

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS VOLTADOS PARA A ELETROOXIDAÇÃO DE SULFETOS

Renata de Barros Lima

Bolsista de Inic. Científica, Química, Unigranrio

Jorge Alberto Alcalá Vela

Orientador, Eng^o. de Produção, D.Sc.

RESUMO

Em certos minérios auríferos, o ouro contido não pode ser recuperado totalmente usando métodos convencionais. Isto se deve ao fato do ouro se encontrar disseminado na matriz dos sulfetos e/ou em outras estruturas cristalinas. A técnica da eletroxidação dessas estruturas refratárias, é possível pela ação de agentes oxidantes fortes, gerados num sistema reacional apropriado, que promove a oxidação eletrolítica

dos íons cloreto, proveniente da solução de cloreto de sódio, eletrólito do sistema supracitado, a cloro gasoso que no meio aquoso dá origem a tais espécies oxidantes. Portanto, a abordagem eletroquímica deste trabalho visa elucidar os processos oxidativos a que estão sujeitos tais sulfetos pela utilização de técnicas de voltametria cíclica em eletrodos rotatórios confeccionados com amostras puras desses sulfetos.

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 eletrooxidação, considerada como tecnologia limpa para o meio ambiente, utiliza a energia elétrica, através de um processo eletroquímico, para romper tais estruturas, presentes em minerais auríferos ditos refratários, tais como piririta (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), utilizando como eletrólito soluções de cloreto de sódio. Após realização do processo eletrooxidativo, 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.

2. OBJETIVO

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 eletroquímica, visando elucidar o comportamento dessas estruturas quando de um processo eletrooxidativo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de sulfetos, provenientes da região de Cerro de Pasco/Peru, foram submetidas a uma caracterização mineralógica usando a 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 Cu K α (40 kV/35 mA); a velocidade do goniômetro foi de 0,05° 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 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.

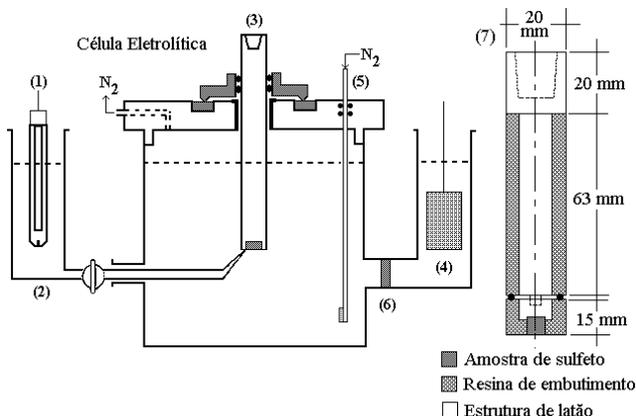


Fig.1- Célula eletrolítica de vidro Pyrex² utilizada nos ensaios voltamétricos. (1) eletrodo de referência, (2) capilar de Luggin, (3) eletrodo de operação, (4) contra-eletrodo de platina, (5) borbulhador de nitrogênio, (6) placa de vidro sinterizado e (7) seção transversal expandida do eletrodo rotatório de sulfeto.

Os experimentos voltamétricos foram realizados em eletrólito com valores de pH entre 1,0 e 1,3, com uma velocidade de varredura de potencial de 20 mV s⁻¹. A aquisição dos dados experimentais, tais como intensidade de corrente (Ampère) e potencial do eletrodo de operação (Volt) foram realizados através de software apropriado e convertidos ao programa Excel para interpretação. As superfícies das amostras foram observadas antes e após os testes voltamétricos no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e analisadas através de EDS (Energy Dispersive Spectrometry).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2, a seguir, mostra os difratogramas de raios-x das amostras de calcopirita e arsenopirita utilizadas na confecção dos eletrodos rotatórios desses sulfetos, sendo que o difratograma da pirita foi omitido visto se tratar de uma amostra com teor superior a 98% naquele sulfeto.

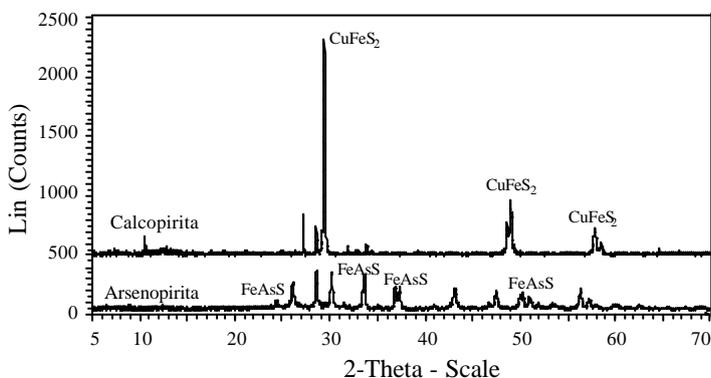


Fig. 2- Difratogramas de raios-x de amostras de calcopirita e arsenopirita.

A Figura 3, 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.

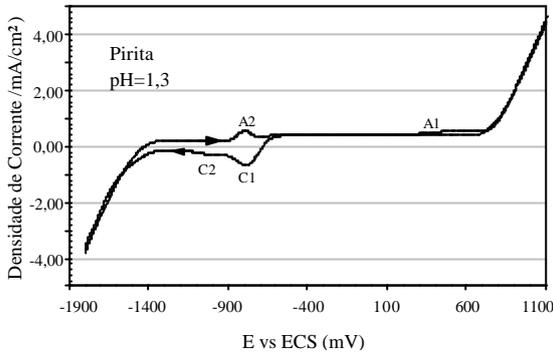
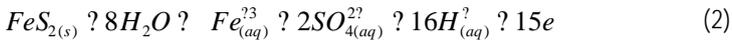


Fig. 3 Voltamograma cíclico da pirita. Velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como pode ser observada na Figura 3, a varredura de potencial foi iniciada em $0,0 \text{ V(ECS)}$ e em potencial $> 0,4 \text{ V(ECS)}$, 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 traduzido por duas reações simultâneas de oxidação[1-3]. 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 (A1), aos íons ferrosos num potencial próximo a $-0,7 \text{ V(ECS)}$ (C1) e, posteriormente, a ferro elementar num potencial superior a $-0,9 \text{ V(ECS)}$ (C2), como mostra as reações seguintes:



Na Figura 4 pode ser visualizado o voltamograma cíclico de uma amostra original de calcopirita nas mesmas condições operacionais utilizadas nos ensaios da amostra de pirita.

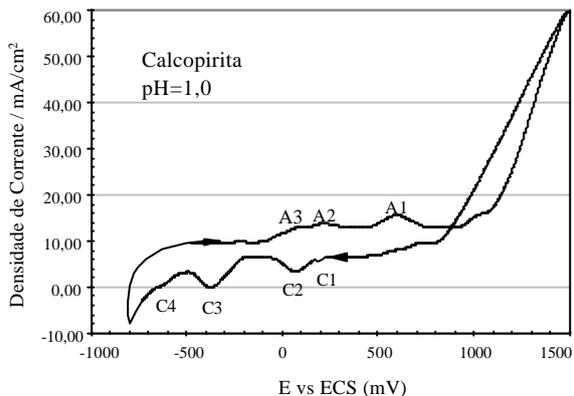


Fig. 4- Voltamograma cíclico da calcopirita. Velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

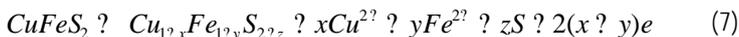
A lixiviação eletrolítica da calcopirita passa pela oxidação do sulfeto a enxofre elementar, sulfato ou outros oxo-ânions [4]. As reações eletroquímicas globais que ocorrem durante a lixiviação oxidativa da calcopirita podem ser representadas pelas semi-reações:



Dessa forma, as técnicas eletroquímicas têm sido usadas na obtenção de informações detalhadas do processo de lixiviação. Esses estudos têm mostrado que a cinética de lixiviação pouco favorecida é o resultado da

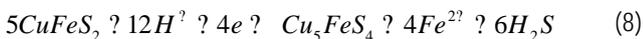
passivação anódica pela geração de uma camada de enxofre elementar na superfície da calcopirita [5].

É evidente, quando da observação do voltamograma da Figura 4, que três picos anódicos e quatro catódicos podem ser identificados. O pico A1, localizado na região de baixo sobrepotencial anódico, é devido à oxidação parcial da calcopirita, como mostrado na equação 7, onde $y > x$ [5,6].

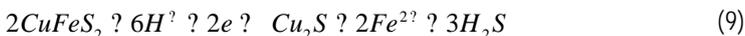


Essa reação sugere que existe liberação de ferro da matriz da calcopirita durante a dissolução anódica. A estrutura $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ é um produto intermediário que, misturado com enxofre, forma uma camada passivadora na superfície do mineral, algumas vezes mencionada na literatura como polisulfeto, que possui propriedades semicondutoras.

Os picos C1 e C2 refletem a redução dos produtos formados na região de potencial do pico A1. O pico C3 corresponde à redução da calcopirita remanescente à sulfeto intermediário de cobre como a bornita (Cu_5FeS_4).



Em potenciais mais negativos do que o pico C3, calcocita é formada e o ferro é completamente removido da rede cristalina, como mostra a equação 9.



Outras reações que podem ocorrer nessa faixa negativa de potencial são a redução dos íons Cu^{2+} a cobre metálico e o desprendimento de hidrogênio [5].

O voltamograma da Figura 5 mostra o comportamento da arsenopirita quando submetida à uma varredura de potencial em meio ácido. A primeira etapa, durante a varredura anódica de potencial, corresponde à oxidação inicial da superfície da arsenopirita, originando compostos superficiais deficientes nos metais constituintes ($Fe_{1-x}As_{1-y}S$), produto sólido, como As_2S_2 , [7] e liberação de íons Fe^{2+} , em potenciais inferiores a 0,5 V(ECS). Próximo ao limite anódico da resposta voltamétrica da arsenopirita um aumento

significativo da corrente é observado. Acredita-se que esse aumento de corrente está associado com a formação de oxianions tais como $S_xO_6^{2-}$ e S_x^{2-} , bem como íons Fe^{3+} e enxofre elementar que é, em seguida, oxidado a sulfato [7], como mostram as seguintes reações [8]:

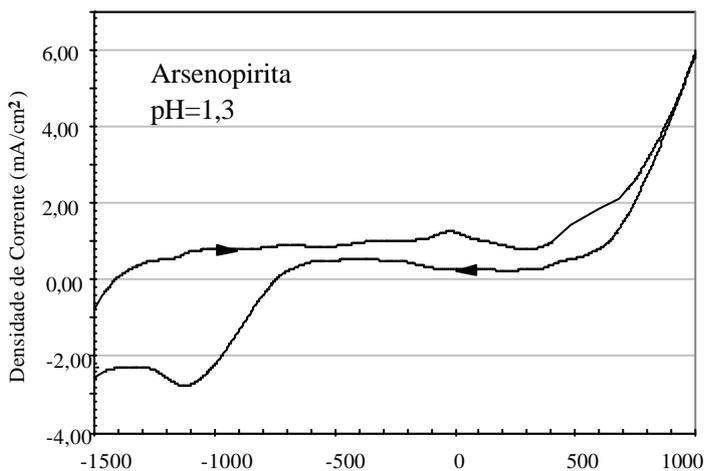


Fig. 5- Voltamograma cíclico da arsenopirita. Velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na varredura reversa de potencial (sentido catódico), tais compostos são reduzidos produzindo um pico catódico próximo a $+0,5 \text{ V(ECS)}$ devido, principalmente, à redução do enxofre elementar a H_2S .

5. CONCLUSÕES

Dos ensaios voltamétricos realizados até o momento, ficou evidente que, durante a varredura anódica dos distintos sulfetos, ocorre a liberação de espécies solúveis como os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , para os três sulfetos estudados, os íons Cu^{2+} , no caso da calcopirita, e espécies de arsênio, no caso da arsenopirita. Em todas as varreduras anódicas, dos distintos sulfetos estudados, houve 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.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ARSLAN, F., DUBY, F. P., (1997), "Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 46, p. 157-169.
- [2] LEHMANN, M. N., STICHNOTH, M., WALTON, D., and BAILEY, S. I., (2000). "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.
- [3] YIN, Q., KELSALL, G. H., VAUGHAN, D. J. e Welham, N. J., (1999), "Rotating ring (Pt)-Disc (FeS_2) Electrode Behavior in Hydrochloric Solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 210, p. 375-383.
- [4] HACKL, R. P., DREISINGER, D. B., PETERS, E., KING, J. A., (1995). "Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media". *Hydrometallurgy*, vol. 39, pag. 25-48.
- [5] LU, Z. Y., JEFFREY, M. I., LAWSON, F., (2000). "An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 56, p. 145-155.

- [6] BIEGLER, T., SWIFT, D. A., (1979), "Anodic electrochemistry of chalcopyrite", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 9, p. 545-554.
- [7] ABRANTES, L. M., COSTA, M. C., (1996), " Electro-oxidation as a pre-treatment for gold recovery", *Hydrometallurgy*, vol. 40, p. 99-110.
- [8] BEATTIE, M. J. V. and POLING, G. W., (1987). " The study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 20, p. 87-108.