

Lixiviação da calcopirita com cloreto férrico e cloreto de sódio

Maria Fernanda Coimbra Carneiro

*Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
Departamento de Engenharia de Minas/EM/UFOP
E-mail: mafernac@pop.com.br*

Versiane Albis Leão

*Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica/EM/UFOP
E-mail: versiane@demet.em.ufop.br*

Resumo

Esse trabalho visou a estudar o comportamento de dissolução da calcopirita com soluções oxigenadas de cloreto férrico e de sódio, levando-se em conta variáveis de processo, como pH, concentração de íons férrico e concentração de cloreto de sódio, fazendo uma abordagem morfológica dos resíduos de lixiviação, a partir de análises de MEV e de medidas de superfície específica e de porosidade. A dissolução de cobre da calcopirita mostrou-se independente do pH, diretamente proporcional à concentração de cloreto de sódio e inversamente proporcional à concentração de íons férrico. A presença de cloreto de sódio alterou a morfologia da camada do produto de lixiviação da calcopirita, o que contribuiu para o aumento da dissolução de cobre no sistema.

Palavras-chave: Calcopirita, íons férrico, íons cloreto, lixiviação, morfologia.

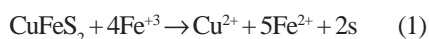
Abstract

This work sought to study the behavior of chalcopyrite in dissolution with oxygenated solutions of ferric and sodium chloride. Studied were the effects of the following process variables: pH, ferric ion concentration and sodium chloride concentration on copper dissolution. A morphologic characterization of reaction products was also performed by SEM analyses along with specific surface area and porosity measurements. The dissolution of copper from chalcopyrite showed to be independent of pH, directly proportional to the sodium chloride concentration, and inversely proportional to the ferric ion concentration. The presence of sodium chloride changed the morphology of the product layer and contributed to the increase of copper dissolution in the reacting system.

Keywords: Chalcopyrite, ferric ions, chloride ions, leaching, morphology.

1. Introdução

O cobre ocorre na crosta terrestre predominantemente como sulfetos. Entre os minerais sulfetados de cobre, a calcopirita é o mais abundante. Soluções de cloreto férrico são usadas na hidrometalurgia de minérios sulfetados de cobre como fonte de íons Fe^{3+} , um bom agente oxidante. A oxidação da calcopirita por íons férrico é representada estequiometricamente pela reação global (Gupta & Mukherjee, 1990):



Porém, durante a lixiviação da calcopirita, ocorre a passivação da superfície do mineral, fenômeno que diminui a taxa de reação e, conseqüentemente, a dissolução do metal. A passivação da calcopirita ocorre devido à formação de um filme que dificulta o prosseguimento da reação de dissolução (Warren et al., 1982; Mateos et al., 1987; Hackl et al., 1995; Elsherief, 2002).

A passivação da calcopirita tem sido muito pesquisada atualmente, devido às suas implicações práticas. Lu et al. (2000) estudaram o efeito de íons cloreto na dissolução do mineral em soluções ácidas oxigenadas e concluíram que a presença de NaCl, na solução lixivante, promoveu a formação de uma camada de enxofre poroso, favorecendo a difusão dos reagentes através do filme de enxofre (produto da reação) e a continuação da reação na superfície do mineral.

A adição de cloreto de sódio na solução lixivante de sulfetos de cobre também foi estudada por Winand (1991). Porém este atribuiu à formação de complexos de cloro e cobre como sendo o fator determinante do aumento da taxa de lixiviação, pelo aumento da solubilidade de cobre no sistema $\text{Cl}^-/\text{Cu(II)}$ e/ou Cu(I) .

Levando-se em conta que foi sugerido que o NaCl atua sobre a camada de enxofre elementar e também sobre a solubilidade de complexos de cobre no meio, propõe-se, então, estudar a utilização de NaCl juntamente com soluções oxigenadas de cloreto férrico, para a lixiviação da calcopirita, abordando aspectos morfológicos da superfície do mineral.

2. Materiais e métodos

O concentrado calcopirítico utilizado nesse trabalho era composto por aproximadamente 69% de calcopirita, 4% de uma fase oxidada de cobre e 27% de pirita. A amostra apresentava 25,23% de ferro, 30,90% de enxofre e 27,49% de cobre total. O d_{50} , diâmetro abaixo do qual se encontra 50% da amostra, era de 5,5 μm .

Os ensaios de lixiviação foram realizados em um reator cilíndrico de vidro borossilicato de 4 bocas, de 500ml de capacidade, tendo um agitador magnético com chapa aquecedora de marca IKA CERAMAG Midi e uma faixa aquecedora de marca Fisatom, modelo 5 Standart Classe 300, acoplados ao reator. A temperatura do sistema foi mantida constante por meio de um regulador de temperatura de marca Fisatom, modelo 409. Um condensador reto, de 0,5m de comprimento, foi utilizado para evitar a evaporação do sistema. O fluxo de oxigênio foi controlado por um medidor de vazão tipo rotâmetro de marca Omega.

As soluções lixivantes de cloreto férrico (Synth) e cloreto de sódio (Synth) eram preparadas e transferidas para o reator cilíndrico de vidro borossilicato. O pH da solução lixivante era, então, ajustado. O ajuste de pH era feito com a adição de HCl concentrado ou uma solução 6,0mol/l NaOH. O equipamento pH meter Hanna Instruments, modelo HI 931400, com eletrodo Ag/AgCl, foi utilizado para as medidas de pH. O sistema era montado, o fluxo de oxigênio era iniciado e, assim que a temperatura de 95°C era alcançada, o concentrado calcopirítico era adicionado no reator. A partir de então, começava-se a contar o tempo de reação.

Foram analisadas as variáveis de processo, pH, concentração de Fe^{3+} e concentração de NaCl. Durante o estudo de cada variável, mantiveram-se constantes as outras condições que não estavam sendo analisadas. As condições mantidas constantes durante os estudos de tais variáveis foram pH: 0,15; concentração de Fe^{3+} : 1,0mol/l; concentração de NaCl: 1,0mol/l; fluxo de oxigênio: 0,45l/min; densidade de polpa: 5,0% (p/v), temperatura: 95°C, agitação magnética, tempo: 10horas.

Alíquotas do licor lixivante foram analisadas para quantificação de cobre, via Espectrofotometria de Absorção Atômica no equipamento Perkin Elmer, modelo AAnalyst100.

Os resíduos de lixiviação, analisados morfológicamente, foram provenientes da filtração de ensaios realizados sob as seguintes condições: pH: 0,0; concentração de Fe^{3+} : 1,0mol/l; concentração de NaCl: 0,0 e 1,0mol/l; fluxo de oxigênio: 0,45l/min; densidade de polpa: 5,0% (p/v); temperatura: 95°C; agitação magnética; tempo: 4h.

A superfície dos resíduos de lixiviação foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pelo equipamento JEOL JSM 5510, equipado com detectores de Energia Dispersiva de Raios-X (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer - EDS). Para toda análise de superfície dos grãos da amostra, realizou-se uma análise de EDS, para a imediata identificação do mineral analisado, certificando ser calcopirita.

As medidas de área superficial e porosidade (1 a 100nm) foram determinadas por técnicas de adsorção de nitrogênio, no equipamento High Speed Gas Sorptions Analyzer, modelo Nova1000, marca Quantachrome. A degaseificação das amostras foi conduzida à temperatura ambiente, durante 24 horas. Os resultados apresentados são a média de três determinações. Sua comparação foi conduzida através de teste de hipótese com 5% de erro (Fifield & Kealey, 1995).

3. Resultados e discussão

3.1 Influência do pH

A Figura 1 apresenta a dependência da dissolução de cobre com o pH inicial do meio. Observou-se que o pH, na faixa estudada de 0,0 a 1,00, não influenciou, significativamente, a dissolução de cobre, durante a lixiviação da calcopirita com soluções de cloreto férrico e cloreto de sódio.

3.2 Influência da concentração de cloreto de sódio

A Figura 2 apresenta o efeito da concentração de NaCl na lixiviação da calcopirita. Notou-se que, com o aumento da concentração de cloreto de sódio, houve um aumento na dissolução de cobre, para os ensaios realizados até 1,5mol/l de NaCl. A partir de 1,5mol/l de NaCl, o aumento da concentração de cloreto de sódio não afetou a dissolução de cobre durante o ensaio de lixiviação do concentrado calcopirítico com soluções de cloreto férrico. O aumento da concentração de íons cloreto favoreceu a complexação do cobre pelo Cl⁻. Winand (1991) discutiu o papel da adição de NaCl na solução lixiviante contendo íons cobre. De acordo com suas observações, o sal cloreto de sódio aumenta a formação de complexos de cobre e cloreto na solução, resultando em uma melhor extração do metal durante a lixiviação de seus sulfetos. O autor revisou que as espécies CuCl⁺, CuCl₂, CuCl₃⁻, CuCl₄²⁻ podem estar presentes em solução, originadas da complexação de íons Cu²⁺, enquanto que CuCl₂⁻, CuCl₃²⁻, CuCl₄³⁻ podem ser formados pela complexação de íons Cu⁺ com íons Cl⁻. Nesse presente trabalho, como o meio lixiviante é muito oxidante, devido à presença de Fe³⁺ e O₂, provavelmente, em solução, ocorra a formação de complexos de cloro e cobre (II).

3.3 Influência da concentração de íons férrico

A influência da concentração de íons férrico, na dissolução de cobre, foi estudada para a faixa de 0,5 a 1,5mol/l Fe³⁺ e está apresentada na Figura 3. Verificou-se que a dissolução de cobre foi inversamente proporcional à concentração de íons férrico. Esse fato ocorreu, provavelmente, devido à maior solubilidade de complexos de cobre formados em soluções de menores concentrações de Fe³⁺, aumentando a solubilidade de Cu²⁺ em solução. Winand (1991) obser-

vou que a solubilidade do complexo CuCl₂.2H₂O, formado em um sistema Cu(II)-FeCl₃-NaCl-HCl-H₂O, é inversamente proporcional à concentração de FeCl₃. De acordo com o autor, quando FeCl₃ é adicionado em uma solução contendo NaCl, HCl e CuCl₂.2H₂O, há uma

grande diminuição da solubilidade de Cu(II). Esse fato, provavelmente, deve ter ocorrido nos ensaios realizados a 1,0 e 1,5mol/l de íons férrico, onde a dissolução de cobre foi menor que a do ensaio realizado a 0,5mol/l de Fe³⁺, de acordo com a Figura 3.

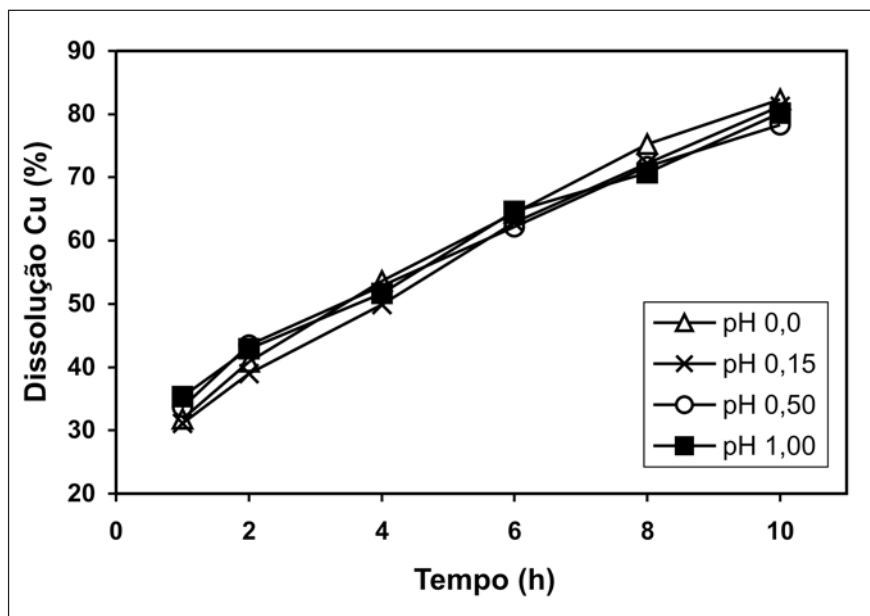


Figura 1 - Influência do pH inicial na dissolução de cobre, durante a lixiviação da calcopirita com soluções de cloreto férrico e cloreto de sódio. Condições: d₅₀: 5,5µm, 1,0mol/L Fe³⁺, 1,0mol/L NaCl, 0,45L/min O₂, 5,0% sólidos, temperatura: 95°C, agitação magnética, tempo: 10h.

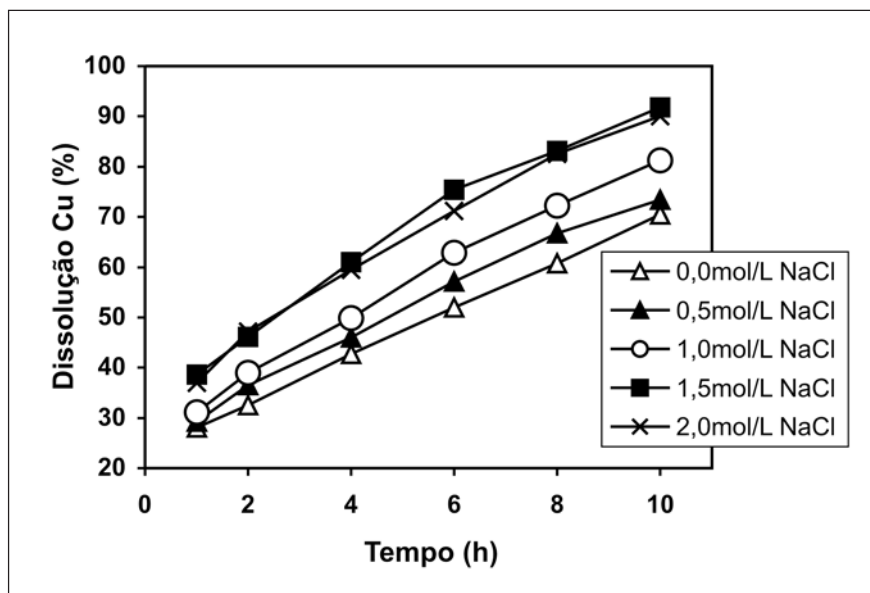


Figura 2- Influência da concentração de cloreto de sódio na dissolução de cobre, durante a lixiviação da calcopirita com soluções de cloreto férrico e cloreto de sódio. Condições: d₅₀: 5,5µm, pH inicial: 0,15, 1,0mol/L Fe³⁺, 0,45L/min O₂, 5,0% sólidos, temperatura: 95°C, agitação magnética; tempo: 10h.

3.4 Caracterização morfológica

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise superficial pelo método de adsorção de nitrogênio do concentrado calcopirítico, bem como dos resíduos após lixiviação com soluções de cloreto férrico, na presença e na ausência de cloreto de sódio.

A superfície específica, o volume total dos poros e a área dos microporos, após lixiviação, são estatisticamente menores que esses mesmos parâmetros medidos para o concentrado calcopirítico. Provavelmente, isto ocorreu devido ao recobrimento da superfície do grão do mineral com uma camada de produto de reação. Comparando-se os valores obtidos para os resíduos de lixiviação na presença e na ausência de cloreto de sódio, observa-se que, no sistema onde NaCl estava presente, as propriedades apresentadas na Tabela 1 apresentam valores superiores aos mesmos determinados para o resíduo de lixiviação na ausência de cloreto de sódio. A variação mais significativa foi observada para o volume total dos poros. O volume total de poros, para o resíduo, após lixiviação, na presença de cloreto de sódio, é estatisticamente igual ao observado para o concentrado calcopirítico.

Esse resultado mostra que a presença de íons Cl^- afeta a morfologia da

camada de produto de reação formada ao redor do grão de calcopirita.

Com o objetivo de ilustrar as diferenças morfológicas existentes entre as amostras, analisaram-se as superfícies do concentrado calcopirítico antes e após lixiviação com soluções de cloreto férrico, na ausência e na presença de clo-

reto de sódio, por Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 4).

Embora a observação de uma área não seja representativa de toda a superfície dos resíduos, a Figura 4(b) sugere que a superfície, após lixiviação na presença de cloreto de sódio, apresentou-se mais porosa que a superfície da amos-

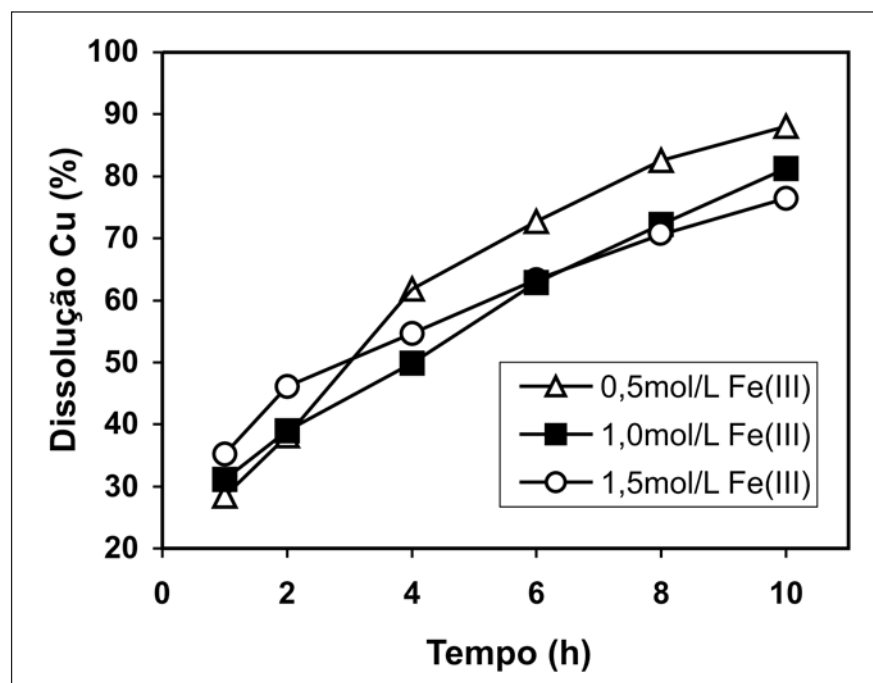


Figura 3 - Influência da concentração de íons férricos na dissolução de cobre, durante a lixiviação da calcopirita com soluções de cloreto férrico e cloreto de sódio. Condições: d_{50} : 5,5 μm ; pH inicial: 0,15; 1,0 mol/L Fe^{3+} ; 0,45 L/min O_2 ; 5,0% sólidos; temperatura: 95°C; agitação magnética; tempo: 10h.

Tabela 1 - Análise superficial pelo método de adsorção de nitrogênio do concentrado calcopirítico e das amostras após lixiviação com cloreto férrico na presença e na ausência de cloreto de sódio.

Parâmetro medido	Concentrado calcopirítico	Amostra após lixiviação com FeCl_3 e NaCl	Amostra após lixiviação com FeCl_3
Superfície específica (m^2/g)	1,51 \pm 0,23	0,94 \pm 0,13	0,71 \pm 0,05
Volume total dos poros (cm^3/g)	(4,27 \pm 0,30) $\times 10^{-3}$	(3,11 \pm 0,77) $\times 10^{-3}$	(1,91 \pm 0,36) $\times 10^{-3}$
Área dos microporos (m^2/g)	1,86 \pm 0,23	1,10 \pm 0,15	0,87 \pm 0,06

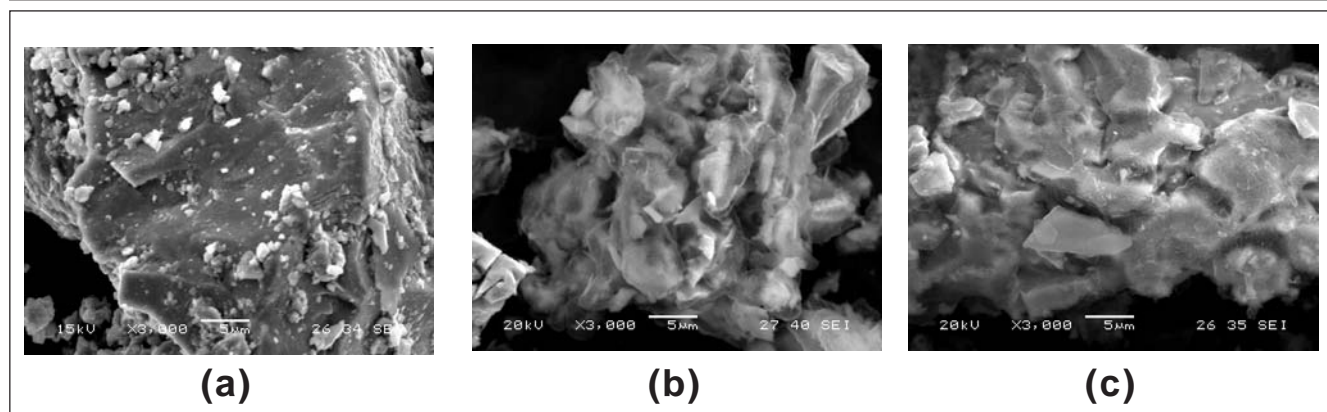


Figura 4 - Microfotografias por Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) Amostra antes da lixiviação. (b) Amostra após lixiviação com solução de cloreto férrico e cloreto de sódio. (c) Amostra após lixiviação com solução de cloreto férrico.

tra lixiviada apenas com íons férrico (Figura 4c). Esses dados estão coerentes com os resultados encontrados a partir das análises superficiais pelos métodos de adsorção de nitrogênio (Tabela 1), onde o valor da superfície específica da amostra lixiviada com solução de cloreto férrico, na presença de cloreto de sódio, é superior ao da amostra lixiviada na ausência do sal. Cabe ressaltar que esse procedimento de análise (observação por MEV) é amplamente empregado no estudo de superfícies de sulfeto minerais lixiviados com agentes oxidantes (Lu et al. 2000; Majima et al., 1985; Dutrizac, 1990).

Com base nos resultados apresentados (Figuras 2 e 4), propõe-se que a presença de íons cloreto aumenta a porosidade da camada de produto de reação formada ao redor do grão da calcopirita, o que facilita a difusão de reagentes e produtos, contribuindo para a maior dissolução do mineral.

4. Conclusões

A variação do pH não afetou significativamente a dissolução de cobre, durante os ensaios de lixiviação realizados com soluções de cloreto férrico e de sódio.

A variação da concentração de cloreto de sódio aumentou a dissolução de cobre até uma concentração de 1,5mol/l.

A dissolução de cobre foi inversamente proporcional à concentração do íon férrico, possivelmente, devido à menor solubilidade de complexos de cloro e cobre, em sistemas de alta concentração de Fe^{3+} e Cl^- .

A presença de cloreto de sódio, durante os ensaios de lixiviação do concentrado calcopirítico com soluções de cloreto férrico, alterou a morfologia da camada do produto de lixiviação da calcopirita, aumentando a porosidade da superfície do mineral e maximizando a dissolução de cobre no sistema.

5. Referências bibliográficas

DUTRIZAC, J. E. Elemental sulphur formation during ferric chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, v. 23, p. 153-176, 1990.

ELSHERIEF, A. E. The influence of cathodic reductions, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution. *Minerals Engineering*, v.15, p.215-223, 2002.

FILFIELD, F.W., KEALEY, D. *Analytical chemistry*. London: Chapman & Hall, 1995. 560p.

GUPTA, C. K., MUKHERJEE, T. K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. Boca Raton: CRC Press, 1990. v.1. 225p.

HACKL, R. P. et alii. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*, v.39, p.25-48, 1995.

LU, Z. Y. et alii. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, v.56, p.189-202, 2000.

MAJIMA, H. et alii. The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 24, n. 4, p.283-391, 1985.

MATEOS, F. B. et alii. The passivation of chalcopyrite subjected to ferric sulfate leaching and its reactivation with metal sulfides. *Hydrometallurgy*, v.19, p.159-167, 1987.

WARREN, G. W. et alii. Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions. *Metallurgical Transactions B*, v.13B, p.571-579, 1982.

WINAND, R. Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, v.27, p.285-316, 1991.

Artigo recebido em 18/05/2005 e aprovado em 18/07/2005.

Conheça o novo site da REM: www.rem.com.br