

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA PIRITA EM SOLUÇÕES DE CLORETOS

J.A. Alcalá-Vela*, L.G.S. Sobral* e R.L. Santos*

*Área de Engenharia Eletroquímica; CETEM Centro de Tecnologia Mineral, Av. Ipê 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ – Brasi; e-mail: jalcala@cetem.gov.br

RESUMO

A voltametria cíclica foi aplicada para estudar a oxidação electroquímica da pirita em soluções de cloretos. A relação entre densidade de corrente anódica e tempo durante as medidas da variação do potencial indica que a oxidação da pirita é irreversível. No transcurso da electrooxidação, os íons cloreto atuam como ânions agressivos, removendo o filme passivo que contém íons de ferro (III) adsorvidos sobre a superfície dos eletrodos. A dissolução da pirita poderia também ser impedida pelo depósito de enxofre elementar na sua superfície produzido durante o processo de oxidação como um produto intermediário, mas a presença de íons cloreto garante a continuidade do processo. Perto ao limite anódico se observa um nítido incremento da corrente, o qual está associado à formação de espécies de oxissulfuros, uma vez que o enxofre elementar que está sendo produzido pode ser oxidado para íons sulfato, como pode ser sustentado pelos diagramas Eh-pH. Os resultados sugerem que a oxidação electroquímica da pirita deve proceder, pelo menos, por dois mecanismos diferentes. Estes resultados tem importantes implicações nos processos de eletrometalurgia de estruturas refratárias e por suas características não poluentes, dão amplo suporte para o desenvolvimento das denominadas tecnologias limpas na preservação do meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: eletrometalurgia; electrooxidação; voltametria cíclica; estruturas refratárias; tecnologias limpas.

1. INTRODUÇÃO

Em certos minérios refratários, o ouro contido não pode ser recuperado totalmente pelos processos convencionais devido ao seu encapsulamento na estrutura de distintos sulfetos. Diversos métodos têm sido experimentados para abrir essas estruturas cristalinas, pela ação direta de oxidantes. A técnica da electrooxidação, considerada como tecnologia limpa para o meio ambiente, utiliza a energia elétrica, através de um processo electroquímico, para romper tais estruturas, presentes em minerais auríferos ditos refratários, tais como pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS) e calcopirita (FeCuS_2) e, com isso, liberar o ouro metálico. Com o prosseguimento do processo eletrolítico, esse ouro é oxidado a AuCl_4^- que se reduz posteriormente na superfície catódica da célula eletrolítica. As vantagens desse processo são que o minério a ser tratado pode ser usado em sua forma original, como material particulado, proporcionando uma maior área exposta, aumentando a produção, reduzindo custos e controlando a emissão de poluentes. A técnica utilizada para observar o rompimento dessas estruturas foi a Voltametria Cíclica, utilizando-se eletrodos rotatórios confeccionados com as próprias estruturas refratárias (sulfetos), em esta primeira etapa testando um cristal puro de pirita e utilizando como eletrólito soluções de cloreto de sódio. Após realização do processo electrooxidativo, as amostras foram submetidas às técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, para a visualização das amostras dos sulfetos e, em seguida, Difração de Raio-X para a identificação dos compostos químicos oriundos dos processos oxidativos.

O objetivo deste trabalho foi estudar os processos que ocorrem nos sulfetos supracitados, em sistema reacional apropriado, utilizando-se a voltametria cíclica com eletrodos rotatórios como técnica electroquímica, visando elucidar o comportamento dessas estruturas quando de um processo electrooxidativo.

2. MATERIAS E MÉTODOS

As amostras de sulfetos, provenientes da região de Cerro de Pasco/Peru, foram preparadas dentro de uma estrutura de latão e com uma resina de embutimento tal como pode ser observado no desenho da figura 1. A área exposta do cristal puro de pirita foi de $5,2 \times 10^{-5}$ m. As amostras assim preparadas, foram polidas com diversos papeis abrasivos e logo com pasta de diamante de 1 μm , e guardadas em ambiente livre de umidade para posterior análise. A caracterização mineralógica se realizou através da técnica de Difração de Raio-x (DRX), no equipamento Siemens/Brucker – Modelo: AXS D5005. Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, utilizando uma radiação do $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV/35 mA); a velocidade do goniômetro foi de $0,05^\circ$ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados na faixa de 5 a 70° . A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 1996) em software Siemens Diffrac Plus.

Os ensaios voltamétricos foram realizados utilizando-se um potenciostato /galvanostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273-A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e a aquisição de dados foi feita pelo programa Research Electrochemistry Software 4.00 (1992), modelo 270/250 da EG&G Instruments.

O eletrólito utilizado, nos ensaios voltamétricos, foi uma solução de NaCl $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, preparada usando-se reagentes puros diluídos com água de-ionizada, e com adição de HCl concentrado, para o ajuste do pH da solução na faixa de 1,2 a 1,3. Um volume de 250 mL dessa solução foi adicionado à célula eletrolítica, mostrada na Figura 1, na qual repousam o eletrodo de operação (sulfeto), o eletrodo de referência (calomelano saturado), e o contra-eletrodo de platina. Antes de qualquer ensaio, o eletrólito foi submetido à uma etapa de desaeração, borbulhando-se nitrogênio, isento de oxigênio, por 40 minutos, mantendo-se esse borbulhamento na superfície do eletrólito durante os ensaios voltamétricos. Esse borbulhamento visa eliminar a influência do oxigênio dissolvido nos processos eletródicos.

Os diagramas termodinâmicos foram elaborados usando o programa HSC Chemistry Ver. 3.0 Copiring © Outokumpu Research Oy, Por. Finland, A. Roine.

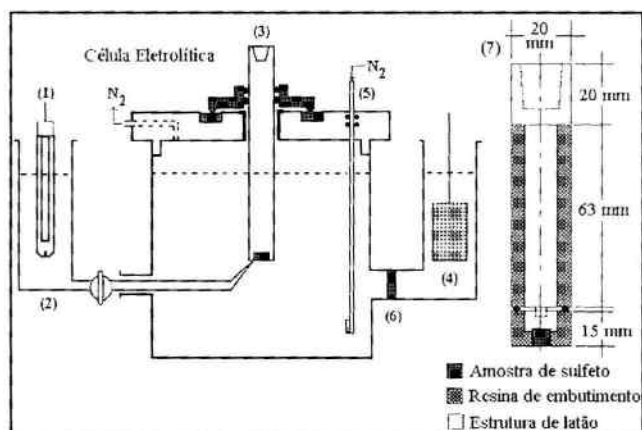


Figura 1 - Célula eletrolítica de vidro Pyrex® utilizada nos ensaios voltamétricos. (1) eletrodo de referência, (2) capilar de Luggin, (3) eletrodo de operação, (4) contra-eletrodo de platina, (5) borbulhador de nitrogênio, (6) placa de vidro sinterizado e (7) seção transversal expandida do eletrodo rotatório de sulfeto.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2, a seguir, mostra o voltamograma cíclico da pirita, em solução ácida de cloreto de sódio. Como procedimento padrão, distintos voltamogramas foram gerados, na mesma faixa de potencial (de 0,0 V a 1,10 V, em seguida a $-1,80$ e de volta 0,0 V vs ECS), com velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} , sendo o terceiro voltamograma escolhido para a devida interpretação.

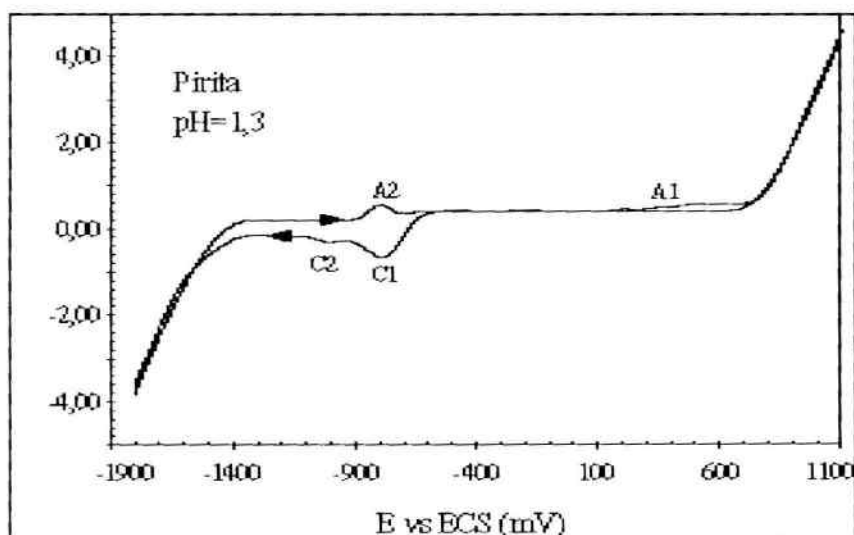


Figura 2 - Voltamograma cíclico da pirita. Velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} , $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

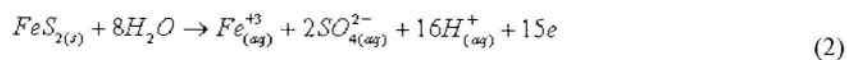
Como pode ser observada na Figura 2, a varredura de potencial foi iniciada em 0,0 V(ECS) e em potencial $\geq 0,4 \text{ V(ECS)}$, ficou evidenciada o início do processo de oxidação da pirita devido ao aumento da corrente com o aumento do potencial.

Tal processo oxidativo pode ser explicado por duas reações simultâneas de oxidação as quais foram discutidas por Arslan e Duby (1997), Lehmann e colaboradores (2000) e Yin e colaboradores (1999).

Por um lado, a pirita é oxidada com formação de íons férricos e enxofre elementar, como mostra a equação 1.



sendo que o enxofre formado se oxida posteriormente a sulfato; por outro lado, a pirita se oxida com formação dos íons férricos e íons sulfatos, com conseqüente abaixamento de pH, como mostra a equação 2 (A1).



No caminho reverso da varredura (semiciclo catódico), ocorre a redução dos íons férricos, formados no ciclo oxidativo, aos íons ferrosos num potencial próximo a -0,7 V(ECS) (C1) e, posteriormente, a ferro elementar num potencial superior a -0,9 V(ECS) (C2), como mostram as reações seguintes:



Os íons cloreto são mais propícios a induzir processos através dos quais ocorra a formação de enxofre, via um caminho não eletroquímico (químico ou físico). Como foi observado e também proposto por Hamilton e Woods (1981), e Mishra e Osseo-Asare (1988), a origem do enxofre formado como resultante da reação da pirita é provavelmente o resultado da decomposição de um íon tiosulfato intermediário.

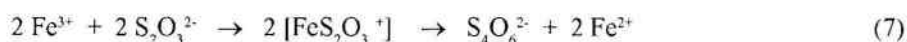
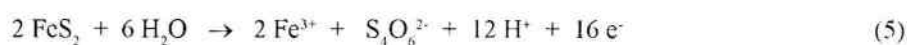
A observação de que altos sobrepotenciais são requeridos para serem aplicados ao eletrodo antes que uma corrente anódica possa ser detectada reforça a idéia de que os íons sulfoxi produzidos durante a oxidação da pirita são os íons tetrionato. Da variedade de íons sulfoxi que possam ser considerados, este é um dos poucos que é também relativamente estável em soluções ácidas.

Segundo Dimitrijevic e colaboradores (1999), os íons tetrionato podem ser produzidos a partir da oxidação da pirita por três possíveis reações:

(i) pela oxidação direta da pirita descrita pela reação 5;

(ii) pela oxidação direta do íon intermediário tiosulfato sobre a superfície do eletrodo da pirita (reação 6);

(iii) pela oxidação dos íons tiosulfato pelos íons ferro III pela reação que tem lugar entre o disco e o anel em um sistema combinado (reação 7).



Ainda que uma reação similar àquela da reação 5 possa ocorrer, para explicar a produção total de íons tetrionato, é mais provável que a reação ocorra através da reação 6, via oxidação dos íons tiosulfato intermediários, os quais são facilmente detectados nos licores da lixiviação como foi observado por Mishra, K. e Osseo-Asare, K. (1988).

A reação 7 pode ser catalogada como a responsável pela maior fonte dos íons tetrionato tanto como pela produção paralela de íons Ferro (II). Em conseqüência, a maior fonte dos íons tetrionato resulta da oxidação direta dos íons tiosulfato (reação 6) sobre a superfície do eletrodo de pirita, sendo que esta reação aparentemente é estimulada pela presença dos íons cloreto da solução. Estas reações geralmente ocorrem superpondo-se no pico A2 dos voltamogramas da pirita.

O diagrama termodinâmico para o sistema Fe-S-H₂O a 298 K de espécies dissolvidas de concentração 0,001 M é apresentado na Figura 3. Este diagrama foi construído com o programa HSC Chemistry Ver. 3.0 Copiring © Outokumpu Research Oy, Por, Finland, A. Roine.

O diagrama da pirita, da figura 3, mostra uma região de estabilidade similar a outros minerais de sulfeto de ferro, tais como a pirrotita. A baixos valores de pH, (pH<2), a pirita se torna instável em relação ao FeS₂ e os íons Fe²⁺. Somente potenciais de oxidação de espécies solúveis são observados. A oxidação de sulfetos para sulfatos geralmente requer elevados sobrepotenciais e ocorre a velocidades significativas, só para potenciais nos quais o enxofre pode também ser um produto. Por isso, o ambiente no qual a pirita é metaestável antes de oxidar-se para íons Fe (II) ou FeOOH engloba o enxofre além de favorecer o equilíbrio termodinâmico.

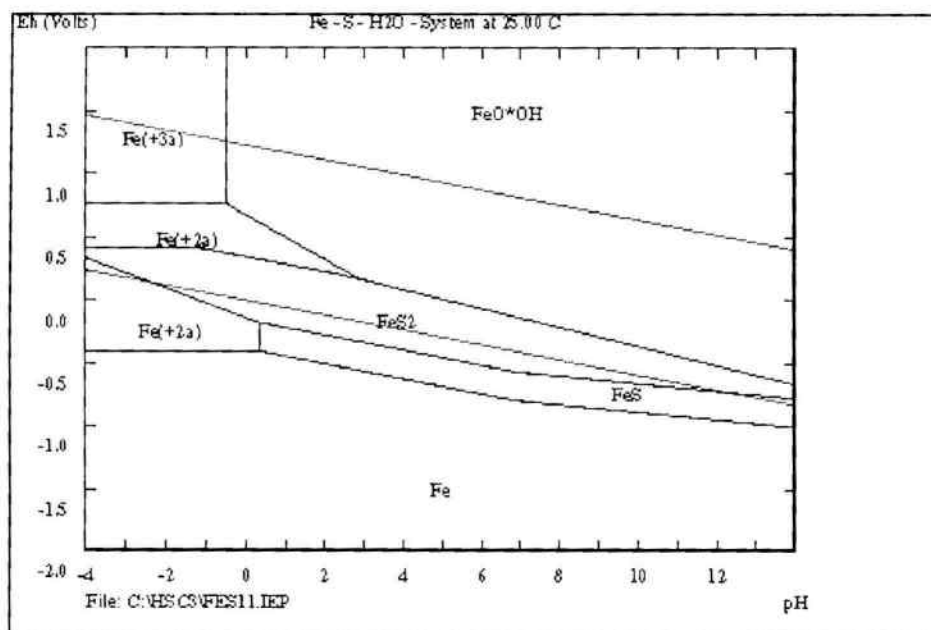


Figura 3 - Diagrama de Pourbaix, Eh-pH, do Sistema Fe-S-H₂O a 298 K. Programa HSC.

4. CONCLUSÕES

Através dos ensaios voltamétricos realizados, ficou evidente que, durante a varredura anódica, ocorre a liberação de espécies solúveis como os íons Fe²⁺ e Fe³⁺. nas amostras de sulfetos estudados, o qual ficou corroborado no diagrama Eh-pH do sistema Fe-S-H₂O a 25°C.

Observou-se também, a formação de enxofre elementar que, dependendo da faixa de potencial anódico utilizada, é posteriormente oxidado a sulfato, eliminando a passivação da superfície pela presença desse enxofre, propiciando a continuidade do processo oxidativo.

Os resultados desse estudo servem de subsídio na utilização do processo de eletrolixiviação de minérios auríferos ditos refratários, pois, conforme acima mencionado, esses sulfetos podem ser digeridos de forma eficiente com conseqüente liberação das partículas de ouro, originalmente encapsuladas por essas estruturas refratárias, propiciando a dissolução desse metal, e seus constituintes de liga, quando da continuidade do processo oxidativo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abrantes, L. M., Costa, M. C. Electro-Oxidation As A Pre-Treatment For Gold Recovery. *Hydrometallurgy*, Vol. 40, P. 99-110, 1996.
2. Arslan, F., Duby, F. P. Electro-Oxidation Of Pyrite In Sodium Chloride Solutions. *Hydrometallurgy*, Vol. 46, P. 157-169, 1997.
3. Dimitrijevic, M., Antonijevic, M. and Dimitrijevic, V. Investigation of the Pyrite Oxidation by Hydrogen Peroxide in Hydrochloric Acid Solutions. *Minerals Eng.*, 12, 2, 165-174, 1999.
4. Hamilton, I.C. and Woods, R. An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrotite by linear potential sweep voltammetric. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 118, 327-343, 1981.
5. Lehmann, M. N., Stichnoth, M., Walton, D., And Bailey, S. I. The Effect Of Chloride Ions On The Ambient Electrochemistry Of Pyrite Oxidation In Acid Media. *Journal Of The Electrochemical Society*, 147, Vol. 9, P. 3263-3271, 2000.
6. Mishra, K.K. and Osseo-Asare, K. Aspects of the Interfacial Electrochemistry of Semiconductor Pyrite (FeS₂). *J. Electrochem. Soc.* 135, 10, 2502-2509, 1988.
7. Yin, Q., Kelsall, G. H., Vaughan, D. J. E Welham, N. J., "Rotating Ring (Pt)-Disc (FeS₂) Electrode Behavior In Hydrochloric Solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 210, P. 375-383, 1999.