

# AVALIAÇÃO DO EFEITO DA OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES 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<sup>a</sup> Química D. Sc., CETEM

**Achilles Junqueira Bourdot Dutra**

Co-orientador, Professor D. Sc., COPPE-UFRJ

## RESUMO

*Neste trabalho é apresentada uma avaliação do efeito da oxidação nas propriedades de superfície da arsenopirita. Para tal, foram realizadas medidas de potencial eletroquímico @ repouso, bem como ensaios de microflotação para o mineral, na ausência e na presença de oxidação (peróxido de hidrogênio 10% v/v). A espectrometria infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para investigar as fases formadas durante o processo de oxidação da arsenopirita. Pelos resultados das medidas de potencial eletroquímico observou-se uma dependência entre o potencial de repouso da*

*arsenopirita e os diferentes graus de oxidação. Com relação aos resultados dos ensaios de microflotação, constatou-se que com a oxidação da superfície deste mineral, foi necessário um aumento da concentração de AXP para que obtivesse um valor de flotabilidade superior a 90%. Isto pode ser explicado, pois são formadas espécies oxidadas na superfície da arsenopirita requerendo maiores concentrações do coletor para uma flotação efetiva. Os espectros obtidos por FTIR revelaram a presença de óxido de ferro,  $SO_4^{2-}$  e  $AsO_4^{3-}$ .*

## 1 - INTRODUÇÃO

A arsenopirita é um sulfeto-mineral encontrado na natureza. Este mineral pode estar associado a sulfetos metálicos, como também ao ouro. 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[1].

Este mineral em estudo sofre oxidação em sua superfície o que acarreta problemas de seletividade em relação aos outros sulfetos presentes no minério bem como na recuperação de ouro durante o processo de flotação. Essas espécies formadas podem ser determinadas e até certo ponto monitoradas com o auxílio de técnicas eletroquímicas, que podem controlar o estado de oxidação de sulfeto-minerais [2]. Uma série de métodos eletroquímicos têm sido usados para estudar as reações de oxidação na superfície da arsenopirita. Um exemplo disso são os estudos da voltametria cíclica [3, 4].

## 2 –OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar os estados de oxidação da arsenopirita, a partir de medidas de potencial de repouso em pH 5,5 e 7,0, além de identificar, por espectrometria infravermelha, as fases formadas na superfície da mesma durante a oxidação em meio aquoso. O efeito da oxidação na flotabilidade da arsenopirita foi também avaliado por meio de ensaios de microflotação conduzida com o coletor amil xantato de potássio (AXP).

## 3 - MATERIAIS

A amostra natural de arsenopirita era proveniente de um concentrado de jigagem. O alto grau de pureza da amostra foi confirmado pelo microscópio eletrônico de varredura acoplado com EDS, bem como por difração por Raios-X. A análise química por via úmida de uma pequena sub-amostra revelou 44% As, 18% S e 29% Fe. A solução de  $H_2O_2$  foi empregada na concentração de 10% v/v. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

## 4 - METODOLOGIA

O eletrodo de arsenopirita foi confeccionado a partir de sua amostra, embutida em resina. Utilizou-se 100 mL de solução de cloreto de potássio

$10^{-3}\text{M}$  como eletrólito, cujo pH foi ajustado por adições de HCl ou KOH. Antes de cada ensaio, o eletrodo foi polido com lixa 600 e imerso no eletrólito desaerado através de borbulhamento com nitrogênio puro, para evitar a oxidação do mineral. As medidas de potencial em relação a um eletrodo de calomelano saturado (ECS;  $E^0=0,244\text{V}$ ) foram tomadas com o auxílio de um eletrômetro Keithley 617. Em seguida, adicionou-se peróxido de hidrogênio P.A. 10%v/v numa taxa de 1mL/min.

Os ensaios de adsorção para identificação de espécies adsorvidas por espectrofotometria infravermelha (IV) foram realizados em um espectrofotômetro de marca Bomen, modelo MB102, com transformada de Fourier e detector DTGS. O método utilizado foi o de reflectância difusa, objetivando maximizar a sensibilidade da análise da superfície dos pós. Primeiramente, a amostra de arsenopirita foi cominuída, sob atmosfera de nitrogênio, durante um período de 3 horas em *glove box*, a fim de minimizar o efeito da oxidação superficial na produção de partículas finas. Vale ressaltar que foram realizados também ensaios empregando-se um pré-condicionamento das partículas de arsenopirita com peróxido de hidrogênio (5mL e 50 mL), na concentração de 10 % v/v. Os pós foram separados por filtragem e secados a vácuo, por cerca de 20 horas.

Para obtenção dos espectros, 20 mg do pó foram misturados com 230 mg de KBr. A seguir, a mistura foi transferida para o recipiente do acessório de reflectância difusa. Foram realizadas 1000 varreduras para cada amostra a uma velocidade de 20 varreduras/min e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . O espectro foi analisado no intervalo de frequência entre 3000 e  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Os ensaios de microflotação foram conduzidos em tubo Hallimond modificado. Cerca de 1 g da amostra, na faixa granulométrica compreendida entre  $-295\ \mu\text{m}$  e  $+208\ \mu\text{m}$  foi contactada com 150 mL de solução de coletor, o AXP. O mineral foi lavado previamente com uma solução de HCl 1M durante 10 min com agitação constante, a fim de se remover os produtos de oxidação da superfície do mineral [5,6]. As soluções de AXP empregadas nas concentrações  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-3}\text{M}$  tiveram seu pH ajustado para o valor 6,0. Os reagentes utilizados para o ajuste de pH foram KOH e HCl. O tempo de condicionamento foi de 5 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 (10% v/v), visando a oxidação do mineral; e a seguir foi efetivado o procedimento mencionado acima, excluindo-se, porém, a lavagem com solução de HCl.

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, é apresentada a variação dos potenciais de repouso da arsenopirita em função do volume de peróxido de hidrogênio adicionado, em valores de pH 5,5 e 7,0. Em ambas as curvas, independentemente do pH, pode-se observar dois patamares distintos que devem corresponder a diferentes graus de oxidação desse mineral. Assim, a partir de concentrações superiores à 40 mL de peróxido de hidrogênio, o mineral fica totalmente oxidado; haja visto que os valores de potencial tornam-se praticamente constantes. Em pH 7,0, o potencial da arsenopirita em solução de KCl  $10^{-3}$  M, medido em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado, foi de cerca de 30 mV, indicando que a sua superfície já apresenta-se parcialmente oxidada.

A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho por reflectância difusa para arsenopirita natural e após reagir com 5 e 50 mL da solução de  $H_2O_2$  10% v/v. As espécies presentes na superfície da arsenopirita com ou sem oxidação prévia puderam ser detectadas, o que facilitou o estudo das propriedades da sua superfície. No espectro relativo à arsenopirita natural, detectou-se o pico característico da espécie  $[AsS_4]^{-3}$ , cuja banda se localiza em  $382\text{ cm}^{-1}$ . Bandas características que podem ser atribuídas às espécies oxidadas de ferro ( $445$  e  $485\text{ cm}^{-1}$ ) foram ainda identificadas no espectro da arsenopirita natural. O espectro relativo à arsenopirita oxidada com 5 mL de solução de  $H_2O_2$ , mostra picos mais definidos, que podem ser atribuídos as espécies  $Fe_2O_3$  (óxido férrico), em  $337$ ,  $445$  e  $485\text{ cm}^{-1}$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ , em  $1093\text{ cm}^{-1}$  e  $[AsO_4]^{-3}$  em  $382\text{ cm}^{-1}$ . No espectro para a arsenopirita oxidada com 50 mL de peróxido de hidrogênio também pôde ser identificados esses compostos, além de bandas características da espécie  $FeSO_4$ , em  $1132\text{ cm}^{-1}$ .

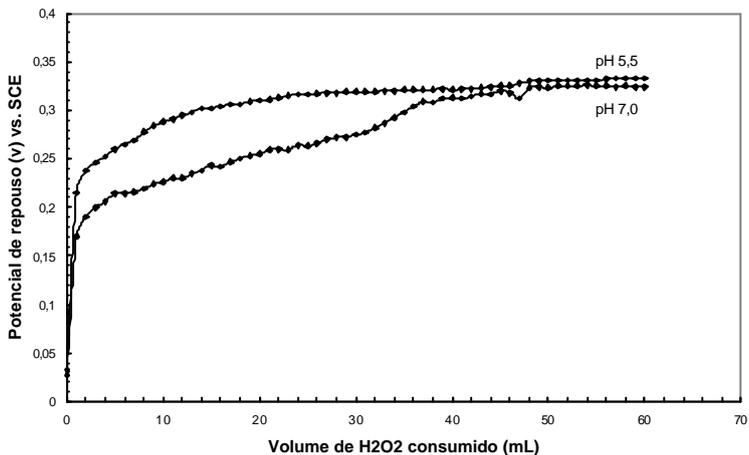


Figura 1 - Gráfico Potencial de Repouso (V) versus volume de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% v/v para eletrodo de arsenopirita, em pH 5,5 e 7,0 e força iônica constante (KCL 10<sup>-3</sup>M).

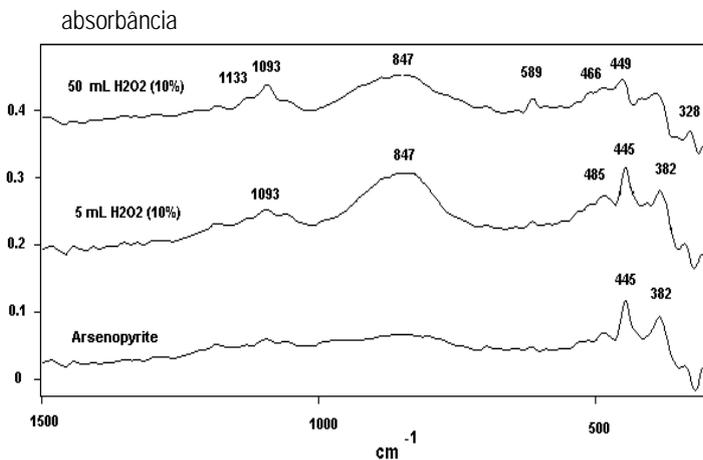


Figura 2 - Espectros de infravermelho para arsenopirita pura e oxidada com 5 e 50 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% v/v analisados no intervalo de frequência entre 3000 e 300 cm<sup>-1</sup>

A Figura 3 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 altos 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 (95%).

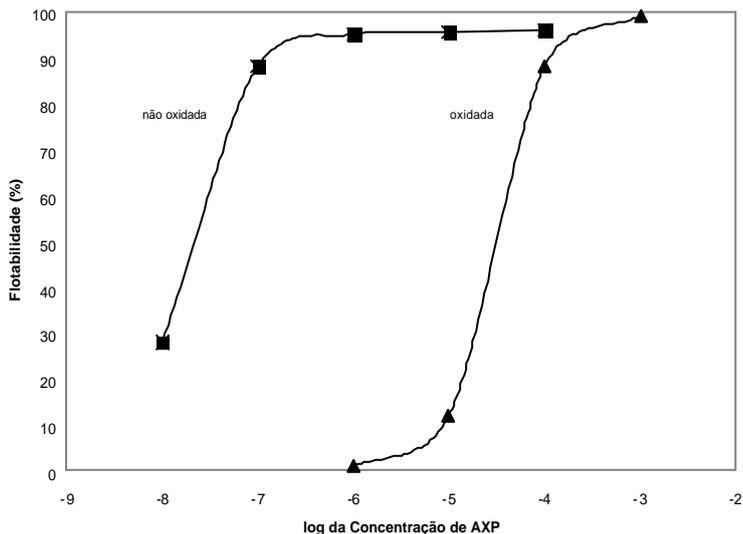


Figura 3 - Gráfico Flotabilidade (%) versus do log da concentração de AXP para arsenopirita não oxidada e oxidada

## 6 - CONCLUSÃO

Os resultados das medidas do potencial do eletrodo de arsenopirita permitem concluir que o processo de oxidação da arsenopirita com peróxido de hidrogênio é independente do valor de pH, podendo os valores de potencial obtidos serem correlacionados com os diferentes graus de oxidação do mineral. Os espectros da arsenopirita oxidada exibem bandas características principais das espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  e  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ . Os resultados dos ensaios de microflotação evidenciaram que concentrações muito altas do AXP são requeridas para manter a flotabilidade da arsenopirita oxidada.

## 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]. Woods, R. (1987). "Flotation of sulfide minerals", *Reagents in Mineral Technology*, P. Somasundaran and B.M. Moudgil, eds., 39-78.
- [3]. 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.
- [4]. 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.
- [5]. Li, G.M., Zhang, H.E. and Usui, S. (1992). "Depression of arsenopyrite in alkaline medium", *Int. J. Miner. Process.*, 34: 253-257.
- [6]. 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.