

INFLUÊNCIA DA ADSORÇÃO DE TIO-COLETORES E DA OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DA ARSENOPIRITA

M. B. M. Monte¹, A. J. B. Dutra², C. R. F. Albuquerque Jr²

1 – Laboratório de Química de Superfície, Coordenação de Tratamento de Minérios. Centro de Tecnologia Mineral. Avenida Ipê, 900. Ilha da Cidade Universitária. CEP 21941-590. Rio de Janeiro – RJ
E-mail: mmonte@cetem.gov.br

2 – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia, bloco F sala 210. Ilha da Cidade Universitária. CEP 21941-972. Rio de Janeiro – RJ
E-mail: adutra@metalmat.ufrj.br

RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma avaliação do efeito da oxidação e da adsorção de tio-coletores, nas propriedades de superfície da arsenopirita. 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 (AXP) foi o coletor mais eficiente na flotabilidade da arsenopirita, que manteve-se praticamente inalterada (90%) na faixa de pH entre 4 e 10. Com a oxidação da superfície desse mineral, foi necessário um aumento da concentração de AXP para que se obtivesse um valor de flotabilidade superior a 90%. Isto pode ser explicado, pois são formadas espécies oxidadas na superfície da arsenopirita que inibem a adsorção subsequente do coletor.

PALAVRAS-CHAVE: oxidação superficial; adsorção de tio-coletores; flotabilidade

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. 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 (Lázaro et al., 1997). O ouro pode apresentar-se incluso a grãos de arsenopirita ou combinado, como solução sólida, com a arsenopirita (Sánchez e Hiskey, 1988).

O mineral em questão merece atenção especial pelo fato de seu beneficiamento geralmente envolver processos de flotação, lixiviação e biolixiviação, que oferecem certa dificuldade na concentração dos outros minerais de interesse (Wang et al., 1992).

Uma série de métodos eletroquímicos e de espectrometria infravermelha têm sido usados para estudar as reações de oxidação na superfície da arsenopirita. Estudos de voltametria cíclica, realizados por Beattie e Poling (1987), indicaram que a oxidação da arsenopirita em meio alcalino resulta na formação de hidróxido de ferro na superfície do mineral. O arsênio é oxidado a arsenato e o enxofre elementar a tiosulfato. Em meio ácido, são formadas espécies solúveis de ferro e uma monocamada de enxofre elementar pode ser formada na superfície do mineral.

O estudo da interação entre coletores e sulfeto-minerais tem recebido atenção considerável, sendo que o mecanismo de adsorção de um coletor, tal como o xantato, na superfície mineral é mais complexo do que comumente é suposto (Fuerstenau e Fuerstenau, 1982 e Fuerstenau et al., 1985). A adsorção do coletor é responsável pela modificação da superfície mineral hidrofílica, tornando-a hidrofóbica e pela adesão subsequente da bolha de ar durante a separação por flotação, segundo Fornasiero e Ralston (1992).

A espectroscopia na região do infravermelho tem mostrado que o xantato adsorvido na superfície está na forma do seu dímero, o dixantógeno, porém ainda há controvérsias com relação aos compostos de xantato formados (complexos de xantato-ferro ou de xantato-hidróxido de ferro). Além disso, a adição de xantato causa alterações nos valores de potencial zeta e na flotabilidade da arsenopirita e pirita, em função do pH. As alterações nos valores de potencial zeta podem ser bem explicadas, assumindo que complexos de xantato-hidróxido de ferro adsorvem em sítios de sulfeto na superfície mineral (Fornasiero e Ralston, 1992). Neste trabalho, a química de superfície da arsenopirita é avaliada de acordo com as suas propriedades eletrocinéticas e de flotação com tio-coletores, de modo a se obter informações básicas a respeito das melhores condições de flotação desse mineral e, conseqüentemente, incrementar a recuperação do ouro a ele associado.

2. 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, assim como foi executado por Li et al. (1992) e Li et al. (1993).

3. 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 $37\mu\text{m}$ 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^{-3}M (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 amil xantato 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.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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. Conforme pode ser observado, o pH influencia no valor do potencial zeta das partículas de arsenopirita. O ponto isoelétrico de carga, p.i.e., da arsenopirita corresponde ao valor de $\text{pH}=3,1$. Já para a arsenopirita oxidada, o p.i.e. corresponde ao $\text{pH} 5,25$. 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^+ , corroborando os experimentos de Sánchez e Hiskey (1988).

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 mudanças 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, de modo que a formação da dupla camada elétrica torna-se 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 potencial zeta em função de pH apresenta um ponto mínimo, quando as partículas começam a apresentar valores de potencial zeta menos negativos.

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 da solução. 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} .

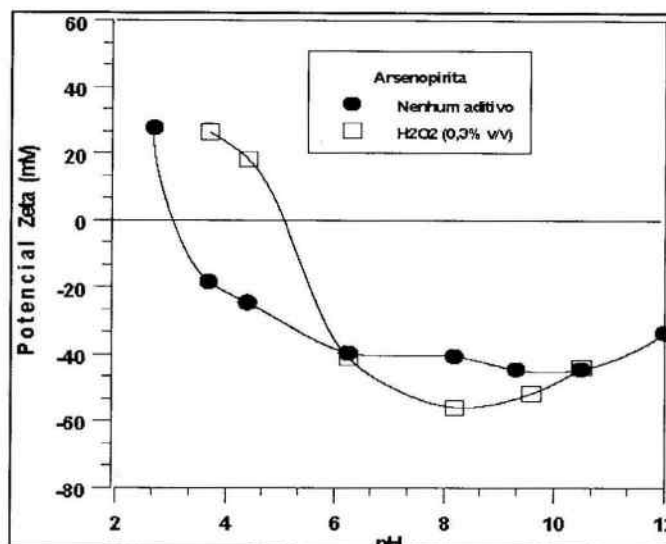


Figura 1 – Gráfico de Potencial Zeta versus pH para arsenopirita não oxidada e arsenopirita oxidada com H_2O_2 (0,3% v/v).

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, como citado na literatura (Sánchez e Hiskey, 1988).

Conforme pode ser observado na Figura 3, as curvas de potencial zeta para a arsenopirita oxidada na presença e na ausência de 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 os coletores MBT, DTF e PAX, para uma concentração 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 inferior a 5% para uma grande faixa de pH avaliada; sendo que em pH aproximadamente 11, a flotabilidade é nula.

Conforme pode ser observado na Figura 5, a flotabilidade para a arsenopirita na presença do DTF em pH 4 foi próxima a 20%, diminuindo progressivamente até pH 12, donde se conclui que este coletor não é eficiente para o mineral 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.

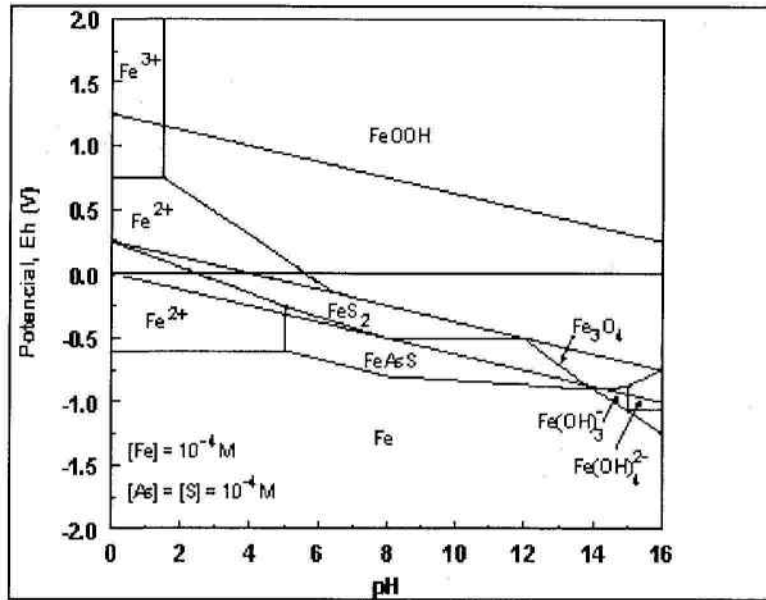


Figura 2 – Diagrama de espécies da arsenopirita As-Fe-S (Beattie e Poling, 1987).

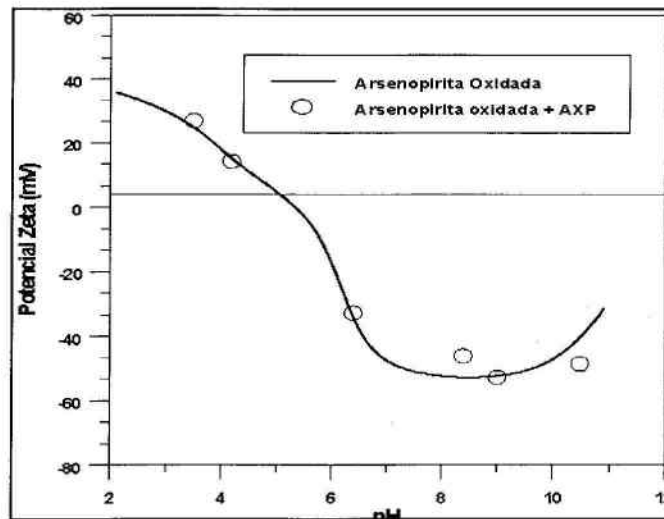


Figura 3 – Gráfico Potencial Zeta versus pH para a arsenopirita oxidada na presença e na ausência de AXP.

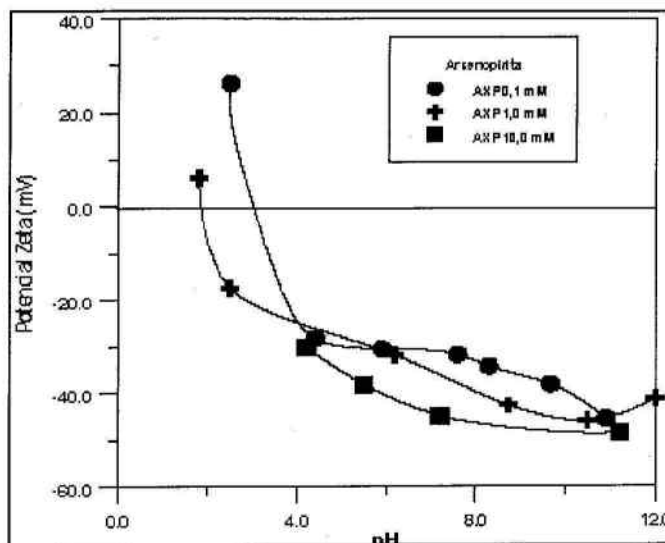


Figura 4 – Gráfico Potencial zeta versus pH para a arsenopirita utilizando AXP nas concentrações 0,1 mM, 1mM e 10 mM.

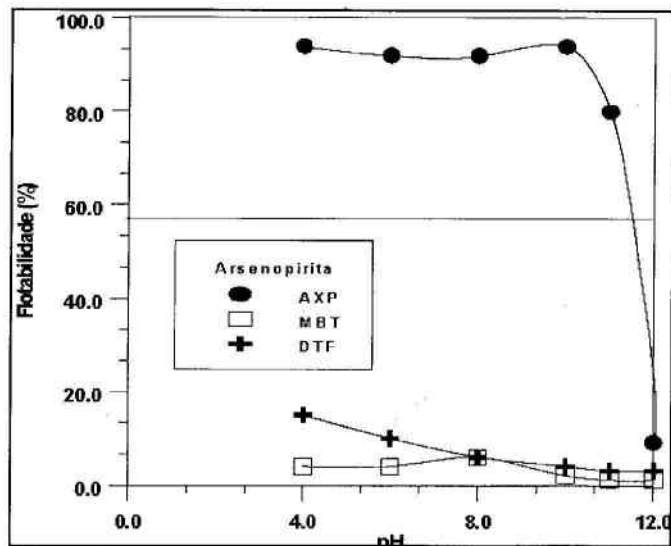


Figura 5 – Gráfico da Flotabilidade da arsenopirita versus pH, utilizando-se os coletores AXP, MBT e DTF na concentração de 0,1 mM.

A Figura 7 apresenta o efeito da oxidação na flotabilidade da arsenopirita na presença de AXP. Pode ser observada na curva representante da amostra não-oxidada que a flotabilidade é baixa utilizando-se o coletor AXP na concentração 10^{-8} M. Com o aumento da concentração de AXP para 10^{-7} M, a flotabilidade alcança um valor próximo a 90%. A partir daí, mesmo aumentando-se a concentração do coletor, os valores de flotabilidade permanecem elevados e constantes. No caso da arsenopirita pré-oxidada com H_2O_2 , empregando-se o coletor na concentração 10^{-6} M, a flotabilidade do mineral é nula. Para uma concentração de AXP igual a 10^{-5} M, a flotabilidade fica em torno de 10%. O valor de flotabilidade só aumenta consideravelmente ao empregar-se AXP em concentrações superiores à 10^{-4} M. A partir desta última, a flotabilidade alcança valor máximo igual a 95%, indicando que o mineral parcialmente oxidado, normalmente processado pelas usinas, pode ser flotado com eficiência às custas de um maior consumo de coletor.

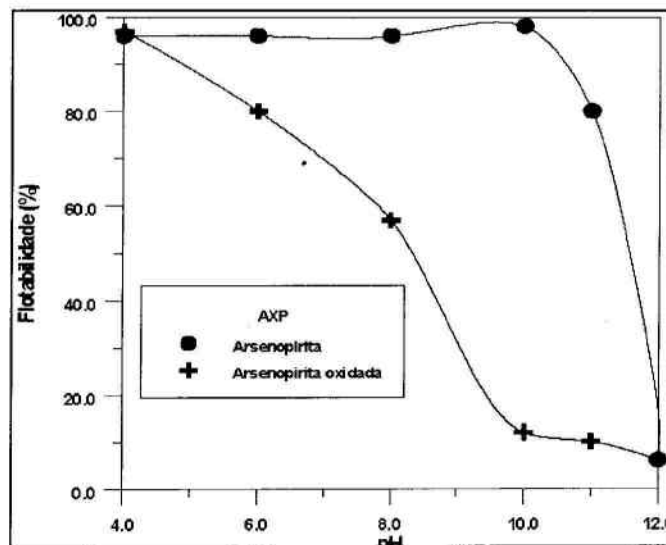


Figura 6 – Gráfico Flotabilidade versus pH, utilizando o AXP (concentração 0,1 mM) como coletor para a arsenopirita não oxidada e oxidada com peróxido de hidrogênio.

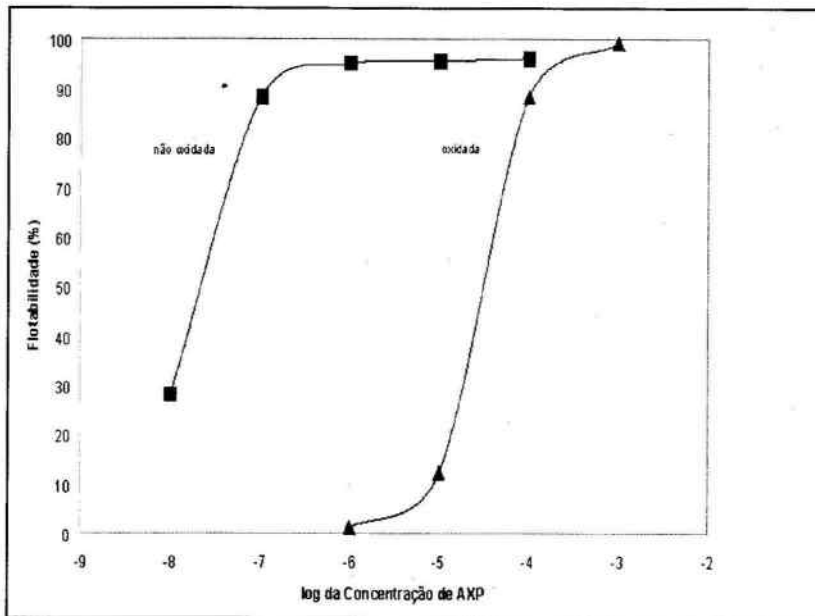


Figura 7 – Gráfico Flotabilidade versus do log da concentração de AXP para arsenopirita não oxidada e oxidada.

5. CONCLUSÕES

- A oxidação da arsenopirita exerce influência marcante no potencial de superfície dessas partículas;
- O AXP não influi na variação de carga de superfície das partículas de arsenopirita oxidada;
- O tio-coletor mais eficiente na flotabilidade da arsenopirita foi o AXP, que manteve um valor em torno 90% até pH 10. A partir deste valor, a mesma foi deprimida;
- Quando as partículas de arsenopirita estão oxidadas, o AXP não tem o mesmo desempenho, o que implica em aumentar a concentração deste coletor para obter-se um valor de flotabilidade maior.

6. BIBLIOGRAFIA

- Beattie, M.J.V. and Poling, G.W. A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry. *International Journal Mineral Processing*, 20, p. 87-108, 1987.
- Fornasiero, D. and Ralston, J. Iron hydroxide complexes and their influence on the interaction between ethyl xanthate and pyrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151:1, p.225-235, 1992.
- Fuerstenau, D. W. and Fuerstenau, M. C. In: Principles of Flotation. King, R. P. (editor), South African IMM, Johannesburg, p. 109, 1982.
- Fuerstenau, M. C., Miller, J. D. and Kuhn, M. C. *Chemistry of flotation*. Amer. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., New York, 1985.
- Lázaro, I., Cruz, R., González, I. and Monroy, M. Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media. *International Journal of Mineral Processing*, 50, p. 63-75, 1997.
- Li, G.M., Zhang, H.E. and Usui, S. Depression of arsenopyrite in alkaline medium. *International Journal Mineral Processing*, 34, p. 253-257, 1992.
- Li, G.M., Qian, X., Shinnosuke, U. and Zhang, H.E., Depression of arsenopyrite flotation and its separation from pyrite in Guangxi Shanhu Tin Mine, XVIII International Mineral Processing Congress, p. 23-28, 1993.
- Sánchez, V.M. and Hiskey, J.B. An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media. *Metallurgical Transactions*, B(19), p. 943-949, 1988.
- Wang, X. H., Ahlberg, E. and Forsberg, K. S. E. Electrochemical study of surface oxidation and collectorless flotation of arsenopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, p. 1095-1103, 1992.