UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E QUÍMICA ORGÂNICA

Ysabela Maria Thomeo

OTIMIZAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO CALCOPIRÍTICO CONCENTRADO EM CONDIÇÃO MESOFÍLICA

Araraquara

2021

YSABELA MARIA THOMEO

OTIMIZAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO CALCOPIRÍTICO CONCENTRADO EM CONDIÇÃO MESOFÍLICA

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Supervisor científico: Ailton Guilherme Rissoni Toledo

Araraquara

2021

YSABELA MARIA THOMEO

OTIMIZAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO CALCOPIRÍTICO CONCENTRADO EM CONDIÇÃO MESOFÍLICA

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Supervisor científico: Ailton Guilherme Rissoni Toledo

Araraquara, 02 de março de 2021

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Saulo Santesso Garrido

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Dedico este trabalho a minha família e amigos por todo o apoio, carinho e amor ao longo de todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pelos dons conferidos a mim, pela sabedoria e livre arbítrio em escolher por onde seguir, mas principalmente por me educar no caminho do amor.

Aos meus pais Marcos e Eliete e irmãs Yasmin e Ysadora, por todo suporte, apoio emocional e carinho durante a minha trajetória.

Aos meus cachorros, Chocolate e Theodor, por todo momento de descontração e amor.

À todas as amizades construídas no Instituto de Química, pelo companheirismo e suporte diário, tornando os dias mais leves e felizes.

Ao Ailton Guilherme Rissoni Toledo, que com todo apoio e conhecimento colaborou continuamente na elaboração deste trabalho.

À minha orientadora Profa. Dra. Denise Bevilaqua, pela confiança depositada em mim, ensinamentos, carinho e por todo aprendizado.

Ao grupo de Biohidrometalurgia, pelo acolhimento e por todo o apoio.

Aos meus professores, por todo o conhecimento a mim transmitido.

Ao Instituto de Química e seus funcionários, pelo espaço fornecido e todo o suporte necessário para a realização deste trabalho.

RESUMO

As oscilações dos preços dos minérios no cenário internacional e o rápido esgotamento dos recursos mundiais de depósitos de minério de alto teor e fáceis de processar têm promovido o interesse na hidrometalurgia para extração de metais por ser mais barata e ambientalmente amigável do que os processos convencionais. A lixiviação é um dos processos industriais provenientes da hidrometalurgia, na qual metais são solubilizados pela óxido-redução de minérios, como a calcopirita, minério foco do presente trabalho e responsável por cerca de 70% das reservas globais de cobre. Um dos principais desafios de aplicar processos hidrometalúrgicos na extração de cobre da calcopirita é devido a sua baixa cinética de solubilização. Ainda não há na literatura um consenso sobre os motivos da alta refratariedade da calcopirita, alguns autores atribuem a formação de uma camada passiva em sua superfície, e como uma outra alternativa, a taxa de dissolução da calcopirita depende de sua estrutura eletrônica e propriedades semicondutoras. Além disso, o controle do potencial redox dos pares iônicos em solução mostra ser uma opção para uma eficiente extração de cobre do minério de calcopirita. Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do potencial de solução na dissolução da calcopirita em diferentes concentrações de Fe^{2+} e de densidade de polpa (% de minério calcopirítico concentrado). A melhor condição encontrada (397,99 mmol L^{-1} : 5%) alcançou cerca de 71% de extração de cobre em 160 dias de ensaio a 30 °C.

Palavras-chave: Hidrometalurgia. Lixiviação. Calcopirita. Potencial redox.

ABSTRACT

International prices oscillations and the rapid depletion of world resources from high-grade ore deposits that are easy to process have promoted interest in hydrometallurgy for metal extraction, as it is cheaper and environmentally friendly than conventional processes. Leaching is one of the industrial processes from hydrometallurgy, which metals are solubilized by ores oxide-reduction, such as chalcopyrite, ore focus of this work and accounts for about 70% of global copper reserves. One of the main challenges of applying hydrometallurgical processes for chalcopyrite copper extraction is due to its low solubilisation kinetics. There is still no consensus in the literature that explains the high refractoriness of chalcopyrite, some authors attribute it by the formation of a passive layer on its surface, and as another alternative, the rate of dissolution of chalcopyrite depends on its electronic structure and semiconductor properties. In addition, redox potential control of ionic pairs in solution has proved to be an option for an efficient extraction of copper from chalcopyrite ore. Thus, the present work aims to evaluate the effect of the solution potential on the chalcopyrite dissolution in different concentrations of Fe^{2+} and pulp density (% of concentrated chalcopyritic ore). The best condition (397.99 mmol L^{-1}: 5%) reached about 71% of copper extraction in 160 days at 30 ° C.

Keywords: Hydrometallurgy. Leaching. Chalcopyrite. Redox potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação das curvas de polarização do aço inoxidável e da calcopirita. 14
Figura 2 - Modelo de 'um elétron' da calcopirita. 15
Figura 3 - O efeito do potencial aplicado nas bandas de energia de um semicondutor tipo n. a) banda plana sem carga aplicada, b) potencial de circuito aberto, c) fluxo de corrente em sobrepotenciais negativos (região de acúmulo), d) potencial de circuito aberto (repetido), e) região de depleção em moderados sobrepotenciais positivos e f) região de inversão em sobrepotenciais positivos mais elevados. 15
Figura 4 - Fluxograma referente ao preparo do meio T&K adaptado (Solução A)....24
Figura 5 - Fluxograma referente ao preparo da solução contendo íons Fe^{2+} com meio T&K adaptado (Solução B). 25
Figura 6 - Fluxograma referente ao preparo do ensaio de lixiviação.....25
Figura 7 - Fluxograma referente ao processo de amostragem. 26
Figura 8 - Potencias redox de solução (ES) e obtidos pelas Equações 1-18 em função do tempo de lixiviação do concentrado calcopirítico em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: 2,01 mmol L^{-1}: 5%, 60 mmol L^{-1}: 2% e 60 mmol L^{-1}: 8%. Meio T&K modificado, pH inicial 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimento independentes (n = 3). 31
Figura 9 - Potencias redox de solução (ES) e obtidos pelas Equações 1-18 em função do tempo de lixiviação do concentrado calcopirítico em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: 200 mmol L^{-1}: 0,7574%, 200 mmol L^{-1}: 5% e 200 mmol L^{-1}: 9,2425%. Meio T&K modificado, pH inicial 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimento independentes (n = 3). 32
Figura 10 - Potencias redox de solução (ES) e obtidos pelas Equações 1-18 em função do tempo de lixiviação do concentrado calcopirítico em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: 340 mmol L^{-1}: 2%, 340 mmol L^{-1}: 8% e 397,99 mmol L^{-1}: 5%. Meio T&K modificado, pH inicial 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimento independentes (n = 3). 33

Figura 11 – Variações da porcentagem de extração de cobre do concentrado de calcopirita e dos potenciais E_4, E_5 e E_S com o tempo em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: Meio T&K modificado, pH_{inical} 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3). 36
Figura 12 - - Variação da concentração de ferro total e Fe^{2+} durante a lixiviação do concentrado de calcopirita em diferentes proporções de concentrações iniciais de íons Fe2+ e ρpolpa. Condições: Meio T&K modificado, 30 °C, 150 rpm. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3). 38
Figura 13 - Variação do pH e Eh durante a lixiviação do concentrado de calcopirita em diferentes proporções de concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e ρpolpa. Condições: Meio T&K modificado, 30 °C, 150 rpm. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3). 39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações de oxidação e redução associadas aos picos de corrente observados em ensaios de voltametria cíclica de calcopirita. 17
Tabela 2- Teores de Cu, Fe e S e minerais determinados pelo ICP OES da amostra de calcopirita concentrada utilizada nos ensaios. 22
Tabela 3 - Concentração dos sais do meio T&K adaptado utilizado em todos os ensaios de lixiviação. 23
Tabela 4 - Diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e densidade de polpa utilizados em nove condições de ensaios de lixiviação, cada condição foi feita em triplicata. 23
Tabela 5 - Volumes das soluções A e B adicionadas em cada condição realizada em triplicata. 26
Tabela 6 - Equações de Nernst, potenciais e potenciais padrão calculados para as reações de óxido-redução associadas com a dissolução da calcopirita. Os potenciais padrão foram obtidos das variações das energias de formação de Gibbs padrão das espécies envolvidas nessas reações. 28
Tabela 7 - Energias molares padrão de Gibbs de formação das espécies envolvidas nas reações de oxidação e redução da calcopirita a 298,15 K. 29
Tabela 8 - Variação de entalpia padrão das espécies envolvidas nas reações de oxidação e redução da calcopirita. 31
Tabela 9 – Porcentagem final de extração de cobre do minério concentrado de calcopirita após 160 dias de lixiviação em diferentes condições, desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3). 37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E_F: Nível de Fermi

Eh ou E_S: Potencial de solução

ICP-OES: Espectrômetro de emissão óptica

QEMSCAN: Avaliação quantitativa de materiais por microscopia eletrônica de varredura

SHE – Eletrodo padrão de hidrogênio

S-SAXRD: Espectroscopia micro Raman e difração de raios-X síncrotron de pequeno ângulo

XPS: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios–X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 21

2.1 Objetivo geral 21

2.2 Objetivos específicos 21

3 MATERIAIS E MÉTODOS 22

3.1 Amostra do minério 22

3.2 Ensaio de lixiviação 23

3.3 Metodologia analítica 26

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 28

4.1 Cálculo dos potenciais de Nernst ou redox das equações envolvidas na lixiviação do concentrado calcopirítico 28

4.2 Lixiviação do concentrado de calcopirita em diferentes concentrações de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa 35

4 CONCLUSÃO 41

REFERÊNCIAS 41

1 INTRODUÇÃO

O cobre é o terceiro elemento metálico mais utilizado no mundo devido as suas propriedades dúcteis, maleáveis, de condução de calor e de energia, resistência à corrosão e a altas temperaturas. Este elemento é obtido pela exploração de depósitos minerais, como por exemplo a calcopirita ($CuFeS_2$), carbonatos de cobre e óxidos de cobre. O cobre é empregado na transmissão de energia, fiações, aparelhos eletrônicos, encanamentos etc.

Os custos para as empresas mineradoras têm sido muito altos devido às oscilações dos preços dos minérios no cenário internacional. Esta realidade juntamente com o rápido esgotamento dos recursos mundiais de depósitos de minério de alto teor e fáceis de processar (minérios secundários de sulfeto de cobre e óxidos de cobre) têm promovido o interesse na hidrometalurgia em relação à pirometalurgia. A hidrometalurgia é uma tecnologia mais sustentável, com menor gasto energético e, diferente da pirometalurgia, pode ser aplicada em minérios com baixa concentração de metais. (BRIERLEY; BRIERLEY, 2013; BEVILAQUA; 2019).

A pirometalurgia é um processo metalúrgico que utiliza altas temperaturas na recuperarão do metal livre. Ainda que 80-85% do cobre mundial seja obtido através desse processo, é aplicável apenas em concentrados minerais, demanda alto gasto energético e gera resíduos, como emissões de arsênio, dióxido de enxofre e mercúrio (JORJANI; GHAHREMAN, 2017).

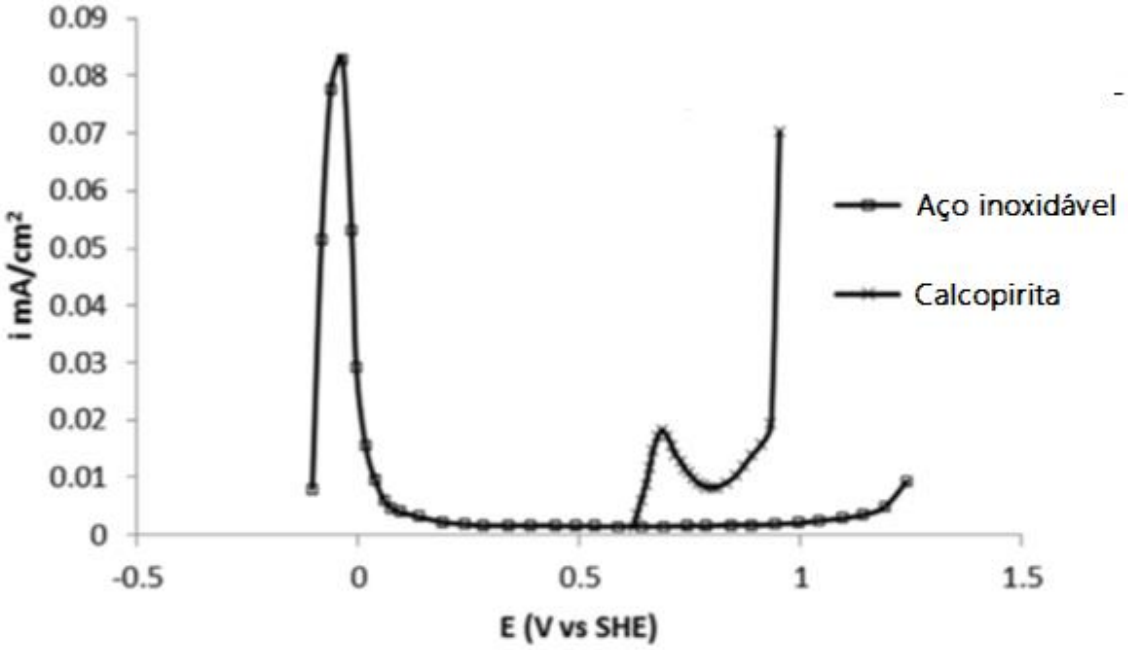
A bio-hidrometalurgia é uma especialidade biotecnológica da hidrometalurgia e pode ser dividida em lixiviação, Biolixiviação e bio-oxidação. A lixiviação, foco do presente trabalho, é um processo industrial em que metais são solubilizados pela óxido-redução de minérios através do uso de soluções; enquanto a biolixiviação se utiliza do mesmo método da lixiviação, porém com o auxílio de microorganismos. A bio-oxidação é um pré-tratamento mineral em que microorganismos solubilizam minérios, como pirita e arsenopirita, que ocluem metais preciosos, como ouro e prata, facilitando o processo de recuperação dos mesmos (JOHNSON, 2014).

A calcopirita, minério foco do trabalho, é o mineral de cobre mais abundante da costra da Terra (Parker et al., 2003), sendo responsável por aproximadamente 70% das reservas mundiais de cobre (Córdoba et al., 2008). Contudo, sua lixiviação possui baixa recuperação de cobre e uma cinética extremamente lenta (LI et al., 2013; WATLING, 2013). Não há consenso na literaruta sobre os motivos da baixa cinética de lixiviação da calcopirita, sendo associada a sua propriedade semicondutora ou ao acúmulo de intermediários em sua superfície, como sulfetos, enxofre elementar, polisulfetos de cobre, hidróxidos de ferro, precipitados de hematitas e/ou goetitas em meios ferrosos e de jarositas em meios férricos. Muitos autores atribuíram a formação desses intermediários como causadores da passivação da calcopirita (O'Connor, Eksteen, 2020).

O termo passivação é utilizado para descrever a menor reatividade dos metais após exposição a agentes oxidantes (Kelly, 2002; Uhlig, 1979). A passivação é causada pela formação de uma camada estável, como um óxido ou hidróxido, que protege a superfície da corrosão (Landolt, 2007; McCafferty, 2010).

Algumas inconsistências sobre a passivação no minério calcopirítico foram observadas, como o fato de não ocorrer em soluções alcalinas apesar da presença de enxofre elementar e dissulfetos em sua superfície, sendo consideradas espécies candidatas para passivação (Moyo et al., 2018; O'Connor et al., 2018). Em testes realizados de potencial controlado não foi observado passivação em amostras de calcopirita lixiviadas em potenciais controlados de 650 ou 750 mV (vs SHE). O exame da superfície por XPS e microscopia fotoeletrônica identificou monossulfito, dissulfeto e componentes de polissulfito, que foram identificados como passivantes por outros autores (Li et al., 2017; Li et al., 2015; Li et al., 2016). Por fim, existem diferenças gerais no comportamento de passivação em metais e na calcopirita (Klauber, 2008; Warren et al., 1982), como demonstrado na Figura 1:

Figura 1 - Comparação das curvas de polarização do aço inoxidável e da calcopirita.



Fonte: adaptado McCafferty, 2010; Viramontes-Gamboa et al., 2007

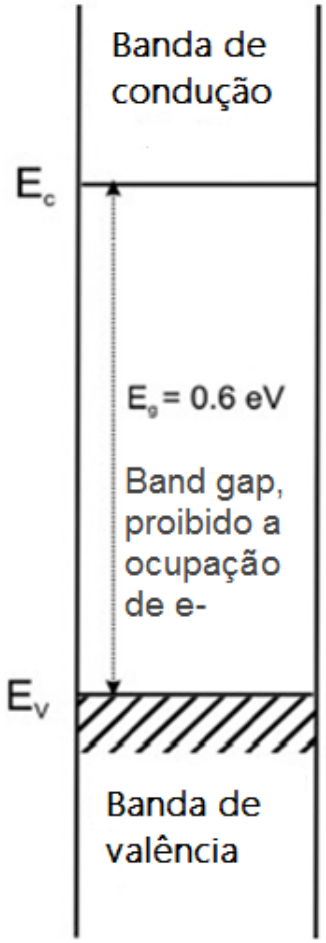
Quando o potencial aplicado alcança valores próximos de 0.9 V (SHE), a calcopirita apresenta uma reativação (Figura 1). (Viramontes-Gamboa et al., 2010). Em contradição, os metais são geralmente passivos até que a superfície seja danificada mecanicamente (Landolt, 2007).

Diferenças gerais no comportamento de passivação de metais e calcopirita foram apontadas diversas vezes (Klauber, 2008; Warren et al., 1982). Muitos autores evitam o termo “passivação”, sendo utilizadas alternativas como “overlayers”, “protetora”, “a chamada camada passiva” ou “efeito de passivação” (Dutrizac, 1989b; Klauber, 2008; Lázaro e Nicol, 2003; Shiers et al., 2016; Warren et al., 1982; Watling, 2014).

Outra alternativa para explicar a alta refratariedade da calcopirita (baixa cinética de solubilização) são as suas propriedades eletrônicas, que ditam seu comportamento de lixiviação. A estrutura eletrônica da calcopirita é retratada pela teoria de bandas de sólidos, sua estrutura é de um semincodutor do tipo n, logo, não conduzirá uma corrente anódica apreciável em potenciais próximos a 0.7 V a 0.8 V (SHE). Isto ocorre devido ao band gap, uma faixa de energia entre as bandas de condução e valência,

onde é proibida a ocupação de elétrons (Figura 2), tal faixa coincide com o potencial redox dos pares iônicos em solução, como o par férrico/ferroso, consequentemente, a transferência de elétrons e a oxidação devem ser lentas (Bryson et al., 2016; Crundwell, 2015; Crundwell et al., 2015).

Figura 2 - Modelo de 'um elétron' da calcopirita.

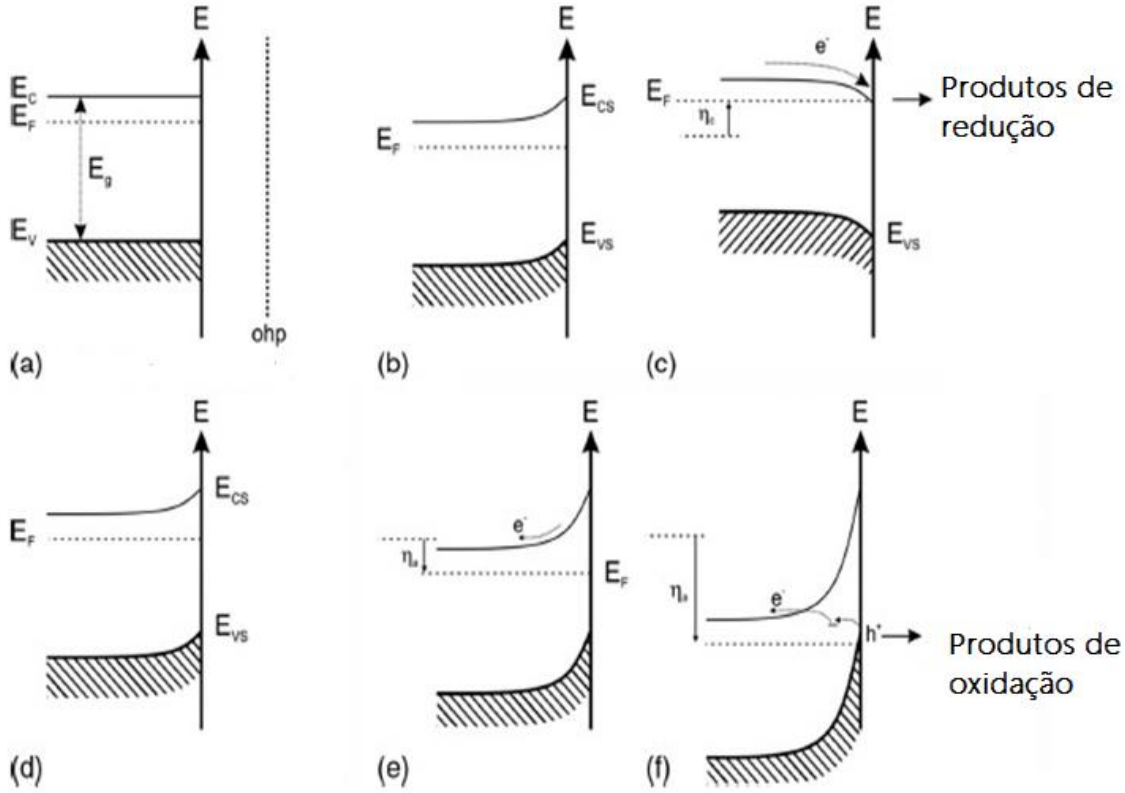


Fonte: adaptado de Crundwell, 2015

Pode-se observar a partir da Figura 3 o efeito do potencial aplicado nas bandas de energia de um semicondutor tipo n. Sendo E_F o nível de Fermi, E_C o potencial na banda de condução e E_V o potencial na banda de valência.

Figura 3 - O efeito do potencial aplicado nas bandas de energia de um semicondutor tipo n. a) banda plana sem carga aplicada, b) potencial de circuito

aberto, c) fluxo de corrente em sobrepotenciais negativos (região de acúmulo), d) potencial de circuito aberto (repetido), e) região de depleção em moderados sobrepotenciais positivos e f) região de inversão em sobrepotenciais positivos mais elevados.



Fonte: adaptado de Crundwell, 2015

Em sobrepotenciais negativos, a corrente flui com o fornecimento de elétrons na banda de condução do sólido, e quando os elétrons atingem a superfície, reagem resultando na redução da superfície ou na redução de espécies em solução (Figura 3c). Logo, não há inibição física ou química para o fluxo de corrente em direção catódica. Porém, na direção oxidação, quando se aumenta o potencial, a corrente atinge um platô ligeiramente positivo (Figura 3e), e após aumentar ainda mais este potencial, um ponto é alcançado, no qual o nível de Fermi (E_F) se aproxima da borda da banda de valência, e neste ponto os elétrons podem fluir para a banda de condução, resultando no acúmulo de buracos de elétrons ou orifícios de elétrons móveis na superfície. Esses buracos de elétrons ou orifícios de elétrons reagem, resultando na dissolução anódica (Figura 3. f) (Crundwell, 2015).

Como resultado da transferência de elétrons entre a calcopirita e as espécies carregadas em solução, foi proposto a formação de produtos intermediários e diversas equações de óxido-redução.

Por exemplo, sob condições oxidantes, foi sugerido a formação de bornita (Cu_5FeS_4), um sulfeto com deficiência de ferro. De acordo com Kelsall e Page (1984), a calcopirita possivelmente se transforma em bornita, com os átomos de enxofre sendo oxidados a enxofre elementar e apenas os átomos de ferro sendo liberados.

Outros trabalhos também sugeriram a formação de bornita tanto em condições oxidantes quanto redutoras como produto intermediário da calcopirita (Elsherief, 2002; Warren; Wadsworth; El-Raghy, 1982). Majuste et al., 2012 foram os primeiros a demonstrar evidência experimental da formação de bornita, por meio da técnica de espectroscopia micro Raman e difração de raios-X síncrotron de pequeno ângulo (S-SAXRD).

Além da bornita, outros produtos intermediários também foram sugeridos e detectados, como a covelita (CuS) e calcocita (Cu_2S) (Arce; González, 2002; Biegler; Horne 1985; Córdoba et al., 2008a; Holliday e Richmond 1990; Warren, Wadsworth e El-Raghy 1982). As equações propostas de óxido-redução da calcopirita descritas a seguir provém de experimentos de voltametria cíclica, nos quais são propostas reações eletroquímicas que justifiquem os picos catódicos e anódicos observados.

Tabela 1 - Reações de oxidação e redução associadas aos picos de corrente observados em ensaios de voltametria cíclica de calcopirita.

Número da equação	Reações de oxidação e de redução	Referências
1	$5CuFeS_2 + 12H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + 4Fe^{2+} + 6H_2S$	Biegler, 1979; Elsherief, 2002; Liang et al., 2011
2	$2CuFeS_2 + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cu_2S + 3H_2S + 2Fe^{2+}$	Biegler, 1977; Biegler; Home, 1985
3	$2Cu_5FeS_4 + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 5Cu_2S + 3H_2S + 2Fe^{2+}$	Liang et al., 2011

4	$2CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 4e^- \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + Fe^{2+}$	Elsherief, 2002; Liang et al., 2011
5	$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 4e^- \rightleftharpoons 2Cu_2S + Fe^{2+}$	Biegler; Home, 1985
6	$Cu^{2+} + S + 2e^- \rightleftharpoons CuS$	Dutrizac; MacDonald, 1974; Warren; Wadsworth; El-Raghy, 1982; Holliday; Richmond, 1990; Hiroyoshi et al., 2004
7	$5Cu^{2+} + Fe^{3+} + 4S + 13e^- \rightleftharpoons Cu_5FeS_4$	Price; Chilton, 1980
8	$2Cu^{2+} + S + 4e^- \rightleftharpoons Cu_2S$	Holliday; Richmond, 1990; Hiroyoshi et al., 2004
9	$CuS + Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_2S$	Sohn; Wadsworth, 1980; Biegler; Home, 1985; Hiroyoshi et al., 2004
10	$5Cu_2S + 2Fe^{2+} + 3S + 4e^- \rightleftharpoons 2Cu_5FeS_4$	Dean, 1991
11	$CuS + 4Cu^{2+} + 3H_2S + Fe^{3+} + 5e^- \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + 6H^+$	Arce; González, 2002
12	$Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S + 4e^- \rightleftharpoons CuFeS_2$	Biegler; Swift, 1979; Munoz; Miller; Wadsworth, 1979
13	$Cu_5FeS_4 + 4Fe^{3+} + 6S + 12e^- \rightleftharpoons 5CuFeS_2$	Majuste et al., 2012
14	$4CuS + Cu^{2+} + Fe^{2+} + 4e^- \rightleftharpoons Cu_5FeS_4$	Dean, 1991
15	$3CuS + 2Cu^{2+} + Fe^{2+} + H_2S + 4e^- \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + 2H^+$	Bevilaqua et al., 2010; Majuste et al., 2012
16	$Cu_5FeS_4 + 4Fe^{2+} + 6S + 8e^- \rightleftharpoons 5CuFeS_2$	Majuste et al., 2012
17	$CuS + Fe^{2+} + S + 2e^- \rightleftharpoons CuFeS_2$	Warren; Wadsworth; El-Raghy, 1982; Holliday; Richmond, 1990
18	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	Majuste et al., 2012

A partir das equações referentes a Tabela 1, a segunda lei da termodinâmica nos permite prever a espontaneidade de formação desses intermediários. Assim sendo, a aplicação da equação de Nernst pode nos fornecer importantes pistas das reações envolvidas em uma determinada condição. Desse modo, é esperado que a concentração das espécies envolvidas nas reações de óxido-redução bem como o potencial dos pares redox no meio lixiviante, também chamado de potencial de

solução, influenciem o mecanismo e, consequentemente, a cinética de dissolução da calcopirita.

Íons ferrosos, juntamente com íons férricos, oxigênio dissolvido em soluções ácidas contendo íons cúpricos associados com o controle do potencial de solução em cerca de 380-480 mV vs. Ag│AgCl│KCl_{3M} sugerem ser a elucidação para a eficiente extração de cobre do minério de calcopirita (Córdoba et al., 2008b). Sabendo disso, pesquisadores propuseram modelos para interpretar os fenômenos observados (Zhao et al., 2019). Por exemplo, Hiroyoshi et al (2000) sugeriram um modelo para explicar a promoção da lixiviação da calcopirita nestas condições, que apresenta duas etapas:

$$CuFeS_2 \xrightarrow{\text{Redução}} Cu_2S \xrightarrow{\text{Oxidação}} Cu^{2+} \quad (19)$$

1) A calcopirita é reduzida (lixiviação redutiva) à calcocita (Cu_2S) por íons Fe^{2+} na presença de íons Cu^{2+}:

$$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 3Fe^{2+} \rightarrow 2Cu_2S + 4Fe^{3+} \quad (20)$$

2) A calcocita é oxidada (lixiviação oxidativa) a íons Cu^{2+} e enxofre elementar por íons Fe^{3+} e/ou pelo oxigênio dissolvido:

$$Cu_2S + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + S + 2H_2O \quad (21)$$

$$Cu_2S + 4Fe^{3+} \rightarrow 2Cu_2+ + 4Fe^{2+} + S \quad (22)$$

Segundo este modelo, a fim de se obter eficiente dissolução da calcopirita, é imprescindível que o potencial de solução, formado principalmente pelo par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} (Equação 23), esteja em um intervalo entre o potencial de redução da calcopirita (Equação 5) e o potencial de oxidação da calcocita (Equação 8), as quais possuem suas equações eletroquímicas representadas a seguir:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (23)$$

$$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 4e^- \rightarrow 2Cu_2S + Fe^{2+} \quad (5)$$

$$Cu_2S \rightarrow 2Cu^{2+} + S + 4e^- \quad (8)$$

Desse modo, segundo esse modelo, a dissolução da calcopirita seria termodinamicamente inibida se o potencial de solução tiver um valor superior ao potencial de óxido-redução da Equação 5 ou inferior ao potencial da Equação 8.

Considerando a importância do efeito do controle do potencial de solução na solubilização da calcopirita, as suas equações químicas propostas na literatura, a detecção de intermediários durante seu processo de oxido-redução e a possibilidade de prever a espontaneidade das reações envolvidas pelo cálculo dos potencias eletroquímicos, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do potencial de solução na dissolução da calcopirita em diferentes concentrações de Fe^{2+} e de densidade de polpa (% de minério calcopirítico concentrado). Foram apresentadas explicações para os resultados em função do potencial de solução medido com os potenciais eletroquímicos calculados pela equação de Nernst.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Otimizar a extração de cobre do concentrado calcopirítico e avaliar o efeito do potencial redox de solução em diferentes concentrações de Fe^{2+}e de densidade de polpa a 30°C.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Realizar amostragens periódicas a fim de se obter as concentrações de cobre e ferro totais, Fe^{2+}, pH e Eh;
- ✓ Calcular os potenciais redox ou de Nernst das equações de óxido-redução da calcopirita propostas pela literatura nas condições dos ensaios realizados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostra do minério

A amostra do minério concentrado de calcopirita ($CuFeS_2$) foi fornecida pela Vale S. A. Para realização dos experimentos o minério foi moído em uma granulometria 100% < 0,21 mm. Foram feitas análise e caracterização do minério por avaliação quantitativa de materiais por microscopia eletrônica de varredura (QEMSCAN) pela empresa. As concentrações de Cu, Fe e S na amostra de minério foram determinadas pela digestão multiácida e analisados em espectrômetro de emissão óptica (ICP OES), os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Teores de Cu, Fe e S e minerais determinados pelo ICP OES da amostra de calcopirita concentrada utilizada nos ensaios.

Minerais	**Massa (%)**
Calcopirita	86,3
Quartzo	4,5
CuS	2,6
Anfibólios	2,5
Pirita	1,5
Feldspatos	0,3
Clorita	0,3
Biotita	0,2
Talco	0,2
Epidoto	0,2
Carbonatos	0,2
Magnetita	0,2
Escapolita	0,1
Apatita	0,1
Outros minerais*	0,7
Elementos	Massa (%)**
Cu	29,95
Fe	27,23
S	28,45

*Caulinita, moscovita, ilmenita, titanita, granada

**A maior quantidade de ferro e cobre perante o enxofre é proveniente da pirita, magnetita e do CuS presentes no minério concentrado.

3.2 Ensaio de lixiviação

Para simular uma condição lixiviante, o meio proposto por Tuovinen e Kelly (1973) adaptado foi utilizado nos ensaios de lixiviação (T&K adaptado). A Tabela 3 lista a composição deste meio adaptado.

Tabela 3 - Concentração dos sais do meio T&K adaptado utilizado em todos os ensaios de lixiviação.

Concentração (g L^{-1})	
$(NH_4)_2SO_4$	0,5
K_2HPO_4	0,5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5

Fonte: Tuovinen e Kelly (1973) adaptado.

Foram realizados experimentos em condições iniciais que favorecem a lixiviação redutiva da calcopirita. Tais condições acontecem em soluções com maiores concentrações de íons Fe^{2+}. Portanto, a partir do conhecimento prévio da lixiviação da calcopirita pelo grupo de pesquisa, foram elaborados ensaios de lixiviação com diferentes concentrações iniciais de Fe^{2+} e avaliado sua interação com a densidade de polpa de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e densidade de polpa utilizados em nove condições de ensaios de lixiviação, cada condição foi feita em triplicata.

Condições	Concentração inicial de íons Fe^{2+} (mmol L^{-1})	Densidade de polpa (%, m/v)
I	2,01	5,00
II	200,00	9,24
III	60,00	2,00
IV	397,99	5,00
V	200,00	5,00
VI	340,00	8,00
VII	340,00	2,00
VIII	200,00	0,76
IX	60,00	8,00

Fonte: Próprio autor

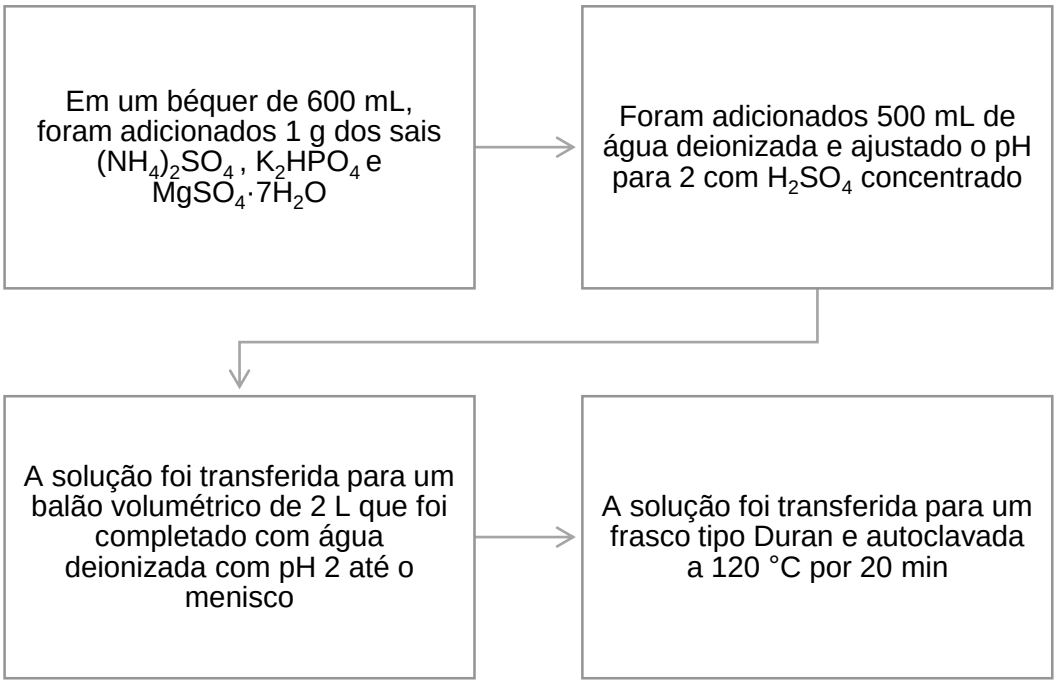
As soluções foram autoclavadas (120°C por 20 min), com exceção da solução contendo Fe^{2+}, que foi esterilizada por filtração em membrana de éster de celulose (0,45 µm de diâmetro de poro), o pH de todas as soluções foi ajustado a 2 com ácido sulfúrico concentrado. Os ensaios de lixiviação foram realizados em Erlenmeyers de

250 mL, fixados em uma mesa agitadora shaker orbital (New Brunswick Scientific, modelo C25KC) a 150 rpm, mantidos a 30 °C, pH inicial 2 e com 100 mL de volume, foram realizados 27 ensaios de lixiviação em diferentes concentrações de Fe^{2+} e densidade de polpa de acordo com a Tabela 3, todos os ensaios foram suplementados com sais do Meio T&K (Tabela 1). Água deionizada estéril foi adicionada aos frascos para compensar as perdas por evaporação. Experimentos foram realizados em triplicata.

A fim de se investigar a eficiência da lixiviação, foram realizadas amostragens homogêneas e análises periódicas das concentrações de íons cobre, ferro total, Fe(II), pH e do potencial redox dos pares iônicos em solução.

Para facilitar o entendimento, o ensaio de lixiviação foi representado em três fluxogramas. O primeiro diz respeito ao preparo da solução do meio T&K adaptado, nomeada de Solução A, veja a figura a seguir:

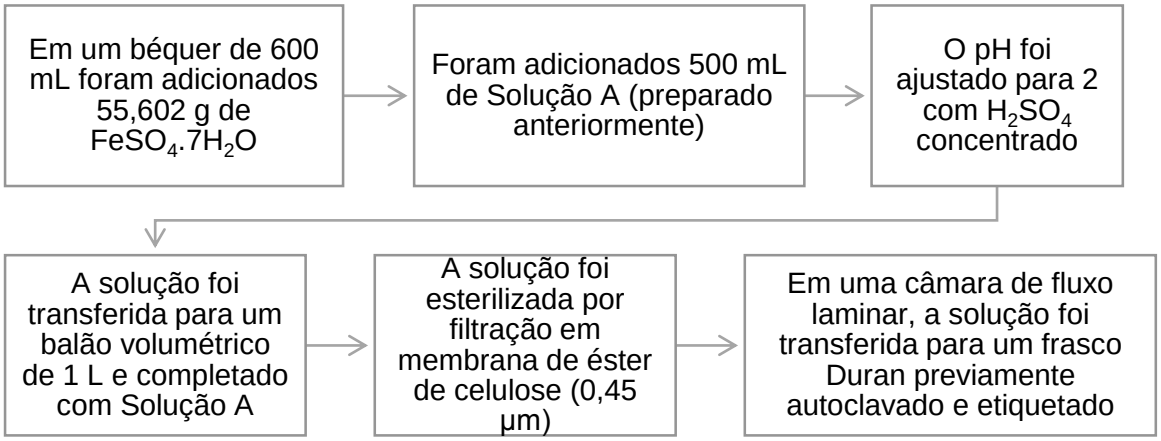
Figura 4 - Fluxograma referente ao preparo do meio T&K adaptado (Solução A).



Fonte: Próprio autor

O segundo fluxograma (Figura 5) se refere ao preparo da solução de íons Fe^{2+} com meio T&K adaptado, nomeada de Solução B.

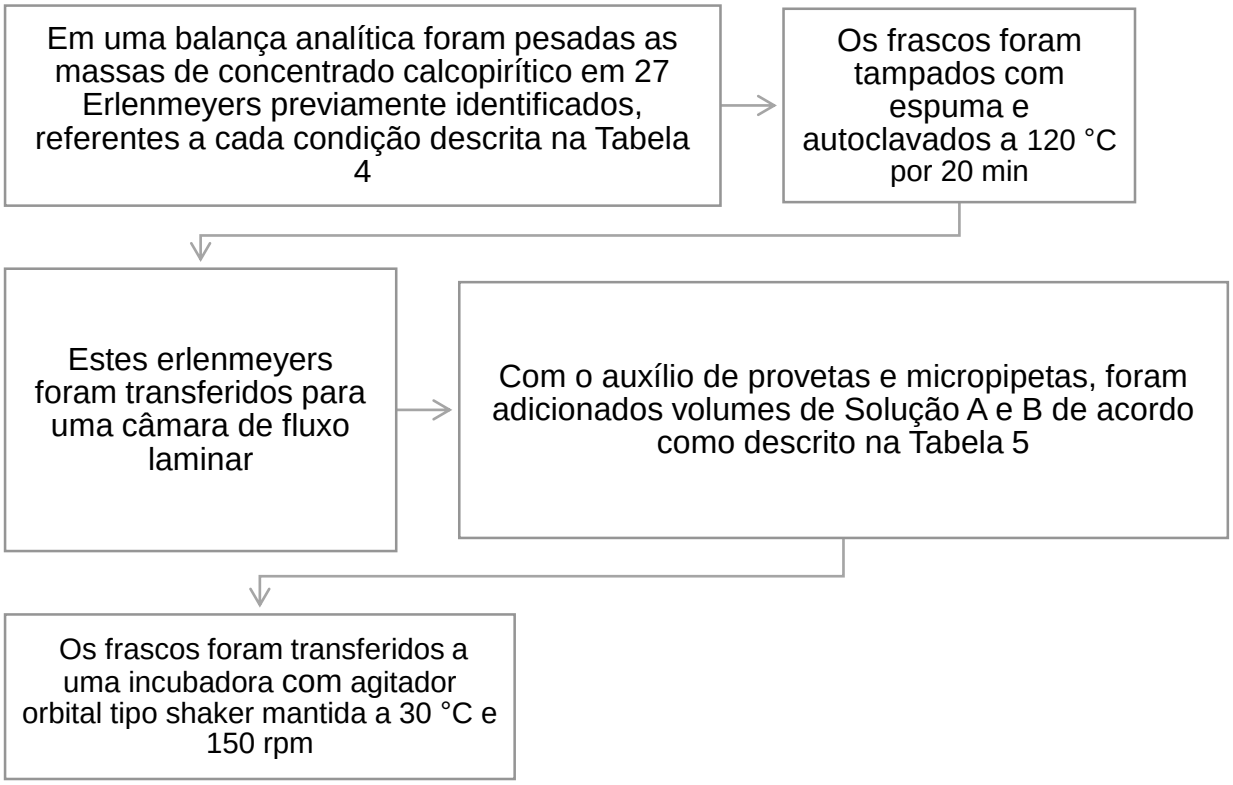
Figura 5 - Fluxograma referente ao preparo da solução contendo íons Fe^{2+} com meio T&K adaptado (Solução B).



Fonte: Próprio autor

Na sequência foram preparados 27 frascos das nove condições (Tabela 4), que foram realizadas em triplicatas.

Figura 6 - Fluxograma referente ao preparo do ensaio de lixiviação



Fonte: Próprio autor

Tabela 5 - Volumes das soluções A e B adicionadas em cada condição realizada em triplicata.

Condições	Solução A (mL)	Solução B (mL)
I	99,5	0,5
II	50	50
III	85	15
IV	0	100
V	50	50
VI	15	85
VII	15	85
VIII	50	50
IX	85	15

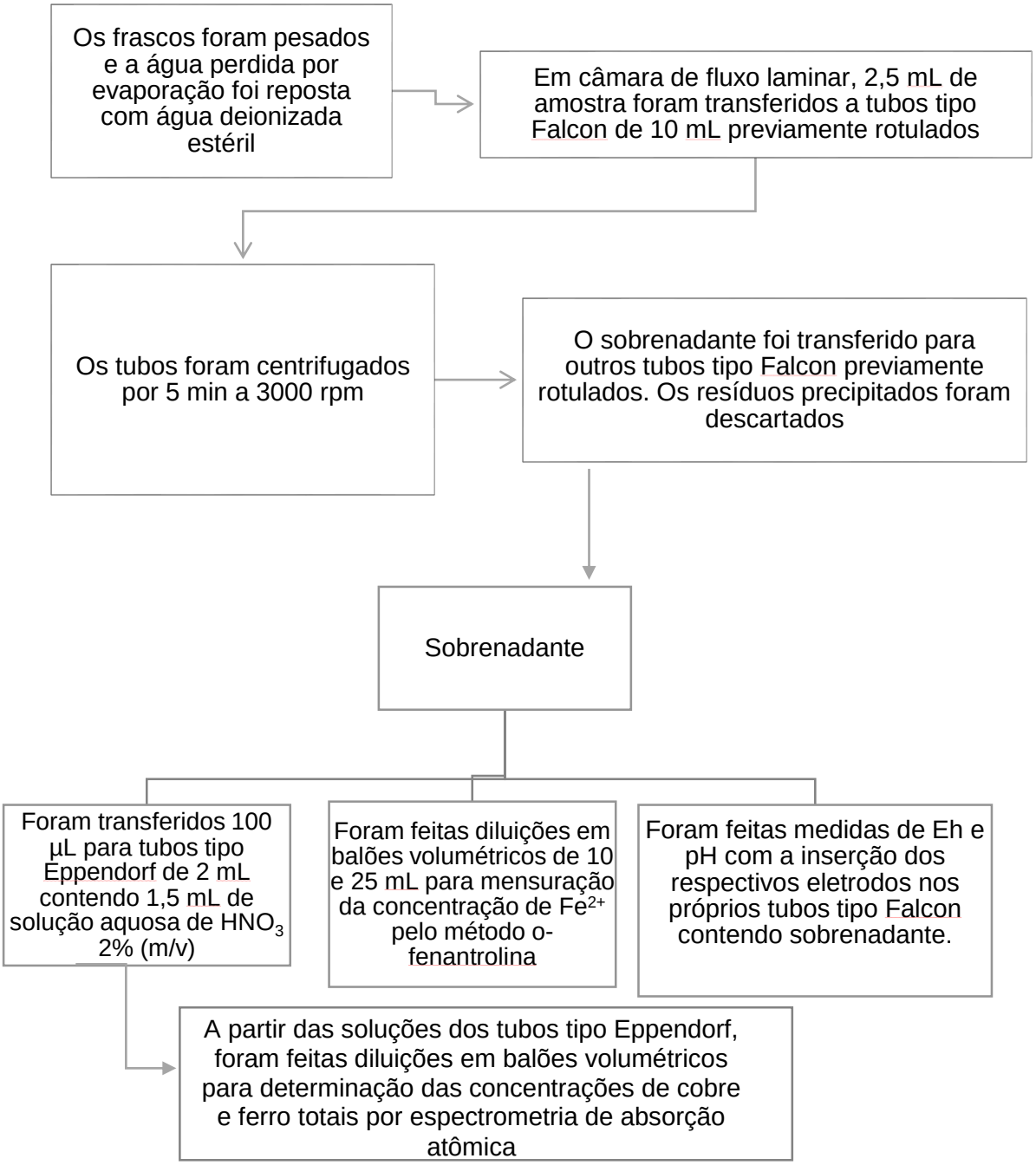
Fonte: Próprio autor

3.3 Metodologia analítica

Medidas de potencial redox dos pares iônicos em solução (potencial de solução ou Eh) feitas por um potenciômetro usando eletrodo de platina com eletrodo de referência de Ag│AgCl│KCl_{3M}, pH (eletrodo de vidro), Fe^{2+} quantificado pelo método espectrométrico o-fenantrolina (SKOOG et al., 2006), cobre e ferro totais determinados por microscopia de absorção atômica (Agilent Technologies 200 Series AA)**.**

O fluxograma a seguir representa o processo de amostragem.

Figura 7 - Fluxograma referente ao processo de amostragem.



Fonte: Próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Cálculo dos potenciais de Nernst ou redox das equações envolvidas na lixiviação do concentrado calcopirítico.

Para auxiliar a interpretação dos resultados obtidos, foram calculados os potenciais de Nernst e potenciais padrões das equações atribuídas a óxido-redução da calcopirita pela literatura (Tabela 1). Os potenciais padrões foram calculados usando os valores de energia padrão de formação de Gibbs das espécies envolvidas (Tabela 7).

Tabela 6 - Equações de Nernst, potenciais e potenciais padrão calculados para as reações de óxido-redução associadas com a dissolução da calcopirita. Os potenciais padrão foram obtidos das variações das energias de formação de Gibbs padrão das espécies envolvidas nessas reações.

Equações de Nernst para as reações de eletrodo	**Potencial padrão (*E*°, V vs. SHE.)**
$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{4F} ln \frac{(a_{H^+})^{12}}{(a_{Fe^{2+}})^4 (a_{H_2S})^6}$	-0,052
$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} ln \frac{(a_{H^+})^{6}}{(a_{Fe^{2+}})^2 (a_{H_2S})^3}$	-0,126
$E_3 = E_3^o + \frac{RT}{2F} ln \frac{(a_{H^+})^{6}}{(a_{Fe^{2+}})^2 (a_{H_2S})^3}$	-0,423
$E_4 = E_4^o + \frac{RT}{4F} ln \frac{(a_{Cu^{2+}})^3}{a_{Fe^{2+}}}$	+0,755
$E_5 = E_5^0 + \frac{RT}{4F} ln \frac{(a_{Cu^{2+}})^3}{a_{Fe^{2+}}}$	+0,681
$E_6 = E_6^0 + \frac{RT}{2F} ln\, a_{Cu^{2+}}$	+0,615
$E_7 = E_7^o + \frac{RT}{13F} ln\, ((a_{Cu^{2+}})^5\, a_{Fe^{3+}})$	+0,564
$E_8 = E_8^0 + \frac{RT}{4F} ln (a_{Cu^{2+}})^2$	+0,561

$E_9 = E_9^0 + \frac{RT}{2F} ln\, a_{Cu^{2+}}$	+0,508
$E_{10} = E_{10}^o + \frac{RT}{4F} ln(a_{Fe^{2+}})^2$	+0,471
$E_{11} = E_{11}^o + \frac{RT}{5F} ln \frac{(a_{Cu^{2+}})^4 (a_{H_2S})^3\, a_{Fe^{3+}}}{(a_{H^+})^6}$	+1,012
$E_{12} = E_{12}^0 + \frac{RT}{4F} ln(\, a_{Cu^{2+}}\ a_{Fe^{2+}})$	+0,442
$E_{13} = E_{13}^o + \frac{RT}{12F} ln(a_{Fe^{3+}})^4$	+0,448
$E_{14} = E_{14}^o + \frac{RT}{4F} ln(a_{Cu^{2+}}\, a_{Fe^{2+}})$	+0,410
$E_{15} = E_{15}^o + \frac{RT}{4F} ln \frac{(a_{Cu^{2+}})^2\, a_{Fe^{2+}}\, a_{H_2S}}{(a_{H^+})^2}$	+0,631
$E_{16} = E_{16}^o + \frac{RT}{8F} ln(a_{Fe^{2+}})^4$	+0,286
$E_{17} = E_{17}^0 + \frac{RT}{2F} ln\, a_{Fe^{2+}}$	+0,270
$E_{18} = E_{18}^o + \frac{RT}{2F} ln \frac{(a_{H^+})^2}{a_{H_2S}}$	+0,173

a_{H^+}, $a_{Fe^{3+}}$, $a_{Fe^{2+}}$, a_{H_2S}, $a_{Cu^{2+}}$ são respectivamente as atividades das espécies H^+, Fe^{3+}, Fe^{2+}, H_2S e Cu^{2+}, R (J K^{-1} mol^{-1}) é a constante dos gases, T (K) é a temperatura, F (C mol^{-1}) é a constante de Faraday.

Tabela 7 - Energias molares padrão de Gibbs de formação das espécies envolvidas nas reações de oxidação e redução da calcopirita a 298,15 K.

Espécie	$\Delta_f G^o$ (kJ mol^{-1})	Referências
$CuFeS_2$	-190,6	Hiro et al., 2002
Cu_5FeS_4	-392,72	Dean, 1991
Cu_2S	-86,73	Hiro et al., 2002
CuS	-53,6	Lide, 2009
Fe^{2+}	-84,94	Hiro et al., 2002
Fe^{3+}	-10,5	Hiro et al., 2002
Cu^{2+}	64,98	Hiro et al., 2002
H_2S	-33400	Lide, 2009

Os potenciais formais de equilíbrio das equações da Tabela 1 foram calculados usando a concentração em vez da atividade das espécies envolvidas em razão da

complexidade do meio lixiviante. As concentrações dos íons Fe^{3+}, Fe^{2+} e Cu^{2+} foram mensurados por técnicas espectrofotométricas (Item 3.3), íons H^+ determinados pelas medidas de pH e a concentração de H_2S foi obtida a partir da Equação 23.

$$Cu^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CuS + 2H^+ \quad (24)$$

Assim, a equação de equilíbrio químico dessa reação para obter a máxima concentração de H_2S solubilizada no meio na presença de íons Cu^{2+} e H^+ foi escrita como mostra a Equação 25:

$$K_{25°C} = \frac{1}{K_{spa}} = 1{,}7.10^{15} = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]} \quad (25)$$

A constante de equilíbrio da Equação 25 foi obtida no trabalho de Myers (1986), possui o valor de $1{,}7.10^{15}$ a 25 °C. Assim sendo, considerando que essa constante é função da temperatura, foi utilizada a equação de Gibbs-Helmholtz integrada para sua obtenção a 30 °C:

$$\boldsymbol{ln\, K = ln\, K_0 - \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (26)$$

Sendo T igual a 303,15 K, T_0 a 298,15 K, R a constante dos gases ideais, K_0 a constante de equilíbrio a 298,15 K (K_0=$1{,}7.10^{15}$), K a constante de equilíbrio a 30 °C que se deseja obter e ΔH^0 a variação de entalpia padrão das espécies envolvidas (Tabela 8). Substituindo os valores na Equação 26, obtêm-se a constante de equilíbrio a 30 °C, assim, a Equação 25 pode ser reescrita como se segue:

$$K_{30°C} = 8{,}9.10^{14} = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]} \quad (27)$$

Tabela 8 - Variação de entalpia padrão das espécies envolvidas nas reações de oxidação e redução da calcopirita.

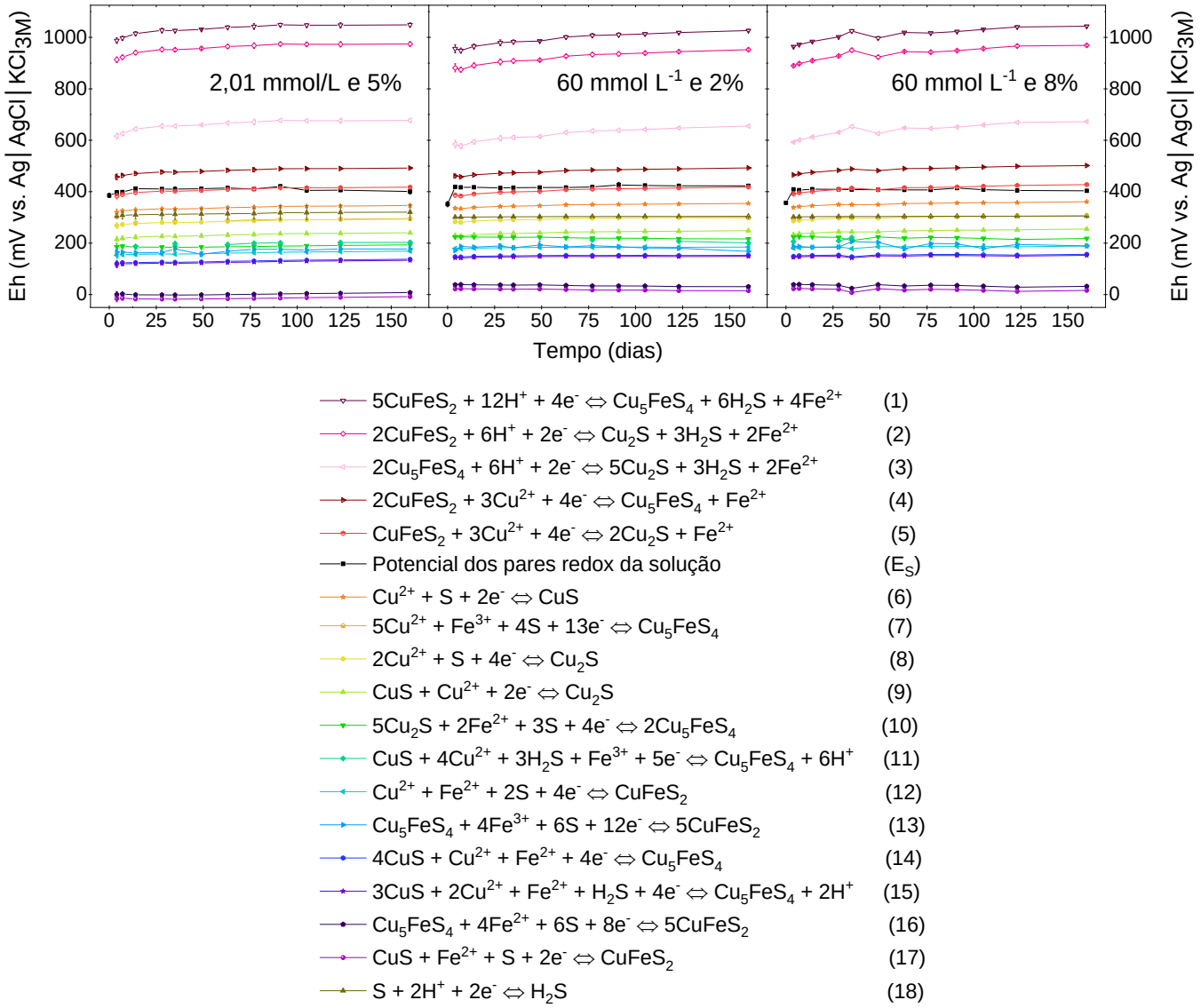
Espécie	ΔfH° (J mol^{-1})	Referência
Cu^{2+}	64800	Lide, 2009
H^{+}	0	Lide, 2009
CuS (cristal)	-53100	Lide, 2009
H_2S (gás)	-20600	Lide, 2009

Assim sendo, foi possível calcular os potenciais redox das Equações 1, 2, 3 e 11 substituindo os valores de [H_2S] determinados pela Equação 27.

Por conseguinte, como os potenciais de solução (E_S) foram medidos em função do eletrodo de referência Ag│AgCl│KCl_{3M}, os potenciais redox das Equações 1-18 (Tabela 6) foram calculados e transformados para a escala do eletrodo de referência Ag│AgCl│KCl_{3M} (+0.210 V/SHE). Os valores obtidos foram representados em função do tempo, como mostram as Figuras 8, 9 e 10:

Figura 8 - Potencias redox de solução (ES) e obtidos pelas Equações 1-18 em função do tempo de lixiviação do concentrado calcopirítico em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: 2,01 mmol L^{-1}: 5%, 60 mmol L^{-1}: 2% e 60 mmol L^{-}

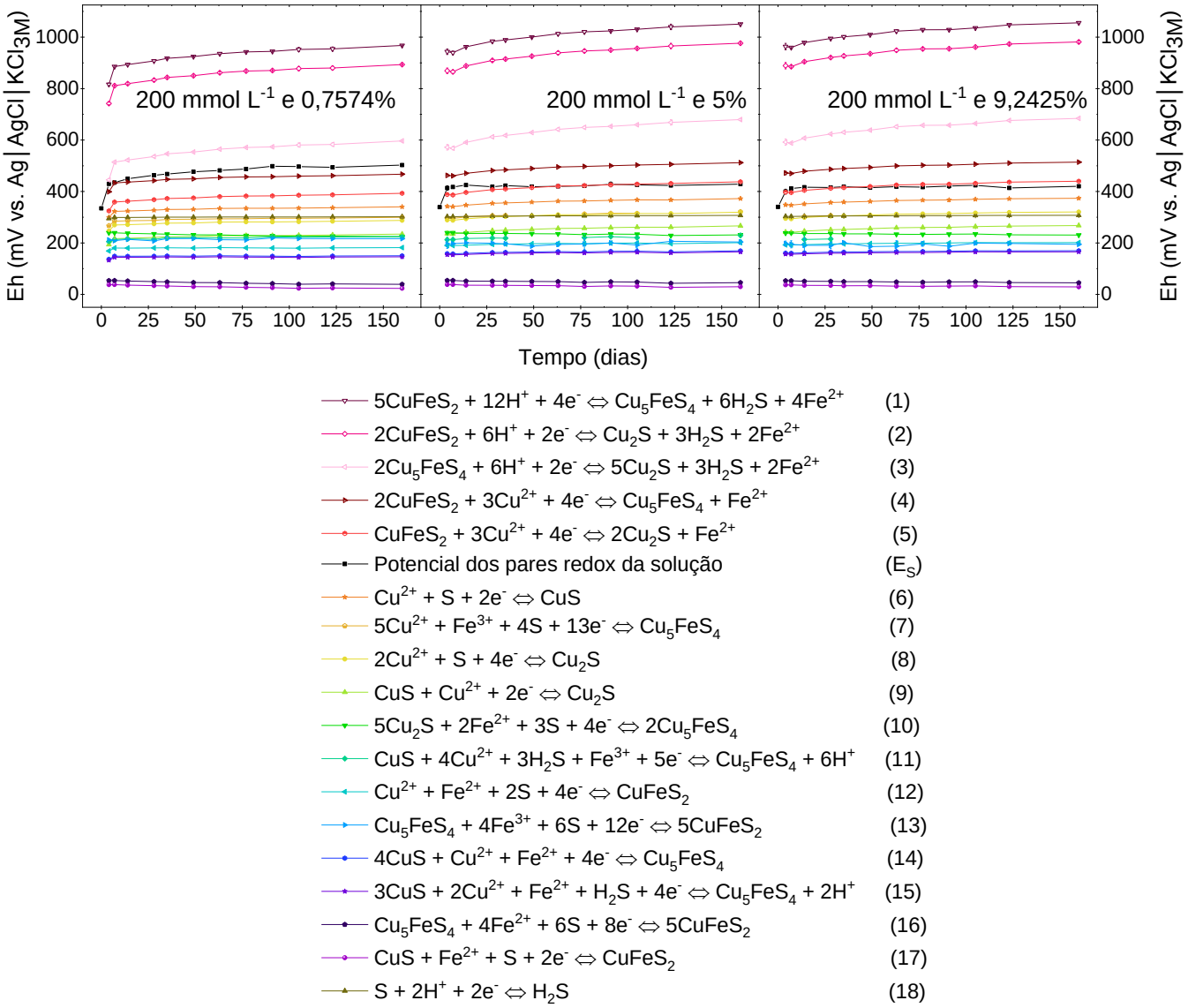
[1]: 8%. Meio T&K modificado, pH inicial 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimento independentes (n = 3).



Fonte: Próprio autor

Figura 9 - Potencias redox de solução (ES) e obtidos pelas Equações 1-18 em função do tempo de lixiviação do concentrado calcopirítico em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: 200 mmol L^{-1}: 0,7574%, 200 mmol L^{-1}: 5% e 200

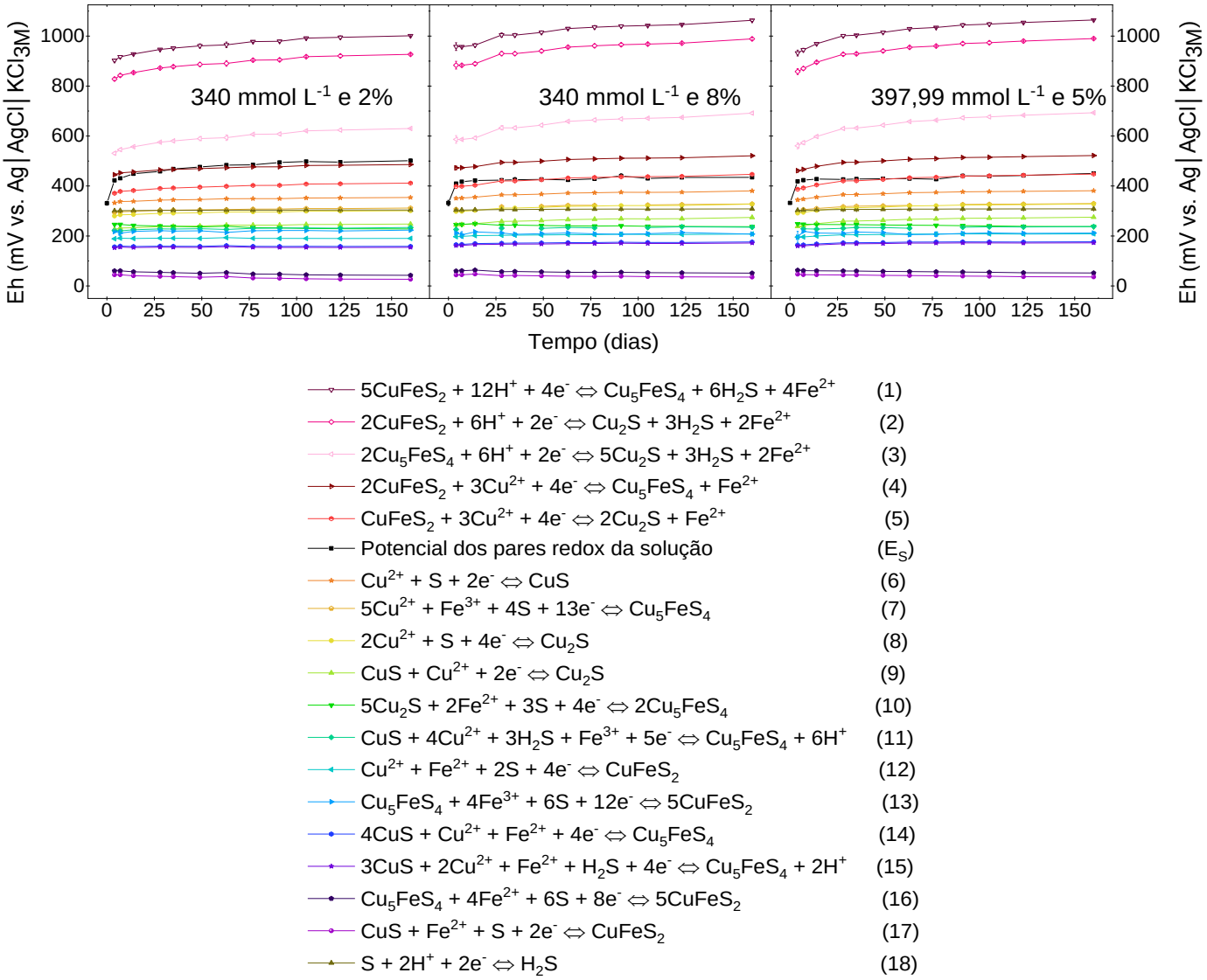
mmol L^{-1}: 9,2425%. Meio T&K modificado, pH inicial 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimento independentes (n = 3).



Fonte: Próprio autor

Figura 10 - Potencias redox de solução (ES) e obtidos pelas Equações 1-18 em função do tempo de lixiviação do concentrado calcopirítico em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: 340 mmol L^{-1}: 2%, 340 mmol L^{-1}: 8% e 397,99 mmol

L^{-1}: 5%. Meio T&K modificado, pH inicial 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimento independentes (n = 3).



Fonte: Próprio autor

Como pode ser observado nas Figuras 8, 9 e 10, os potenciais eletroquímicos seguiram a ordem geral $E_1 > E_2 > E_3 > E_4 > E_5 > E_6 > E_7 > E_{18} > E_8 > E_9 > E_{10} > E_{11} > E_{12} > E_{13} > E_{14} > E_{15} > E_{16} > E_{17}$ e variaram pouco em função do tempo. Por outro lado, o potencial de solução (E_S) apresentou diferentes valores dependendo da condição do ensaio. Na condição 200 mmol L^{-1}:0,75% (Figura 9), o potencial de solução foi superior ao potencial eletroquímico da Equação 4 ($E_S > E_4$) em todos os tempos, exceto no dia 7 quando E_S e E_4 tiveram estatisticamente o mesmo valor ($E_S = E_4$). Por sua vez, na condição 340 mmol L^{-1}:2% (Figura 10), $E_S > E_4$ a partir do dia 49. Além disso, $E_S > E_5$ nas condições 200 mmol L^{-1}:0,75% e 340 mmol L^{-1}:2% durante todo o processo de lixiviação. No entanto, nas outras condições (2 mmol L^{-1}:5%, 60 mmol L^{-}

^{1}:2%, 60 mmol L^{-1}:8%, 200 mmol L^{-1}:5%, 200 mmol L^{-1}:9,24%, 340 mmol L^{-1}:8%, 398 mmol L^{-1}:5%), $E_4 > E_S$ durante todo o ensaio e o potencial eletroquímico da Equação 5 foi estatisticamente igual ao potencial de solução ($E_S = E_5$) durante a maior parte do experimento.

Assim sendo, considerando o contato eletroquímico da fase líquida contendo o par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} e a fase sólida contendo o minério calcopirítico e sabendo que a segunda lei da termodinâmica nos possibilita prever se um processo é espontâneo, temos:

a) É termodinamicamente espontâneo as reações das Equações 1-18 se processarem no sentido de redução quando o potencial eletroquímico dos seus pares redox for superior ao potencial de solução.
b) É termodinamicamente espontâneo as reações das Equações 1-18 se processarem no sentido de oxidação quando o potencial eletroquímico dos seus pares redox for inferior ao potencial de solução.

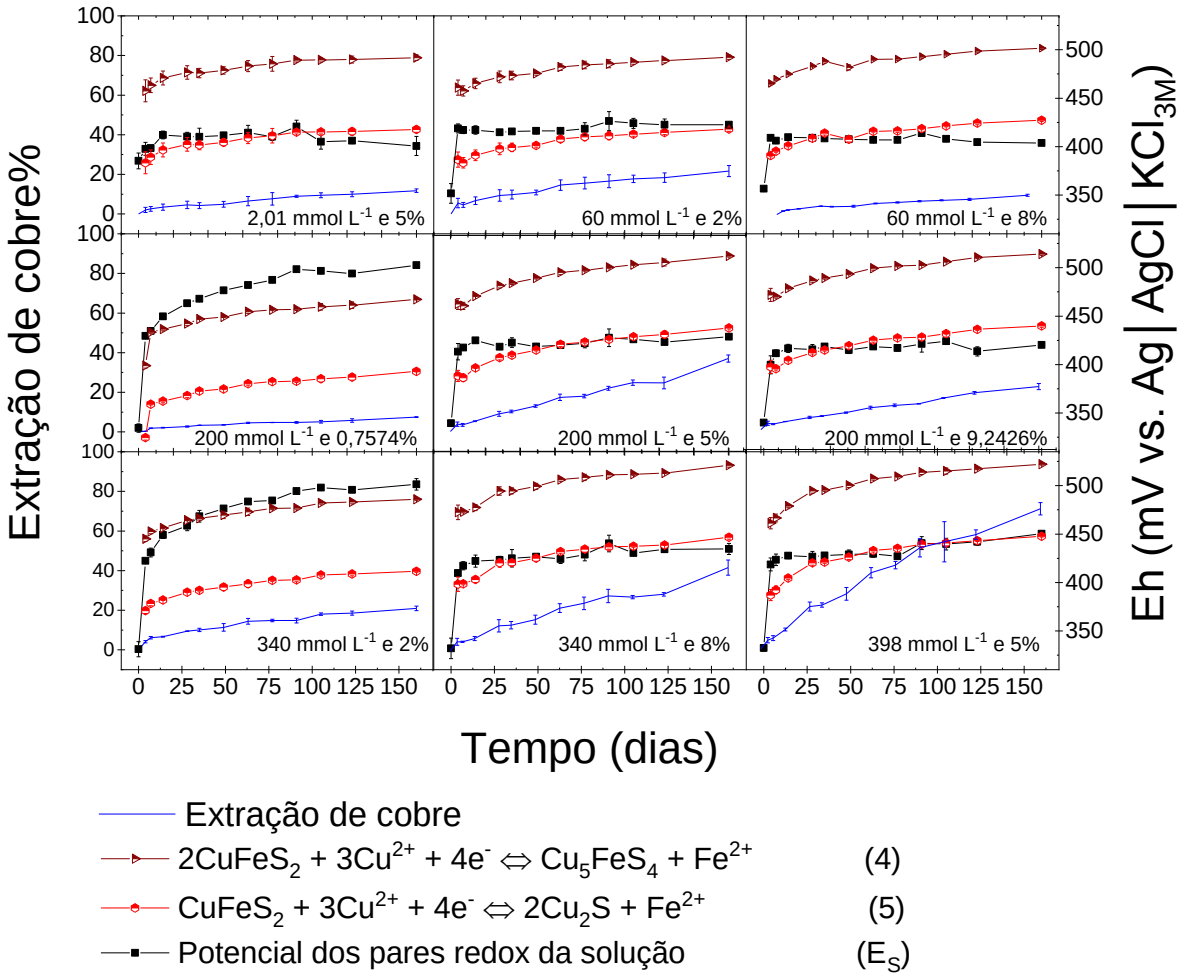
Desse modo, a calcopirita pode lixiviar redutivamente, pois, durante todo o processo de lixiviação E_1 e $E_2 > E_S$, simultaneamente a calcopirita pode lixiviar oxidativamente, pois $E_S > E_{12}$, E_{13}, E_{16} e E_{17}. Por sua vez, os produtos intermediários bornita, calcocita e covelita também podem ser concomitantemente dissolvidos em íons cobre e/ou ferro durante o processo, pois $E_3 > E_S$ e $E_S > E_6$, E_7, E_8, E_9, E_{10}, E_{11}, E_{14} e E_{15}.

Por outro lado, a ordem de grandeza dos potenciais E_4, E_5 e E_S variaram dependendo do tempo e da condição do ensaio. Salienta-se a importância da cinética dessas reações, pois mesmo que uma determinada reação seja espontânea, a mesma pode levar muito tempo para ocorrer.

4.2 Lixiviação do concentrado de calcopirita em diferentes concentrações de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa

Considerando a variação na ordem de grandeza dos potenciais E_4 e E_5 com o potencial de solução, foi plotado um gráfico com esses valores de potenciais e a extração de cobre com o tempo (Figura 11).

Figura 11 – Variações da porcentagem de extração de cobre do concentrado de calcopirita e dos potenciais E_4, E_5 e E_S com o tempo em diferentes concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de densidade de polpa. Condições: Meio T&K modificado, pH_{inical} 2,0, 30 °C, 150 rpm, volume inicial de 100 mL. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).



Fonte: Próprio autor

Era esperado que quanto maior a razão $[Fe^{2+}]/\rho_{polpa}$ tanto maior seria a extração de cobre pela promoção da lixiviação redutiva da calcopirita, porém, analisando a Figura 11 e a Tabela 9 nota-se que isso não ocorreu. As duas condições que o potencial E_S ultrapassou os potenciais calculados E_4 e E_5 foram justamente as condições com maior razão $[Fe^{2+}]/\rho_{polpa}$ (200 mmol L^{-1}:0,75% e 340 mmol L^{-1}:2%) e que apresentaram baixa taxa de extração de cobre comparada com outras condições com razões $[Fe^{2+}]/\rho_{polpa}$ menores. Isso sugere que a lixiviação redutiva da calcopirita pelas Equações 4 e 5, que foram termodinamicamente impedidas ($E_S > E_4 > E_5$)

durante maior parte do tempo nas condições 200 mmol L^{-1}:0,75% e 340 mmol L^{-1}:2%, tem considerável contribuição na dissolução da calcopirita.

Por exemplo, comparando as condições 200 mmol L^{-1}:0,75% e 200 mmol L^{-1}:5%, era esperado que a primeira obtivesse maior extração de cobre, mas, ressaltando o que foi dito anteriormente, tendo a condição 200 mmol L^{-1}:5% apresentado potencial E_4 superior ao E_S, a lixiviação redutiva pela Equação 4 nessa condição não foi impedida, isso gerou uma maior extração de cobre em relação a condição 200 mmol L^{-1}:0,75%. O mesmo raciocínio pode ser feito comparando as condições 340 mmol L^{-1}:2% e 340 mmol L^{-1}:8%.

Tabela 9 – Porcentagem final de extração de cobre do minério concentrado de calcopirita após 160 dias de lixiviação em diferentes condições, desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).

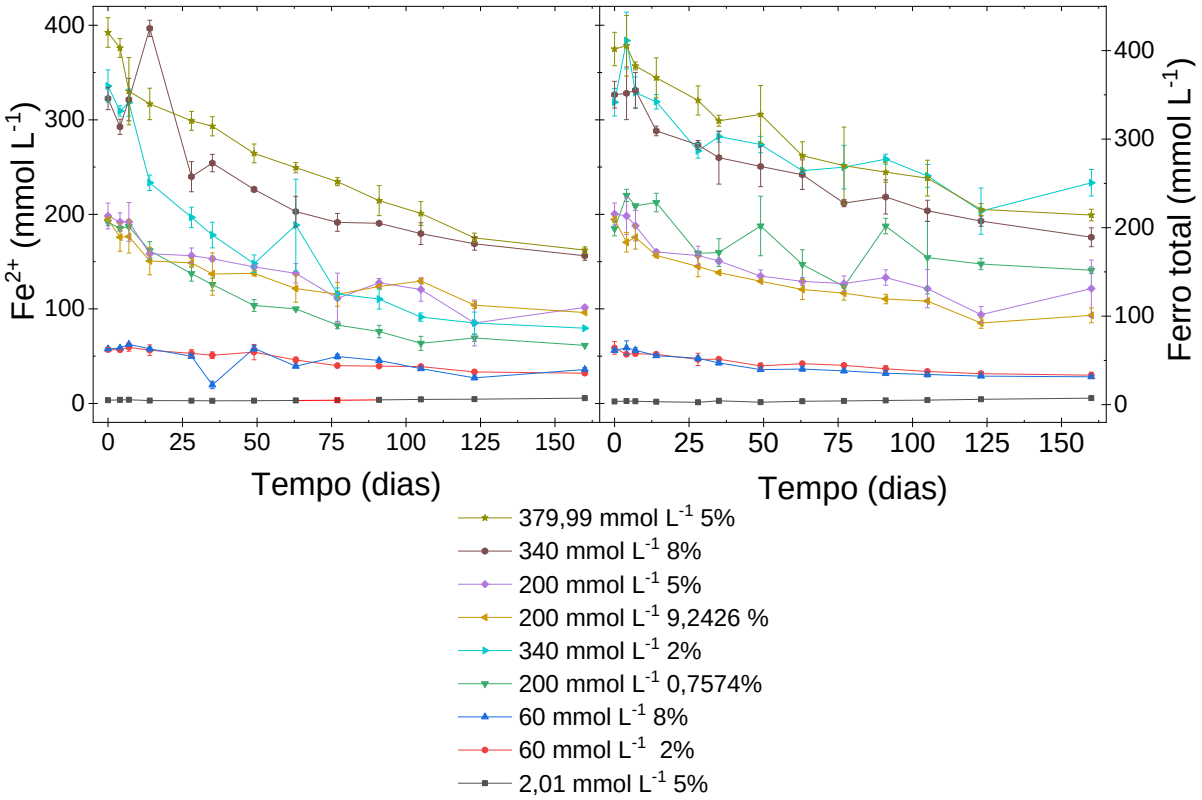
Condição ($[Fe^{2+}]_i$ e ρ_{polpa})	**Razão $[Fe^{2+}]_i/\rho_{polpa}$**	**Extração de cobre (%)**
200,00 mmol L^{-1} e 0,76%	263,16	20,9 ± 0,7
340,00 mmol L^{-1} e 2%	170,00	22 ± 1
397,99 mmol L^{-1} e 5%	79,60	71 ± 3
340,00 mmol L^{-1} e 8%	42,50	42 ± 4
200,00 mmol L^{-1} e 5%	40,00	37 ± 2
60,00 mmol L^{-1} e 2%	30,00	23 ± 3
200,00 mmol L^{-1} e 9,24%	21,64	22 ± 2
60,00 mmol L^{-1} e 8%	7,50	9,5 ± 0,5
2,01 mmol L^{-1} e 5%	0,40	5,0 ± 0,4

Fonte: Próprio autor

A porcentagem de extração de cobre foi proporcional ao aumento dos potenciais E_4 e E_5, e a razão $[Fe^{2+}]/\rho_{polpa}$ (Tabela 9). Essa relação é válida nas condições avaliadas até o E_S ultrapassar E_4 e/ou E_5. Ou seja, os resultados demonstram fortes evidências que o aumento da razão da concentração de íons Fe^{2+} inicial em relação a densidade de polpa potencializa a taxa de extração de cobre até certo ponto.

A lixiviação redutiva da calcopirita proporciona a oxidação das espécies reduzidas na solução, mais precisamente, a oxidação de Fe^{2+}. Assim sendo, a Figura 12 mostra a variação das concentrações de Fe^{2+} e ferro total com o tempo.

Figura 12 - - Variação da concentração de ferro total e Fe^{2+} durante a lixiviação do concentrado de calcopirita em diferentes proporções de concentrações iniciais de íons Fe2+ e ρpolpa. Condições: Meio T&K modificado, 30 °C, 150 rpm. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).



Fonte: Próprio autor

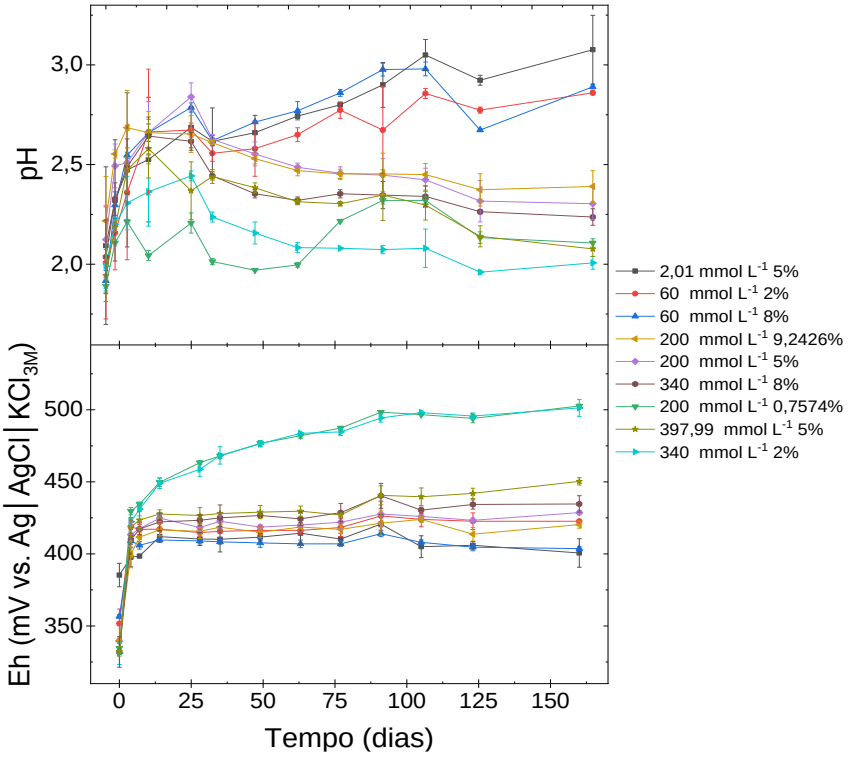
A Figura 12 mostra uma diminuição nos valores de concentração de Fe^{2+} para todas as condições exceto para a condição 2,01 mmol L^{-1}:2%, devido à sua baixa concentração de Fe^{2+} inicial. Ademais, de modo geral, as condições com altas razões $[Fe^{2+}]/\rho_{polpa}$ foram as que apresentaram maiores taxas de consumo de íons ferrosos, isso explicaria os maiores potenciais de solução nas condições 200 mmol L^{-1}:0,75% e 340 mmol L^{-1}:2% observados nas Figuras 9, 10, 11 e 13. Também foi observada uma diminuição na concentração de ferro total com o tempo, podendo ter sido ocasionada pela precipitação dos íons férricos na forma de jarositas (Córdoba et al., 2008a; Córdoba et al., 2008b; Debernardi e Carlesi, 2011; Li et al., 2013; Watling, 2013):

$$M^{+} + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow MFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^{+} \quad (28)$$

em que M pode ser K^+, H_3O^+, Na^+ e NH_4^+.

Como pode ser constatado pela Equação 28, a diminuição nos valores de concentração de ferro total devido à formação de jarositas promove o aumento da acidez no meio. Essas variações nas concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} influenciam os resultados de pH e Eh, que podem ser observados na Figura 13.

Figura 13 - Variação do pH e Eh durante a lixiviação do concentrado de calcopirita em diferentes proporções de concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e ρpolpa. Condições: Meio T&K modificado, 30 °C, 150 rpm. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).



Fonte: Próprio autor.

Conforme a Figura 13, nos primeiros dias, os valores de pH aumentaram com o tempo e depois apresentaram uma sutil diminuição, exceto nas condições 2 mmol L^{-1}:5%, 60 mmol L^{-1}:2% e 60 mmol L^{-1}:8%, as quais apresentaram contínuo aumento do pH, provavelmente devido ao consumo de ácido pelo minério (Equações 1, 2 e 3). Essa diminuição do pH pode ser explicada pela maior hidrólise dos íons Fe^{3+} nas condições com maiores concentrações de ferro inicial.

Os potenciais de solução aumentaram rapidamente nos tempos iniciais à custa da oxidação dos íons Fe^{2+} presentes em solução. Após isso, exceto nas condições 200 mmol L^{-1}:0,76% e 340 mmol L^{-1}:2%, os valores de Eh se mantiveram praticamente constantes, indicando que a razão $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ também se manteve constante. Os maiores potenciais observados (200 mmol L^{-1}:0,7574% e 340 mmol L^{-1}:2%) foram justamente nas duas únicas condições que o E_S ultrapassou o E_4 e E_5, assim sendo, isso evidencia que o impedimento termodinâmico da lixiviação redutiva pelas Equações 4 e 5 promoveu o aumento dos potenciais de solução. Isso poderia ser explicado pela consequente menor produção de calcocita e bornita pelas Equações 4 e 5, as quais oxidam rapidamente consumindo íons Fe^{3+} (Arce; González, 2002; Bevilaqua; Garcia Jr.; Tuovinen, 2010; Hiroyoshi et al., 2004; Zhao et al., 2015).

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento do presente trabalho possibilitou analisar a influência do potencial de solução sobre o processo em diferentes condições de lixiviação.

Foi observado que o minério concentrado de calcopirita pode se lixiviar redutivamente em condições que os potenciais de Nernst dos pares redox de suas reações de óxido-redução são superiores ao potencial de solução. Em condições que os potenciais dos pares redox de suas reações de óxido-redução são inferiores ao potencial de solução ocorre espontaneamente a lixiviação oxidativa.

Foi observado que os potenciais das reações redox seguiram a ordem geral $E_1 > E_2 > E_3 > E_4 > E_5 > E_6 > E_7 > E_{18} > E_8 > E_9 > E_{10} > E_{11} > E_{12} > E_{13} > E_{14} > E_{15} > E_{16} > E_{17}$ e variaram pouco em função do tempo. Por outro lado, o potencial de solução (E_S) apresentou diferentes valores dependendo da condição do ensaio. Assim sendo, o valor dos potenciais E_S, E_4 e E_5 variaram dependendo do tempo e condição do ensaio, influenciando a dissolução da calcopirita.

Os resultados demonstraram forte evidência que uma eficiente extração de íons cobre é obtida quando há uma alta razão inicial de $[Fe^{2+}]/\rho_{polpa}$ até certo ponto. As condições 200 mmol L^{-1}:0,75% e 340 mmol L^{-1}:2%, que possuem maior razão $[Fe^{2+}]/\rho_{polpa}$, apresentaram baixa taxa de extração de íons cobre quando comparadas a outras condições, pois nessas condições o potencial de solução foi maior que os potenciais E_4 e E_5 durante maior parte do tempo de lixiviação. Desse modo, a lixiviação redutiva da calcopirita pelas Equações 4 e 5 foi termodinamicamente impedida. Isso sugere que a lixiviação redutiva pelas Equações 4 e 5 tem forte contribuição na extração de cobre.

Produtos intermediários como bornita, calcocita e covelita também mostraram ser simultaneamente dissolvidos em íons cobre e/ou ferro durante o processo.

Portanto, esse trabalho demonstra que nas condições avaliadas, o potencial de solução influencia diretamente na solubilização de cobre do concentrado calcopirítico, sendo a variação do potencial de solução também dependente das condições iniciais da concentração de Fe^{2+} e de densidade de polpa.

REFERÊNCIAS

AMARAL, José Rodrigues do Amaral. Mineração. **Índice de Geologia e Mineração**. Disponível em:< http://www.dnpm-pe.gov.br/Geologia/Mineracao.php>. Acesso em: 12 de ago. de 2020.

ARCE, E. M. GONZALEZ, I. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. **International Journal of Mineral Processing**. v. 67, p.17-28, 2002.

BEVILAQUA, D., GARCIA JR., O., TUOVINEN, O.H. Oxidative dissolution of bornite by *Acidithiobacillus ferrooxidans***. Process Biochemistry**. v. 45, p. 101–106, 2010.

BIEGLER, T; HORNE, M. D. The Electrochemistry of Surface Oxidation of Chalcopyrite. **Journal of The Electrochemical Society**, 1985.

BIEGLER, T; SWIFT, D. A. Anodic electrochemistry of chalcopyrite**. Journal of applied electrochemistry**, p. 545-554, 1979.

BRIERLEY, C. L.; BRIERLEY, J. A. Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 97, p. 7543-7552, 2013.

BRYSON, L.J., VAN ASWEGEN, A., KNIGHTS, B., CRUNDWELL, F. K. Investigation of the Mechanism of Dissolution of Chalcopyrite using Photo-Effects, Hydrometallurgy Conference 2016: Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals. **Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, Cape Town, 2013.

CÓRDOBA, E.M., MUÑOZ, J.A., BLÁZQUEZ, M.L., GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. **Hydrometallurgy**, p. 88-96, 2008.

DEBERNARDI, G., CARLESI, C. Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopyrite. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, p. 10-41, 2011.

DUTRIZAC, J. E.; MACDONALD, R.J. C. The kinetics of dissolution of covellite in acidified ferric sulphate solutions. **Transactions**, 1974.

DUTRIZAC, J.E. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, p. 153-176, 1989.

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

CRUNDWELL F. K. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopyrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, p. 279-288, 2015.

G.M. O'CONNOR; J.J. EKSTEEN. A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching. **Minerals Engineering**, v. 154, 2020.

G.M. O'CONNOR, LEPKOVA, K., EKSTEEN, J.J., ORABY, E.A. Electrochemical behaviour and surface analysis of chalcopyrite in alkaline glycine solutions. **Hydrometallurgy,** p. 32-43, 2018.

HIROYOSHI, N.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A model for ferrous promoted chalcopyrite leaching. **Hydrometallurgy**, v. 57, n. 1, p. 31-38, 2000.

HIROYOSHI, N.; MASATOSHI, A.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, v. 63, p. 257-267, 2002.

HIROYOSHI, N.; KUROIWA, S.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, v. 74, p. 103-116, 2004.

HOLLIDAY, R. I.; RICHMOND, W.R. An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution**. Journal Electroanalytical Chemistry**, p.83-98, 1990.

JOHNSON, D. B. Biomining — Biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 30, p. 24-31, 2014.

JORJANI, E.; GHAHREMAN, A. Challenges with elemental sulfur removal during the leaching of copper and zinc sulfides, and from the residues; a review. **Hydrometallurgy**, v. 171, p. 333-343, 2017.

KELLY, R.G. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering: Corrosion Technology. **Taylor and Francis**, 2002.

KELSALL, G.H., PAGE, P.W. Aspects of chalcopyrite ($CuFeS_2$) electrochemistry. In: Richardson, P.E., Srinivasan, S. (Eds.), Proceedings of the International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing. **The Electrochemical Society**, Pennington, NJ, United States of America, p. 303–320, 1984.

KLAUBER, C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. **International Journal of Mineal Processing**, v. 86, p. 1-17, 2008.

LANDOLT, D. Corrosion and Surface Chemistry of Metals. **CRC Press**, Boca Raton, 2007.

LÁZARO, I., Nicol, M. The mechanism of the dissolution and passivation of chalcopyrite: an electrochemical study. **International Symposium on Hydrometallurgy in Honor of Professor Ian Ritchie** (Hydro2003), 2003.

LIANG, C.L., XIA, J.L., ZHAO, X.J., YANG, Y., GONG, S.Q., NIE, Z.Y., MA, C.Y., ZHENG, L., ZHAO, Y.D. Characterization of the thermo-reduction process of chalcopyrite at 65 °C by cyclic voltammetry and XANES spectroscopy. **Hydrometallurgy**, v.107, p.13-21, 2011.

LI, Y.; KAWASHIMA, N.; LI, J.; CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 197/198, p. 1-32, 2013.

LI, Y., QIAN, G., BROWN, P.L., GERSON, A.R. Chalcopyrite dissolution: Scanning photoelectron microscopy examination of the evolution of sulfur species with and without added iron or pyrite. **Geochimica Cosmochimica**, v. 212, p. 33-47, 2017.

LI, Y., QIAN, G., LI, J., GERSON, A.R. Kinetics and roles of solution and surface species of chalcopyrite dissolution at 650mV. **Geochimica Cosmochimica**, v. 161, p. 188–202, 2015.

LI, Y., WEI, Z., QIAN, G., LI, J., GERSON, A.R. Kinetics and mechanisms of chalcopyrite dissolution at controlled redox potential of 750 mV in sulfuric acid solution. **Minerals**, 2016.

LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 89nd ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2009.

MAJUSTE, D., CIMINELLI. V.S.T., OSSEO-ASARE, K., DANTAS, M.S.S., MAGALHÃES-PANIAGO, R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. **Hydrometallurgy**, v. 111-112, p. 114-123, 2012.

MCCAFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science. Springer New York, NY: Imprint: **Springer**, 2010.

Mineração. Vale. Disponível em:< http://www.vale.com/brasil/pt/business/mining/paginas/default.aspx>. Acesso em: 12 de ago. de 2020.

MOYO, T., PETERSEN, J., NICOL, M.J. The electrochemistry and kinetics of the oxidative dissolution of chalcopyrite in ammoniacal solutions: Part I - anodic reactions. **Hydrometallurgy**, p. 97-103, 2018.

MUNOZ, P. B.; MILLER, J. D.; WADSWORTH M. E. Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite, **Metallurgical transactions**, 1979.

PARKER, A., KLAUBER, C., KOUGIANOS, A., WATLING, H. R., AND VAN BRONSWIJK, W. ‘‘AnX-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite.’’ **Hydrometallurgy**, 71, p. 265-276, 2003.

PRICE, D.C., CHILTON, J.P. The electroleaching of bornite and chalcopyrite. **Hydrometallurgy,** v. 5, p. 381-394, 1980.

SHIERS, D.W., COLLINSON, D.M., KELLY, N.J., WATLING, H.R. Copper extraction from chalcopyrite: Comparison of three non-sulfate oxidants, hypochlorous acid, sodium chlorate and potassium nitrate, with ferric sulfate. **Minerals Engineering**. v. 85, p. 55-65, 2016.

SOHN, H.; WADSWORTH M.E.; Reduction of Chalcopyrite with 802 in the Presence of Cupric Ions. **Journal of metals**. v. 32, p. 18-22, 1980.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison CO_2-fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archives of Microbiology**, v. 88, p. 285-298, 1973.

UHLIG, H.H. Passivity in metals and alloys. **Corrosion Science**, v.19, p. 777-791, 1979.

VIRAMONTES-GAMBOA, G., RIVERA-VASQUEZ, B. F., DIXON, D. G. “The active-passive behaviour of chalcopyrite - comparative study between electrochemical and leaching responses.’’ **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. C299-C311, 2007.

VIRAMONTES-GAMBOA, G., PEÑA-GOMAR, M.M., DIXON, D.G. Electrochemical hyster- esis and bistability in chalcopyrite passivation. **Hydrometallurgy**, v. 105 (1-2), p. 140-147, 2010.

WATLING, H. R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. **Hydrometallurgy**, v. 140, p. 163-180, 2013.

WATLING, H. R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options**. Hydrometallurgy**, v. 146, p. 96-110, 2014.

WARREN, G. W.; WADSWORTH M.E.; EL-RAGHY S. M. Passive and Transpassive Anodic Behavior of Chalcopyrite in Acid Solutions. **Metallurgical transactions**, 1982.

ZHAO, H., et al. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: an overview. **Minerals Engineering**. v. 136, p. 140-154, 2019.

ZHAO, H.; WANG, J.; GAN, X.; HU, M.; ZHANG, E.; QIN, W.; QIU, G. Cooperative bioleaching of chalcopyrite and silver-bearing tailing by mixed moderately thermophilic culture: an emphasis on the chalcopyrite dissolution with XPS and electrochemical analysis. **Minerals Engineering,** v. 81, p. 29-39, 2015a.