

UM ESTUDO DA QUÍMICA DE SUPERFÍCIE DA ARSENOPIRITA

Carlos Roberto Falcão de A. Júnior

Bolsista de Iniciação Científica, Licenciatura em Química, UERJ

Marisa Bezerra de Mello Monte

Orientadora, Eng^a Química D. Sc., CETEM

Antonieta Middea

Co-orientadora, Eng^a Química, CETEM

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo das propriedades físico-químicas da arsenopirita antes e depois do condicionamento com um agente oxidante e/ou na presença e ausência de tio - coletores. As medidas de potencial zeta mostraram que arsenopirita oxidada apresenta um ponto isoelétrico em $pH=5,25$, o qual está próximo daqueles encontrados para os óxidos de ferro. Constatou-se, também, que o amil

xantato de potássio foi o coletor mais eficiente na flotabilidade da arsenopirita, que manteve-se praticamente inalterada (90%) na faixa de pH entre 4 e 10. A partir deste último valor de pH , a arsenopirita foi deprimida. A formação de hidróxido de ferro na superfície da arsenopirita oxidada inibe a adsorção subsequente do coletor, AXP.

1 - INTRODUÇÃO

A arsenopirita é o mineral sulfeto-arsênico mais comum encontrado na natureza, estando principalmente associada a outros sulfetos metálicos como galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS₂) e pirita (FeS₂) e presente em minérios de ouro refratário [1]. As associações mais comuns de arsenopirita e ouro ocorrem nas rachaduras e fraturas de rochas, ao longo dos limites entre a mesma e grãos de outros minerais. O ouro pode apresentar-se incluso a grãos de arsenopirita ou combinado, como solução sólida, com a arsenopirita.

Uma série de métodos eletroquímicos e de espectroscopia de superfície têm sido usados para estudar as reações de oxidação na superfície da arsenopirita. Estudos de voltametria cíclica indicaram que a oxidação da arsenopirita em pH >7 resulta na formação de hidróxido de ferro na superfície do mineral. O arsênico é oxidado a arsenato e o enxofre elementar a tiosulfato. Em pH <7, são formadas espécies solúveis de ferro e uma monocamada de enxofre elementar pode ser formada na superfície do mineral [2]. Neste trabalho, a química de superfície deste sulfeto é avaliada de acordo com as suas propriedades eletrocinéticas e de flotação com tio-coletores.

2 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a química de superfície da arsenopirita com a investigação do efeito da oxidação, do tipo e concentração de coletor e do valor de pH na flotabilidade e nas propriedades eletrocinéticas desse mineral.

3 - MATERIAIS

A amostra natural de arsenopirita continha 34% As, 29% Fe e 18% S. O alto grau de pureza da amostra foi confirmado pelo microscópio eletrônico de varredura acoplado com EDS, bem como por difração por Raios-X. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A amostra natural de arsenopirita foi lavada com uma solução de HCl 1M, para a limpeza da superfície mineral, antes de cada experimento [3,4].

4 - MÉTODOS

As medidas de mobilidade eletroforética das partículas de arsenopirita foram realizadas em um equipamento Zeta Master da Malvern. A amostra de arsenopirita foi cominuída abaixo de 37µm e imediatamente após, utilizada no preparo das suspensões. Em cada experimento, utilizou-se aproximadamente 0,05g da amostra moída e 50 mL de solução de KCl 10⁻³M (para controle da força iônica). Em uma primeira etapa, foi avaliado o efeito da oxidação e do pH no potencial zeta dessas partículas. Visando a oxidação das mesmas, uma série de ensaios foram conduzidos utilizando-se um pré-

condicionamento das partículas com uma solução contendo 0,3% v/v de peróxido de hidrogênio, variando-se o valor de pH. A seguir, para o efeito da adsorção do AXP, empregou-se uma concentração deste coletor de 10^{-4} M, antes e depois do pré-condicionamento com H_2O_2 . O tempo de condicionamento para o H_2O_2 foi de 10 min e para o AXP foi de 5 min. Os reguladores de pH utilizados nos ensaios foram HCl e KOH. Em uma segunda etapa, utilizou-se o AXP nas concentrações 10^{-4} M, 10^{-3} M e 10^{-2} M a fim de verificar a influência da concentração de AXP e do pH no potencial zeta dessas partículas.

Os ensaios de microflotação foram conduzidos em tubo Hallimond modificado. Utilizou-se 1 g da amostra, na faixa granulométrica compreendida entre $-295 \mu\text{m}$ e $+208 \mu\text{m}$, em 120 mL de água destilada e deionizada. A seguir, 20 mL da solução contendo a concentração desejada de coletor foi adicionada e o pH ajustado no valor requerido. Os coletores usados foram o amilxantato de potássio (AXP), o 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e o ditiofosfato de sódio (DTF), na concentração de 0,1 mM. Os reagentes utilizados para o ajuste de pH foram NaOH e HCl. O tempo de condicionamento foi de 10 min. Durante a flotação, o fluxo de ar foi mantido em $1\text{cm}^3/\text{s}$ durante 5 min. Os produtos de flotação foram coletados separadamente, filtrados, secos, pesados, calculando-se assim a recuperação. Alguns ensaios foram conduzidos, depois de 10 min de pré-condicionamento com peróxido de hidrogênio (0,3% v/v) e a seguir foi efetivado o procedimento mencionado acima.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as medidas de potencial zeta em função de valores de pH para arsenopirita não oxidada e oxidada com peróxido de hidrogênio. Através deste gráfico, pode-se observar que o pH influencia no valor do potencial zeta das partículas de arsenopirita. Ao medir o potencial zeta para a arsenopirita não oxidada, observamos que o p.i.e. corresponde ao pH 3,1. Já para a arsenopirita oxidada, o p.i.e. corresponde ao pH 5,25. Isto ocorre porque na arsenopirita oxidada há o predomínio de espécies básicas, logo o p.i.e. está numa faixa de menor concentração de H^+ [5].

Vale ressaltar também a presença dos íons determinantes do potencial de superfície. Tanto para a arsenopirita não oxidada quanto para a oxidada, os íons determinantes são H^+ e OH^- , haja visto as variações no potencial zeta das partículas causadas pela variação do pH.

A maioria das partículas adquire carga elétrica na superfície quando postas em contato com um meio aquoso. Devido à presença de íons em solução, ocorrem interações com sítios específicos da superfície da partícula, sendo estas explicadas à luz da teoria de dupla camada elétrica.

Uma grande quantidade de partículas cujos grupos da superfície ionizam-se, apresentam dupla camada elétrica dependente do pH da solução. Isto já foi anteriormente relatado, haja visto que H^+ e OH^- são íons determinantes do potencial de superfície para muitos sistemas. Ressalta-se ainda que ocorre a compressão da dupla camada elétrica na faixa de pH muito alcalino. Isto se deve ao aumento da força iônica, já que aumenta a concentração de íons OH^- em solução. A partir de uma determinada concentração de OH^- , a curva de valores de potencial zeta em função de pH apresenta um ponto mínimo, quando as partículas começam a apresentar valores de potencial zeta menos negativo.

Outro fato que deve ser comentado é a predominância das espécies As-Fe-S na superfície dessas partículas em decorrência das variações de potencial eletroquímico e de pH. Conforme pode ser visto no diagrama de espécies da Figura 2, a espécie predominante na faixa ácida (entre pH de 0 a 2) e em condições redutoras, é o Fe elementar. Na mesma faixa de pH e em condições oxidantes, predominam as espécies Fe^{+2} e Fe^{+3} . Com o aumento do valor de Eh, o Fe^{+2} perde um elétron passando a Fe^{+3} [2].

A arsenopirita ($FeAsS$) mantém-se estável na faixa aproximada de valores de pH entre 5 e 14 e em condições redutoras. Em meio fortemente básico e em condições redutoras, predominam as espécies Fe_3O_4 , $Fe(OH)_3^-$ e $Fe(OH)_4^{2-}$ que foram formadas devido à alta concentração de íons OH^- . Considerando condições oxidantes, a espécie $FeOOH$ é predominante numa longa faixa de valores de pH que vai de 2 até 14 [5].

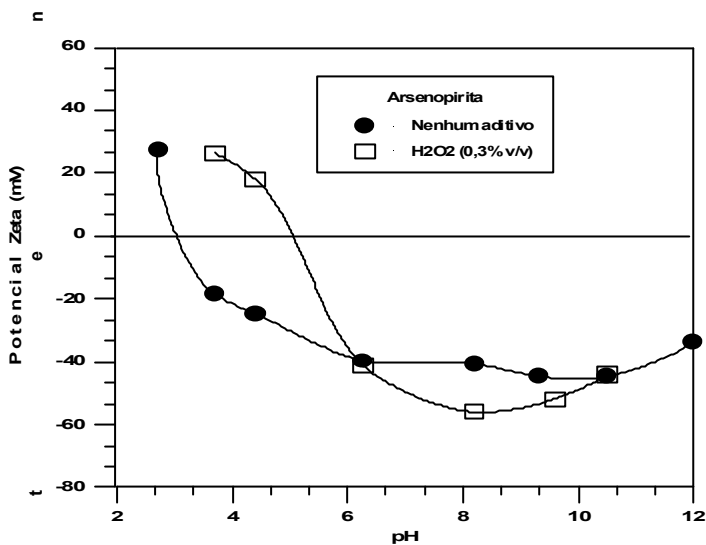


Figura 1 – Gráfico de Potencial Zeta versus pH para arsenopirita não oxidada e arsenopirita oxidada com H_2O_2 (0,3% v/v)

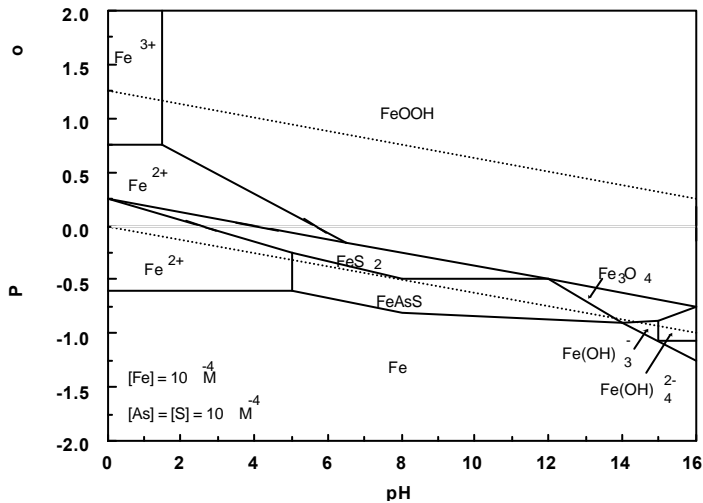


Figura 2 – Diagrama de espécies da arsenopirita As-Fe-S (Gráfico potencial eletroquímico versus pH) [2]

Conforme pode ser observado na Figura 3, as curvas de potencial zeta para a arsenopirita oxidada e para a oxidada + AXP estão quase superpostas. O AXP não exerce influência no potencial zeta das partículas de arsenopirita, quando a mesma está oxidada, sugerindo que não ocorre a adsorção do coletor. Por outro lado, pode-se verificar a influência da concentração de AXP na carga superficial das partículas de arsenopirita, quando não submetidas à oxidação superficial (Figura 4). Observa-se que aumentando a concentração de AXP, as partículas tornam-se mais negativas, indicando um mecanismo de adsorção específica dos íons xantato.

A Figura 5 apresenta os resultados de testes de microflotação com MBT, DTF e PAX, para uma concentração de coletor de 0,1 mM em diferentes valores de pH. Pode-se observar que o MBT não é um coletor eficiente para a arsenopirita, já que a flotabilidade foi abaixo de 5% para uma grande faixa de pH avaliada; sendo que em pH aproximadamente 11, a flotabilidade é nula.

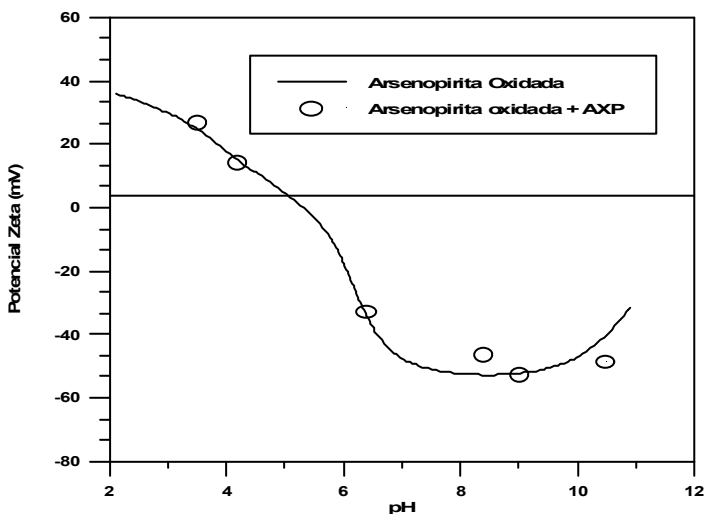


Figura 3 – Gráfico Potencial Zeta versus pH para a arsenopirita oxidada e arsenopirita oxidada + AXP.

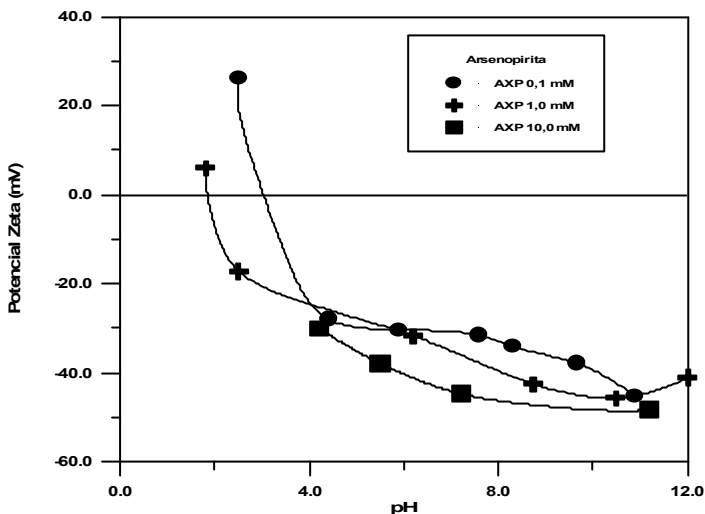


Figura 4 – Gráfico Potencial zeta versus pH para a arsenopirita utilizando AXP nas concentrações 0,1 mM, 1mM e 10 mM.

Conforme pode ser observado na Figura 5, a flotabilidade para a arsenopirita na presença do DTF e em pH 4 foi próxima a 20%, diminuindo progressivamente até pH 12, donde se conclui que este coletor não é eficiente para a arsenopirita em questão. Já o PAX é um excelente coletor para a arsenopirita; considerando que a flotabilidade da mesma foi próxima a 90%. Porém em meio fortemente alcalino, a flotabilidade decresce significativamente e em pH 11, a arsenopirita é deprimida.

Observa-se na Figura 6 que apesar do AXP ser um bom coletor para a arsenopirita, o mesmo já não tem tanta eficácia quando promove-se a oxidação prévia da arsenopirita com peróxido de hidrogênio. Com a arsenopirita oxidada, a flotabilidade diminui consideravelmente e é deprimida em pH aproximadamente 9.

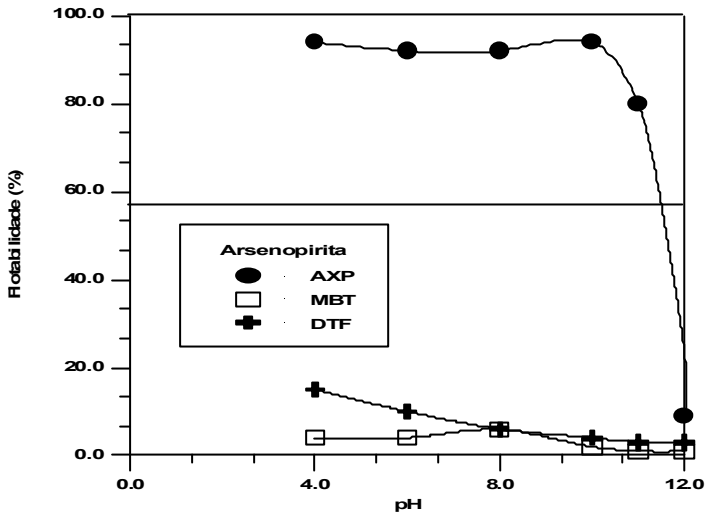


Figura 5 – Gráfico da Flotabilidade da arsenopirita (em %) versus pH, utilizando-se os coletores AXP, MBT e DTF na concentração de 0,1 mM.

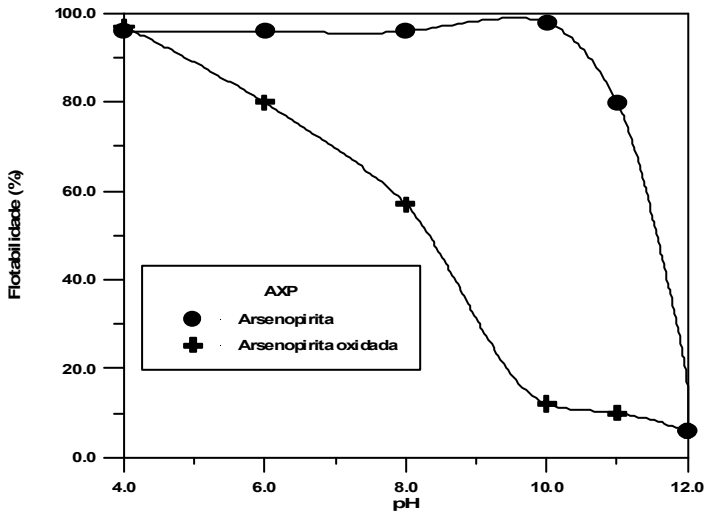


Figura 6 – Gráfico Flotabilidade (%) versus pH, utilizando o AXP como coletor para a arsenopirita não oxidada e oxidada

6 – CONCLUSÃO

Através das medidas de potencial zeta, observa-se que a oxidação da arsenopirita exerce influência marcante no potencial zeta dessas partículas. Com relação ao efeito do AXP no potencial zeta, notou-se que não influi na variação da carga de superfície das partículas da arsenopirita oxidada. Além disso, constatou-se que o AXP foi o coletor mais eficiente na flotabilidade da arsenopirita, que ficou em torno de 90% até pH 10. A partir deste valor de pH, a arsenopirita foi deprimida. Porém, quando a mesma foi oxidada, o AXP não apresentou um bom desempenho.

7 - BIBLIOGRAFIA

- [1]. Lázaro, I., Cruz, R., González, I. and Monroy, M. (1997). "Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media", *Int. J. Miner. Process.*, 50: 63-75.
- [2]. Beattie, M.J.V. and Poling, G.W. (1987). "A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry", *Int. J. Min. Process.*, 20: 87-108.
- [3]. Li, G.M., Zhang, H.E. and Usui, S.(1992). "Depression of arsenopyrite in alkaline medium", *Int. J. Miner. Process.*, 34: 253-257.
- [4]. Li, G.M., Qian, X., Shinnosuke, U. and Zhang, H.E. (1993). "Depression of arsenopyrite flotation and its separation from pyrite in Guangxi Shanhu Tin Mine", XVIII International Mineral Processing Congress, 23-28.
- [5]. Sánchez, V.M. and Hiskey, J.B.(1988). "An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media", *Metall. Trans.*, B(19): 943-949.