

## **ESTUDO CINÉTICO DE LIXIVIAÇÃO DE CALCOPIRITA COM SULFATO FÉRRICO E ÍONS CLORETO**

**CRUZ, D.G.<sup>1</sup>, LEÃO, V.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto. danyelgc@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Ouro Preto. versiane@demet.em.ufop.br

### **RESUMO**

O presente trabalho teve por objetivo estudar a cinética de lixiviação de uma amostra de calcopirita com íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Avaliou-se o efeito dos parâmetros que influenciam no rendimento da reação de dissolução do cobre como a temperatura, a concentração de íons cloreto e a agitação do sistema. Para tal, foram realizados ensaios em bancada com soluções lixiviantes de sulfato férrico com concentração de 1mol/L, variando-se a temperatura desde 70°C até 95°C, e analisando a influência da concentração de NaCl na cinética de lixiviação. Nesse caso, foram utilizadas concentrações variando de zero até 2mol/L de íons cloreto na solução lixivante. A temperatura aumentou consideravelmente o rendimento do processo enquanto o cloreto de sódio aumentou a extração de cobre nos experimentos realizados em sua presença. Os dados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo do núcleo não reagido. Na análise cinética, concluiu-se que o modelo que melhor se ajusta aos resultados é o de controle por reação química com energia de ativação de 75,2kJ/mol e ordem da reação em relação ao íon cloreto igual a 0,6.

**PALAVRAS-CHAVE:** cinética; lixiviação; calcopirita.

### **ABSTRACT**

This work aimed at investigating the leaching kinetics of chalcopyrite with Fe(III) ions. It was assessed the effects of temperature, stirring rate as well as chloride ion concentration on copper extraction. Batchwise experiments were carried out with a 1mol/L ferric sulfate solution in the temperature range 70-95°C and NaCl concentrations of up to 2mol/L. Both temperature and presence of sodium chloride remarkably increased copper extraction. The shrinking core model was used for the kinetics analysis and revealed that the leaching process is chemically controlled with an activation energy of 75.2kJ/mol and reaction order with respect to chloride ions of 0.6.

**KEYWORDS:** kinetics; leaching; chalcopyrite.

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos para extração de metais a partir de seus minérios podem ser divididos, basicamente, em duas classes: os processos pirometalúrgicos e os processos hidrometalúrgicos. Nesse contexto, a lixiviação, que consiste na solubilização do metal de interesse com o uso de soluções lixiviantes adequadas, é uma etapa fundamental da hidrometalurgia (Fernandes *et al.*, 2007, apud Porcaro, 2010).

Dos sulfetos de cobre, a calcopirita é o mais refratário aos processos hidrometalúrgicos. Sua destinação é, portanto, para os processos pirometalúrgicos. A hidrometalurgia aplicada à dissolução do cobre presente na calcopirita tem foco nos minérios e concentrados com elevado teor de impurezas, tais como flúor e arsênio, que não são viáveis para processamento pirometalúrgico. Tendo em vista o vasto campo de aplicação dos processos hidrometalúrgicos na área dos metais não ferrosos, muitos estudos têm sido realizados na intenção de otimizar os processos e obter melhores rendimentos, principalmente pelo fato de que, com o passar dos anos, se torna cada vez mais comum e necessário trabalhar com minérios cada vez mais pobres, com menores teores do(s) metal(is) de interesse (Porcaro, 2010).

O desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo o estudo da cinética de lixiviação de uma amostra de calcopirita em meio sulfato, na presença e na ausência de íons cloreto. Avaliou-se os efeitos da variação dos parâmetros concentração dos reagentes, temperatura e a presença do íon cloreto, na cinética de lixiviação da calcopirita em soluções de sulfato férrico, utilizando-se o modelo do núcleo não reagido.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Caracterização da amostra de calcopirita

Foi usada uma amostra da calcopirita contendo 32% de cobre, partículas abaixo de 40 $\mu$ m, com um diâmetro médio de 10,6 $\mu$ m e um valor de  $d_{50}$  de 9,3 $\mu$ m (análise granulométrica realizada em um granulômetro a laser, Cilas 1064). Essa amostra foi previamente lavada com solução ácida (1HCl:1H<sub>2</sub>O) para remoção de produto de oxidação.

Empregou-se a técnica de difratometria de raios X, (equipamento Shimadzu 6000) para confirmar a calcopirita como a principal fase mineralógica presente e comprovar que o produto de oxidação foi removido, justificando a etapa de lavagem ácida da amostra calcopirítica para que a análise cinética seja feita de forma correta.

### 2.2. Ensaios de lixiviação

Os ensaios de lixiviação química foram realizados em batelada, utilizando um reator cilíndrico encamisado de vidro, com volume de 500mL. O sistema contendo a polpa foi agitado por meio de um agitador magnético com controle de velocidade. A temperatura do sistema foi controlada por meio de circulação de água quente, com auxílio de um banho termostaticado, com bomba de circulação externa.

Foram recolhidas amostras de 3mL em intervalos regulares de tempo para a determinação do teor de cobre, determinando assim a evolução da dissolução do metal. Essa análise química foi realizada no equipamento ICP-OES, modelo Varian 725. Os ensaios foram realizados com duração de 120 minutos, recolhendo-se uma amostra para análise a cada 10 minutos na primeira hora de ensaio. As

amostras seguintes foram retiradas a cada 20 minutos, sendo a última retirada no tempo de 120 minutos, totalizando 10 amostras.

As condições e concentrações estabelecidas para a realização dos ensaios foram as seguintes: concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  de 1mol/L, agitação do sistema de  $850\text{min}^{-1}$ , solução de ácido sulfúrico de concentração 1mol/L e 0,1% de sólidos (1g/L). A solução lixiviante foi preparada a partir dos reagentes ácido sulfúrico P.A e sulfato férrico P.A. Foram avaliados e comparados os resultados da lixiviação realizada em um meio contendo sulfato férrico na ausência e na presença de cloreto de sódio P.A (até a concentração de 2 mol/L).

Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis na cinética de dissolução da amostra calcopirítica: agitação, concentração de NaCl e temperatura entre  $70^\circ\text{C}$  e  $95^\circ\text{C}$ .

O modelo do núcleo não reagido foi aplicado aos resultados obtidos, para determinação da etapa controladora do processo, bem como a respectiva energia de ativação e ordem da reação em relação ao íon cloreto.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Influência dos parâmetros

##### 3.1.1. Tempo de ensaio

Para definir um tempo satisfatório para a realização dos ensaios, foram conduzidos experimentos preliminares com duração de 5h (300 minutos) em três temperaturas. Principalmente para as temperaturas de  $70^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$  foi observado que, após um período de cerca de 150 minutos, a velocidade de extração de cobre diminuiu consideravelmente, figura 1.

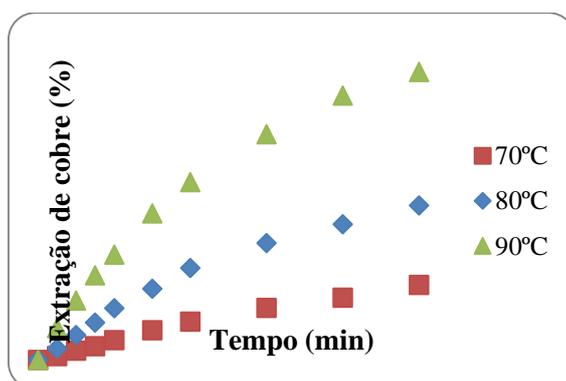


Figura 1. Extração de cobre da amostra calcopirítica para lixiviação em meio sulfato, para tempo de ensaio de 300 minutos. Concentração de 1mol/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , 1mol/L de ácido sulfúrico, 1g/L de sólidos, agitação de  $850\text{min}^{-1}$  e temperaturas de  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ .

Tendo isso em vista e também com base nos resultados do trabalho anterior de Porcaro (2010), que também realizou um estudo cinético de lixiviação de calcopirita em meio sulfato, adotou-se o tempo de 120 minutos para a realização dos ensaios cinéticos. Porcaro (2010) verificou que em tempo de cerca de 2h já ocorria a passivação da superfície da partícula, diminuindo consideravelmente a cinética de lixiviação em tempos superiores a esse.

### 3.1.2. Efeito da agitação

A fim de se eliminar o efeito da difusão no filme líquido sobre a cinética de lixiviação, estudou-se o efeito da agitação na dissolução do cobre da amostra calcopirítica. Para tal, realizou-se ensaios no intervalo de  $350\text{min}^{-1}$  a  $1100\text{min}^{-1}$ , na temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . A figura 2 mostra o resultado obtido em tais ensaios.

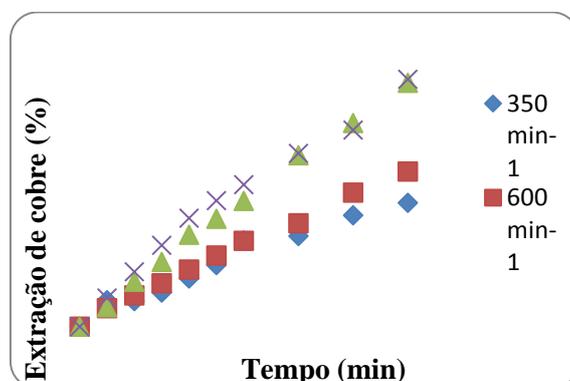


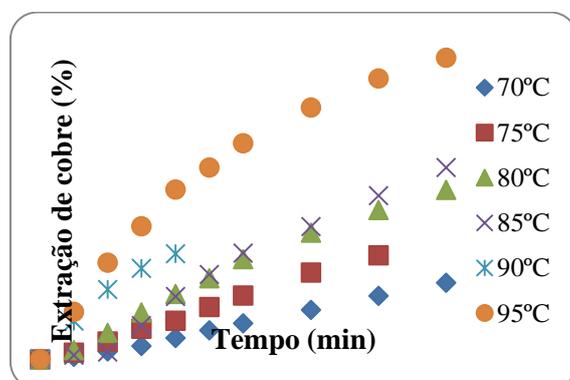
Figura 2. Efeito da velocidade de agitação na extração de cobre da amostra calcopirítica lixiviada em meio sulfato. Concentração de  $1\text{mol/L}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $1\text{mol/L}$  de ácido sulfúrico,  $1\text{g/L}$  de sólidos e temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

A partir de  $850\text{min}^{-1}$ , a agitação deixa de ter efeito sobre a extração do cobre. Assim a velocidade de agitação de  $850\text{min}^{-1}$  foi escolhida para a realização dos demais ensaios de lixiviação. Nessa condição, considera-se que a difusão no filme não controla a cinética de dissolução.

### 3.1.3. Efeito da temperatura

Sabe-se que a temperatura exerce grande influência na cinética da reação de dissolução do cobre. A figura 3 apresenta esse efeito sobre a extração do metal.

Comparando-se as extrações obtidas nos dois extremos de temperaturas utilizadas, ou seja,  $70^\circ\text{C}$  e  $95^\circ\text{C}$ , verifica-se nitidamente um aumento na extração do cobre, que passou de  $3,6\%$  para  $14,2\%$ , respectivamente (após 2h de ensaio). Conforme reportado por vários autores, a cinética de lixiviação de calcopirita na presença de íons férrico cresce com o aumento da temperatura (Carneiro, 2005; Córdoba *et al.*, 2008 e Busang and Poole, 2009).



### 3.1.4. Efeito da concentração de íons cloreto na dissolução do cobre

Esses ensaios foram realizados em meio sulfato a 80°C, variando-se a concentração de cloreto de sódio. A figura 4 mostra os resultados obtidos nessa etapa dos experimentos.

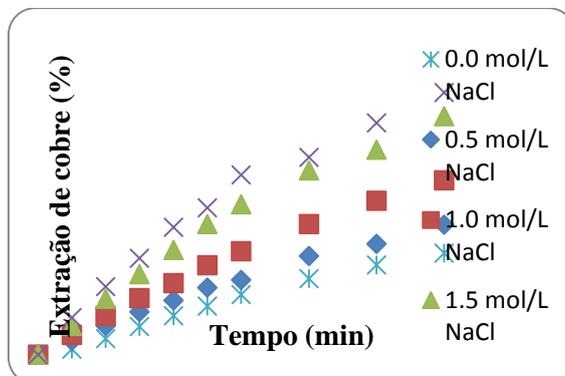


Figura 4. Efeito da concentração de íons cloreto (adição de cloreto de sódio) na extração de cobre da amostra de calcopirita lixiviada em meio sulfato. Concentração de 1mol/L de  $Fe^{3+}$ , 1mol/L de ácido sulfúrico, 1g/L de sólidos, temperatura de 80°C e agitação de 850min<sup>-1</sup>.

Observa-se que a adição de cloreto de sódio melhorou consideravelmente a taxa de dissolução do cobre, principalmente para concentrações de 1mol/L e 1,5mol/L. Para exemplificar, o ensaio realizado sem adição de cloreto de sódio resultou numa extração de 8,0% Cu, após 2h de ensaio. Com a adição de cloreto de sódio, a extração passou para 13,7% Cu e 18,8% Cu para as concentrações de 1mol/L e 1,5mol/L de cloreto de sódio, respectivamente. Em seu trabalho, Porcaro (2010) obteve uma extração de 16% Cu nos ensaios conduzidos na ausência do sal, 28% Cu para ensaios realizados com 1mol/L e 32% Cu, no caso da concentração de 1,5mol/L de NaCl (tempo de ensaio de 2h).

Em seu trabalho, Lu *et al.* (2000) atribuem o efeito benéfico da presença do íon cloreto na cinética de lixiviação a uma mudança na morfologia da camada de enxofre formada que aumentou a taxa de difusão dos reagentes e produtos no filme passivo (Lu *et al.* 2000, apud Carneiro, 2005).

## 3.2. Análise cinética

A possibilidade de controle por difusão na camada limite foi desconsiderada, pois conforme observado na figura 2, foi escolhido um valor de velocidade de agitação que não afeta a dissolução do metal.

### 3.2.1. Etapa controladora

A figura 5 apresenta o ajuste dos dados experimentais à equação 1, para as temperaturas de 70°C a 95°C. O ajuste resultou em bons valores de  $R^2$ , sugerindo que a reação química é a etapa controladora da reação de dissolução da calcopirita no intervalo de temperatura considerado.

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = K_R \cdot t, \quad K_R = \frac{b \cdot k \cdot [\text{reagente}]^n}{\rho_{\text{solido}} \cdot r_o} \quad (1)$$

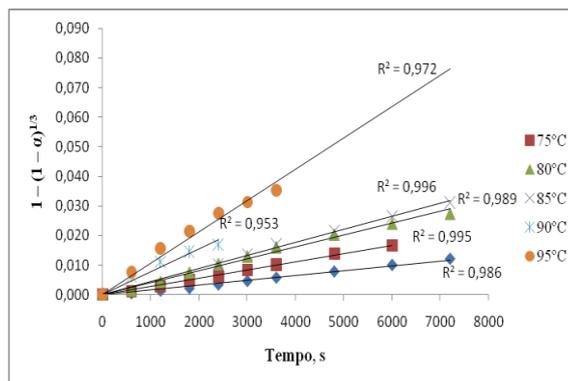


Figura 5. Ajuste dos dados experimentais ao modelo do núcleo não reagido com controle por reação química. Temperatura entre 70°C e 95°C concentração de 1mol/L de Fe<sup>3+</sup>; 1mol/L de ácido sulfúrico; 1g/L de sólidos; velocidade de agitação de 850min<sup>-1</sup>.

Também foi conduzido o ajuste dos dados experimentais à equação que representa o controle por difusão através da camada de produtos, no intervalo de temperatura estudado, porém os dados não resultaram num bom ajuste. Infere-se, portanto, que o mecanismo de controle seja reação química.

### 3.2.2. Energia de ativação

Sabe-se que a temperatura tem um efeito importante na cinética de lixiviação, exercendo grande influência na taxa de dissolução do cobre. A dependência da velocidade de reação com a temperatura, que é expressa pela energia de ativação da reação, segue a equação de Arrhenius (Levenspiel, 1999).

A figura 6 mostra o ajuste realizado para os dados experimentais, considerando o controle por reação química no intervalo de 70°C a 95°C.

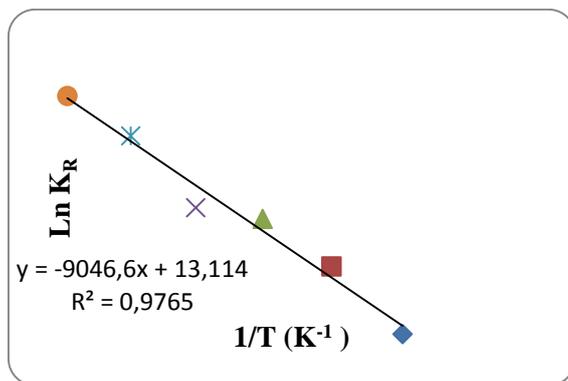


Figura 6. Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação do processo de lixiviação da calcopirita. Temperatura entre 70°C e 95°C; Concentração de 1mol/L de Fe<sup>3+</sup>; 1mol/L de ácido sulfúrico; 1g/L de sólidos; velocidade de agitação de 850min<sup>-1</sup>.

Nessa faixa de temperatura, o valor obtido para a energia de ativação (E) foi de 75,2kJ/mol, o que é coerente com a literatura, que apresenta valores de energia de ativação nessa ordem de grandeza para controle por reação química (Carneiro, 2005; Porcaro, 2010).

### 3.2.3 Ordem da reação em relação ao íon cloreto

Nessa etapa do estudo, os ensaios foram realizados a 80°C, utilizando-se a concentração de ácido sulfúrico e íons férrico de 1mol/L, velocidade de agitação de 850min<sup>-1</sup> e concentração de íon cloreto entre 0,5mol/L e 2,0mol/L (figura 4). A partir dos dados experimentais, construiu-se o gráfico Log(K<sub>R</sub>) versus Log[Cl<sup>-</sup>] para determinar a ordem da reação, como mostra a figura 7.

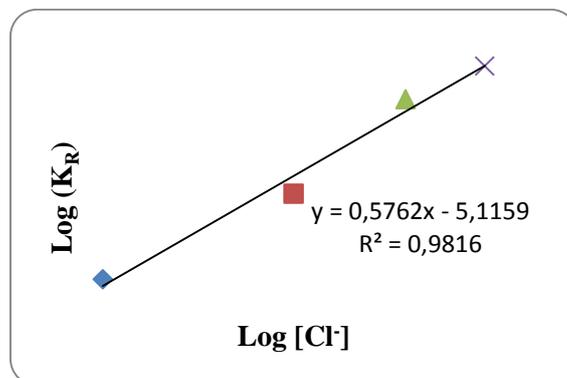


Figura 7. Gráfico Log(K<sub>R</sub>) versus Log[Cl<sup>-</sup>], para os ensaios realizados a 80°C, com adição de cloreto de sódio. Concentração de 1mol/L de Fe<sup>3+</sup>; 1mol/L de ácido sulfúrico; 1g/L de sólido; agitação 850min<sup>-1</sup>.

A ordem da reação equivale ao coeficiente angular (inclinação) da reta. Nesse caso o valor obtido foi 0,6. Nesse caso específico, a literatura não relata valores de ordem de reação, mas o valor próximo a 0,5 pode sugerir participação do íon Cl<sup>-</sup> no mecanismo eletroquímico de oxidação.

## 4. CONCLUSÕES

No presente estudo, observou-se a forte influência da temperatura na extração de cobre presente na calcopirita. Tal extração passou de 3,6% para 14,2% quando a temperatura de ensaio passou de 70°C para 95°C, ao final de 2h de ensaio. Esse aumento de 294% mostra claramente o efeito positivo da temperatura na cinética de lixiviação.

A presença de íons cloreto no meio sulfato proporcionou uma melhora significativa nos níveis de extração de cobre, sendo esse efeito mais pronunciado para concentrações de 1mol/L e 1,5mol/L, resultando em extrações de 13,7% e 18,8%, respectivamente. Os dados experimentais foram aplicados no modelo do núcleo não reagido, que indicou o controle por reação química, com energia de ativação igual a 75,2kJ/mol. Esses ensaios, realizados a 80°C, também permitiram calcular a ordem da reação em relação ao íon cloreto, que resultou no valor 0,6.

## 5. REFERÊNCIAS

BUSANG, K., POOLE, C. 2009. Ferric chloride leaching of copper from chalcopyrite. School of Process, Environmental and Materials Engineering, Faculty of Engineering.

CARNEIRO, M.F.C., LEÃO, V.A. Lixiviação da calcopirita com cloreto férrico e cloreto de sódio. 2005. Metalurgia e Materiais, Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 58(3): 231-235.

CARNEIRO, M.F.C. Lixiviação da calcopirita com soluções de íons férrico e íons cloreto. 2005. 141p. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Escola de Minas, UFOP, Ouro Preto.

CARNEIRO, M.F.C., LEÃO, V.A., 2007. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopirite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 87(3-4): 73-82.

CÓRDOBA, E.M., MUÑOZ, J.A., BLÁZQUEZ, M.L., GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A., 2008. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part I, II e III. *Hydrometallurgy*, 2008.

FERNANDES, F.R.C.; MATOS, G.M.M.; CASTILHOS, Z.C.; LUZ, A.B. Tendências Tecnológicas Brasil 2015 Geociência e Tecnologia Mineral, capítulo 4, Hidrometalurgia, Ciminelli, V.S.T., CETEM/MCT 2007, pp. 157-174. Apud PORCARO, R.R. Estudos cinéticos de lixiviação de calcopirita. 2010. 62p. Monografia de graduação em Engenharia Metalúrgica. Escola de Minas, UFOP, Ouro Preto.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. *Chemical Engineering Science*, Volume 35, Issue 9, 1980, pp. 1821-1839.

LU, Z. Y.; JEFFREY, M. I. E LAWSON, F., 2000. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopirite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 56: 189-202. Apud CARNEIRO, M.F.C. Lixiviação da calcopirita com soluções de íons férrico e íons cloreto. 2005. 141p. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Escola de Minas, UFOP, Ouro Preto.

PORCARO, R.R. Estudos cinéticos de lixiviação de calcopirita. 2010. 62p. Monografia de graduação em Engenharia Metalúrgica. Escola de Minas, UFOP, Ouro Preto.