

PMI 3808 – Aula 6

1. Características da família dos sulfetos metálicos
2. Tiocoletores
3. Adsorção de tiocoletores em sulfetos

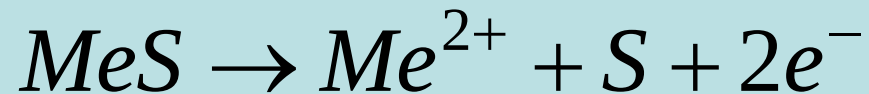
1. Características dos sulfetos metálicos

- Suas partículas são muito susceptíveis a sofrer oxidação superficial;
- Não é mandatório deslamar o minério antes da flotação;
- Sua flotação demanda uso de tiocoletores (**xantato**) e **espumante**;
- Tiocoletores são insensíveis à dureza da água utilizada no processo;
- Tiocoletores interagem com os sulfetos através de mecanismo químico e/ou eletroquímico;
- A seletividade do processo é influenciada pelo pH e Eh da polpa.

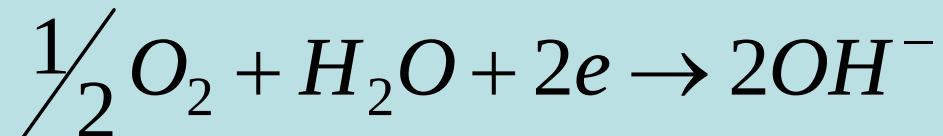


Oxidação da superfície dos sulfetos

Oxidação anódica do sulfeto mineral libera íons metálicos:

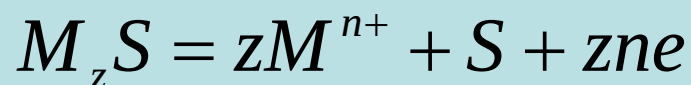


Redução catódica do oxigênio na superfície do mineral



Oxidação da superfície dos sulfetos

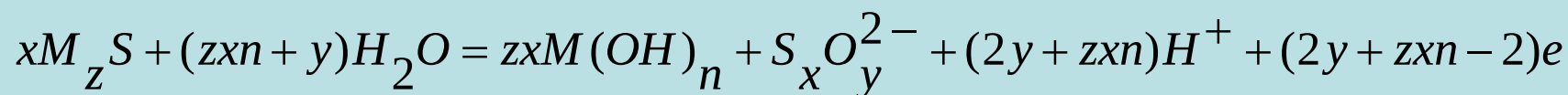
Reação em meio ácido ...



Reação em meio neutro ou básico ...



Quando a oxidação ocorre em excesso ...



Potencial de repouso (*rest potential*)

É a diferença de potencial entre a superfície do mineral e um eletrodo de referência. Nos casos abaixo a referência é o eletrodo de hidrogênio.

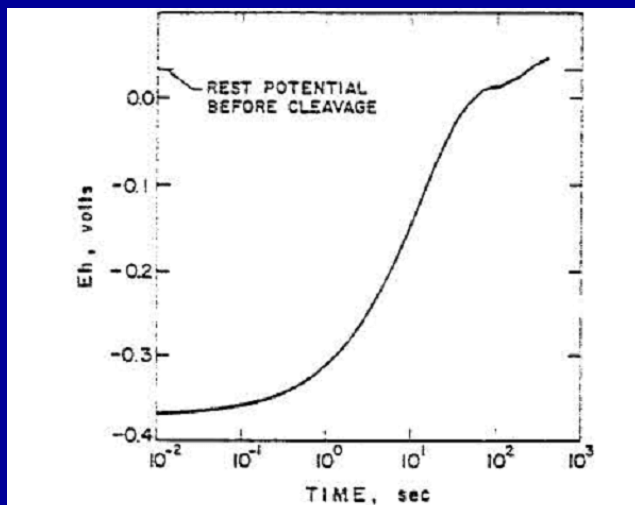
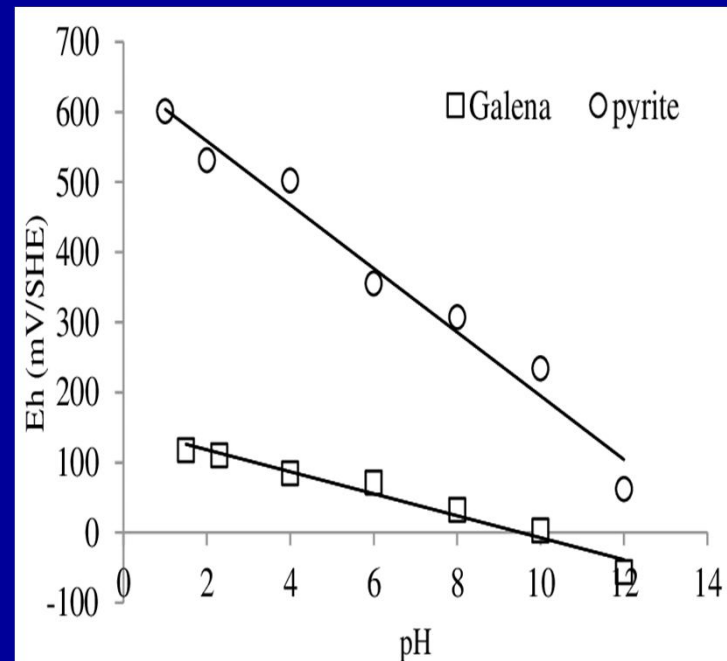


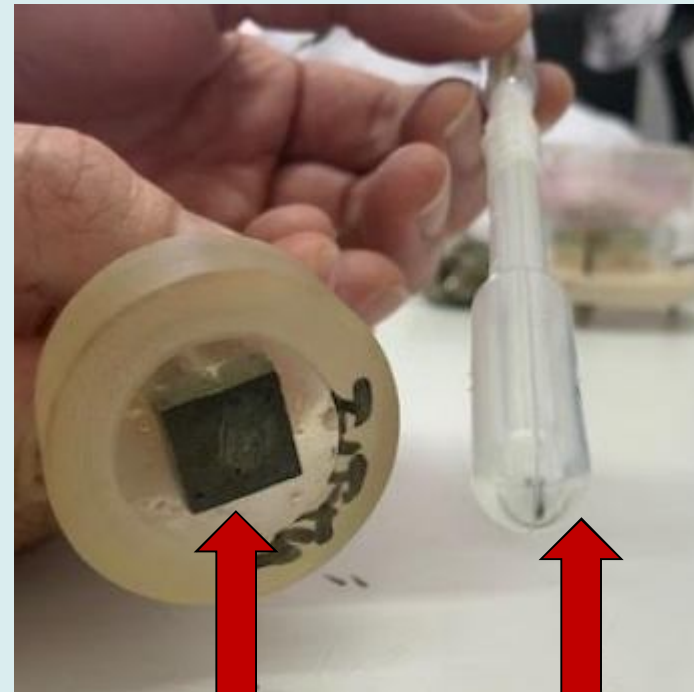
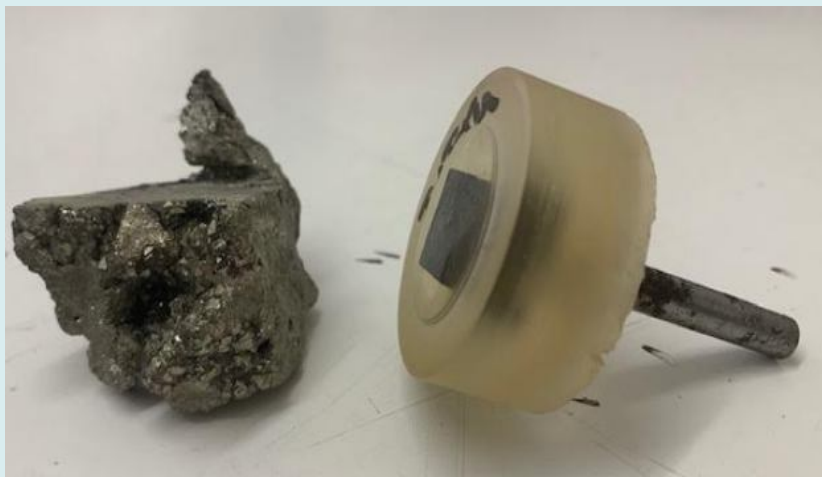
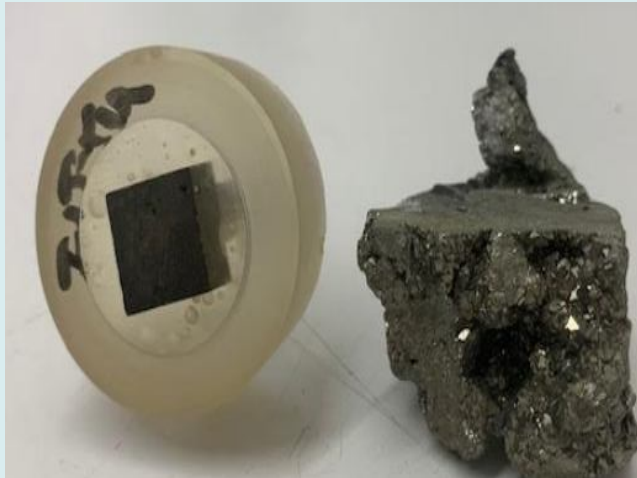
Figure 3. The variation in the rest potential of a freshly cleaved galena electrode with time (Richardson and Maust, Jr., 1976).



pH~8

$\Delta t \sim 17 \text{ min}$

Como se mede o potencial de repouso de um sulfeto?



Superfície do sulfeto

Eletrodo de referência

Tiocolores

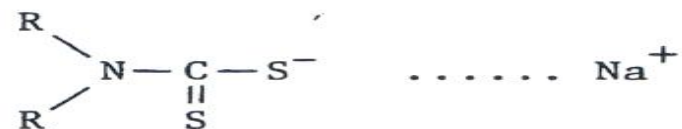
Xanthate



Thiophosphate



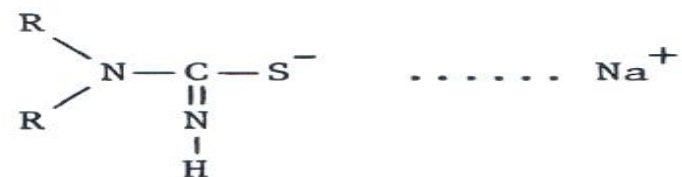
Thiocarbamate



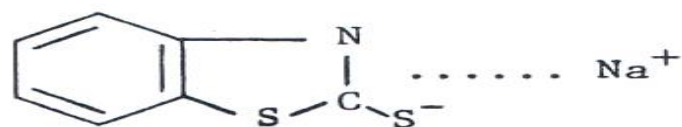
Mercaptan



Thiourea



Mercaptobenzothiazole

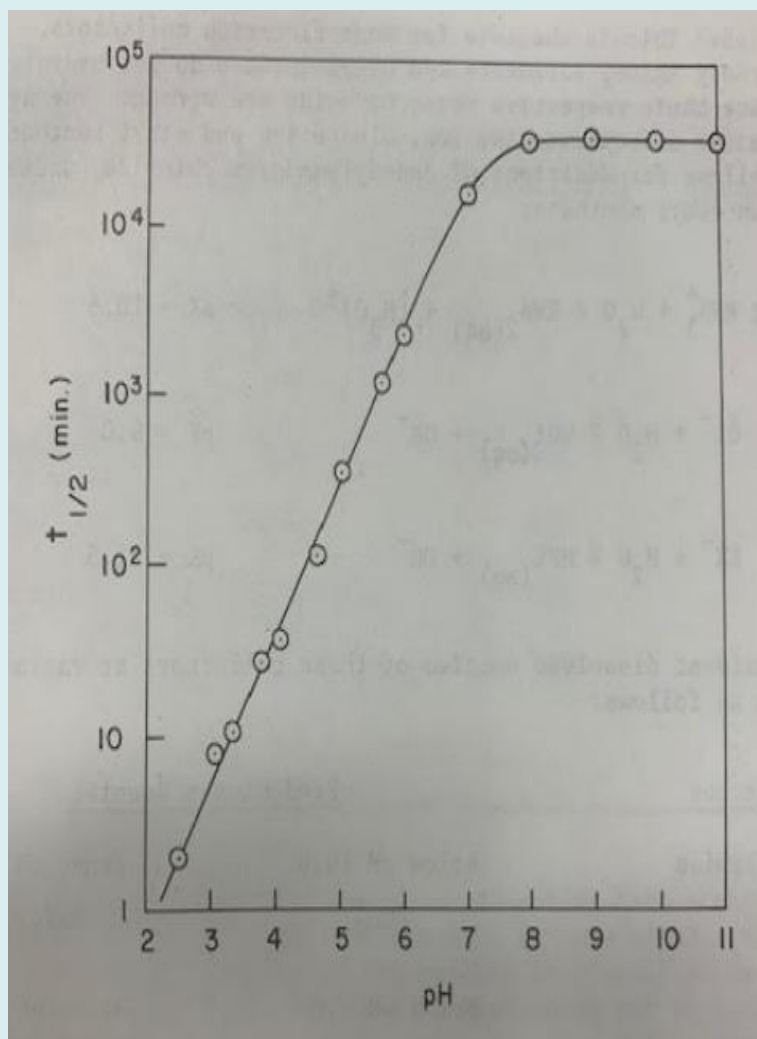


R represents the hydrocarbon chain

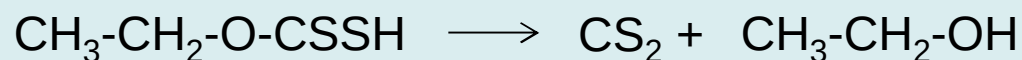
Decomposição de tiocoletores

Tioletores	Faixa de pH em que ocorre estabilidade
Xantato	8-13
Dixantógeno	1-11
Ditiofosfato	4-12
Ditiocarbamato	5-12
Tionocarbamato	4-9
Mercaptobenzotiazol	4-9

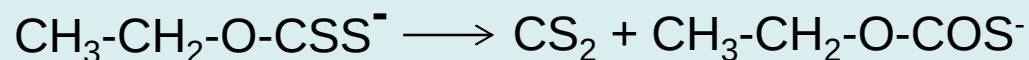
Decomposição do xantato



Reação em meio ácido
(rápida)



Reação em meio básico
(lenta)



Mecanismos de adsorção de xantato em sulfetos são de natureza **eletroquímica**

Precipitação do xantato do metal (MX) na superfície do sulfeto
(**reação metatética**)

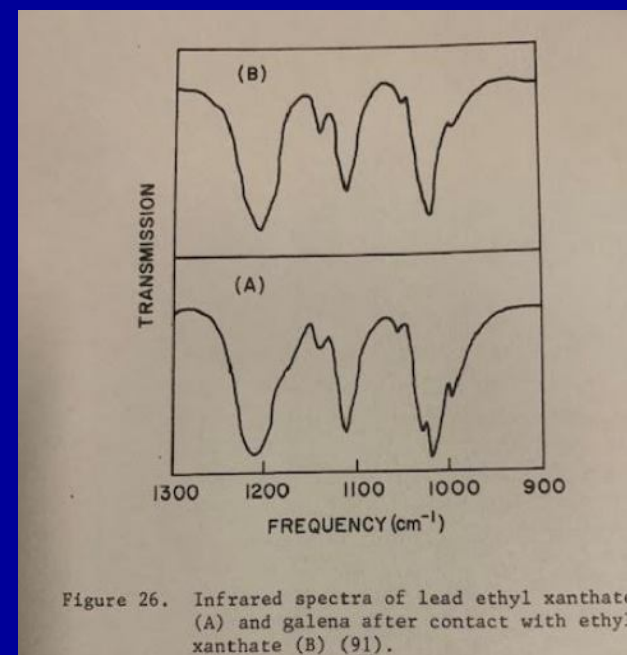
Precipitação de dixantógeno (X_2) na superfície do sulfeto.

Precipitação do xantato metálico na superfície do sulfeto (reação metatética)

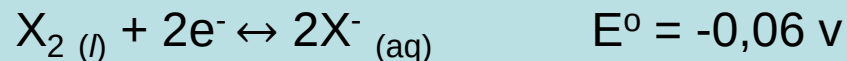


MX = Xantato do metal $M(OH)_2$ = Hidróxido do metal

Metal	pKPS = -logKPS		
	MX (etil)	MX (amil)	$M(OH)_2$
Pb²⁺	16,7	17,6	15,1
Cu²⁺	24,2	27,0	18,2
Ni²⁺	12,5	14,5	14,8
Zn²⁺	8,2	n.d.	15,7



Mecanismo Eletroquímico → Precipitação de dixantógeno (X_2) na superfície do sulfeto.

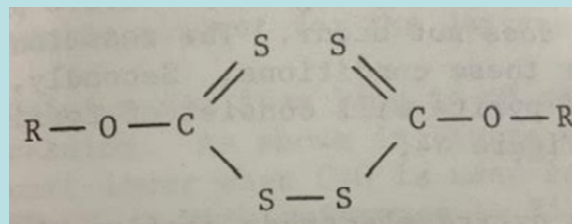


[Etil xantato] = $6,25 \times 10^{-4} \text{ M}$ em pH=7, T=25°C

$$E_{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[X^-]^2}{[X_2(l)]} = -0,06 - \frac{1,98 \times 298}{2 \times 23060} \ln \frac{[6,25 \times 10^{-4}]^2}{1} = -0,06 + 0,19 = +0,13 \text{ v}$$

$$F = 23.060 \text{ cal/volt}$$

$$R = 1,98 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$



Se $E_{\text{repouso}} > 130 \text{ mV}$

Formação de dixantógeno (X_2)

Se $E_{\text{repouso}} < 130 \text{ mV}$

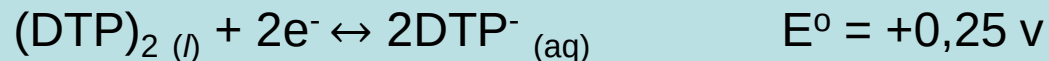
Formação de xantato do metal (MX_2)

Potencial de repouso de minerais

(em pH=7 na presença de $6,25 \times 10^{-4}$ M de etil xantato)

Minerais	Fórmula	E_{repouso} (mv) (E_h)	Produto na superfície do sulfeto
Pirita	FeS.S ou FeS ₂	+220	X₂
Arsenopirita	FeAsS	+220	X₂
Pirrotita	Fe _(1-x) S	+221	X₂
Calcoprita	CuFeS ₂	+140	X₂
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	+60	MX
Covelita	CuS	+50	MX + X₂
Galena	PbS	+60	MX

Mecanismo Eletroquímico → Precipitação de ditiofosfatógeno (DTP_2) na superfície do sulfeto.



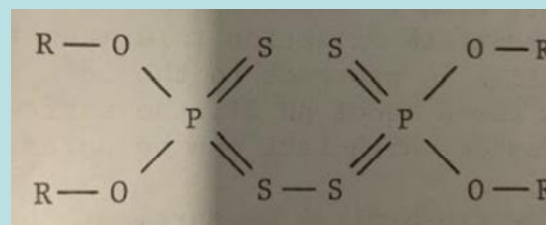
[Dietil ditiofosfato] = $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ em pH=4 a 25°C

$$E_{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[DTP^-]^2}{[DTP_2(l)]} = 0,25 - \frac{1,98 \times 298}{2 \times 23060} \ln \frac{[5,0 \times 10^{-4}]^2}{1} = 0,25 + 0,19 = +0,44 \text{ v}$$

Se $E_{\text{repouso}} > 440 \text{ mV}$

FeS_2 , FeAsS , $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$

Formação de ditiofosfatógeno (DTP_2)



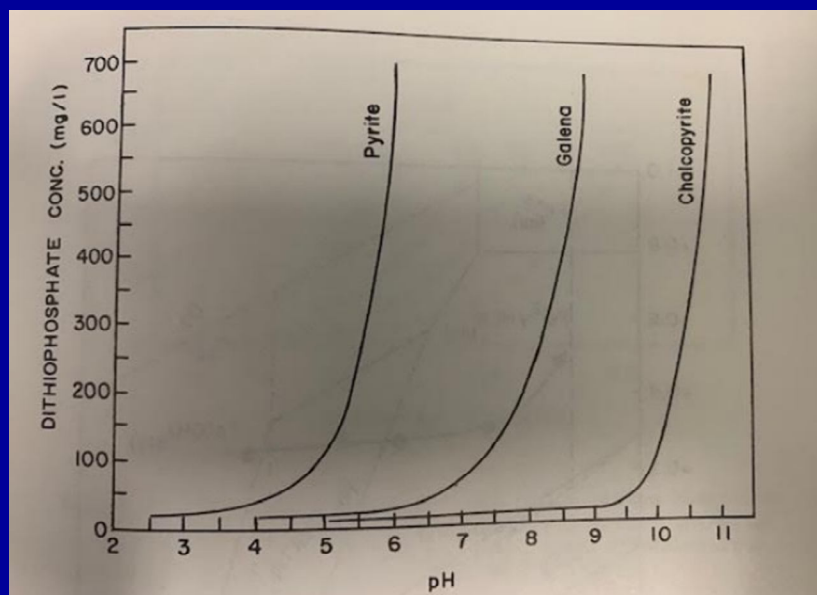
Se $E_{\text{repouso}} < 440 \text{ mV}$

PbS , CuFeS_2

Formação de ditiofosfato do metal

Depressão com OH^- na presença de DTP

(concentração de DTP necessária para obter $\Theta > 30^\circ$)



Metal	pKPS = -logKPS		
	MDTP (dietil)	MDTP (diamil)	M(OH) ₂
Pb ²⁺	11,1	17,3	15,1
Cu ²⁺	15,9	n.d.	18,2

Estudo Dirigido – P6

Adsorção de tiocoletores em sulfetos

O potencial de repouso dos minerais pirita, covelita, calcopirita, galena e bornita foi medido em pH=8, a 25°C, na presença de $9,3 \times 10^{-4}\text{M}$ do coletor dietil ditiocarbamato (DTC^-) de sódio, cuja fórmula molecular é exibida na Figura 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

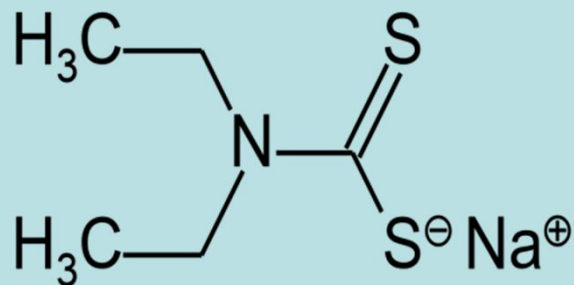
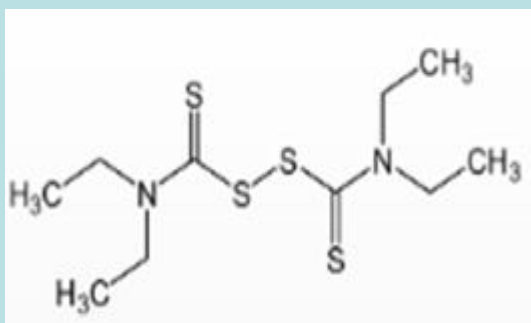


Figura 1 – Fórmula molecular do dietil ditiocarbamato de sódio

Tabela 1 – Resultados de medidas de potencial de repouso de alguns sulfetos em pH=8, na presença de $9,3 \times 10^{-4}\text{M}$ do coletor dietil ditiocarbamato (DTC^-) de sódio

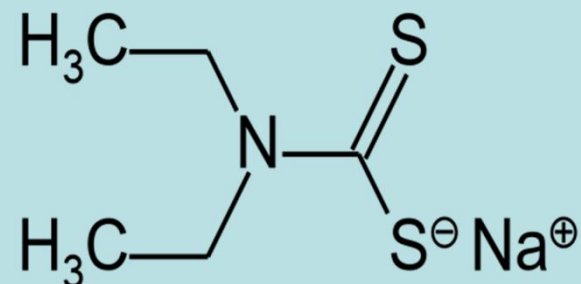
Minerais	Potencial de repouso x Eh
Pirita (FeS_2)	+0,475 v
Covelita (CuS)	+0,115 v
Calcopirita (CuFeS_2)	+0,095 v
Galena (PbS)	-0,035 v
Bornita (Cu_5FeS_4)	-0,045 v

Sabe-se que o coletor DTC⁻ pode sofrer oxidação para dissulfeto de tiouram (DTC)₂, de acordo com a Equação (1)



LÍQUIDO

+ **2e⁻**



AQUOSO

1. Com base na reação química representada pela Expressão (1), calcule o potencial reversível (E_{rev}) de tal reação (potencial de Nernst), utilizando a Expressão (2).

$$E_{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K \qquad E_{rev} = -0,003$$

$$E_{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[DTC^-]^2}{[DTC_2(l)]} = 0,03 - \frac{1,98 \times 298}{2 \times 23060} \ln \frac{[9,3 \times 10^{-4}]^2}{1} = -0,003 + 0,179 = +0,176v$$

$$E_{rev} = +0,176 \text{ v}$$

2. Complete a Tabela 2, abaixo, indicando qual produto é mais provável de se formar na superfície dos sulfetos em questão: dissulfeto de tiouram ou ditiocarbamato do metal (Cu, Fe, Pb).

Minerais	Produto mais provável de se formar na superfície dos sulfetos
Pirita (FeS_2)	Dissulfeto de tiouram
Covelita (CuS)	Ditiocarbamato de cobre
Calcopirita (CuFeS_2)	Ditiocarbamato de cobre e ferro
Galena (PbS)	Ditiocarbamato de chumbo
Bornita (Cu_5FeS_4)	Ditiocarbamato de cobre e ferro

Obrigado!

Prof. Laurindo de Salles Leal Filho

lauleal@usp.br

(11) 99981 1037