



INFLUÊNCIA DO CONDICIONAMENTO EM MEIO REDUTOR NA  
HIDROFOBICIDADE DA HEMATITA E DA PIRITA OXIDADA

Thaís Ferreira Marks Brasil Duque

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra  
Marisa Bezerra de Mello Monte

Rio de Janeiro  
Maio de 2016

INFLUÊNCIA DO CONDICIONAMENTO EM MEIO REDUTOR NA  
HIDROFOBICIDADE DA HEMATITA E DA PIRITA OXIDADA

Thaís Ferreira Marks Brasil Duque

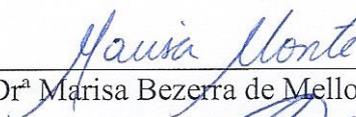
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



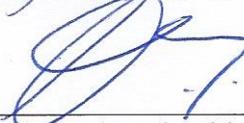
---

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.



---

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



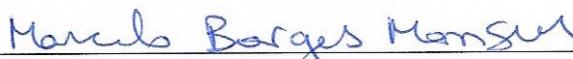
---

Prof. Claudio Luiz Schneider, PhD.



---

Dr<sup>a</sup> Iranildes Daniel dos Santos, D. Sc.



---

Prof. Marcelo Borges Mansur, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2016

Duque, Thaís Ferreira Marks Brasil

Influência do Condicionamento em Meio Redutor na Hidrofobicidade da Hematita e da Pirita Oxidada / Thaís Ferreira Marks Brasil Duque. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVIII, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra;  
Marisa Bezerra de Mello Monte.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 118-124.

1. Hidrofobicidade. 2. Potencial Redox. 3. Pirita. 4. Hematita. I. Dutra *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos meus amados marido, pais e irmãos.*

*"A melhor maneira de ser feliz é contribuir para a felicidade dos outros."*

*Confúcio*

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus por sempre iluminar o meu caminho, por me proteger de todos os perigos e me dar força para superar as dificuldades e vencer todos os obstáculos.

Ao meu marido Diego Duque, por estar sempre ao meu lado com um amor incondicional, por todo apoio, paciência e incentivo, por ser meu porto seguro, por sempre acreditar em mim e sempre me ajudar a realizar meus sonhos.

Aos meus pais, Sandra Maria Ferreira Brasil e Carlos Victor Marks Brasil, por todo amor, apoio, incentivo para que eu não desista dos meus sonhos e, por sempre me ajudar nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, Nathália Ferreira Marks Brasil e Carlos Victor Marks Brasil Filho, por todo amor, compreensão e incentivo para que eu sempre tivesse fé e fosse persistente perante os obstáculos.

Aos meus orientadores Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Marisa Bezerra de Mello Monte, pelo suporte, confiança, disponibilidade de tempo e material, pelas suas correções e principalmente pelo grande incentivo.

À Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, onde encontrei um ambiente acolhedor e ótima infraestrutura, a todos do Laboratório de Propriedades Mecânicas e do Laboratório de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais (LQI), e a todos os professores por todos os ensinamentos adquiridos.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) que forneceu todas as condições para a realização de parte dos experimentos realizados nesse trabalho. A todos do Laboratório de Química de Superfície (LQS) e do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT), pela ajuda no desenvolvimento das metodologias e na preparação e caracterização das amostras, respectivamente.

Ao Coordenador de Processamento Mineral do CETEM, Claudio Luiz Schneider, por toda a ajuda, incentivo, confiança, por permitir que eu me dedicasse a esse trabalho em paralelo as minhas atividades no CETEM e por todo conhecimento transmitido.

E finalmente, a todos os meus amigos, em especial, Ana Paula, Gabriela, Marcela e Natália, por toda amizade, carinho, compreensão e por todos os momentos de descontração que foram de extrema importância para que eu pudesse seguir em frente.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## INFLUÊNCIA DO CONDICIONAMENTO EM MEIO REDUTOR NA HIDROFOBICIDADE DA HEMATITA E DA PIRITA OXIDADA

Thaís Ferreira Marks Brasil Duque

Maio/2016

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os oxihidróxidos formados no processo de oxidação da superfície da pirita apresentam um efeito deletério na flotação seletiva de sulfetos, levando a um maior consumo de coletor. Neste estudo, os produtos da reação entre os íons  $Fe^{2+}$  e  $HS^-$  formados na superfície da pirita oxidada e da hematita, foram estudados. A formação de uma camada hidrofóbica na superfície desses minerais também foi investigada. Avaliou-se a influência do pH e o tempo de contato com soluções de hidrossulfeto de sódio (NaHS) para atingir uma condição de  $E_h$ -pH adequada para a formação de compostos de enxofre hidrofóbicos nas superfícies minerais. Medidas de Ângulo de Contato, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) e Espectroscopia Raman foram as técnicas analíticas empregadas para verificar a natureza dos produtos formados na superfície desses minerais. Essas análises permitiram a identificação da formação de cristais de enxofre elementar sobre a superfície da hematita e da pirita oxidada, após o condicionamento das amostras em meio redutor, sendo que o melhor resultado foi obtido com condicionamento em pH 8,0 e tempo de contato de 96 horas com a solução de NaHS 0,3M.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INFLUENCE OF THE CONDITIONING REDUCING ENVIRONMENT ON THE  
HYDROPHOBICITY OF HEMATITE AND OXIDIZED PYRITE

Thaís Ferreira Marks Brasil Duque

May/2016

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Bezerra de Mello Monte

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The oxyhydroxides formed on the oxidation process of pyrite's surface represents a deleterious effect on the selective flotation of sulfides, leading to a larger collector consumption. In this study, the products of the reaction between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{HS}^-$  ions formed on the surface of the hematite and pyrite oxidized, were studied. The formation of a hydrophobic layer on the surface of these minerals has also been investigated. The influence of pH and the time of contact with solutions of sodium hydrosulfide (NaHS), to achieve a proper  $E_h$ -pH condition to the formation of hydrophobic sulfur compounds on the minerals surface were evaluated. Contact angle measurements, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) and Raman Spectroscopy were the analytical techniques employed to verify the nature of the products formed on the surface of these minerals. These analysis allowed the identification of the formation of elemental sulfur crystals on the surface of hematite and pyrite oxidized after conditioning the samples in reducing environment, and the best result was obtained with conditioning at pH 8.0 and contact time of 96 hours with solution of NaHS 0.3M.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>1</b>
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO	3
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>4</b>
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Flotação e Hidrofobicidade de Minerais	4
2.2 Ângulo de Contato e Tensão Superficial	6
2.3 Química de Superfície de Sulfetos	9
2.4 Oxidação da Pirita	11
2.5 Síntese de Pirita e de Enxofre Elementar	15
2.6 Transformação de Fases	22
2.6.1 Nucleação	22
2.6.1.1 Nucleação Homogênea	23
2.6.1.2 Nucleação Heterogênea	26
2.6.2 Crescimento	28
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>30</b>
METODOLOGIA	30
3.1 Preparação das Amostras de Pirita e Hematita	30
3.1.1 Ensaio com Material Particulado das Amostras	30
3.1.2 Ensaio com Seções Polidas das Amostras	32
3.2 Caracterização Química e Mineralógica das Amostras de Pirita e Hematita	34
3.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	34
3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	34
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (MEV/EDS)	35
3.3 Determinação de Ângulo de Contato	36
3.4 Espectroscopia Raman	37
3.5 Curva de Calibração	38
3.5.1 Ensaio de Titulação com NaSH 0,3M e FeCl <sub>2</sub> 0,1M	38
3.5.2 Ensaio de Titulação com NaSH 0,3M e FeSO <sub>4</sub> 0,1M	39
3.6 Oxidação da Superfície das Amostras de Pirita	41
3.7 Ensaio de Condicionamento em Meio Redutor	42
3.7.1 Material Particulado	42
3.7.2 Seções Polidas	43
3.7.2.1 Ensaio com FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> e NaHS	44
3.7.2.2 Ensaio com NaHS	45

<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>46</b>
RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Mineralogia e Características Químicas das Amostras de Pirita e Hematita	46
4.1.1 Material Particulado	46
4.1.2 Seções Polidas	50
4.2 Espectroscopia Raman	57
4.3 Efeito do pH e da Adição de NaHS no Potencial $E_h$ da Solução	61
4.3.1 Sistema $FeCl_2/NaHS$	62
4.3.2 Sistema $FeSO_4/NaHS$	63
4.4 Efeito do Condicionamento em Meio Redutor do Material Particulado	65
4.4.1 Hematita	65
4.4.2 Pirita oxidada	72
4.5 Efeito da Reação de $FeCl_2/FeSO_4$ e NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Formação de Precipitados	78
4.5.1 Hematita	78
4.5.2 Pirita Oxidada	83
4.6 Efeito da Reação de $FeCl_2/FeSO_4$ e NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Hidrofobicidade	91
4.6.1 Hematita	91
4.6.1 Pirita Oxidada	92
4.7 Efeito da Reação de NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Formação de Camada Hidrofóbica	93
4.7.1 Hematita	93
4.7.2 Pirita Oxidada	102
4.8 Efeito da Reação de NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Hidrofobicidade	114
4.8.1 Hematita	114
4.8.2 Pirita Oxidada	115
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>116</b>
CONCLUSÕES	116
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>118</b>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Representação esquemática do contato entre uma bolha de ar e um sólido imerso num líquido, as três fases em equilíbrio (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 1976). 6
- Figura 2.2 – Relação entre a recuperação de flotação e o potencial de condicionamento para a calcocita, bornita, calcopirita e pirita (RICHARDSON e WALKER, 1985). 10
- Figura 2.3 – Diagrama de estabilidade  $E_h$ -pH para o sistema  $FeS_2$ - $H_2O$  a  $25^\circ C$  e concentração das espécies dissolvidas de  $10^{-3}$  M (HAMILTON e WOODS, 1981). 14
- Figura 2.4 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema  $S$ - $H_2O$  a  $25^\circ C$ ,  $[S] = 0,067M$ . Os quadrados representam os potenciais redox medidos; os quadrados abertos coincidem com a formação de pirita (WEI e OSSEO-ASARE, 1996). 15
- Figura 2.5 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema  $Fe$ - $S$ - $H_2O$  a  $25^\circ C$ ,  $[S] = 0,067M$ ,  $[Fe] = 0,033M$ . Os quadrados representam os potenciais redox medidos; os quadrados abertos coincidem com a formação de pirita (WEI e OSSEO-ASARE, 1996). 16
- Figura 2.6 – Imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão de piritas formadas a partir de diferentes concentrações de reagentes com tempo de ação de dois dias (1) e cinco dias (2) (WEI e OSSEO-ASARE, 1996). 17
- Figura 2.7 – Tamanho de partícula de pirita em função da concentração de  $Fe(III)$  em diferentes tempos de ação (WEI e OSSEO-ASARE, 1996). 18
- Figura 2.8 – Difratoformas de Raios-X dos produtos formados em diferentes valores de relação molar de  $Fe^{3+}/HS^-$ : (a) 1/4; (b) 1/2; (c) 3/4, (d) 1/1, em pH  $4.0 \pm 0.2$  (WEI e OSSEO-ASARE, 1996). 18
- Figura 2.9 – Difratoforma de Raios-X de: (a) precipitado inicial de pirita; (b) produto da oxidação do precipitado inicial, após 30 minutos de exposição ao ar (WEI e OSSEO-ASARE, 1997). 19
- Figura 2.10 – Difratoforma de Raios-X de: (a) amostra de pirita antes da purificação; (b) amostra de pirita após a purificação; (c) enxofre elementar obtido pela extração com solvente (WEI e OSSEO-ASARE, 1997). 20
- Figura 2.11 – Difratoforma de Raios-X apresentando a formação de pirita em diferentes tempos de ação (WEI e OSSEO-ASARE, 1997). 21
- Figura 2.12 – Comparação entre o núcleo formado nos dois tipos de nucleação. 23
- Figura 2.13 – Comparação entre as curvas referentes aos termos da Energia livre de Gibbs. 24
- Figura 2.14 – Definição de núcleo e embrião. 25
- Figura 2.15 – Determinação experimental de  $\Delta G_v$ . 25
- Figura 3.1 – Amostra de Itabirito bruto e amostra de hematita na forma de material particulado após a etapa de preparação. 31
- Figura 3.2 – Amostra de pirita bruta e na forma de material particulado após a etapa de moagem. 32
- Figura 3.3 – Amostra de pirita bruta e após a etapa de preparação. 32
- Figura 3.4 – Amostra de hematita bruta e após a etapa de preparação. 32

Figura 4.1 – Difratoograma obtido na caracterização da amostra de hematita na etapa de preparação.	47
Figura 4.2 – Difratoograma obtido na caracterização da amostra de pirita na etapa de preparação.	47
Figura 4.3 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de hematita, classificação de três tipos de partículas de acordo com os níveis de cinza e da textura de cada partícula.	48
Figura 4.4 – Espectro de EDS do ponto 1 mostrando o mineral hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).	48
Figura 4.5 – Espectro de EDS do ponto 2 mostrando o mineral quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).	49
Figura 4.6 – Espectro de EDS do ponto 3 mostrando o mineral cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).	49
Figura 4.7 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de pirita.	50
Figura 4.8 – Espectro de EDS da amostra de pirita.	50
Figura 4.9 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da seção polida da amostra de Hematita.	51
Figura 4.10 – Espectro de EDS da seção polida da amostra de Hematita.	51
Figura 4.11 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de uma impureza presente na amostra de Hematita.	52
Figura 4.12 – Espectro de EDS de uma impureza presente na amostra de Hematita.	52
Figura 4.13 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de outra impureza presente na amostra de Hematita.	53
Figura 4.14 – Espectro de EDS de outra impureza presente na amostra de Hematita.	53
Figura 4.15 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da seção polida da amostra de Pirita.	54
Figura 4.16 – Espectro de EDS da seção polida da amostra de Pirita.	54
Figura 4.17 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de um buraco na amostra de Pirita.	55
Figura 4.18 – Espectro de EDS de um buraco presente na amostra de Pirita.	55
Figura 4.19 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de uma impureza presente na amostra de Pirita.	56
Figura 4.20 – Espectro de EDS de uma impureza presente na amostra de Pirita.	56
Figura 4.21 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de hematita, com aumento de 10x. (a) Amostra de Hematita A; (b) Amostra de Hematita F.	57
Figura 4.22 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de Hematita. (a) Amostra de Hematita A; (b) Amostra de Hematita B; (c) Amostra de Hematita C; (d) Amostra de Hematita F; (e) Amostra de Hematita G; (f) Amostra de Hematita H.	58
Figura 4.23 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de Pirita, com aumento de 10x. (a) Amostra de Pirita A; (b) Amostra de Pirita F.	59

- Figura 4.24 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de pirita. (a) Amostra de Pirita A; (b) Amostra de Pirita B; (c) Amostra de Pirita C; (d) Amostra de Pirita F; (e) Amostra de Pirita G; (f) Amostra de Pirita H. 60
- Figura 4.25 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S- $H_2O$  a 25,0°C, região em amarelo favorável em pH 6,0, região em verde favorável em pH 8,0. 61
- Figura 4.26 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de  $FeCl_2$  0,1 M em pH 6,0 em função do volume de NaHS 0,3M. 62
- Figura 4.27 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de  $FeCl_2$  0,1M e pH 8,0 em função do volume de NaHS 0,3M. 62
- Figura 4.28 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de  $FeSO_4$  0,1M e pH 6,0 em função do volume de NaHS 0,3M. 63
- Figura 4.29 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de  $FeSO_4$  0,1M e pH 8,0 em função do volume de NaHS 0,3M. 63
- Figura 4.30 – Difratomogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $FeCl_2$  e NaHS e amostras de hematita. 68
- Figura 4.31 – Difratomogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $FeSO_4$  e NaHS e amostras de hematita. 68
- Figura 4.32 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de hematita, antes depois de condicionamento em meio redutor, ensaio com solução de  $FeCl_2/NaHS$ , tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0. 69
- Figura 4.33 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de hematita, antes depois do condicionamento em meio redutor (direita), ensaio com solução de  $FeSO_4/NaHS$ , tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0. 70
- Figura 4.34 – Espectro de EDS da amostra de hematita. (a) Na etapa de caracterização; (b) Após a etapa de condicionamento em meio redutor, ensaio com pH 8,0 e solução de  $FeCl_2$  e NaHS; (c) Após a etapa de condicionamento em meio redutor, ensaio com pH 8,0 e solução de  $FeSO_4$  e NaHS. 71
- Figura 4.35 – Difratomogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $FeCl_2$  e NaHS e amostras de pirita. 74
- Figura 4.36 – Difratomogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $FeSO_4$  e NaHS e amostras pirita. 74
- Figura 4.37 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor, ensaio com solução de  $FeCl_2/NaHS$ , tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0. 75
- Figura 4.38 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor, ensaio com solução de  $FeSO_4/NaHS$ , tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0. 76
- Figura 4.39 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S- $H_2O$  a 25,0°C. 77
- Figura 4.40 – Difratomogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $FeCl_2$  e NaHS e amostras de hematita. 80

Figura 4.41 – Difratoogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeSO}_4$  e NaHS e amostras de hematita. 80

Figura 4.42 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de hematita após o condicionamento em meio redutor. (a) Amostra de Hematita A – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 96 h; (b) Amostra de Hematita B – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 48 h; (c) Amostra de Hematita C – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 24 h; (d) Amostra de Hematita F – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 96 h; (e) Amostra de Hematita G – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 48 h; (f) Amostra de Hematita H – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 24 h. 82

Figura 4.43 – Difratoogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeCl}_2$  e NaHS e amostras de pirita. 85

Figura 4.44 – Difratoogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeSO}_4$  e NaHS e amostras de pirita. 86

Figura 4.45 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de pirita oxidada após a etapa de condicionamento em meio redutor. (a) Amostra de Pirita A – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 96 h; (b) Amostra de Pirita B – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 48 h; (c) Amostra de Pirita C – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 24 h; (d) Amostra de Pirita F – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 96 h; (e) Amostra de Pirita G – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 48 h; (f) Amostra de Pirita H – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 24 h. 87

Figura 4.46 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor, com aumento de 10x. (a) Amostra de Pirita A – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 96 h; (b) Amostra de Pirita B – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 48 h; (c) Amostra de Pirita C – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 24 h; (d) Amostra de Pirita F – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 96 h; (e) Amostra de Pirita G – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 48 h; (f) Amostra de Pirita H – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 24 h. 89

Figura 4.47 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S- $\text{H}_2\text{O}$  a 25,0°C. 90

Figura 4.48 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de hematita. Amostras A – t = 96 horas, B – t = 48 horas e C – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS. Amostras F – t = 96 horas, G – t = 48 horas e H – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS. 91

Figura 4.49 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de pirita. Amostras A – t = 96 horas, B – t = 48 horas e C – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS. Amostras F – t = 96 horas, G – t = 48 horas e H – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS. 92

Figura 4.50 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das Amostras de Hematita após o condicionamento em meio redutor – NaHS. (a) Amostra de Hematita A, 96 h; (b) Amostra de Hematita B, 48 h; (c) Amostra de Hematita C, 24 h; (d) Amostra de Hematita F, 96 h; (e) Amostra de Hematita G, 48 h; (f) Amostra de Hematita H, 24 h. 95

Figura 4.51 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das Amostras de Hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor - NaHS,

- com aumento de 10x. (a) Amostra de Hematita A, 96 h; (b) Amostra de Hematita B, 48 h; (c) Amostra de Hematita C, 24 h. 96
- Figura 4.52 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das Amostras de Hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor - NaHS, com aumento de 10x. (d) Amostra de Hematita F, 96 h; (e) Amostra de Hematita G, 48 h; (f) Amostra de Hematita H, 24 h. 97
- Figura 4.53 – Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (a) Amostra de Hematita A, 96 h; (b) Amostra de Hematita B, 48 h; (c) Amostra de Hematita C, 24 h. 98
- Figura 4.54 – Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (d) Amostra de Hematita F, 96 h; (e) Amostra de Hematita G, 48 h; (f) Amostra de Hematita H, 24 h. 99
- Figura 4.55 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na amostra de hematita A após o condicionamento em meio redutor – NaHS. 100
- Figura 4.56 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da amostra de hematita A após a condicionamento em meio redutor – NaHS. 100
- Figura 4.57 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na amostra de hematita F após a condicionamento em meio redutor – NaHS. 100
- Figura 4.58 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da amostra de Hematita F após a condicionamento em meio redutor – NaHS. 101
- Figura 4.59 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de pirita oxidada após o condicionamento em meio redutor - NaHS. (a) Amostra de Pirita A, 96 h; (b) Amostra de Pirita, 48 h; (c) Amostra de Pirita, 24 h; (d) Amostra de Pirita F, 96 h; (e) Amostra de Pirita G, 48 h; (f) Amostra de Pirita H, 24 h. 104
- Figura 4.60 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS, com aumento de 10x. (a) Amostra de Pirita A, 96 h; (b) Amostra de Pirita B, 48 h. 105
- Figura 4.61 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS, com aumento de 10x. (c) Amostra de Pirita C, 24 h; (d) Amostra de Pirita F, 96 h; (e) Amostra de Pirita G, 48 h; (f) Amostra de Pirita H, 24 h. 106
- Figura 4.62 – Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (a) Amostra de Pirita A, 96 h; (b) Amostra de Pirita B, 48 h; (c) Amostra de Pirita C, 24 h. 107
- Figura 4.63 – Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (d) Amostra de Pirita F, 96 h; (e) Amostra de Pirita G, 48 h; (f) Amostra de Pirita H, 24 h. 108
- Figura 4.64 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na Amostra de Pirita A após o condicionamento em meio redutor, ensaio com NaHS. 109

Figura 4.65 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da amostra de Pirita A após o condicionamento em meio redutor – NaHS.	109
Figura 4.66 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na amostra de Pirita F após o condicionamento em meio redutor – NaHS.	109
Figura 4.67 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da Amostra de Pirita F após o condicionamento em meio redutor – NaHS.	110
Figura 4.68 – Diagrama $E_h$ -pH para o sistema Fe-S- $H_2O$ a 25,0°C.	111
Figura 4.69 – Enxofre rômico (esquerda) e Enxofre monoclinico (direita).	113
Figura 4.70 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de hematita. Amostras A, B e C - ensaios com NaHS e pH 8,0; Amostras F, G e H - ensaios com NaHS e pH 10,0.	114
Figura 4.71 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de pirita. Amostras A, B e C - ensaios com NaHS e pH 8,0; Amostras F, G e H - ensaios com NaHS e pH 10,0.	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Potenciais de repouso de alguns sulfetos minerais em água e pH 4 (RALSTON, 1991)	9
Tabela 3.1 – Teor da amostra de hematita (fração magnética)	31
Tabela 3.2 –Potencial do eletrodo de referência (em mV) relativamente ao EPH (C) para diferentes temperaturas e concentrações da solução do eletrodo (PARKER e MALLORY, 2003)	38
Tabela 3.3 – Condições dos ensaios com amostras de pirita e de hematita, na forma de material particulado, e tempo de contato de 96 h	42
Tabela 3.4 – Condições dos ensaios com amostras de pirita e hematita, na forma de seção polida, e soluções de FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> e NaHS	44
Tabela 3.5 – Condições dos ensaios com amostras de pirita e hematita, na forma de seção polida, e soluções de NaHS	45
Tabela 4.1 – Análise de FRX das amostras de hematita e de pirita	46
Tabela 4.2 – Medições de pH e EPH dos ensaios com amostras de hematita e tempo de contato de 96 horas	65
Tabela 4.3 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor e tempo de contato de 96 horas	65
Tabela 4.4 – Medições de pH e EPH dos ensaios com amostras de pirita oxidada e tempo de contato de 96 horas	72
Tabela 4.5 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor e tempo de contato de 96 horas	72
Tabela 4.6 – Medições de pH e EPH dos ensaios com FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> e NaHS e amostras de hematita	78
Tabela 4.7 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – pH 8,0	78
Tabela 4.8 – Medições de pH e EPH dos ensaios com FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> e NaHS e amostras de pirita oxidada	83
Tabela 4.9 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – pH 8,0	84
Tabela 4.10 – Medições de pH e EPH dos ensaios com NaHS e amostras de hematita, tempo de contato de 96 h	93
Tabela 4.11 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – solução de NaHS	94

Tabela 4.12 – Medições de pH e EPH dos ensaios com NaHS e amostras de pirita oxidada  
102

Tabela 4.13 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – solução de NaHS  
103

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) é distribuída em uma variedade de cenários geoquímicos e, por isso, geralmente é encontrada em associação com outros minerais e em depósitos de carvão. Por conta da sua importância em sistemas naturais e tecnológicos (processamento de carvão, flotação seletiva de sulfetos, formação e controle de drenagem ácida de mina) os estudos de formação e reatividade da pirita têm atraído a atenção e o envolvimento de diversos pesquisadores.

Os minerais de sulfeto respondem eficientemente à flotação conduzida na presença de coletores sulfidrílicos (grupo tiol  $-\text{HS}$ ). Em geral, quando o ligante tiol é dissociado da molécula, o mesmo reage com os cátions metálicos presentes na superfície do mineral, para formar complexos metálicos.

A oxidação da superfície dos sulfetos apresenta um impacto significativo na recuperação e seletividade do processo de concentração de sulfetos e a extensão desse impacto depende do tipo de mineral de sulfeto. Além disso, em condições extremamente oxidantes, uma concentração excessiva de reagente faz-se necessária para que a flotação seja eficiente.

A eficiência da flotação de sulfetos oxidados tem sido restaurada pela técnica de sulfetação com variados graus de sucesso. Uma característica comum a todas as superfícies sulfetadas é a presença de quantidades significativas de polissulfetos ou enxofre elementar, os quais podem contribuir para qualquer flotação de sulfetos subsequente.

A sulfetação oferece oportunidades consideráveis para a restauração de sulfetos que se tornam mais oxidados ou hidrofílicos. Newell *et al.* (2007) reportaram algumas aplicações industriais, as quais incluíam o tratamento de sulfeto de níquel oxidado da Mina Trojan (Zimbabwe) e da calcopirita oxidada processada nas operações da Mina de Nchanga (Zâmbia). Para eles, o mecanismo de sulfetação para minerais do tipo óxido metálico está associado à adsorção química do íon  $-\text{HS}$  para formar uma superfície de sulfeto, por meio de troca aniônica. Outros pesquisadores, como por exemplo, Wei e Osseo-Asare (1996, 1997), atribuíram à precipitação de sulfetos metálicos na superfície do mineral o fundamento do mecanismo de sulfetação.

Muitos estudos abordam o mecanismo de ação dos xantatos na flotação de minerais sulfetados. Esse coletor caracteriza-se pela presença de enxofre divalente, sendo normalmente combinado com reagentes depressores e/ou ativadores bem como espumantes.

Os ativadores são substâncias que: (i) atuam favorecendo a adsorção do coletor sobre um determinado mineral; (ii) podem promover a formação de uma camada hidrofóbica na superfície dos minerais.

O hidrossulfeto de sódio (NaHS) atua como ativador de sulfetos, em especial, quando os mesmos apresentam produtos de oxidação em suas superfícies, pois promove a precipitação de sulfetos metálicos e estabiliza a superfície mineral de interesse.

O entendimento das reações, de seus produtos e da formação de espécies hidrofóbicas sobre a superfície dos minerais através da aplicação de agentes redutores é de extrema importância para propiciar a flotação seletiva de sulfetos.

A motivação deste trabalho foi estudar os conceitos e os fundamentos envolvidos no processo de condicionamento em meio redutor visando a aplicação desse processo em rotas tecnológicas, como por exemplo, a flotação da pirita oxidada do passivo ambiental de Criciúma.

Neste trabalho, a precipitação de enxofre e/ou sulfetos na superfície da hematita e da pirita oxidada, a fim de torná-las hidrofóbicas, foi investigada. Avaliou-se a influência do pH e o tempo de contato com soluções de hidrossulfeto de sódio (NaHS) para atingir uma condição de  $E_h$ -pH adequada para a formação de compostos de enxofre hidrofóbicos nas superfícies desses minerais.

## **OBJETIVO**

O objetivo geral deste trabalho foi o de avaliar a hidrofobicidade de amostras de pirita oxidada e hematita, esta última como forma de controle, em função dos seus condicionamentos em meio redutor e em valores de pH diferentes, através de medidas de ângulo de contato.

Os objetivos específicos desse trabalho são: avaliar o mecanismo de precipitação de espécies hidrofóbicas na superfície desses minerais, utilizando a técnica de Espectroscopia Raman; identificar as espécies predominantes em solução e os possíveis produtos de reação através de diagramas de estabilidade  $E_h$ - pH.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Flotação e Hidrofobicidade de Minerais

A flotação envolve a agregação de bolhas de ar e partículas minerais hidrofóbicas num meio aquoso. Para tal finalidade, é importante conhecer os mecanismos de ação dos reagentes de flotação no controle da molhabilidade dos vários minerais e como tornar seletivamente a superfície de alguns minerais suscetíveis à flotação (hidrofóbicos) e a de outros não (hidrofílicos).

O processo de flotação baseia-se no controle de hidrofobicidade diferencial dos minerais dispersos numa polpa por meio do uso de reagentes químicos específicos. Os minerais que possuem baixa afinidade pela água são chamados de hidrofóbicos, e durante a flotação, as bolhas de ar conseguem aderir mais facilmente à superfície desses minerais. Quando os minerais possuem alta afinidade pela água são chamados de hidrofílicos, e a tendência é que permaneçam no meio aquoso.

Somente alguns minerais são naturalmente hidrofóbicos, como por exemplo, grafite, enxofre elementar, talco, molibdenita e carvão. Esses minerais são naturalmente hidrofóbicos porque suas superfícies são apolares, portanto, não têm afinidade com a água e sim com a fase gasosa. A maioria dos minerais apresenta caráter hidrofílico, possuindo elevada afinidade com a fase aquosa.

Li *et al.* (1992) afirmaram que os sulfetos terão flotabilidades diferentes após o processo de oxidação e a seletividade na separação de sulfetos será bastante reduzida devido a esse balanço.

Monte *et al.* (1997) confirmaram a viabilidade da flotação seletiva de ouro da pirita usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante e amil xantato de potássio como coletor. Eles constataram que em  $\text{pH} > 8$  a depressão da pirita aumentou significativamente enquanto a alta recuperação de ouro manteve-se praticamente inalterada.

Em outro estudo, Monte *et al.* (2002) verificaram que a presença de produtos de oxidação na superfície dos minerais de sulfeto exige uma maior concentração de coletor para alcançar uma recuperação de sulfetos satisfatória, e que em atmosfera de nitrogênio

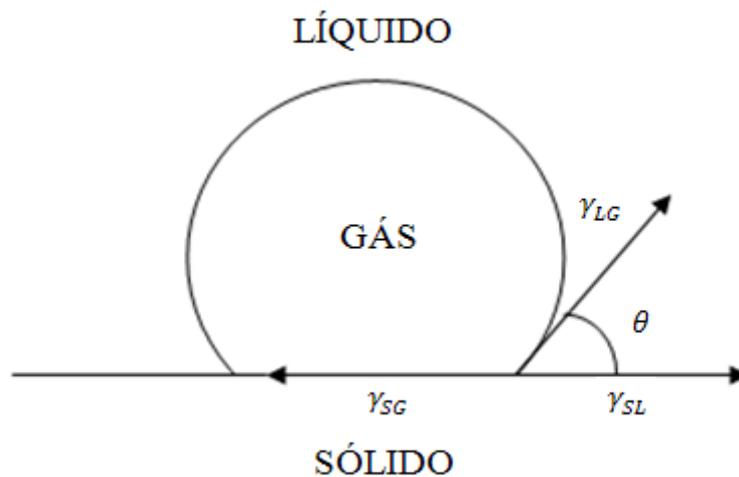
o potencial da polpa de flotação é reduzido o que inibe a formação de produtos de oxidação, aumentando as recuperações de ouro livre e de sulfetos.

Muitas pesquisas têm demonstrado a forte correlação entre a flotação de sulfetos minerais e seu comportamento eletroquímico (JANETSKI *et al.*, 1977; RALSTON, 1991; HINTIKKA e LEPPINEN, 1995; TOLLEY *et al.*, 1996; WOODS, 2003). Esta influência ocorre por alguns fatores, entre eles:

- (i) a composição da superfície de sulfetos minerais depende fortemente do potencial de oxidação do ambiente circunvizinho ao mineral;
- (ii) a adsorção de tiocoletores na flotação de sulfetos ocorre, frequentemente, através de um mecanismo eletroquímico;
- (iii) a precipitação de certos metais, como o ferro, da solução para a superfície mineral é afetada pelo potencial de oxidação (TOLLEY *et al.*, 1996).

## 2.2 Ângulo de Contato e Tensão Superficial

A medida do ângulo de contato,  $\theta$ , formado entre as fases sólida, líquida e gasosa é uma técnica amplamente utilizada para se avaliar a hidrofobicidade e a flotabilidade dos minerais. Este ângulo é medido, por convenção, na fase líquida, e quando ele é estabelecido admite-se que as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, estão em equilíbrio e mutuamente saturadas, como pode ser visto na Figura 2.1 (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 1976).



**Figura 2.1 – Representação esquemática do contato entre uma bolha de ar e um sólido imerso num líquido, as três fases em equilíbrio (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 1976).**

A equação de Young (2.1) estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas, na qual o ângulo de contato,  $\theta$ , depende da tensão superficial ou energia livre superficial,  $\gamma$ , das três interfaces (FINCH e SMITH, 1979):

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.1)$$

onde:

$\gamma_{SG}$  é a tensão superficial na interface sólido-gás;

$\gamma_{SL}$  é a tensão superficial na interface sólido-líquido;

$\gamma_{LG}$  é a tensão superficial na interface líquido-gás.

Se um mineral é hidrofílico, seu ângulo de contato com a água tende a ser igual a zero. Por outro lado, quando as bolhas tendem a se espalhar sobre a superfície do mineral, o ângulo  $\theta$  deve apresentar valores elevados, sendo assim, o sólido que não foi molhado pelo líquido é considerado hidrofóbico.

A medida de ângulo de contato pode ser influenciada por alguns fatores (SHAW, 1975):

- (i) contaminação da interface líquida por substâncias orgânicas, entre outras;
- (ii) maior grau de heterogeneidade das superfícies sólidas;
- (iii) efeito da histerese, ou seja, quando o líquido está avançando sobre uma superfície sólida seca ou retrocedendo sobre a superfície do sólido já molhado. Os dois casos resultam em ângulos de contato diferentes, sendo menor o ângulo na condição de retrocesso, por causa da camada de líquido adsorvida residualmente sobre a superfície sólida previamente molhada.

A adesão de uma partícula mineral a uma bolha de ar implica no surgimento de uma interface sólido-gás. Essa nova interface substitui as interfaces existentes no momento anterior à colisão bolha-mineral. Para que isso ocorra de forma espontânea é necessário que a energia livre do sistema seja menor que zero, ou seja, a energia livre da interface sólido-gás deve ser menor do que a soma das energias livres das interfaces sólido-líquido e líquido-gás.

A variação da energia livre de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar é obtida pela equação de Dupré (FUERSTENAU e CHANDER, 1986):

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.2)$$

A tensão superficial na interface líquido-gás ( $\gamma_{LG}$ ) pode ser facilmente determinada experimentalmente e para isso são conhecidos vários métodos, como por exemplo, o método da ascensão capilar, baseado na altura do menisco formado em uma proveta com água (SHAW, 1975); o método da bolha cativa ou gota séssil, em que uma bolha de gás ou uma gota de líquido é posicionada na superfície do mineral e o ângulo de contato,  $\theta$ , é medido através da fase líquida (NEUMANN; GOOD, 1979). No entanto, as tensões nas interfaces sólido-gás ( $\gamma_{SG}$ ) e sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) não podem ser medidas diretamente.

Combinando a equação de Young (2.1) com a equação de Dupré (2.2), obtém-se a equação de Young-Dupré (2.3), que fornece o critério termodinâmico para a flotação:

$$\Delta G = \gamma_{LG}(\cos \theta - 1) \quad (2.3)$$

Lembrando que para que a adesão partícula-bolha ocorra de forma espontânea é necessário que a energia livre seja menor que zero, tem-se então que,  $\Delta G$  será negativo quando o ângulo de contato estiver entre 0 e 180°, sendo que quando  $\theta$  for igual a zero não ocorrerá a adesão e, quando  $\theta$  for igual a 180 a adesão será máxima. Porém, esse ângulo de contato não ocorre em nenhuma superfície mineral.

Para Laskowski (1986) a melhor prova do critério termodinâmico de flotabilidade foi apresentada por Yarar e Kaoma (1984), quando demonstraram que a flotabilidade de partículas de enxofre, teflon e molibdenita, em soluções de metanol, somente era possível para  $\theta > 0^\circ$ . É provável que, em alguns casos, a flotação das partículas não ocorra, mesmo quando o critério termodinâmico for atendido. Este fato está ligado a outros critérios que, por sua vez, correlacionam-se à cinética e à hidrodinâmica do sistema de flotação, que também devem ser satisfeitos (LASKOWSKI, 1986).

Além da condição termodinâmica, as equações de Young (2.1) e de Young-Dupré (2.3) introduzem o conceito de que a flotabilidade de um sólido é controlada pela sua energia superficial. Portanto, para que a flotação de minerais hidrofílicos seja possível é necessário utilizar reagentes que diminuam a energia superficial desses minerais, tornando-os hidrofóbicos.

As moléculas dos tiocoletores interagem com a superfície dos minerais e com outras interfaces disponíveis causando uma diminuição da energia superficial do sólido,  $\gamma_s$ , mas vale ressaltar que essa energia deve apresentar valor bem menor que os valores da energia superficial da interface líquido-gás,  $\gamma_{LG}$ .

### 2.3 Química de Superfície de Sulfetos

A química de superfície dos sulfetos é mais complexa do que a de metais e óxidos devido à complexidade do sistema água-sulfeto, o que propicia diversos resultados com relação à hidrofobicidade/flotabilidade natural desses minerais (YOON, 1981, FUERSTENAU e SABACKY, 1981, SHANNON e THARAR, 1986, TRAHAR *et al.*, 1994).

Os sulfetos mostram certa similaridade com os metais, e apesar de apresentarem baixa solubilidade, decorrente da ausência de pontes de hidrogênio entre o enxofre presente na superfície do mineral e a água, os sulfetos metálicos não são quimicamente inertes.

O potencial de um sulfeto mineral em solução aquosa é um parâmetro muito útil e pode ser medido e controlado com vários graus de confiabilidade em polpas de flotação. Seu valor determina quais as reações de oxidação, redução e adsorção podem ocorrer nas interfaces de sulfetos minerais e a solução aquosa (RALSTON, 1991).

A Tabela 2.1 (RALSTON, 1991) apresenta valores de potencial de repouso para alguns minerais de sulfetos. O potencial de repouso é o valor de potencial de equilíbrio para um eletrodo misto, isto é, aquele no qual ocorrem duas ou mais reações simultaneamente. Com o domínio dessas informações, pode-se prever, por exemplo, a partir de qual valor de potencial uma determinada reação pode ocorrer em um sistema ou então, a ordem em que ocorrerá a flotação seletiva dos minerais de sulfetos.

**Tabela 2.1 – Potenciais de repouso de alguns sulfetos minerais em água e pH 4 (RALSTON, 1991)**

MINERAIS	POTENCIAL DE REPOUSO (V vs. SHE)
Molibdenita ( $\text{MoS}_2$ )	0,11
Estibinita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )	0,12
Argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )	0,28
Galena ( $\text{PbS}$ )	0,40
Bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )	0,42
Covelita ( $\text{CuS}$ )	0,45
Esfalerita ( $\text{ZnS}$ )	0,46
Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )	0,56*
Marcassita ( $\text{FeS}_2$ )	0,63

---

Pirita (FeS<sub>2</sub>)

0,66\*\*

---

\* Valor anômalo, diferente, que foge das regras normais.

\*\* Maior tendência à oxidação.

Ralston (1991) determinou em seu trabalho que as taxas de reação e a recuperação de flotação são dependentes do potencial da interface sulfeto-solução, ou seja, o  $E_h$  da interface sulfeto-solução é um parâmetro crítico, como pode ser visto na Figura 2.2, na qual foi avaliado a relação entre a recuperação de flotação e o potencial de condicionamento, nas seguintes condições: tempo de condicionamento = 10 minutos, tempo de flotação = 2 minutos, pH = 9,2, concentração de etil xantato =  $1,44 \times 10^{-5}$  mol/L para Cu<sub>2</sub>S e  $(2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$  mol/L para Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, CuFeS<sub>2</sub> e FeS<sub>2</sub> (RICHARDSON e WALKER, 1985).

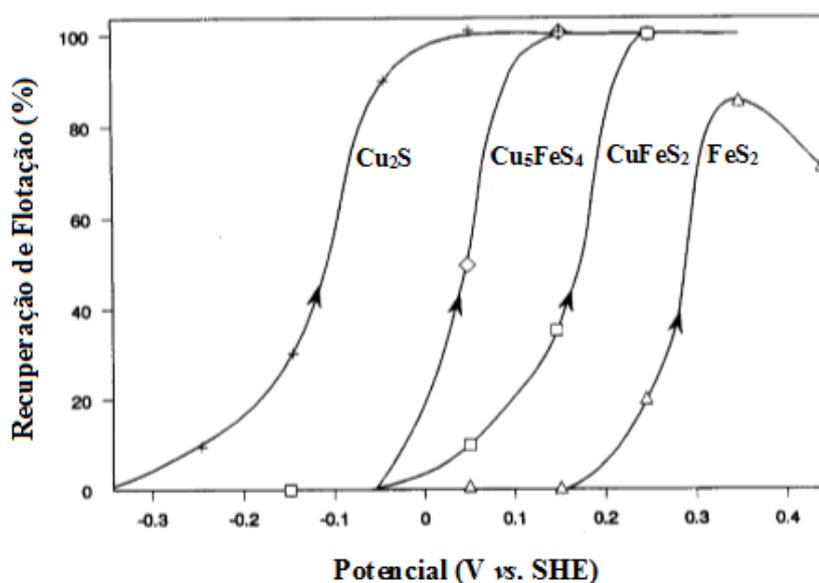


Figura 2.2 – Relação entre a recuperação de flotação e o potencial de condicionamento para a calcocita, bornita, calcopirita e pirita (RICHARDSON e WALKER, 1985).

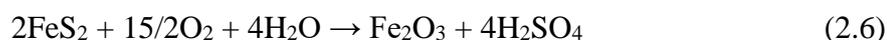
Ralston estabeleceu, a partir de cálculos termodinâmicos de massa e evidências eletroquímica e espectroscópica, que a flotação para pirita corresponde a equação de reação 2.4, enquanto para os sulfetos de cobre, a equação de reação 2.5 parece ser a mais provável:



## 2.4 Oxidação da Pirita

A oxidação da pirita tem sido estudada extensivamente por diversos motivos, como por exemplo, por ser uma importante técnica para concentrar sulfetos através da flotação, por frequentemente estar associada ao ouro, ou ainda por ser um dos principais minerais presentes nos rejeitos de vários processos, uma vez que, pode acarretar a drenagem ácida de minas. O processo em questão é bastante complexo por envolver várias reações de oxidação, redução, complexação e hidrólise. Além do equilíbrio químico, os efeitos cinéticos também determinam o comportamento de oxidação da pirita, em determinadas condições.

Segundo Hiskey e Schlitt (1982), a reação global para oxidação da pirita, pode ser escrita como:



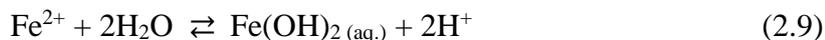
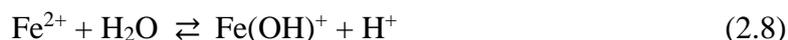
Esta reação envolve várias mudanças nos estados de oxidação: o ferro passa de (II) para (III), o enxofre passa de (-I) para (VI) e o oxigênio passa de 0 para (-II). Sabe-se que essas mudanças não acontecem numa única etapa, mas numa série de etapas. Por exemplo, oxidação de pirita ocorre através da formação de vários íons intermediários, como por exemplo, ferroso, férrico, tiosulfato, sulfito, ditionato e ditionito; e produtos sólidos como enxofre elementar, hidróxidos férrico e ferroso, goethita, lepidrocrocita e magnetita. Além disso, a natureza do processo de oxidação depende de outros fatores tais como tamanho de partícula, grau de tensão ou natureza dos defeitos na rede cristalina, pH, temperatura e pressão.

Em seus estudos Fornasiero e Ralston (1992) sugeriram algumas dessas etapas de oxidação da pirita, através das espécies detectadas em solução e na superfície mineral. Elas podem ser vistas nas equações de reação 2.7 a 2.18.

(i) Lixiviação de íons ferrosos em solução ou próximo à superfície e formação de uma superfície rica em enxofre e deficiente em ferro ao invés de enxofre elementar:



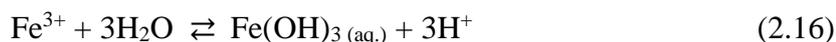
(ii) Hidrólise dos íons ferrosos formando espécies de hidróxido ferroso cujas concentrações são dependentes do pH:



(iii) Em potenciais de oxidação positivos, a oxidação de íons ferrosos a íons férricos envolve a reação anódica, enquanto na reação catódica complementar, oxigênio dissolvido é consumido, de acordo com as reações (2.12) e (2.13):



(iv) Hidrólise dos íons férrico à espécies hidróxido de ferro (III):

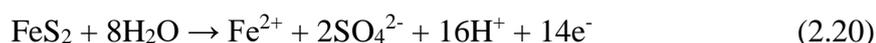


(v) Adsorção e/ou precipitação de espécies hidróxido ferroso ou férrico na superfície da pirita. Íons férricos em solução, adicionados ou dissolvidos durante o processo de cominuição, têm sido responsáveis pela oxidação mineral.

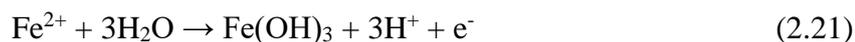
Hamilton e Woods (1981) apresentaram outras reações para a oxidação da pirita, e constataram que, em pH igual a 4,6, a pirita pode ser oxidada a enxofre elementar:



ou a sulfato:



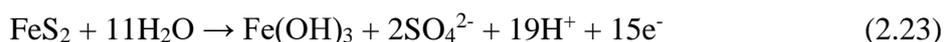
ou ainda a hidróxido férrico:



Já em solução básica, na faixa de pH 9,2 a 13, a oxidação de pirita pode seguir as duas reações a seguir:



e:



Estas reações corroboram com o que pode ser observado na Figura 2.3, que apresenta um diagrama  $E_h$ -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. É possível notar que há uma grande região de estabilidade para o hidróxido férrico, principalmente na faixa de pH alcalina 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 ferro elementar. Nas mesmas condições, podem ser encontradas ainda as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  (de pH entre 0 a aproximadamente 4),  $\text{FeS}$  (de pH 4 a aproximadamente 13,5) e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , numa faixa de pH alcalino 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.

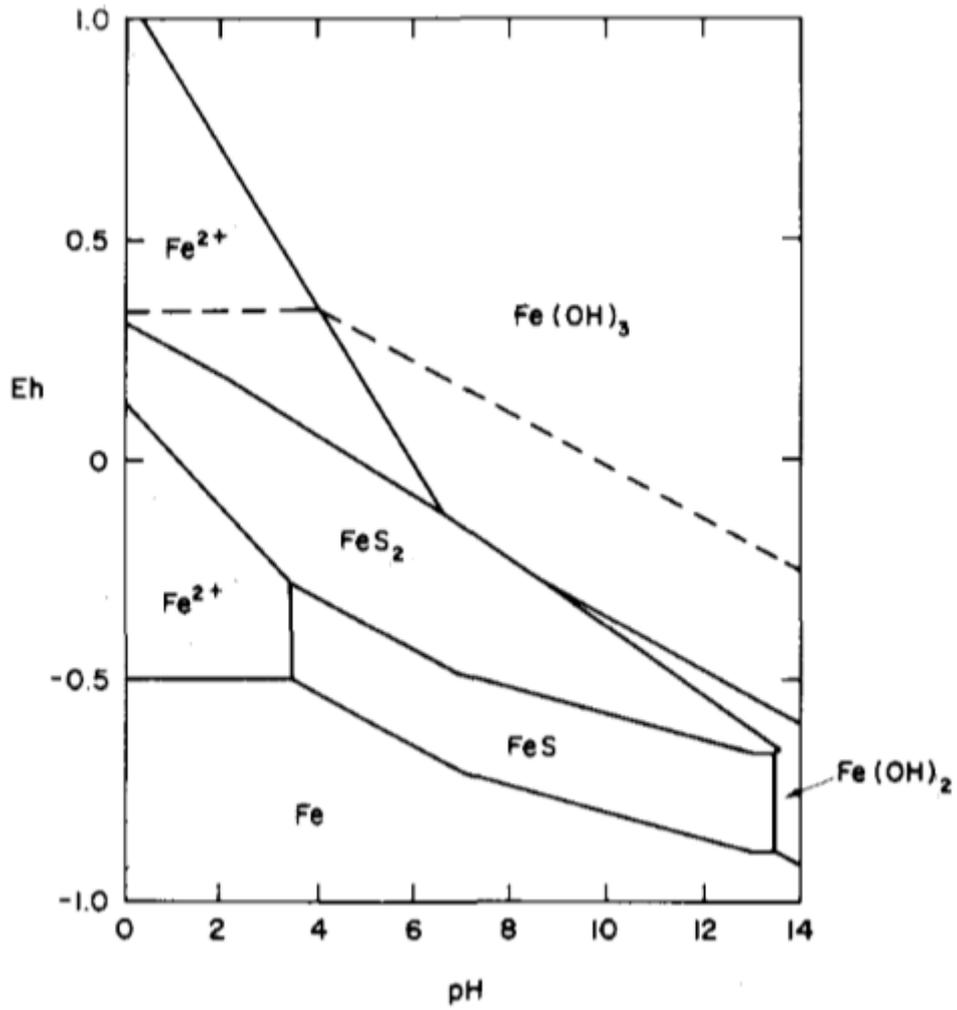


Figura 2.3 – Diagrama de estabilidade Eh-pH para o sistema FeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C e concentração das espécies dissolvidas de 10<sup>-3</sup> M (HAMILTON e WOODS, 1981).

## 2.5 Síntese de Pirita e de Enxofre Elementar

Wei e Osseo-Asare (1996) estudaram os efeitos do pH, do potencial redox ( $E_h$ ), das concentrações de  $Fe^{3+}$  e  $SH^-$ , e da relação molar de  $Fe^{3+}/HS^-$  sobre a formação de partículas de pirita em soluções aquosas. Os parâmetros avaliados por esses autores foram o pH e o  $E_h$  da solução contendo  $FeCl_3$  e  $NaHS$ , a fim de promover a reação de precipitação de pirita.

Os citados autores observaram que a formação de pirita exige como precursores tanto o monossulfeto de ferro(II) (ou  $Fe(HS)^+$ ) quanto o enxofre elementar (ou íons de polissulfeto). Pode-se ver nas Figuras 2.4 e 2.5 que em pH menor que 4, o monossulfeto está subsaturado em virtude da estabilidade preferencial de  $Fe^{2+}$ , mas a formação de enxofre elementar é favorável nessa condição. Por outro lado, em pH maior que 7, enxofre elementar não é termodinamicamente estável no sistema aquoso, mas essa condição é favorável para a formação de monossulfeto de ferro.

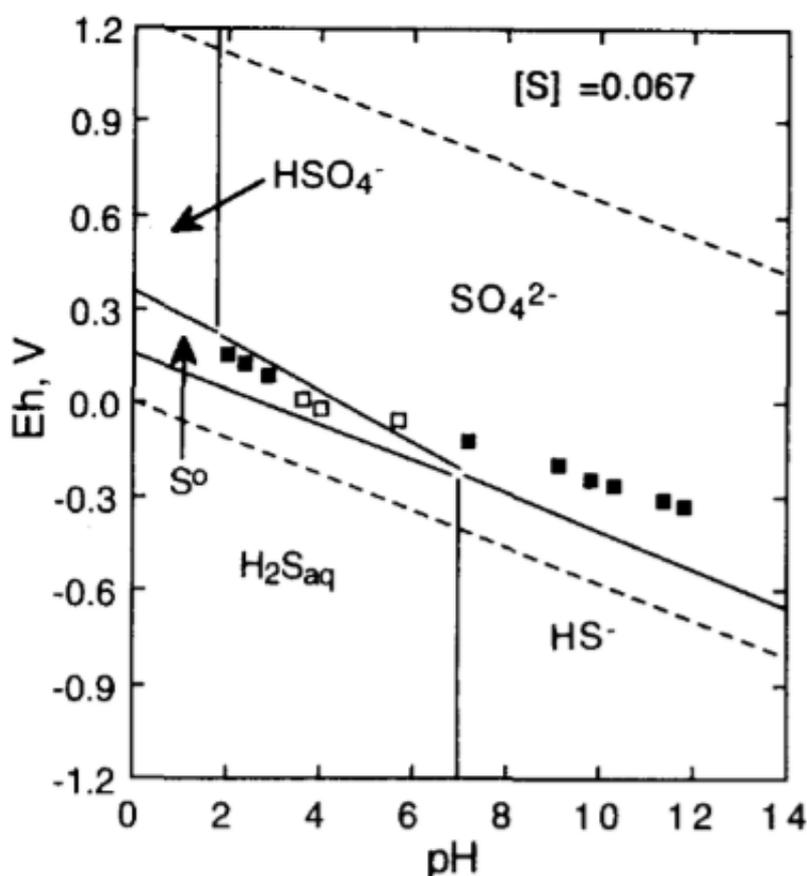


Figura 2.4 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema S-H<sub>2</sub>O a 25°C, [S] = 0,067M. Os quadrados representam os potenciais redox medidos; os quadrados abertos coincidem com a formação de pirita (WEI e OSSEO-ASARE, 1996).

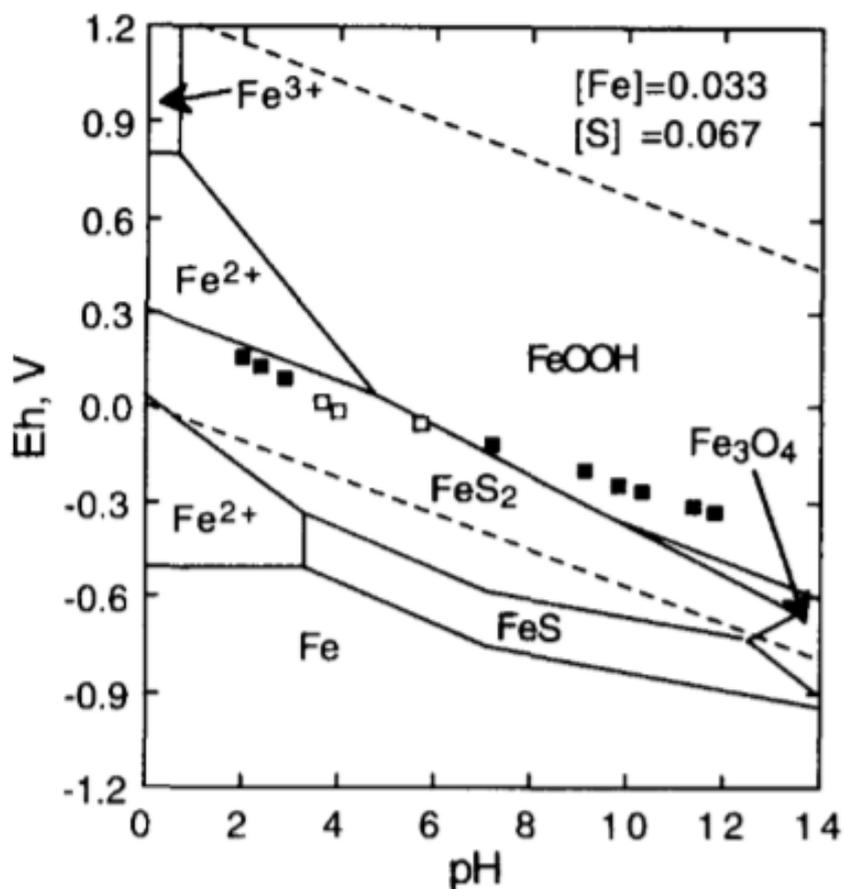


Figura 2.5 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25°C, [S] = 0,067M, [Fe] = 0,033M. Os quadrados representam os potenciais redox medidos; os quadrados abertos coincidem com a formação de pirita (WEI e OSSEO-ASARE, 1996).

Com esses resultados, Wei e Osseo-Asare chegaram à conclusão que o pH da solução e o  $E_h$  empregado no sistema de FeCl<sub>3</sub> e NaHS realmente controlam os produtos finais da reação, e apenas na faixa de pH entre 3,6 e 5,7 foram produzidas partículas de pirita com um tamanho de 1,5  $\mu$ m, aproximadamente.

Os citados autores concluíram ainda que a diminuição das concentrações dos reagentes pode reduzir o tamanho das partículas de pirita apenas na fase inicial da reação e que partículas extremamente finas de pirita podem ser obtidas se for possível controlar o crescimento (ou a agregação) das partículas de pirita no estágio inicial, como pode ser visto nas Figuras 2.6 e 2.7.

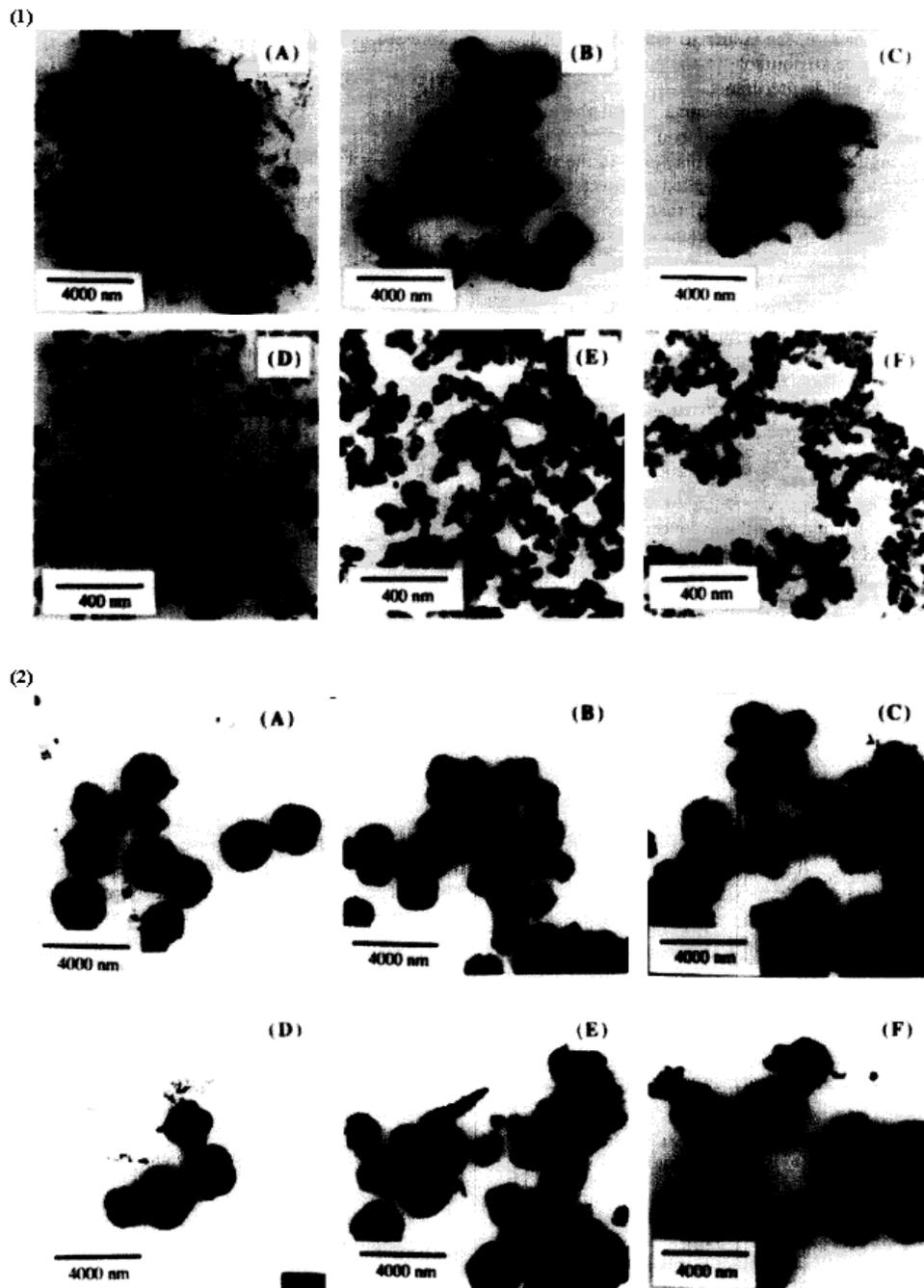


Figura 2.6 – Imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão de pirritas formadas a partir de diferentes concentrações de reagentes com tempo de ação de dois dias (1) e cinco dias (2) (WEI e OSSEO-ASARE, 1996).

Legenda da Figura 2.6:

(A) 0,067 M  $\text{FeCl}_3$  e 0,134 M NaHS; (B) 0,033 M  $\text{FeCl}_3$  e 0,067M NaHS; (C) 0,017 M  $\text{FeCl}_3$  e 0,033 M NaHS; (D) 0,0067 M  $\text{FeCl}_3$  e 0,0134 M NaHS; (E) 0,0033 M  $\text{FeCl}_3$  e 0,0067 M NaHS; (F) 0,0017 M  $\text{FeCl}_3$  e 0,0033 M NaHS.

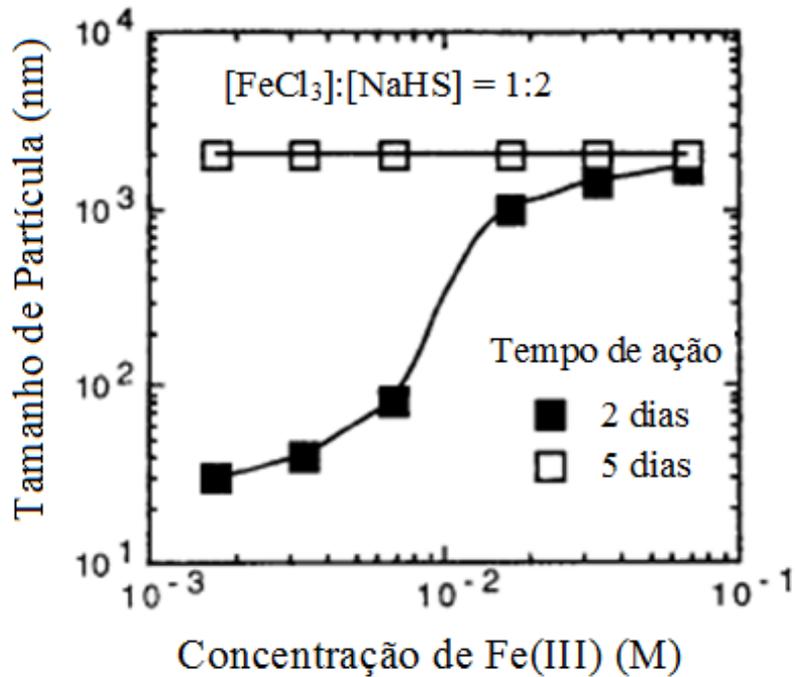


Figura 2.7 – Tamanho de partícula de pirita em função da concentração de Fe(III) em diferentes tempos de ação (WEI e OSSEO-ASARE, 1996).

Além disso, Wei e Osseo-Asare notaram que a relação molar de  $Fe^{3+}/HS^-$  afeta os produtos da reação drasticamente, como pode ser observado na Figura 2.8.

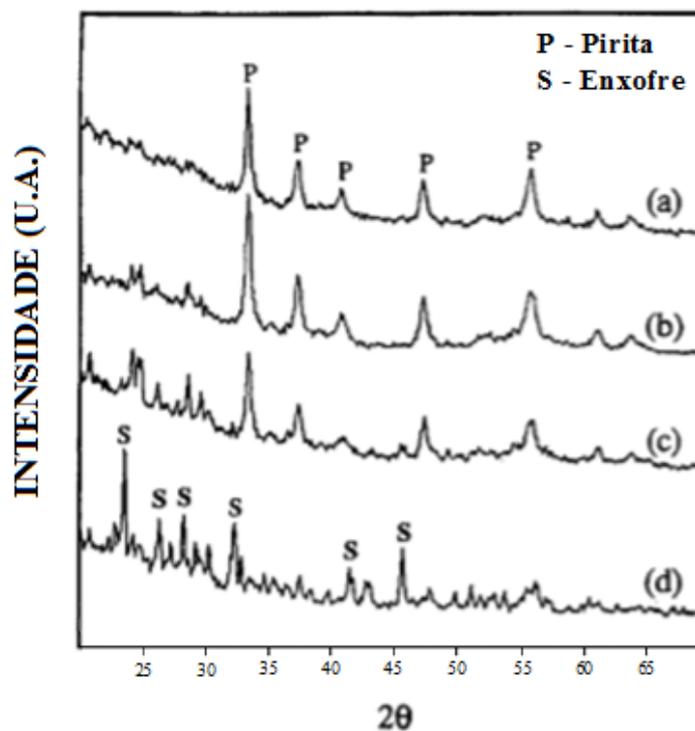


Figura 2.8 – Difratogramas de Raios-X dos produtos formados em diferentes valores de relação molar de  $Fe^{3+}/HS^-$ : (a) 1/4; (b) 1/2; (c) 3/4, (d) 1/1, em  $pH\ 4.0 \pm 0.2$  (WEI e OSSEO-ASARE, 1996).

Uma proporção inferior é favorável para a formação de pirita porque um valor suficientemente baixo de  $E_h$  é mantido e a quantidade de íons  $HS^-$  restante no sistema é suficiente, em contrapartida, uma proporção de  $Fe^{3+}/HS^-$  maior leva à formação de enxofre elementar.

Em outro estudo de Wei e Osseo-Asare (1997), a pirita foi sintetizada em soluções aquosas à temperatura ambiente, utilizando cloreto ferroso ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) e cloreto férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) como fontes de ferro, e sulfeto de sódio ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ), hidrossulfeto de sódio ( $NaHS \cdot xH_2O$ ) e tetrassulfeto de sódio ( $Na_2S_4$ ) como fontes de enxofre.

Os referidos autores observaram que ao utilizar os íons de Fe(II) como fonte de ferro foram produzidas misturas de mackinawita e pirita, e que a aplicação de  $Na_2S_4$  como fonte de enxofre resultou numa grande quantidade de enxofre elementar na forma de material precipitado neste experimento.

Através da Difração de Raios-X, Wei e Osseo-Asare observaram que nos sistemas Fe(II)-S(II) os produtos iniciais eram formas amorfas de FeS, que foram facilmente oxidadas a  $\gamma$ -FeOOH, como pode ser visto na Figura 2.9.

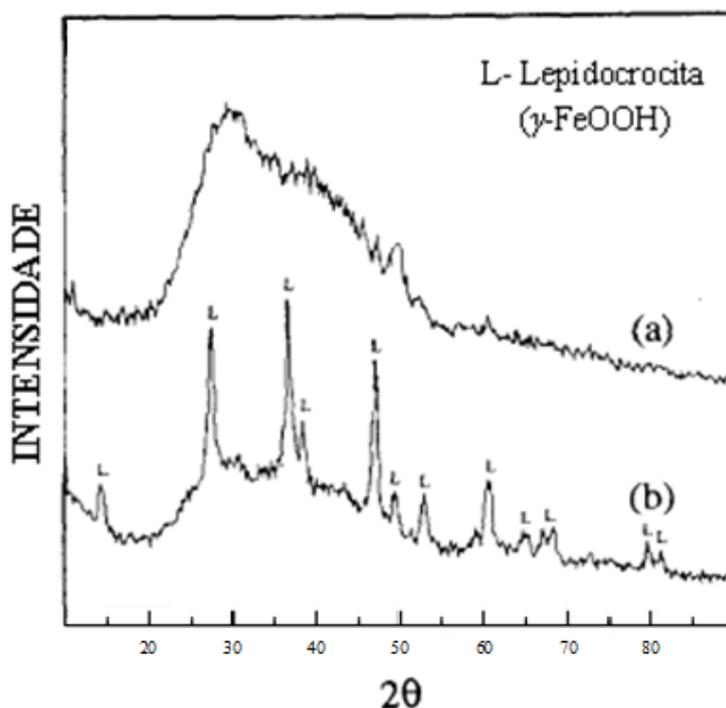
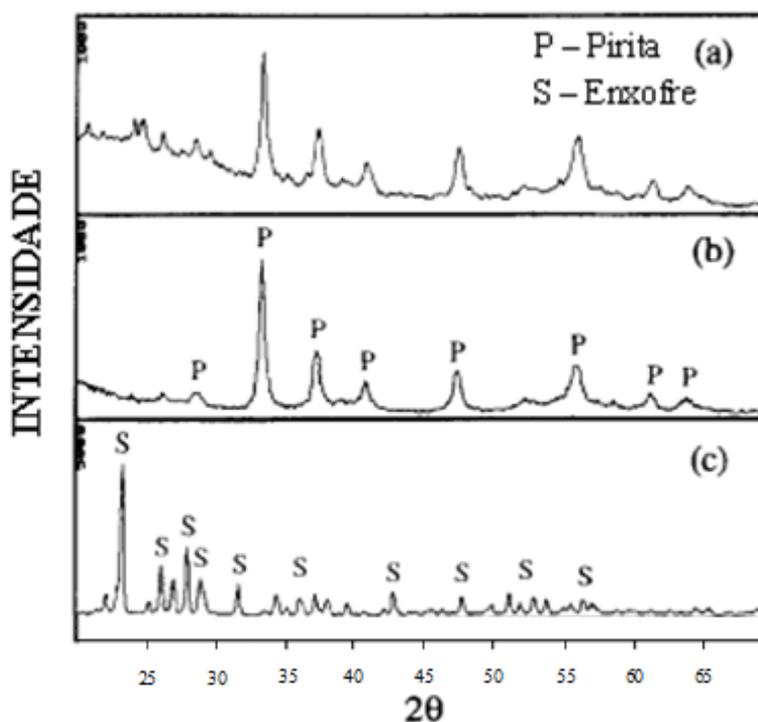


Figura 2.9 – Difratoograma de Raios-X de: (a) precipitado inicial de pirita; (b) produto da oxidação do precipitado inicial, após 30 minutos de exposição ao ar (WEI e OSSEO-ASARE, 1997).

Para o produto da reação de Fe(III) com  $Na_2S$  ou  $NaHS$  a Difractometria de Raios-X revelou a presença de pirita. Mas, após análise química, Wei e Osseo-Asare verificaram

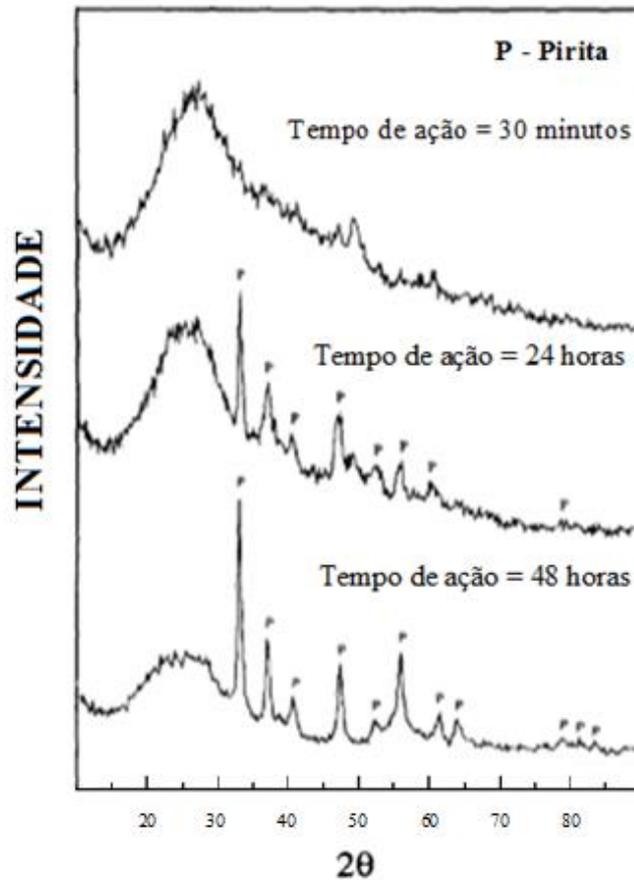
que este produto também continha enxofre elementar (o enxofre elementar foi removido por extração com solvente - Figura 2.10).



**Figura 2.10 – Difratoograma de Raios-X de: (a) amostra de pirita antes da purificação; (b) amostra de pirita após a purificação; (c) enxofre elementar obtido pela extração com solvente (WEI e OSSEO-ASARE, 1997).**

Após a purificação, a amostra de pirita continha 99,46% de  $\text{FeS}_2$  e um diâmetro médio de partícula de  $1,5 \mu\text{m}$ . Uma distribuição de partículas uniforme obtida indica uma possível rota para o mecanismo homogêneo de nucleação da pirita e o crescimento das partículas.

O tempo de evolução de formação de pirita, utilizando  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{NaHS}$  como reagentes, também foi analisado e os resultados podem ser vistos na Figura 2.11. Como pode ser visto no difratograma de raios-X, pirita foi formada gradualmente a partir do material amorfo. Esse material amorfo foi identificado como monossulfeto de ferro pela análise de Difração de Raios-X, e este seria o precursor para a formação de pirita.



**Figura 2.11 – Difratoograma de Raios-X apresentando a formação de pirita em diferentes tempos de ação (WEI e OSSEO-ASARE, 1997).**

A partir deste estudo, Wei e Osseo-Asare (1997) constataram que a síntese de pirita via reação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{HS}^-$  é relativamente simples e rápida (por exemplo,  $\text{FeS}$  e  $\text{S}^0$  são produzidos *in situ* e, portanto, não requerem etapas separadas de síntese), formando partículas de pirita de distribuição de tamanho uniforme.

Os referidos autores constataram que ao utilizar a reação Fe(III)-S(II) para a síntese de pirita ocorria uma reação de oxirredução entre os íons férricos e de sulfetos para formar íons ferrosos e enxofre elementar. Estes últimos seriam os precursores para a formação de pirita ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeS}_2$ ).

## 2.6 Transformação de Fases

Do ponto de vista microestrutural, o primeiro processo que acompanha uma transformação de fase é a nucleação - a formação de partículas muito pequenas, ou núcleos, da nova fase, que são capazes de crescer. Algumas regiões são mais favoráveis para a formação destes núcleos, como os sítios de imperfeição, especialmente contornos de grão. O segundo estágio é o crescimento, no qual os núcleos aumentam de tamanho, mas durante este processo, naturalmente, algum volume de fase matriz desaparece. A transformação de fase será completa se for permitida a ocorrência do crescimento de partículas de nova fase até que se atinja a fração de equilíbrio (CALLISTER, 2008).

De acordo com a termodinâmica, quando surge uma pequena região de uma nova e estável fase, no meio do antigo e instável material, deve ser esperado um decréscimo da energia livre por unidade de volume,  $\Delta G_V$ , que contribui para a estabilidade da região. A região está limitada por uma superfície e tal superfície está associada a ela, pelo menos, uma energia livre positiva,  $\gamma$ , por unidade de área.

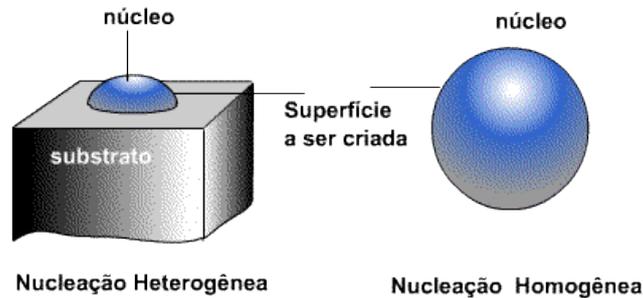
Embora a substituição da antiga fase pela nova seja acompanhada por um decréscimo de energia livre do sistema, a existência de uma superfície entre as duas fases produz um aumento da energia livre. As novas partículas podem crescer ou dissolver-se e há, de fato, um tamanho crítico que distingue as partículas que se dissolvem, chamadas embriões, das que crescem, chamadas núcleos. A energia livre de uma partícula é máxima no raio crítico e este valor de energia livre constitui a barreira de energia na cinética da nucleação.

### 2.6.1 Nucleação

Nucleação é a formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida. A nucleação pode envolver a reunião de certas espécies de átomos (ou moléculas) por difusão ou outros tipos de movimento, a transformação estrutural em uma ou mais estruturas intermediárias instáveis e a formação de núcleos da nova fase.

A nucleação pode ser classificada em dois tipos: homogênea, ocorre sem a interferência de agentes externos, ou heterogênea, ocorre com a interferência de agentes externos, como pode ser visto na Figura 2.12. Nesta Figura pode-se ver que a superfície a ser criada pela nucleação a partir de um substrato (nucleação heterogênea) é menor, quando comparada a da nucleação homogênea, isso pode facilitar o processo de nucleação

porque exige menor energia de interface (barreira energética). Observa-se também que o núcleo resultante da presença de um substrato possui menor volume e, portanto, menor número de átomos.



Fonte: CIMM, 2016.

**Figura 2.12 – Comparação entre o núcleo formado nos dois tipos de nucleação.**

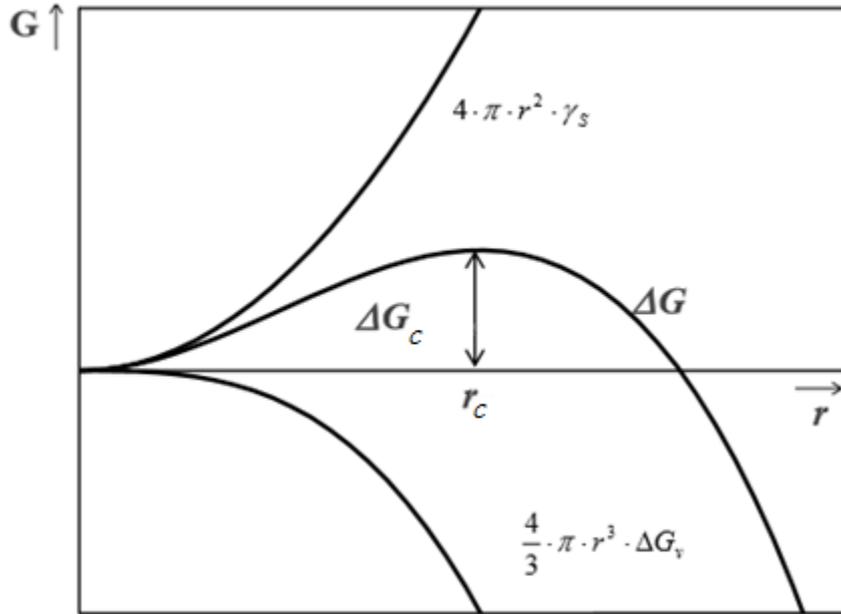
### 2.6.1.1 Nucleação Homogênea

A transformação de fase de um líquido super-resfriado para uma fase precipitada dependerá essencialmente de duas contribuições: a primeira é proveniente da diferença na energia livre por unidade de volume entre as duas fases,  $\Delta G_V$ , e a segunda da energia interfacial por unidade de área,  $\gamma_S$ . Para partículas esféricas de raio  $r$ , tem-se a liberação de uma quantidade de energia igual a  $\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V$  e um consumo de energia para criar a interface igual a  $4 \pi r^2 \gamma_S$ . Logo a mudança na energia livre ( $G$ ) do sistema para a formação de uma partícula é expressa como:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_S \quad (2.24)$$

onde:  $\Delta G_V = G_S - G_L$ , em que  $G_S$  corresponde a energia livre da fase sólida e  $G_L$  a energia livre da fase líquida.

Para que aconteça o processo de nucleação a solução deve ser supersaturada, então  $G_S$  deve ser menor que  $G_L$ . Assim, o primeiro dos dois termos é negativo e o segundo é positivo. Já que estes termos são proporcionais a  $r^3$  e  $r^2$  respectivamente, segue que a influência do segundo termo ficará menor quando  $r$  aumentar. A curva de  $G$  por  $r$  aumentará até um máximo e então decrescerá. A Figura 2.13 ilustra as curvas referentes aos dois termos da Equação 2.24 e a curva da soma desses termos.



Fonte: SANTOS, 2006.

**Figura 2.13 – Comparação entre as curvas referentes aos termos da Energia livre de Gibbs.**

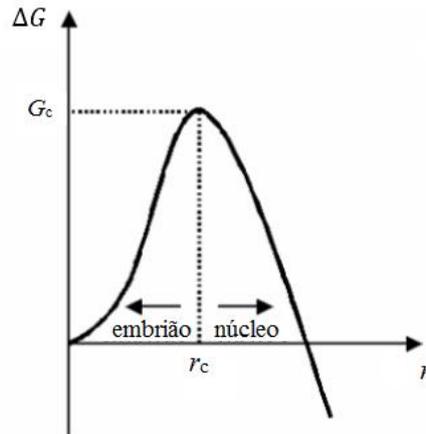
A posição do máximo é dada por  $\Delta G_c = \frac{dG}{dr} = 0$ , em que fornece o raio crítico ( $r_c$ ) para a partícula esférica, ou seja:

$$\frac{dG}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma_S = 0 \quad (2.25)$$

Então:

$$r_c = - \frac{2 \gamma_S}{\Delta G_V} \quad (2.26)$$

Uma partícula com raio igual à  $r_c$  está em equilíbrio instável. Se tiver o raio menor que o  $r_c$  ela tende a se dissolver para diminuir o valor de  $G$ . Enquanto que, se tiver o raio maior que o  $r_c$  ela se torna estável (núcleo) e tende a crescer para diminuir o valor de  $G$ . As partículas com  $r < r_c$  são chamadas de embriões e as com  $r > r_c$  são chamadas de núcleos, como pode ser visto na Figura 2.14.



Fonte: ACÁCIO, 2006.

**Figura 2.14 – Definição de núcleo e embrião.**

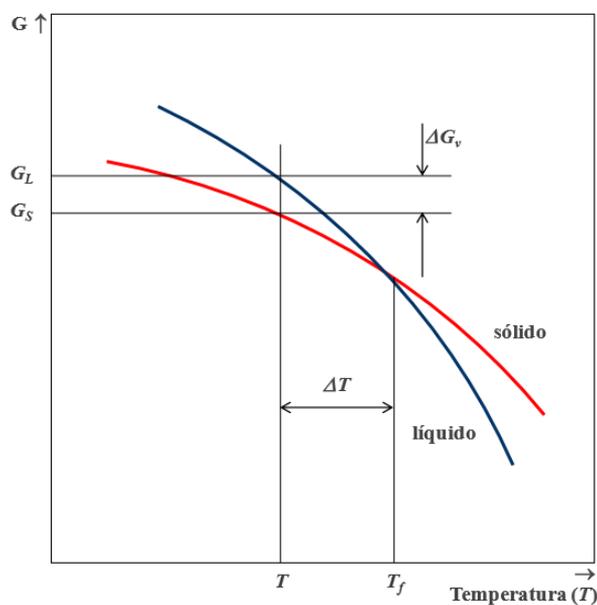
Para tornar-se um núcleo, uma partícula deve adquirir uma variação de energia livre crítica,  $\Delta G_c$ , que pode ser obtida substituindo  $r$  por  $r_c$  na Equação 2.24:

$$\Delta G_c = \frac{4}{3} \pi \left( -\frac{2 \gamma_S}{\Delta G_V} \right)^3 \Delta G_V + 4\pi \left( -\frac{2 \gamma_S}{\Delta G_V} \right)^2 \gamma_S$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi \gamma_S^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.27)$$

$\Delta G_c$  é denominado de barreira termodinâmica.

A determinação de  $\Delta G_V$  pode ser feita experimentalmente e com o auxílio do gráfico da Figura 2.15:



Fonte: SANTOS, 2006.

**Figura 2.15 – Determinação experimental de  $\Delta G_V$ .**

onde:

$T$  é a temperatura de nucleação;

$T_f$  é a temperatura de fusão.

Na prática, para que ocorra a nucleação é necessário que  $T < T_f$ . Tem-se que:

$$\Delta G_V = \frac{L \times \Delta T}{T_f} \quad (2.28)$$

onde:

$L$  é o calor latente;

$\Delta T$  é o super-resfriamento,  $\Delta T = T_f - T$ .

Sendo assim, teremos que:

$$r^* = - \frac{2 \gamma_S T_f}{L \times \Delta T} \quad (2.29)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \gamma_S^3 T_f^2}{3 (L \times \Delta T)^2} \quad (2.30)$$

### 2.6.1.2 Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea acontece quando a solidificação ocorre a partir de superfícies pré-existentes, tais como as paredes do molde ou quando da presença de partículas sólidas no líquido.

A presença de qualquer tipo de substrato não é garantia de facilitar a nucleação, pois depende da tensão superficial entre o núcleo e o substrato, isto é, depende da molhabilidade entre ambos que, por sua vez, depende da composição química do núcleo e do substrato. Esta molhabilidade pode ser avaliada pelo ângulo de contato.

Caso haja molhabilidade entre o líquido e o substrato, a energia crítica para nucleação torna-se menor, sendo assim, quanto maior a molhabilidade, menor é o ângulo de contato e menor o  $\Delta G_c$  para a nucleação heterogênea.

A análise termodinâmica realizada para a nucleação homogênea pode ser aplicada para a nucleação heterogênea, porém substituindo-se a variável raio pela variável número de átomos,  $N$ , que constituem um núcleo.

O cálculo da variação da energia livre de Gibbs pode ser feita de duas maneiras. A primeira considerando a área e a energia das superfícies:

$$\Delta G = A_{S/L}\gamma_{S/L} + A_{SUB/S}(\gamma_{SUB/S} - \gamma_{SUB/L}) + V_C \times \Delta G_V \quad (2.31)$$

onde:

$A_{S/L}$  é a área da superfície sólido/líquido;

$A_{SUB/S}$  é a área da superfície substrato/sólido;

$\gamma_{S/L}$  é a energia de superfície sólido/líquido;

$\gamma_{SUB/S}$  é a energia de superfície substrato/sólido;

$\gamma_{SUB/L}$  é a energia de superfície substrato/líquido;

$V_C$  é o volume;

$\Delta G_V$  é a energia por unidade de volume.

A outra maneira de calcular a variação da energia livre de Gibbs é através do ângulo de molhamento,  $\theta$ , que avalia o grau de afinidade do sólido com o substrato:

$$\Delta G = (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \times \left( \pi r^2 \gamma_{S/L} + \frac{1}{3} \pi r^3 \Delta G_V \right) \quad (2.32)$$

Lembrando que a posição do máximo é dada por  $dG/dr = 0$ , fornece o raio crítico ( $r_c$ ) para o núcleo, ou seja:

$$\frac{dG}{dr} = 2\pi r \gamma_{S/L} + \pi r^2 \Delta G_V = 0 \quad (2.33)$$

Então:

$$r_c = - \frac{2 \gamma_{S/L}}{\Delta G_V} \quad (2.34)$$

Para tornar-se um núcleo, uma partícula deve adquirir uma variação de energia livre crítica,  $\Delta G_c$ , que pode ser obtida substituindo  $r$  por  $r_c$  na Equação 2.32:

$$\Delta G^* = (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \times \frac{4\pi(\gamma_{S/L})^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.35)$$

Comparando o valor da energia de livre de Gibbs que é necessário para que ocorra a nucleação homogênea e o valor que é necessário para a ocorrência da nucleação heterogênea tem-se que:

$$\frac{\Delta G_{het}}{\Delta G_{hom}} = \frac{1}{4} \times (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2.36)$$

Sendo assim, sempre que existe uma afinidade do substrato com o sólido formado pela nucleação,  $\Delta G_{het}$  será menor que  $\Delta G_{hom}$ .

### 2.6.2 Crescimento

Uma transformação de fase deve começar numa escala muito pequena. Primeiro aparecem partículas da nova fase, do tamanho talvez de algumas poucas centenas de átomos e, em seguida, as partículas com raio superior ao tamanho crítico,  $r_c$ , crescem em tamanho, até que todo o material seja transformado. O crescimento pode envolver a transferência de material para o interior da nova fase, por difusão, seja através da antiga fase ou através do contorno de um grão.

Após a formação da nova fase cristalina ela irá crescer numa velocidade que depende da temperatura em que ocorre o crescimento desta fase cristalina e pelo grau de supersaturação.

Várias situações são possíveis:

- (i) a fase cristalina crescer a partir de uma fase gasosa;
- (ii) a fase cristalina crescer dentro de um líquido;
- (iii) a fase cristalina crescer dentro de uma fase visco-elástica, comum em vidros e polímeros.
- (iv) a nova fase cristalina crescer dentro de outra fase cristalina, comum em metais e cerâmicas.

Assim, a natureza da interface existente entre a fase cristalina que cresce e a outra fase, que supre a nova fase, tem uma importância decisiva no crescimento e na morfologia do cristal.

A velocidade de crescimento da fase cristalina será determinada pela taxa de formação e velocidade de “degraus” na superfície do sólido, pela concentração de impurezas e pela concentração de defeitos como deslocamentos, etc. Com o aumento da supersaturação, cresce o número de possíveis fontes de formação de degraus na superfície. Além disso, átomos de impurezas afetam fortemente o crescimento dos

cristais; para baixos valores de supersaturação e menores temperaturas, o efeito das impurezas sobre o crescimento de cristais se intensifica.

Se um núcleo cristalino estável surge no interior de um líquido, o seu crescimento ocorrerá pela adição de unidades estruturais, átomos ou moléculas, ao núcleo. Para atravessar a interface, o átomo necessita vencer uma barreira energética igual a  $\Delta G_a$ , e quando agregado à nova fase, apresentar uma energia livre menor que aquela que possuía no líquido. Esta diferença é a força motriz do processo e corresponde à diferença na energia livre de um átomo quando presente na nova fase e quando presente no líquido.

# CAPÍTULO III

## METODOLOGIA

### 3.1 Preparação das Amostras de Pirita e Hematita

A preparação das amostras foi feita em duas partes, a primeira para produzir materiais particulados, com granulometria menor que 106  $\mu\text{m}$ , e a segunda para produzir amostras embutidas com uma seção polida.

#### 3.1.1 Ensaio com Material Particulado das Amostras

Uma amostra de itabirito (Mina de Conceição, MG) foi usada para obter partículas de hematita com tamanho menor que 106  $\mu\text{m}$ , as quais foram utilizadas nos ensaios de condicionamento. Para tal finalidade, foi feita uma separação magnética dessa amostra de itabirito utilizando o separador magnético do CETEM, modelo RE – 5/3.1 da INBRAS ERIEZ MAGNETICS, com rolo de terras raras de 75 mm de diâmetro, obtendo três sub-amostras: uma magnética (hematita), uma mista e outra não-magnética (quartzo).

Para avaliar a eficiência da separação magnética dessa amostra foram realizadas medições da densidade real das frações obtidas utilizando o Picnômetro a Gás Hélio do CETEM, equipamento da *Micromeritics*<sup>®</sup>. A partir das densidades consideradas, valor igual a 4,9-5,3  $\text{g}/\text{cm}^3$  para a hematita e igual a 2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$  para o quartzo, foi calculado o teor das fases do mineral, em percentual, da fração magnética, considerada como hematita, e a fração não-magnética, considerada como quartzo, através das equações 3.1 e 3.2. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.1.

$$\frac{1}{\delta} = \frac{m_a}{\delta_a} + \frac{m_b}{\delta_b} \quad (3.1)$$

$$m_a + m_b = 1 \quad (3.2)$$

onde:

$\delta$  é a densidade real medida no picnômetro;

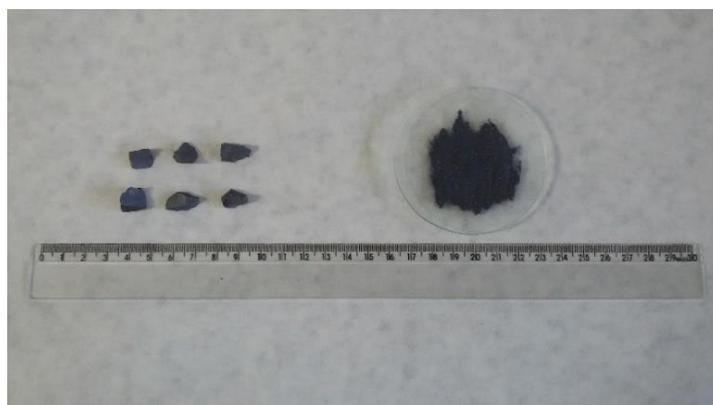
$m$  é a fração em massa da fase;

$a$  é a fase de hematita;

$b$  é a fase de quartzo.

Fração	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Teor (%)	
		Hematita	Quartzo
Magnética	5,1333	96,75	3,25
Não magnética	2,8723	15,48	84,52

A fim de retirar as impurezas presentes na amostra de hematita foi feito um processo de lavagem utilizando uma solução de KOH 1 M. A suspensão foi agitada com o auxílio de um agitador mecânico, com rotação de aproximadamente 1000 RPM, primeiramente um pernoite com esta solução, e depois com água Milli-Q, por várias vezes, até que o pH da solução do banho fosse o mesmo que o pH da água Milli-Q (nesse caso igual a 5,5). Na Figura 3.1 tem-se a amostra de hematita antes e após a etapa de preparação.



**Figura 3.1 – Amostra de Itabirito bruto e amostra de hematita na forma de material particulado após a etapa de preparação.**

A amostra de pirita foi obtida através da moagem de uma amostra bruta num moinho planetário, a fim de se obter partículas com tamanho menor que 106  $\mu\text{m}$ . Foi utilizado um vaso e uma carga de esferas, ambos de ágata, para realizar esse procedimento e evitar qualquer tipo de contaminação da amostra.

A cominuição da amostra de pirita foi realizada numa *glovebox* situada no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, para que a amostra não sofresse processo de oxidação, já que a atmosfera é mantida por vácuo. Na Figura 3.2 tem-se a amostra de pirita antes e após a etapa de moagem.



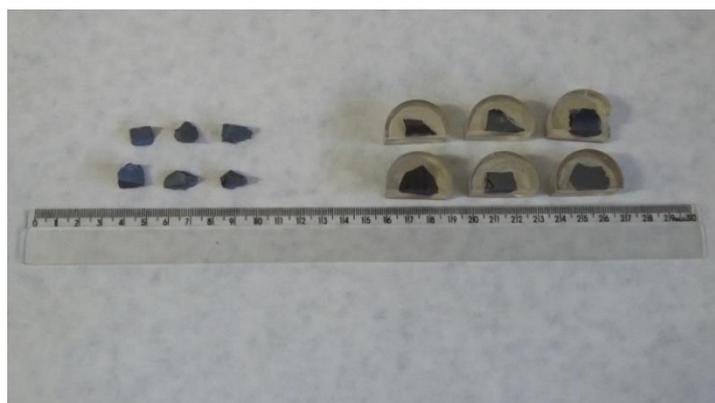
**Figura 3.2 – Amostra de pirita bruta e na forma de material particulado após a etapa de moagem.**

### 3.1.2 Ensaio com Seções Polidas das Amostras

Amostras brutas de pirita e hematita foram cortadas e em seguida embutidas em resina epóxi. Após a etapa de embutimento as amostras tiveram uma seção transversal cortada, para tornar possível a leitura de ângulo de contato, e foram então polidas manualmente em duas etapas: a primeira com um pano e solução de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , e a segunda com um pano e solução de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Nas Figuras 3.3 e 3.4 tem-se as amostras de pirita e hematita, respectivamente, antes e após a etapa de preparação.



**Figura 3.3 – Amostra de pirita bruta e após a etapa de preparação.**



**Figura 3.4 – Amostra de hematita bruta e após a etapa de preparação.**

Para os ensaios subsequentes de condicionamento em meio redutor, as amostras embutidas de pirita e hematita foram desbastadas com uma lixa diamantada de 6  $\mu\text{m}$  e novamente polidas manualmente, tanto na seção transversal quanto na seção da superfície de contato, seguindo o mesmo procedimento, primeiro com um pano e solução de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , e depois com um pano e solução de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .

## 3.2 Caracterização Química e Mineralógica das Amostras de Pirita e Hematita

As amostras de hematita e pirita tiveram o mesmo procedimento de caracterização. As técnicas utilizadas para tal finalidade foram diferentes de acordo com o tipo de amostra, ou seja, na forma de material particulado ou na forma de seção polida.

O mesmo procedimento de caracterização descrito foi empregado também na etapa de condicionamento em meio redutor, e, em particular, para as amostras de pirita na etapa de oxidação.

As amostras de pirita e hematita na forma de material particulado foram caracterizadas utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difratomia de Raios-X (DRX) e de Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (MEV/EDS). As amostras de seção polida foram caracterizadas por MEV/EDS, antes e após o condicionamento em meio redutor.

### 3.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A determinação química semiquantitativa (*standardless*) das amostras foi realizada no Espectrômetro por Fluorescência de Raio-X (WDS-1), modelo *AXIOS*, da *Panalytical*. A determinação de PPC (perda por calcinação) das amostras foi feita em equipamento *Leco TGA-701*, sendo a primeira rampa de aquecimento 10°C/min de 25-107°C, e a segunda rampa 40°C/min de 107-1000°C. O ensaio foi finalizado após 3 pesagens sequenciais idênticas.

As amostras de pirita e hematita foram preparadas em uma prensa automática *VANEOX* (molde de 20 mm, Pressão = 20toneladas e tempo = 30segundos), utilizando como aglomerante ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), na proporção de 0,6 g do ácido bórico para 2 g de amostra seca à 100°C.

### 3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras foram obtidos pelo método do pó no equipamento *Bruker-D4 Endeavor* do CETEM, nas seguintes condições de operação: radiação Co Ka (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) no software *Bruker Diffrac Plus*.

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As análises das amostras de pirita e hematita na forma de material particulado foram efetuadas num microscópio eletrônico de varredura do CETEM, o *FEI Quanta 400* acoplado a um sistema de microanálise química por dispersão de energia *Quantax* da *Bruker*. Este sistema conta com espectrômetro de energia dispersiva *Bruker XFlash 4030*, tecnologia SSD (*silicone drift detector*) com janela de 30 mm<sup>2</sup>, e resolução espectral melhor que 133 eV para Mn  $\alpha$ . O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV, e *spot size* de 5.

As amostras foram fixadas em superfícies adesivas condutoras e não foi necessário recobri-las com ouro, pois essas amostras são condutoras e possuem condições adequadas à análise no microscópio eletrônico de varredura.

Já para as amostras de pirita e hematita de seção polida, as análises foram efetuadas em outro microscópio eletrônico de varredura do CETEM, o *Tabletop Microscope TM3030 Plus* da *Hitachi*, acoplado a um sistema de microanálise química por dispersão de energia *Quantax 70* da *Bruker*. O MEV foi operado em alto vácuo e com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV. Também não foi necessário recobrir as amostras embutidas com ouro porque essas amostras são condutoras e possuem condições adequadas à análise no microscópio eletrônico de varredura.

As imagens obtidas nos dois equipamentos são de elétrons retroespalhados, com níveis de cinza proporcionais ao número atômico médio a cada pixel, onde as fases ricas em elementos químicos com números atômicos maiores ficam mais claras e as fases compostas por elementos com números atômicos mais baixos aparecem mais escuras.

### 3.3 Determinação de Ângulo de Contato

Nesta parte do experimento, o efeito da adição de  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  combinado com NaHS e de somente NaHS no aumento da hidrofobicidade da pirita oxidada e da hematita foi avaliado.

A determinação do ângulo de contato das amostras de pirita e hematita de seção polida foi realizada no Laboratório de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais – LQI da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ utilizando o tensiômetro *Contact Angle System OCA* da marca *Dataphysics* e o software *SCA 20 – contact angle*.

As medições do ângulo de contato foram realizadas de maneira direta através do método da bolha cativa, no qual a bolha de ar foi colocada sobre a superfície polida das amostras em contato com a fase líquida (água Milli-Q – pH 5,5), com o auxílio de uma agulha conectada a uma seringa, graduada em microlitros. A bolha era formada com um volume de 2  $\mu\text{L}$  e a uma taxa muito rápida de 5,0  $\mu\text{L/s}$ .

Além disso, os ângulos de contato de avanço foram medidos em ambos os lados do perfil da bolha, a leitura foi feita em três pontos diferentes da superfície de cada amostra (em cada um dos pontos foram registradas 60 medições) e em temperatura ambiente. No final foi feita uma média dos valores obtidos para cada amostra ( $\pm 4,0^\circ$ ).

### 3.4 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia microRaman foram realizadas em temperatura ambiente controlada de 21°C em um equipamento do CETEM da marca *Horiba*, modelo *LabRam HR*, com um detector CCD de refrigeração *Peltier* (-70°C). O laser utilizado foi o de He-Ne ( $\lambda = 632$  nm) acoplado a um microscópio petrográfico *Olympus BX41* e objetivas *Olympus LMPlanFl*, com aumento de 10x. O tempo de exposição da amostra foi de 5 segundos com 5 repetições e a faixa espectral entre 100 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

A espectroscopia Raman é uma análise superficial que visa medir a identidade química e a estrutura de diversos materiais, incluindo os minerais. Além disso, essa análise é feita sem necessidade de preparações ou manipulações de qualquer natureza da amostra a ser analisada, como por exemplo, pulverização.

O interessante nessa técnica é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e, essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. É por esse motivo que essa ferramenta é tão poderosa, permitindo inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que têm diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química.

### 3.5 Curva de Calibração

A fim de se obter uma curva de calibração da variação de potencial de oxirredução da titulação de uma solução de NaHS 0,3M em uma solução de FeCl<sub>2</sub> 0,1M; e de uma solução de NaHS 0,3M em uma solução de FeSO<sub>4</sub> 0,1M, foram realizados ensaios fixando o valor de pH. Os valores de pH utilizados foram iguais a 6 e 8, aproximadamente.

Os ensaios foram baseados nos experimentos realizados por Wei e Osseo-Asare (1996, 1997), e, por isso, a relação das concentrações das soluções tiveram a proporção de 1:3, solução de ferro:solução de NaHS.

O pH das soluções foi controlado por adições de HCl ou NaOH concentrados, utilizando um medidor digital de pH/mV/ISE/Temperatura da *HANNA Instruments* (HI 4221). A leitura dos valores de potencial redox também foi feita usando esse equipamento, apenas trocou-se o eletrodo por um eletrodo combinado com referência de Ag/AgCl/KCl<sub>(saturado - 3,5 M)</sub>. A temperatura também foi monitorada ao longo de todos os experimentos.

Os valores de potencial de oxirredução (*EORP*) foram corrigidos para os valores de referência de um eletrodo padrão de hidrogênio (*EPH*) através dos seguintes dados e equação:

$$EPH = EORP + C \quad (3.3)$$

onde:

*EORP* é o potencial medido do eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>(saturado - 3,5 M)</sub>, em mV;

*C* é o valor de correção para obter o potencial do eletrodo de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (*EPH*), em mV.

**Tabela 3.2 –Potencial do eletrodo de referência (em mV) relativamente ao EPH (C) para diferentes temperaturas e concentrações da solução do eletrodo (PARKER e MALLORY, 2003)**

Temperatura (°C)	Solução de KCl 1,5 M	Solução Saturada de KCl 4,0 M
5	254	219
10	251	214
15	249	209
20	244	204
25	241	199
30	238	194
35	235	189

3.5.1 Ensaio de Titulação com NaHS 0,3M e FeCl<sub>2</sub> 0,1M

Uma solução de  $\text{FeCl}_2$  0,1M foi preparada dissolvendo 9,9415 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  num becher com água Milli-Q. Depois essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL contendo água Milli-Q e  $\text{HCl}$  0,01 M, para prevenir a precipitação de hidróxido de ferro, e no final o balão foi avolumado.

Em seguida uma solução de  $\text{NaHS}$  0,3M foi preparada diluindo 18,72 mL de um composto da *Clariant - Flotisor OT 7088*, cuja a concentração de  $\text{NaHS}$  era de 40%, num becher com água Milli-Q. Depois essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL contendo água Milli-Q, e no final o balão foi avolumado.

Apenas 100 mL da solução preparada de  $\text{FeCl}_2$  0,1M foi transferido para um becher e o pH e a temperatura foram medidos. No primeiro ensaio, o pH foi ajustado para o valor requerido igual a 6,0 e então, parte da solução preparada de  $\text{NaHS}$  foi transferida para uma bureta de 50 mL.

A leitura do potencial de oxirredução e da temperatura foi feita no início do ensaio (apenas os 100 mL da solução de  $\text{FeCl}_2$ ) e toda vez que era adicionado 1 mL da solução de  $\text{NaHS}$ . No término do ensaio foi feita uma nova leitura do pH da nova solução.

Para a realização de um segundo ensaio, mais 100 mL da solução preparada de  $\text{FeCl}_2$  0,1M foi transferido para um becher e o pH e a temperatura foram medidos. Nesse ensaio, o pH foi ajustado para o valor requerido igual a 8,0 e então, parte da solução preparada de  $\text{NaHS}$  foi transferida para uma bureta de 50 mL. O procedimento foi o mesmo adotado no primeiro ensaio.

### 3.5.2 Ensaio de Titulação com $\text{NaHS}$ 0,3M e $\text{FeSO}_4$ 0,1M

Uma solução de  $\text{FeSO}_4$  0,1M foi preparada dissolvendo 13,9010 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  num becher com água Milli-Q. Depois essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL contendo água Milli-Q e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M, para prevenir a precipitação de hidróxido de ferro, e no final o balão foi avolumado. Utilizou-se a solução de  $\text{NaHS}$  0,3M que foi preparada no ensaio anterior.

Apenas 100 mL da solução preparada de  $\text{FeSO}_4$  0,1M foram transferidos para um becher e o pH e a temperatura foram medidos. No primeiro ensaio, o pH foi ajustado para o valor requerido igual a 6,0 e então, parte da solução preparada de  $\text{NaHS}$  foi transferida para uma bureta de 50 mL.

A leitura do potencial de oxirredução e da temperatura foi feita no início do ensaio (apenas os 100 mL da solução de  $\text{FeSO}_4$ ) e toda vez que era adicionado 1 mL da solução de NaHS. No término do ensaio foi feita uma nova leitura do pH da nova solução.

Para a realização de um segundo ensaio, mais 100 mL da solução preparada de  $\text{FeCl}_2$  0,1M foi transferido para um becher e o pH e a temperatura foram medidos. Nesse ensaio, o pH foi ajustado para o valor requerido igual a 8,0 e então, parte da solução preparada de NaHS foi transferida para uma bureta de 50 mL. O procedimento foi o mesmo adotado no primeiro ensaio.

No final de cada ensaio a solução foi filtrada a vácuo, o material recolhido no papel de filtro foi seco em uma estufa a  $30^\circ\text{C}$ , armazenado em um frasco de plástico e enviado para análise, DRX e MEV, já a solução foi filtrada novamente num filtro Millipore, em seguida armazenada em um frasco de plástico e enviada para análise química, para verificar a presença e a concentração de Fe e de S nessa solução.

### 3.6 Oxidação da Superfície das Amostras de Pirita

As amostras de pirita foram submetidas a uma forte oxidação com solução de peróxido de hidrogênio a 33%, previamente ajustada para pH 5,5 (com NaOH aquoso), para se obter o pH de equilíbrio de água pura e o CO<sub>2</sub> atmosférico, por duas horas. A razão de amostra/solução utilizada foi de 1:20 (p/v), seguindo as orientações de Urritia *et al.* (1992). A suspensão foi agitada manualmente. Observou-se que essa reação é extremamente exotérmica, e que a coloração das amostras mudou.

Esse procedimento foi realizado tanto para as amostras de pirita na forma de material particulado quanto para as amostras com seções polidas. Após a reação ter sido completada, o material particulado foi filtrado a vácuo, recolhido no papel de filtro, seco em uma estufa a 30°C e armazenado em um frasco de plástico. Já para as amostras embutidas, após a reação ter sido completada, estas foram retiradas da solução, lavadas com água Milli-Q, levemente secas com o auxílio de um papel toalha e armazenadas em um frasco de plástico.

### 3.7 Ensaios de Condicionamento em Meio Redutor

#### 3.7.1 Material Particulado

Os ensaios de condicionamento em meio redutor foram realizados a partir das melhores condições obtidas nos ensaios de curva de calibração da variação de potencial oxirredução da titulação de uma solução de NaHS 0,3M em uma solução de FeCl<sub>2</sub> 0,1M, e de uma solução de NaHS 0,3M em uma solução de FeSO<sub>4</sub> 0,1M, fixando o valor de pH em 6,0 e 8,0. Esses ensaios foram feitos para as amostras de pirita e hematita na forma de material particulado, com teor de sólidos igual a 10%.

A leitura do pH e do potencial de oxirredução foi realizada no início e ao término de cada ensaio. O pH foi ajustado em aproximadamente 6,0 e 8,0, dependendo do ensaio. Além disso, as amostras foram mantidas sob agitação magnética constante durante o tempo de contato de 96 horas com a solução. As condições de cada um desses ensaios são apresentadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3 – Condições dos ensaios com amostras de pirita e de hematita, na forma de material particulado, e tempo de contato de 96 h**

Solução	Volume (mL)	pH
FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	60	6,0
NaHS (0,3M)	30	
FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	75	8,0
NaHS (0,3M)	15	
FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	60	6,0
NaHS (0,3M)	30	
FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	75	8,0
NaHS (0,3M)	15	

O procedimento adotado em cada ensaio teve a seguinte sequência: primeiro foi preparado 150 mL de cada solução de ferro, e depois, preparou-se 100 mL da solução de NaHS. Em seguida, retirou-se a alíquota necessária de cada solução e transferiu-se para um bécher. O pH da solução foi medido e ajustado, segundo a condição de cada ensaio, com a adição de solução de NaOH concentrado, e então, foi medido o potencial de oxirredução da solução. Por último, a solução foi transferida para um frasco com tampa, e a amostra de pirita ou hematita foi imersa na solução.

No final de cada ensaio a suspensão foi filtrada a vácuo, em seguida foi filtrada num filtro Millipore e depois armazenada em um frasco plástico para ser enviada para

análise química, para verificar a presença e concentração de Fe e de S na solução. O material particulado foi enviado para análise química de Difração de Raios-X.

### 3.7.2 Seções Polidas

As amostras de pirita e hematita foram divididas em dois grupos: o primeiro identificado como A, B, C e o segundo como F, G, H. Na primeira parte do trabalho, os ensaios foram realizados com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS e condicionados em pH 8,0. Já na segunda parte, os ensaios foram realizados apenas com NaHS e condicionados em dois valores de pH diferentes, 8,0 e 10,0.

Os tempos de contato das amostras com as soluções foram diferentes em cada ensaio: A e F – 96 horas; B e G – 48 horas; C e H – 24 horas. Esse critério foi mantido nas duas partes do trabalho.

Os ensaios de condicionamento em meio redutor foram realizados a partir das melhores condições obtidas nos ensaios de curva de calibração da variação de potencial de oxirredução e dos resultados obtidos nos ensaios de condicionamento em meio redutor com o material particulado.

Os ensaios foram planejados para serem realizados em uma semana e para que todas as amostras fossem retiradas da agitação magnética e do contato com a solução no mesmo dia. Para isso, os ensaios foram iniciados numa segunda-feira e terminados numa sexta-feira.

Além disso, os ensaios foram realizados de acordo com o tempo de contato necessário. Por isso, no primeiro dia foram realizados os ensaios com as amostras de pirita e hematita A e em seguida, com as amostras de pirita e hematita F, que requeriam maior tempo de contato – 96 horas. No terceiro dia foram realizados os ensaios com as amostras de pirita e hematita B e em seguida, com as amostras de pirita e hematita G, que requeriam um tempo de contato de 48 horas. No quarto dia foram realizados os últimos ensaios com as amostras de pirita e hematita C e em seguida, com as amostras de pirita e hematita H, que requeriam o menor tempo de contato – 24 horas.

O procedimento adotado em cada ensaio teve a mesma sequência descrita para os ensaios com material particulado, apenas os volumes das soluções que foram preparadas foram diferentes, 100 mL de cada solução de ferro e 50 mL da solução de NaHS.

No final de cada ensaio a solução também foi filtrada a vácuo, em seguida foi filtrada num filtro Millipore e depois armazenada em um frasco plástico para ser enviada para análise química e verificar a presença e concentração de Fe e de S nessa solução.

Cada amostra foi suavemente limpa com um jato de água Milli-Q, cuidadosamente seca com um lenço de papel e então, armazenada em um frasco de plástico, para que fosse feita a medição do ângulo de contato e as análises de MEV/EDS e Espectroscopia Raman.

### 3.7.2.1 Ensaio com FeCl<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> e NaHS

Esses ensaios foram conduzidos fixando o valor de pH em 8,0 e com uma relação constante de volume igual a 1:5 de NaHS 0,3M em relação a solução de FeCl<sub>2</sub> 0,1M ou FeSO<sub>4</sub> 0,1M.

A leitura do pH e do potencial de oxirredução foi realizada no início e ao término de cada ensaio. Além disso, as amostras foram mantidas sob agitação magnética constante durante o tempo de contato com a solução, segundo as condições de cada ensaio. As condições de cada um desses ensaios estão apresentadas na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4 – Condições dos ensaios com amostras de pirita e hematita, na forma de seção polida, e soluções de FeCl<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> e NaHS**

Amostra	Solução	Volume (mL)	Tempo (horas)	pH
Pirita/Hematita A	FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	37,5	96	8,0
	NaHS (0,3M)	7,5		
Pirita/Hematita B	FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	37,5	48	8,0
	NaHS (0,3M)	7,5		
Pirita/Hematita C	FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	37,5	24	8,0
	NaHS (0,3M)	7,5		
Pirita/Hematita F	FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	37,5	96	8,0
	NaHS (0,3M)	7,5		
Pirita/Hematita G	FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	37,5	48	8,0
	NaHS (0,3M)	7,5		
Pirita/Hematita H	FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	37,5	24	8,0
	NaHS (0,3M)	7,5		

### 3.7.2.2 Ensaio com NaHS

Os ensaios de condicionamento em meio redutor foram adaptados para que a formação de enxofre fosse mais expressiva. Para isso utilizou-se apenas a solução de NaHS 0,3M e empregou-se dois valores de pH: 8,0 e 10,0.

A leitura do pH e do potencial de oxirredução foi realizada no início, após o ajuste do pH em 8,0 ou 10,0 e ao término de cada ensaio. A temperatura também foi monitorada ao longo de todos os experimentos. As condições de cada um dos ensaios com NaHS estão apresentadas na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5 – Condições dos ensaios com amostras de pirita e hematita, na forma de seção polida, e soluções de NaHS**

Amostra	Solução	Volume (mL)	Tempo (horas)	pH
Pirita/Hematita A	NaHS (0,3M)	45	96	8,0
Pirita/Hematita B	NaHS (0,3M)	45	48	8,0
Pirita/Hematita C	NaHS (0,3M)	45	24	8,0
Pirita/Hematita F	NaHS (0,3M)	45	96	10,0
Pirita/Hematita G	NaHS (0,3M)	45	48	10,0
Pirita/Hematita H	NaHS (0,3M)	45	24	10,0

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Mineralogia e Características Químicas das Amostras de Pirita e Hematita

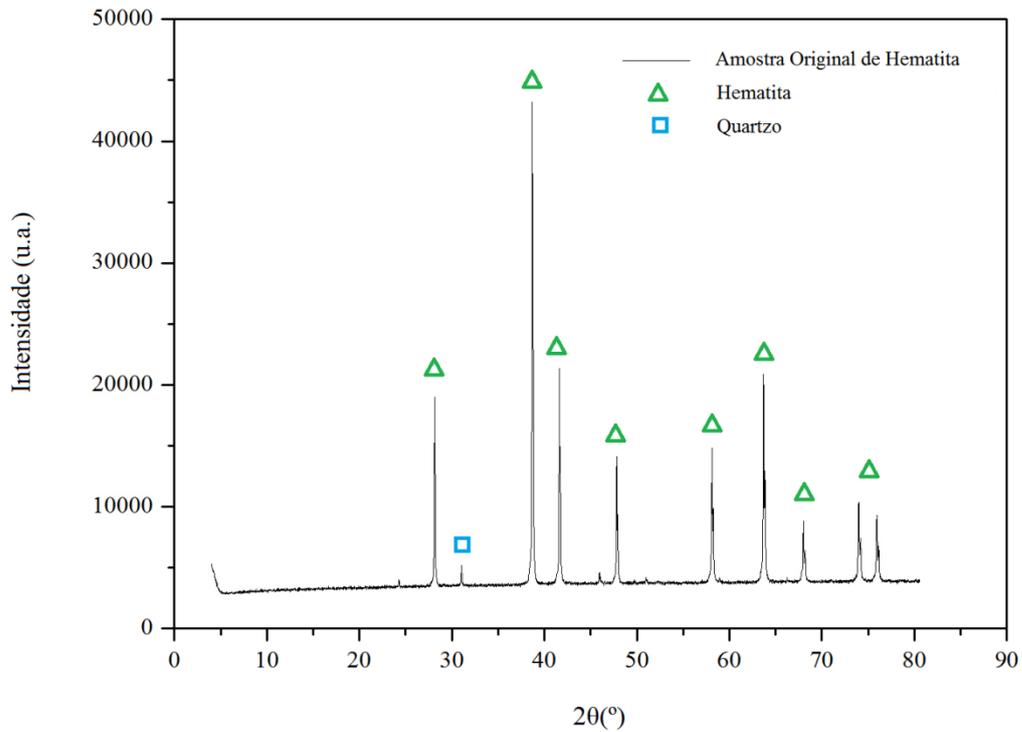
#### 4.1.1 Material Particulado

Através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) foi possível caracterizar essas amostras quanto ao seu grau de pureza. Os resultados semiquantitativos estão expressos em teores percentuais, calculados como óxidos e normalizados a 100%, são apresentados na Tabela 4.1.

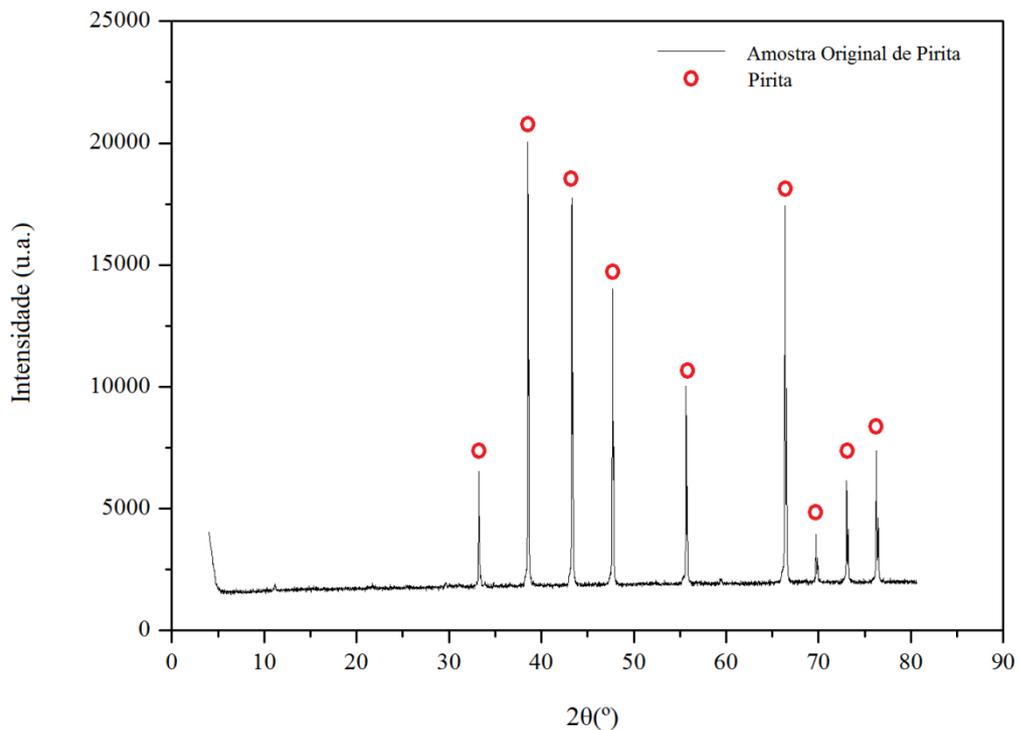
**Tabela 4.1 – Análise de FRX das amostras de hematita e de pirita**

Amostra	Teores (%)					Grau de Pureza (%)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC	
Hematita (Fração magnética)	89,20	0,75	9,50	0,15	0,00	89,56
Pirita	97,50	0,13	1,70	0,24	0,20	97,72

A Figura 4.1 apresenta o difratograma obtido para a amostra de hematita. Essa análise revelou a hematita como elemento principal, mas foi possível identificar o espectro de quartzo, corroborando o teor de pureza de 89,56% obtido na análise de FRX. Já a Figura 4.2 apresenta o difratograma obtido para a amostra de pirita utilizada nesses experimentos. Através dessa análise não foi possível identificar nenhum tipo de impureza na amostra de pirita, pois o único espectro que foi identificado foi o de pirita. Esse resultado corrobora com o resultado obtido pela análise de FRX, que apresentou um teor de pureza de 97,72% para essa amostra de pirita.



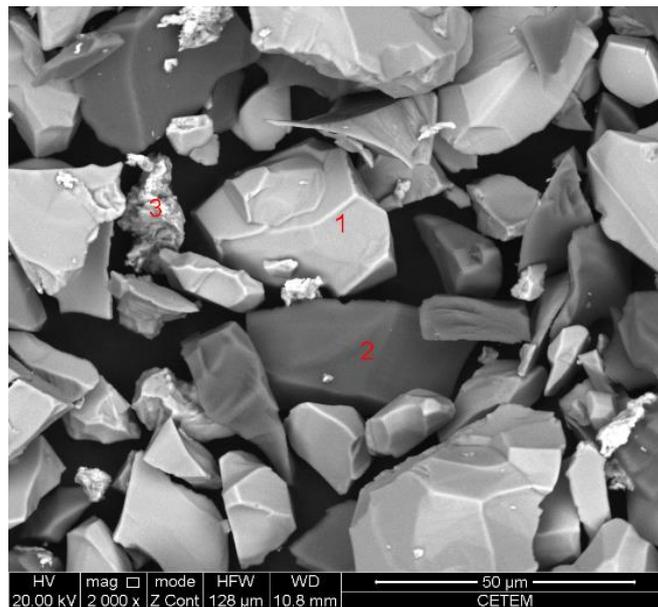
**Figura 4.1 – Difratoograma obtido na caracterização da amostra de hematita na etapa de preparação.**



**Figura 4.2 – Difratoograma obtido na caracterização da amostra de pirita na etapa de preparação.**

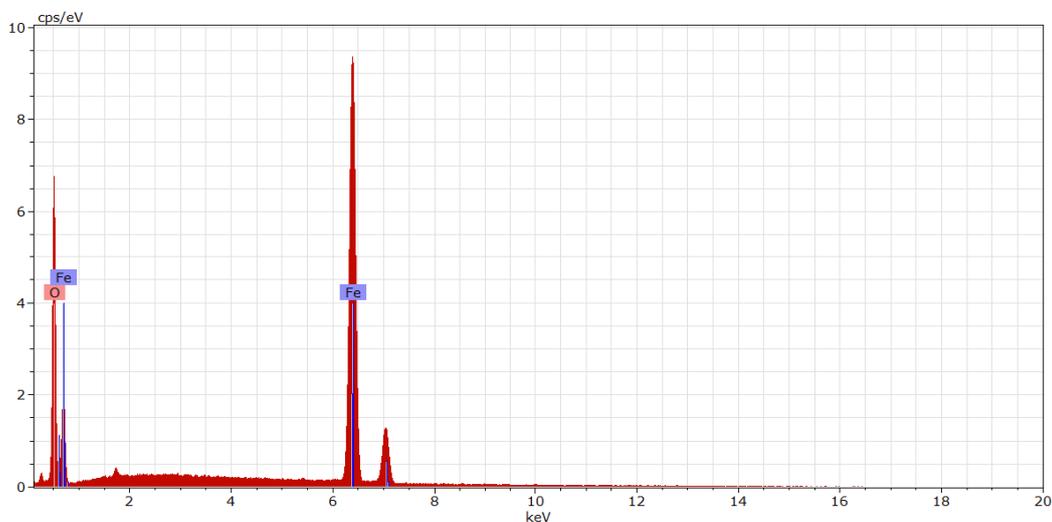
A Figura 4.3 apresenta a imagem obtida por elétrons retroespalhados para a amostra de hematita. A classificação inicial das partículas foi feita pela diferença dos

níveis de cinza e tipo de textura: 1 - cinza claro e textura lisa; 2 - cinza escuro e textura lisa; 3 - cinza claro e textura com rugosidades.

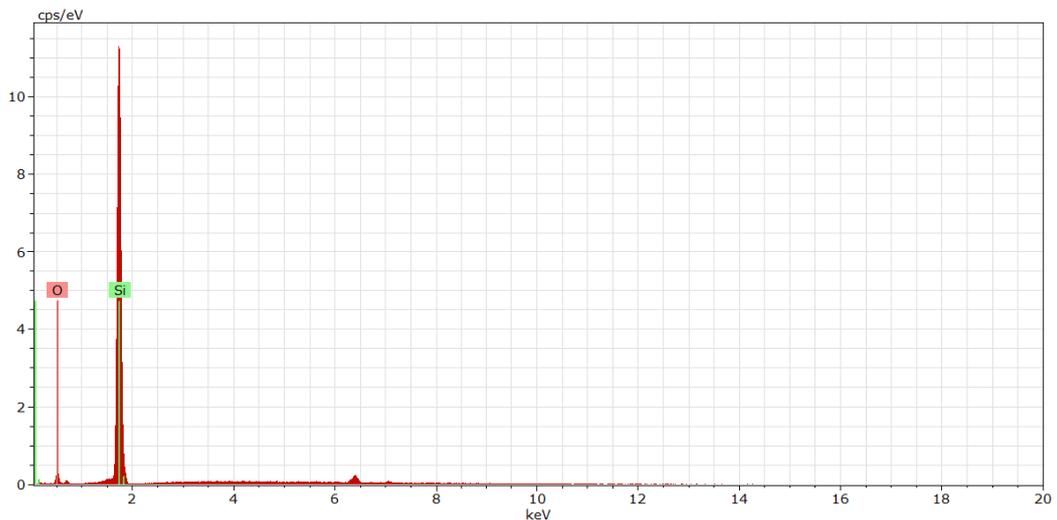


**Figura 4.3 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de hematita, classificação de três tipos de partículas de acordo com os níveis de cinza e da textura de cada partícula.**

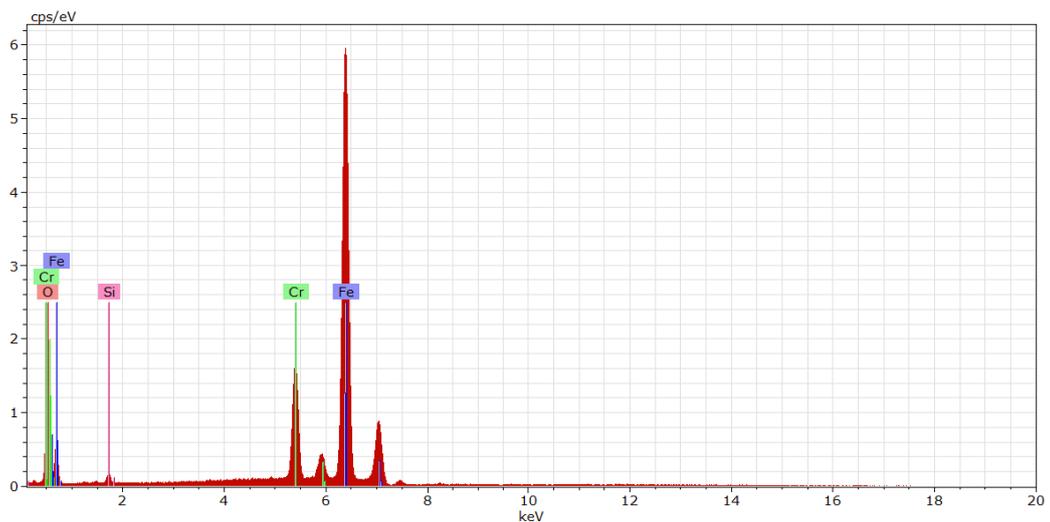
Através da análise de EDS foi possível identificar os três tipos de partículas sendo elas: 1 – hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 2 – quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e 3 – cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), como é apresentado nas Figuras 4.4 a 4.6. Como se pode ver os minerais de ganga presentes na amostra, quartzo e cromita, ocorrem em menor quantidade, comprovando os resultados obtidos por FRX (Tabela 4.1).



**Figura 4.4 – Espectro de EDS do ponto 1 mostrando o mineral hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).**



**Figura 4.5 – Espectro de EDS do ponto 2 mostrando o mineral quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).**



**Figura 4.6 – Espectro de EDS do ponto 3 mostrando o mineral cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).**

A análise por MEV/EDS comprova os resultados obtidos por DRX e por FRX, pois foi possível identificar o espectro de enxofre, ferro e oxigênio, esse último referente às impurezas presentes na amostra, como é apresentado nas Figuras 4.7 e 4.8. Através da imagem obtida por elétrons retroespalhados foi possível observar que a forma de ocorrência das partículas de pirita é relativamente xenomórfica, ou seja, sem forma definida, em virtude dessa amostra ter sido cominuída para obtenção de material particulado com  $P_{80}$  em  $106 \mu\text{m}$ .

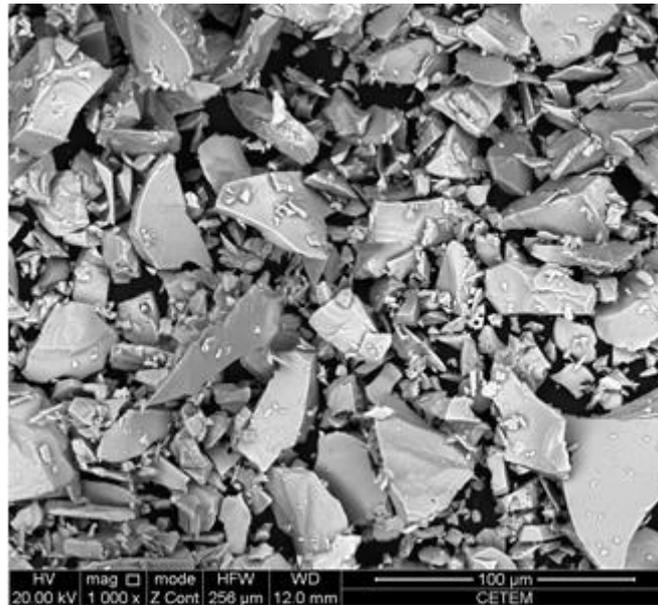


Figura 4.7 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de pirita.

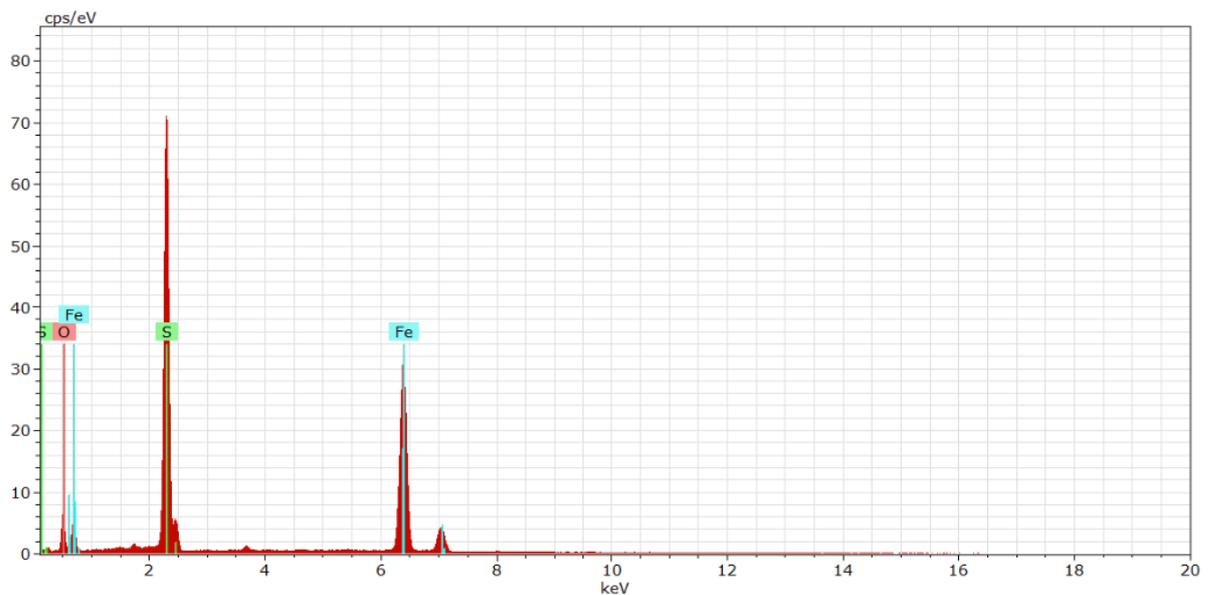


Figura 4.8 – Espectro de EDS da amostra de pirita.

#### 4.1.2 Seções Polidas

Através das análises realizadas no MEV para as amostras de hematita foi possível verificar que a superfície dessas amostras apresenta uma textura lisa e maciça (cinza claro) com algumas inclusões ou impurezas (cinza escuro), mas sem buracos ou imperfeições, como pode ser visto nas Figuras 4.9, 4.11 e 4.13.

Através da análise de EDS foi possível identificar os espectros de Fe, O, Al e Si, com isso pode-se comprovar que a fase cinza claro corresponde ao mineral hematita e

que as inclusões ou impurezas (cinza escuro) correspondem a minerais compostos de silício, alumínio, ferro e oxigênio, como pode ser visto nas Figuras 4.10, 4.12 e 4.14. Sendo assim, essas amostras não possuem um alto grau de pureza.

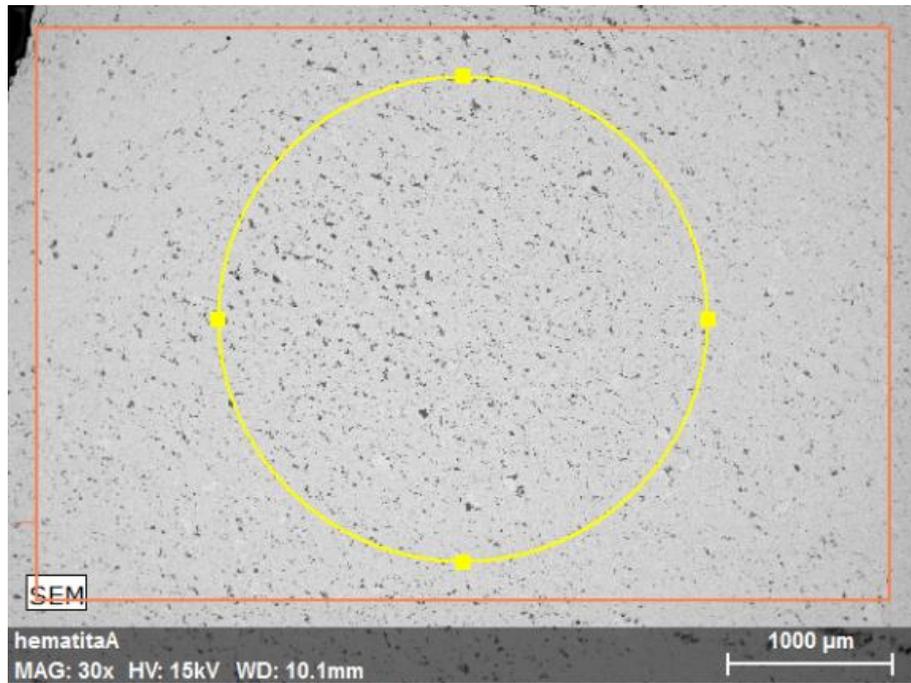


Figura 4.9 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da seção polida da amostra de Hematita.

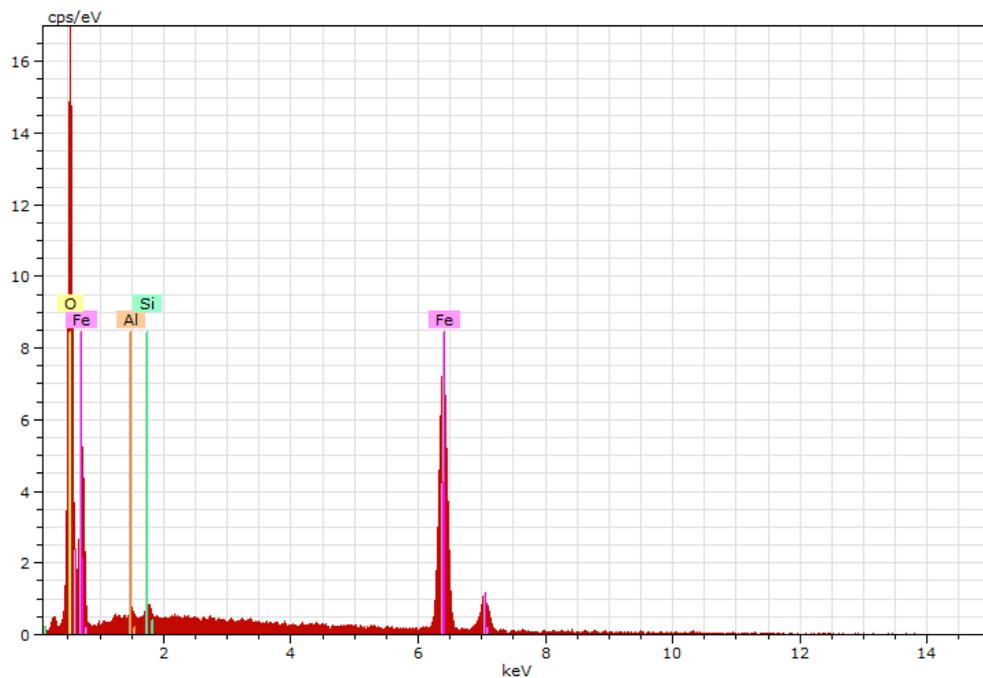


Figura 4.10 – Espectro de EDS da seção polida da amostra de Hematita.

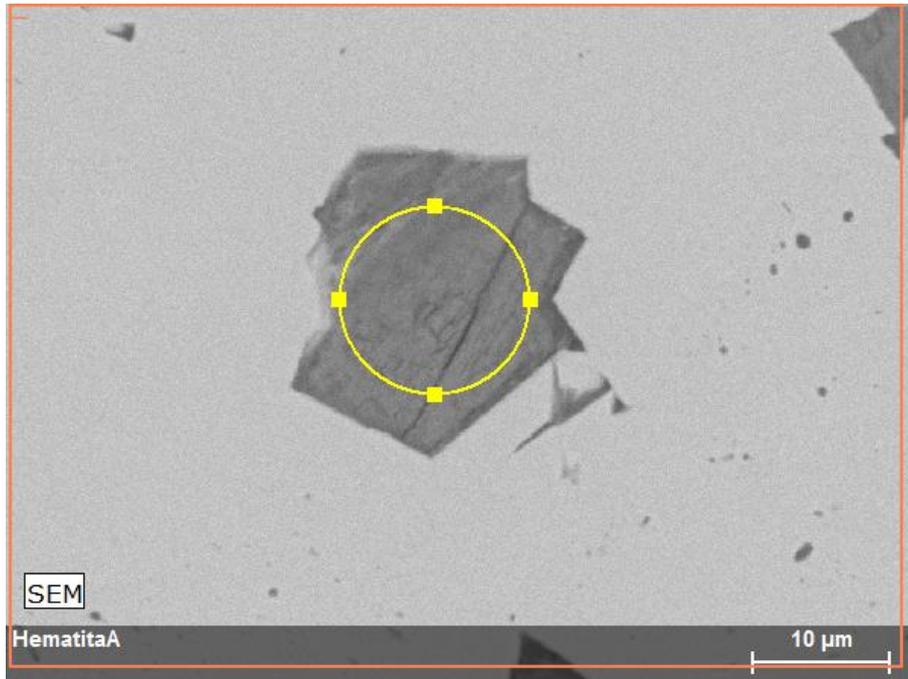


Figura 4.11 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de uma impureza presente na amostra de Hematita.

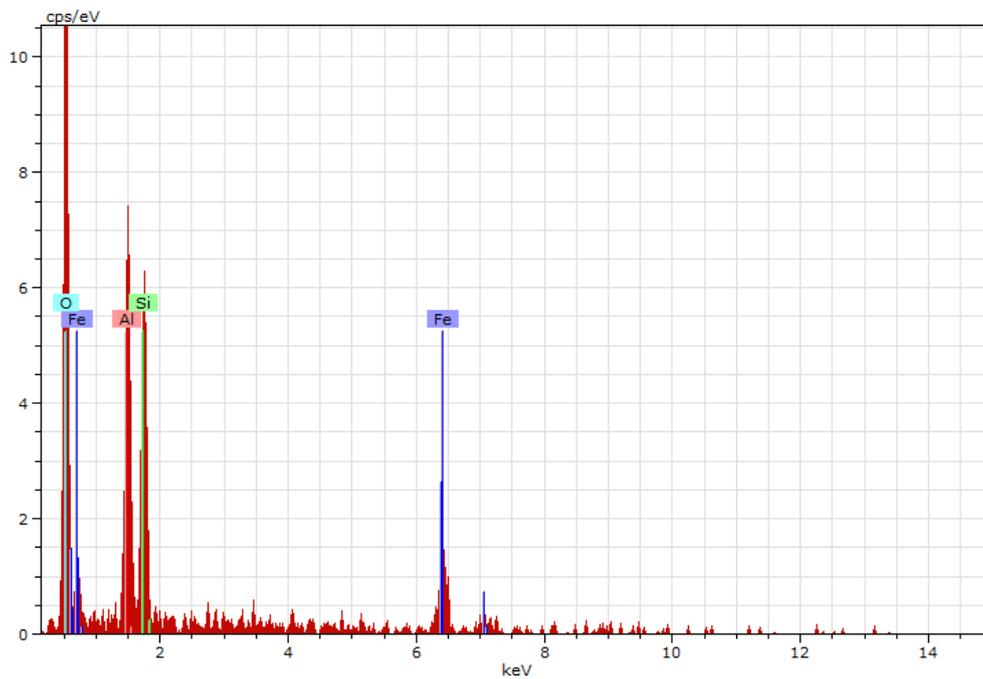


Figura 4.12 – Espectro de EDS de uma impureza presente na amostra de Hematita.

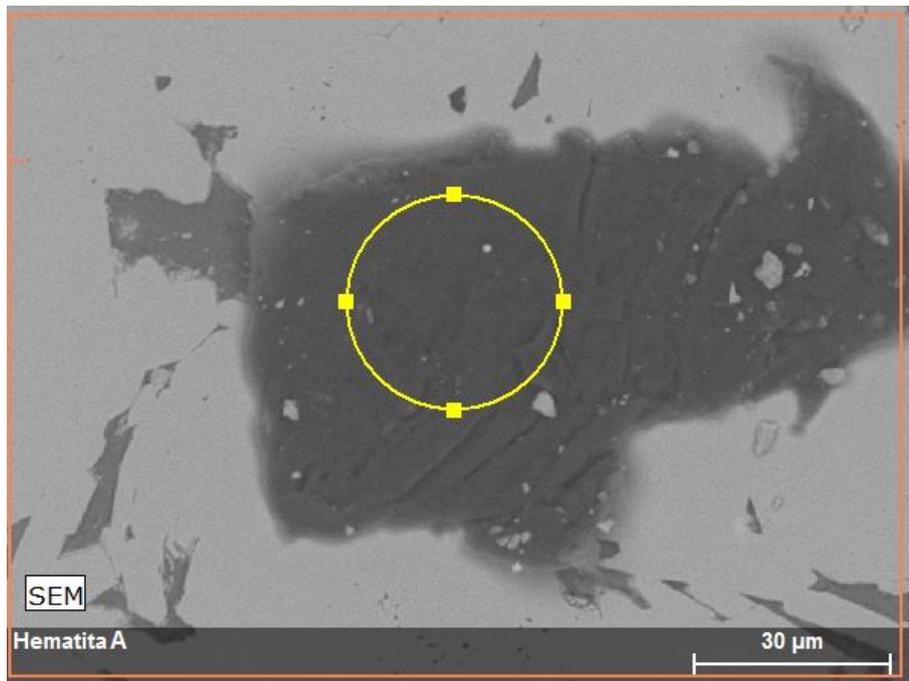


Figura 4.13 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de outra impureza presente na amostra de Hematita.

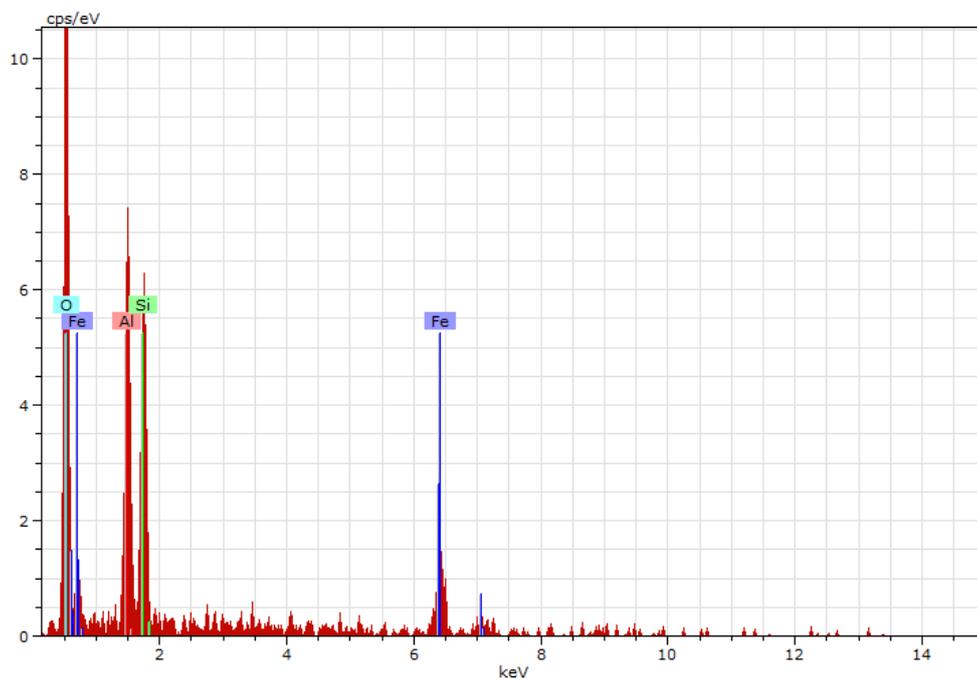


Figura 4.14 – Espectro de EDS de outra impureza presente na amostra de Hematita.

Através da análise das seções polidas das amostras de pirita realizadas no MEV foi possível verificar que a superfície dessas amostras apresenta uma textura lisa (cinza claro), com algumas imperfeições e buracos, e alguns pontos com níveis de cinza diferentes - contaminações, como pode ser visto nas Figuras 4.15, 4.17 e 4.19.

Através da análise de EDS foi possível identificar apenas os espectros de Fe e S, comprovando que essas amostras possuem um alto teor de pureza, como pode ser visto nas Figuras 4.16, 4.18 e 4.20.

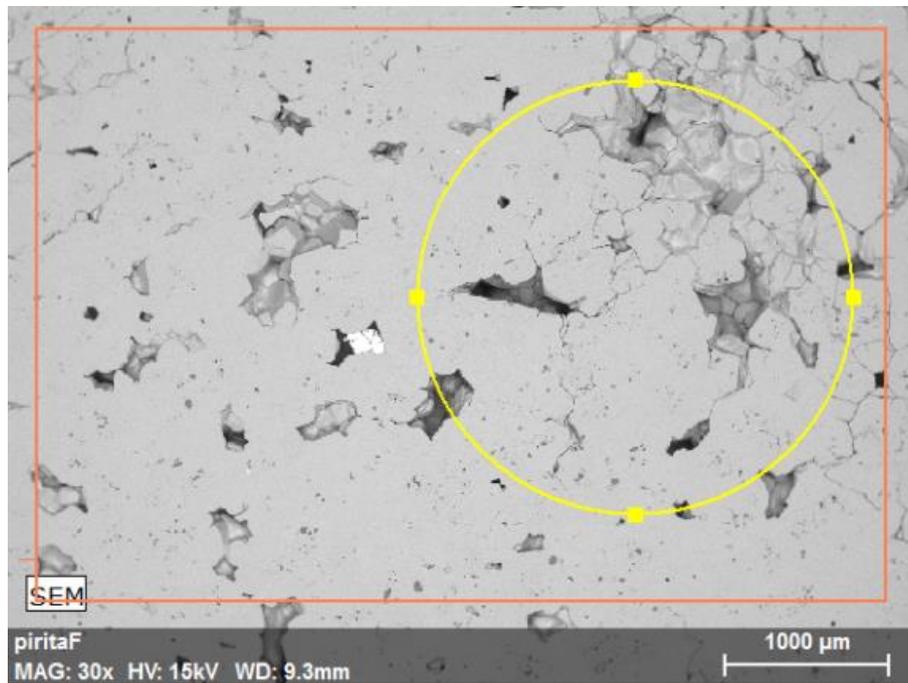


Figura 4.15 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da seção polida da amostra de Pirita.

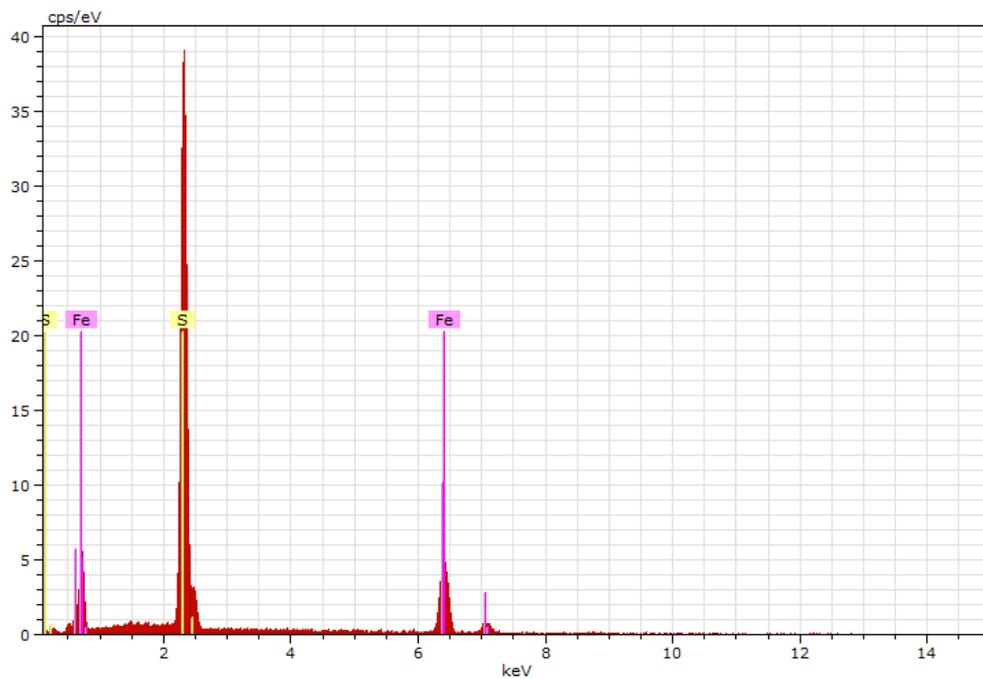


Figura 4.16 – Espectro de EDS da seção polida da amostra de Pirita.

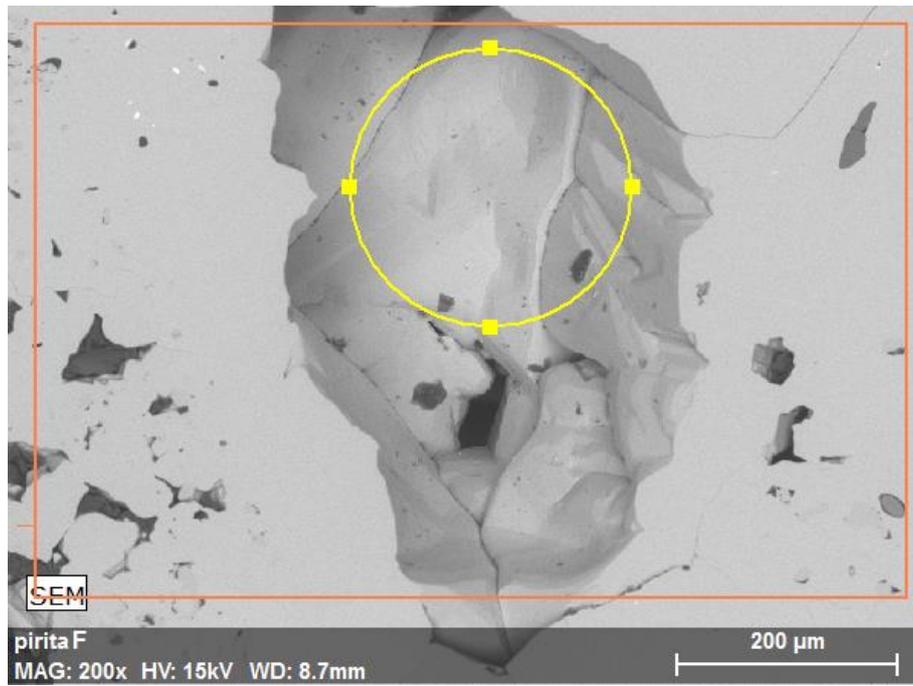


Figura 4.17 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de um buraco na amostra de Pirita.

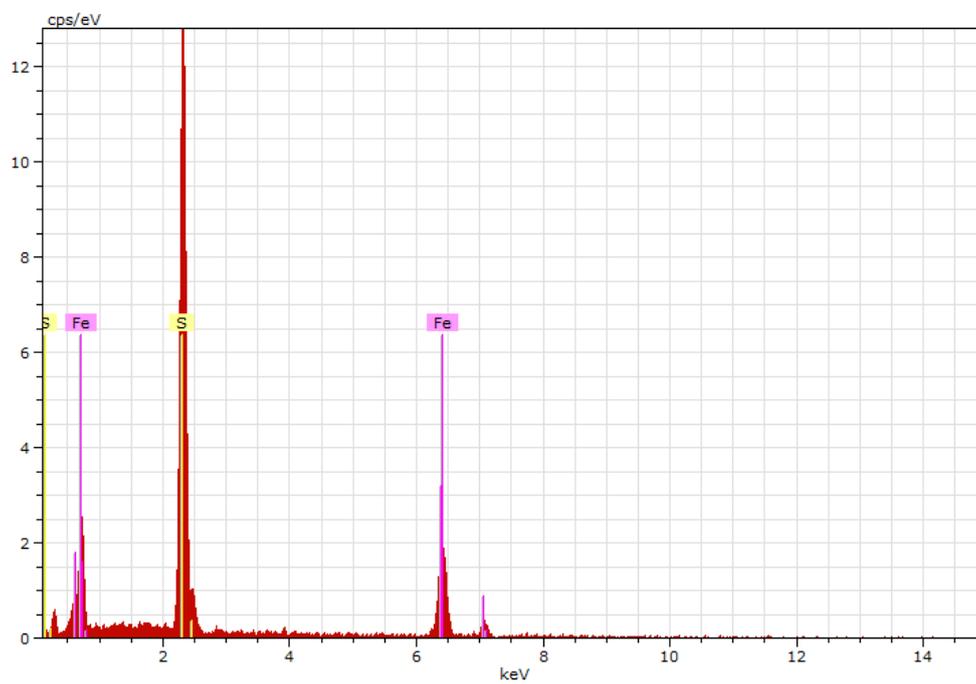


Figura 4.18 – Espectro de EDS de um buraco presente na amostra de Pirita.

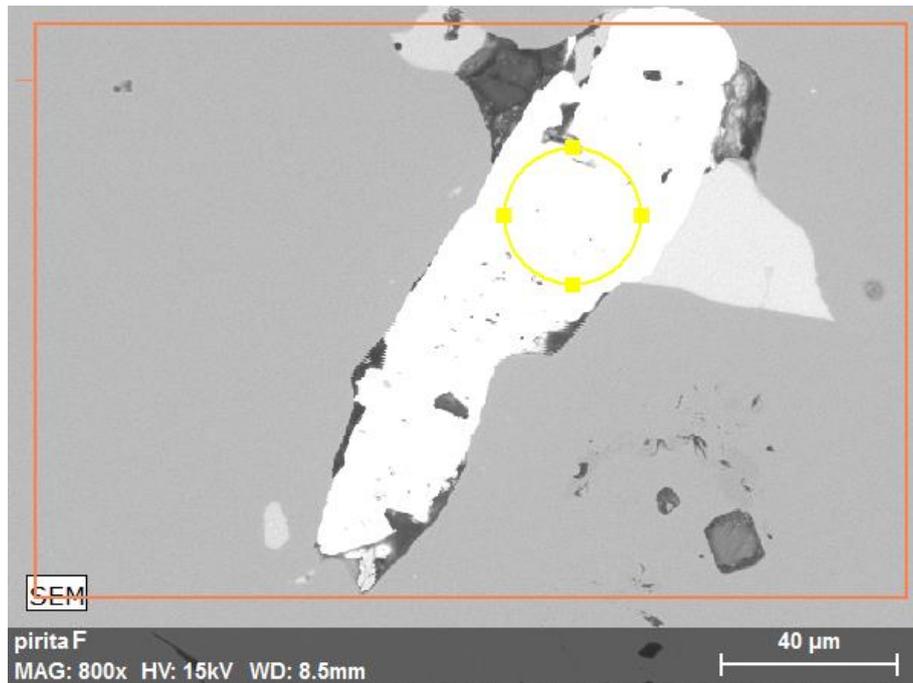


Figura 4.19 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados de uma impureza presente na amostra de Pirita.

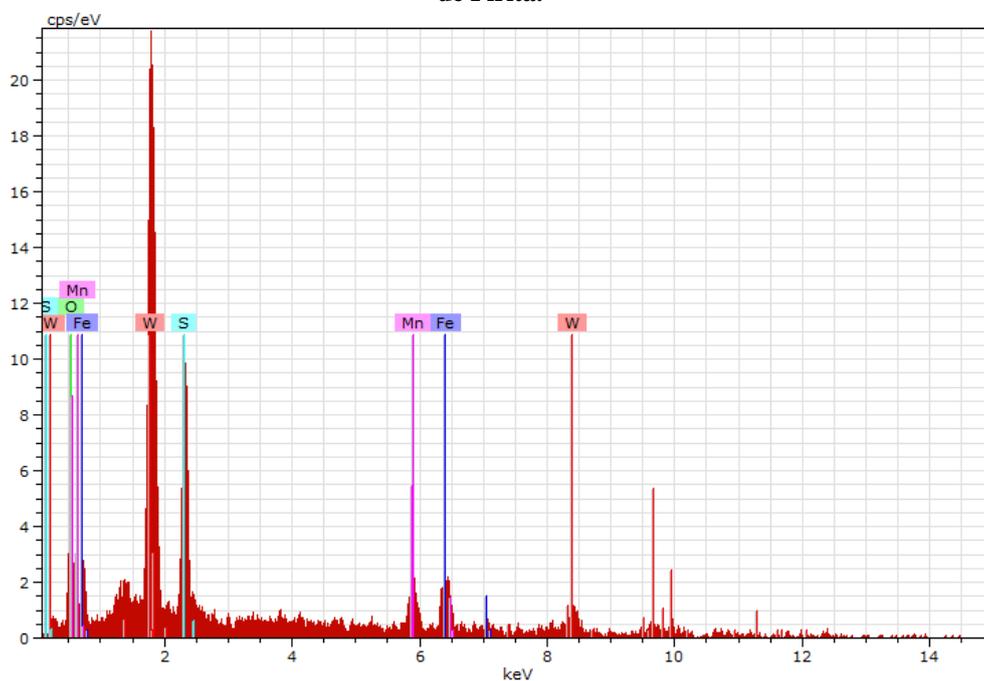


Figura 4.20 – Espectro de EDS de uma impureza presente na amostra de Pirita.

## 4.2 Espectroscopia Raman

Imagens no microscópio petrográfico acoplado ao Raman foram feitas para analisar a superfície das amostras de hematita. Como pode ser visto na Figura 4.21, a superfície dessas amostras apresenta textura lisa com algumas inclusões (pontos escuros), mesmo resultado obtido pela análise de MEV.

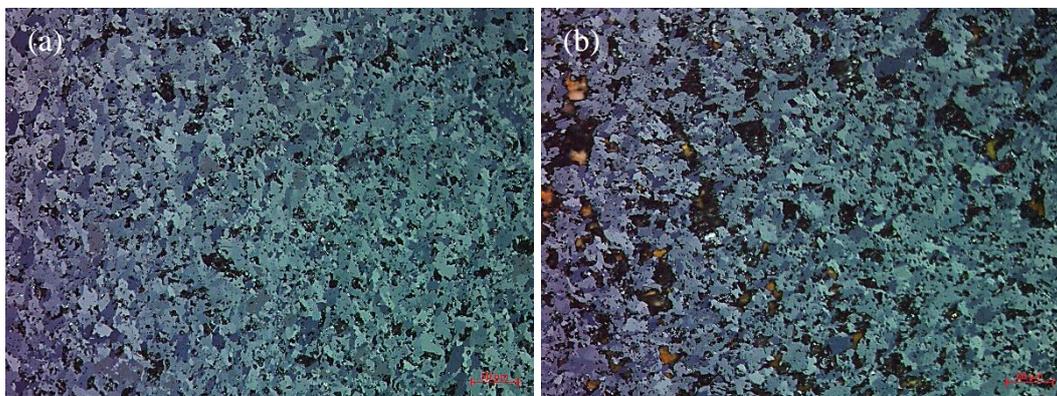
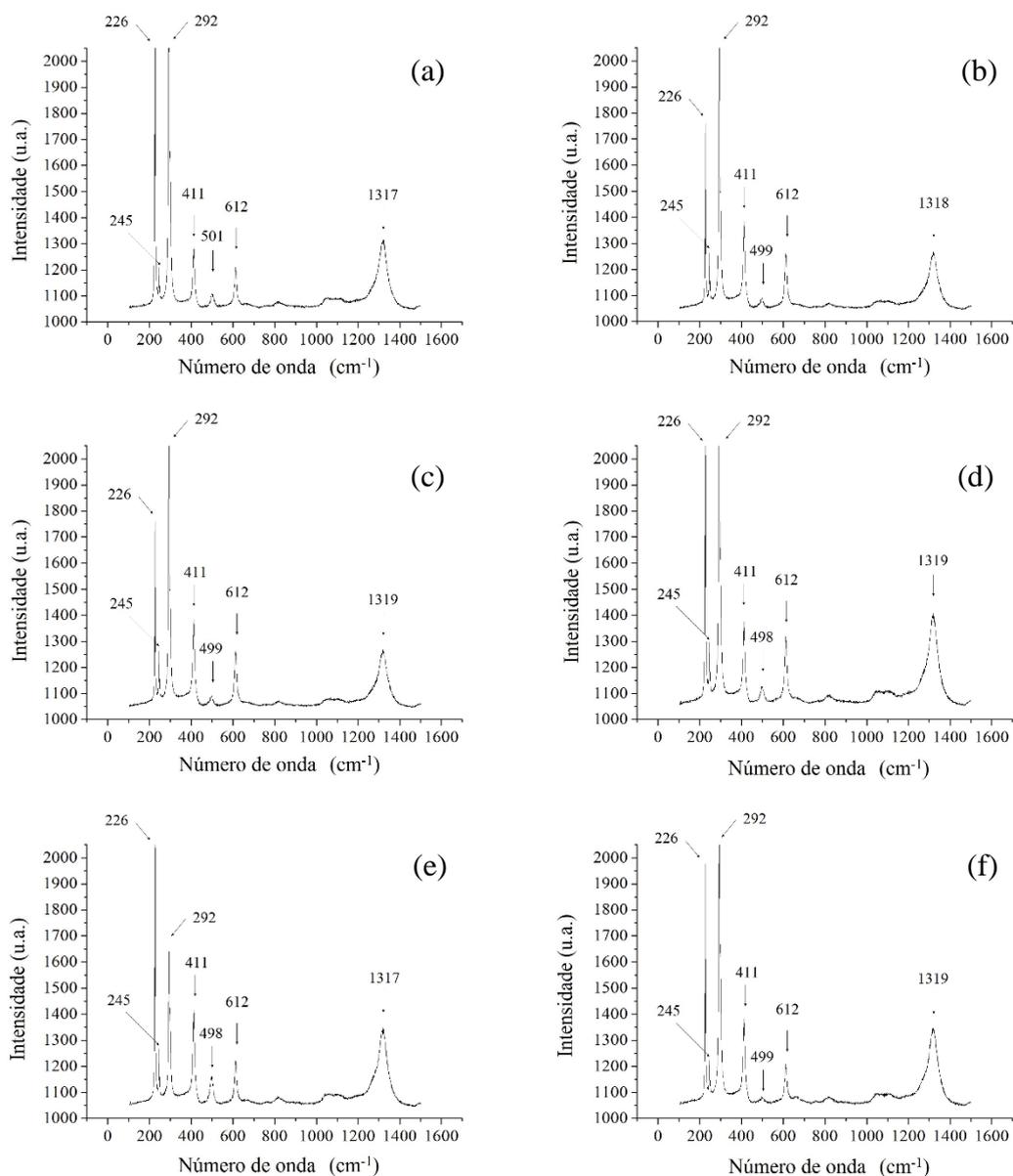


Figura 4.21 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de hematita, com aumento de 10x. (a) Amostra de Hematita A; (b) Amostra de Hematita F.

Os espectros obtidos para as amostras de hematita, pela análise de Espectroscopia Raman foram compilados em um *software*, o *Origin Pro 8*, e os gráficos elaborados são apresentados na mesma figura para facilitar a comparação dos mesmos e avaliar se existe alguma diferença relevante na composição dessas amostras.

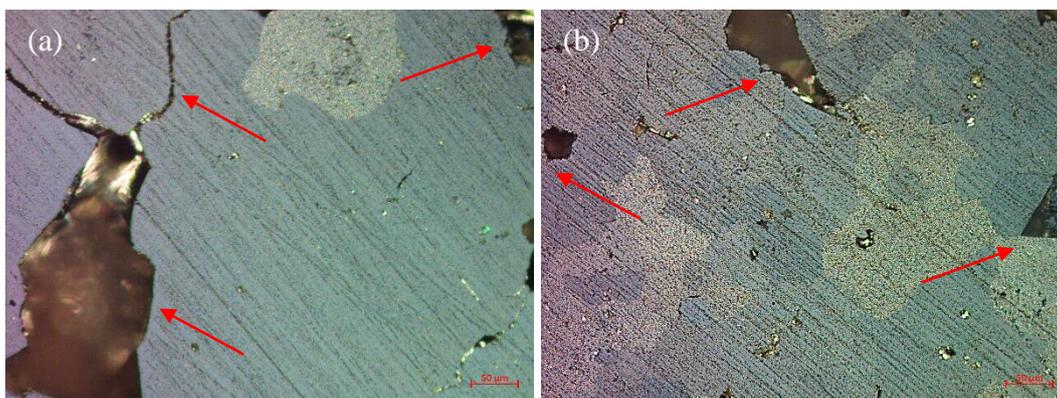
Como pode ser visto na Figura 4.22, foram identificados apenas sinais de espalhamento de fônons de hematita pura:  $E_g$  em 245, 292, 411 e 612  $\text{cm}^{-1}$  e  $A_{1g}$  em 226 e 499  $\text{cm}^{-1}$ , considerando o valor médio do número de onda obtido em cada amostra. A intensidade dos picos foi um pouco diferente para cada amostra, isso pode ter ocorrido em virtude do grau de pureza das amostras utilizadas não ser muito alto.

Além disso, nas leituras dessas amostras aparece um pico por volta de 1319  $\text{cm}^{-1}$  que não pôde ser identificado por estar numa frequência mais alta.



**Figura 4.22 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de Hematita. (a) Amostra de Hematita A; (b) Amostra de Hematita B; (c) Amostra de Hematita C; (d) Amostra de Hematita F; (e) Amostra de Hematita G; (f) Amostra de Hematita H.**

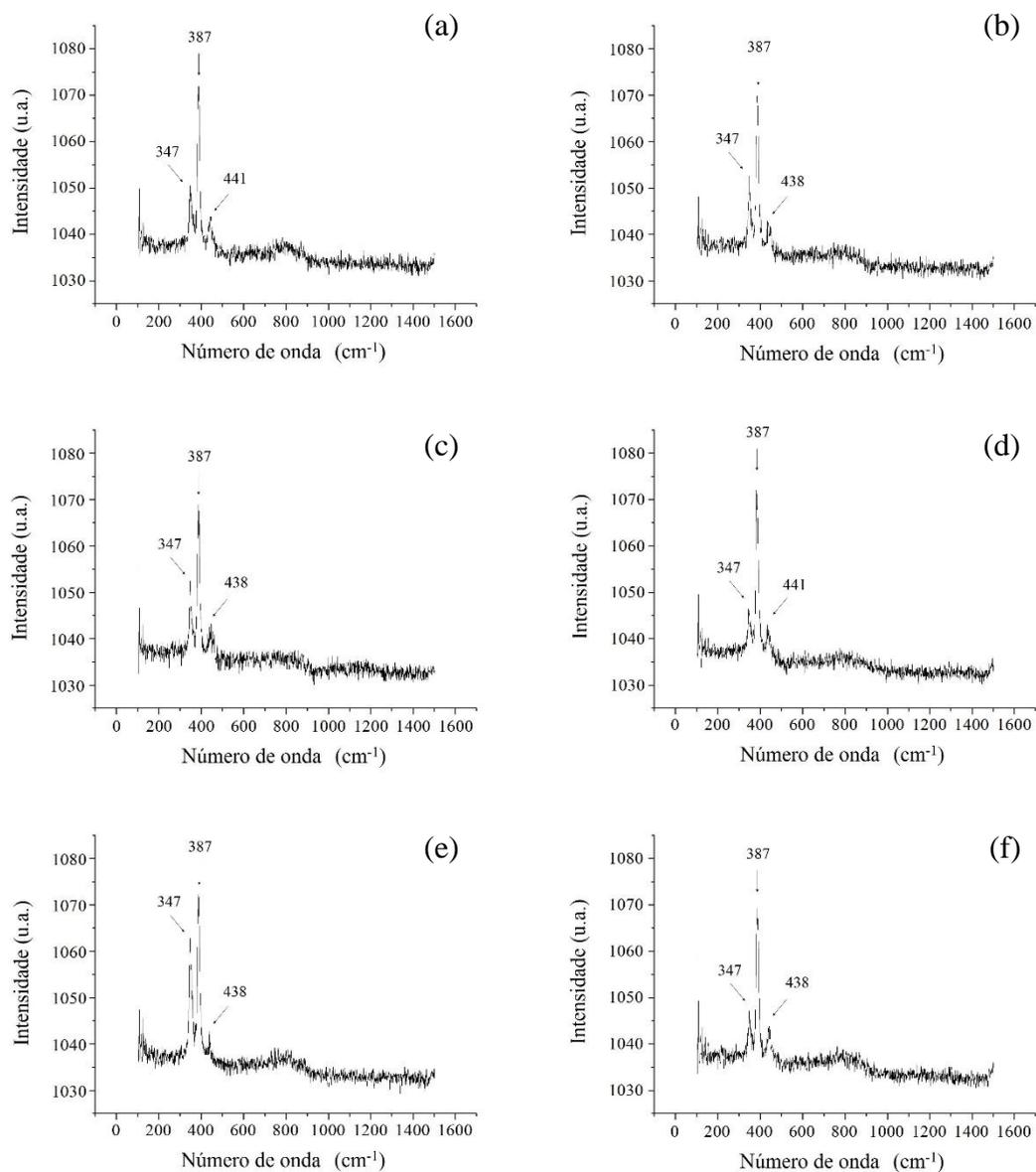
Também foram feitas imagens no microscópio petrográfico acoplado ao Raman para analisar a superfície das amostras de pirita. Como pode-se ver na Figura 4.23, a superfície dessas amostras apresenta textura lisa com buracos e imperfeições (indicados pelas setas vermelhas), mesmo resultado obtido pela análise de MEV.



**Figura 4.23 –** Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de Pirita, com aumento de 10x. (a) Amostra de Pirita A; (b) Amostra de Pirita F.

Assim como para as amostras de hematita, os espectros obtidos para as amostras de pirita são apresentados na mesma figura para facilitar a comparação dos espectros e avaliar se existe alguma diferença relevante na composição dessas amostras. Como pode ser visualizado na Figura 4.24, foram identificados apenas sinais de espalhamento de fônons de pirita pura:  $E_g$  em  $347\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_g$  em  $387\text{ cm}^{-1}$  e  $T_g$  em  $439\text{ cm}^{-1}$ , considerando o valor médio do número de onda obtido em cada amostra, corroborando o resultado da análise de MEV/EDS. A intensidade dos picos foi um pouco diferente para cada amostra, isso pode ter ocorrido em virtude do grau de pureza das amostras utilizadas. Além disso, a leitura dessas amostras apresentou bastante quantidade de ruídos, em virtude da escala utilizada para a elaboração desses gráficos.

Através dessas análises foi possível verificar que os picos de alta intensidade apresentaram o mesmo posicionamento do número de ondas, enquanto que os de baixa intensidade apresentaram posicionamentos diferentes para cada amostra analisada, como por exemplo, nas amostras de pirita o pico  $T_g$  em  $439\text{ cm}^{-1}$  e nas amostras de hematita o pico  $A_{1g}$  em  $499\text{ cm}^{-1}$ . A diferença nesses casos foi de  $3\text{ cm}^{-1}$ , por isso não é plausível dizer que houve alteração na composição dessas amostras, pois pode ter ocorrido apenas uma sobreposição de picos com baixa intensidade aparentando esse deslocamento na posição desses picos, quando comparados com os resultados obtidos para cada amostra de pirita e hematita.



**Figura 4.24 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de pirita. (a) Amostra de Pirita A; (b) Amostra de Pirita B; (c) Amostra de Pirita C; (d) Amostra de Pirita F; (e) Amostra de Pirita G; (f) Amostra de Pirita H.**

Os resultados obtidos pela técnica de Espectroscopia Raman corroboram com os resultados obtidos pela técnica de MEV/EDS no que diz respeito à composição dessas amostras e à presença de buracos e imperfeições na superfície das amostras de pirita e inclusões na amostra de hematita.

### 4.3 Efeito do pH e da Adição de NaHS no Potencial $E_h$ da Solução

As curvas de calibração em diferentes valores de pH (6,0 e 8,0) serviram para avaliar em que condição seria obtido o menor valor de potencial redutor com a menor quantidade de NaHS.

O valor de correção para obter o valor do potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio - EPH, em mV, foi obtido utilizando o valor da temperatura ambiente – 25°C. Lembrando que as medições do potencial foram feitas com um eletrodo de referência de  $Ag/AgCl/KCl_{(saturado - 3,5 M)}$  e convertidos para o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio.

Na Figura 4.25 é apresentado um diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O que foi elaborado utilizando o *software a HSC Chemistry*<sup>®</sup> 7.0, levando em consideração as condições dos ensaios de titulação.

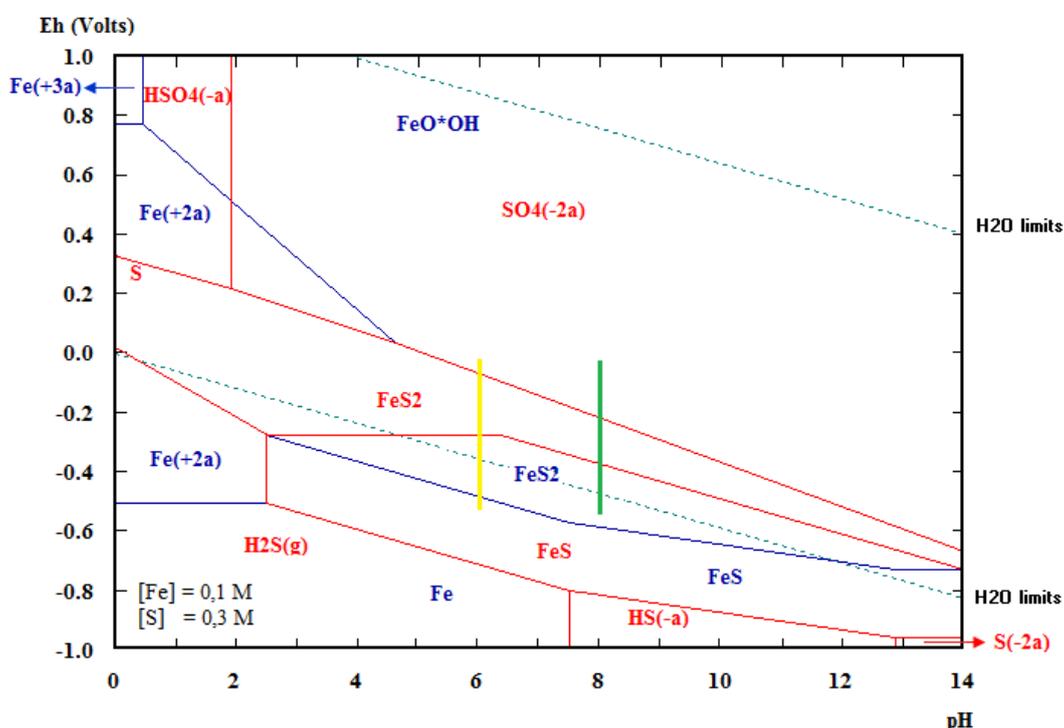


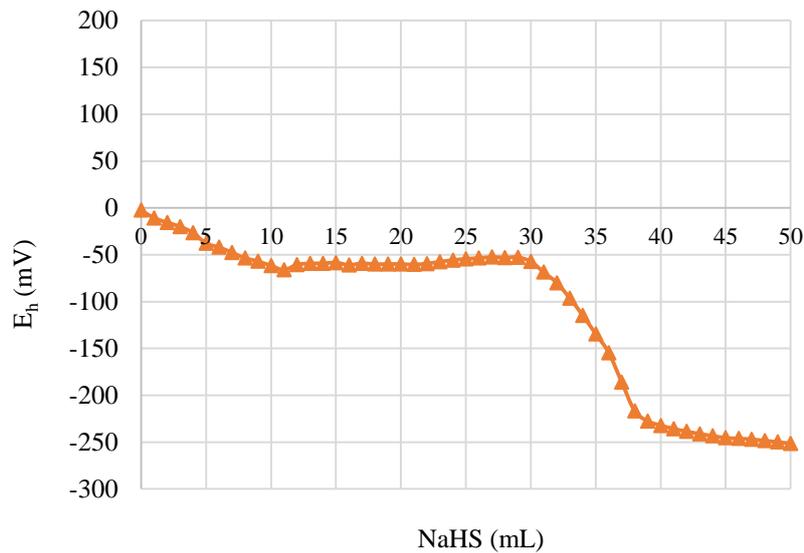
Figura 4.25 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25,0°C, região em amarelo favorável em pH 6,0, região em verde favorável em pH 8,0.

Pode-se verificar que a condição de potencial na faixa entre 0,0 e – 0,5 mV é necessária para favorecer a formação de sulfetos, nos valores de pH 6,0 e 8,0.

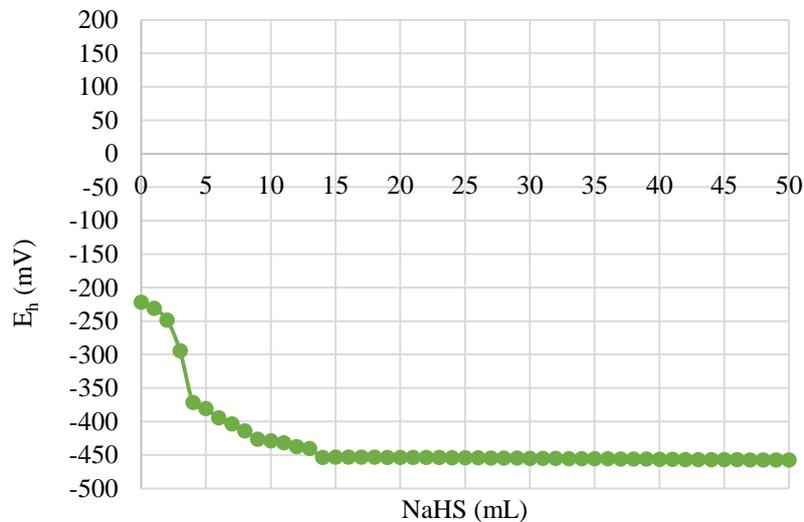
#### 4.3.1 Sistema FeCl<sub>2</sub>/NaHS

Pode-se ver nas Figuras 4.26 e 4.27 que em pH 6,0 a condição de  $E_h$  igual a -250 mV foi alcançada apenas com a relação de 50:100 (v/v) de NaHS e FeCl<sub>2</sub>; enquanto que em pH 8,0 essa mesma condição foi alcançada com apenas 2 mL da solução de NaHS, e que após a adição de 15 mL dessa solução o valor de  $E_h$  passa a ser constante e igual a -450 mV.

Portanto, para a solução de FeCl<sub>2</sub>, em pH 8,0 a quantidade de solução de NaHS necessária para obter o menor valor de potencial redutor é menor do que em pH 6,0.



**Figura 4.26 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de FeCl<sub>2</sub> 0,1 M em pH 6,0 em função do volume de NaHS 0,3M.**

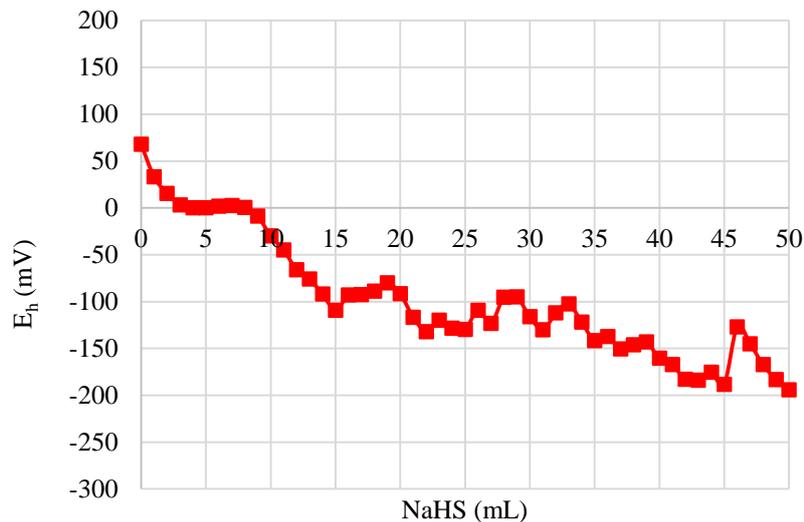


**Figura 4.27 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de FeCl<sub>2</sub> 0,1M e pH 8,0 em função do volume de NaHS 0,3M.**

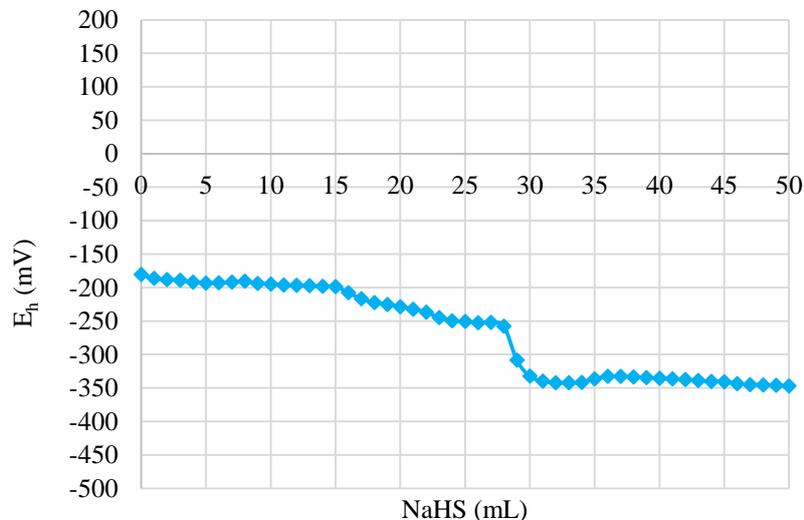
#### 4.3.2 Sistema FeSO<sub>4</sub>/NaHS

Pode-se ver nas Figuras 4.28 e 4.29 que em pH 6,0 a condição de  $E_h$  igual a -200 mV foi alcançada apenas com a relação de 50:100 (v/v) de NaHS e FeCl<sub>2</sub>; enquanto que em pH 8,0 essa mesma condição foi alcançada com apenas 15 mL da solução de NaHS, e que após a adição de 31 mL dessa solução o valor de  $E_h$  passa a ser constante e igual a -350 mV.

Portanto, para a solução de FeSO<sub>4</sub>, também em pH 8,0 a quantidade de solução de NaHS para obter o menor valor de potencial redutor é menor do que em pH 6,0.



**Figura 4.28 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de FeSO<sub>4</sub> 0,1M e pH 6,0 em função do volume de NaHS 0,3M.**



**Figura 4.29 – Variação do potencial de oxirredução de uma solução de FeSO<sub>4</sub> 0,1M e pH 8,0 em função do volume de NaHS 0,3M.**

Com os resultados das curvas de titulação, pode-se ver que em pH 6,0 é necessária a relação de 50:100 (v/v) de NaHS e  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  para que a condição de formação de sulfetos seja favorecida. Já em pH 8,0, a relação necessária para que isso seja possível é de apenas 20:100 (v/v) de NaHS e  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$ .

Por isso, a condição de pH 8,0 é a melhor para obter o valor de potencial entre 0,0 e -0,5 mV com a menor quantidade de NaHS.

#### 4.4 Efeito do Condicionamento em Meio Redutor do Material Particulado

##### 4.4.1 Hematita

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das medições de pH e EPH realizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor com soluções de FeCl<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> e NaHS e amostras de hematita.

**Tabela 4.2 – Medições de pH e EPH dos ensaios com amostras de hematita e tempo de contato de 96 horas**

Solução	pH <sub>ajustado</sub>	Etapa	pH	EPH(mV)
FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	6,079	Inicial	2,049	10,4
NaHS (0,3M)		Final	7,553	-253,9
FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	8,171	Inicial	2,046	-261,5
NaHS (0,3M)		Final	12,097	-506,5
FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	6,041	Inicial	1,992	26,5
NaHS (0,3M)		Final	4,830	-147,3
FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	8,007	Inicial	1,990	-227,6
NaHS (0,3M)		Final	7,155	-255,2

Os resultados da análise química para as amostras de hematita, mostrados na Tabela 4.3, revelaram que as soluções apresentavam as seguintes concentrações de ferro e enxofre após os ensaios de condicionamento em meio redutor.

**Tabela 4.3 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor e tempo de contato de 96 horas**

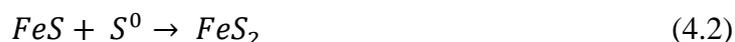
Suspensão	pH	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de S (mg/L)
Hematita + FeCl <sub>2</sub> /NaHS	6,0	0,10	835,00
Hematita + FeCl <sub>2</sub> /NaHS	8,0	5,30	2400,00
Hematita + FeSO <sub>4</sub> /NaHS	6,0	2,30	3800,00
Hematita + FeSO <sub>4</sub> /NaHS	8,0	0,10	6000,00

Pode-se verificar que a concentração de Fe e de S variou de acordo com o tipo de solução utilizada e com o valor de pH de condicionamento.

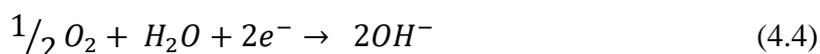
No sistema FeCl<sub>2</sub> (0,1M) e NaHS (0,3M) a concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de FeCl<sub>2</sub>, e a concentração inicial de S era de aproximadamente 9600 mg/L, proveniente da solução de NaHS. Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução

diminuiu consideravelmente (valores menores que 6 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, mas em menor proporção, portanto, algumas partículas de enxofre e/ou sulfetos também precipitaram. A diminuição das concentrações de Fe e de S na solução pode ser atribuída às reações apresentadas nas equações (4.1) a (4.8).

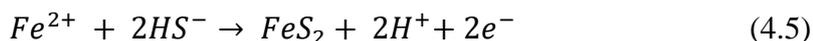
Segundo Wei e Osseo-Asare (1995), em muitos estudos foi sugerido que a formação de pirita ocorre em duas etapas. Na primeira ocorre a formação do precursor monossulfeto de ferro (FeS) através da reação da equação (4.1). Na segunda, o monossulfeto de ferro é convertido em pirita na presença de enxofre elementar, como pode ser visto na equação (4.2).



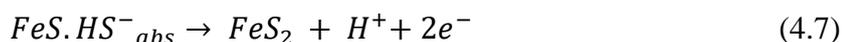
Sendo que a formação de enxofre elementar pode ser propiciada pela reação da equação (4.3), suportada pela reação de redução da equação (4.4):



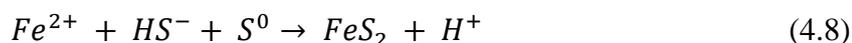
Newell *et al.* (2007) propõem mais duas reações possíveis nesse sistema. Na equação (4.5) eles sugerem que na presença de íons ferrosos e excesso de íons de hidrossulfeto propicia a formação direta de pirita:



E na equação (4.6) eles sugerem que a pirrotita formada pela reação dos íons  $Fe^{2+}$  e  $HS^{-}$  absorve mais íons de hidrossulfeto, propiciando a modificação da sua superfície para uma pirita, equação (4.7):

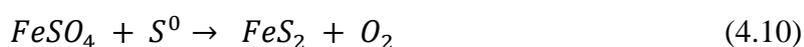
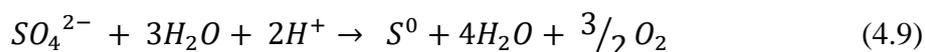


Em outro trabalho, Wei e Osseo-Asare (1996) observaram que a presença de íons ferrosos, íons de hidrossulfeto e enxofre elementar na fase aquosa pode resultar na formação de pirita de acordo com a reação apresentada na equação (4.8):



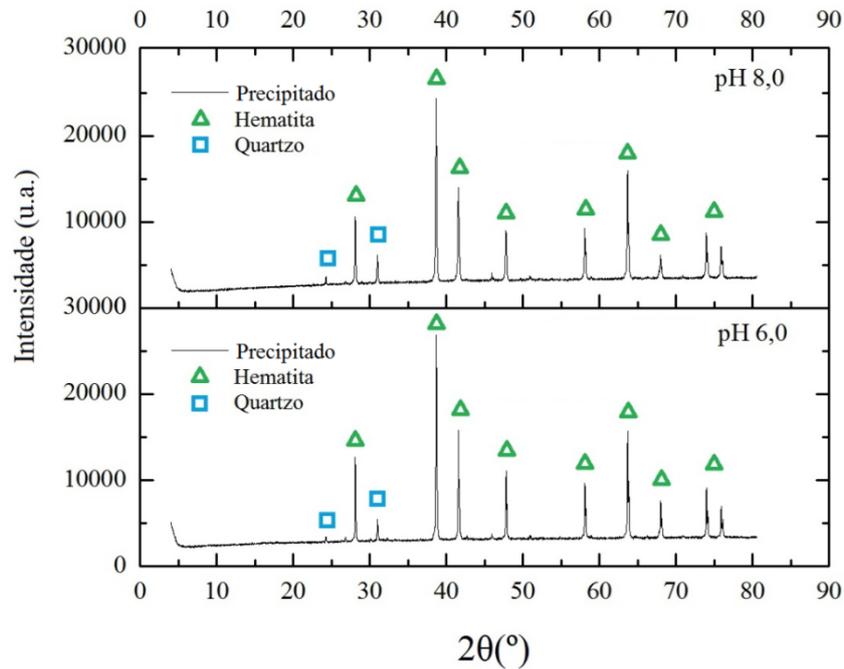
Já no sistema  $FeSO_4$  (0,1M) e NaHS (0,3M) a concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de  $FeSO_4$ , e a concentração inicial de S era de aproximadamente 12800 mg/L, proveniente das soluções de NaHS e de  $FeSO_4$ . Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução diminuiu consideravelmente (valores menores que 3 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, mas em menor proporção, portanto, algumas partículas de enxofre e/ou sulfetos também precipitaram.

Em virtude disso, as mesmas reações apresentadas nas equações (4.1) a (4.8) também podem ocorrer nesse sistema propiciando a formação de enxofre elementar, pirita ou algum composto de ferro como material precipitado, e íons de hidrossulfeto na solução. Mas nesse sistema as reações apresentadas nas equações (4.9) e (4.10) também são favorecidas:

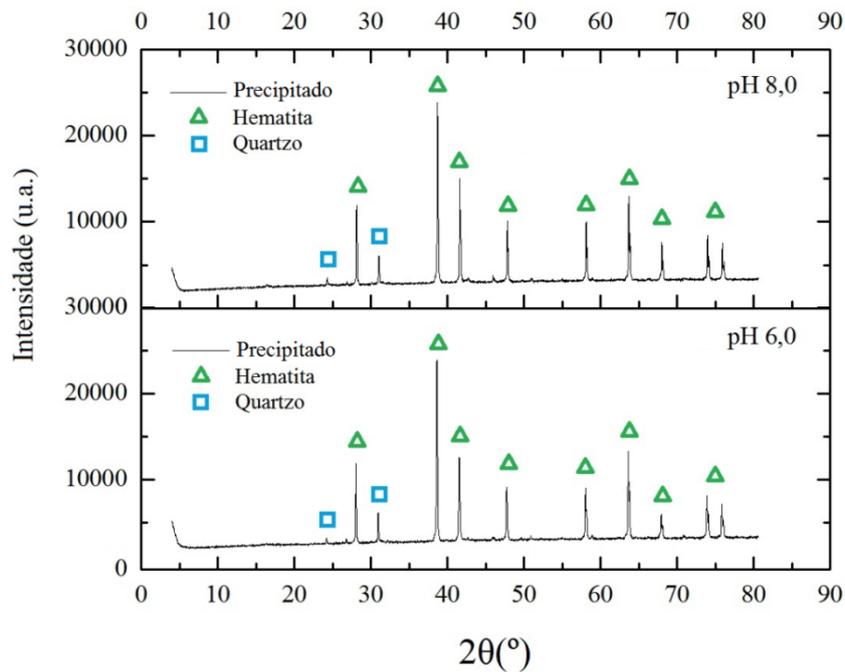


Portanto, a mesma análise pode ser feita para as amostras de hematita. Ao final dos ensaios com  $FeSO_4$  (0,1M) e NaHS (0,3M) o pH da solução é menor que o pH ajustado, portanto é provável que as reações (4.1), (4.5), (4.7) e (4.8) estejam sendo mais favorecidas do que as outras. Ao final dos ensaios com  $FeCl_2$  (0,1M) e NaHS (0,3M) o pH da solução é maior que o pH ajustado, portanto é provável que as reações (4.3) e (4.4) sejam as mais favorecidas nesse sistema.

A análise por DRX do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com as amostras de hematita revelou que independente do pH e da solução utilizada no condicionamento, apenas os picos de hematita e quartzo puderam ser identificados, como pode ser observado nas Figuras 4.30 e 4.31.



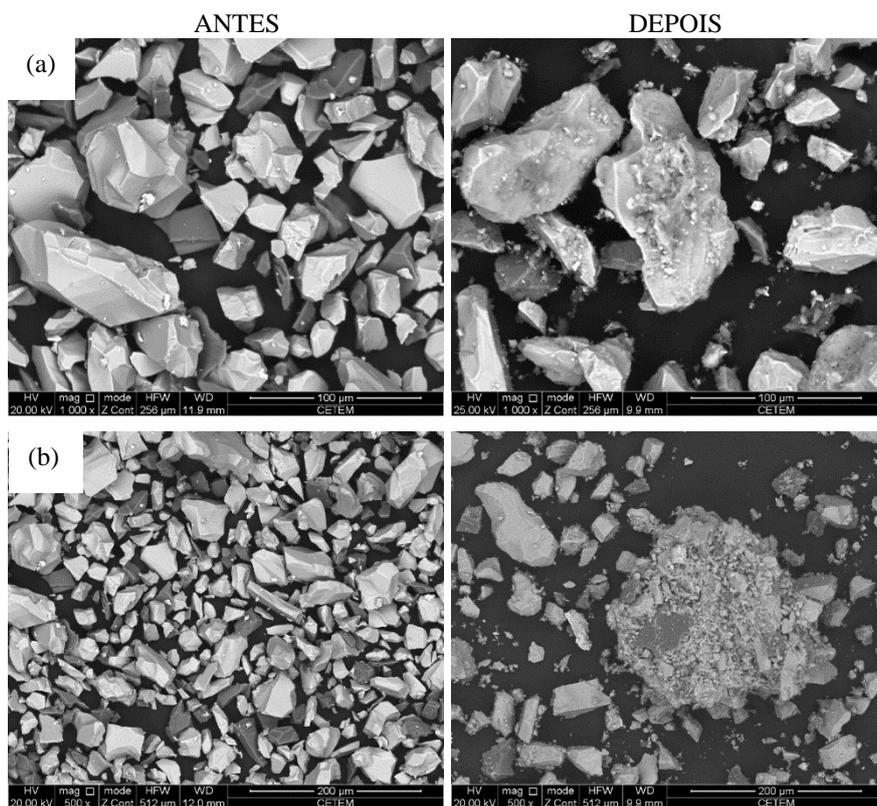
**Figura 4.30 – Difratogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{NaHS}$  e amostras de hematita.**



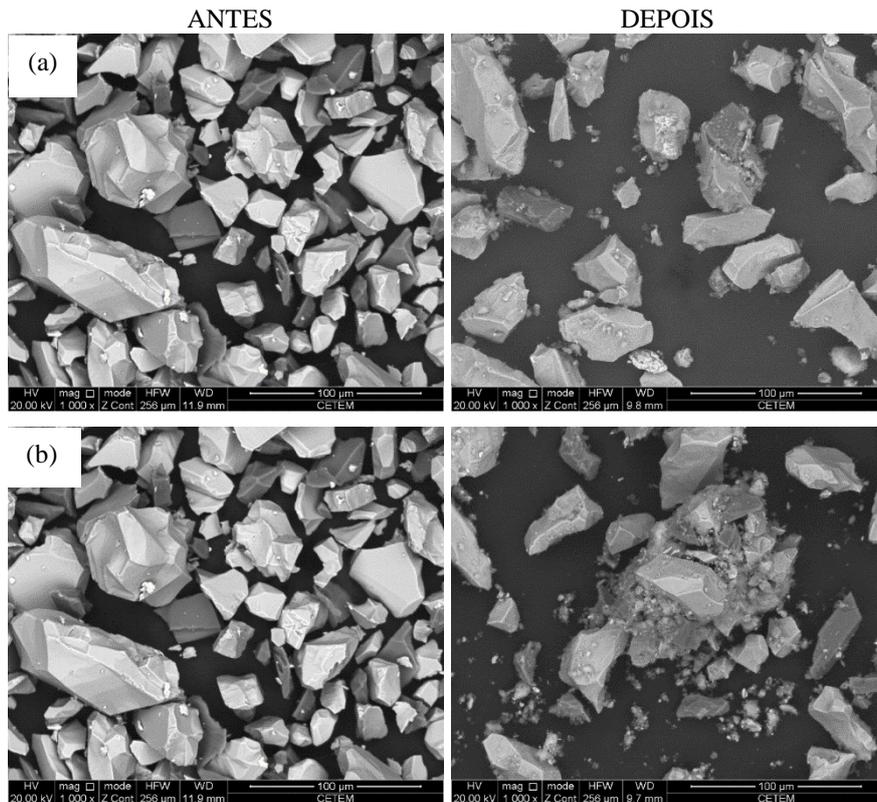
**Figura 4.31 – Difratogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{NaHS}$  e amostras de hematita.**

Os difratogramas obtidos possuem aspecto semelhante ao da amostra original de hematita apresentado na Figura 4.1, por isso, apenas uma hipótese pode ser assumida: as partículas de Fe e S que precipitaram são muito pequenas, de modo que não puderam ser identificadas por essa análise.

As análises por MEV das amostras de hematita permitiram verificar que a superfície dessas amostras apresentou modificações, partículas menores foram depositadas sobre a superfície das partículas de hematita, como pode ser visto nas Figuras 4.32 e 4.43. Pode-se observar também que nos ensaios com pH 8,0 a adesão dessas partículas menores à superfície das partículas de hematita é maior do que nos ensaios com solução pH 6,0.

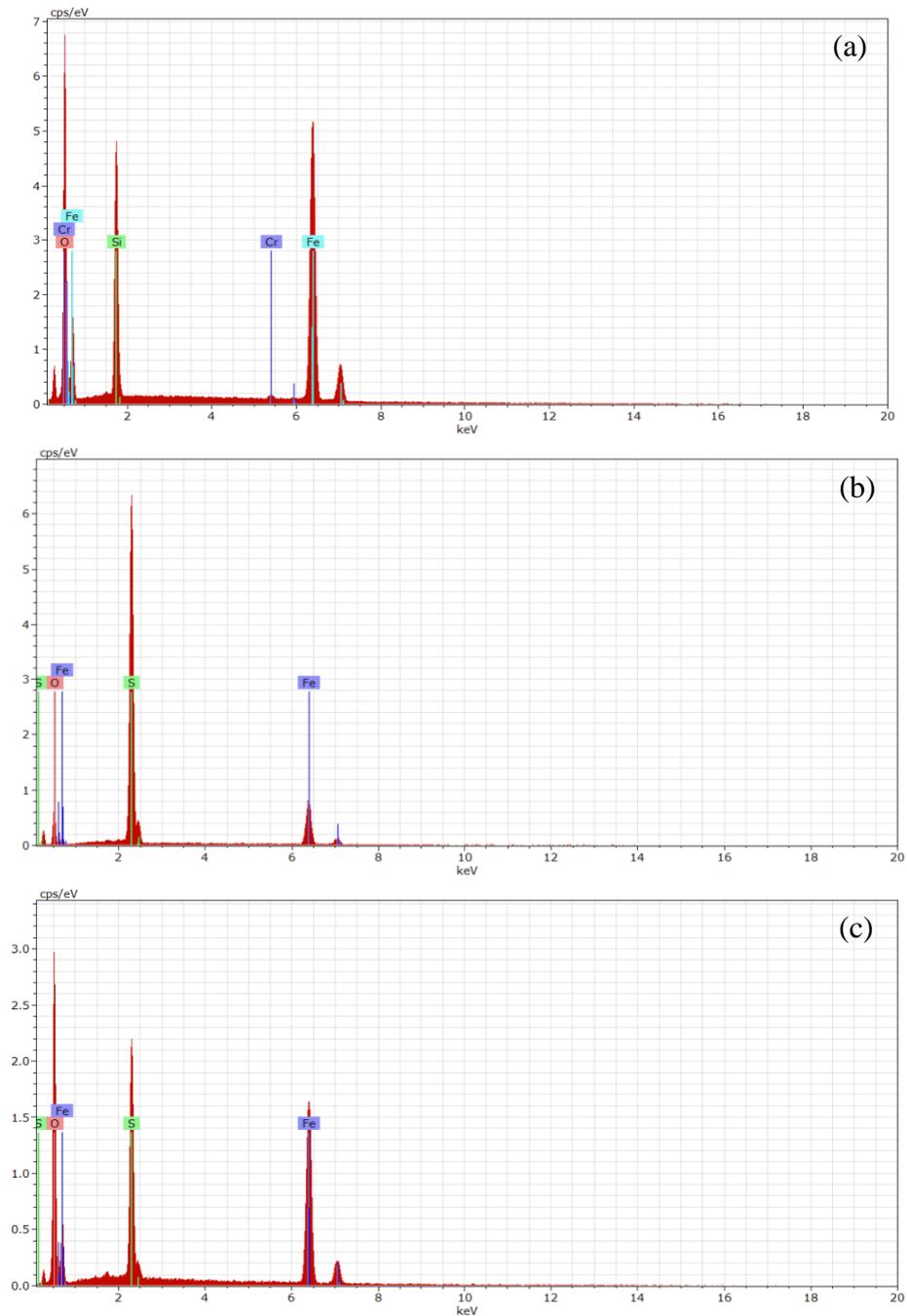


**Figura 4.32 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de hematita, antes e depois de condicionamento em meio redutor, ensaio com solução de  $\text{FeCl}_2/\text{NaHS}$ , tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0.**



**Figura 4.33 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de hematita, antes depois do condicionamento em meio redutor (direita), ensaio com solução de  $\text{FeSO}_4/\text{NaHS}$ , tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0.**

Através da análise por EDS foi possível identificar o espectro de enxofre em todas as amostras, como pode ser visto na Figura 4.34. Portanto, é possível associar que essas partículas menores que foram depositadas sobre a superfície das partículas de hematitas sejam compostas de enxofre.



**Figura 4.34 – Espectro de EDS da amostra de hematita. (a) Na etapa de caracterização; (b) Após a etapa de condicionamento em meio redutor, ensaio com pH 8,0 e solução de FeCl<sub>2</sub> e NaHS; (c) Após a etapa de condicionamento em meio redutor, ensaio com pH 8,0 e solução de FeSO<sub>4</sub> e NaHS.**

#### 4.4.2 Pirita oxidada

As amostras de pirita utilizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor foram previamente oxidadas pela reação com peróxido de hidrogênio.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores das medições de pH e EPH realizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor com soluções de FeCl<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> e NaHS e amostras de pirita.

**Tabela 4.4 – Medições de pH e EPH dos ensaios com amostras de pirita oxidada e tempo de contato de 96 horas**

Solução	pH <sub>ajustado</sub>	Etapa	pH	EPH (mV)
FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	6,060	Inicial	2,050	-1,9
NaHS (0,3M)		Final	7,557	-210,8
FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	8,060	Inicial	2,045	-221,2
NaHS (0,3M)		Final	12,086	-507,0
FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	6,014	Inicial	2,054	38,6
NaHS (0,3M)		Final	5,722	-275,1
FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	8,015	Inicial	1,975	-202,6
NaHS (0,3M)		Final	7,284	-260,9

Os resultados da análise química, mostrados na Tabela 4.5, revelaram que as soluções apresentavam as seguintes concentrações de ferro e enxofre após os ensaios de condicionamento em meio redutor das amostras de pirita:

**Tabela 4.5 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor e tempo de contato de 96 horas**

Suspensão	pH	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de S (mg/L)
Pirita + FeCl <sub>2</sub> /NaHS	6,0	0,10	995,00
Pirita + FeCl <sub>2</sub> /NaHS	8,0	0,25	2500,00
Pirita + FeSO <sub>4</sub> /NaHS	6,0	39,20	2500,00
Pirita + FeSO <sub>4</sub> /NaHS	8,0	0,76	2100,00

Como pode-se verificar a concentração de Fe e de S variou de acordo com o tipo de solução utilizada e com o valor de pH de condicionamento.

As reações de dissociação envolvidas no sistema de FeCl<sub>2</sub>(0,1M) e NaHS (0,3M) favorecem a ocorrência de íons Fe<sup>2+</sup> e HS<sup>-</sup> na solução.

A concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de  $\text{FeCl}_2$  (0,1M), e a concentração de S era de aproximadamente 9600 mg/L, proveniente da solução de NaHS (0,3M). Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução diminuiu consideravelmente (valores menores que 1 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, mas em menor proporção. A diminuição das concentrações de Fe e de S na solução pode ser atribuída às reações apresentadas nas equações (4.1) a (4.8).

No sistema de  $\text{FeSO}_4$  (0,1M) e NaHS (0,3M) as reações de dissociação envolvidas também favorecem a ocorrência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{HS}^-$  na solução.

A concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de  $\text{FeSO}_4$  (0,1M), e a concentração inicial de S era de aproximadamente 12800 mg/L, proveniente das soluções de NaHS (0,3M) e de  $\text{FeSO}_4$  (0,1M). Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução diminuiu consideravelmente (valores menores que 40 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, mas em menor proporção, portanto, algumas partículas de enxofre e/ou sulfetos também precipitaram. Em virtude disso, as mesmas reações apresentadas nas equações (4.1) a (4.10) também podem ocorrer nesse sistema propiciando a formação de enxofre elementar, pirita ou algum composto de ferro como material precipitado, e íons de hidrossulfeto na solução.

A partir dessa análise, pode-se verificar que as reações (4.1), (4.5), (4.7) e (4.8) proporcionam uma diminuição do pH da solução, uma vez que, íons  $\text{H}^+$  são liberados para a solução. Ao final dos ensaios com  $\text{FeSO}_4$  (0,1M) e NaHS (0,3M) o pH da solução é menor que o pH ajustado, portanto é provável que essas reações estejam sendo mais favorecidas do que as outras. Já a reação (4.4) proporciona um aumento do pH da solução, já que íons  $\text{OH}^-$  são liberados para a solução. Ao final dos ensaios com  $\text{FeCl}_2$  (0,1M) e NaHS (0,3M) o pH da solução é maior que o pH ajustado, portanto é provável que as reações (4.3) e (4.4) sejam as mais favorecidas nesse sistema.

A análise por DRX do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com as amostras de pirita revelou que independente do pH e da solução utilizada no condicionamento, apenas o pico de pirita pôde ser identificado, como pode ser observado nas Figuras 4.35 e 4.36.

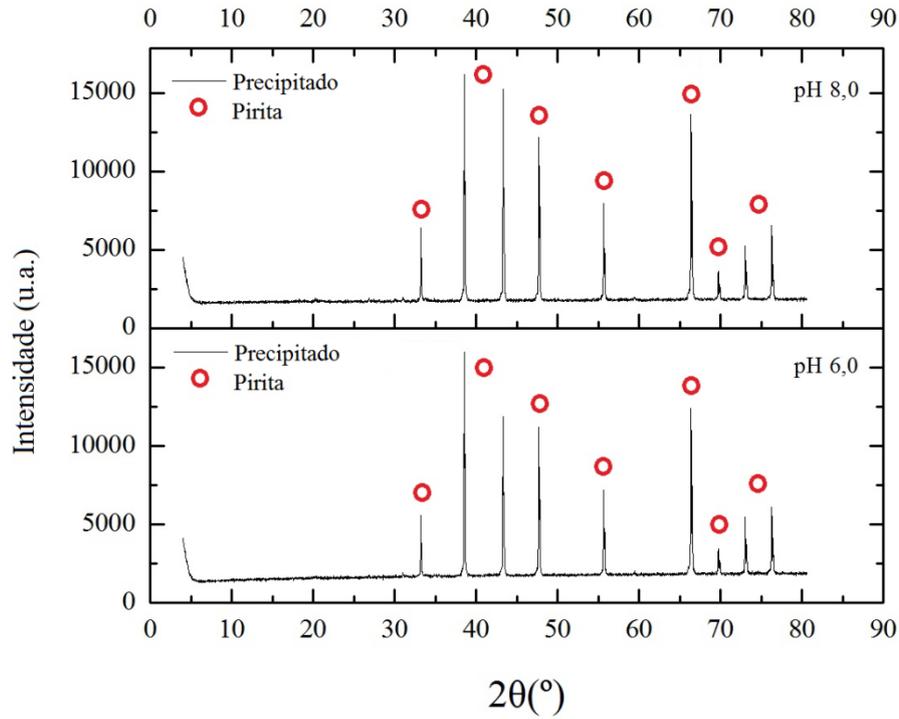


Figura 4.35 – Difratomogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de FeCl<sub>2</sub> e NaHS e amostras de pirita.

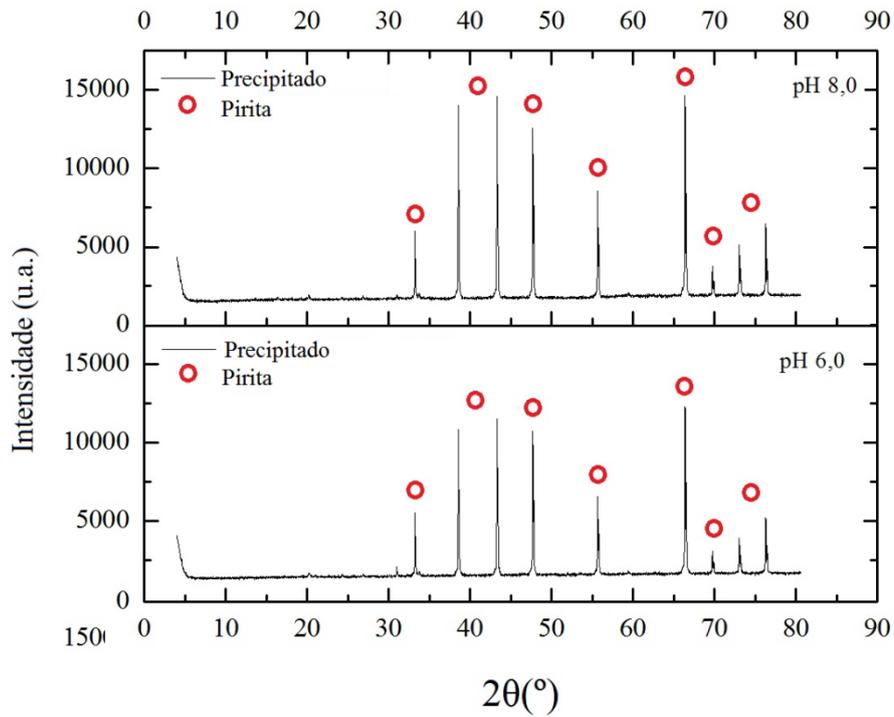


Figura 4.36 – Difratomogramas do precipitado obtido em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de FeSO<sub>4</sub> e NaHS e amostras pirita.

Os difratogramas obtidos possuem aspecto semelhante ao da amostra original de pirita apresentado na Figura 4.2, por isso, duas hipóteses são plausíveis: a primeira se baseia no fato das partículas de Fe e S que precipitaram serem muito pequenas, de modo que não puderam ser identificadas por essa análise; e a segunda é a possível precipitação de partículas finas de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) sobre a amostra original, corroborando os resultados obtidos por Wei e Osseo-Asare (1997).

As análises por MEV das amostras de pirita permitiram verificar que a superfície dessas amostras apresentou modificações, partículas menores foram depositadas sobre a superfície das partículas de pirita, como pode ser visto nas Figuras 4.37 e 4.38.

Pode-se observar também através dessas análises que nos ensaios com solução de  $\text{FeCl}_2$  e NaHS a adesão dessas partículas menores à superfície das partículas de pirita é maior do que nos ensaios com solução de  $\text{FeSO}_4$  e NaHS.

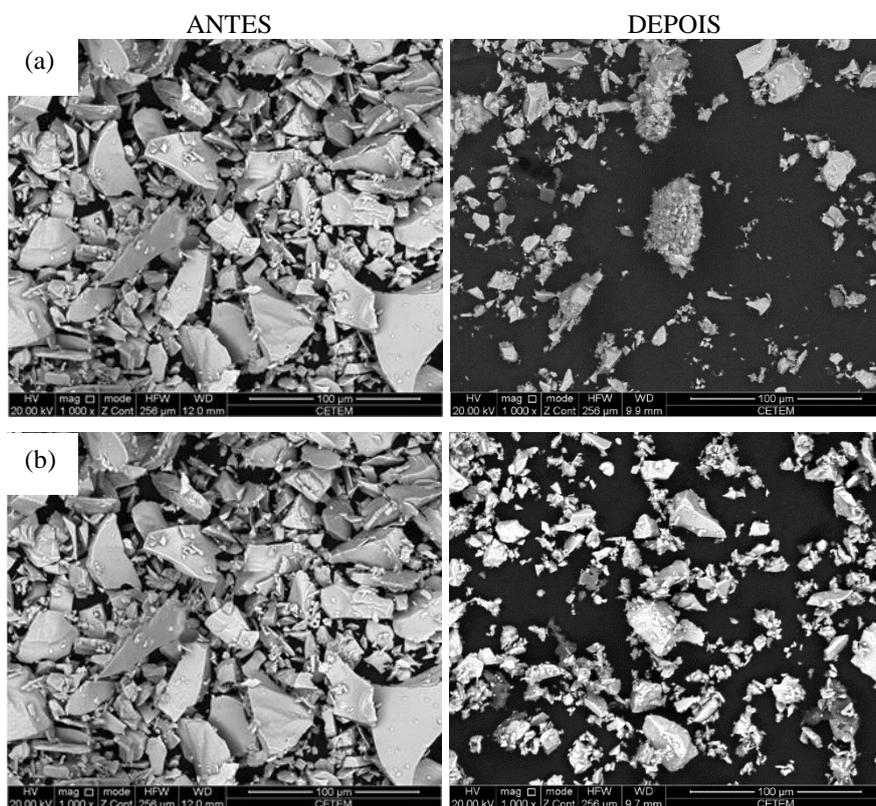
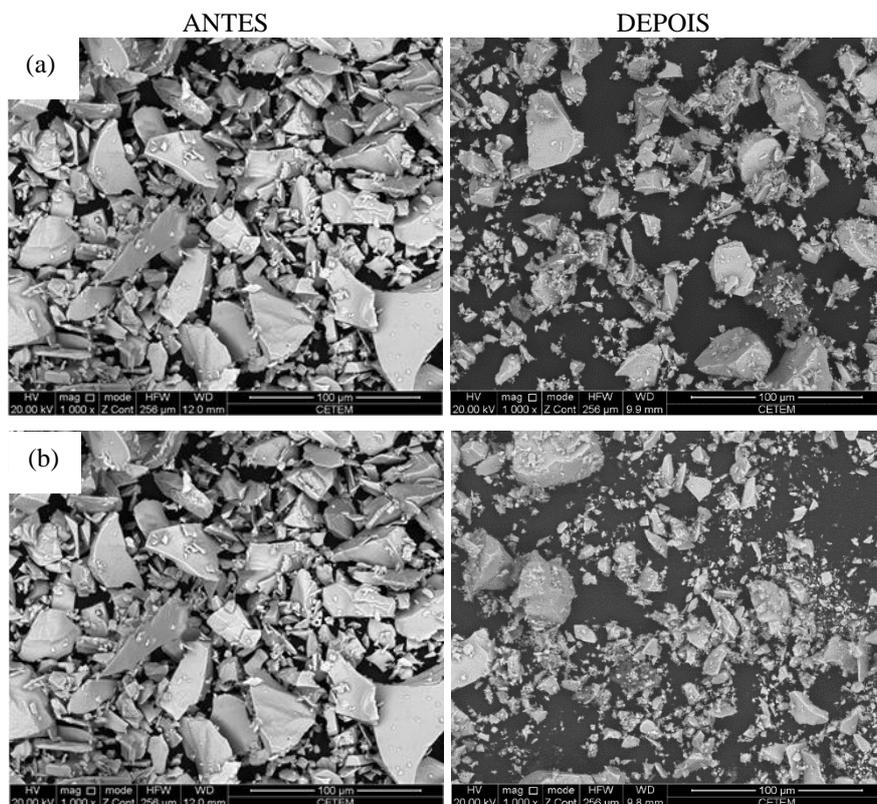


Figura 4.37 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor, ensaio com solução de  $\text{FeCl}_2/\text{NaHS}$ , tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0.



**Figura 4.38 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da amostra de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor, ensaio com solução de FeSO<sub>4</sub>/NaHS, tempo de contato de 96 horas. (a) pH 6,0 e (b) pH 8,0.**

Através da análise de EDS não foi possível verificar alterações nos espectros, sendo assim, não foi possível identificar a composição dessas partículas menores que foram depositadas sobre a superfície das partículas de pirita, porém, a hipótese de que tenha ocorrido uma precipitação de partículas finas de pirita (FeS<sub>2</sub>) sobre a amostra original é plausível, o que corroboraria os resultados obtidos por Wei e Osseo-Asare (1997).

Para elucidar os resultados obtidos nos ensaios de condicionamento com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e  $\text{NaHS}$  com material particulado foi elaborado um diagrama  $E_h$ -pH para o sistema  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ . O diagrama da Figura 4.39 permite identificar os possíveis produtos de formação desses sistemas e as possíveis espécies presentes na solução após os ensaios.

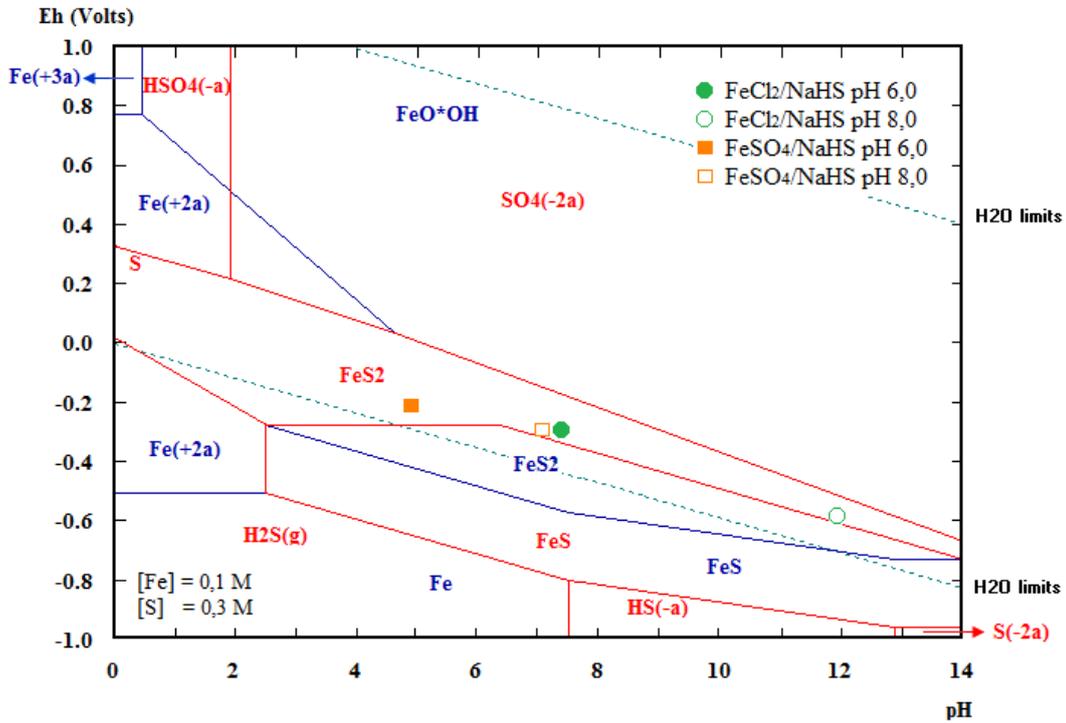


Figura 4.39 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$  a  $25,0^\circ\text{C}$ .

Como pode ser visto, nos ensaios de condicionamento com  $\text{FeCl}_2/\text{NaHS}$  e com  $\text{FeSO}_4/\text{NaHS}$ , termodinamicamente, é provável que o material precipitado depositado sobre a superfície das amostras de pirita e hematita seja de  $\text{FeS}_2$ , independente do pH da solução.

## 4.5 Efeito da Reação de FeCl<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> e NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Formação de Precipitados

### 4.5.1 Hematita

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores das medições de pH e EPH realizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor com soluções de FeCl<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> e NaHS e amostras de seção polida de hematita.

**Tabela 4.6 – Medições de pH e EPH dos ensaios com FeCl<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> e NaHS e amostras de hematita**

Amostra	Solução	pH <sub>ajustado</sub>	Etapa	pH	EPH (mV)
Hematita A	FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	8,050	Inicial	1,287	-143,2
	NaHS (0,3M)		Final	11,910	-395,5
Hematita B	FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	8,035	Inicial	1,345	-240,5
	NaHS (0,3M)		Final	11,985	-263,2
Hematita C	FeCl <sub>2</sub> (0,1M)	8,160	Inicial	1,335	-441,8
	NaHS (0,3M)		Final	12,135	-506,5
Hematita F	FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	8,050	Inicial	0,880	-128,0
	NaHS (0,3M)		Final	11,225	-318,3
Hematita G	FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	8,085	Inicial	0,880	-277,0
	NaHS (0,3M)		Final	11,710	-496,4
Hematita H	FeSO <sub>4</sub> (0,1M)	8,020	Inicial	1,040	-211,1
	NaHS (0,3M)		Final	11,755	-467,9

Os resultados da análise química para as amostras de hematita, mostrados na Tabela 4.7, revelaram que as soluções apresentavam as seguintes concentrações de ferro e enxofre no final dos ensaios de condicionamento em meio redutor.

**Tabela 4.7 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – pH 8,0**

Amostra	Solução	Tempo de Contato (horas)	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de S (mg/L)
Hematita A	FeCl <sub>2</sub> /NaHS	96	0,10	77,80
Hematita B	FeCl <sub>2</sub> /NaHS	48	0,10	80,20
Hematita C	FeCl <sub>2</sub> /NaHS	24	0,10	56,30
Hematita F	FeSO <sub>4</sub> /NaHS	96	0,10	3700,00
Hematita G	FeSO <sub>4</sub> /NaHS	48	0,10	4200,00
Hematita H	FeSO <sub>4</sub> /NaHS	24	0,10	3600,00

Como se pode verificar, a concentração de Fe não variou de acordo com o tipo de solução utilizada e com o tempo de contato, mas a concentração de S apresentou variação para esses dois parâmetros.

As reações de dissociação envolvidas no sistema de  $\text{FeCl}_2(0,1\text{M})$  e  $\text{NaHS}(0,3\text{M})$  favorecem a ocorrência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{HS}^-$  na solução.

Nesse sistema a concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de  $\text{FeCl}_2(0,1\text{M})$ , e a concentração inicial de S era de aproximadamente 9600 mg/L, proveniente da solução de  $\text{NaHS}(0,3\text{M})$ . Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução diminuiu consideravelmente (valores menores que 1 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, portanto, partículas de enxofre e/ou sulfetos também precipitaram. As possíveis reações envolvidas no sistema de  $\text{FeCl}_2/\text{NaHS}$  são as mesmas apresentadas para os ensaios com as amostras na forma de material particulado, apresentadas nas equações (4.1) a (4.8).

No sistema de  $\text{FeSO}_4(0,1\text{M})$  e  $\text{NaHS}(0,3\text{M})$  as reações de dissociação envolvidas também favorecem a ocorrência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{HS}^-$  na solução.

Nesse sistema a concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de  $\text{FeSO}_4(0,1\text{M})$ , e a concentração inicial de S era de aproximadamente 12800 mg/L, proveniente das soluções de  $\text{NaHS}(0,3\text{M})$  e de  $\text{FeSO}_4(0,1\text{M})$ . Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução diminuiu consideravelmente (valores menores que 1 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, mas em menor proporção, portanto, algumas partículas de S também precipitaram. As prováveis reações envolvidas no sistema de  $\text{FeSO}_4/\text{NaHS}$  são as mesmas apresentadas para os ensaios com as amostras na forma de material particulado, apresentadas nas equações (4.1) a (4.10).

A análise por DRX revelou que o material precipitado formado nos ensaios com a solução de  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{NaHS}$  e as amostras de hematita A, B e C era composto por enxofre e óxidos de ferro, sendo que no ensaio A houve formação de goethita e hematita, e nos ensaios B e C houve a formação de magnetita ao invés de goethita, como pode ser visto na Figura 4.40. Já nos ensaios com a solução de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{NaHS}$  e as amostras de hematita F, G e H a análise por DRX revelou que o material precipitado formado era composto por enxofre e óxidos de ferro (goethita e hematita) – Figura 4.41.

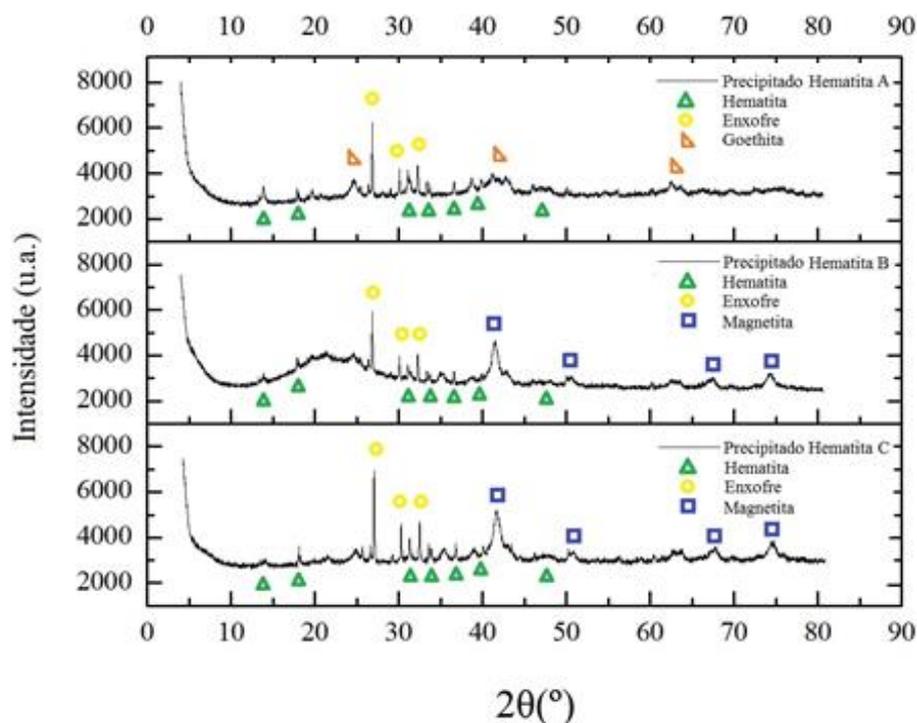


Figura 4.40 – Difratoogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeCl}_2$  e NaHS e amostras de hematita.

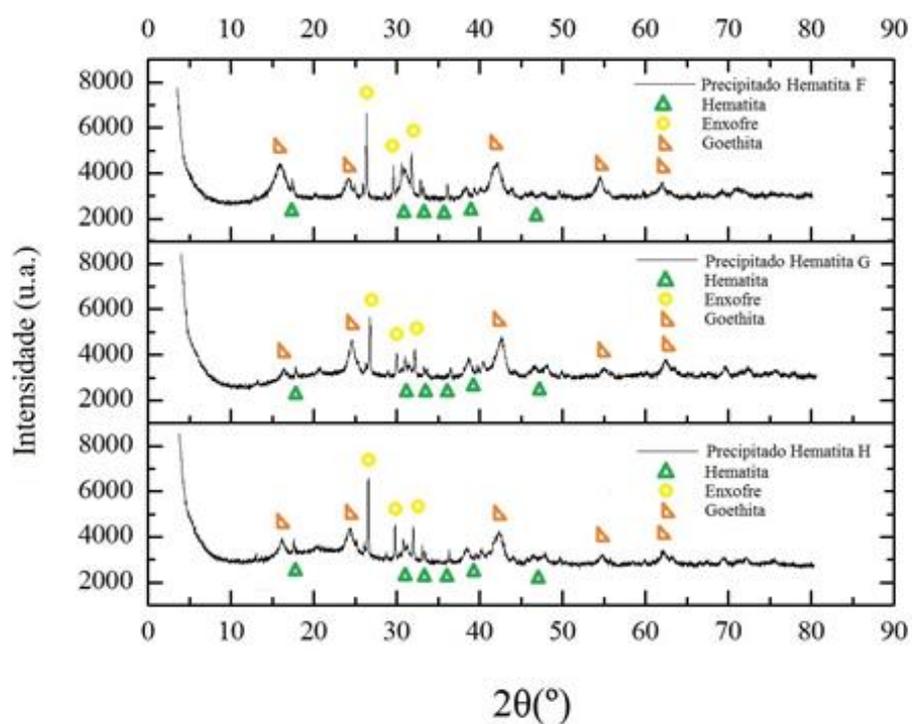
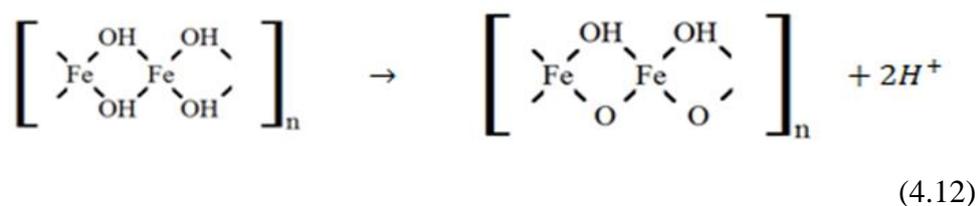


Figura 4.41 – Difratoogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeSO}_4$  e NaHS e amostras de hematita.

A formação de goethita pode ter ocorrido pela reação dos íons  $Fe^{2+}$  presentes na solução com a água, como é apresentado na equação (4.11):



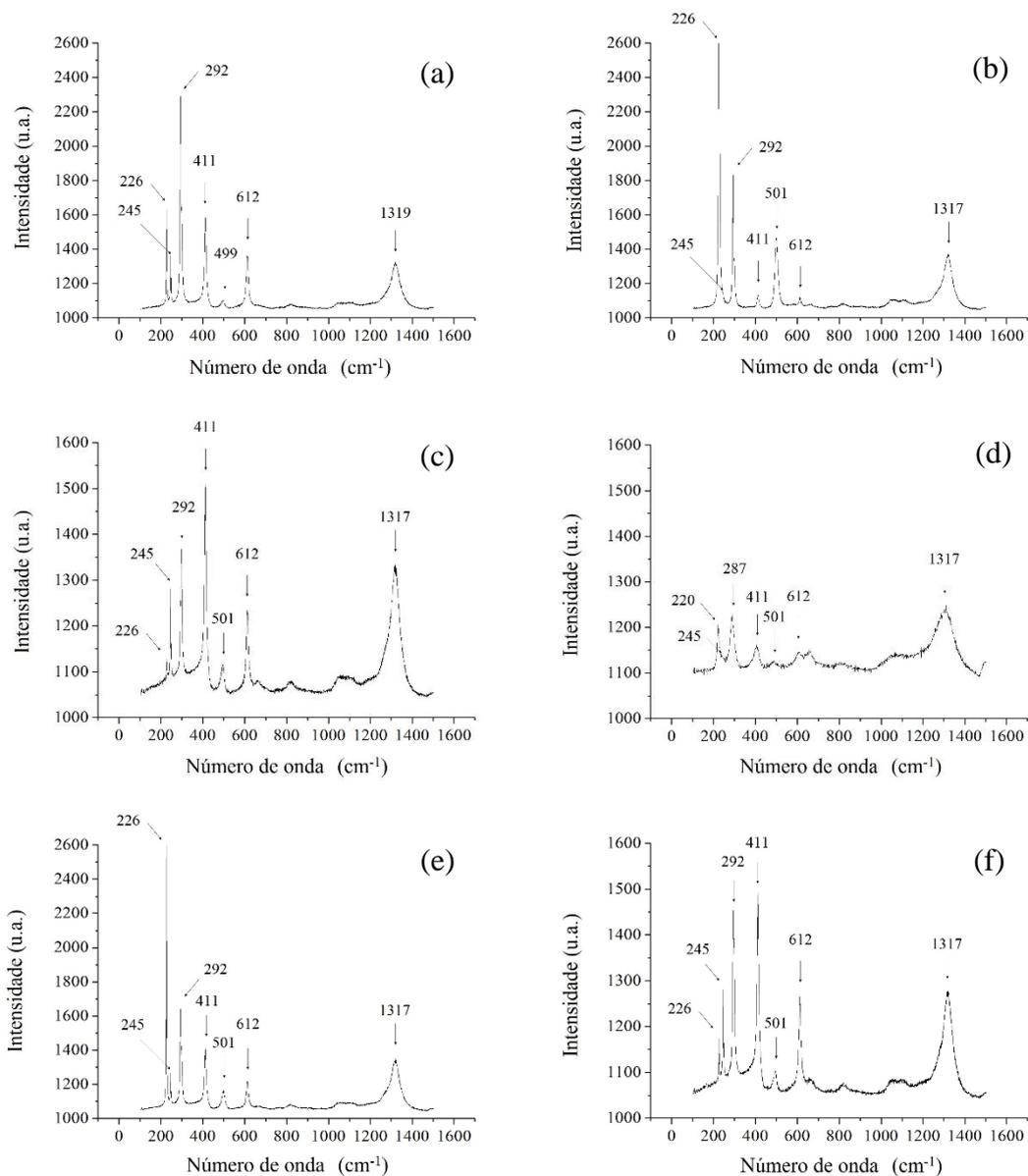
Outra hipótese apresentada por Hayes (1993) é a de que em condições controladas de temperatura, adição de base ( $OH^-$ ) e agitação da solução, o composto da equação (4.12) pode favorecer a formação de cristais de goethita, magnetita ou hematita:



Já a formação de enxofre elementar pode ser propiciada pela reação da equação (4.3), suportada pela reação de redução da equação (4.4).

Portanto, nos ensaios condicionados com  $FeCl_2$  e NaHS, o tempo de contato com a solução influenciou na formação dos produtos; e nos ensaios condicionados com  $FeSO_4$  e NaHS os produtos formados foram os mesmos, independentemente do tempo de contato com a solução.

Ao comparar os gráficos obtidos para as amostras de hematita, pela análise de Espectroscopia Raman, na etapa de caracterização (Figura 4.22) e após a etapa de condicionamento em meio redutor (Figura 4.42) foi possível observar que não houve alteração na posição dos picos, porém, estes apresentam intensidades diferentes. Isso pode ter ocorrido em virtude do grau de pureza das amostras utilizadas não ser muito alto. Como pode ser observado, os espectros obtidos possuem aspecto semelhante ao das amostras originais de hematita, por isso, apenas uma hipótese pode ser assumida: as partículas de Fe e S formadas são muito pequenas, de modo que não puderam ser identificadas por essa análise.



**Figura 4.42 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de hematita após o condicionamento em meio redutor. (a) Amostra de Hematita A – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 96 h; (b) Amostra de Hematita B – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 48 h; (c) Amostra de Hematita C – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 24 h; (d) Amostra de Hematita F – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 96 h; (e) Amostra de Hematita G – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 48 h; (f) Amostra de Hematita H – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 24 h.**

Não foram feitas imagens no microscópio petrográfico acoplado ao Raman para as amostras de hematita porque não houve alteração nos espectros ou na sua qualidade.

Nas imagens obtidas por MEV não foi possível identificar a formação dos cristais na superfície das amostras de hematita. Além disso, através da análise de EDS foi possível verificar que nenhuma dessas amostras contém enxofre em sua composição, mesmo após a etapa de condicionamento em meio redutor, corroborando os resultados obtidos por

Espectroscopia Raman. Sendo assim, não foi possível identificar se ocorreu alguma modificação na superfície das amostras de hematita.

Acredita-se que a formação de material precipitado esteja correlacionada com o fato das soluções serem compostas de ferro ( $\text{FeCl}_2$  ou  $\text{FeSO}_4$ ). Além disso, esperava-se que o material formado tivesse adesão à superfície das amostras, e não precipitasse. Os resultados obtidos para as amostras de pirita indicam que a superfície dessas amostras sofreu alguma modificação, supostamente através da deposição de sulfetos, independentemente do tempo de contato e do tipo de solução utilizada.

#### 4.5.2 Pirita Oxidada

As amostras de pirita utilizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor foram previamente oxidadas pela reação com peróxido de hidrogênio.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores das medições de pH e EPH realizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor com soluções de  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS e amostras de seção polida de pirita.

**Tabela 4.8 – Medições de pH e EPH dos ensaios com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS e amostras de pirita oxidada**

Amostra	Solução	pH <sub>ajustado</sub>	Etapa	pH	EPH (mV)
Pirita A	$\text{FeCl}_2$ (0,1M)	8,015	Inicial	1,278	-171,7
	NaHS (0,3M)		Final	11,845	-414,0
Pirita B	$\text{FeCl}_2$ (0,1M)	8,030	Inicial	1,310	-211,0
	NaHS (0,3M)		Final	11,970	-462,4
Pirita C	$\text{FeCl}_2$ (0,1M)	8,020	Inicial	1,340	-181,0
	NaHS (0,3M)		Final	11,405	-373,9
Pirita F	$\text{FeSO}_4$ (0,1M)	8,045	Inicial	0,920	-145,3
	NaHS (0,3M)		Final	11,495	-375,4
Pirita G	$\text{FeSO}_4$ (0,1M)	8,070	Inicial	0,880	-202,6
	NaHS (0,3M)		Final	10,940	-159,9
Pirita H	$\text{FeSO}_4$ (0,1M)	8,040	Inicial	1,055	-266,1
	NaHS (0,3M)		Final	11,895	-483,3

Os resultados da análise química, mostrados na Tabela 4.9, revelaram que as soluções apresentavam as seguintes concentrações de ferro e enxofre após os ensaios de condicionamento em meio redutor das amostras de pirita.

**Tabela 4.9 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – pH 8,0**

Amostra	Solução	Tempo de Contato (horas)	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de S (mg/L)
Pirita A	FeCl <sub>2</sub> /NaHS	96	0,10	54,10
Pirita B	FeCl <sub>2</sub> /NaHS	48	0,10	70,40
Pirita C	FeCl <sub>2</sub> /NaHS	24	0,10	107,00
Pirita F	FeSO <sub>4</sub> /NaHS	96	0,10	4800,00
Pirita G	FeSO <sub>4</sub> /NaHS	48	0,10	5400,00
Pirita H	FeSO <sub>4</sub> /NaHS	24	0,10	3900,00

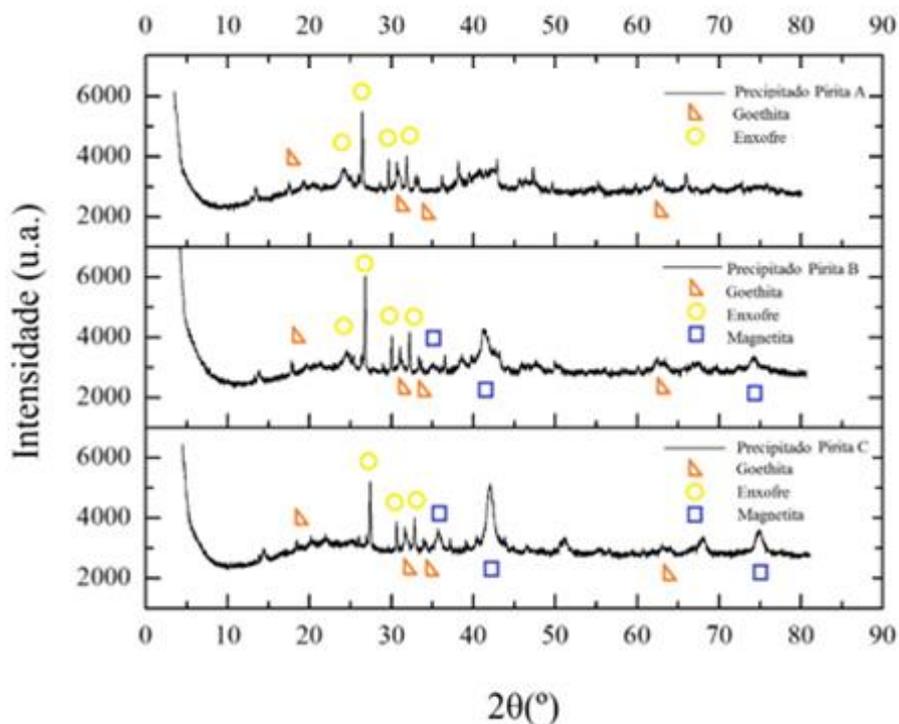
Como pode-se verificar a concentração de Fe não variou de acordo com o tipo de solução utilizada e com o tempo de contato, mas a concentração de S apresentou variação para esses dois parâmetros.

A concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de FeCl<sub>2</sub> (0,1M), e a concentração inicial de S era de aproximadamente 9600 mg/L, proveniente da solução de NaHS (0,3M). Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução diminuiu consideravelmente (valores menores que 1 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, portanto, partículas de enxofre e/ou sulfetos também precipitaram. As possíveis reações envolvidas no sistema de FeCl<sub>2</sub> (0,1M) e NaHS (0,3M) são as mesmas apresentadas para os ensaios com as amostras na forma de material particulado, apresentadas nas equações (4.1) a (4.8).

No sistema FeSO<sub>4</sub> (0,1M) e NaHS (0,3M) a concentração inicial de Fe na solução era de aproximadamente 5600 mg/L, proveniente da solução de FeSO<sub>4</sub>, e a concentração inicial de S era de aproximadamente 12800 mg/L, proveniente das soluções de NaHS e de FeSO<sub>4</sub>. Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução diminuiu consideravelmente (valores menores que 1 mg/L), indicando que essa espécie precipitou. A concentração de S na solução também diminuiu, mas em menor proporção, portanto, algumas partículas de enxofre e/ou sulfetos também precipitaram. As prováveis reações envolvidas no sistema de FeSO<sub>4</sub>/NaHS (0,3M) são as mesmas

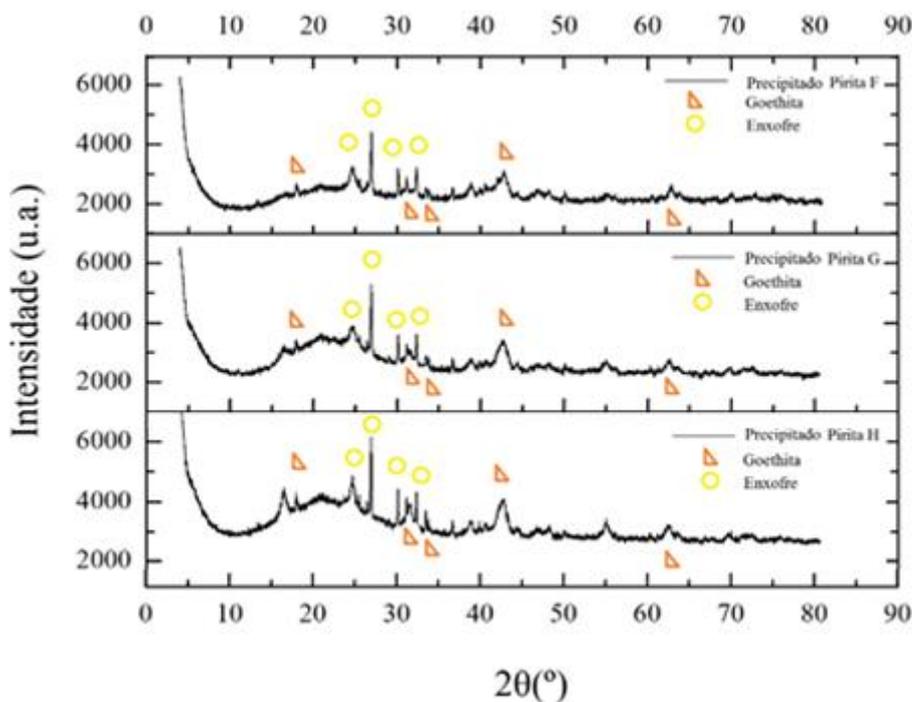
apresentadas para os ensaios com as amostras na forma de material particulado, apresentadas nas equações (4.1) a (4.10).

A análise por DRX apresentada na Figura 4.43 revelou que o material precipitado formado nos ensaios de condicionamento com a solução de  $\text{FeCl}_2$  e NaHS era composto por: enxofre e goethita no ensaio com pirita A; enxofre e óxidos de ferro (goethita e magnetita) nos ensaios com piritas B e C.



**Figura 4.43 – Difratomogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeCl}_2$  e NaHS e amostras de pirita.**

Nos ensaios com a solução de  $\text{FeSO}_4$  e NaHS e as amostras de pirita F, G e H, a análise de DRX mostrada na Figura 4.44 revelou que o material precipitado formado era composto apenas por enxofre e goethita. Portanto, nos ensaios condicionados com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, o tempo de contato com a solução influenciou na formação dos produtos; e nos ensaios condicionados com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS os produtos formados foram os mesmos, independentemente do tempo de contato com a solução.



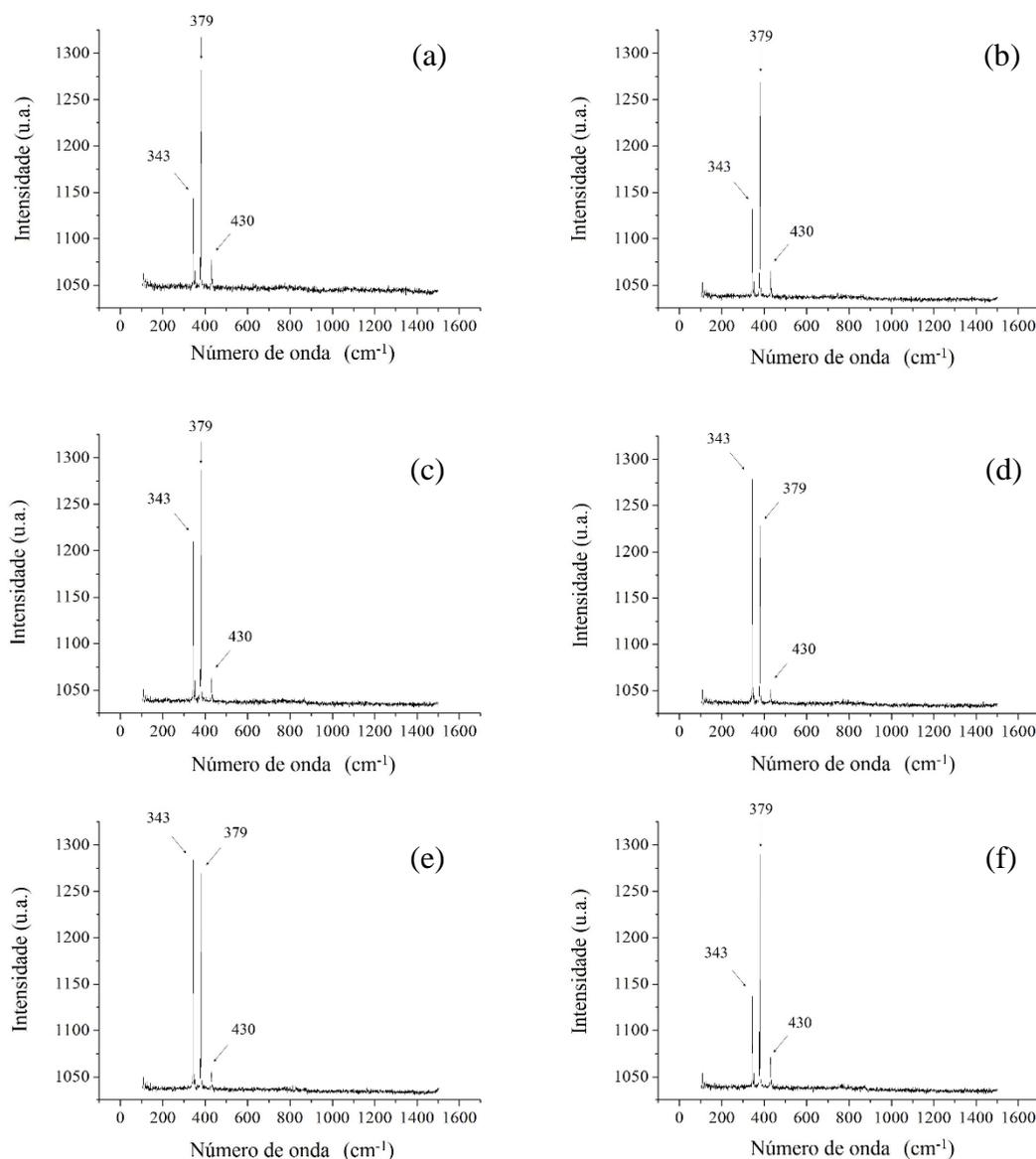
**Figura 4.44 – Difratogramas obtidos para o material precipitado formado em cada ensaio de condicionamento em meio redutor com solução de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{NaHS}$  e amostras de pirita.**

A formação de goethita pode ter ocorrido pela reação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  presentes na solução com a água, como foi apresentado na equação (4.11) ou pela hipótese de Hayes (1993) apresentada na reação da equação (4.12). Já a formação de enxofre elementar pode ser propiciada pela reação da equação (4.3), suportada pela reação de redução da equação (4.4).

Ao comparar os gráficos obtidos para as amostras de pirita, pela análise de Espectroscopia Raman, na etapa de caracterização (Figura 4.24) e após a etapa de condicionamento em meio redutor (Figura 4.45) foi possível observar que houve alteração na posição dos picos, todos eles estão deslocados para a esquerda, isso pode ter ocorrido pelo fato da leitura ter sido feita em dias diferentes. A informação principal que pode ser obtida é que para as seis amostras os picos referentes à pirita pura encontram-se nas mesmas posições e, que a intensidade desses picos aumentou em todos os ensaios, o que indica que a superfície da seção polida dessas amostras foi modificada. Foram identificados apenas sinais de espalhamento de fônons de pirita pura:  $E_g$  em  $343\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_g$  em  $379\text{ cm}^{-1}$  e  $T_g$  em  $430\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros obtidos possuem aspecto semelhante aos das amostras originais de pirita, por isso, duas hipóteses são plausíveis: a primeira se baseia no fato das partículas de Fe e S formadas serem muito pequenas, de modo que não puderam ser identificadas

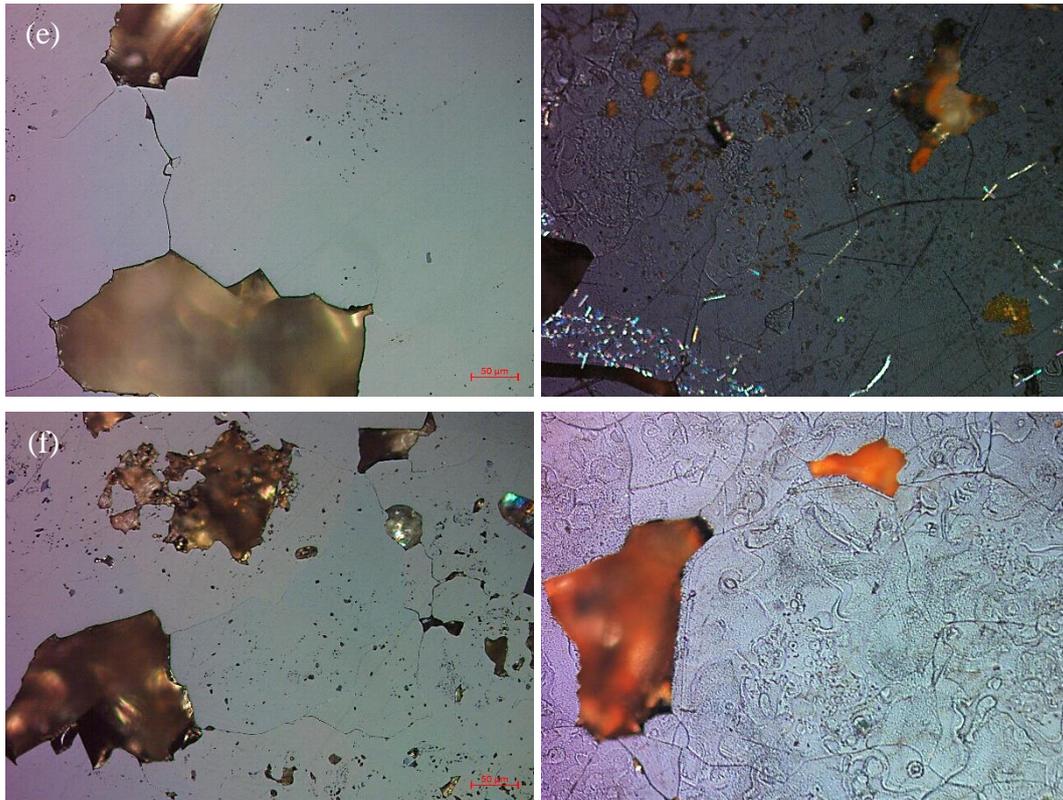
por essa análise; e a segunda é a possível precipitação e adesão de partículas finas de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) sobre a superfície das amostras de seção polida, o que poderia explicar o aumento da intensidade dos picos, corroborando os resultados obtidos por Wei e Osse-Asare (1997).



**Figura 4.45 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de pirita oxidada após a etapa de condicionamento em meio redutor. (a) Amostra de Pirita A – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 96 h; (b) Amostra de Pirita B – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 48 h; (c) Amostra de Pirita C – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS, 24 h; (d) Amostra de Pirita F – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 96 h; (e) Amostra de Pirita G – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 48 h; (f) Amostra de Pirita H – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS, 24 h.**

Através das imagens obtidas com o microscópio petrográfico acoplado ao Raman foi possível observar alterações na superfície dessas amostras após a etapa de





**Figura 4.46 –** Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor, com aumento de 10x. (a) Amostra de Pirita A – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{NaHS}$ , 96 h; (b) Amostra de Pirita B – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{NaHS}$ , 48 h; (c) Amostra de Pirita C – ensaio com  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{NaHS}$ , 24 h; (d) Amostra de Pirita F – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{NaHS}$ , 96 h; (e) Amostra de Pirita G – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{NaHS}$ , 48 h; (f) Amostra de Pirita H – ensaio com  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{NaHS}$ , 24 h.

Através das análises realizadas por MEV das amostras de pirita após o ensaio de condicionamento em meio redutor não foi possível verificar uma alteração visual na superfície das amostras de seção polida. Diferentemente das imagens geradas pela Espectroscopia Raman, nas imagens obtidas por MEV não foi possível identificar a formação dos cristais na superfície das amostras. Porém, através da análise por EDS foi possível verificar que após a etapa de condicionamento em meio redutor houve uma alteração na composição das amostras, pois o percentual de enxofre aumentou em todas as amostras (de 64 para 72%, aproximadamente), indicando que ocorreu uma modificação na superfície.

Os resultados obtidos por EDS complementam os resultados obtidos por Espectroscopia Raman, sendo assim é possível concluir que o aumento na intensidade dos picos ocorreu em virtude da precipitação de sulfetos sobre a superfície das amostras de seção polida de pirita, e que os cristais mostrados nas imagens obtidas com o microscópio petrográfico acoplado ao Raman seriam de sulfetos de ferro.

Através das análises por DRX foi possível identificar que o material precipitado formado após os ensaios era composto de enxofre e algum tipo de óxido de ferro, mas não de sulfetos, tanto para as amostras de pirita quanto de hematita, independentemente do tipo de solução utilizada e do tempo de contato. Segundo Wei e Osseo-Asare (1997), a formação de pirita exige como precursores tanto o monossulfeto de ferro (II) (ou  $\text{Fe}(\text{HS})^+$ ) quanto o enxofre elementar (ou íons de polissulfeto). Portanto, com os resultados obtidos, acredita-se que o tempo de contato com a solução não tenha sido suficiente para que as partículas formadas reagissem e houvesse a formação de pirita.

Para elucidar os resultados obtidos nesses ensaios com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  foi elaborado um diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S- $\text{H}_2\text{O}$ , considerando temperatura ambiente ( $25,0^\circ\text{C}$ ). Como se pode ver na Figura 4.47, a região da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) ocorre em toda a faixa de pH (entre 0 e 14) e numa faixa de  $E_h$  entre -0.50 e 0.30 Volts, aproximadamente. Como pode ser visto, ao final de todos os ensaios o pH da solução era entre 11,0 e 12,0, e por isso, era esperado a formação de pirita. Contudo, com as análises realizadas não foi possível constatar se houve ou não formação de pirita em algum dos ensaios.

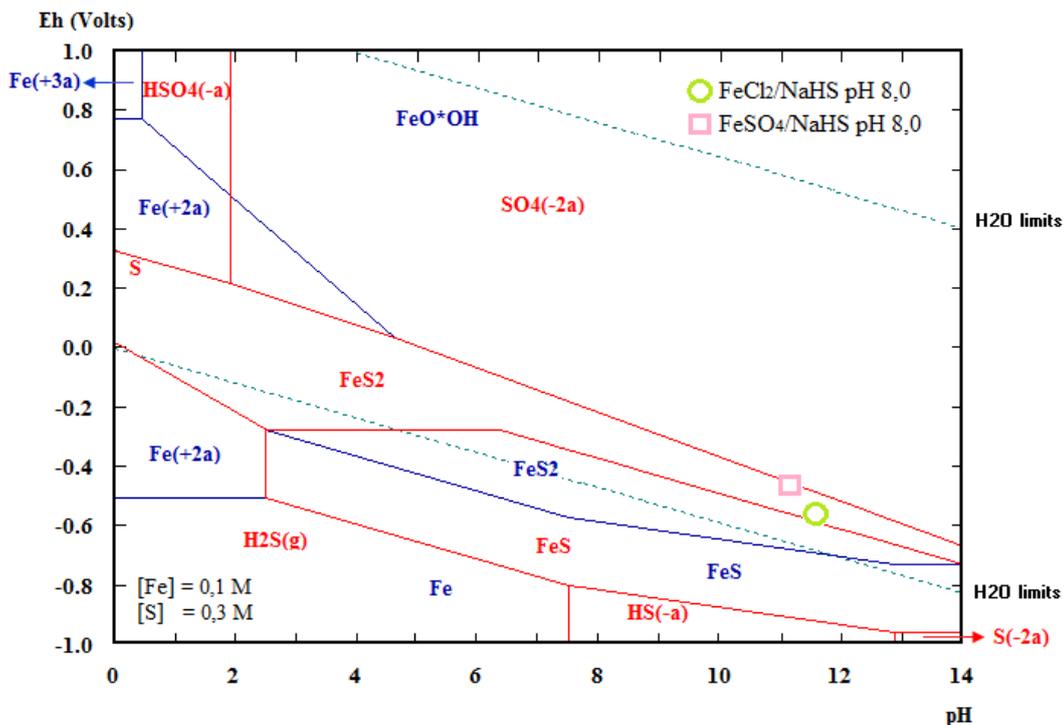
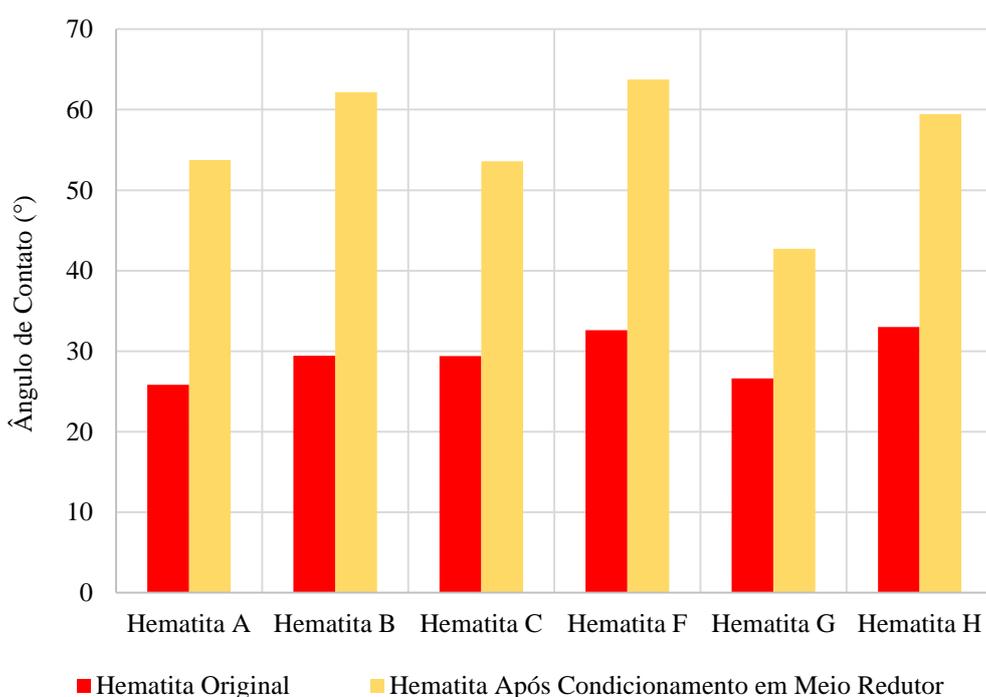


Figura 4.47 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S- $\text{H}_2\text{O}$  a  $25,0^\circ\text{C}$ .

## 4.6 Efeito da Reação de $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$ e NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Hidrofobicidade

### 4.6.1 Hematita

Uma comparação dos resultados obtidos nas medições de ângulo de contato das amostras de hematita em cada uma das etapas: caracterização e condicionamento em meio redutor é apresentada na Figura 4.48. Esta análise foi feita para avaliar o efeito da reação de  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS na hidrofobicidade da superfície da seção polida dessas amostras.

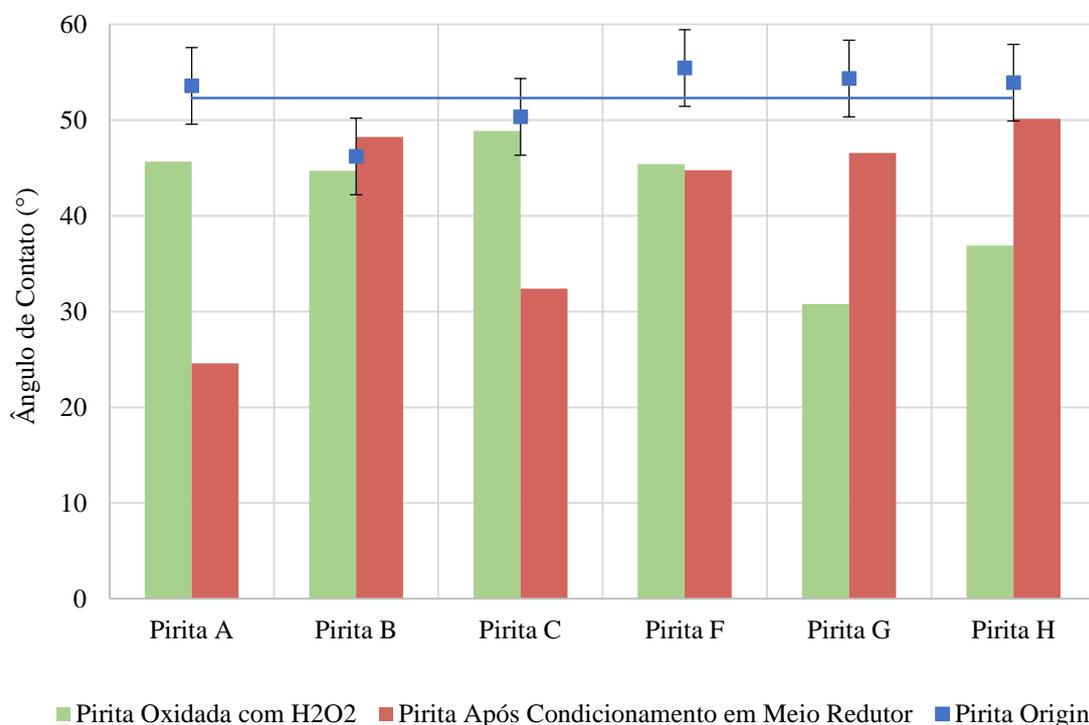


**Figura 4.48 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de hematita. Amostras A – t = 96 horas, B – t = 48 horas e C – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS. Amostras F – t = 96 horas, G – t = 48 horas e H – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS.**

Como pode ser observado, o aumento do valor do ângulo de contato ocorreu para todas as amostras de hematita. Com isso pode-se concluir que as reações de formação de espécies mais hidrofóbicas, como enxofre e sulfetos, foram eficientes para modificar a superfície dessas amostras, aumentando a hidrofobicidade das mesmas. Por outro lado, a variação do tempo de contato e o tipo de solução utilizada no ensaio não são parâmetros evidentes para avaliar a intensidade do efeito do condicionamento com soluções de  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS no aumento da hidrofobicidade da superfície dessas amostras.

#### 4.6.1 Pirita Oxidada

Uma comparação dos resultados obtidos nas medições de ângulo de contato das amostras de pirita em cada uma das etapas: caracterização, oxidação e condicionamento em meio redutor é apresentada na Figura 4.49. Esta análise foi feita para avaliar o efeito da reação de  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS na hidrofobicidade da superfície da seção polida dessas amostras.



**Figura 4.49 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de pirita. Amostras A – t = 96 horas, B – t = 48 horas e C – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeCl}_2$  e NaHS. Amostras F – t = 96 horas, G – t = 48 horas e H – t = 24 horas, ensaios com  $\text{FeSO}_4$  e NaHS.**

Como pode ser observado, o aumento do valor do ângulo de contato só ocorreu para as amostras B, G e H, indicando que a superfície dessas amostras foi modificada e que houve um aumento de sua hidrofobicidade. Como as medições do ângulo de contato devem ser realizadas na superfície das amostras, e, nenhuma leitura deve ser feita nos contornos, imperfeições ou buracos presentes na amostra, os resultados obtidos podem ter sido influenciados, já que a formação de sulfetos e/ou enxofre ocorre preferencialmente na região de buracos e imperfeições do que na superfície. Portanto, com esses resultados é possível verificar um aumento da hidrofobicidade da superfície da seção polida de algumas amostras, mas não é possível avaliar o efeito do tipo de solução utilizada e da variação do tempo de contato.

## 4.7 Efeito da Reação de NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Formação de Camada Hidrofóbica

### 4.7.1 Hematita

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores das medições de pH e EPH realizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor com soluções de NaHS e amostras de seção polida de hematita. Os ensaios são diferenciados pelo pH ajustado da solução de NaHS, amostras A, B e C – pH 8,0 e amostras F, G e H – pH 10,0.

**Tabela 4.10 – Medições de pH e EPH dos ensaios com NaHS e amostras de hematita, tempo de contato de 96 h**

Amostra	Solução	Etapa	pH	EPH (mV)
Hematita A	NaHS (0,3M)	Inicial	10,78	-378,7
		Ajustado	7,98	-229,0
		Final	8,80	-290,7
Hematita B	NaHS (0,3M)	Inicial	11,15	-375,5
		Ajustado	8,13	-259,7
		Final	8,89	-303,3
Hematita C	NaHS (0,3M)	Inicial	11,34	-377,6
		Ajustado	8,13	-281,8
		Final	8,45	-280,7
Hematita F	NaHS (0,3M)	Inicial	11,10	-364,8
		Ajustado	9,88	-320,1
		Final	10,89	-351,3
Hematita G	NaHS (0,3M)	Inicial	11,03	-359,4
		Ajustado	10,06	-332
		Final	10,98	-364,6
Hematita H	NaHS (0,3M)	Inicial	11,56	-361,5
		Ajustado	10,21	-337,6
		Final	10,83	-345,6

Nesses ensaios não houve formação de material precipitado no fundo do recipiente, diferentemente dos ensaios com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS.

Os resultados da análise química para as amostras de hematita, mostrados na Tabela 4.11, revelaram que as soluções apresentavam as seguintes concentrações de ferro e enxofre no final dos ensaios de condicionamento em meio redutor.

**Tabela 4.11 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – solução de NaHS**

Amostra	pH	Tempo de Contato (horas)	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de S (mg/L)
Hematita A	8,0	96	0,24	143,00
Hematita B	8,0	48	0,26	132,00
Hematita C	8,0	24	0,26	112,00
Hematita F	10,0	96	0,17	130,00
Hematita G	10,0	48	0,20	127,00
Hematita H	10,0	24	0,22	174,00

Como pôde ser verificado a concentração de Fe e de S variou pouco com o pH da solução e com o tempo de contato.

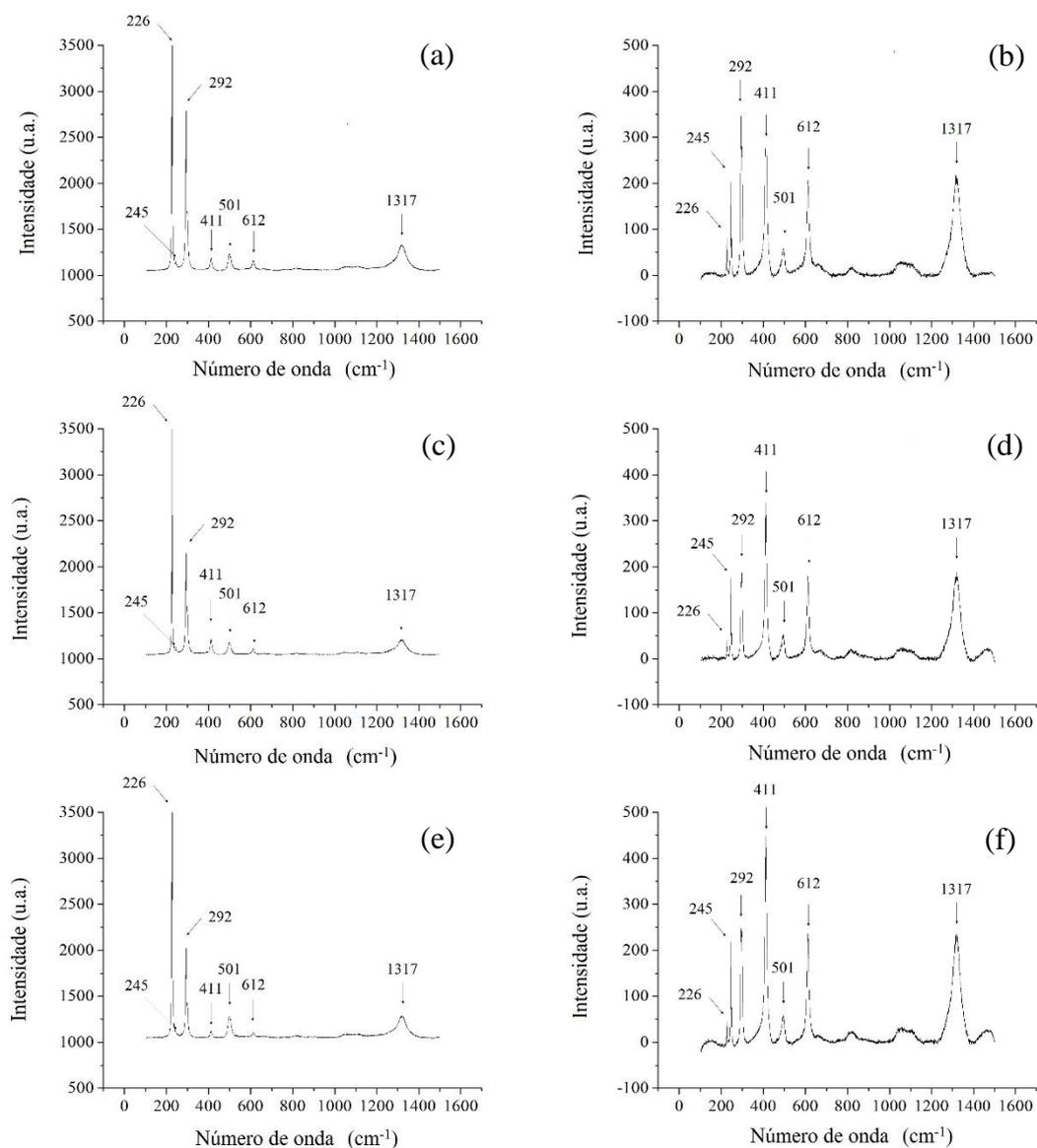
As reações de dissociação envolvidas no sistema de NaHS (0,3M) favorecem a ocorrência de íons  $HS^-$  na solução.

A concentração inicial de Fe na solução era igual a zero mg/L, e a concentração inicial de S era de aproximadamente 9600 mg/L, proveniente da solução de NaHS (0,3M). Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução aumentou (valores menores que 1 mg/L), indicando que nessa faixa de pH a hematita reage com o meio aquoso e disponibiliza íons  $Fe^{2+}$  para a solução. Já a concentração de S na solução diminuiu drasticamente (valores menores que 200 mg/L), indicando que partículas de S precipitaram.

A diminuição da concentração de S na solução pode ser atribuída às reações apresentadas nas equações (4.3) a (4.4). Já a presença de Fe na solução pode ser atribuída aos íons  $Fe^{2+}$  presentes na superfície da hematita, que ao entrar em contato com a solução de NaHS se dissociam para fazer ligações mais estáveis. Em decorrência da presença desses íons  $Fe^{2+}$ , as reações apresentadas nas equações (4.1), (4.2) e (4.5) a (4.8) são possíveis no sistema de NaHS.

Ao final de todos os ensaios com NaHS (0,3M) o pH da solução aumenta, portanto, é provável que as reações (4.3), (4.4) e (4.14) sejam as mais favorecidas nesse sistema, já que íons  $OH^-$  são liberados e proporcionam um aumento do pH da solução.

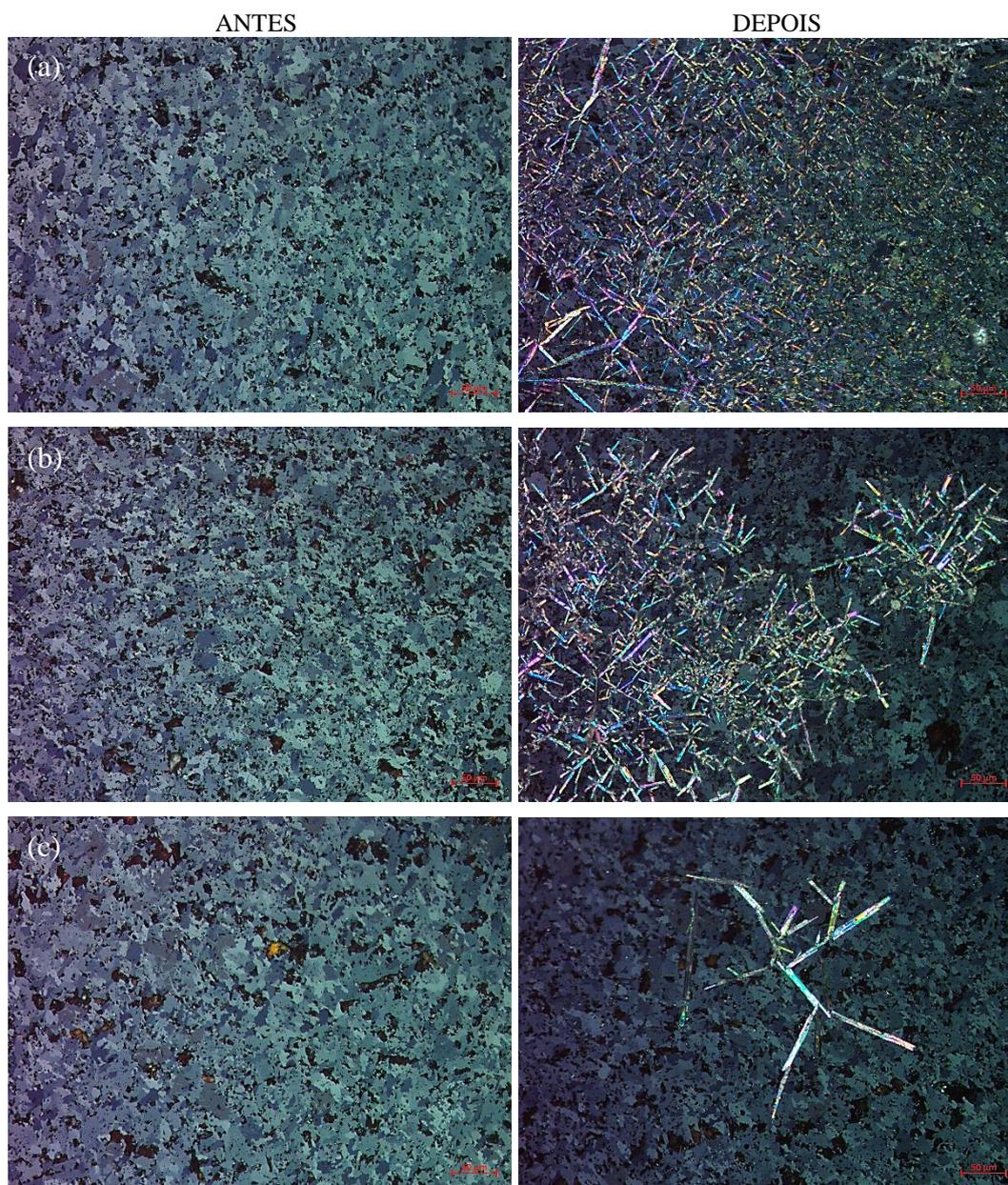
Os espectros obtidos para as amostras de hematita, pela análise de Espectroscopia Raman são apresentados na Figura 4.50. Comparando os gráficos obtidos na etapa de caracterização (Figura 4.22) e após a etapa de condicionamento em meio redutor (Figura 4.50) foi possível observar que não houve alteração na posição dos picos, porém estes apresentaram intensidades diferentes, isso pode ter ocorrido em virtude do grau de pureza das amostras utilizadas não ser muito alto.



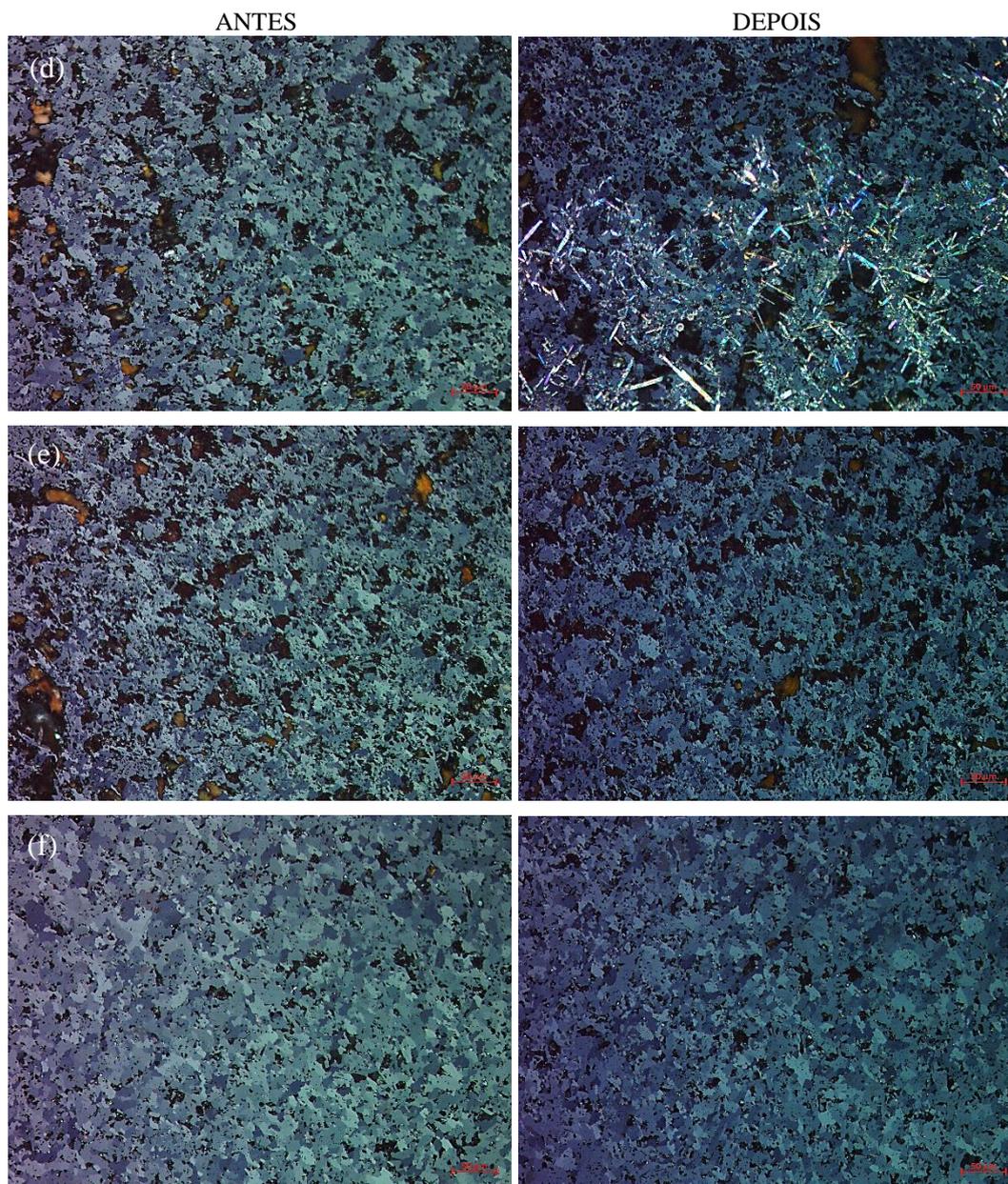
**Figura 4.50 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das Amostras de Hematita após o condicionamento em meio redutor – NaHS. (a) Amostra de Hematita A, 96 h; (b) Amostra de Hematita B, 48 h; (c) Amostra de Hematita C, 24 h; (d) Amostra de Hematita F, 96 h; (e) Amostra de Hematita G, 48 h; (f) Amostra de Hematita H, 24 h.**

Através das imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman foi possível observar alterações na superfície das amostras de hematita, após a etapa de

condicionamento com NaHS. Como pode ser visto nas Figuras 4.51 e 4.52, somente nas amostras de hematita G e H não é possível visualizar algum tipo de material depositado sobre a superfície dessas amostras. Nas amostras A, B e F é possível visualizar a formação de vários cristais de diversos tamanhos e aglomerados. Já na amostra C tem-se em destaque a formação de um aglomerado de cristais.



**Figura 4.51** – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das Amostras de Hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor - NaHS, com aumento de 10x. (a) Amostra de Hematita A, 96 h; (b) Amostra de Hematita B, 48 h; (c) Amostra de Hematita C, 24 h.

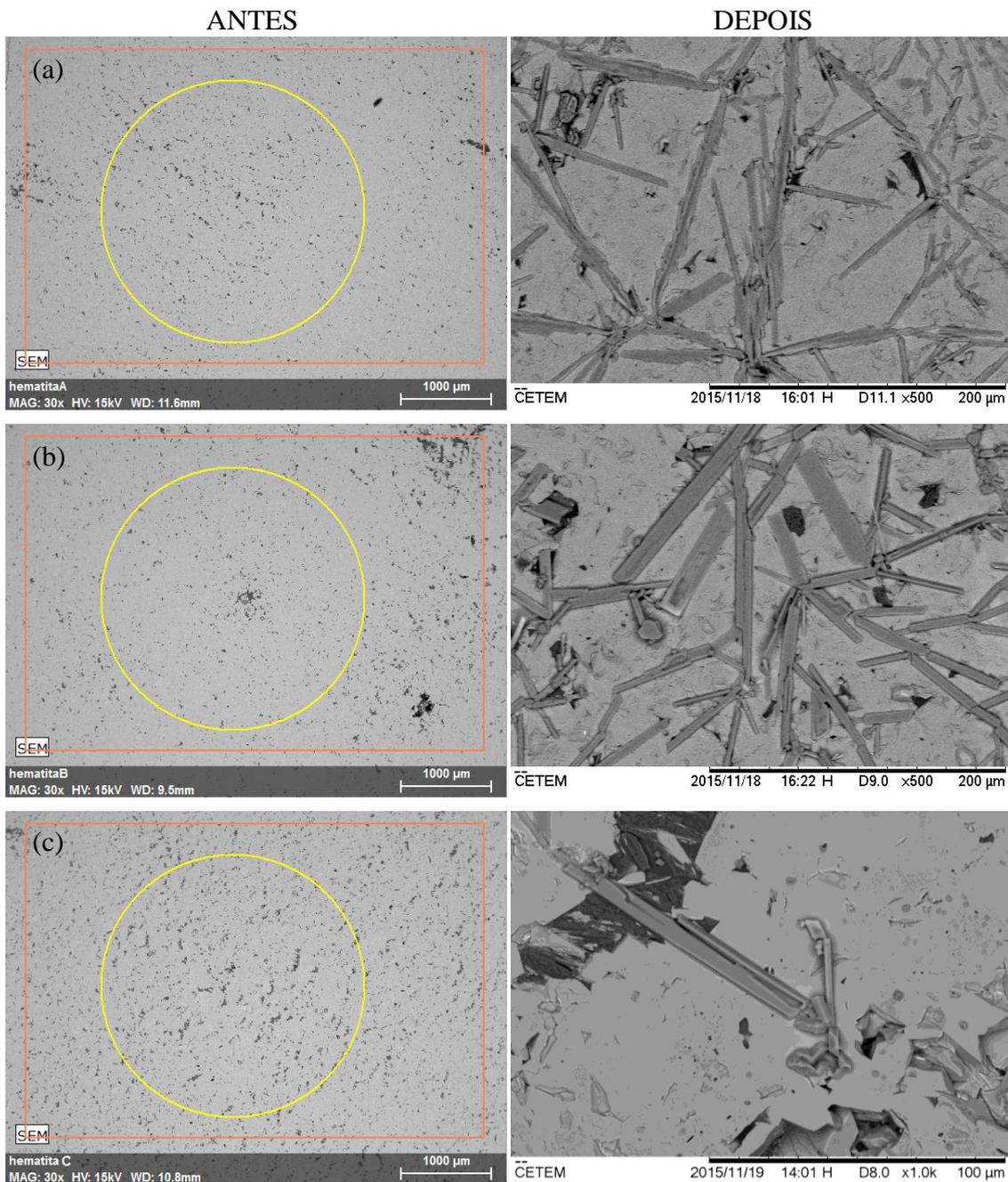


**Figura 4.52 –** Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das Amostras de Hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor - NaHS, com aumento de 10x. (d) Amostra de Hematita F, 96 h; (e) Amostra de Hematita G, 48 h; (f) Amostra de Hematita H, 24 h.

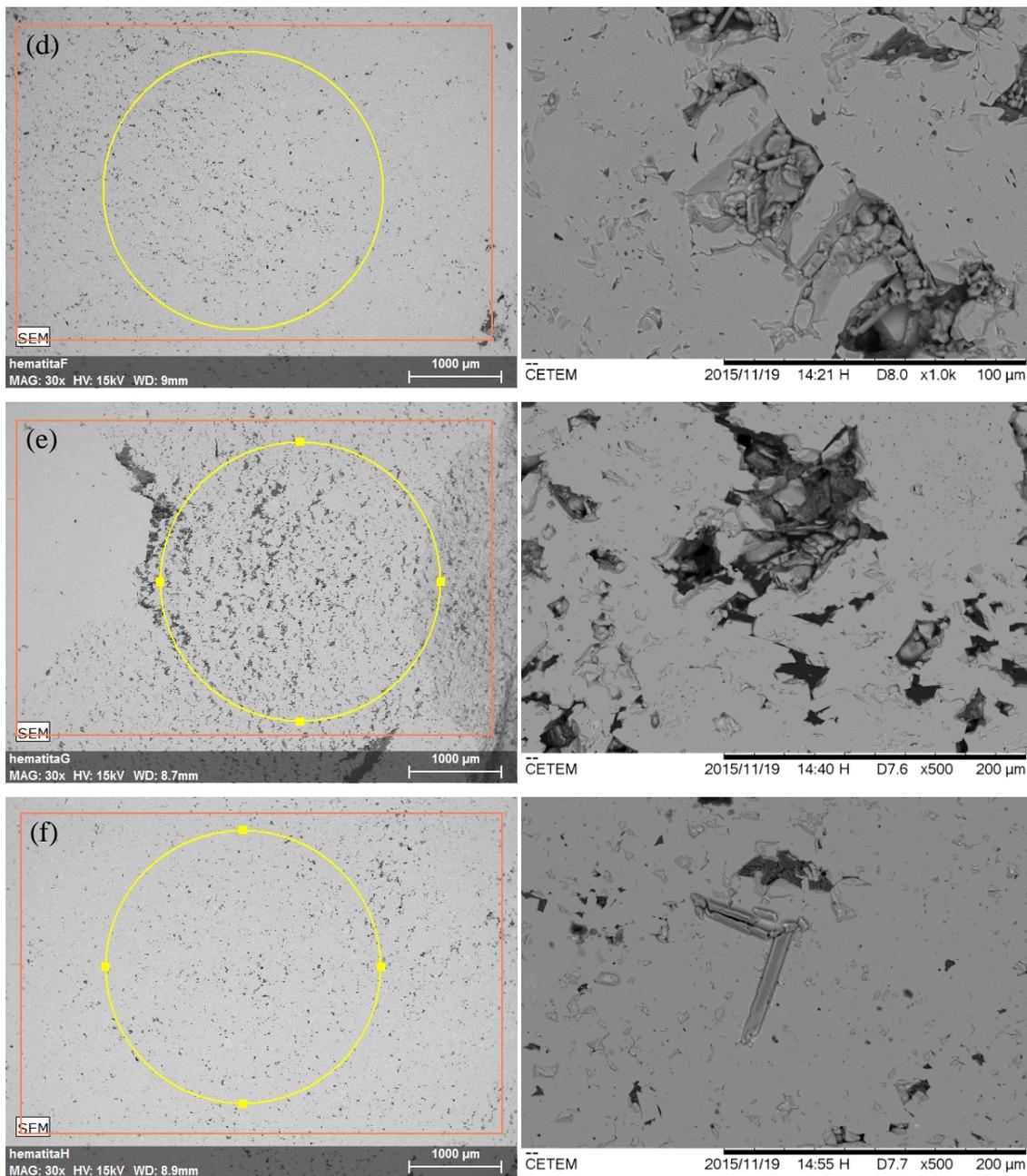
Portanto, pode-se concluir que o pH é um fator de influência para o ensaio de condicionamento em meio redutor, pois em pH 8,0 a formação de cristais de enxofre é muito maior do que em pH 10,0; e o tempo de contato com a solução também é um fator de influência, pois quanto maior o tempo de contato maior será a formação de cristais na superfície das amostras.

Aas imagens obtidas por MEV foi possível observar que houve uma alteração visual na superfície das amostras, como pode ser visto nas Figuras 4.53 e 4.54. Utilizando

um aumento nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados foi possível identificar a formação de cristais na superfície das amostras.



**Figura 4.53 –** Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (a) Amostra de Hematita A, 96 h; (b) Amostra de Hematita B, 48 h; (c) Amostra de Hematita C, 24 h.

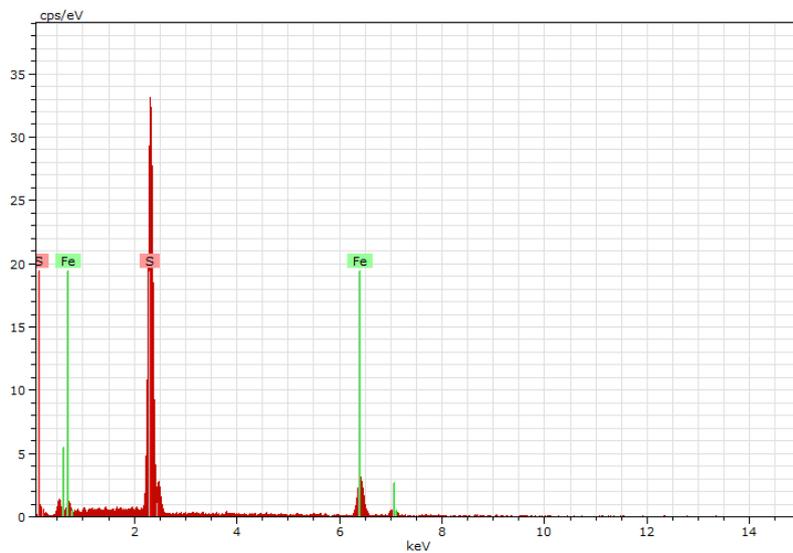


**Figura 4.54 – Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de hematita antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (d) Amostra de Hematita F, 96 h; (e) Amostra de Hematita G, 48 h; (f) Amostra de Hematita H, 24 h.**

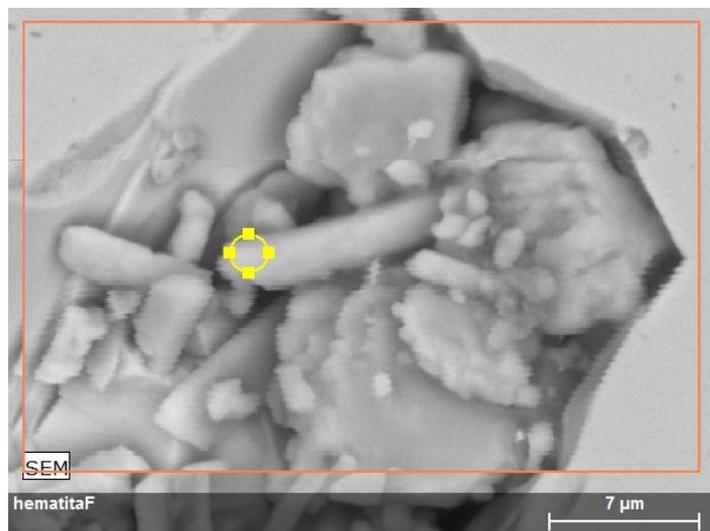
Através da análise de EDS comprovou-se uma alteração na composição das amostras A, B, C e F, com ocorrência de enxofre, sendo que esse percentual foi mais expressivo para a amostra de hematita A (aproximadamente 15%), e, como pode ser visto nas Figuras 4.55 a 4.58, foi possível constatar que os cristais formados eram de enxofre.



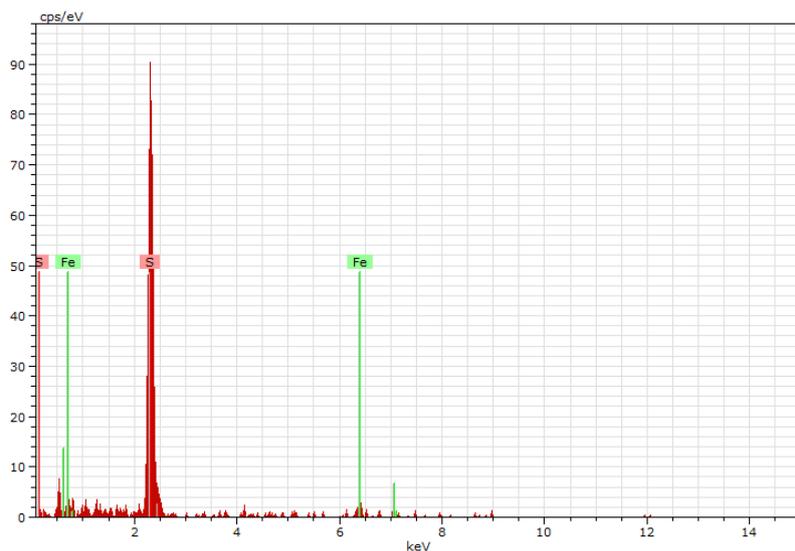
**Figura 4.55 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na amostra de hematita A após o condicionamento em meio redutor – NaHS.**



**Figura 4.56 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da amostra de hematita A após a condicionamento em meio redutor – NaHS.**



**Figura 4.57 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na amostra de hematita F após a condicionamento em meio redutor – NaHS.**



**Figura 4.58 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da amostra de Hematita F após a condicionamento em meio redutor – NaHS.**

Através das análises por MEV observou-se que somente na amostra de hematita G não houve nenhum tipo de material depositado sobre a superfície dessas amostras, além disso, na análise de EDS dessas amostras não foi identificado nenhum percentual de enxofre, apenas ferro e oxigênio. Nas amostras A, B, C, F e H foi possível visualizar a formação de alguns cristais de diversos tamanhos, aglomerados e individuais, isso facilitou na identificação da composição do cristal. Como pôde ser comprovado pelo EDS, são cristais de enxofre. Esses resultados corroboram os resultados obtidos pela Espectroscopia Raman.

#### 4.7.2 Pirita Oxidada

As amostras de pirita utilizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor foram previamente oxidadas pela reação com peróxido de hidrogênio.

Na Tabela 4.12 são apresentados os valores das medições de pH e EPH realizadas nos ensaios de condicionamento em meio redutor com soluções de NaHS e amostras de seção polida de pirita. Os ensaios são diferenciados pelo pH ajustado da solução de NaHS, amostras A, B e C – pH 8,0 e amostras F, G e H – pH 10,0.

**Tabela 4.12 – Medições de pH e EPH dos ensaios com NaHS e amostras de pirita oxidada**

Amostra	Solução	Etapa	pH	EPH (mV)
		Inicial	10,78	-378,7
Pirita A	NaHS (0,3M)	Ajustado	7,98	-229,0
		Final	8,84	-283,1
		Inicial	11,15	-375,5
Pirita B	NaHS (0,3M)	Ajustado	8,13	-259,7
		Final	9,04	-301,8
		Inicial	11,34	-377,6
Pirita C	NaHS (0,3M)	Ajustado	8,13	-281,8
		Final	8,18	-279,0
		Inicial	11,10	-364,8
Pirita F	NaHS (0,3M)	Ajustado	9,88	-320,1
		Final	10,74	-350,0
		Inicial	11,03	-359,4
Pirita G	NaHS (0,3M)	Ajustado	10,06	-332,0
		Final	10,98	-358,9
		Inicial	11,56	-361,5
Pirita H	NaHS (0,3M)	Ajustado	10,21	-337,6
		Final	10,50	-326,9

Nesses ensaios não houve formação de material precipitado no fundo do recipiente, diferentemente dos ensaios com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS.

Os resultados da análise química, mostrados na Tabela 4.13, revelaram que as soluções apresentavam as seguintes concentrações de ferro e enxofre após os ensaios de condicionamento em meio redutor das amostras de pirita.

**Tabela 4.13 – Concentrações de ferro e de enxofre na solução após o ensaio de condicionamento em meio redutor – solução de NaHS**

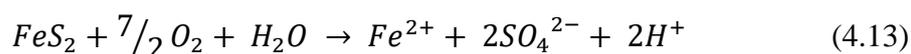
Amostra	pH	Tempo de Contato (horas)	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de S (mg/L)
Pirita A	8,0	96	0,24	115,00
Pirita B	8,0	48	0,24	139,00
Pirita C	8,0	24	0,26	111,00
Pirita F	10,0	96	0,17	126,00
Pirita G	10,0	48	0,21	135,00
Pirita H	10,0	24	0,18	167,00

Como pode-se verificar a concentração de Fe e de S variou muito pouco com o pH da solução e com o tempo de contato.

As reações de dissociação envolvidas no sistema de NaHS (0,3M) favorecem a ocorrência de íons HS<sup>-</sup> na solução.

A concentração inicial de Fe na solução era igual a zero mg/L, e a concentração inicial de S era de aproximadamente 9600 mg/L, proveniente da solução de NaHS (0,3M). Após esses ensaios de condicionamento em meio redutor a concentração de Fe na solução aumentou (valores menores que 1 mg/L), indicando que nessa faixa de pH a pirita reage com o meio aquoso e disponibiliza íons Fe<sup>2+</sup> para a solução. Já a concentração de S na solução diminuiu drasticamente (valores menores que 200 mg/L), indicando que partículas de S precipitaram.

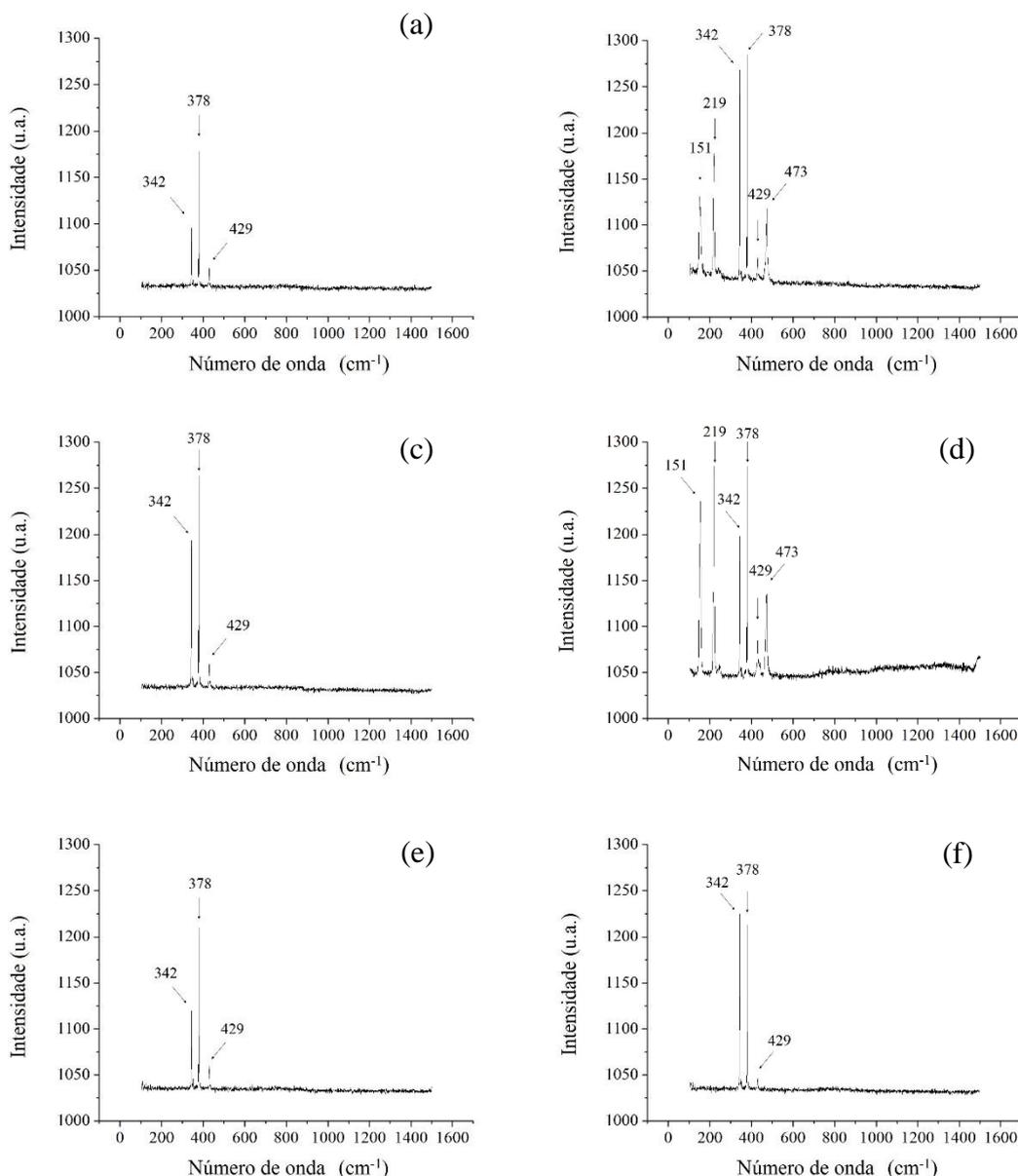
A diminuição da concentração de S na solução pode ser atribuída às reações apresentadas nas equações (4.3) a (4.4). Já a presença de Fe na solução pode ser atribuída aos íons Fe<sup>2+</sup> presentes na superfície da pirita, que ao entrar em contato com a solução de NaHS se dissociam para fazer ligações mais estáveis, ou então, ao processo de lixiviação da pirita, descrita na equação (4.13):



Em decorrência da presença de íons de Fe<sup>2+</sup> e de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, as reações apresentadas nas equações (4.1), (4.2) e (4.5) a (4.10) são possíveis no sistema de NaHS.

Ao final de todos os ensaios com NaHS (0,3M) o pH da solução aumentou, portanto, é provável que as reações (4.3) e (4.4) sejam as mais favorecidas nesse sistema, já que íons OH<sup>-</sup> são liberados e proporcionam um aumento do pH da solução.

Os espectros obtidos para as amostras de pirita, pela análise de Espectroscopia Raman, são apresentados na Figura 4.59. Comparando os gráficos obtidos na etapa de caracterização (Figura 4.24) e após a etapa de condicionamento em meio redutor (Figura 4.59) foi possível observar que houve alteração na posição dos picos, todos eles estão deslocados para a esquerda, isso pode ter ocorrido pelo fato da leitura ter sido feita em dias diferentes.



**Figura 4.59 – Espectros obtidos pela análise de Espectroscopia Raman das amostras de pirita oxidada após o condicionamento em meio redutor - NaHS. (a) Amostra de Pirita A, 96 h; (b) Amostra de Pirita, 48 h; (c) Amostra de Pirita, 24 h; (d) Amostra de Pirita F, 96 h; (e) Amostra de Pirita G, 48 h; (f) Amostra de Pirita H, 24 h.**

As informações principais que podem ser obtidas a partir dessas análises são: para as seis amostras os picos referentes à pirita pura encontram-se nas mesmas posições e ocorreu um aumento da intensidade desses picos em todos os ensaios, e ainda uma

mudança ocorreu nos espectros das amostras de pirita B e F, nessas amostras foi possível identificar os picos de enxofre também. Para todas as amostras foram identificados sinais de espalhamento de fônons de pirita pura:  $E_g$  em  $343\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_g$  em  $379\text{ cm}^{-1}$  e  $T_g$  em  $430\text{ cm}^{-1}$ , e, para as amostras de Pirita B e F, também foram identificados os sinais de espalhamento de fônons de enxofre elementar em  $151$ ,  $219$  e  $473\text{ cm}^{-1}$ .

Através das imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman foi possível observar alterações na superfície das amostras após a etapa de condicionamento em meio redutor. Como pode ser visto nas Figuras 4.60 e 4.61, algo foi depositado na superfície dessas amostras. Isso ocorreu mais intensamente para a amostra de pirita A, mas nas amostras B, C, F e G também houve a formação de cristais na superfície dessas amostras. Portanto, a única amostra que não apresentou material depositado sobre a sua superfície foi a amostra de pirita H.

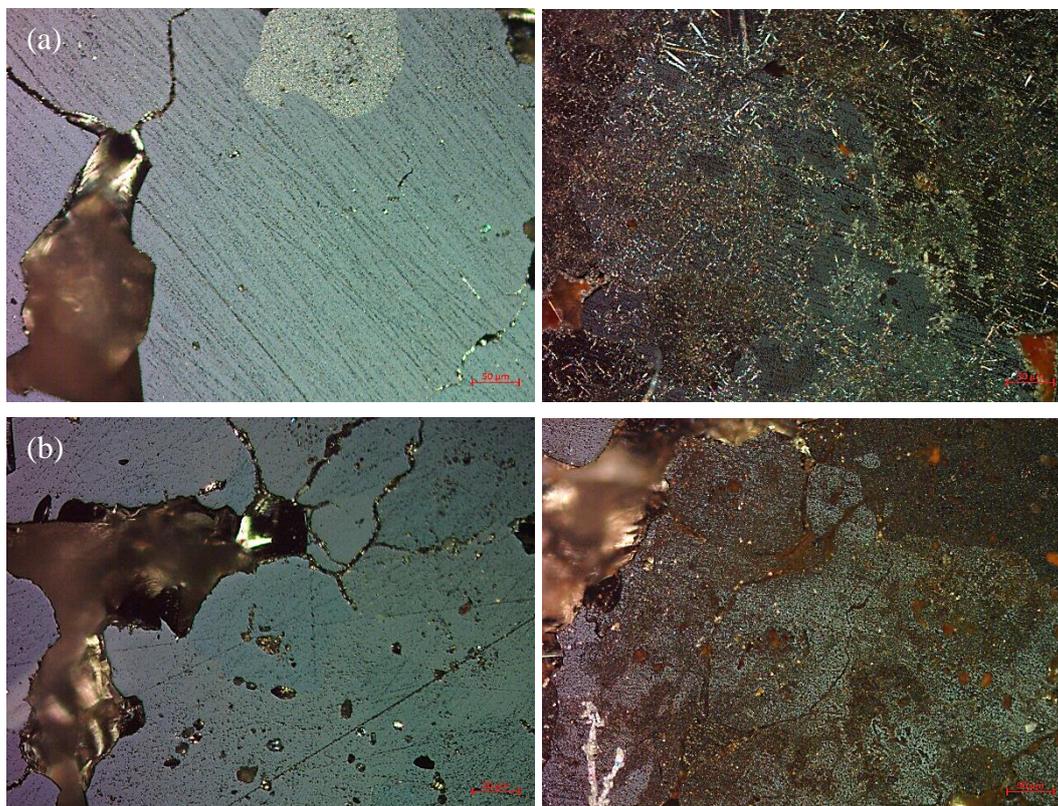
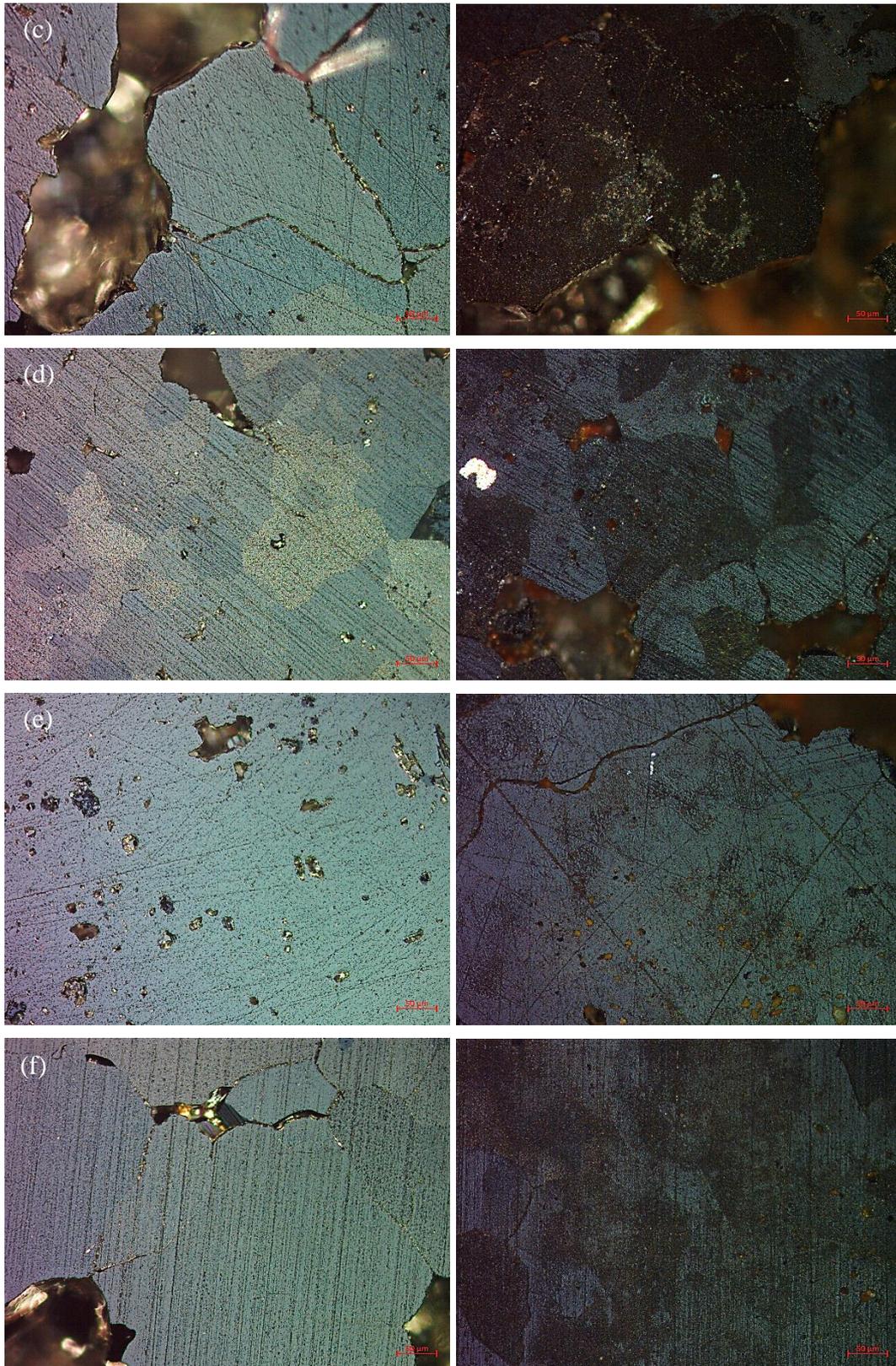
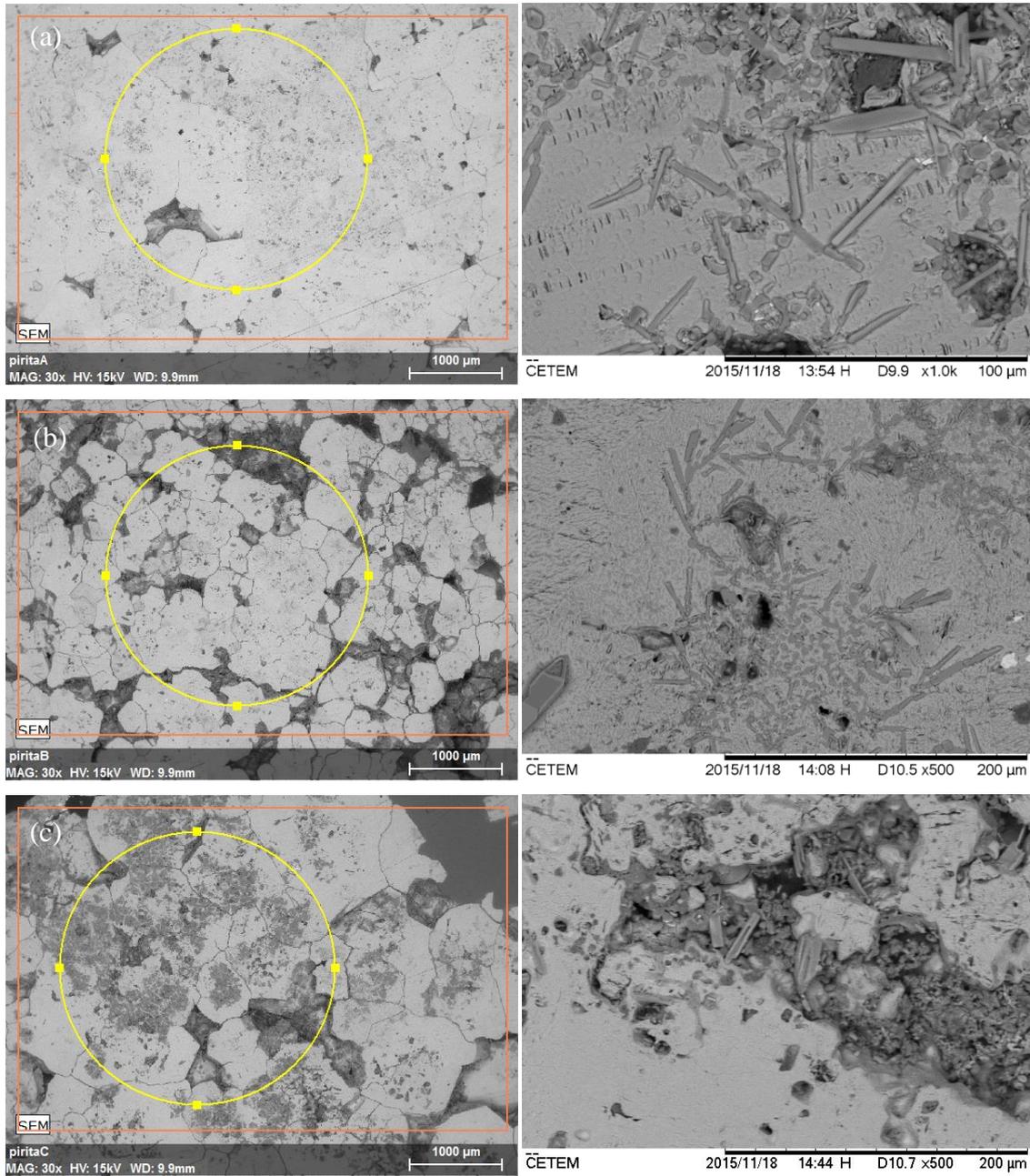


Figura 4.60 – Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS, com aumento de 10x.  
(a) Amostra de Pirita A, 96 h; (b) Amostra de Pirita B, 48 h.

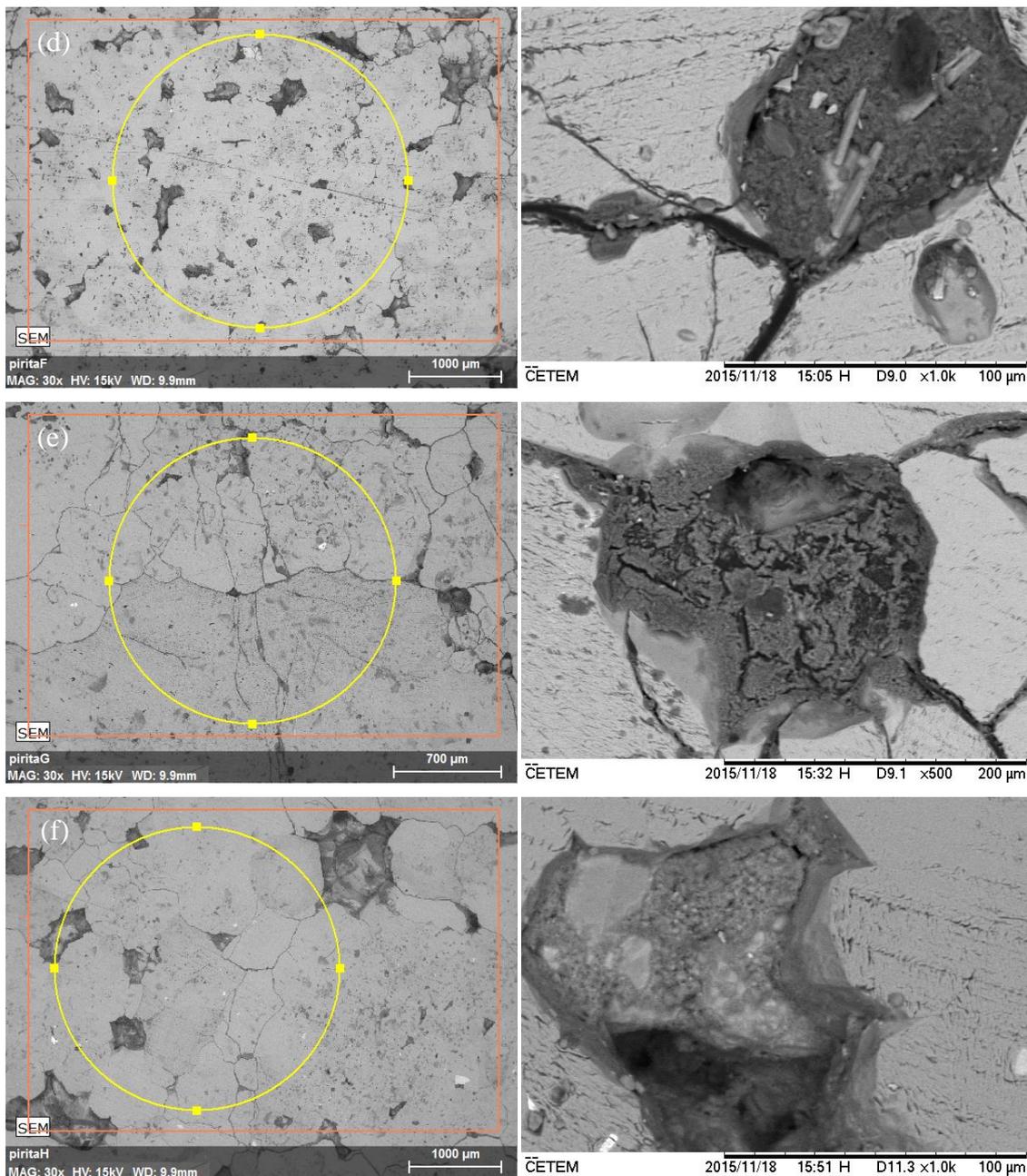


**Figura 4.61 –** Imagens obtidas no microscópio petrográfico acoplado ao Raman das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS, com aumento de 10x.  
 (c) Amostra de Pirita C, 24 h; (d) Amostra de Pirita F, 96 h; (e) Amostra de Pirita G, 48 h; (f) Amostra de Pirita H, 24 h.

As análises por MEV realizadas para as amostras de pirita oxidada, após o ensaio de condicionamento em meio redutor, revelaram que houve uma alteração visual na superfície das amostras, como pode ser visto nas Figuras 4.62 e 4.63.



**Figura 4.62 –** Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (a) Amostra de Pirita A, 96 h; (b) Amostra de Pirita B, 48 h; (c) Amostra de Pirita C, 24 h.

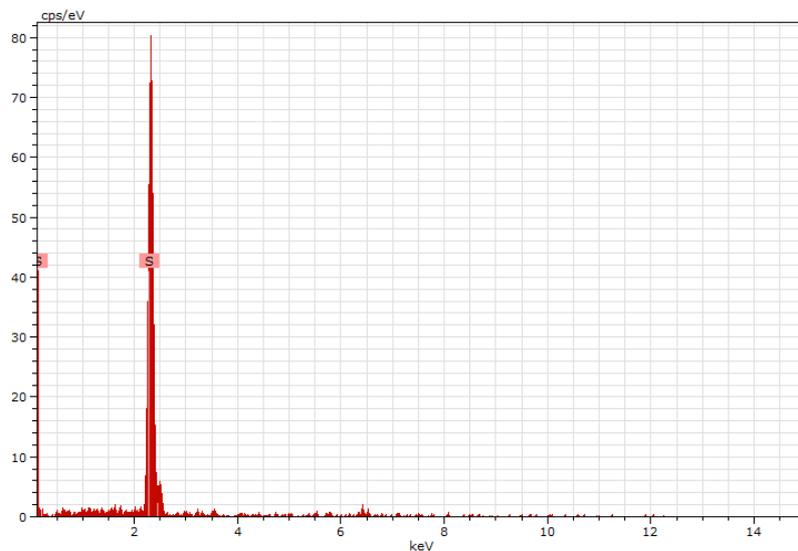


**Figura 4.63 – Imagens obtidas por elétrons retroespalhados das amostras de pirita oxidada, antes e depois do condicionamento em meio redutor – NaHS. (d) Amostra de Pirita F, 96 h; (e) Amostra de Pirita G, 48 h; (f) Amostra de Pirita H, 24 h.**

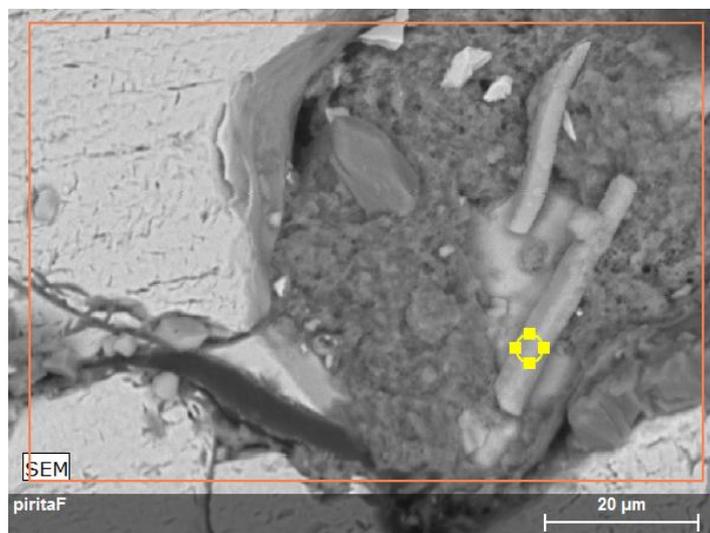
Utilizando um aumento nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados foi possível identificar a formação de cristais na superfície das amostras. Além disso, através da análise por EDS foi possível verificar que houve uma alteração na composição das amostras, pois o percentual de enxofre aumentou em todas elas, e, por isso, pode ser verificado que os cristais formados eram de enxofre, como pode ser visto nas Figuras 4.64 e 4.67.



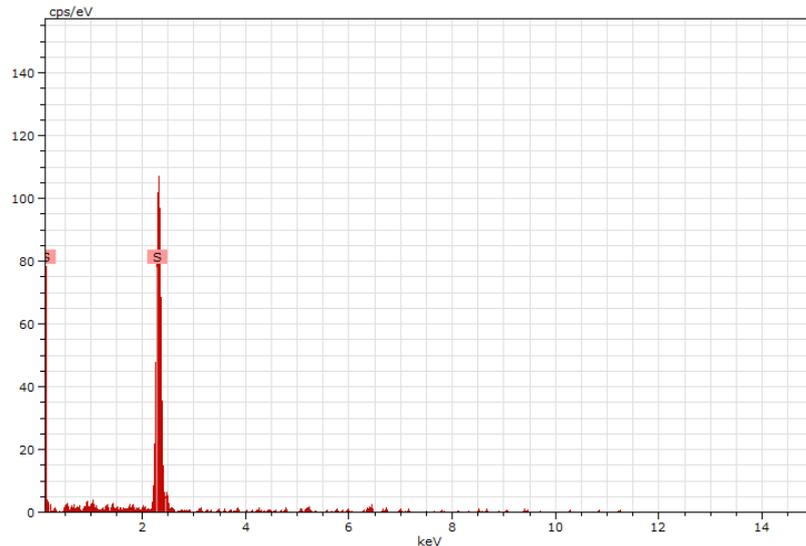
**Figura 4.64 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na Amostra de Pirita A após o condicionamento em meio redutor, ensaio com NaHS.**



**Figura 4.65 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da amostra de Pirita A após o condicionamento em meio redutor – NaHS.**



**Figura 4.66 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados da ocorrência de formação de enxofre na amostra de Pirita F após o condicionamento em meio redutor – NaHS.**



**Figura 4.67 – Espectro de EDS do cristal de enxofre formado na superfície da Amostra de Pirita F após o condicionamento em meio redutor – NaHS.**

Através das análises por MEV/EDS pode-se ver que houve formação de cristais de enxofre de diversos tamanhos, aglomerados e individuais, na superfície das amostras de pirita A, B, C e F, corroborando os resultados obtidos pela Espectroscopia Raman. Apenas nas amostras de pirita G e H não foi possível identificar nenhum cristal, mas em todas as imagens foi possível visualizar a deposição de um material sobre a superfície das amostras, e pela análise por EDS conseguiu-se ver que esse material é responsável pela formação dos cristais de enxofre.

Segundo a literatura (KASHCHIEV, 2000; MULLIN, 2001; SCHMELZER, 2005), o processo de cristalização ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação é caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de átomos ou moléculas; já a etapa de crescimento ocorre nestas regiões, após elas se estabilizarem como núcleos da nova fase e, então, ocorre a formação dos cristais. Pode-se verificar que as condições dos ensaios para as amostras de pirita A, B, C e F foram favoráveis para as duas etapas, enquanto que para as amostras G e H só foram favoráveis para a etapa de nucleação.

Com isso, pode-se verificar que em pH 10,0 o tempo de contato deve ser maior que 48 horas para que a etapa de crescimento dos cristais ocorra, enquanto que em pH 8,0 o tempo mínimo de 24 horas já é suficiente para tal acontecimento. Ainda de acordo com esses autores (KASHCHIEV, 2000; MULLIN, 2001; SCHMELZER, 2005), a condição essencial para que haja a nucleação heterogênea é que a superfície que será a catalisadora do processo de nucleação deve ser “molhada” pela nova fase nucleada. Pode-se constatar através das imagens obtidas por MEV que as superfícies das amostras foram devidamente

“molhadas” pela nova fase de S, e que o tempo de contato e o pH influenciam no processo de condicionamento em meio redutor.

Para elucidar os resultados obtidos foi elaborado um diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O, considerando a temperatura ambiente (25,0°C), para avaliar os possíveis produtos de formação do sistema NaHS e pirita/hematita. Como se pode ver na Figura 4.68, a região de pirita (FeS<sub>2</sub>) ocorre em toda a faixa de pH (entre 0 e 14) e numa faixa de  $E_h$ , entre -0.50 e 0.30 Volts. Como pode ser visto, nos ensaios em que o pH foi ajustado em 8,0 o pH final da solução era igual a aproximadamente 9,0; já nos ensaios em que o pH foi ajustado em 10,0 o pH final da solução era igual a aproximadamente 11,0; e por isso, era esperado a formação de pirita. Contudo, com as análises realizadas não foi possível constatar se houve ou não formação de pirita em algum dos ensaios, apenas comprovou-se a formação de enxofre sobre a superfície das amostras de pirita e hematita.

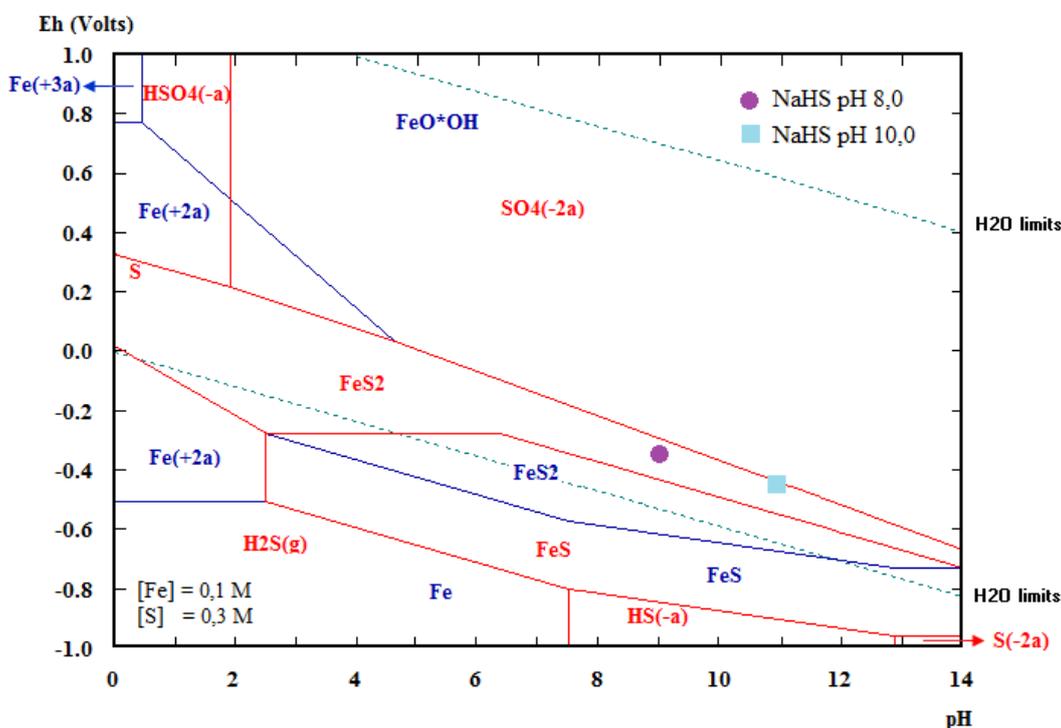


Figura 4.68 – Diagrama  $E_h$ -pH para o sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25,0°C.

Nos ensaios de condicionamento em meio redutor com as amostras de pirita A, B, C, F e G houve a formação de alguns cristais. Isso também pode ser observado nos ensaios com amostras de hematita A, B, C e F. O mesmo foi observado nas imagens obtidas por MEV e através da análise por EDS foi possível verificar que esses cristais eram de

enxofre. Mas não foi possível identificar a formação de pirita sobre a superfície das amostras de pirita ou hematita.

Wei e Osseo-Asare (1997) observaram que a formação de pirita exige como precursores tanto o monossulfeto de ferro (II) (ou  $\text{Fe}(\text{HS})^+$ ) quanto o enxofre elementar (ou íons de polissulfeto). Pôde-se verificar que a concentração de ferro na solução era muito baixa em todos os ensaios, em contrapartida, a formação de enxofre foi favorecida nos ensaios com as amostras de pirita e hematita A, B, C e F, e com a amostra de pirita G também. Portanto, com esses resultados, acredita-se que o tempo de contato com a solução não tenha sido suficiente para que mais partículas de ferro fossem diluídas, impedindo que a reação de formação de pirita ocorresse.

De acordo com os conceitos de nucleação, nesses ensaios de condicionamento em meio redutor ocorreu o processo de nucleação heterogênea, no qual a transformação ocorre sobre sítios favoráveis (substratos), que são catalisadores do processo de nucleação, sendo que os sítios favoráveis foram: a superfície da amostra de hematita, que não continha imperfeições; e os contornos, imperfeições e buracos das amostras de pirita, que são energeticamente mais favoráveis para a nucleação de uma nova fase (KASHCHIEV, 2000; MULLIN, 2001; SCHMELZER, 2005).

Assim como para as amostras de pirita, pode-se verificar que as condições dos ensaios para as amostras de hematita A, B, C e F foram favoráveis para as duas etapas da cristalização. Porém, para as amostras G e H elas não foram favoráveis para nenhuma das etapas. Com isso, pôde-se reavaliar a posição inicial e estabelecer que em pH 10,0 o tempo de contato deve ser maior que 96 horas para que a cristalização ocorra. Em contrapartida, constatou-se que em pH 8,0 o tempo mínimo de 24 horas é suficiente para tal acontecimento.

Outra consideração importante a ser feita é a respeito do enxofre formado em todos os ensaios de condicionamento em meio redutor com NaHS. Segundo a literatura (KLEIN, 2002), o enxofre possui duas variedades alotrópicas principais: na natureza o enxofre ocorre normalmente na forma de cristal ortorrômbico (com grupamento espacial Fddd); por outro lado, dois polímeros monoclinicos são muito raros na natureza, mas são comumente produzidos sinteticamente. Esses alótropos não se diferenciam pela atomicidade, ambos possuem a fórmula molecular  $\text{S}_8$ , o que os diferencia é o arranjo espacial dos átomos, como pode ser visto na Figura 4.69. Portanto, através das imagens obtidas por elétrons retroespalhados e de acordo com a literatura, os cristais formados sobre a superfície das amostras de pirita e hematita são cristais de enxofre monoclinico.



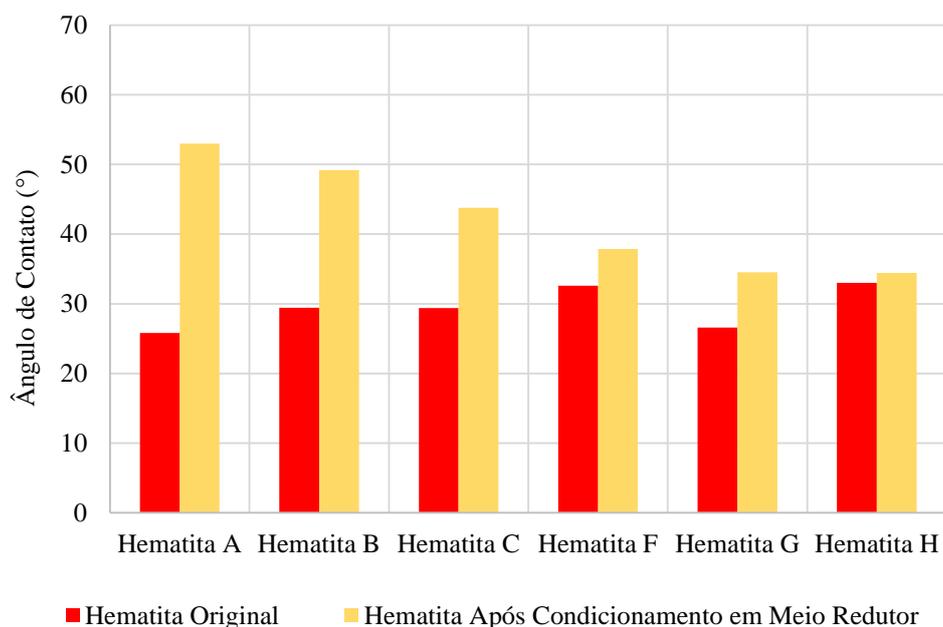
Fonte: Manual da Química, 2014.

**Figura 4.69 – Enxofre rômbico (esquerda) e Enxofre monoclinico (direita).**

## 4.8 Efeito da Reação de NaHS com a Superfície de Seções Polidas - Hidrofobicidade

### 4.8.1 Hematita

Uma comparação dos resultados obtidos nas medições de ângulo de contato das amostras de hematita em cada uma das etapas (caracterização e condicionamento em meio redutor) é apresentada na Figura 4.70. Esta análise foi feita para avaliar o efeito da reação de  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS na hidrofobicidade da superfície da seção polida dessas amostras.

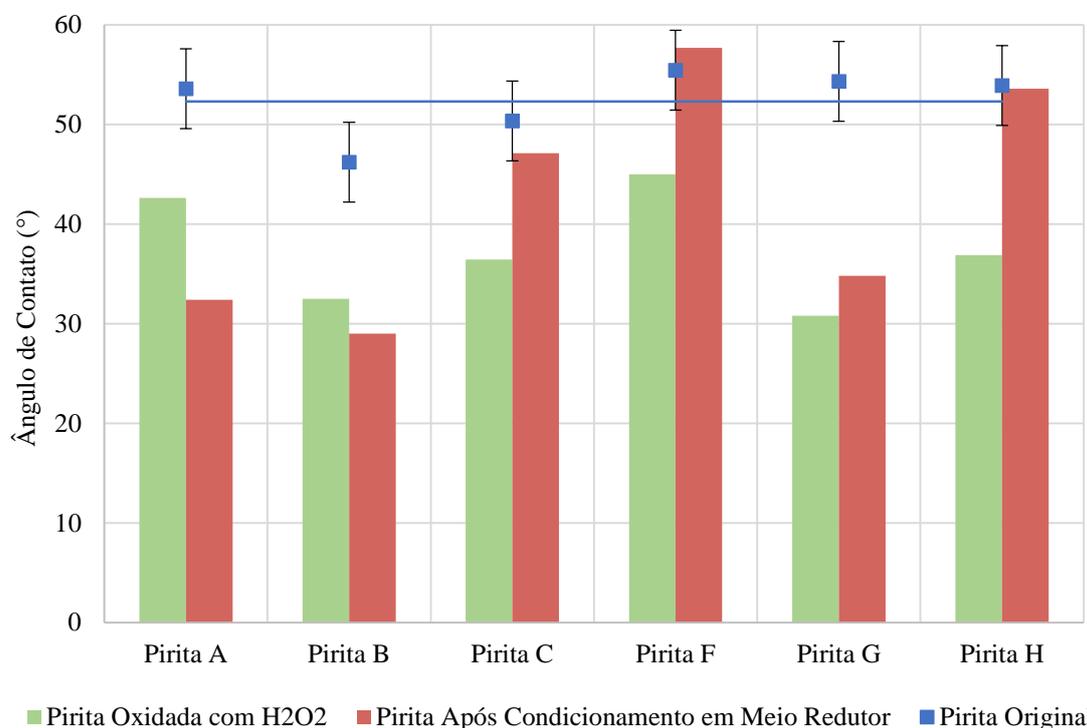


**Figura 4.70 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de hematita. Amostras A, B e C - ensaios com NaHS e pH 8,0; Amostras F, G e H - ensaios com NaHS e pH 10,0.**

Como se pode observar, o aumento do valor do ângulo de contato ocorreu para todas as amostras de hematita. Com isso pode-se concluir que as reações de formação de espécies mais hidrofóbicas, como enxofre e sulfetos, foram eficientes para modificar a superfície dessas amostras, aumentando a hidrofobicidade das mesmas. Por outro lado, a variação do tempo de contato e o pH da solução utilizado nos ensaios são parâmetros evidentes para avaliar a intensidade do efeito do condicionamento com soluções de NaHS no aumento da hidrofobicidade da superfície dessas amostras, pois em pH 8,0 a proporção do aumento da hidrofobicidade foi maior do que a em pH 10,0; e comparando os resultados obtidos na faixa de pH 8,0 pode-se ver que quanto maior o tempo de contato com a solução maior é o ângulo de contato obtido, ou seja, maior é o grau de hidrofobicidade da superfície dessa amostra.

#### 4.8.2 Pirita Oxidada

Uma comparação dos resultados obtidos nas medições de ângulo de contato das amostras de pirita em cada uma das etapas (caracterização, oxidação e condicionamento em meio redutor) é apresentada na Figura 4.71. Esta análise foi feita para avaliar o efeito da reação de NaHS na hidrofobicidade da superfície da seção polida dessas amostras.



**Figura 4.71 – Comparação das medições de ângulo de contato das amostras de pirita. Amostras A, B e C - ensaios com NaHS e pH 8,0; Amostras F, G e H - ensaios com NaHS e pH 10,0.**

Como se pode observar, o aumento do valor do ângulo de contato só ocorreu para as amostras de pirita C, F, G e H, indicando que a superfície dessas amostras foi modificada e que houve um aumento de sua hidrofobicidade. Além disso, as medições do ângulo de contato devem ser realizadas na superfície das amostras, e, nenhuma leitura deve ser feita nos contornos, imperfeições ou buracos presentes na amostra, com isso, os resultados obtidos podem ter sido influenciados, já que a formação de sulfetos e/ou enxofre ocorre preferencialmente na região de buracos e imperfeições do que na superfície. Portanto, com esses resultados é possível verificar um aumento da hidrofobicidade da superfície da seção polida das amostras condicionadas em pH 10,0, sugerindo que essa faixa de pH é mais favorável, mas não é possível avaliar o efeito da variação do tempo de contato.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o objetivo geral deste trabalho foi alcançado e através das medições de ângulo de contato foi possível constatar que após o condicionamento das amostras de pirita oxidada e de hematita em meio redutor, seja com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS ou apenas com NaHS, a superfície dessas amostras foi modificada, uma vez que, ocorreu um aumento do grau de hidrofobicidade das mesmas.

Nos ensaios de condicionamento em meio redutor com  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  e NaHS pôde-se verificar que a variação do tempo de contato com as soluções e o tipo de solução são parâmetros que influenciam na formação dos produtos finais da reação, mas estes não são evidentes para avaliar a intensidade do efeito do condicionamento no aumento da hidrofobicidade da superfície das amostras de pirita oxidada e hematita.

Já nos ensaios de condicionamento em meio redutor com NaHS pôde-se verificar que o pH e a variação do tempo são fatores que influenciam na formação de espécies hidrofóbicas (cristais de enxofre) e são parâmetros evidentes para avaliar a intensidade do efeito do condicionamento no aumento da hidrofobicidade da superfície das amostras de pirita oxidada e hematita; sendo que os melhores resultados foram obtidos nas condições de pH 8,0 e tempo de contato de 96 horas, cujo valor do ângulo de contato da hematita variou de  $26^\circ$  para  $53^\circ$ .

Pode-se concluir também que tanto a amostra de pirita quanto a amostra de hematita reagem com a solução aquosa de NaHS, o que propicia uma pequena dissolução de partículas de ferro na solução, já que a concentração inicial de ferro nas soluções era igual a zero e após os ensaios é verificada ocorrência de ferro na solução. Em consequência disso, a precipitação de cristais de enxofre é favorecida.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão, novos ensaios podem ser realizados a fim de propiciar a formação de pirita. Para tal, propõem-se três alternativas: a primeira é realizar ensaios com as mesmas condições dos ensaios de condicionamento com NaHS (teor de sólidos e pH), mas com diferentes valores de concentração da solução de NaHS a fim de avaliar o efeito desse parâmetro na formação de sulfetos.

A segunda é que novos ensaios sejam realizados, mantendo as condições dos ensaios de condicionamento com NaHS (concentração, teor de sólidos e pH), mas aumentando o tempo de contato com essa solução a fim de propiciar a diluição de mais íons de ferro na solução, a fim de favorecer a formação de monossulfeto de ferro (II) ou  $\text{Fe(HS)}^+$  que é o outro precursor necessário para a obtenção de pirita, já que com o tempo de 96 horas a formação de enxofre elementar foi alcançada.

E a terceira, realizar ensaios em que inicialmente as amostras sejam condicionadas apenas com NaHS e, após um tempo de contato de pelo menos 96 horas, a solução de  $\text{FeCl}_2/\text{FeSO}_4$  seja adicionada. Esse procedimento visa favorecer a formação primeiramente a formação de enxofre elementar e, em seguida, a formação de monossulfeto de ferro (II) ou  $\text{Fe(HS)}^+$ , precursores necessários para que ocorra a formação de pirita.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACÁCIO, M. A. *Estudo dos Processos de Nucleação e Cristalização em Vidros Boratos*. Dissertação de Mestrado, UNESP, Ilha Solteira, SP, Brasil, 2006.

AHMED, S. M. “Electrochemical Studies of Sulphides I. The Electrocatalytic Activity of Galena, Pyrite and Cobalt Sulphide for Oxygen Reduction in Relation to Xanthate Adsorption and Flotation”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 5, pp. 163-174, 1978.

ALBUQUERQUE JR., C. R. F., *Influência do Estado de Oxidação de Pirita e Arsenopirita na Flotação de Minérios Sulfetados de Ouro*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

ALBUQUERQUE JR., C. R. F., DUTRA, A. J. B., MONTE, M. B. M. “Comportamento Eletroquímico das Superfícies de Pirita e Arsenopirita em Relação à Oxidação e Adsorção de Amil Xantato de Potássio (AXP)”, 59º Congresso Anual da ABM – Internacional, São Paulo, 2004.

BALTAR, C. A. M. “A Interface Sólido-Líquido”. In: *Flotação no Tratamento de Minérios*. Capítulo 3. Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, Recife, PE. 211 p, 2008.

BEATTIE, M. J. V., POLING, G. W. “A Study of the Surface Oxidation of Arsenopyrite using Cyclic Voltammetry”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 20, pp. 87-108, 1987.

CALLISTER JR., W. D. “Materials Science and Engineering: An Introduction”. New York, John Wiley & Sons Inc., 1991.

CIMM. *Noções sobre a Teoria de Solidificação*, 2016. Acesso em: 15/01/2016.

Disponível em: [http://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/3681-nocoos-sobre-a-teoria-de-solidificacao#.Vxd\\_HagrLIU](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3681-nocoos-sobre-a-teoria-de-solidificacao#.Vxd_HagrLIU)

FINCH, J. A., SMITH, G. W. “Contact Angle and Wetting”, *Minerals Science Engineering*, v. 11, n. 1, pp. 36-63, 1979.

- FOGAÇA, J. *Alotropia do enxofre*. Manual da Química, 2014. Acesso em: 15/01/2016. Disponível em: <http://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-geral/alotropia-enxofre.htm>
- FORNASIERO, D., EIJT, V., RALSTON, J. “An Electrokinetic Study of Pyrite Oxidation”, *Colloids and Surfaces*, v. 62, pp. 63-73, 1992.
- FORNASIERO, D., RALSTON, J. “Iron Hydroxide Complexes and their Influence on the Interaction between Ethyl Xanthate and Pyrite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 151, n. 1, pp. 225-235, Jun. 1992.
- FUERSTENAU, D. W., CHANDER, S. “Thermodynamics of Flotation”. In: Somasundaran, P. (ed.), *Advances in Mineral Processing*, Chapter 7, Colorado, SME, 1986.
- FUERSTENAU, D. W., RAGHAVAN, S. “Some aspects of the thermodynamics of flotation”. In: Fuerstenau, M. C. (ed.), *Flotation*, A. M. Gaudin Memorial Volume. AIME, 1, 21, 1976.
- FUERSTENAU, M.C., KUHN, M.C., ELGILLANI, D.A. The Role of Dixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite, *Transaction AIME*, v. 241, pp.148-156, 1968.
- FUERSTENAU, M. C., MISRA, M., PALMER, B. R. “Xanthate Adsorption on Selected Sulfides in the Virtual Absence and Presence of Oxygen: part 2”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 29, pp. 111-119, 1990.
- FUERSTENAU, M.C., SABACKY, B.J. “On the Natural Floatability of Sulfides”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 8, pp. 79-84, 1981.
- FUERSTENAU, M. C. “Thiol Collector Adsorption Process”. In: *The Physical Chemistry of Mineral-Reagent Interactions at Inf. Circ. U. S. Bureau of Mines 8818*, pp. 7-24, 1980.
- 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.
- HANESCH, M. “Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies”, *Geophysical Journal International*, v. 177, pp. 941-948, 2009.

HAYES, P. C. “Process Principles in Minerals and Materials Production”, Australia, Hayes Publishing Co, 1993.

HISKEY, J. B., SCHLITT, W. J. “Aqueous Oxidation of Pyrite”, *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> SME SPE International Solution Mining Symposium*, pp. 55-74, New York, 1982.

HINTIKKA, V. V., LEPPINEN, J. O. “Potential Control in the flotation of sulphide minerals and precious metals”, *Minerals Engineering*, v. 8, n. 10, pp. 1151-1158, 1995.

HUNTER, R. J., *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. 1<sup>st</sup> ed. London, Academic Press, 1981.

JANETSKI, N. D., WOODBURN, S. I., WOODS, R. “An Electrochemical Investigation of Pyrite Flotation and Depression”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 4, pp. 227-239, 1977.

KASHCHIEV, D. “Nucleation: Basic Theory with Applications”, Oxford/ Auckland/ Boston/ Johannesburg/ Melbourne/ New Delhi, Butterworth Heinemann, 529 p, 2000.

KLEIN, C. “Crystal Chemistry and Systematic Descriptions”. In: *The 22<sup>nd</sup> Edition of The Manual of Mineral Science*, Chapter 8, pp. 337-366, Chapter 9, pp. 380-383, New York/ Chichester/ Weinheim/ Brisbane/ Singapore/ Toronto, John Wiley & Sons, Inc., 2002.

KYDROS, K., MATIS, K., STALIDIS, G. “Cationic Flotation of Pyrite”, *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 155, pp. 409-414, 1993.

LASKOWSKI, J. “The Relationship between Floatability and Hydrophobicity”. In: Somasundaran, P. (ed.), *Advances in Mineral Processing*, Chapter 11, Colorado, Littleton, 1986.

LEWIS, A. E. “Review of metal sulphide precipitation”, *Hydrometallurgy*, v. 104, pp. 222-234, 2010.

LI, G. M., ZHANG, H. E., USUI, S. “Depression of Arsenopyrite in Alkaline Medium”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 34, pp. 253-257, 1992.

LI, Y. S., CHURCH, J. S., WOODHEAD, A. L. “Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, issue 8, pp. 1543-1550, 2012.

McGUIRE, M. M., JALLAD, K. N., BEN-AMOTZ, D., HAMERS, R. J. “Chemical mapping of elemental sulfur on pyrite and arsenopyrite surfaces using near-infrared Raman imaging microscopy”, *Applied Surface Science*, v. 178, pp. 105-115, 2001.

MONTE, M. B. M., LINS, F. F., OLIVEIRA, J. F. “Selective flotation of gold from pyrite under oxidizing conditions”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 51, PP. 255-267, 1997.

MONTE, M. B. M., DUTRA, A. J. B., ALBUQUERQUE JR., C. R. F., TONDO, L. A., LINS, F. F. “The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore”, *Minerals Engineering*, v. 15, pp. 1113–1120, 2002.

MULLIN, J. “Nucleation”. In: *Crystallization*. Oxford/ Boston/ Johannesburg/ Melbourne/ New Delhi/ Singapore, Butterworth Heinemann, Chapter 5, pp. 181-214, 2001.

NEUMANN, A.W., GOOD, R.J. “Techniques of measuring contact angles”. In: Good, R.J.; Stromberg, R.R. (eds.), *Surface and Colloid Science*. New York, Plenum Press, pp. 31-91, 1979.

NEWELL, A. J. H., SKINNER, W. M., BRADSHAW, D. J. “Restoring the floatability of oxidised sulfides using sulfidisation”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 84, pp. 108-117, 2007.

RALSTON, J. “ $E_h$  and its Consequences in Sulphide Mineral Flotation”, *Minerals Engineering*, v. 4, n. 7-11, pp. 859-878, 1991.

RAO, S. R., LABONTÉ, G., FINCH, J. A. “Electrochemistry in the plant”. In: Mavros, P, Matis, K. A. (eds.), *Innovations in Flotation Technology*, pp. 57-100, 1991.

RICHARDSON, P. E., WALKER, G. W. “The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical flotation cell”, *15<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress*. Cannes, GEDIM, Sat-Etienne, v. 2, pp. 198-210, 1985.

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, 1988.

SANTOS, R. G. Transformações de Fases em Materiais Metálicos. 1ª Edição. Campinas, Editora UNICAMP, 432 p, 2006.

SHANNON, L.K., THARAR, W.J. “The Role of Collector in Sulphide Ore Flotation”. In: Somasundaran, P. (ed.), *Advances In Mineral Processing*, Chapter 24. Colorado, Littleton, 1986.

SHAW, D. J. “Introduction to Colloid and Surface Chemistry”. Butterworth, Liverpool, 185 p, 1975.

SCHMELZER, J. W. P. “Nucleation Theory and Applications”, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 470 p, 2005.

SIRKECI, A. A. “Electrokinetic Properties of Pyrite, Arsenopyrite and Quartz in the Absence and Presence of Cationic Collectors and their Flotation Behaviour”, *Minerals Engineering*, v. 13, n. 10-11, pp. 1037-1048, 2000.

SUTHERLAND, K. L., WARK, I. W. “Principles of Flotation”. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 1955.

TRAHAR, W.J., SENIOR, G.D., SHANNON, L.K. “Interactions between Sulphide Minerals - the Collectorless Flotation of Pyrite”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 40, pp. 287-321, 1994.

TOLLEY, W., KOTLYAR, D., VAN WAGONER, R. “Fundamental Electrochemical Studies of Sulfide Mineral Flotation”, *Minerals Engineering*, v. 9, n. 6, pp. 603-637, 1996.

TONIAZZO, V., MUSTIN, C., PORTAL, J. M., HUMBERT, B., BENOIT, R., ERRE, R. “Elemental sulfur at the pyrite surfaces: speciation and quantification”, *Applied Surface Science*, v. 143, pp. 229-237, 1999.

VALDIVIESO, A. L., ESCAMILLA, C. O., SONG, S., BAEZ, I. L., MARTNEZ, I. G. “Adsorption of Isopropyl Xanthate Ions onto Arsenopyrite and its Effect on Flotation”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 69, n. 1, pp. 175-184, 2003.

VAN HAL, R. G., EIJKEL, J. C. T., BERGVELD, P. “A General Model to Describe the Electrostatic Potential at Electrolyte Oxide Interfaces”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 68, pp. 31-62, 1996.

WANG, X. H., AHLBERG, E., FORSSBERG, K. S. E. “Electrochemical Study of Surface Oxidation and Collectorless Flotation of Arsenopyrite”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 22, pp. 1095-1103, 1992.

WANG, X., FORSSBERG, E. “A Study of the Natural and Induced Hydrophobicity of Some Sulphide Minerals by Collectorless Flotation”, *Processing of Complex Ores of the 28<sup>th</sup> Annual Conference of Metallurgists of CIM*, pp. 3-17, Halifax, Aug. 1989.

WANG, X. H., FORSSBERG, K. S. Mechanisms of Pyrite Flotation with Xanthates, *Flotation of Sulphides Minerals*, Elsevier, pp. 275-290, 1990.

WEI, D., OSSEO-ASARE, K. “Formation of Iron Monosulfide: A Spectrophotometric Study of the Reaction between Ferrous and Sulfide Ions in Aqueous Solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 174, pp. 273-282, 1995.

WEI, D., OSSEO-ASARE, K. “Particulate pyrite formation by the  $\text{Fe}^{3+}/\text{HS}^-$  reaction in aqueous solutions: effects of solution composition”, *Colloids and Surfaces*, v. 118, pp. 51-61, 1996.

WEI, D., OSSEO-ASARE, K. “Aqueous synthesis of finely divided pyrite particles”, *Colloids and Surfaces*, v. 121, pp. 27-36, 1997.

WILLS, B. A., “Froth Flotation”. In: *Mineral Processing Technology: An Introduction of the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, Oxford/ New York/

Beijing/ Frankfurt/ São Paulo/ Sydney/ Tokyo/ Toronto, Pergamon Press, 4<sup>th</sup> Edition, Chapter 12, pp. 457-595, 1988.

WINTER, G., WOODS, R. "The relation of collector redox potential to flotation efficiency: monothiocarbonates", *Separation Science*, v. 8, pp. 261-267, 1973.

WOODS, R. "Electrochemical potential controlling flotation", *International Journal of Mineral Processing*, v. 72, pp. 151-162, 2003.

XIA, J. L., YANG, Y., HE, H., ZHAO, X. J., LIANG, C. L., ZHENG, L., MA, C. Y., ZHAO, Y. D., NIE, Z. Y., QIU, G. Z. "Surface analysis of sulfur speciation on pyrite bioleached by extreme thermophile *Acidianus manzaensis* using Raman and XANES spectroscopy", *Hydrometallurgy*, v. 100, pp. 129-135, 2010.

YARAR, B., KAOMA, J. "Estimation of Critical Surface Tension of Wetting of Hydrophobic Solids by Flotation", *Colloids and Surfaces*, v. 11, pp. 429-436, 1984.

YOON, R. H. "Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite Ores by using Sodium Sulfide", *International Journal of Mineral Processing*, v. 8, pp. 31-48, 1981.