

Tabela 1 - Separação magnética da fração "afundada" do tipo de minério N° 1077-IR em função da intensidade de campo magnético.

Intensidade de campo, Tesla	Massa, g	Massa, %
mag 0.1	3.3	14.7
mag 0.6	7.5	32.8
mag 1.3	3.9	17.1
nãomag 1.3	8.1	35.4
TOTAL	22.8	100

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As limitações constatadas na separação seletiva dos minerais de ferro da ganga mineral deveram-se ao intercrescimento de grãos de óxidos ou de hidróxidos de ferro no quartzo ou vice-versa, bem como a mudanças de estrutura dos minerais de ferro decorrente do processo de alteração superficial. No entanto, mudanças na composição mineralógica e na granulometria, não estudadas neste trabalho, afetam possivelmente, também, a seletividade no processamento de minério de ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOUOT, R. Beneficiation of iron by flotation - Review of industrial and potential applications. *Int. J. Min. Process.*, 10(3), 183-204, 1983.
- VALDIVIEZO, E. e OLIVEIRA, J.F. Synergism in aqueous solutions of surfactants mixtures and its effect on the hydrophobicity of mineral surfaces. *Min. Engn.*, 6(6), 655-661, 1993.
- VALDIVIEZO, E. Interações sinérgicas em soluções mistas de surfatantes catiônicos e não-iônicos e seu efeito na hidrofobicidade de hematita e quartzo. Tesis D.Sc., COPPE/UFRJ, 124 p, 1995.

Eleetrooxidação de Concentrados Piríticos

Ricardo de Almeida

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Orientador, Eng. Químico, M.Sc.

Ana Lúcia Cariello de Moraes

Apoio técnico e analítico, ETFQ

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar preliminarmente a eletrooxidação de pirita, investigando os parâmetros experimentais para a abertura da estrutura cristalina desse mineral como um processo pré-oxidativo de minérios refratários de ouro. Foi observado que é possível oxidar tal estrutura cristalina por espécies iônicas de cloro geradas durante a eletrólise de uma solução de cloreto de sódio.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os minerais sulfetados, a pirita é a sua espécie mais comum. Ela ocorre em uma variedade de estruturas geológicas e, freqüentemente, se apresenta como impureza, dificultando a recuperação de componentes valiosos. Minérios contendo sulfeto de cobre, zinco e chumbo quase sempre contêm pirita, que se encontra, assim, intimamente ligada aos minerais desses metais. Também a qualidade dos carvões fica comprometida pela presença de pirita e seu conteúdo de enxofre. Junto com arsenopirita e pirrotita, a pirita é a estrutura cristalina que mais oclui ouro nos minérios deste metal. O ouro se encontra, freqüentemente, finamente disseminado na matriz da pirita, o que dificulta a sua extração pela cianetação convencional.

A cianetação de alguns minérios refratários contendo ouro é incompleta, porque uma grande porção desse metal, finamente dividido, se encontra encapsulado na estrutura dos sulfetos, dificultando o seu contato com soluções cianídricas. Em vários depósitos de minérios de ouro, uma porção significativa desse metal se encontra na forma submicroscópica, e mesmo uma moagem fina se mostra insuficiente para a liberação do ouro, necessitando, por conseguinte, da abertura da estrutura cristalina desses sulfetos para a total liberação desse metal.

A dissolução da pirita pelo cloro, em solução de ácido clorídrico, foi estudada em 1957[6]. A lixiviação de pirita pura com cloro foi estudada, em escala de laboratório, por outros grupos de pesquisadores.[5,7]

A eletrooxidação foi investigada pelo *U. S. Bureau of Mines*, tratando uma polpa constituída de grãos finos de minério de ouro, uma suspensão de solução de NaCl.[8,9] Testes iniciais foram conduzidos sobre minerais carbonáceos e vários parâmetros foram investigados, tais como: concentração salina, tempo de eletrólise, temperatura, densidade de corrente, tipo de eletrodo, espaçamento de eletrodos, tamanho da partícula do mineral e densidade da polpa. Nesses estudos as condições ótimas encontradas foram as seguintes: temperatura cerca de 40°C, concentração salina 10% p/v, densidade de polpa 40% e densidade de corrente 775-1163 A/m² de superfície anódica. Embora a cloração da pirita tenha sido estudada anteriormente, não houve nenhum trabalho sobre eletrooxidação de concentrado de pirita ou mineral pirítico em célula com eletrodos num mesmo compartimento.

2. OBJETIVO

Este estudo pretende investigar o mecanismo da eletrooxidação de sulfetos, em especial da pirita, presentes em concentrado de minério aurífero dito refratário, utilizando-se um reator de vidro com agitação mecânica. Foram considerados, para tanto, os efeitos da variação da densidade de corrente anódica e tempo de eletrólise.

3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

O processo eletroquímico aqui proposto tem suas fundamentações teóricas apresentadas com maior profundidade nas referências citadas acima, consistindo no uso de hipoclorito como agente oxidante, gerado como consequência da eletrólise de uma solução de NaCl. As reações eletródicas que ocorrem durante a eletrólise são mostradas a seguir.

O íon cloreto é oxidado a cloro no ânodo:



No catodo, acontece a redução da água com formação de íons hidroxila e hidrogênio:



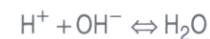
O cloro, produzido no ânodo, reage com água para produzir ácido hipocloroso:



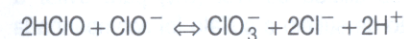
Em seguida acontece a dissociação desse ácido a hipoclorito e íons hidrogênio, reação que depende do pH da solução:



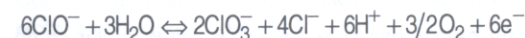
Já os íons hidroxila, produzidos no catodo, reagem com os íons hidrogênio para formar H₂O:



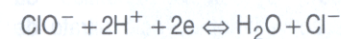
Com o decorrer da eletrólise, a produção de hipoclorito estabiliza-se, e isto é atribuído à produção de clorato por dois caminhos distintos; um químico, como mostra a reação a seguir:



e outro eletroquímico:



A redução eletroquímica do hipoclorito é também possível, como mostra a reação a seguir:



A oxidação da pirita pelo hipoclorito e ácido hipocloroso é representada pelas reações a seguir:



4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Uma amostra do concentrado foi homogeneizada, quarteada e enviada para a análise mineralógica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostrou que pirita era a espécie predominante (84%). A Tabela 1 mostra a composição mineralógica do material. O concentrado apresentou

granulometria variando entre 0.417 e 0.053 mm, com 50% do material abaixo de 0.074 mm.

Tabela 1 – Composição mineralógica

CONSTITUINTES	COMPOSIÇÃO (%)
Magnetita	3
Goetita	< 1
Pirita	84
Silicatos	12

O controle analítico da concentração de ouro nas amostras sólidas foi feito por ensaio por fusão (*fire assay*) em conjunto com a técnica instrumental de espectrometria de absorção atômica. Os sólidos, ao final do tratamento pré-oxidativo, foram lavados com solução diluída de HCl (5%) para evitar a hidrólise do ferro solúvel. A conversão de sulfeto a sulfato foi acompanhada pela análise de ferro em solução, por espectrometria de absorção atômica, bem como da concentração de sulfato, por gravimetria.

As soluções de NaCl foram preparadas com água deionizada e cloreto de sódio de grau analítico, sendo o ajuste do pH, durante o processo, feito com solução de HCl 12 M. O pH das soluções foi monitorado usando-se um potenciômetro Analion (modelo PM 600). O controle analítico da concentração de cloreto foi feito por titulação volumétrica pelo nitrato de prata, utilizando-se o cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador.

Os testes de eletrooxidação foram realizados galvanostaticamente (corrente constante), à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ C$), no sistema reacional da Figura 1.

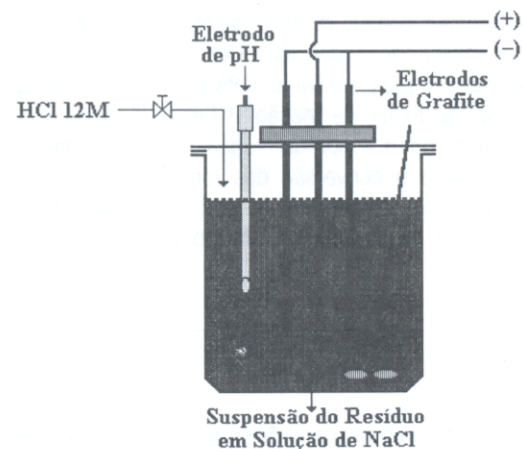


Figura 1 – Sistema reacional utilizado nos testes de eletrooxidação

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado anteriormente o ouro se encontra associado à matriz da pirita, como mostra a Figura 2.

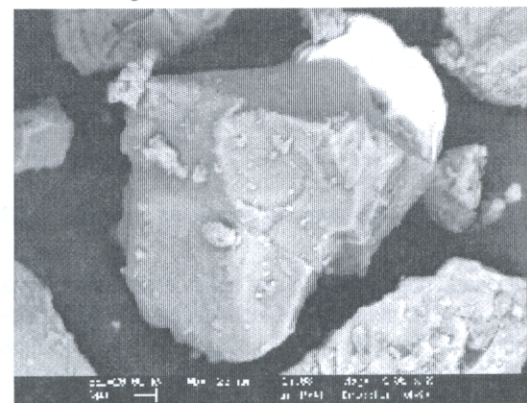


Figura 2 - Associação de ouro com pirita

Os testes de eletrooxidação mostraram que é possível a abertura da estrutura cristalina dos sulfetos, em particular da pirita, por ação das espécies

oxidantes geradas pelo contato do cloro gasoso com o meio aquoso (HClO e ClO⁻), resultado da oxidação dos íons cloreto. De início foram realizados testes galvanostáticos para avaliar a conversão de sulfeto (S⁼) a sulfato (SO₄²⁻) em função do tempo de reação. A Figura 3, a seguir, mostra que a conversão aumenta com o tempo de reação, visto que, como anteriormente mencionado, acontece a conversão dos íons hipoclorito (ClO⁻) a clorato (ClO₃⁻) aumentando, por conseguinte, o poder oxidante do meio reacional. Por outro lado, esse fenômeno é catalisado pelo abaixamento de pH da solução.

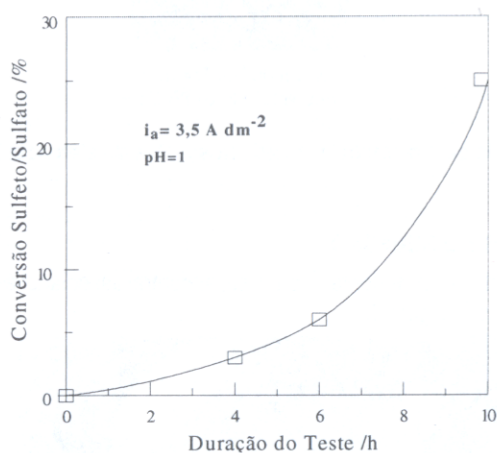


Figura 3 - Influência do tempo de reação na conversão S⁼/SO₄²⁻

Deve ser mencionado que, a medida que o pH decresce, a geração do ácido hipocloroso é favorecida, aumentando, conseqüentemente, o poder oxidante do meio reacional [4]. Esse fenômeno pode ser observado analisando-se o diagrama de estabilidade termodinâmica das espécies de cloro na Figura 4, a seguir.

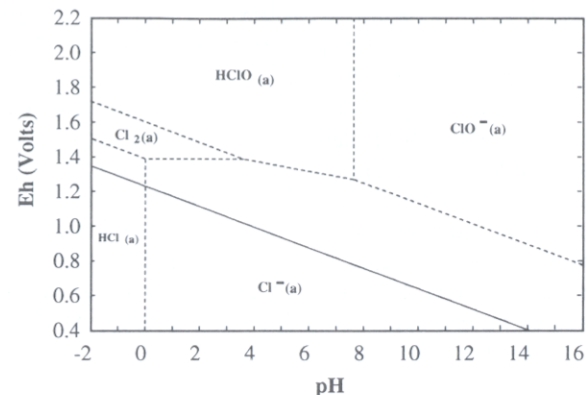


Figura 4 - Diagrama de estabilidade termodinâmica do sistema Cl-H₂O a 25°C

Em seguida foram realizados testes fixando-se o pH em 1 e o tempo de reação em 4 horas, variando-se a densidade de corrente anódica. Como mostra a Figura 5, a conversão do sulfeto (S⁼) a sulfato (SO₄²⁻) aumenta, consideravelmente, com a densidade de corrente, visto que se intensifica a produção de cloro e, conseqüentemente, dos íons oxidantes supracitados.

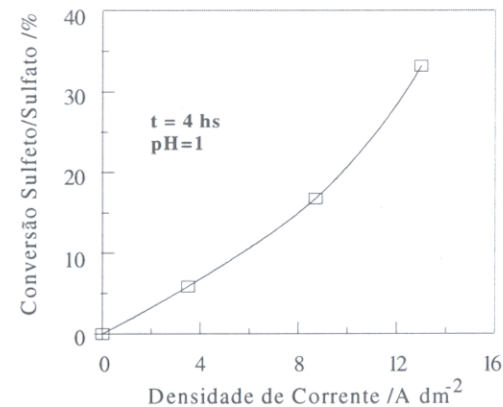


Figura 5 - Influência da densidade de corrente na conversão S⁼/SO₄²⁻

Considerando que a conversão de sulfeto a sulfato é uma função da disponibilidade das espécies oxidantes em questão (HClO , ClO^- e ClO_3^-), espécies essas geradas no seio da solução, a eficiência de corrente anódica corre por conta da oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso, sendo influenciada pela reação secundária de oxidação dos íons hipoclorito a clorato. Assim sendo, a eficiência de corrente decresce com o tempo de reação, visto que a reação anódica secundária é intensificada à medida que íons hipoclorito se acumulam no meio aquoso. Conseqüentemente, essa variação na eficiência de corrente, no decorrer da eletrooxidação, se reflete no aumento do consumo de energia do processo, que variou entre 140 kWh/tonelada de minério tratado para 220 kWh/t ao longo de 10 horas de tratamento, na densidade de corrente $3,5\text{A dm}^{-2}$.

6. CONCLUSÕES

Os resultados preliminares mostram que a eletrooxidação de sulfetos auríferos, ditos refratários, se mostrou bastante viável, visto que a conversão de sulfeto a sulfato foi evidenciada através da dependência direta do aumento da densidade de corrente anódica e do tempo de reação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq pelo suporte financeiro para a realização deste estudo.

BIBLIOGRAFIA

1. ARSLAN, F., DUBY, P. F. Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions, *Hidrometallurgy* 46, p. 157-169, 1997.
2. ANTONIJEVIC', M. M., DIMITRIJEVIC', M., JANKOVIC', Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hidrometallurgy* 46, p.71-83, 1997.
3. ANTONIJEVIC', M. M., DIMITRIJEVIC', M., JANKOVIC', Z. Investigation of pyrite oxidation by potassium dichromate, *Hidrometallurgy* 32, p.61-72, 1993.
4. SOBRAL, L.G.S. and et al. The eletroleaching of residues containing mercury, *Annals do III-International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry* p.175-189, 1996.
5. BAYARAKCEKEN, S. and et al. Kinetics of the chlorination of pyrite in aqueous suspension, *Hidrometallurgy* 25, p.27-36, 1990.
6. SHERMAN, M. I. and et al. Dissolution of pyrite in acid chlorine solutions, *J. Met.*, p.1386-1388, 1957.

7. VASILAKOS, N. P. and et al. Slurry-phase chlorination of iron pyrite in aqueous and organic media, *Fuel* 65, p.593-594, 1986.
8. SCHEINER, R. E. and et al. Processing refractory carbonaceous ores for gold recovery, *J.Met*, p.37-40, 1971.
9. SHEINER, B. J. and et al. Process for recovering gold from recovering carbonaceous ores, U.S.Pat. No. 3,639,925, 1972.