

# LIXIVIAÇÃO QUÍMICA DE COBRE, NA PRESENÇA DE ÍON FÉRRICO, A PARTIR DE UM MINÉRIO CONTENDO SULFETOS SECUNDÁRIOS DO METAL

E. A. R. Rojas, J. C. Balarini, A. Salum, T. L. S. Miranda.

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901.

email: [tania@deq.ufmg.br](mailto:tania@deq.ufmg.br)

## RESUMO

No presente trabalho, discute-se a lixiviação de sulfetos secundários de cobre, utilizando-se íon férrico como agente oxidante. A metodologia utilizada envolveu, primeiramente, a caracterização do minério contendo baixos teores de cobre, presente, principalmente, sob a forma dos minerais calcocita e covellita. Nos ensaios de lixiviação química, foram avaliados os efeitos das concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{3+}$  na solução lixiviante ( $1,0 - 20 \text{ g.L}^{-1}$ ), da temperatura ( $30 - 80^\circ\text{C}$ ), das concentrações iniciais de ácido sulfúrico ( $0,1 - 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e da granulometria do minério ( $-52$  a  $+148 \mu\text{m}$ ) sobre a cinética de lixiviação de cobre. Os resultados obtidos indicam a ocorrência de duas etapas, sendo a primeira rápida, apresentando uma extração de cobre de mais de 50% do metal nos primeiros 5 minutos, onde a calcocita é facilmente lixiviada, e a segunda, muito mais lenta, correspondente à lixiviação de covellita, para a qual sugere-se uma cinética mista, com a reação química na superfície do sulfeto como etapa controladora do processo, cuja energia de ativação aparente foi de  $51,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A extração de cobre mostrou-se fortemente dependente da temperatura e independente das concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{3+}$  para a faixa estudada, da granulometria do minério e da concentração de ácido sulfúrico para valores acima de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ . Foram alcançados 98% de extração de cobre, por meio da lixiviação química, realizada sob as seguintes condições experimentais: temperatura =  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4,0 \text{ g.L}^{-1}$ , porcentagem de sólidos = 1,0 % m/v, granulometria de  $-52 \mu\text{m} +44 \mu\text{m}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  e velocidade de agitação igual a  $500 \text{ min}^{-1}$ .

PALAVRAS-CHAVE: lixiviação química de cobre, calcocita, covellita, sulfetos secundários de cobre.

## 1. INTRODUÇÃO

O cobre é encontrado na natureza principalmente na forma de sulfetos, com ocorrência majoritária (cerca de 80% das reservas mundiais) em minérios que contêm Cu-Fe-S (Davenport *et al.*, 2002). Os principais minerais de cobre, em ordem de importância e abundância, são a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), a covellita ( $\text{CuS}$ ) e a bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_5$ ), sendo a extração de cobre desses minerais principalmente pela via pirometalúrgica. Em menor extensão, o cobre é encontrado, também, na forma de minerais oxidados (carbonatos, silicatos, hidroxissilicatos e sulfatos), sendo recuperado principalmente pela via hidrometalúrgica, devido ao fato de que os minerais oxidados de cobre se dissolvem mais facilmente em soluções ácidas do que os minerais sulfetados.

Materiais lixiviáveis encontram-se nos minérios principalmente sob a forma de óxidos, silicatos e, especialmente sulfatos. Para esses materiais, a lixiviação pode ser realizada tanto em meios oxidantes, como neutros ou básicos. Por outro lado, os sulfetos são altamente insolúveis em água e resistentes à lixiviação, fazendo-se necessário o estabelecimento de condições oxidantes fortes no meio.

No presente trabalho, discute-se a lixiviação de sulfetos secundários de cobre (calcocita e covellita) em meio oxidante, utilizando-se o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), pois este consiste em um potente e barato agente oxidante, que, presente em uma solução lixiviante, promove a dissolução de óxidos e sulfetos secundários de cobre. Os processos de lixiviação baseados em soluções sulfatadas ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) apresentam algumas vantagens potenciais sobre outros meios de lixiviação, como uma química de lixiviação mais simples e melhor entendida, além do fato de a recuperação de cobre a partir desses meios ser realizada por um processo direto (extração por solvente e eletrodeposição).

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho envolveu, primeiramente, uma caracterização mineralógica de amostras de minério secundário de cobre, em um equipamento de difratometria de raios-X da marca Philips Analytical, com a finalidade de caracterizar, qualitativamente, as diferentes fases cristalinas presentes no minério, nas diferentes granulometrias.

A análise química do minério foi realizada após a abertura do material com água régia, uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ). As concentrações do cobre, ferro e outros elementos no minério foram determinadas, empregando-se a técnica de absorção atômica em um equipamento GVC Avanta. Foi feito, também, um quarteamento do minério, nas diferentes faixas granulométricas, e diferentes amostras foram separadas para realização de ensaios com o objetivo de se determinar os parâmetros cinéticos associados à lixiviação química, na presença de íons férricos, dos sulfetos secundários de cobre (calcocita e covellita). Esse material foi submetido a uma análise química por faixa granulométrica.

No estudo da lixiviação química, foram avaliados, separadamente, os efeitos da temperatura (30 – 80 °C) de lixiviação, das concentrações iniciais de íon férrico (1,0 – 20  $\text{g.L}^{-1}$ ) e de ácido sulfúrico (0,1 – 1  $\text{mol.L}^{-1}$ ) na solução lixiviante e da granulometria (-210  $\mu\text{m}$  – +44  $\mu\text{m}$ ) do minério sobre a extração de cobre, a partir da amostra cabeça.

Para a determinação do percentual de extração em cada experimento, eram retiradas amostras em tempos diferentes e determinadas as concentrações de cobre e ferro total, pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica em um equipamento. A concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  era também acompanhada durante os experimentos, por meio de titulação da amostra com solução padronizada de dicromato de potássio 1,0 N. A concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  era determinada por diferença entre a concentração em ferro total e a concentração em  $\text{Fe}^{2+}$ . Os experimentos de lixiviação química foram realizados, sem réplica, em soluções de ácido sulfúrico contendo sulfato férrico, em diferentes concentrações, mantendo-se constante o volume de solução em 400 mL, o percentual de sólidos em 1,0% m/v e a velocidade de agitação em 500  $\text{min}^{-1}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização Química e Morfológica do Minério.

Foram determinadas as concentrações dos metais presentes da amostra cabeça submetida à análise química, mediante abertura com água-régia ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ ) e, em seguida, pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. Na Tabela I, são apresentados os resultados, em porcentagem de metal no minério, para a amostra cabeça e, na Tabela II, as concentrações de cobre e ferro, em porcentagem no minério, nas diferentes granulometrias em que foram realizados os experimentos. Observa-se um aumento no percentual de cobre e de ferro com o aumento do tamanho das partículas que sugerem a existência de algumas estruturas mais resistentes à moagem em faixas mais grossas, provavelmente, uma maior concentração de minerais sulfetados de cobre.

Tabela I - Análise química do minério secundário de cobre (amostra cabeça).

Elemento	Fe	Cu	Al	Mg	Ti	Zn
Porcentagem no minério	2,32	2,24	1,44	0,09	0,05	traços

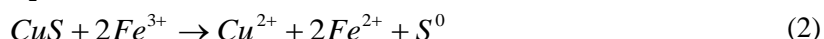
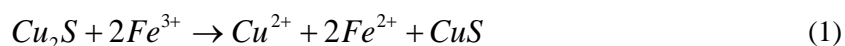
Tabela II - Análise química do minério secundário de cobre nas diferentes granulometrias.

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Elemento	
	Cu (%)	Fe (%)
-52 +44	1,37	2,36
-105 +75	1,92	2,80
-210 +148	2,18	3,43

Análises mineralógicas da amostra cabeça e de amostras correspondentes às granulometrias  $-210\mu\text{m} +148\mu\text{m}$  ( $-70\# +100\#$ ),  $-105\mu\text{m} +75\mu\text{m}$  ( $-150\# +200\#$ ) e  $-52\mu\text{m} +44\mu\text{m}$  ( $-270\# +325\#$ ) do minério foram realizadas utilizando a difração de raios-X, mostrando a predominância, em conteúdo de cobre, dos minerais sulfetados calcocita (presente em maior quantidade) e covellita, seguidos da bornita e calcopirita, além de outros minerais oxidados de cobre, e a presença majoritária de silicatos no minério, principalmente quartzo, que devido a picos de amorfização, impossibilitaram uma análise mais detalhada dos sulfetos presentes na amostra. Foram feitas, também, micrografias do minério após a lixiviação química, as quais mostraram que, praticamente, todo o cobre presente inicialmente no minério foi lixiviado.

#### 3.2. Lixiviação Química

Na Figura 1(a), são apresentadas as porcentagens de extração de cobre, com o tempo, em função das concentrações iniciais de íon férrico na solução lixiviante. Observa-se que não existe, essencialmente, uma dependência da extração de cobre com as concentrações do íon férrico para o intervalo de concentrações investigadas neste trabalho. Pode-se observar, também, uma rápida elevação do percentual de extração de cobre, em todas as concentrações de íon férrico, no intervalo de tempo de 0 a 5min, nos quais essa extração alcança valores de aproximadamente 50%. Esse elevado percentual de extração, já nos primeiros minutos, pode ser devido à presença de minerais oxidados de cobre no minério, uma vez que, estes possuem uma cinética de lixiviação mais rápida em comparação aos minerais sulfetados. Adicionalmente, esses resultados sugerem que a lixiviação química de minérios sulfetados secundários de cobre apresenta duas etapas, sendo a primeira muito rápida e completada em um tempo inferior a 5 min, em que a calcocita é facilmente lixiviada, e a segunda, muito mais lenta, correspondendo à lixiviação da covellita e/ou do sulfeto proveniente da primeira reação (composto intermediário –  $\text{CuS}$ ), de acordo com as Equações 1 e 2, conforme observado nos trabalhos realizados por Sullivan (1933), citado por Dutrizac e McDonald (1974a), Cheng e Lawson (1991a) e Ruiz *et al.*, (1998). Dependendo da composição mineralógica da amostra utilizada, a lixiviação ocorrerá segundo as Equações 1 e 2, para calcocita; caso a amostra apresente apenas a covellita como mineral sulfetado de cobre, somente a reação 2 irá acontecer.



A evolução das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  com o tempo também foi acompanhada, em função das quantidades iniciais de íon férrico, observando-se a mesma tendência da evolução das concentrações de cobre, mostrada na Figura 1(a). Esses resultados concordam com aqueles obtidos por Walsh (1986), em que, trabalhando com covellita sintética e com minérios de covellita metaestáveis ( $\text{Cu}_{1+x}\text{S}$ ), concluiu que a lixiviação de covellita conduz, principalmente, à liberação de cobre e à formação de enxofre elementar, encontrando relações  $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}_{\text{Extraído}}$  em torno de 2, cuja reação deveria ser representada conforme a Equação 2.

Pela análise da Figura 1(b), pode-se observar que a dissolução do cobre ocorre lentamente em temperaturas mais baixas, atingindo apenas 55% de extração de cobre a  $30^\circ\text{C}$ , porém, aumentando consideravelmente com o aumento da temperatura, alcançando 98% de extração a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . A velocidade de dissolução do sulfeto secundário de cobre é fortemente influenciada pela temperatura, pois os sulfetos tornam-se mais sensíveis ao ataque do agente oxidante ( $\text{Fe}^{3+}$ ), em temperaturas elevadas. De acordo com Sohn e Wadsworth (1979), uma característica dos processos fortemente dependentes da temperatura é que são controlados pela reação química.

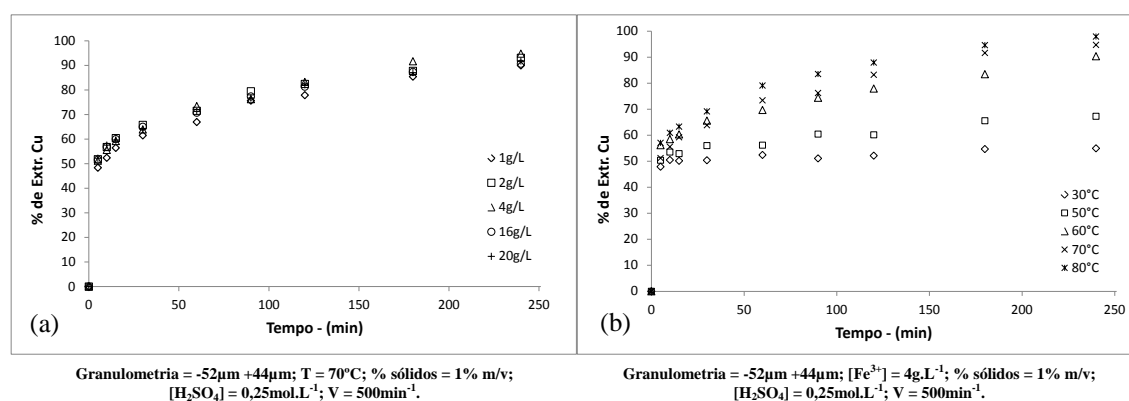


Figura 1 - % de  $\text{Cu}^{2+}$  extraído com o tempo em função da concentração inicial de  $\text{Fe}^{3+}$  (a) e da temperatura (b).

Os percentuais de extração de cobre com o tempo, em função das concentrações de ácido sulfúrico nas soluções de lixiviação, são apresentados na Figura 2(a). Como pode ser observado, a extração de cobre foi de aproximadamente 84% para uma concentração de ácido sulfúrico de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$ . Para concentrações do ácido acima desse valor, a extração de cobre tornou-se praticamente a mesma, atingindo 94% de extração. Esses resultados sugerem que, acima de um determinado valor, a lixiviação de cobre torna-se independente da concentração de ácido sulfúrico.

Os percentuais de extração de cobre com o tempo, em função da granulometria do minério são apresentados na Figura 2(b). Observa-se, pelas curvas obtidas, um comportamento similar da extração de cobre, para as três faixas de granulometria estudadas, com um percentual de extração próximo a 100%, após 240 minutos de reação.

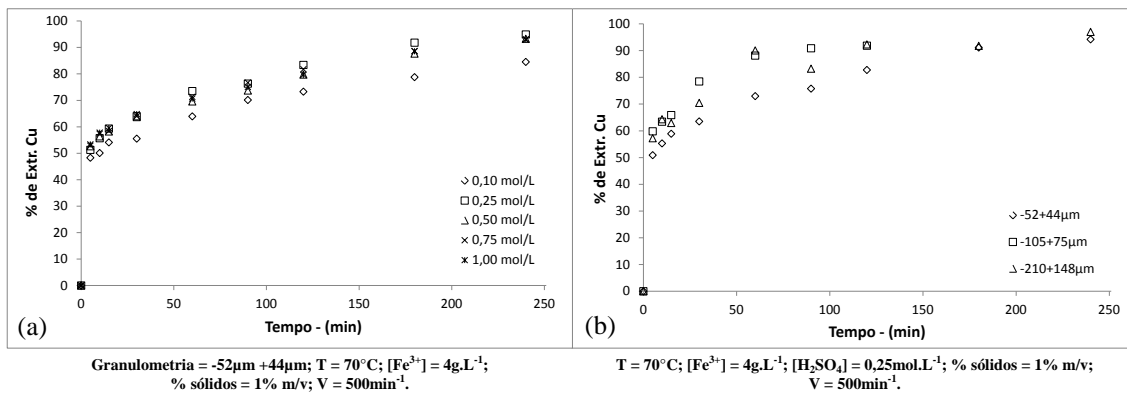


Figura 2 - % de Cu<sup>2+</sup> extraído com o tempo em função das concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) e da granulometria do minério (b).

### 3.3. Estudo cinético da lixiviação química (efeito da temperatura)

Por meio dos resultados obtidos, acredita-se que a lixiviação de calcocita (Eq. 1) tenha sido completada em menos de 5 minutos, pois a cinética de extração para esse minério é muito rápida, tendo-se, na maioria dos casos, 50% de extração nesse período. Como foram obtidos poucos dados experimentais nos primeiros cinco minutos da lixiviação, não foi possível encontrar um modelo para essa primeira etapa. Entretanto, de acordo com o trabalho de Sullivan (1933), citado por Dutrizac e McDonald (1974a), será admitido aqui, que essa primeira etapa poderia apresentar uma cinética linear ( $\alpha = kt$ ), com controle do processo por transferência de massa. Essa hipótese pode ser reforçada pela observação de que a lixiviação foi quase independente da granulometria.

Após a extração de aproximadamente 50% do cobre, ocorre uma mudança na cinética, correspondente à lixiviação de covellita (segundo período). Tendo em vista que a primeira etapa da lixiviação é muito rápida, com 50% de extração nos primeiros minutos do processo, os modelos propostos serão aplicados com a utilização de todos os dados obtidos nos experimentos de avaliação do efeito da temperatura sobre a lixiviação química.

A partir do estudo realizado do efeito da temperatura sobre a lixiviação de cobre, observou-se que as concentrações de Fe<sup>3+</sup> praticamente não variavam no intervalo de tempo estudado, para diferentes temperaturas. Sohn e Wadsworth (1979) mostraram que, para um sistema isotérmico, considerando reação de primeira ordem, irreversível, ocorrendo inicialmente em uma partícula esférica não porosa, os processos de reação química interfacial e transferência de massa podem ocorrer como as etapas controladoras do processo, independentemente ou atuando de forma complementar, apresentando os seguintes modelos:

1- Reação química na superfície do sulfeto, cuja relação de conversão em função do tempo é dada pela equação  $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k_1 t$ , em que  $\alpha$  é a fração de cobre lixiviado,  $t$  é o tempo e  $k_1$  é a constante da taxa de lixiviação de cobre. Quando o processo é controlado pela reação química, um gráfico do termo à esquerda da equação acima em função do tempo gera uma linha reta, com inclinação igual a  $k_1$ . A constante da taxa de lixiviação pode ser obtida pela equação  $k_1 = [Fe^{3+}]k / r_0$  (tempo<sup>-1</sup>), sendo  $[Fe^{3+}]$  a concentração de íon férrico,  $k$  a constante da reação e  $r_0$  o raio da partícula.

2 - Difusão através da camada superficial, quando a difusão do íon Fe<sup>3+</sup> através da camada de produtos de reação (a qual poderia ser o enxofre elementar) é a etapa controladora do processo, o modelo de difusão pode ser representado pela  $\left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}\right] = k_2 t$ , sendo  $\alpha$  a fração de cobre lixiviado,  $t$  o tempo e  $k_2$  a constante da taxa de lixiviação de cobre. Se o processo é controlado pela difusão através da camada superficial, ao se construir um gráfico do termo à esquerda da equação acima em função do tempo,

obtem-se uma linha reta, com inclinação igual a  $k_2$ , sendo  $k_2$  obtido por meio da seguinte expressão:  $k_2 = 2V[Fe^{3+}]D/\sigma r_0^2$  (tempo<sup>-1</sup>), em que  $V$  é o volume específico da covellita,  $[Fe^{3+}]$  é a concentração de íon férrico,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $\sigma$  é um fator estequiométrico e  $r_0$  é o raio da partícula.

Outros trabalhos realizados com essa mesma amostra mineral (Rojas, 2009) permitiram visualizar em uma micrografia a presença de uma camada de enxofre elementar após a lixiviação química do mineral. Assim, acredita-se que o modelo de núcleo não reagido seja adequado para representar a lixiviação de cobre a partir de sulfetos secundários, pois, de acordo com esse modelo, há a formação de um produto sólido que permanece aderido à superfície das partículas.

Nas Figuras 3(a) e 3(b), são apresentados os gráficos obtidos pela aplicação dos dados experimentais aos dois modelos propostos, cujas inclinações das respectivas retas fornecem os valores das constantes  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente.

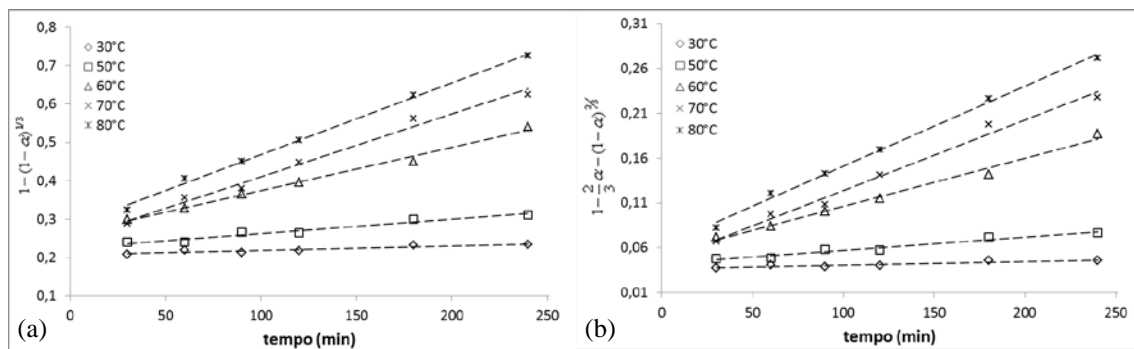


Figura 3 – Linearização dos dados cinéticos. (a) Reação química na superfície do sulfeto ( $k_1$ ) e (b) Difusão através da camada superficial ( $k_2$ ).

Na Tabela III, são mostrados os valores de  $k_1$  e  $k_2$  obtidos para o intervalo de temperaturas estudado. Observa-se que os valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) são praticamente iguais para os dois coeficientes, indicando que, em uma análise preliminar, qualquer um dos dois modelos poderia representar o processo de dissolução do cobre.

Tabela III-Valores de  $k$  e  $R^2$

Temperatura (°C)	$k_1 \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$ ( $k_1$ )	$k_2 \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$ ( $k_2$ )
30	0,1352	0,8375	0,0460	0,8466
50	0,4134	0,9553	0,1596	0,9638
60	1,2051	0,9899	0,5559	0,9927
70	1,7501	0,9863	0,8136	0,9912
80	2,0108	0,9918	0,9425	0,9942

Apesar das divergências observadas entre alguns autores, a energia de ativação aparente, calculada a partir da Equação de Arrhenius, pode servir como parâmetro auxiliar na definição da etapa controladora do processo. Segundo Sohn e Wadsworth (1979), energias de ativação aparentes menores que 5,0 kcal.mol<sup>-1</sup> indicam que a etapa controladora do processo é a difusão do reagente através da camada superficial e, entre 10 e 25 kcal.mol<sup>-1</sup>, a etapa controladora é a reação química. A energia de ativação aparente pode ser determinada por meio da construção de um gráfico (Gráfico de linearização da Equação de Arrhenius (ln(k) em função do inverso da temperatura), conforme mostrado nas Figuras 4(a) e 4(b), elaboradas para obtenção dos valores de  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente.

Na Tabela IV, é apresentado um resumo da aplicação da Equação de Arrhenius para ambos os casos. De acordo com os valores de energia de ativação aparente obtidos, há evidências de que a etapa controladora do processo seja a reação química na superfície do sulfeto.

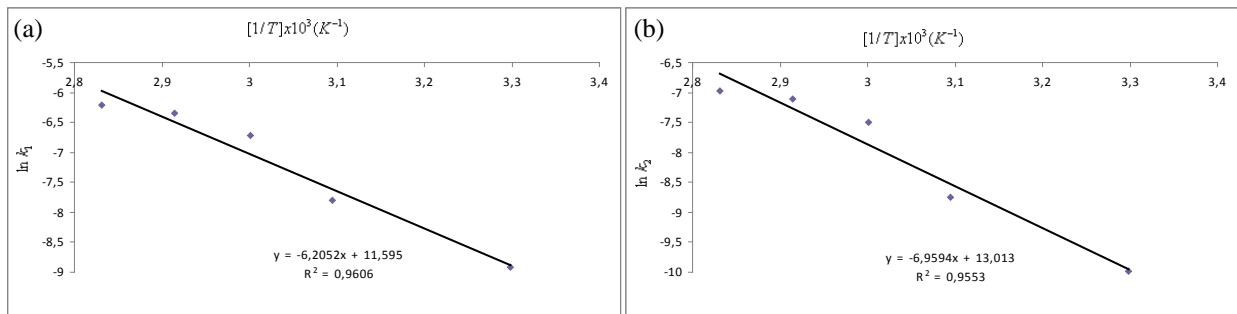


Figura 4 - Linearização da Equação de Arrhenius. (a) modelo 1 e (b) modelo 2.

No presente trabalho, não se pode concluir que a reação química seja a única etapa controladora do processo, pois, além das evidências apresentadas de formação de uma camada de enxofre elementar sobre a superfície do minério durante a lixiviação, o valor de energia de ativação aparente obtido ( $k$  em torno de 12 kcal/mol) está muito próximo do intervalo correspondente a uma cinética mista (5 e 10 kcal/mol), conforme proposto por Sohn e Wadsworth (1979). Os dados apresentados apontam, portanto, para uma cinética de controle misto no segundo período de lixiviação, com predominância do controle da reação química na superfície do sulfeto.

Tabela IV - Energias de ativação aparentes.

	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
Reação química ( $k_1$ )	51,6	12,1
Difusão ( $k_2$ )	57,9	13,8

#### 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, observou-se por meio da caracterização química que houve um aumento da concentração de cobre e de ferro com o aumento do tamanho das partículas. Quanto à lixiviação química do minério, pode-se afirmar que ela apresenta duas etapas, sendo a primeira muito rápida e completada em um tempo inferior a 5min, apresentando cinética linear, onde a calcocita é facilmente lixiviada, e a segunda correspondendo à lixiviação da covellita, a qual sugere uma cinética mista, com a reação química na superfície do sulfeto como a etapa controladora do processo, cuja energia de ativação aparente foi de 51,6 kJ/mol. A taxa de dissolução de cobre é fortemente dependente da temperatura, independente das concentrações de  $Fe^{3+}$  para valores entre 1,0 e 20 g.L<sup>-1</sup>, independente da concentração de ácido sulfúrico, para valores acima de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> e da granulometria do minério. O percentual de extração de cobre de foi de 98%, alcançado após 250 minutos de lixiviação química, realizada sob as seguintes condições experimentais: temperatura = 80°C [ $Fe^{3+}$ ] = 4,0 g.L<sup>-1</sup>, porcentagem de sólidos = 1,0% m/v, granulometria de - 52  $\mu$ m +44  $\mu$ m, [ $H_2SO_4$ ] = 0,25 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de agitação igual a 500 min<sup>-1</sup>.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cheng, C. Y. e Lawson F. The Kinetics of Leaching Chalcocite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions. *Hydrometallurgy*. v. 27, p 249 – 268, 1991a.

Davenport W. G. *et al.* Extractive Metallurgy of Copper. 4<sup>a</sup> ed. Pergamon, Tucson, p 1 – 11 e 289 – 303, 2002.

Dutrizac, J. E. e McDonald, R. J. C. *Ferric Ion as a Leaching Medium*, Minerals Science and Engineering, v. 6, p. 59 – 72, 1974a.

Dutrizac, J. E. e McDonald, R. J. C. The Kinetics of Dissolution of Covellite in Acidified Ferric Sulphate Solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*. v. 13, p 423 – 433, 1974b.

Ruiz M. C., Honores S. e Padilla R., Leaching kinetics of digenite concentrate in oxygenated chloride media at ambient pressure, *Metallurgical and Materials Transactions B* 29, p. 961–969, 1998.

Sohn, H. Y. e Wadsworth, M. E. *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Plenum Press, Salt Lake City, pp. 11 – 14 e 133 – 186, 1979.

***Sullivan, J. D. Chemical and Physical Features of Copper Leaching. Trans. Am. Inst. Min. Metall., 106:515-546, 1933.***

Walsh C. A., Rimstidt J. D. Rates of reaction of covellite and blaubleibender covellite with ferric iron at pH 2.0, *The Canadian Mineralogist*, 24, p. 35-44, 1986.