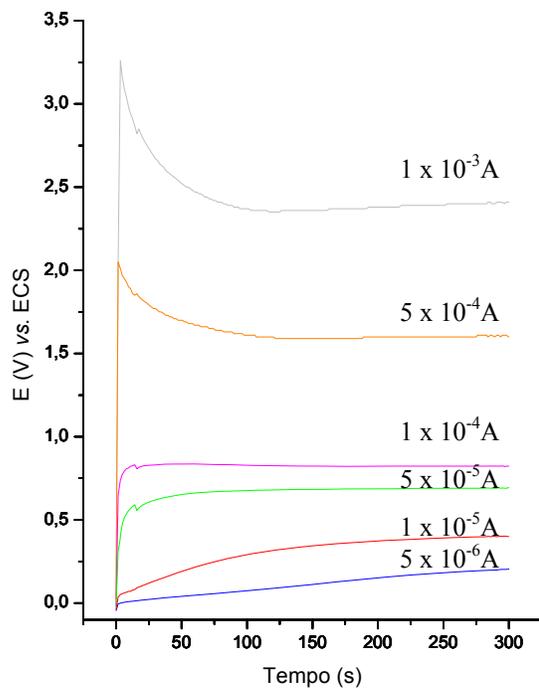
onde,  $\tau$  é o tempo de transição,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday,  $\Gamma$  é a densidade de adsorção e  $i$  é a densidade de corrente, para determinar os valores das densidades de adsorção, os pontos se adequaram bem a uma linha de tendência, como pode ser visto nas Figuras IV.14, IV.15, IV.16 e IV.17, confirmando assim que este foi o modelo que melhor atendeu aos resultados alcançados. Isso é um forte indicativo de que o mecanismo que ocorre na adsorção do tiocoleto AXP na superfície da pirita é o seguinte:



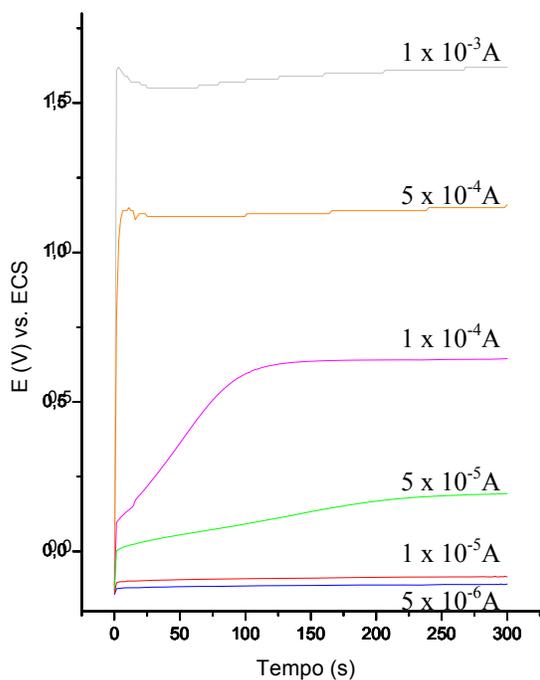
Este mecanismo mostra que a reação eletroquímica é precedida por adsorção das espécies eletroativas, com estabelecimento lento do equilíbrio de adsorção, sendo que as reações (IV.2) e (IV.3) são simultâneas.



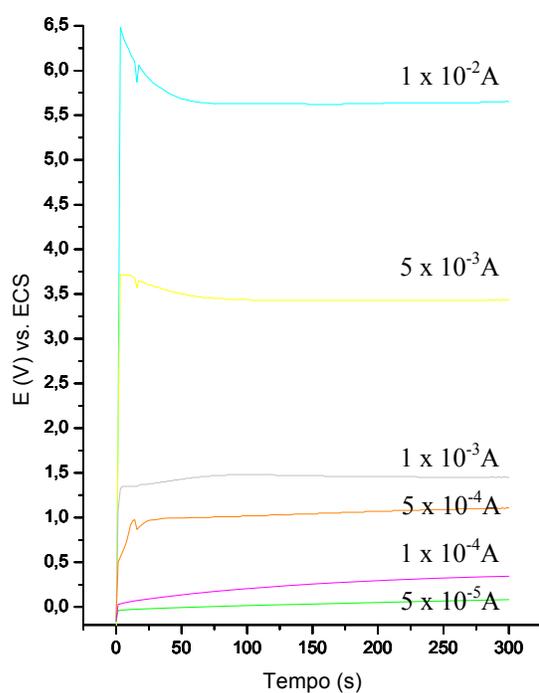
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.13 – Cronopotenciogramas da pirita na presença de: (a)  $5 \times 10^{-5}$  M AXP, (b)  $5 \times 10^{-4}$  M AXP, (c)  $5 \times 10^{-3}$  M AXP e (d)  $1 \times 10^{-2}$  M AXP.

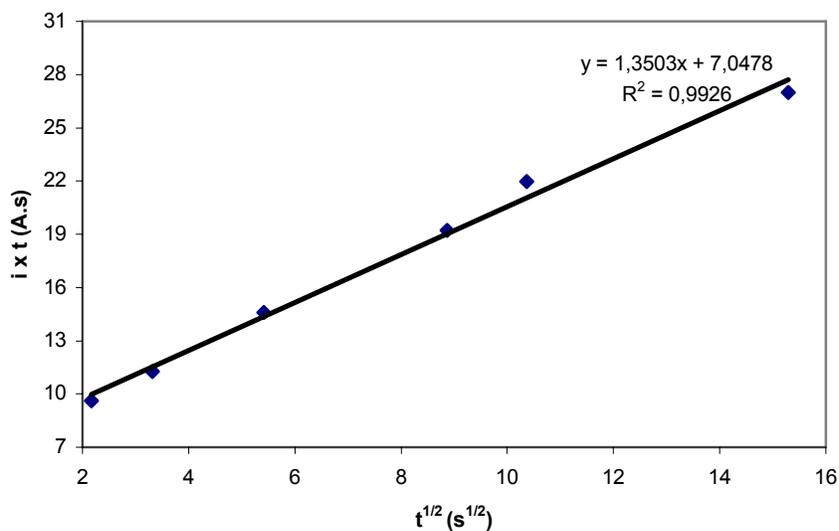


Figura IV.14 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP ( $5 \times 10^{-5} M$ ).

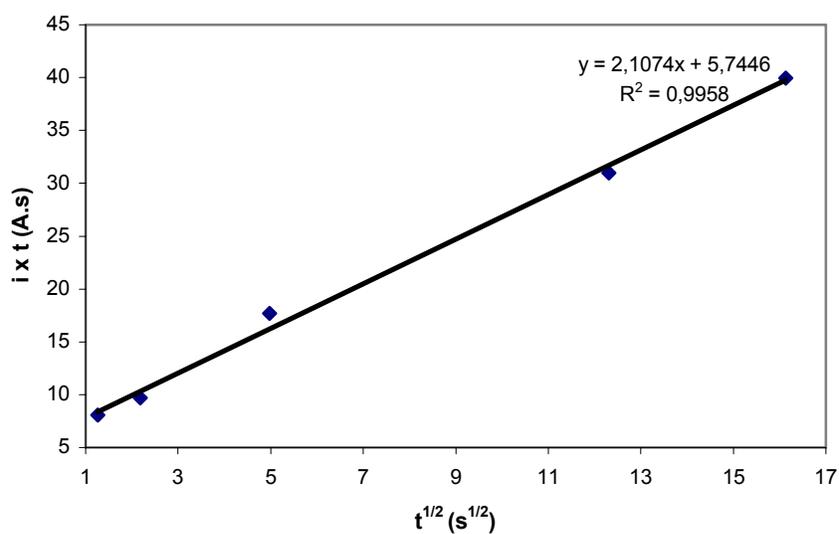


Figura IV.15 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP ( $5 \times 10^{-4} M$ ).

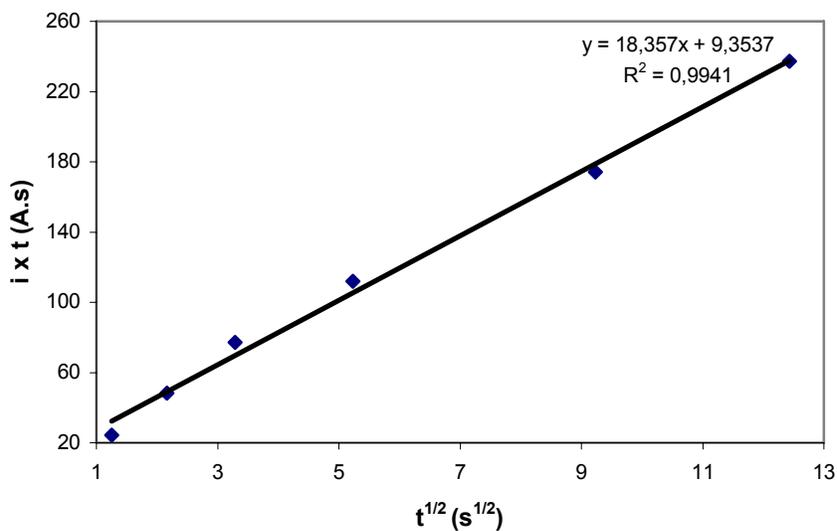


Figura IV.16 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP ( $5 \times 10^{-3}$  M).

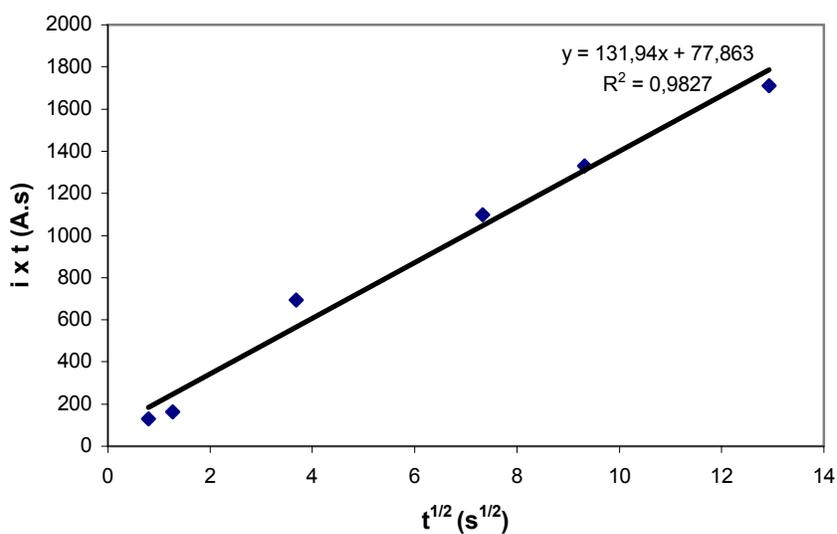
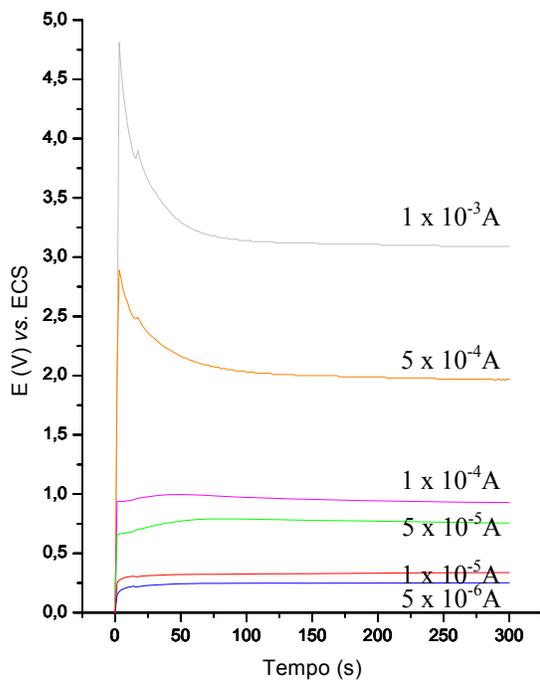


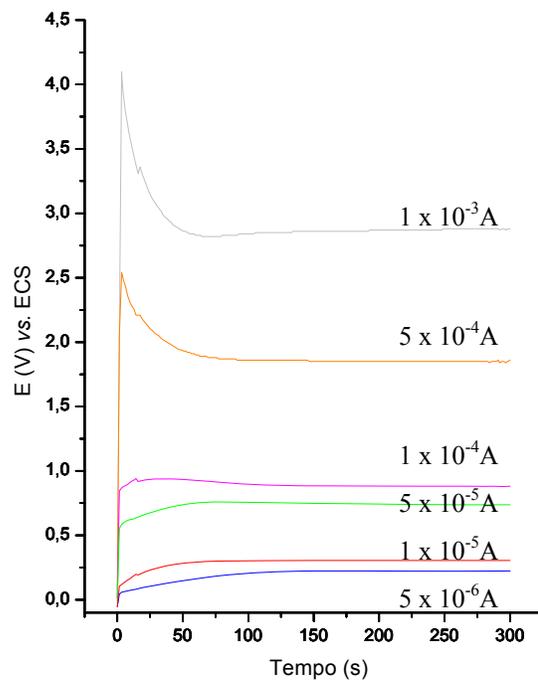
Figura IV.17 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da pirita em solução de AXP ( $1 \times 10^{-2}$  M).

As cronopotenciometrias realizadas com eletrodo de arsenopirita foram realizadas sob as mesmas condições anteriormente empregadas para a pirita.

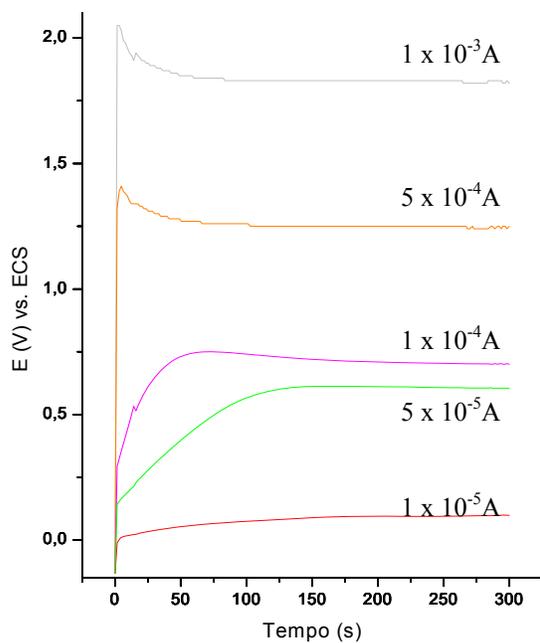
Todos os modelos propostos por PAUNOVIC [40] foram testados, empregando-se os valores de tempo de transição medidos nos cronopotenciogramas da Figura IV.18. Então, concluiu-se que, assim como no caso da pirita, em apenas um dos modelos, os dados obtidos foram compatíveis. Nas Figuras IV.19, IV.20, IV.21 e IV.22, estão apresentadas as linhas de tendência obtidas a partir dos pontos dos gráficos  $i\tau$  vs.  $\tau^{1/2}$ , calculados utilizando os valores de tempo de transição encontrados nos cronopotenciogramas da arsenopirita. Logo, estes resultados indicaram que o mecanismo que se dá na adsorção do tiocoletores AXP na superfície da arsenopirita é o mesmo ocorrido para a pirita, conforme as reações (IV.2), (IV.3) e (IV.4), sendo as duas últimas simultâneas.



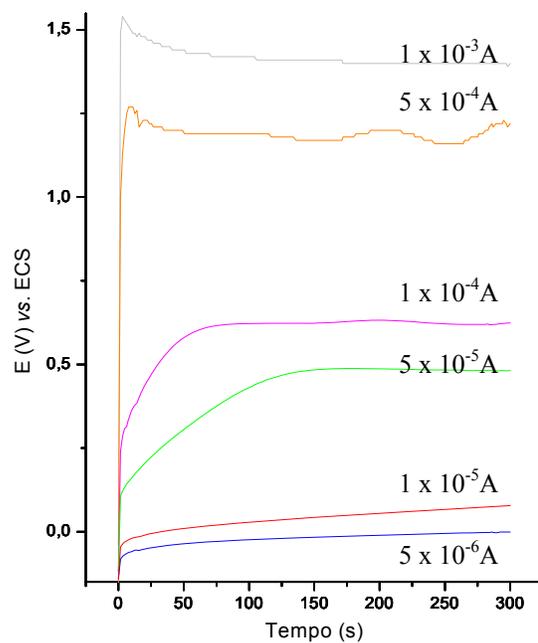
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.18 – Cronopotenciogramas da arsenopirita na presença de: (a)  $5 \times 10^{-5}$  M AXP, (b)  $5 \times 10^{-4}$  M AXP, (c)  $5 \times 10^{-3}$  M AXP e (d)  $1 \times 10^{-2}$  M AXP.

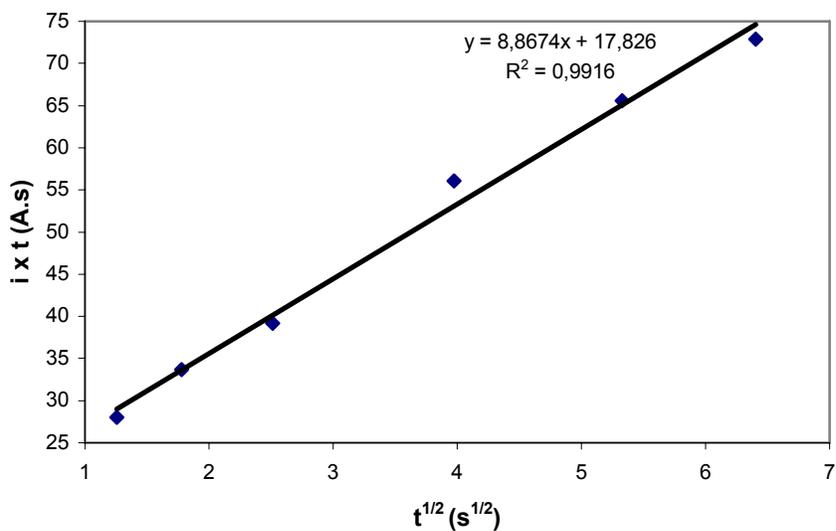


Figura IV.19 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP ( $5 \times 10^{-5}$  M).

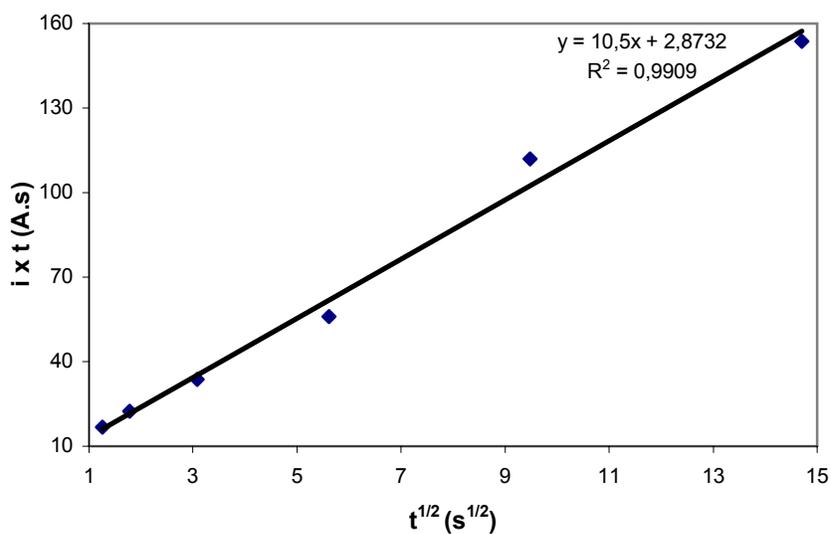


Figura IV.20 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP ( $5 \times 10^{-4}$  M).

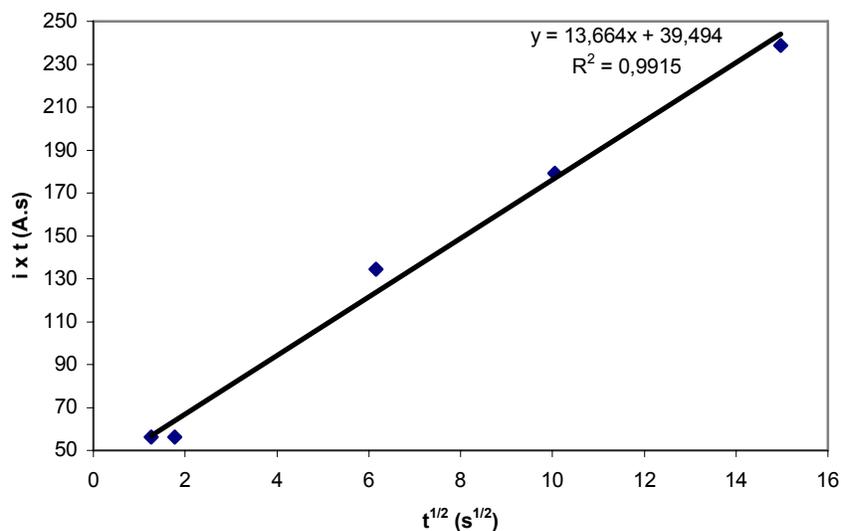


Figura IV.21 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP ( $5 \times 10^{-3}$  M).

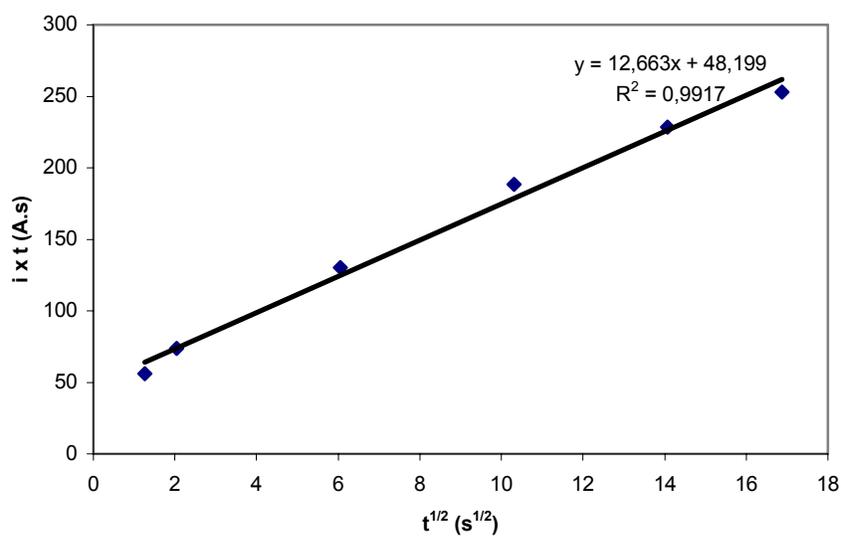


Figura IV.22 – Gráfico  $i \times t$  em função de  $t^{1/2}$  com os valores de tempo de transição obtidos nos cronopotenciogramas da arsenopirita em solução de AXP ( $1 \times 10^{-2}$  M).

### **IV.3 – Ensaios de Adsorção do AXP sobre superfícies de pirita e arsenopirita**

Os primeiros ensaios de adsorção do AXP nas superfícies de pirita e de arsenopirita foram realizados com o intuito de se estudar a cinética de adsorção. Nestes ensaios, a solução de AXP utilizada tinha concentração igual a  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ .

As Figuras IV.23 e IV.24 apresentam, respectivamente, a variação da quantidade de AXP adsorvida sobre as superfícies da pirita e da arsenopirita em função do tempo, à temperatura ambiente.

Foi possível verificar que a quantidade adsorvida de AXP praticamente não variou com o tempo, no caso da pirita, após poucos minutos, permanecendo em torno de  $0,420 \mu\text{mol}$ . Porém, pode-se notar que o estabelecimento do equilíbrio da reação de adsorção do xantato, na forma de dixantógeno, sobre a superfície da pirita ocorre entre 5 e 15 minutos.

Ao se observar a Figura IV.24, vê-se que, para a arsenopirita, o comportamento da curva é semelhante ao da pirita. A partir de 15 minutos, os valores mantiveram-se praticamente inalterados, comportando-se da mesma forma que a pirita em relação ao estabelecimento do equilíbrio da reação de formação do dímero, dixantógeno. Cabe ser ressaltado que os valores de quantidade de AXP adsorvida na superfície da arsenopirita, em torno de  $0,360 \mu\text{mol}$  após o equilíbrio, foram inferiores aos obtidos para a pirita.

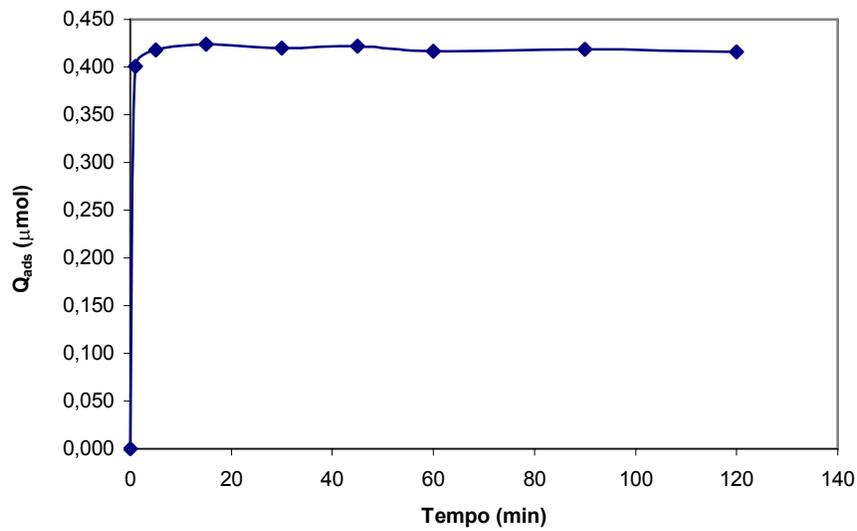


Figura IV.23 – Variação da quantidade de AXP adsorvida na superfície da pirita, à temperatura ambiente, em função do tempo.

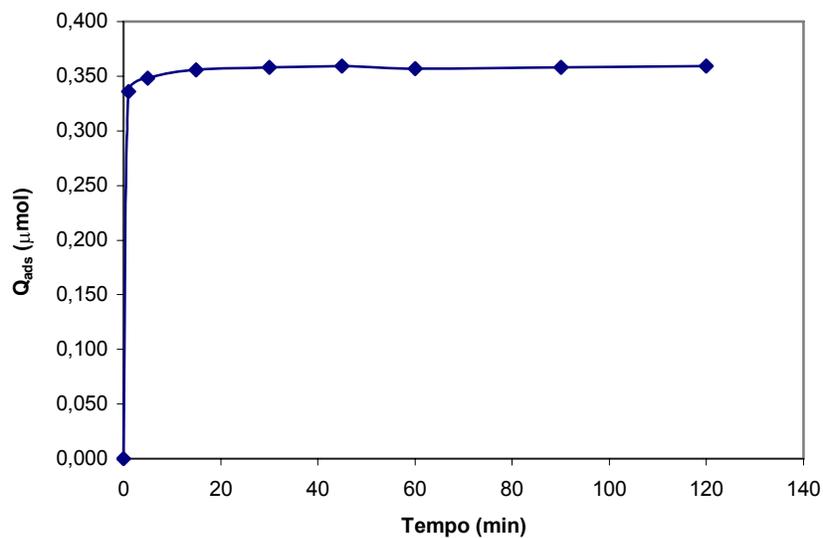


Figura IV.24 – Variação da quantidade de AXP adsorvida na superfície da arsenopirita, à temperatura ambiente, em função do tempo.

Após o estudo da cinética de adsorção, os ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito da concentração da solução do tiocoleto no fenômeno de adsorção. Vale ser ressaltado que cada ensaio foi realizado durante 15 minutos, pois, conforme os resultados acima citados, é o tempo necessário para ocorrer o equilíbrio da adsorção do AXP.

A Tabela IV.1 apresenta os valores de concentração inicial da solução de AXP utilizada nos ensaios de adsorção, concentração final após a reação de adsorção, quantidade de AXP adsorvida e densidade de adsorção do AXP na superfície da pirita. Pode-se observar que a concentração final da solução de AXP empregada apresenta valores bastante próximos, mesmo com o aumento da concentração inicial.

Tabela IV.1 – Valores de concentração inicial da solução de AXP utilizada nos ensaios de adsorção, concentração final após 15 minutos de contato, quantidade de AXP adsorvida e densidade de adsorção do AXP na superfície da pirita.

Concentração inicial ( $\mu\text{mol/L}$ )	Concentração final ( $\mu\text{mol/L}$ )	Quantidade adsorvida ( $\mu\text{mol}$ )	Densidade de adsorção ( $\mu\text{mol/m}^2$ )
10	4,54	0,0546	1,02
50	4,48	0,455	8,42
100	7,28	0,927	17,1
500	93	4,07	75,9
1000	213	7,87	146
5000	213	47,9	885
10000	230	97,7	1820
50000	213	498	9250
100000	202	998	18600

Já a Tabela IV.2 mostra os valores da concentração de equilíbrio do AXP, da densidade de adsorção, como também da energia livre padrão de adsorção do AXP na superfície da pirita. Os valores das energias livres de adsorção referentes a cada valor de concentração da solução de AXP foram obtidos pela equação de Stern-Grahame, conforme FUERSTENAU [41]:

$$\Gamma = 2rC \exp -\Delta G_{\text{ads.}}^0 / RT \quad (\text{IV.5})$$

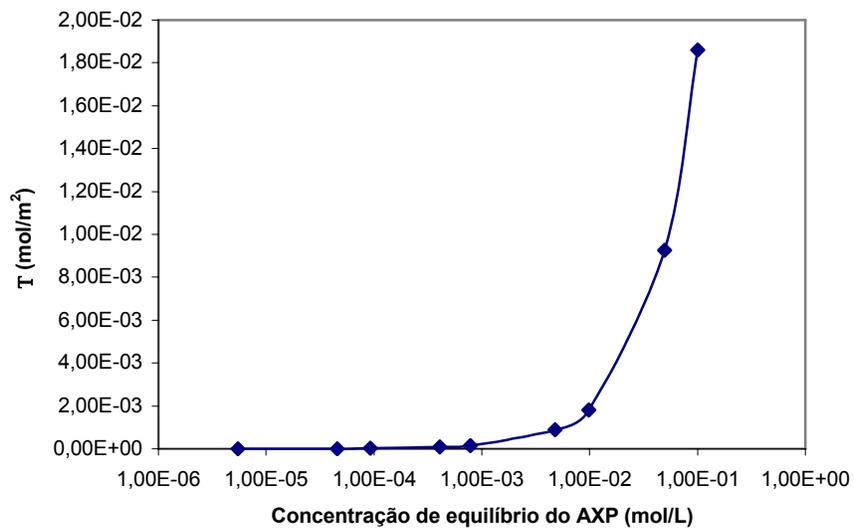
sendo, r o raio da molécula (cm) e C, a concentração (mol/cm<sup>3</sup>).

O valor da energia livre padrão de adsorção do AXP manteve-se constante, mesmo com a utilização de uma faixa extensa de valores de concentração do tiocoleto.

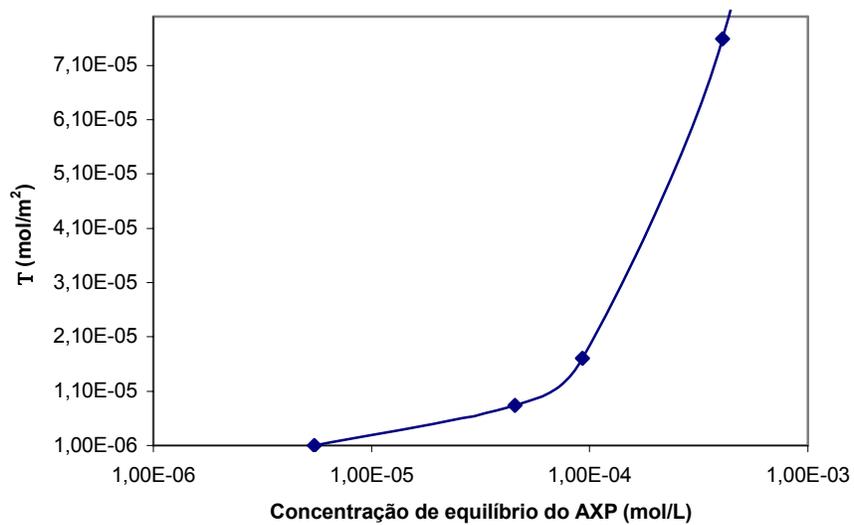
Tabela IV.2 – Valores da concentração de equilíbrio do AXP, da densidade de adsorção e da energia livre padrão de adsorção do AXP na superfície da pirita.

Concentração de equilíbrio (mol.cm <sup>-3</sup> )	Densidade de adsorção (mol.cm <sup>-2</sup> )	$-\Delta G_{\text{ads.}}^0 / RT$	$-\Delta G_{\text{ads.}}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
5,46 x 10 <sup>-9</sup>	1,02 x 10 <sup>-10</sup>	12,96	32,12
4,55 x 10 <sup>-8</sup>	8,42 x 10 <sup>-10</sup>	12,95	32,09
9,27 x 10 <sup>-8</sup>	1,71 x 10 <sup>-9</sup>	12,95	32,09
4,07 x 10 <sup>-7</sup>	7,59 x 10 <sup>-9</sup>	12,96	32,11
7,87 x 10 <sup>-7</sup>	1,46 x 10 <sup>-8</sup>	12,96	32,10
4,79 x 10 <sup>-6</sup>	8,85 x 10 <sup>-8</sup>	12,95	32,09
9,77 x 10 <sup>-6</sup>	1,82 x 10 <sup>-7</sup>	12,96	32,11
4,98 x 10 <sup>-5</sup>	9,25 x 10 <sup>-7</sup>	12,96	32,10
9,98 x 10 <sup>-5</sup>	1,86 x 10 <sup>-6</sup>	12,96	32,11

A Figura IV.25 (a) apresenta a relação entre os valores de densidade de adsorção do AXP sobre superfície da pirita e a concentração de equilíbrio deste tiocoleto. Pela figura em detalhe (b), é possível visualizar uma inflexão na curva em um valor de densidade de adsorção, aproximadamente, igual a  $1,1 \times 10^{-5}M$ . A partir deste valor e de cálculos, empregando-se o número de Avogadro e a área ocupada pela molécula numa monocamada, o valor do raio da molécula encontrado foi igual a  $2,19 \times 10^{-8}cm$ . Este valor foi útil no cálculo da energia livre padrão de adsorção do AXP na superfície da pirita, da mesma maneira utilizada em OLIVEIRA [42] e MONTE e PERES [43].



(a)



(b)

Figura IV.25 – Densidade de adsorção do AXP sobre a superfície da pirita em função da concentração de equilíbrio, à temperatura ambiente.

A Tabela IV.3 apresenta os valores de concentração inicial da solução de AXP utilizada nos ensaios de adsorção, concentração final após a reação de adsorção, quantidade de AXP adsorvida e densidade de adsorção do AXP na superfície da arsenopirita. Já a Tabela IV.4 mostra os valores da concentração de equilíbrio do AXP, da densidade de adsorção, como também da energia livre padrão de adsorção do AXP na superfície da arsenopirita.

Assim como no caso da pirita, a concentração final da solução de AXP utilizada apresentou valores bem próximos, mesmo com o aumento da concentração inicial. Além disso, a energia livre padrão de adsorção do AXP também permaneceu inalterada, mesmo empregando-se uma faixa extensa de valores de concentração do tiocoleto.

Tabela IV.3 – Valores de concentração inicial da solução de AXP utilizada nos ensaios de adsorção, concentração final após 15 minutos de contato, quantidade de AXP adsorvida e densidade de adsorção do AXP na superfície da arsenopirita.

Concentração inicial ( $\mu\text{mol/L}$ )	Concentração final ( $\mu\text{mol/L}$ )	Quantidade adsorvida ( $\mu\text{mol}$ )	Densidade de adsorção ( $\mu\text{mol/m}^2$ )
10	6,87	0,0313	0,328
50	9,2	0,408	4,28
100	8,09	0,919	9,61
500	153	3,47	36,4
1000	213	7,87	82,5
5000	195	48,1	502
10000	195	98,1	1020
50000	195	498	5160
100000	235	998	10400

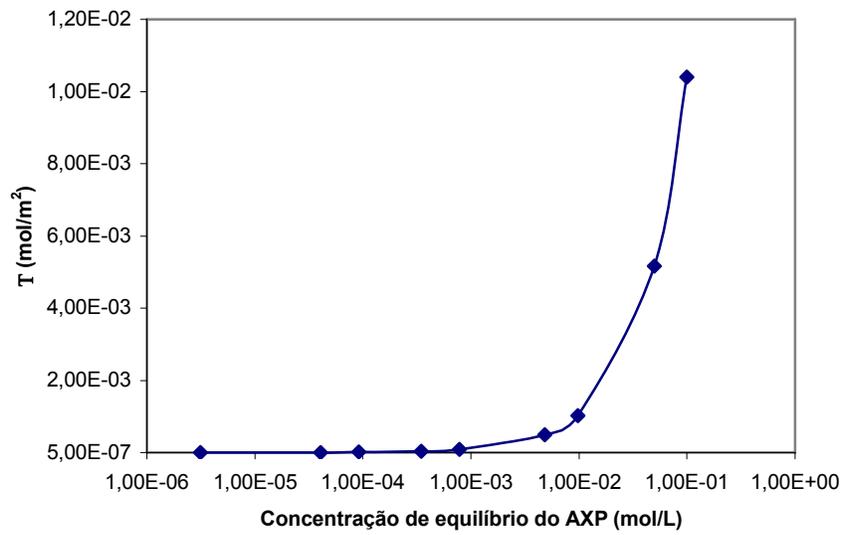
Tabela IV.4 – Valores da concentração de equilíbrio do AXP, da densidade de adsorção e da energia livre padrão de adsorção do AXP na superfície da pirita.

Concentração de equilíbrio (mol.cm <sup>-3</sup> )	Densidade de adsorção (mol.cm <sup>-2</sup> )	$-\Delta G_{\text{ads}}^0 / RT$	$-\Delta G_{\text{ads}}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$3,13 \times 10^{-9}$	$3,28 \times 10^{-11}$	12,31	30,51
$4,08 \times 10^{-8}$	$4,28 \times 10^{-10}$	12,32	30,51
$9,19 \times 10^{-8}$	$9,61 \times 10^{-10}$	12,31	30,51
$3,47 \times 10^{-7}$	$3,64 \times 10^{-9}$	12,32	30,51
$7,87 \times 10^{-7}$	$8,25 \times 10^{-9}$	12,32	30,51
$4,81 \times 10^{-6}$	$5,02 \times 10^{-8}$	12,31	30,50
$9,81 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-7}$	12,31	30,49
$4,98 \times 10^{-5}$	$5,16 \times 10^{-7}$	12,30	30,48
$9,98 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-6}$	12,31	30,50

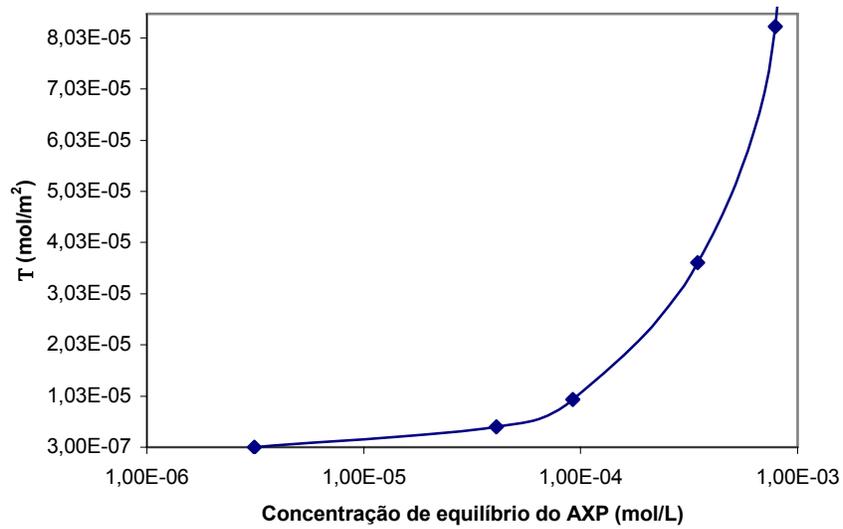
A Figura IV.26 (a) apresenta a relação entre os valores de densidade de adsorção do AXP sobre superfície da arsenopirita e a concentração de equilíbrio deste tiocoletor. Pela figura em detalhe (b), a inflexão na curva ocorre para uma densidade de adsorção próxima a  $9,61 \times 10^{-6}$ M. A partir deste valor e de cálculos semelhantes aos realizados para a pirita, o valor do raio da molécula encontrado foi igual a  $2,35 \times 10^{-8}$ cm. Com este valor, foram calculadas as energias livres padrão de adsorção do AXP na superfície da arsenopirita. Cabe ser ressaltado que as medidas do raio da molécula de xantato adsorvido nas superfícies da pirita e da arsenopirita apresentaram pequena diferença, indicando um erro experimental igual a, aproximadamente, 7,05%. Este fato pode estar relacionado com o fato

das medidas serem indiretas e calculadas pelos valores das densidades de adsorção retirados da curva  $\Gamma$  versus  $\Delta C$ .

Observa-se, pelos gráficos de densidade de adsorção do AXP sobre a superfície da arsenopirita em função da concentração de equilíbrio do AXP, que o fenômeno da adsorção ocorre em menor extensão que na pirita; fato este explicado pela maior suscetibilidade à oxidação da superfície daquele sulfeto.



(a)



(b)

Figura IV.26 – Densidade de adsorção do AXP sobre a superfície da arsenopirita em função da concentração de equilíbrio, à temperatura ambiente.

Os valores obtidos nos ensaios de adsorção de AXP no estudo do efeito da concentração deste coletor podem ser comparados com os valores encontrados nos ensaios de cronopotenciometria, conforme pode ser visto nas Tabelas IV.5 e IV.6.

Os valores das densidades de adsorção do AXP nas superfícies de pirita e de arsenopirita foram muito próximos, não divergindo mais do que uma ordem de grandeza, mesmo tendo sido obtidos por duas técnicas totalmente diferentes.

Tabela IV.5 – Comparação entre os valores de densidade de adsorção de AXP, em diferentes concentrações, na superfície da pirita, determinadas por técnicas distintas.

[AXP] (mol/L)	$\Gamma_{\text{pirita}}$ (mol/m <sup>2</sup> )	
	Ensaio de Adsorção	Cronopotenciometria
$5 \times 10^{-5}$	$0,84 \times 10^{-5}$	$3,65 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^{-4}$	$7,59 \times 10^{-5}$	$2,98 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^{-3}$	$8,85 \times 10^{-4}$	$0,49 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$0,40 \times 10^{-3}$

Tabela IV.6 – Comparação entre os valores de densidade de adsorção de AXP, em diferentes concentrações, na superfície da arsenopirita, determinados por técnicas distintas.

[AXP] (mol/L)	$\Gamma_{\text{arsenopirita}}$ (mol/m <sup>2</sup> )	
	Ensaio de Adsorção	Cronopotenciometria
$5 \times 10^{-5}$	$0,43 \times 10^{-5}$	$9,24 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^{-4}$	$3,64 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^{-3}$	$5,02 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$0,25 \times 10^{-3}$

#### IV.4 – Micrografias de força atômica das superfícies de pirita e arsenopirita

Por meio da microscopia de força atômica, foi possível obter imagens de alta resolução das superfícies de pirita e arsenopirita, sob diferentes condições, permitindo, assim, visualizar as diferenças micromorfológicas, como topografia e presença de fases distintas.

Na Figura IV.27, estão apresentadas as micrografias da pirita. A superfície apresenta cristais pequenos de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o que está em conformidade com o fato de não ter sido submetida a nenhum tratamento. Porém, cristais de tamanho maior estão presentes na superfície da pirita e podem ser atribuídos à espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou, ainda, de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , conforme os estudos de ZHU *et al.* [44] e ALBUQUERQUE JUNIOR *et al.* [45]. O simples ato de levar a amostra do sulfeto ao microscópio faz com que a mesma tenha contato com o ar atmosférico, assim o oxigênio promove sua oxidação.

Os índices de rugosidade (RMS) para a pirita não oxidada, referentes às micrografias realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente, foram iguais a 9,054 nm e 15,747 nm e a escala em Z da superfície da pirita alcançou os valores de 41,9 nm e 78,3 nm.

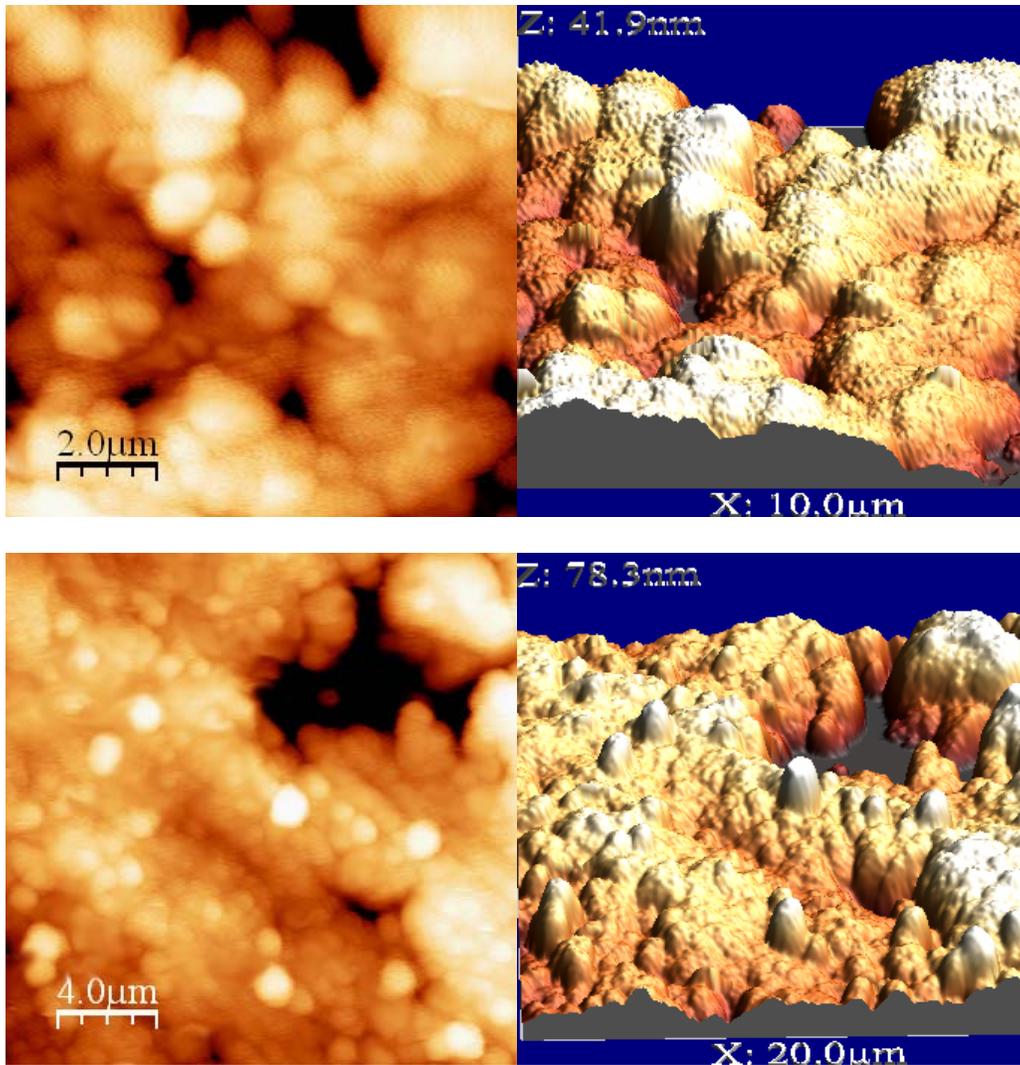


Figura IV.27 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita.

A Figura IV.28 apresenta as micrografias da pirita oxidada pela ação de uma solução de  $H_2O_2$  10% v/v. As seguintes imagens mostram um perfil totalmente diferente do observado na amostra não oxidada. Cristais grandes cobrem totalmente a superfície da pirita. As micrografias tridimensionais impressionam pelo tamanho dos grãos de hidróxido férrico em comparação com os grãos de pirita vistos nas micrografias da figura anterior.

As micrografias, realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , revelaram que os índices de rugosidade (RMS), para a pirita oxidada, foram iguais, respectivamente, a 19,476 nm e 35,236 nm e escala em Z da superfície da pirita assumiu valores iguais a 86,4 nm e 146,9 nm.

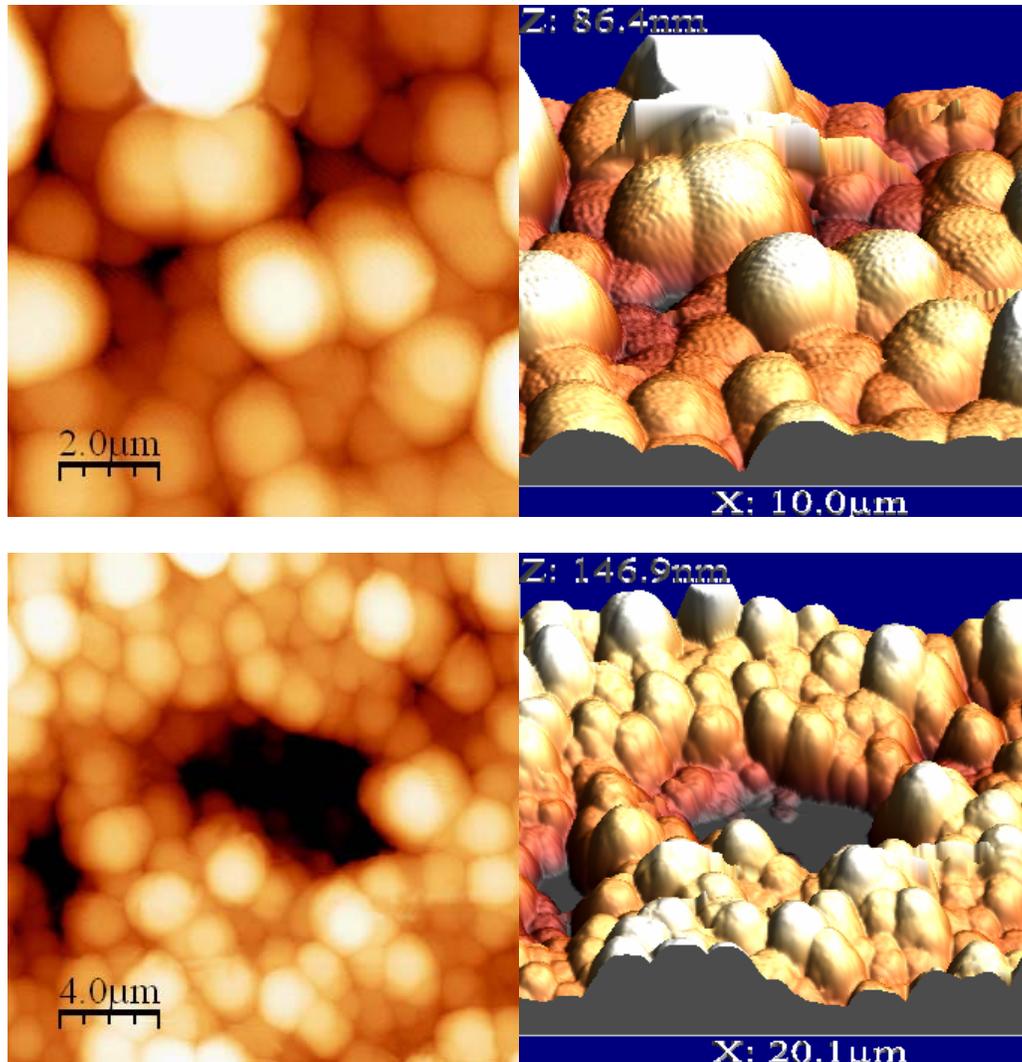


Figura IV.28 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita oxidada.

Na Figura IV.29, estão apresentadas as micrografias da pirita, após ter sido tratada com uma solução de AXP, na concentração de  $10^{-2}$ M. Os grãos de pirita foram cobertos por uma camada formada por dixantógeno. As micrografias apresentam uma cobertura de perfil homogêneo, que não existe em totalidade devido às imperfeições da superfície mineral.

Os índices de rugosidade (RMS) calculados para a pirita tratada com solução de AXP, referentes às micrografias realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu$ m, respectivamente, foram iguais a 5,974 nm e 7,480 nm e a escala em Z da superfície da pirita alcançou os valores de 25,4 nm e 31,4 nm.

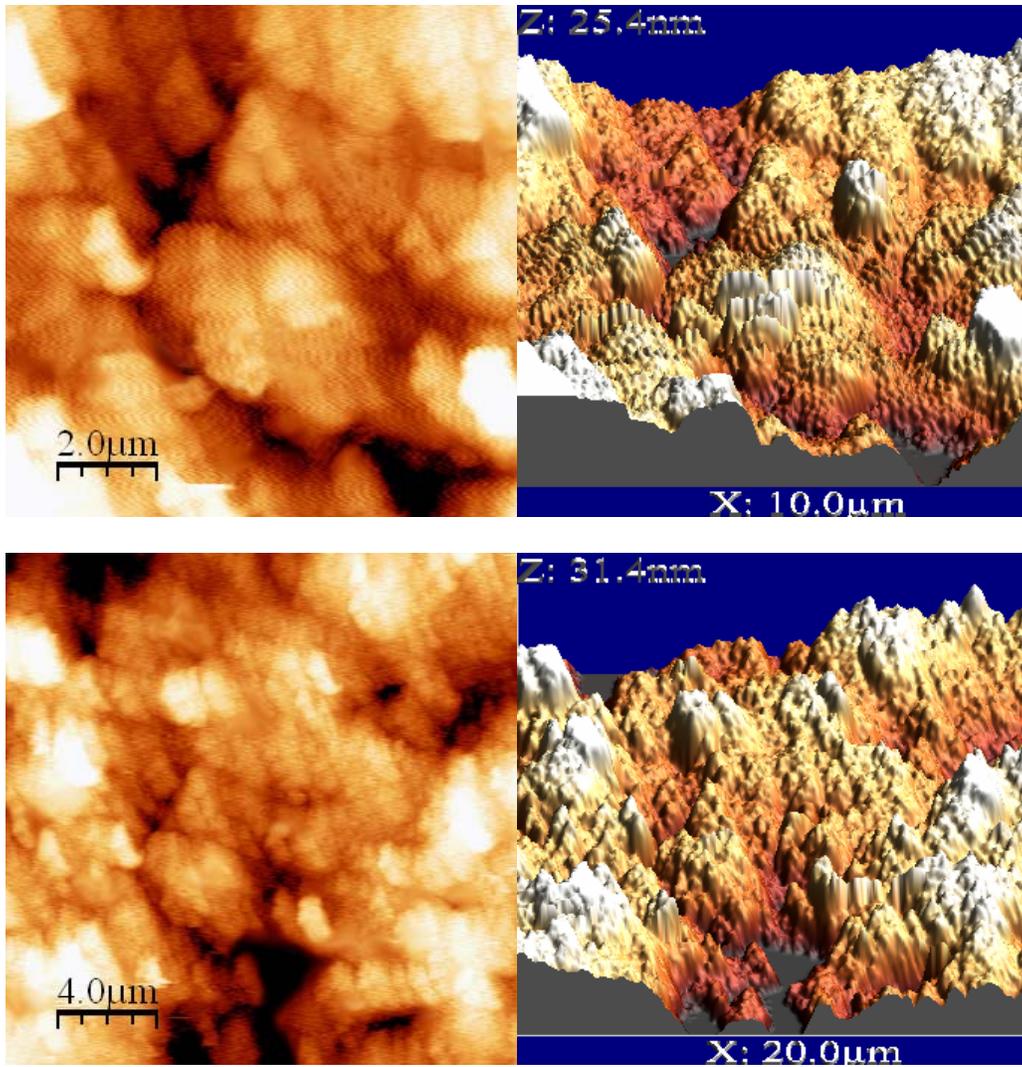


Figura IV.29 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita, na presença de AXP  $10^{-2}$ M.

As micrografias da pirita previamente oxidada e, em seguida, tratada com uma solução de AXP, cuja concentração era de  $10^{-2}$ M, podem ser observadas na Figura IV.30. Pode-se observar nestas imagens que o dixantógeno também cobriu a superfície da pirita oxidada, porém de forma menos homogênea que na amostra não oxidada. É perceptível, ainda, que o contorno dos grãos atribuídos à espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  foram mantidos, apesar de terem sido cobertos.

As micrografias, realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , revelaram que os índices de rugosidade (RMS), para a pirita previamente oxidada, na presença de AXP, foram iguais, respectivamente, a 26,183 nm e 37,689 nm e a escala em Z da superfície da pirita assumiu valores iguais a 118,5 nm e 177,4 nm.

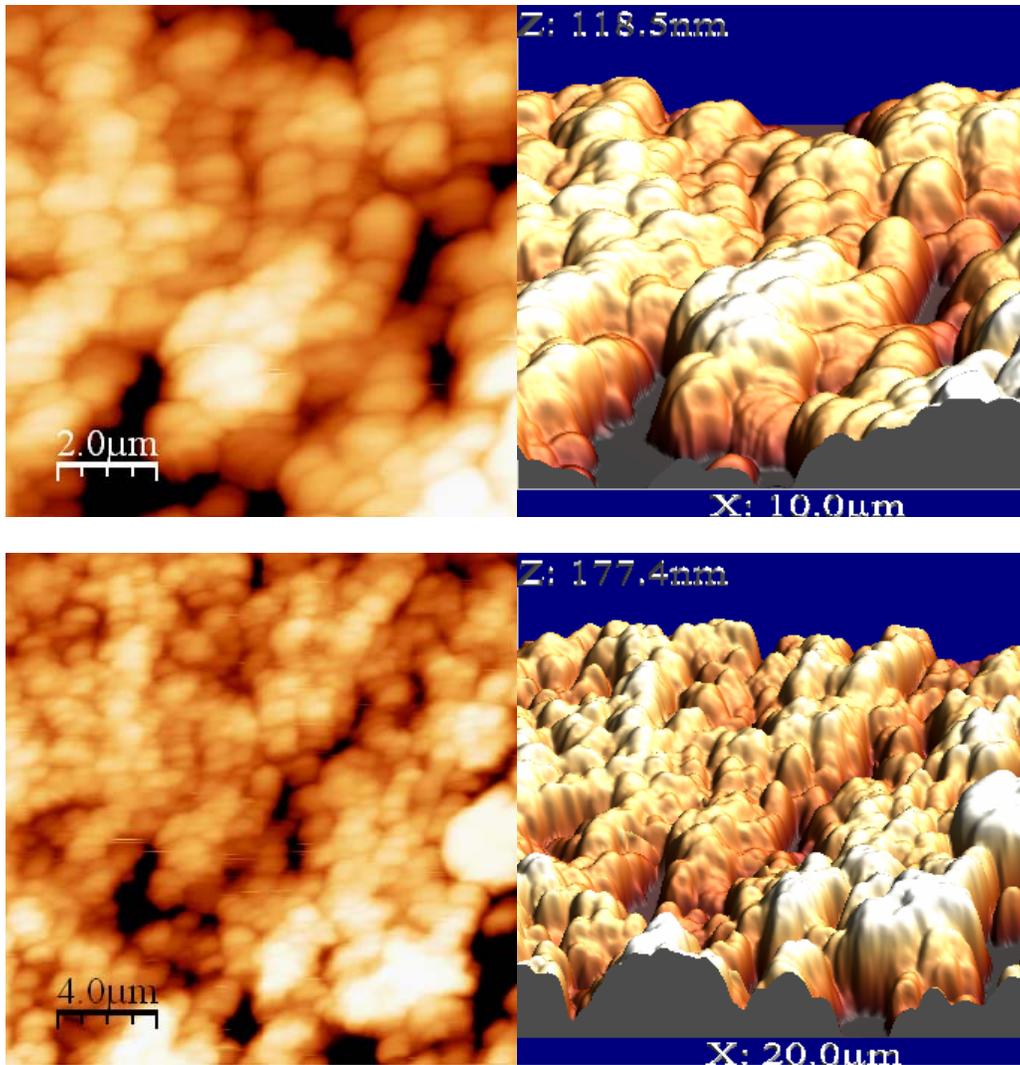


Figura IV.30 – Micrografia de força atômica da superfície da pirita previamente oxidada, na presença de AXP  $10^{-2}$ M.

A Figura IV.31 apresenta as micrografias de força atômica da arsenopirita. É possível visualizar os pequenos grãos de arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) sobre a superfície mineral. Todavia, cristais de maior tamanho encontram-se presentes na superfície das amostras, que provavelmente são de espécies oxidadas da arsenopirita, mesmo tendo tido um mínimo contato com ar atmosférico. Estes produtos de oxidação podem ter sido formados após

oxidação branda da arsenopirita, conforme SANCHEZ e HISKEY [22], sendo uma espécie possível o FeOOH. As fendas observadas na superfície da amostra podem ser atribuídas às imperfeições inerentes a uma amostra natural.

Os índices de rugosidade (RMS) para a amostra não oxidada de arsenopirita, referentes às micrografias realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente, foram iguais a 61,928 nm e 88,472 nm e a escala em Z da superfície da arsenopirita alcançou os valores de 257,3 nm e 365,3 nm.

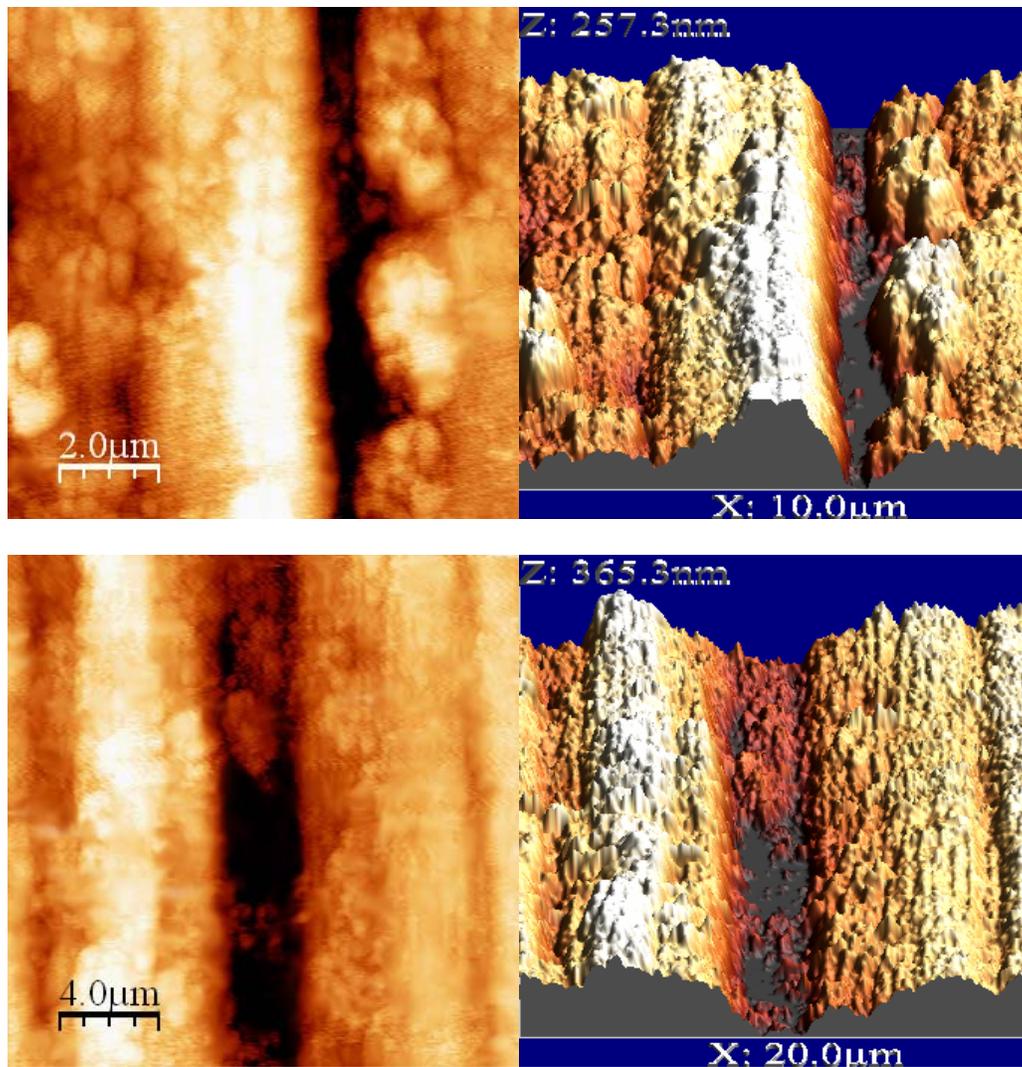


Figura IV.31 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita.

Após ter sido previamente oxidada em solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% v/v, foram obtidas micrografias de força atômica da arsenopirita, que podem ser vistas na Figura IV.32. Logo, pela análise das micrografias, nota-se que a oxidação da arsenopirita promove uma mudança significativa em sua superfície quanto às espécies presentes, como também quanto seu perfil.

As micrografias realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , revelaram que os índices de rugosidade (RMS), para a arsenopirita oxidada, foram iguais, respectivamente, a 10,203 nm e 12,042 nm e a escala em Z da superfície da arsenopirita assumiu valores iguais a 47,9 nm e 49,7 nm.

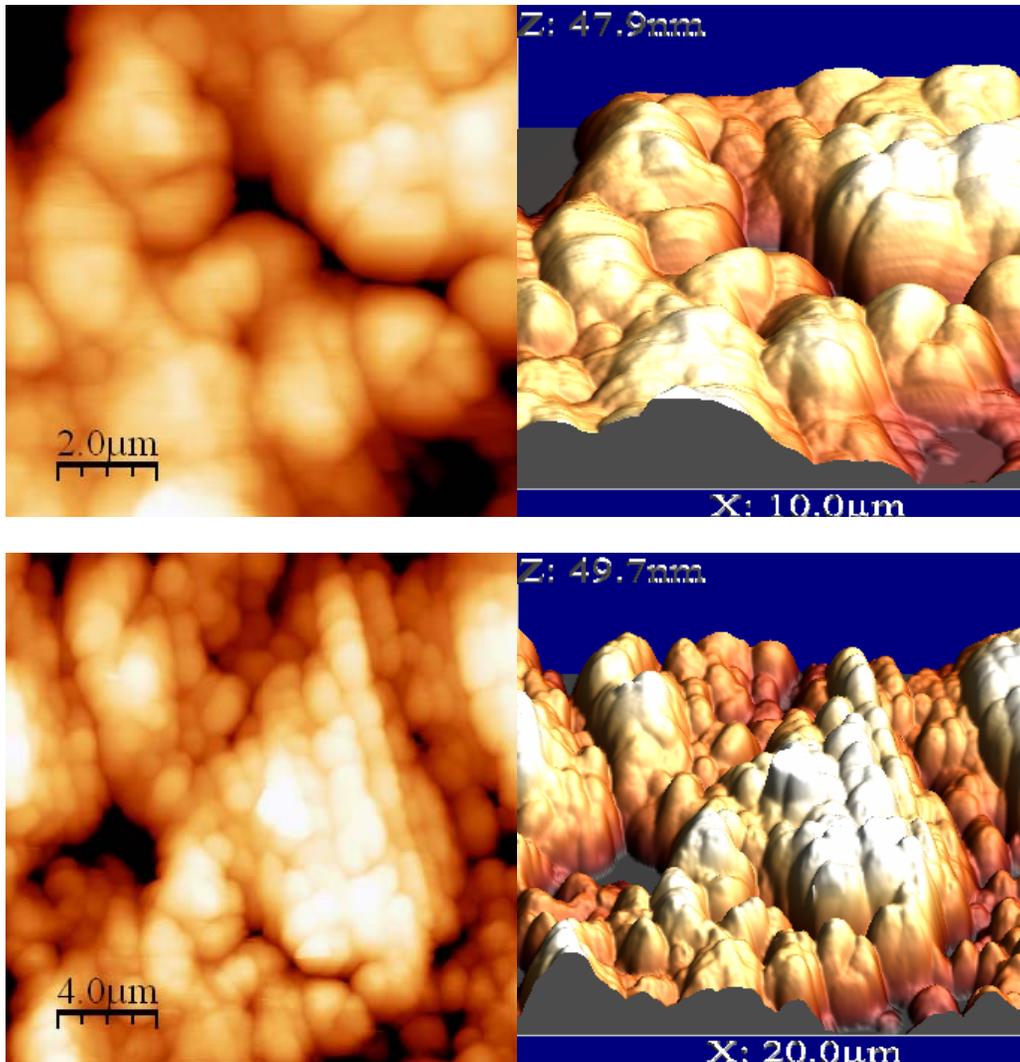


Figura IV.32 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita oxidada.

Na Figura IV.33, estão apresentadas as micrografias da arsenopirita, após ter sido tratada com uma solução de AXP, cuja concentração era de  $10^{-2}M$ , a fim de estudar a adsorção deste coletor sobre a superfície mineral. As imagens mostram que os grãos de arsenopirita foram cobertos por uma camada formada, possivelmente, pelo dixantógeno. É evidente que tal cobertura se deu sobre grãos de tamanho maior que o dos originais encontrados para a arsenopirita não oxidada.

Os índices de rugosidade (RMS) para a arsenopirita tratada com solução de AXP, referentes às micrografias realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu m$ , respectivamente, foram iguais a 17,243 nm e 29,692 nm e a escala em Z da superfície da arsenopirita alcançou os valores de 73,0 nm e 127,4 nm.

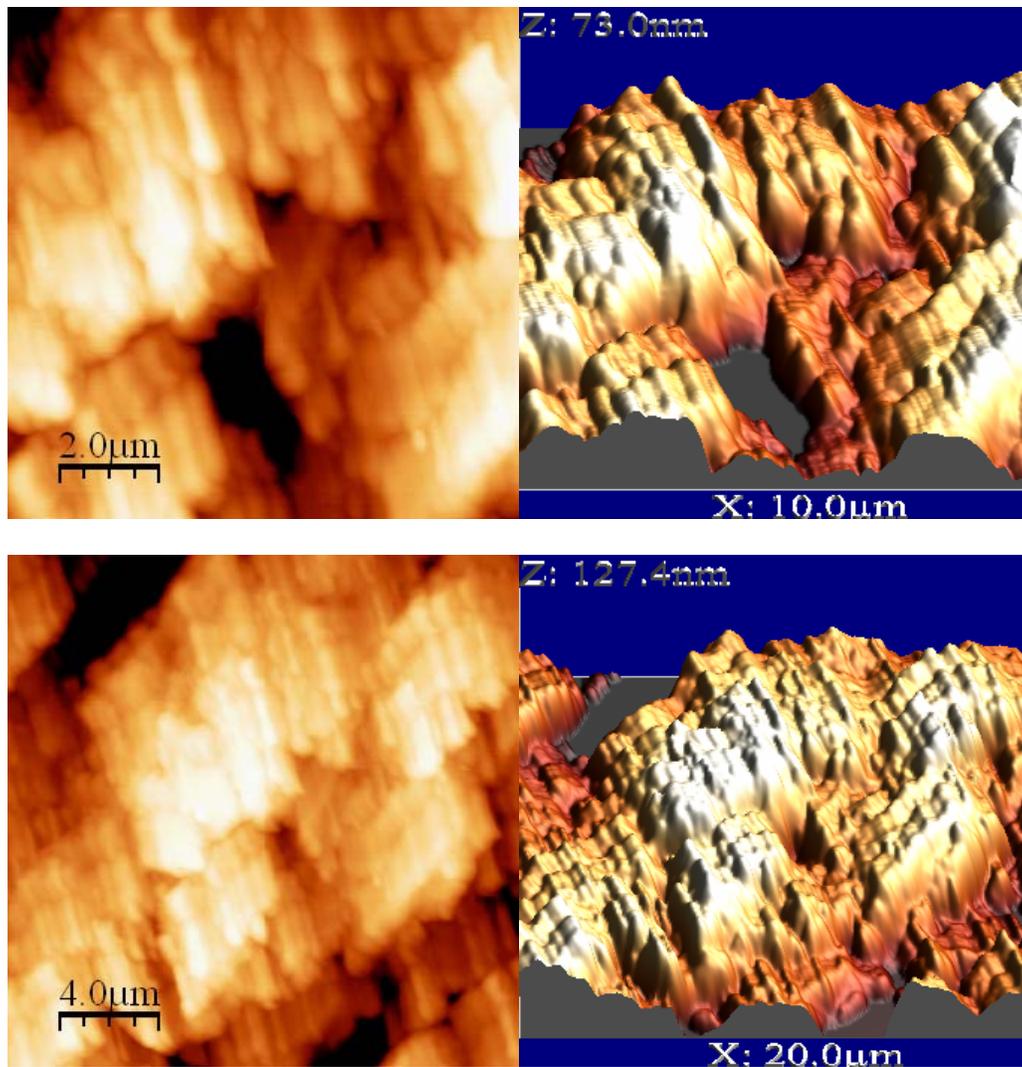


Figura IV.33 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita na presença de AXP  $10^{-2}$ M.

A micrografia da arsenopirita previamente oxidada e, em seguida, tratada com uma solução de AXP, cuja concentração era de  $10^{-2}$ M, pode ser observada na Figura IV.34. Pode ser observado nestas micrografias que o dixantógeno não cobriu efetivamente a superfície da arsenopirita oxidada, assim como o fez na superfície da amostra não oxidada. Isto ocorreu porque a presença dos produtos de oxidação sobre a superfície mineral inibe a

adsorção dos íons xantato, na forma de seu dímero. Além disso, os contornos dos grãos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mantiveram-se muito evidentes nestas imagens; efeito este mais pronunciado que o encontrado no caso da pirita, haja visto que este é um sulfeto mais nobre que a arsenopirita.

As micrografias realizadas em regiões da amostra iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , revelaram que os índices de rugosidade (RMS), para a arsenopirita previamente oxidada, tratada com solução de AXP, foram iguais, respectivamente, a 7,188 nm e 7,765 nm e a escala em Z da superfície da arsenopirita alcançou os valores de 29,8 nm e 33,2 nm.

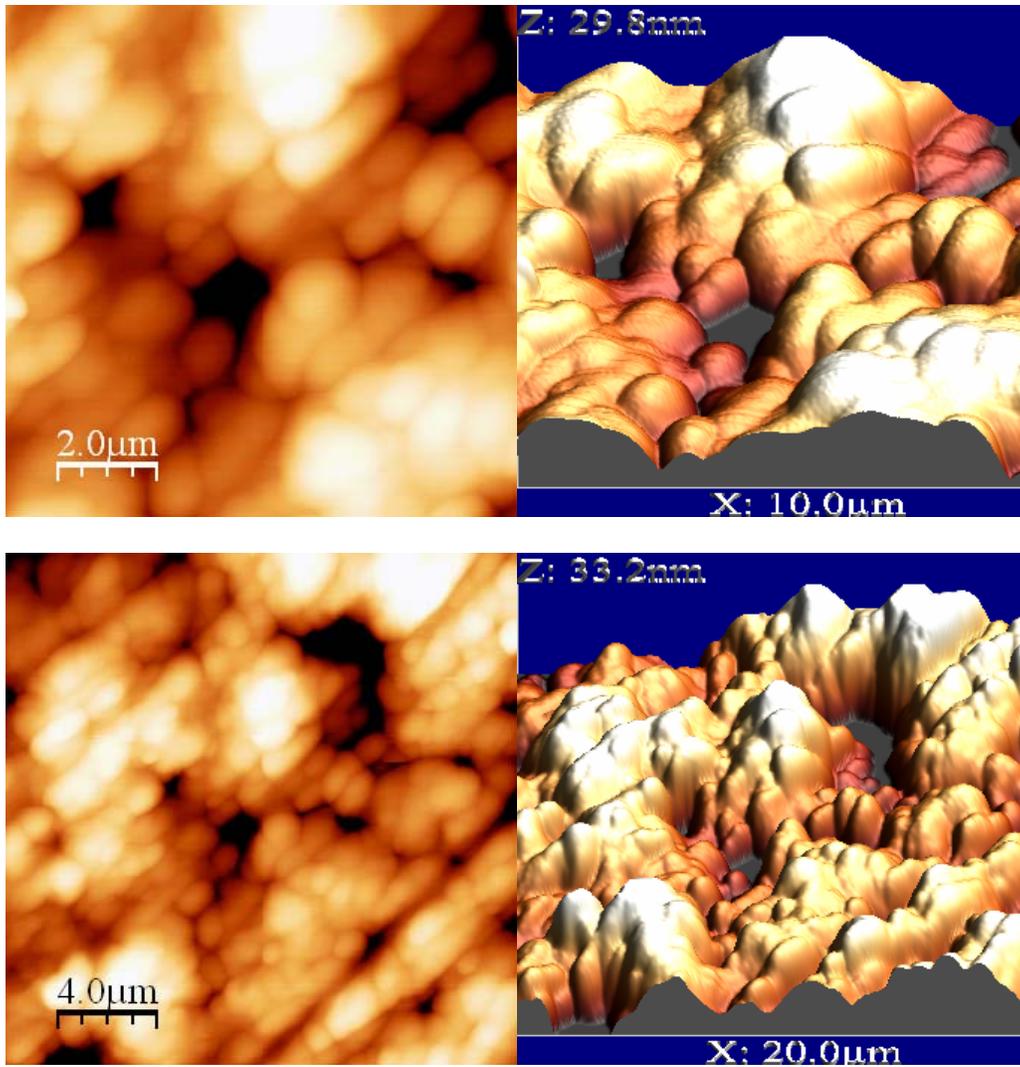


Figura IV.34 – Micrografia de força atômica da superfície da arsenopirita previamente oxidada, na presença de AXP  $10^{-2}$ M.

## V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os valores de potencial obtidos nas medidas realizadas empregando-se eletrodos de pirita e de arsenopirita forneceram informações importantes acerca dos fenômenos de oxidação e de adsorção.

Os valores de potencial, encontrados nas medidas realizadas para a pirita, confirmaram a oxidação do hidróxido ferroso a férrico, estando de acordo com ALBUQUERQUE JUNIOR *et al.* [45]. Esses compostos hidrofílicos podem ser responsáveis pelos baixos valores de ângulo de contato (15-11°) da pirita, como pode ser observado na Figura IV.1. A faixa de potencial (– 226 a – 249 mV) observada para a arsenopirita corresponde à área de predominância da espécie FeOOH no diagrama Eh-pH, para o sistema Fe-S-As-H<sub>2</sub>O a 25°C, construído por OSSEO-ASARE *et al.* [46], indicando uma oxidação moderada da superfície da arsenopirita, que pode estar associada à diminuição no ângulo de contato, de 30° para 26°, conforme pode ser visto na Figura IV.2.

O aumento significativo nos valores de ângulo de contato da pirita em contrapartida à diminuição dos valores relativos à arsenopirita foi uma alteração provocada pela interação galvânica entre estes sulfetos (ver Figura IV.3). Esse comportamento pode ser atribuído à inibição da taxa de oxidação da pirita, diminuindo assim a formação de produtos de oxidação hidrofílicos sobre sua superfície. No caso da arsenopirita, a interação galvânica promoveu a oxidação de sua superfície associada à formação de produtos hidrofílicos. Na faixa de potencial observada (– 190 a – 210 mV), HICYILMAZ *et al.* [47] propuseram que ocorre formação de FeS a partir de FeS<sub>2</sub>, tornando a superfície da pirita rica em enxofre. Essa explicação condiz com o diagrama Eh-pH para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25°C, construído por PETERS [1].

A diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido no eletrólito, através do borbulhamento de gás nitrogênio, ocasionou aumento nos valores dos ângulos de contato, tanto da pirita, quanto da arsenopirita (ver Figuras IV.4 e IV.5). Na interação entre esses sulfetos, houve aumento da hidrofobicidade da pirita e da arsenopirita, como pode ser visualizado na Figura IV.6 porém neste mineral em menor proporção, já que atua como anodo na referida interação. Esses resultados comprovaram que o borbulhamento de nitrogênio inibe a formação dos produtos de oxidação hidrofílicos sobre as superfícies minerais. Logo, a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no eletrólito tem um papel fundamental no sistema de flotação [17].

Na presença de AXP, os valores dos ângulos de contato da pirita (29-37°) foram superiores aos encontrados na sua ausência (ver Figura IV.7), confirmando que a adsorção do tiocoleto provocou um aumento na hidrofobicidade da superfície mineral [48]. Para a arsenopirita, o ângulo de contato também foi maior na presença de AXP, porém o aumento foi menos pronunciado (ver Figura IV.8). Os valores de ângulo de contato observados não foram altos, pois a adsorção do AXP, em potenciais mais redutores (inferiores a -400mV), pode não envolver significativamente a transferência de carga com formação do dixantógeno, o que acarretaria em maiores ângulos de contato, conforme MILLER *et al.* [17].

A interação pirita-arsenopirita não provocou aumento substancial nos valores de ângulo de contato da pirita, já que o tiocoleto já havia promovido tal efeito anteriormente, como pode ser observado na Figura IV.9.

Nos valores de potencial obtidos para a pirita, ocorre redução do hidróxido férrico a ferroso, conforme ZHU *et al.* [49], o que indica a exclusão da hipótese de formação de xantato férrico sobre a superfície da pirita, confirmando a formação de dixantógeno, após

adsorção do tiocoletor utilizado. Os valores de potencial da arsenopirita foram maiores que os encontrados na ausência de AXP, o que indica a presença do dixantógeno adsorvido na superfície mineral, já que esta espécie se forma em potenciais mais elevados.

É importante ressaltar que a diminuição da formação dos produtos de oxidação nas superfícies de ambos os sulfetos, estabelecida pela presença da atmosfera de nitrogênio, resultou em superfícies mais limpas, o que facilita a adsorção do tiocoletor AXP. Porém, nessas condições, foram encontrados baixos valores de potencial e de ângulo de contato, estando de acordo com MILLER *et al* [17], que observaram ângulos de contato da pirita superiores a 60°, somente em potenciais controlados superiores a -200 mV.

A partir dos resultados dos ensaios convencionais de adsorção, foi possível constatar que o estabelecimento do equilíbrio da reação de adsorção do xantato, na forma de dixantógeno, sobre as superfícies da pirita e da arsenopirita ocorre entre 5 e 15 minutos (ver Figuras IV.23 e IV.24), estando de acordo com os resultados encontrados na cronopotenciometria que confirmaram que este fenômeno é lento. Os valores de quantidade de AXP adsorvida nas superfícies dos sulfetos diferiram um pouco, em virtude do fato da arsenopirita ser mais suscetível à oxidação que a pirita, logo ocorreu adsorção do tiocoletor em menor escala sobre a superfície daquele sulfeto.

O estudo da adsorção, utilizando-se soluções com concentrações diferentes, indicou que ocorre a formação de algumas camadas de produto adsorvido, dixantógeno, sobre as superfícies de pirita e arsenopirita, como pode ser evidenciado pelas inflexões das curvas das Figuras IV.25 e IV.26. Além disso, foi observado que a energia livre padrão de adsorção do AXP não varia com o aumento da concentração do tiocoletor.

Os valores das densidades de adsorção do AXP nas superfícies de pirita e de arsenopirita foram muito próximos (ver Tabelas IV.5 e IV.6), não divergindo mais do que

uma ordem de grandeza, mesmo tendo sido obtidos por duas técnicas totalmente diferentes: ensaios convencionais de adsorção e cronopotenciometria. Como estes valores obtidos foram próximos, concluiu-se que os ensaios cronopotenciométricos apresentam vantagens em relação aos convencionais. A execução da cronopotenciometria é mais fácil, pois não necessita das etapas de moagem do mineral, agitação e medidas no espectrofotômetro UV-VIS, realizadas nos ensaios convencionais. Além da facilidade da execução, outro ponto a ser ressaltado é a rapidez com que os resultados são obtidos, o que é de fundamental importância tanto nas atividades de pesquisa, quanto na área industrial.

As micrografias de força atômica das superfícies de pirita e de arsenopirita foram fundamentais para a observação das alterações micromorfológicas causadas pelos efeitos da oxidação e da adsorção do AXP. Foi possível identificar mudanças drásticas no aspecto das superfícies dos sulfetos, quando os mesmos foram previamente oxidados (ver Figuras IV.28 e IV.32 em comparação às Figuras IV.27 e IV.31). Ocorreu um aumento significativo no tamanho dos grãos, indicando um fenômeno de coalescimento, ocasionado pela oxidação com conseqüente formação de produtos de oxidação sobre as superfícies de pirita e de arsenopirita. Pode-se inferir, a partir das medidas eletroquímicas realizadas no presente trabalho, que a espécie presente nas superfícies dos sulfetos é  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , o que está em concordância com MONTALTI *et al.* [50] e MONTE *et al.* [19] sobre a oxidação da pirita. Este efeito do coalescimento dos grãos foi mais pronunciado na arsenopirita que na pirita, conforme já esperado, uma vez que o primeiro sulfeto é mais suscetível à oxidação, por ser menos nobre, que o segundo. Tal resultado está de acordo com aqueles encontrados por MONTE *et al.* [19] e ALBUQUERQUE JUNIOR *et al.* [51] nas medidas de potencial de repouso e nos ensaios de voltametria cíclica, que indicam a espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  como a espécie formada após forte oxidação da superfície da arsenopirita.

As imagens obtidas por microscopia de força atômica, após a adsorção do AXP nas superfícies minerais, mostraram que os grãos dos sulfetos foram cobertos por uma camada, que pode ser atribuída à adsorção dos íons xantato na forma de dixantógeno, já que este é o composto formado nas superfícies da pirita e da arsenopirita. As micrografias representadas nas Figuras IV.29 e IV.33 apresentam uma cobertura de perfil homogêneo, que só não é completa, devido às imperfeições das superfícies, mesmo depois do polimento das amostras. Porém, cabe ser ressaltado que há uma diferença entre as coberturas sobre as superfícies de pirita e arsenopirita, quando tratadas com solução de AXP. Para a arsenopirita, a cobertura de dixantógeno ocorreu sobre grãos de tamanho maior que os originais encontrados na superfície da arsenopirita não oxidada. Isto pode ser explicado pela facilidade com a qual a arsenopirita sofre oxidação. Portanto, parte da superfície de arsenopirita já deveria estar oxidada, antes mesmo de ocorrer adsorção dos íons xantato, como também pôde ser observado nos resultados das medidas de ângulo de contato da arsenopirita, na presença de AXP.

Nas superfícies previamente oxidadas, as coberturas de dixantógeno observadas em ambos os minerais é mais irregular que as das amostras não oxidadas (ver Figuras IV.30 e IV.34). Este fenômeno está em concordância com os resultados apresentados por MONTE [18], que indicaram maior dificuldade de adsorção do tiocoleto AXP nas superfícies oxidadas de pirita, devido à presença de produtos de oxidação. Além disso, é notório que o contorno dos grãos atribuídos à espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  foram mantidos, mesmo tendo sido cobertos pelo produto adsorvido (dixantógeno).

Os valores dos índices de rugosidade (RMS) das superfícies dos sulfetos, oxidados e tratados com solução de AXP contribuíram para um melhor entendimento dos fenômenos ocorridos. Os índices de rugosidade (RMS) para as amostras de pirita, não-tratada (9,054

nm e 15,747 nm) e tratada (5,974 nm e 7,480 nm) com AXP, para micrografias realizadas em regiões de tamanhos iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente, indicam que ocorre uma adsorção uniforme do tiocoleto sobre a superfície da pirita, que pode ser evidenciada pela diminuição da rugosidade da superfície tratada com AXP. Esse efeito pode ser visualizado nas micrografias destas amostras que apresentam claramente uma cobertura sobre a superfície da pirita, a qual pode ser formada pela espécie dixantógeno, de acordo com explicação dada acima.

O aumento ocorrido no valor do índice de rugosidade (RMS) da superfície da pirita, previamente oxidada (26,183 nm e 37,689 nm), na presença de AXP, em relação à oxidada (19,476 nm e 35,236 nm), na ausência de AXP, para micrografias realizadas em regiões de tamanhos iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , pode ser atribuído à ocorrência de uma adsorção não-uniforme, sendo esta, preferencial nos sítios não-oxidados presentes na superfície da pirita. Com isso, partes da superfície da pirita possuem moléculas de dixantógeno adsorvidas e outras não, aumentando a rugosidade da superfície.

Comparando-se os índices de rugosidade da pirita e da pirita oxidada, nota-se um aumento que ocorre devido à precipitação do ferro como a espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Pode ser este fenômeno comprovado pela visualização das micrografias das referidas amostras, cujos aspectos indicam um coalescimento dos grãos.

Os índices de rugosidade (RMS) para as amostras de arsenopirita, não-tratada (61,927 nm e 88,472 nm) e tratada (17,243 nm e 29,691 nm) com AXP, para micrografias realizadas em regiões de tamanhos iguais a 10 e 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente, indicam a ocorrência de adsorção uniforme do AXP sobre a superfície da arsenopirita, comprovada pela diminuição significativa da rugosidade da superfície tratada com este coletor. As

micrografias destas amostras mostram uma cobertura de dixantógeno sobre a superfície da arsenopirita, da mesma forma que ocorreu no caso da pirita.

Os valores dos índices de rugosidade (RMS) das superfícies de arsenopirita, previamente oxidada (7,188 nm e 7,764 nm), na presença de AXP, e oxidada (10,203 nm e 12,041 nm), na ausência de AXP, foram bem próximos. Isto pode ser atribuído ao fato da superfície da arsenopirita oxidada não apresentar sítios, nos quais o AXP pode ser adsorvido. Com isso, é possível inferir que não ocorreu adsorção significativa dos íons xantato, na forma de dixantógeno, sobre a superfície oxidada da arsenopirita.

Ao se comparar os índices de rugosidade das superfícies de arsenopirita não-oxidada e oxidada, percebe-se um decréscimo que ocorre devido a um processo de dissolução preferencial nos picos presentes na superfície, o que diminui sua rugosidade.

## VI. CONCLUSÕES

- A interação galvânica entre a pirita e a arsenopirita tornou a superfície da pirita mais hidrofóbica (31-24°), enquanto o ângulo de contato da superfície da arsenopirita diminuiu (14-11°).
- A presença do nitrogênio gasoso inibe a formação de produtos de oxidação hidrofílicos sobre as superfícies de ambos os sulfetos, tornando-os mais hidrofóbicos, na ausência de coletor. Este comportamento foi mais evidente para a pirita.
- A interação galvânica, associada ao borbulhamento com nitrogênio, aumentou o caráter hidrofóbico da pirita (38-32°), na ausência de coletor, enquanto o comportamento da arsenopirita permaneceu praticamente o mesmo (19-17°), indicando uma possível separação destes sulfetos por flotação.
- A diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, por meio do borbulhamento com nitrogênio, não ocasionou alterações significativas nos valores de ângulo de contato da pirita e da arsenopirita, isoladamente, quando AXP estava presente no meio.
- Os cronopotenciogramas e os ensaios de adsorção indicaram que a adsorção do AXP sobre as superfícies da pirita e da arsenopirita ocorre com estabelecimento lento do equilíbrio de reação.
- Foram obtidos valores de densidade de adsorção do AXP próximos, utilizando técnicas diferentes: cronopotenciometria e ensaios de adsorção.

- A micrografia de força atômica da pirita oxidada apresentou grãos de tamanhos maiores que a da não-oxidada, devido à precipitação do ferro como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ocorrendo, então, um aumento nos valores dos índices de rugosidade (19,476 e 35,236 nm).
- Já para a arsenopirita, a oxidação promoveu uma diminuição nos índices de rugosidade (10,203 e 12,041nm), pois ocorreu dissolução preferencial nos picos presentes em sua superfície, quando oxidada.
- As micrografias de força atômica apresentaram um aspecto homogêneo das coberturas formadas sobre as superfícies da pirita e da arsenopirita, na presença de AXP. Os índices de rugosidade confirmaram este fenômeno de adsorção uniforme.
- Na pirita oxidada, a adsorção do AXP não é uniforme, mas sim preferencial em sítio não-oxidados da sua superfície, o que aumentou a rugosidade desta.
- Não ocorreu adsorção do AXP na arsenopirita oxidada, pois os índices de rugosidade encontrados para a arsenopirita tratada com peróxido de hidrogênio, na presença e na ausência de AXP, foram bem próximos.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PETERS, E. “The electrochemistry of sulphide minerals”. In: BOCKRIS, J. O’M.; RAND, D.A.J.; WELCH, B.J. (eds.). *Trends in Electrochemistry*. New York: Plenum Publishing, pp. 267, 1977.
- [2] RALSTON, J. “Eh and its consequences in sulphide mineral flotation”. *Minerals Engineering*, v. 4, n. 7-11, pp. 859-878, 1991.
- [3] RAO, S.R.; LABONTÉ, G.; FINCH, J.A. “Electrochemistry in the plant”. In: MAVROS, P.; MATIS, K.A. (Eds.), *Innovations in flotation technology*. Dordrecht: Klumer Academic Publishers, pp. 57, 1992.
- [4] 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.
- [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, pp. 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, pp. 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, pp. 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, pp. 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, pp. 31-48, Nov. 1997.
- [10] NAKAZAWA, H.; IWASAKI, I. “The effect of pyrite-pyrrhotite contact on their floatabilities”. *Mineral and Metallurgical Processing*, v. 2, pp. 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, pp. 203-215, Nov. 1986.
- [12] ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5 ed. New York, John Wiley & Sons, 1990.
- [13] RAICHUR, A. M., WANG, X. H., PAREKH, B. K., “Quantifying Pyrite Surface Oxidation Kinetics by Contact Angle Measurements”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 167, pp. 245-251, 2000.
- [14] GÜLER, T., HICYILMAZ, C., “Hydrophobicity of Chalcopyrite with Dithiophosphate and Dithiophosphate in Electrochemically Controlled Condition”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 235, pp. 11-15, 2004.
- [15] GUO, H., YEN, W.-T., “Selective Flotation of Enargite from Chalcopyrite by Electrochemical Control”, *Minerals Engineering*, v.18, n. 6, pp. 605-612, 2005.
- [16] GUO, H., YEN, W.-T., “Pulp Potential and Floatability of Chalcopyrite”, *Minerals Engineering*, v. 16, pp. 247-256, 2003.

- [17] 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, pp. 1-15, 2002.
- [18] MONTE, M. B. M., LINS, F. F., OLIVEIRA, J. O., “Selective Flotation of Gold from Pyrite under Oxidizing Conditions”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 51, pp. 255-267, 1997.
- [19] MONTE, M. B. M., DUTRA, A. J. B., ALBUQUERQUE JUNIOR, C. R. F. *et al.* “The Influence of Oxidation State of Pyrite and Arsenopyrite on the Flotation of an Auriferous Sulphide Ore”, *Minerals Engineering*, v. 15, n. 12, pp. 1113-1120, 2002.
- [20] MILLER, J.D.; KAPPES, R.; SIMMONS, G.L. *et al.*, “Pyrite activation in amyl xanthate flotation with nitrogen”. *Minerals Engineering*, v. 19, pp. 659-665, 2006.
- [21] HEITZ, E; KREYSA, G. “Principles of Electrochemical Engineering: Extended Version of a DECHEMA Experimental Course”. In: Heitz, E. (ed.), *Methods of Measurement*, chapter 1. New York, USA, Weinheim, VCH, 1986.
- [22] SANCHEZ, V., HISKEY, J. B. “An Electrochemical Study of the Surface Oxidation of Arsenopyrite in Alkaline Media”, *Metallurgical Transactions B*, v. 19B, pp. 943-949, Dec. 1988.
- [23] ALLISON, S. A., GOOLD, L. A., NICOL, M. J. *et al.* “Determination of the Products of Reaction between Various Sulfide Minerals e Aqueous Xanthate Solution, and a Correlation of the Products with Electrode Rest Potentials”, *Metallurgical Transactions*, v. 3, pp. 2613-2619, 1972.

- [24] VUCINIC, D.R.; LAZIC, P.M.; ROSIC, A.A. “Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified galena and sphalerite under flotation conditions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 279, pp. 96-104, 2006.
- [25] MAIER, G.S.; QIU, X.; DOBIAS, B. “New collectors in the flotation of sulphide minerals: a study of the electrokinetic, calorimetric and flotation properties of sphalerite, galena and chalcocite”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 122, n. 1-3, pp. 207-225, 1997.
- [26] HAMILTON, I. C., WOODS, R. “An Investigation of Surface Oxidation of Pyrite and Pyrrhotite by Linear Potential Sweep Voltammetry”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 118, pp. 327-343, 1981.
- [27] HAYES, P.C., *Process Principles in Minerals and Materials Production*. 2 ed. Queensland, Hayes Publishing Co., 1993.
- [28] HE, S.; FORNASIERO, D.; SKINNER, W. “Correlation between copper-activated pyrite flotation and surface species: Effect of pulp oxidation potential”. *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 1208-1213, 2006.
- [29] HE, S.; SKINNER, W., FORNASIERO, D. “Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite”. *International Journal of Mineral Processing*, v. 80, pp. 169-176, 2006.
- [30] VALDIVIESO, A.L.; LÓPEZ, A.A.S.; ESCAMILLA, C.O. *et al.*, “Flotation and depression control of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as the collector”. *International Journal of Mineral Processing*, v. 81, pp. 27-34, 2006.

- [31] JUAREZ, C.M., *Eletrodeposição de Ouro a partir de Soluções Ácidas de Tiouréia*. Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.
- [32] JUAREZ, C.M.; DUTRA, A.J.B. “Gold electrowinning from thiourea solutions”. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 10-11, pp. 1083-1096, 2000.
- [33] MARTINS, M.C.L., FONSECA, C., BARBOSA, M.A. *et al.*, “Albumin adsorption on alkanethiols self-assembled monolayers on gold electrodes studied by chronopotentiometry”. *Biomaterials*, v. 24, n. 21, pp. 3697-3706, 2003.
- [34] PECINA, E.T.; URIBE, A.; FINCH, J.A. *et al.*, “Mechanism of di-isobutyl dithiophosphate adsorption onto galena and pyrite”. *Minerals Engineering*, v. 19, pp. 904-911, 2006.
- [35] GÜLER, T. “Dithiophosphate-pyrite interaction: Voltammetry and DRIFT spectroscopy investigations at oxidizing potentials”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 288, pp. 319-324, 2005.
- [36] GÜLER, T., HIÇYILMAZ, C., GÖKAGAÇ, G. *et al.*, “Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphate on chalcopyrite”. *Minerals Engineering*, v. 19, pp. 62-71, 2006.
- [37] VALDIVIESO, A. L., SÁNCHEZ LÓPEZ, A. A., SONG, S. “On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface”. *International Journal of Mineral Processing*, v. 77, pp. 154-164, 2005.
- [38] CÔRTEZ, C.E.S., *Interação entre Xantatos e Polieletrólitos Catiônicos*. Dissertação de M.Sc., Instituto de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1989.
- [39] TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno”, *Química Nova*, v. 24, n. 6, pp. 808-818, 2001.

- [40] PAUNOVIC, M. “Review: Chronopotentiometry”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 14, pp. 447-474, 1967.
- [41] FUERSTENAU, D.W. “Mineral-water interface and electrical double layer”. In: KING, R.P. (ed.). *Principles of Flotation*. Johannesburg: South African IMM, chapter 2, 1982.
- [42] OLIVEIRA, J.F., *Flotação de Cassiterita: Um Estudo de Seletividade em relação à Fluorita e de alguns Aspectos Cinéticos incluindo a Eletroflotação de Finos*. Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1986.
- [43] MONTE, M.B.M., PERES, A.E.C. “Química de Superfície na Flotação”. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., MONTE, M.B.M., ALMEIDA, S.L.M. (eds.), *Tratamento de Minérios*, 3 ed., capítulo 9, Rio de Janeiro, Brasil, CETEM/MCT, 2002.
- [44] ZHU, X., LI, J., WADSWORTH, M. E., “Characterization of Surface Layers Formed during Pyrite Oxidation”, *Colloids and Surfaces A*, v. 93, pp. 201-210, 1994.
- [45] ALBUQUERQUE JUNIOR, 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, pp. 297-302, 2004.
- [46] OSSEO-ASARE, K.; XUE, T.; CIMINELLI, V. S. T. In: Kudryk, V.; Corrigan, D. A.; Liang, W. W. (eds.), *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*. Warrendale: TMS-AIME, pp. 173, 1984.
- [47] HICYILMAZ, C., ALTUN, N. E., EKMEKCI, Z., *et al.* “Pyrite-DTPI Interaction as a Function of Pulp Potential and pH”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 233, pp. 11-24, 2004.

- [48] ALBUQUERQUE JUNIOR, C.R.F.; DUTRA, A.J.B.; MONTE, M.B.M. “Electrochemical Study of the Interaction between pyrite and arsenopyrite through electrode potential and contact angle measurements”. In: *209th Meeting of the Electrochemical Society, 2006, Denver*. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VII. Pennington: The Electrochemical Society, v. 2, pp. 35-45, 2006.
- [49] ZHU, X., LI, J., BODILY, D. M. *et al.* “Transpassive Oxidation of Pyrite”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 140, n. 7, pp. 1927-1935, 1993.
- [50] 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, pp. 440-450, 1991.
- [51] ALBUQUERQUE JUNIOR, C.R.F.; DUTRA, A.J.B.; MONTE, M.B.M. “Um estudo eletroquímico da oxidação e da adsorção de amil xantato de potássio nas superfícies de pirita e arsenopirita”. In: *Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, v. 2, pp. 135-142, Florianópolis, Jun. 2004.