

ASPECTOS ELETROQUÍMICOS DA FLUTUAÇÃO DE CALCOPIRITA<sup>(1)</sup>

ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES<sup>(2)</sup>

(1) Trabalho a ser apresentado no VI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, Rio de Janeiro, setembro de 1979.

(2) Engenheiro Metalurgista, UFMG. Mestre em Ciências, UFMG. Ph.D., UBC.  
Professor Assistente da UFMG.

## RESUMO

O comportamento eletroquímico do mineral calcopirita foi investigado, visando o esclarecimento de aspectos relativos à sua resposta ao processo de flutuação. Potenciais de repouso e curvas de polarização foram determinados em soluções de xantato de amila, na presença e ausência de dióxido de enxofre. Estes testes revelaram que o  $\text{SO}_2$  tem poder redutor suficiente para diminuir a oxidação superficial da calcopirita, o que facilita a adsorção do coletor. Por outro lado o poder redutor do  $\text{SO}_2$  é insuficiente para impedir a formação de dixantógeno (a espécie mais hidrofóbica da família dos xantatos). Esta previsão de que o  $\text{SO}_2$  exerce o papel de atirador, na flutuação de calcopirita com xantato de amila, foi confirmada por testes de flutuação em pequena escala.

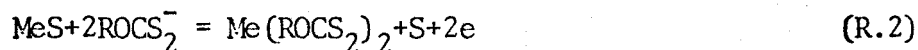
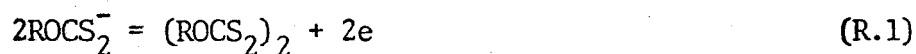
## ABSTRACT

The electrochemical behaviour of the mineral chalcopyrite was investigated, aiming to classify aspects of its response to flotation. Rest potentials and polarization curves were determined in solutions of amylxanthate, in the presence and absence of  $\text{SO}_2$ . These tests revealed that  $\text{SO}_2$  has enough reducing power to decrease the extent of surface oxidation of chalcopyrite, thus facilitating collector adsorption. On the other hand, the reducing power of  $\text{SO}_2$  is not sufficient to prevent the formation of dixanthogen (the most hydrophobic species of the xanthate family). This prediction that  $\text{SO}_2$  plays an activator role, in the flotation of chalcopyrite with amyl xanthate, was confirmed by small scale flotation tests.

## 1. INTRODUÇÃO

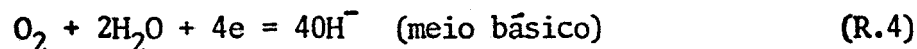
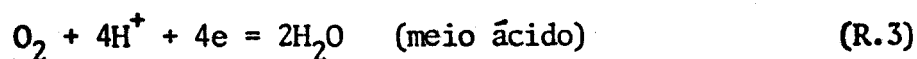
O uso de xantatos como coletores na flutuação de minérios contendo sulfetos metálicos é prática industrial totalmente estabelecida. A sulfetização superficial, seguida de flutuação com xantato, é o método mais importante na recuperação de minérios oxidados de cobre. Um melhor entendimento da interação xantato/superfície mineral e do efeito de modificadores é imprescindível para o desenvolvimento de técnicas aplicáveis a sistemas específicos.

A primeira sugestão de que a reação entre sulfetos e xantatos envolve um processo eletroquímico surgiu em 1953, através de Salamy e Nixon (1). Uma revisão da literatura revela que a predominância do mecanismo eletroquímico é reconhecida pela maioria dos pesquisadores (2), (3), (4), (5). O anion xantato ( $X^-$ ) é oxidado a dixantógeno ( $X_2$ ) ou xantato do metal é formado, de acordo com uma das seguintes reações:



Foi sugerido por Allison et alii (6) que o produto de oxidação do ion xantato depende da posição do potencial de repouso do sistema, em relação ao potencial reversível de oxidação - redução para o par  $X_2/X^-$ . Acima deste potencial dixantógeno é formado; abaixo do mesmo xantato do metal é a espécie adsorvida na superfície do mineral.

Em um processo eletroquímico os eletrons produzidos na reação anódica precisam ser consumidos em uma reação catódica. Um dos importantes papéis do oxigênio, em sistemas xantato/sulfeto, é sua participação na reação catódica. O produto final da redução de oxigênio em ambiente aquoso pode ser  $H_2O$  ou  $OH^-$ , de acordo com as reações:



Estudos por Biegler et alii (7), utilizando eletrodo de pirita, indicaram que, para este sistema, a trajetória do processo inclui as seguintes etapas:



A taxa de redução é controlada pela reação (R.5). A hipótese de que o mesmo mecanismo se aplica a outros sulfetos metálicos é bastante viável.

O objetivo do presente estudo é investigar a flutuação de calcopirita com xantato de amila, na presença de  $\text{SO}_2$ . Métodos eletroquímicos e testes de flutuação em pequena escala foram as técnicas experimentais utilizadas.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### Métodos

Os testes eletroquímicos podem ser divididos em:

- i. medida de potenciais de repouso com eletrodo de platina;
- ii. determinação de curvas de polarização com eletrodo de calcopirita.

As experiências do item (i) acima foram realizadas em uma célula de vidro, com orifícios para alimentação de reagentes e inserção de eletrodos de platina, referência e pH. As medidas de potencial foram feitas com auxílio de um medidor de pH. Suspensões contendo 1% (em peso) de calcopirita foram empregadas.

Curvas de polarização potenciostática foram levantadas com o emprego de um potenciostato Wenking, modelo 68TS10. Uma célula de vidro foi utilizada, com orifícios para: eletrodo de trabalho (calcopirita), contra-eletródo (platina), capilar de Luggin (em contato elétrico com o eletrodo de referência), eletrodo de pH e termômetro.

Um tubo de Hallimond modificado foi empregado nas experiências de flutuação em pequena escala. Todos os testes foram efetuados em pH 5.5.

#### Materiais

A amostra de calcopirita é proveniente de Shivataki, Japão, e apresentou a seguinte análise química elementar: Cu-33,9%; Fe-30,9%; S-34,8%.

Xantato de amila, manufaturado pela Hoechst, foi empregado nos testes, na concentração de  $0,74 \times 10^{-4}$  M. Soluções aquosas de  $\text{SO}_2$  anidro foram utilizadas. Nos testes eletroquímicos, soluções 0,1N em KCl foram usadas como eletrólito suporte.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo calomel. Os resultados foram convertidos para a escala de hidrogênio.

Valores do potencial de repouso (medidos com eletrodo de platina) em função de pH, para uma suspensão de calcopirita, são mostrados na figura 1. Um ponto representando o efeito da adição de  $\text{SO}_2$  a uma suspensão inicialmente em pH 9.35 é também indicado. Foi ainda incluído na figura o valor

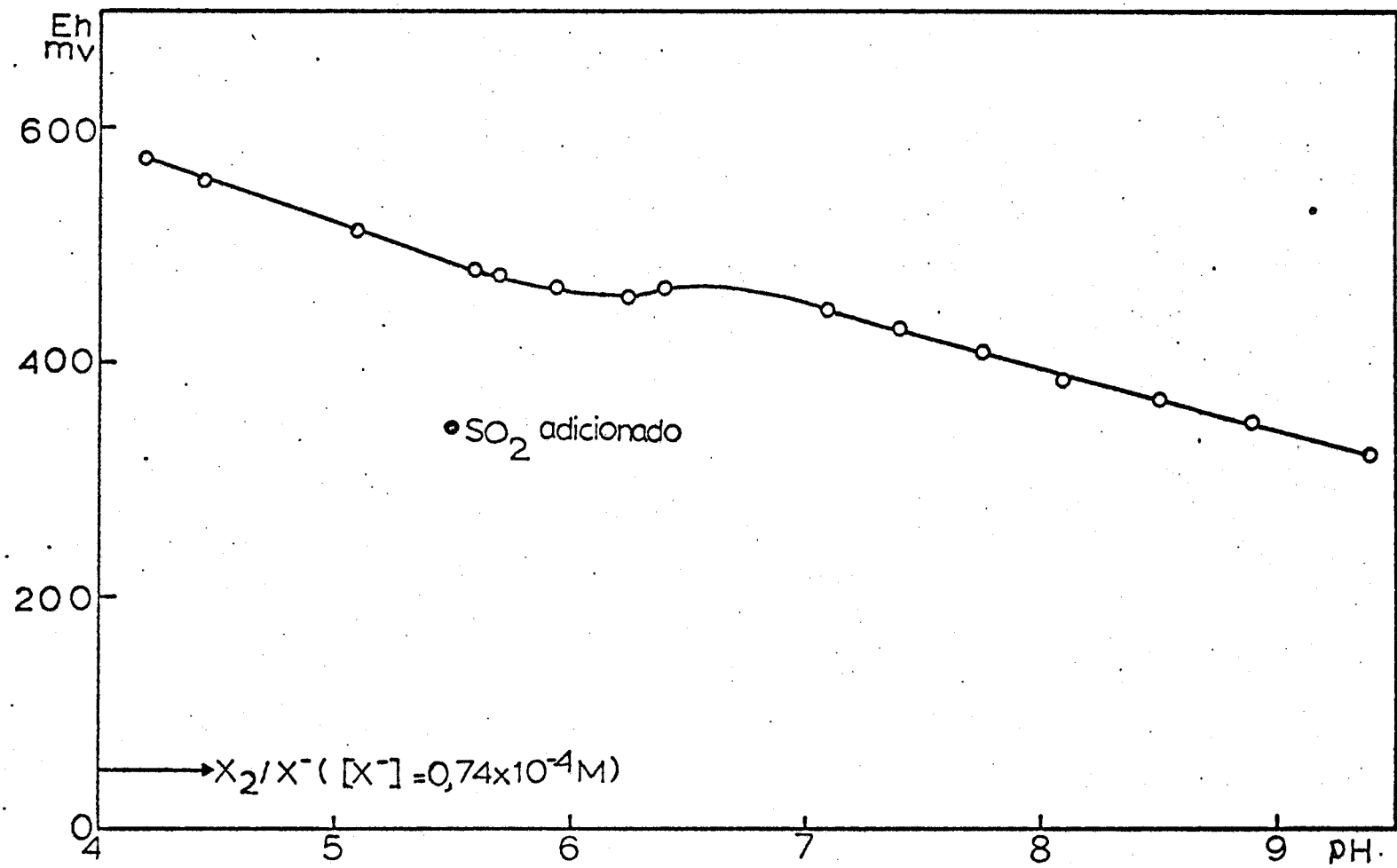


Figura 1 - Potencial de repouso (em eletrodo de platina) em função de pH para suspensão de calcopirita.

do potencial, experimentalmente determinado, para uma solução  $0,74 \times 10^{-4} \text{ M}$  em xantato de amila. Estes resultados mostram o efeito redutor do  $\text{SO}_2$ , mas comprovam que o potencial do sistema ainda é anódico em relação ao de equilíbrio para o par  $\text{X}_2/\text{X}^-$ .

A variação do potencial de suspensões de calcopirita, em função do tempo decorrido após adição de xantato, é mostrada na figura 2. A curva inferior representa um sistema em que a suspensão foi previamente acidificada com  $\text{SO}_2$ . Em ambos os testes de pH foi mantido em 5,5, com auxílio de solução tampão. Sugere-se que o mínimo na curva é relacionado com o decréscimo de xantato disponível em solução, devido a adsorção no mineral. O efeito do  $\text{SO}_2$  é acelerar o mecanismo de adsorção.

Curvas de polarização são apresentadas nas figuras 3,4 e 5, respectivamente, para os seguintes sistemas:

- i. eletrodo de calcopirita em solução 0,1N de KCl;
- ii. eletrodo de calcopirita em solução de xantato de amila;
- iii. eletrodo de calcopirita em solução contendo  $\text{SO}_2$  e xantato de amila.

As curvas de polarização anódica mostram que o efeito do xantato é causar uma redução na taxa de dissolução do eletrodo. Este efeito é mais pronunciado em presença de  $\text{SO}_2$ . A indicação é de que o mecanismo é governado pela presença de um filme inibidor (dixantógeno) na superfície do eletrodo. O efeito redutor do  $\text{SO}_2$  sobre as espécies oxidadas na superfície, aumenta a estabilidade do filme.

As curvas de polarização catódica não exibem as características da redução do oxigênio, a saber:

- i. segmento linear de pelo menos uma década (em densidade de corrente) com declividade em torno de  $120 \text{ mV/década}$ ;
- ii. densidade de corrente limite acima de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

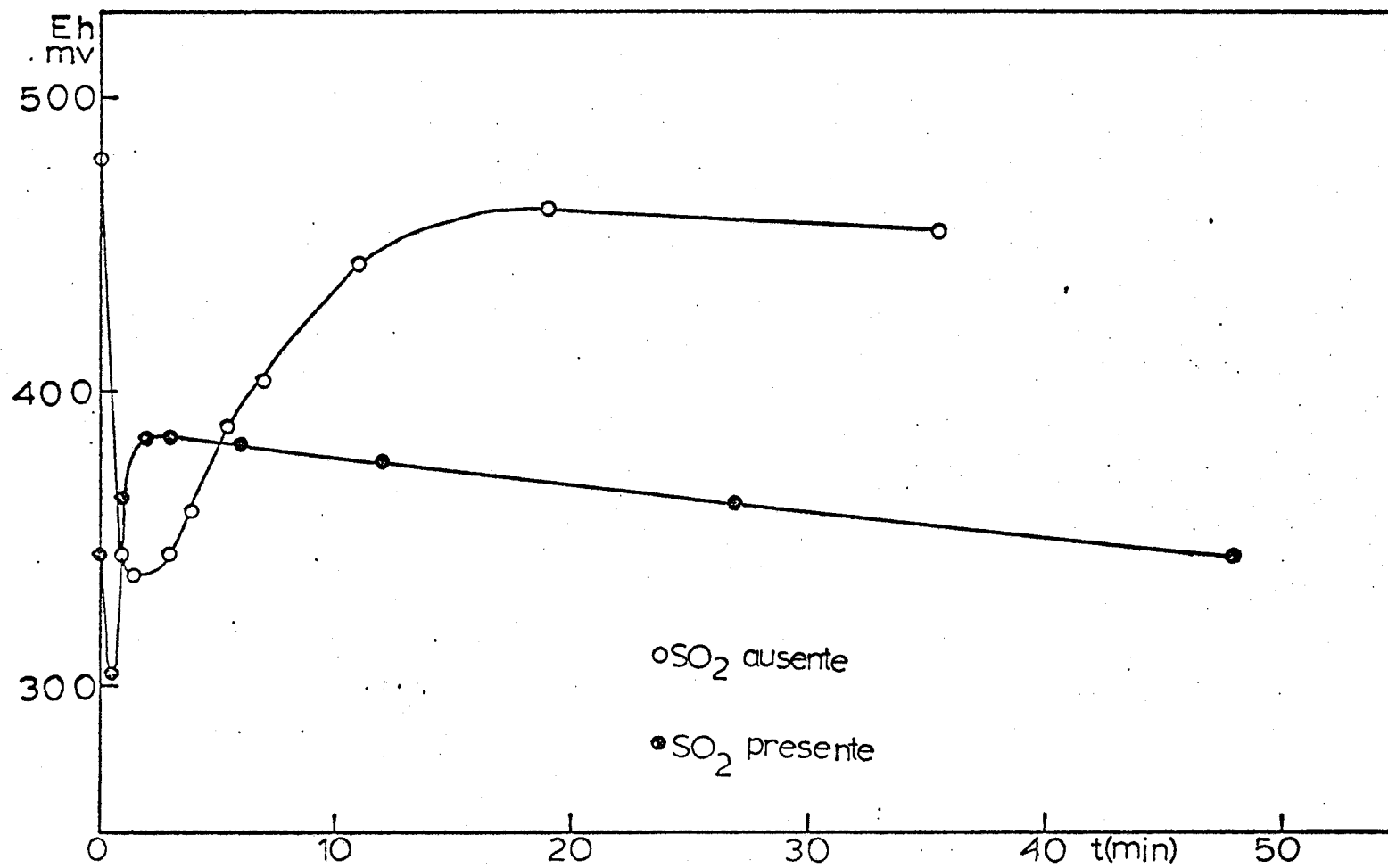


Figura 2 - Potencial de repouso (em eletrodo de platina) em função de tempo (após adição de xantato) para suspensão de calcopirita.



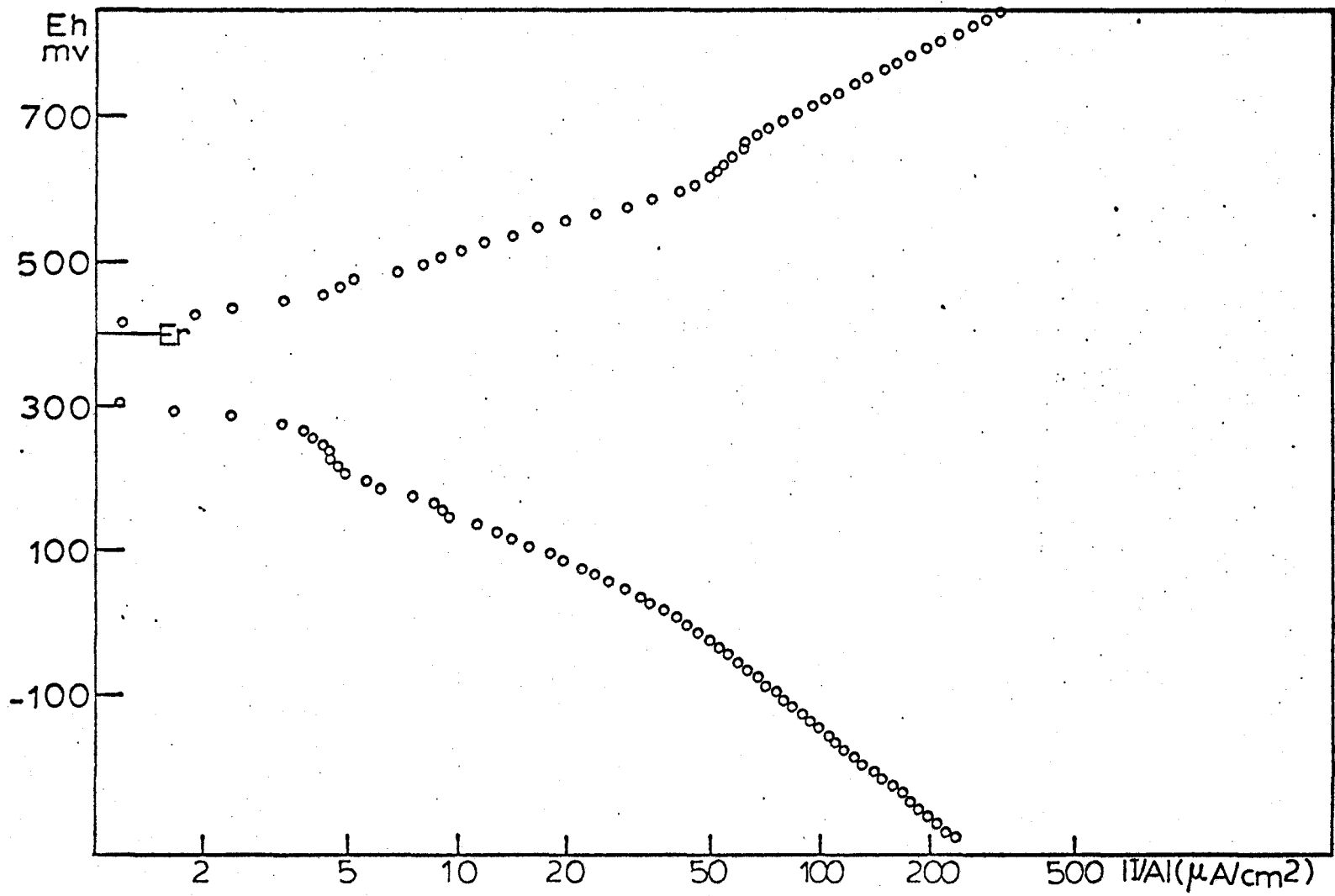


Figura 3 - Curvas de polarização (em eletrodo de calcopirita) em solução  
0,1N de KCl.

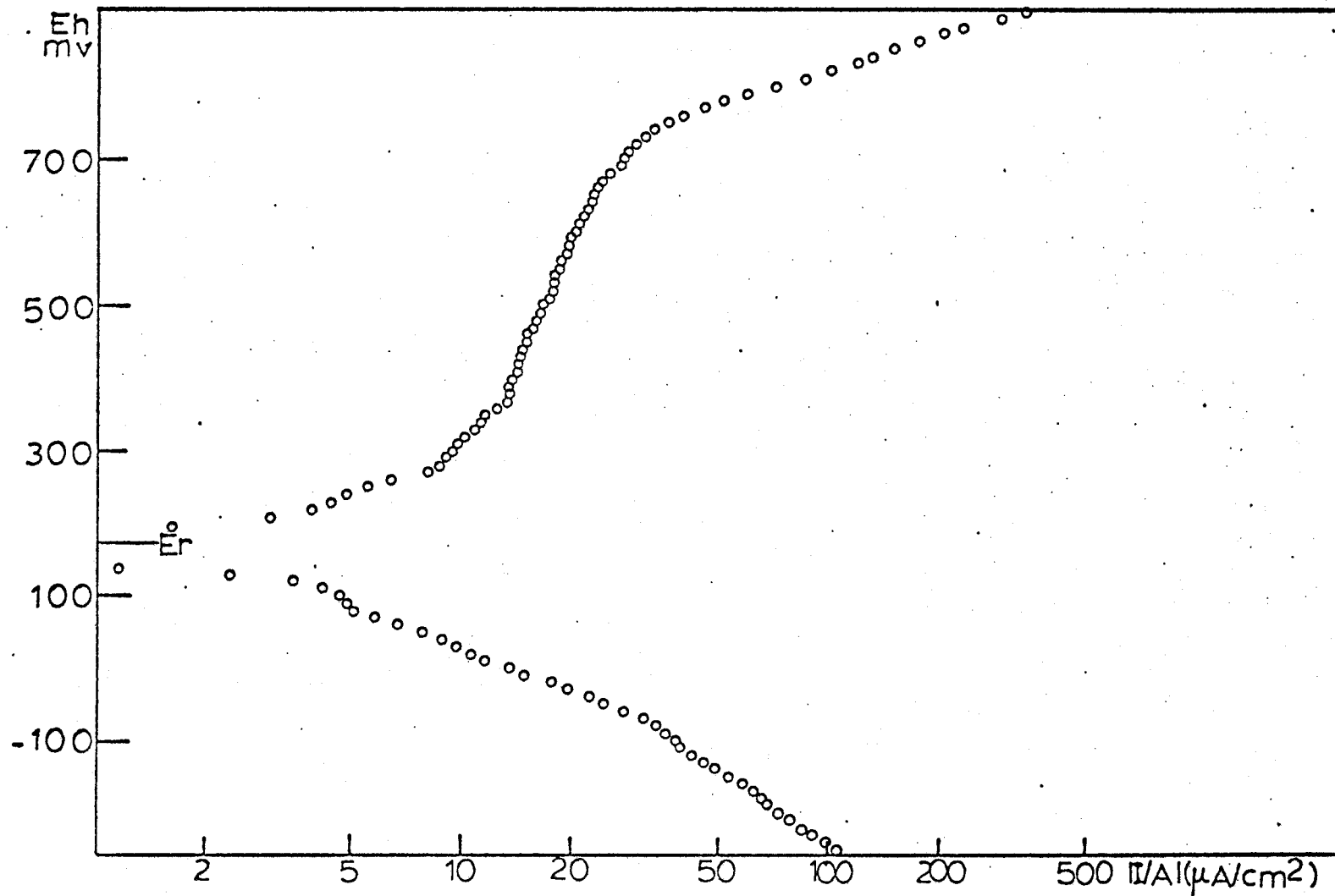


Figura 4 - Curvas de polarização (em eletrodo de calcopirita) em solução de xantato de amila.

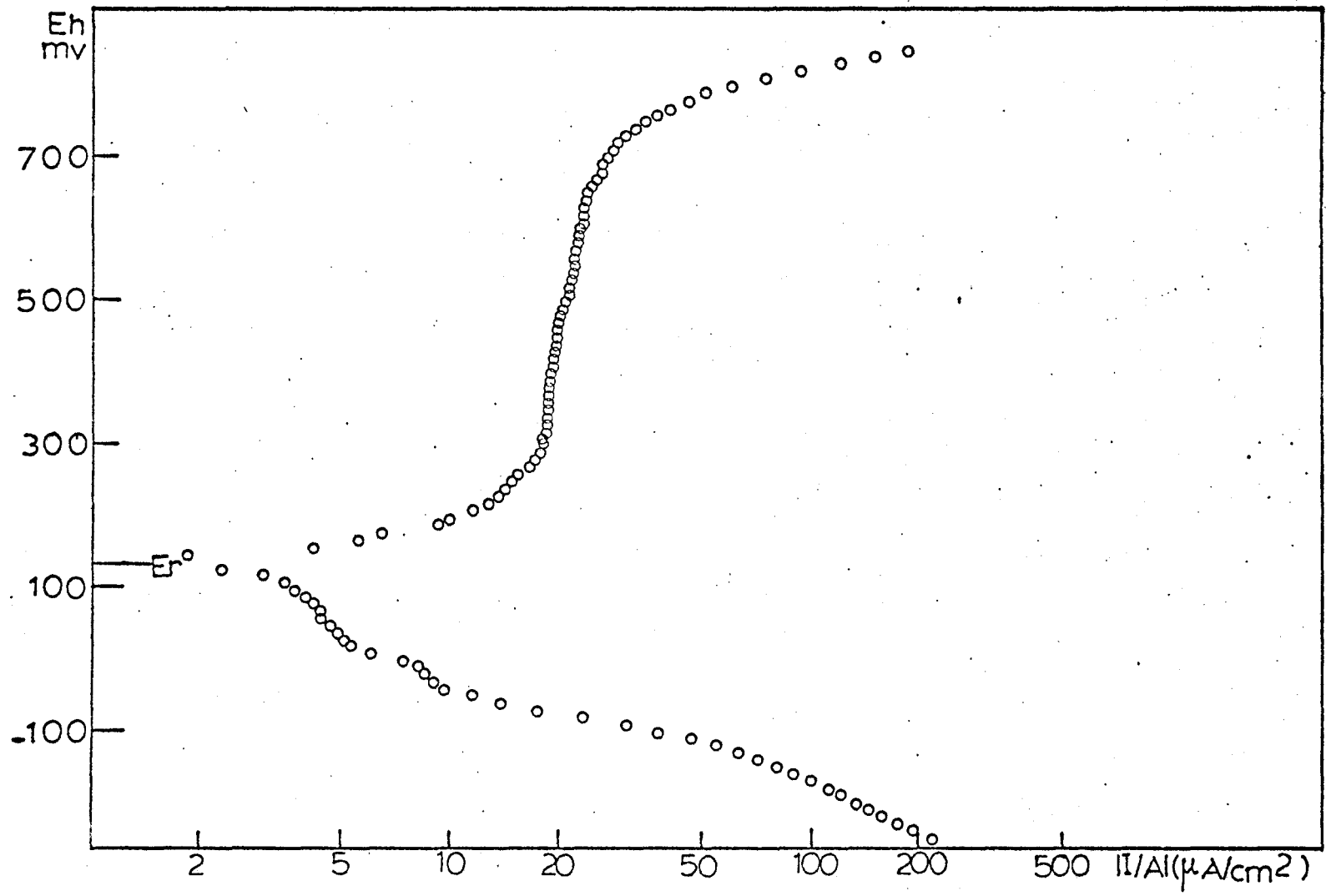


Figura 5 - Curvas de polarização (em eletrodo de calcopirita) em solução contendo  $SO_2$  e xantato de amila.

A explicação é que, nos sistemas estudados o processo catódico é controlado pela redução de espécies oxidadas na superfície do eletrodo.

Resultados dos testes de flutuação, em um tubo de Hallimond modificado, são mostrados na tabela I.

Tabela I - Resultados dos testes de flutuação em tubo de Hallimond modificado					
Condições	Tempo (min)	%F	%NF	DP	Nº de testes
Xantato	1	61	39	1,09	4
SO <sub>2</sub> -xantato	1	84	16	4,74	4

%F, %NF = percentagem média flutuada e não flutuada

DP = desvio padrão.

#### 4. CONCLUSÕES

O dióxido de enxofre tem um efeito redutor sobre suspensões de calcopirita. O poder redutor do SO<sub>2</sub> é suficiente para reduzir espécies oxidadas na superfície do mineral e insuficiente para impedir a formação de dixantógeno.

Potenciais de repouso, medidos com eletrodo de platina, mostram que a adsorção de xantato no mineral é acelerada pela prévia adição de SO<sub>2</sub>.

Curvas de polarização, determinadas em eletrodo de calcopirita, indicam que o caráter protético do filme de coletor é mais evidente em sistemas acidificados com SO<sub>2</sub>.

A previsão, baseada nos testes eletroquímicos, de que a flutuação de calcopirita é ativada pela ação de SO<sub>2</sub>, foi confirmada pelos testes em tubo de Hallimond.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. SALAMY, S.G. e NIXON, J.C., "The application of electrochemical methods to flotation research", Recent Development in Mineral Dressing, IMM, Londres, 1953, pp.503-516.
2. WOODS, R., "Electrochemistry of sulphide flotation", Flotation A.M. GAUDIN Memorial Volume, 1, AIME, New York, 1976, pp.298-333.
3. LEJA, J., "Some electrochemical and chemical studies related to froth flotation with xanthates", Minerals Science and Engineering, 5, nº4, outubro 1973, pp.278-286.
4. POLING, G.W., "Reactions between thiol reagents and sulphide minerals", Flotation A.M. GAUDIN Memorial Volume, 1, AIME, New York, 1976, pp.334-363.
5. FINKELSTEIN, N.P. e POLING, G.W., "The role of dithiolates in the flotation of sulphide minerals", Minerals Science and Engineering, 9, nº4, outubro 1977, pp.177-197.
6. ALLISON, S.A. et alii, "A determination of the products of reaction between various sulphide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials", Metallurgical Transactions, 3, 1972, pp.2613-2618.
7. BIEGLER, T. et alii, "Oxygen reduction on sulphide minerals. Part 1. Kinetics and mechanism at rotated pyrite electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry, 60, 1975, pp.151-162.

## AGRADECIMENTO

O autor agradece à CAPES o apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.