

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DA DISSOLUÇÃO DA CALCOPIRITA

L.F.P. Costa¹, I.C.B. Rodrigues¹, F.L.Martins¹, F.L.S. Cruz¹, V.A.Oliveira¹, V.A. Leão¹

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Ouro Preto
Campus Morro do Cruzeiro, s/n, Ouro Preto, MG, 35400-000. e-mail: versiane@demet.em.ufop.br

RESUMO

O estudo das reações eletroquímicas que ocorrem durante a lixiviação de minerais sulfetados permite avaliar diferentes parâmetros reacionais e obter informações sobre os mecanismos de lixiviação desses sulfetos. Essas informações são de fundamental importância quando se deseja viabilizar rotas hidrometalúrgicas para o processamento desses minerais. Com isso, através da aplicação das técnicas de voltametria cíclica, aliada ao uso de eletrodo de pasta de carbono (EPC), procurou-se avaliar a influência dos fatores temperatura e presença de íons cloreto em solução eletrolítica nos eventos de oxidação da calcopirita. O uso do EPC mostrou-se bastante eficiente devido, principalmente, à alta reprodutibilidade dos resultados e a não interferência do carbono e do aglomerante nos sinais eletroquímicos. Além disso, o EPC mostra vantagens em relação ao uso de eletrodos de amostras maciças, uma vez que, aquele eletrodo não apresenta irregularidades e fraturas na sua superfície. Pôde-se, através da voltametria cíclica, identificar os eventos de oxirredução ocorridos na faixa de potencial de -0,600 até +1,200V. Observou-se também que os eventos de oxidação entre o potencial de circuito aberto e potenciais próximos de +0,700V somente surgem após aplicação de potenciais mais redutores, não sendo visíveis eventos nessa região quando a varredura é iniciada no sentido anódico. Esse resultado serviu como evidência da intensa passivação da calcopirita, o que dificulta a sua dissolução em processos hidrometalúrgicos. Com o aumento da temperatura e com a presença de íons cloreto em solução, a calcopirita tornou-se mais reativa e essa maior reatividade foi atribuída à redução na estabilidade da camada de passivação formada, o que, facilitou a dissolução do mineral.

PALAVRAS-CHAVE: calcopirita, eletroquímica, lixiviação, voltametria cíclica.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de metais a partir de minerais sulfetados de cobre, normalmente, é feita através da utilização de rotas pirometalúrgicas. A busca por meios alternativos, como a hidrometalurgia, para o processamento desses minerais é de grande interesse, uma vez que, problemas relacionados ao processamento pirometalúrgicos de sulfetos, tais como altas emissões de dióxido de enxofre, mercado saturado de ácido sulfúrico, altos custos de operação, limitações devido à presença de impurezas de outros metais acabam por restringir a utilização dessas rotas (Gallardo,2004).

As rotas hidrometalúrgicas, porém, também apresentam aspectos limitantes, essencialmente em se tratando da calcopirita (CuFeS_2). Esse, dentre os minerais de cobre, é o mais abundante no mundo e corresponde a cerca de 70% do total das reservas de cobre existentes (Córdoba et al., 2008a-d). A baixa taxa de dissolução apresentada pela calcopirita é atribuída ao fenômeno de passivação que ocorre durante a sua oxidação. Alguns autores propõem que durante essa oxidação, em meio sulfúrico, forma-se uma camada de enxofre elementar que impede a transferência de elétrons e, conseqüentemente, que a reação prossiga. Outros dizem que a camada trata-se de um polissulfeto metálico que surge devido à difusão preferencial do Fe da rede do mineral. Há ainda alguns autores que explicam o fenômeno através da precipitação de jarosita ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) na superfície do mineral (Córdoba et al., 2008a; Parker et al., 2008).

Na busca por melhorias no processo de lixiviação da calcopirita avaliam-se parâmetros que objetivam minimizar a intensa passivação desse mineral. Existem estudos que indicam que com o aumento da temperatura e com a presença de íons cloretos na solução lixivante consegue-se obter uma maior extração de cobre durante a lixiviação (Lu et al, 2000). A aplicação de técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e polarografia, tornam-se extremamente importantes para avaliar o efeito desses parâmetros. Através dessas técnicas, pode-se obter uma boa interpretação dos fenômenos eletroquímicos ocorridos durante a lixiviação química ou bacteriana da calcopirita e, conseqüentemente, empregar os parâmetros que geram os maiores valores de extração.

Em estudos eletroquímicos de minerais sulfetados, os eletrodos geralmente são amostras de minério maciças. Esses eletrodos possuem o inconveniente de produzir resultados de baixa reprodutibilidade e de baixa resolução, visto que as amostras possuem tendência à fratura e apresentam superfícies irregulares. Uma alternativa para solucionar esse problema é o emprego de Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC), que são confeccionados com uma mistura de minério finamente dividido, grafite e material aglomerante. O estado físico do mineral no EPC é similar aos que ocorrem nos processos de lixiviação industrial. Devido a isso, o EPC de calcopirita mostra comportamento próximo das condições reais de lixiviação (Lázaro et al. 1994). Desse modo, as práticas eletroanalíticas, associadas ao uso de EPC's, tornam-se uma importante ferramenta no estudo dos fenômenos ocorridos durante a lixiviação da calcopirita e demais sulfetos metálicos.

Neste trabalho, por meio das técnicas eletroanalíticas de voltametria cíclica e determinação de potencial de circuito aberto, buscou-se avaliar a influência da temperatura e presença de íons cloreto na oxidação da calcopirita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material Estudado e Desenvolvimento dos Eletrodos.

O minério estudado é proveniente da Mina de Sossego, situada em Canaã dos Carajás - PA. Para confecção dos EPC's, o minério em pó foi misturado com carbono grafite (Synth) e posteriormente a mistura foi transferida para um gral, no qual adicionou-se o material aglomerante (vaselina semi-sólida, Sulfal), obtendo-se por fim o EPC. A quantidade de cada constituinte da pasta foi determinada empiricamente, sendo que as proporções em massa testadas foram (Calcopirita/Carbono): 1/1, 1/2, 1/1,5, 2/1. Os eletrodos foram montados acondicionando-se cerca de 200mg de pasta em um eletrodo oco com 5mm de diâmetro (Metrohm pensalab – Modelo D.RDE.BLANK), sendo esse o eletrodo de trabalho. Todas as proporções passaram por testes de estabilidade e reprodutibilidade.

O concentrado de calcopirita estudado foi caracterizado utilizando técnica de Difração de Raio-X (DRX) em um equipamento Shimadzu-XRD6000. Esse concentrado também sofreu abertura química (HNO_3 , HCl e HF) para análise de sua composição elementar efetuada por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP), por meio do equipamento marca Spectro, modelo Ciros CCD com visão radial.

2.2. Ensaios Eletroquímicos

As técnicas de voltametria cíclica e a determinação do potencial de circuito aberto foram realizadas por meio de um Potenciostato/Galvanostato Metrohm Pensalab, Modelo PGSTAT302N com aquisição de dados feita pelo programa *General Purpose Electrochemical System* (GPES) versão 4.9 (Eco Chemie B.V.), além da aquisição de dados o software auxilia na definição dos picos de corrente dos voltamogramas, bem como na determinação dos valores de potencial, de carga elétrica e de corrente para cada evento.

Utilizou-se célula eletrolítica termostática (50-150mL) que foi conectada a um banho ultratermostato (Nova Ética – Modelo 521/2D). Nessa célula empregou-se um sistema eletroquímico padrão de três eletrodos, eletrodo suporte de platina (contra-eletrodo - Metrohm Pensalab – D.6.0331.000), eletrodo de referência Ag/AgCl - $E = +0,222 \text{ V vs. SHE}$ (Metrohm Pensalab D.6.0726.100) e eletrodo de trabalho.

Para a voltametria cíclica, a variação do potencial de aplicação seguiu-se segundo uma velocidade de varredura de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e a faixa de potencial aplicada foi de $-0,650\text{V}$ a $+1,200\text{V}$, a qual abrange os eventos de interesse e, ao mesmo tempo, limitam os eventos resultantes da evolução de hidrogênio e oxigênio. A retirada de oxigênio do sistema foi feita através da purga de gás nitrogênio 5.0 grau analítico, por cerca de 5 minutos, no eletrólito. Atmosfera inerte foi mantida na superfície da solução durante os ensaios. Para cada ensaio de voltametria cíclica, foram realizadas três varreduras na faixa de potencial citada e os voltamogramas apresentados correspondem ao terceiro ciclo.

Todas as soluções foram feitas com reagentes de grau analítico e água destilada. Medidas de pH foram feitas utilizando-se de pHmetro da marca Hanna modelo HI 9622.

2.3. Variáveis Estudadas

Realizaram-se voltametrias cíclicas nas temperaturas de 34 e 50°C. Avaliou-se a influência da presença de íons cloreto na solução eletrolítica, através de ensaios com eletrólito de solução H_2SO_4 e H_2SO_4 em presença de KCl $0,3\text{mol.L}^{-1}$, ambas com pH 1,8.

A avaliação dos eventos de oxidação e redução foi feita através da variação entre o potencial inicial e final dos voltamogramas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Amostra

A análise química mostrou que o concentrado estudado possuía 31,5% de Cu e 25,01% de Fe. Além disso, o espectro de raios-X mostrou que o material estudado era de elevada pureza, chegando a um teor acima de 96% de calcopirita.

3.2. Preparação dos Eletrodos

Ensaio mostraram que a pasta de carbono não apresenta sinal eletroquímico na faixa de potencial estudada. Além disso, os eletrodos se mostraram reprodutíveis e a melhor proporção calcopirita/carbono encontrada foi 1/2.

A utilização de um mesmo eletrodo para diferentes ensaios não produz resultados reprodutíveis, uma vez que a superfície eletroativa é modificada após cada ciclo. Dessa forma, adotou-se o procedimento de montagem de um eletrodo para cada experimento realizado.

3.3 – Determinação do Potencial de Circuito Aberto

Determinou-se o potencial de circuito aberto para cada condição a ser avaliada, tendo-se as curvas obtidas representadas na figura 1.

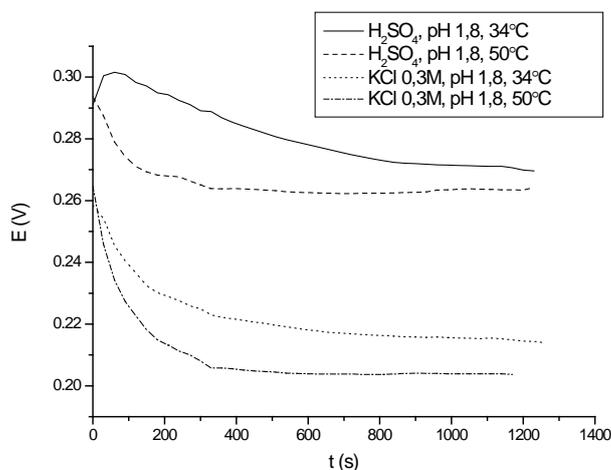


Figura 1 – Potencial de Circuito Aberto para o EPC do concentrado de calcopirita nas diferentes condições experimentais.

Pode-se observar que o aumento da temperatura e a presença de íons cloreto em solução eletrolítica provocaram uma diminuição do potencial de circuito aberto. Esse resultado mostra que esses fatores favorecem a oxidação da calcopirita. Vale destacar que os potenciais de circuito aberto, determinados em cada condição, foram utilizados nos ensaios de voltametria cíclica.

3.4 - Identificação dos picos

A figura 2 mostra os voltamogramas obtidos para o EPC na condição padrão adotada (temperatura de 34°C em H₂SO₄ com pH1,8) com ciclos iniciados em potencial de circuito aberto, nos sentidos catódico e anódico. Para o ciclo que se inicia na direção anódica, a região entre o potencial de circuito aberto e aproximadamente +0,700V é definida como *zona passiva*. Nessa faixa de potencial, sabe-se que a oxidação da calcopirita leva a formação de um produto de reação responsável pela passivação do mineral. Não há consenso na literatura quanto à natureza desse produto (Y. Rodríguez et al.2003, Price and Warren 1985). A formação dessa camada provoca um decréscimo da taxa de dissolução da calcopirita, já que a mesma dificulta a transferência de elétrons e, conseqüentemente, que a oxidação prossiga. Porém no voltamograma da figura 2, que tem seu início na direção catódica, nesta mesma região ocorrem dois eventos de oxidação.

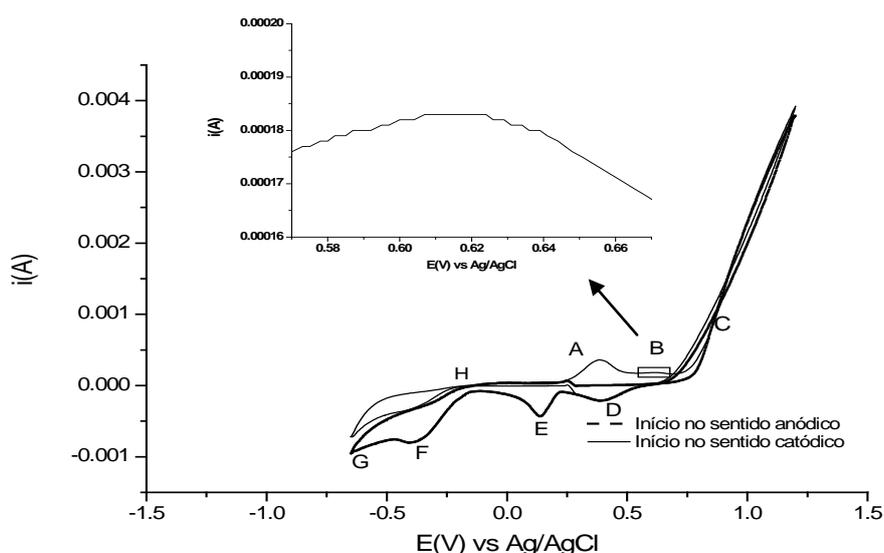
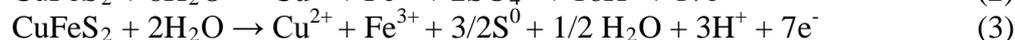
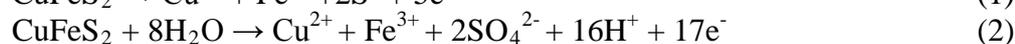


Figura 2 – Ciclovoltamogramas para o EPC de calcopirita com variação no sentido da varredura. H₂SO₄, pH1,8, 34°C, início em 0,27V, v=50mV/s.

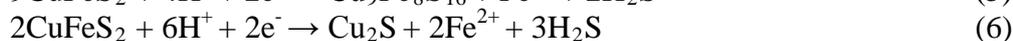
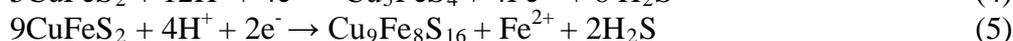
Segundo vários autores, a região definida por C na figura 2 (0,700V < C < 1,000V) corresponde ao evento de rompimento da camada de passivação e a posterior oxidação da calcopirita, representados pelas equações 1, 2 e 3 (Price and Warren 1985, Córdoba et al.2008). Após o potencial próximo de +0,700V tem-se um intenso crescimento da corrente, o qual é influenciado pela evolução de oxigênio



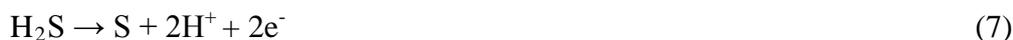
O aumento de corrente persiste até o limite anódico da curva, onde a varredura inverte o sentido. A partir deste ponto, observa-se um intenso decréscimo de corrente e um pico catódico indicado por D pode ser observado em um potencial próximo de +0,400V, assim como o pico catódico em +0,150V indicado por E. Esses são atribuídos às reduções de produto formado durante a oxidação anterior.

Segundo Rodriguez 2003, o pico D atribui-se à redução de íon férrico a íon ferroso e o pico E à redução de enxofre elementar formado durante a varredura anódica. A afirmação correspondente ao pico E torna-se condizente, caso durante a oxidação da calcopirita ocorra a reação correspondente à equação 1 ou à equação 3. Através da observação da varredura que se inicia no sentido catódico, pode-se perceber que esse evento não ocorre, o que comprova a afirmação de que o mesmo trata-se da redução do produto formado durante um processo de oxidação anterior.

Em potenciais mais negativos, surgem os eventos F e G que correspondem à redução da calcopirita e podem ser verificados tanto quando iniciada a varredura no sentido anódico, quanto no catódico. Atribui-se ao evento F em -0,380V a redução da calcopirita a outros sulfetos de cobre como bornita (Cu_5FeS_4) ou talnakhita ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$) (Lu et al. 2000) (equações 4 e 5). O evento G em -0,650V pode ser atribuído à formação de calcocita (Cu_2S) (Lu et al. 2000, Córdoba et al. 2008, Price and Warren 1985) (equação 6), podendo ocorrer também próximos a esses potenciais mais negativos a evolução de hidrogênio e redução de Cu^{2+} a cobre metálico (Lu et al 2000, Lázaro et al. 1995).



No potencial de -0,650V, a varredura inverte-se para o sentido anódico, e próximo, a um potencial de -0,200V tem-se o evento indicado por H. Nesta região, espera-se a oxidação de H_2S (Price and Warren 1985) (equação 7).



No sentido anódico por fim, dois picos podem ser observados, estes são representados por A e B. Ao evento A, próximo de +0,400V, atribui-se a oxidação da calcocita formada previamente sob potencial negativo (equação 8) (Price and Warren 1985, Córdoba et al. 2003). Para o evento B, sugere-se que ocorra a oxidação de íon ferroso a íon férrico.



3.5 – Avaliação da influência de íons cloreto no eletrólito

Para avaliar a influência dos íons cloreto no eletrólito foram feitos ensaios de voltametria cíclica com o eletrólito padrão (H_2SO_4) na presença de KCl 0,3M. Os resultados obtidos podem ser vistos na figura 3.

Através da figura 3, fica evidente um grande aumento dos picos referentes aos eventos de oxidação A e B. Sugere-se que íons cloreto atuam em uma diminuição da blindagem que a camada de passivação exerce sobre a calcopirita, facilitando a sua oxidação e consequentemente, promovendo uma maior taxa de lixiviação do cobre. (Lu et al. 2000).

3.6 – Avaliação da influência da temperatura

Na biolixiviação de sulfetos metálicos, utilizam-se micro-organismos que se desenvolvem em diferentes temperaturas. Por esse motivo, avaliaram-se os eventos de oxidação nas temperaturas de 34°C e 50°C, sob as quais é estudada a ação dos micro-organismos mesófilos e termófilos moderados respectivamente.

Através da figura 4, podem-se comparar os voltamogramas nas temperaturas de 34°C e 50°C. Nesses percebe-se um ligeiro aumento dos picos de oxidação A e B. Isso indica que a calcopirita possui maior reatividade com o aumento da temperatura durante a sua lixiviação mostrando que a camada passiva formada, que dificulta a dissolução do mineral, pode ser fragilizada a altas temperaturas levando a um aumento da taxa de extração de cobre (Lu et al. 2000). Como não há surgimento de novos eventos, sugere-se que não há um fator eletroquímico que favoreça o aumento da dissolução da calcopirita.

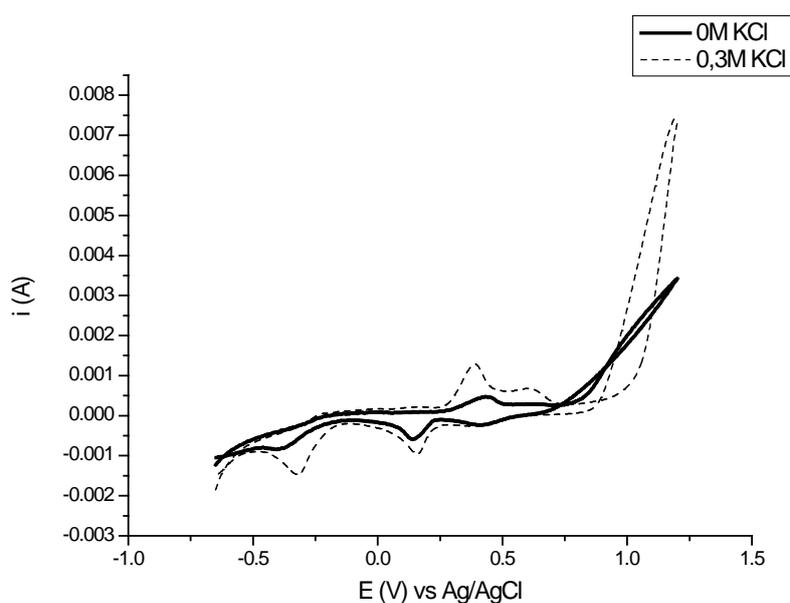


Figura 3 - Ciclovoltamogramas para o EPC do concentrado de calcopirita em presença e ausência de íons cloreto. H_2SO_4 pH 1,8, 34°C, $v=50\text{mV/s}$, início em -0,65V.

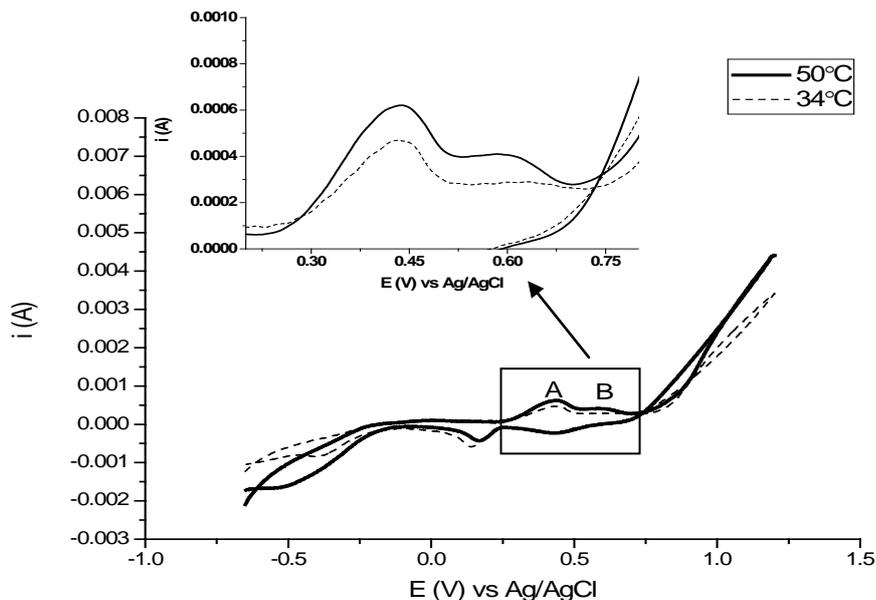


Figura 4 – Ciclovoltamogramas para o EPC do concentrado de calcopirita em diferentes temperaturas. H_2SO_4 pH1,8, velocidade de varredura de 50mV, início em -0,65V

3.7 - Variação da temperatura em presença de íons cloreto

Um efeito combinado de aumento da temperatura e presença de íons cloreto mostra que há um aumento considerável entre os valores de corrente obtidos para os eventos A e B (figura 5).

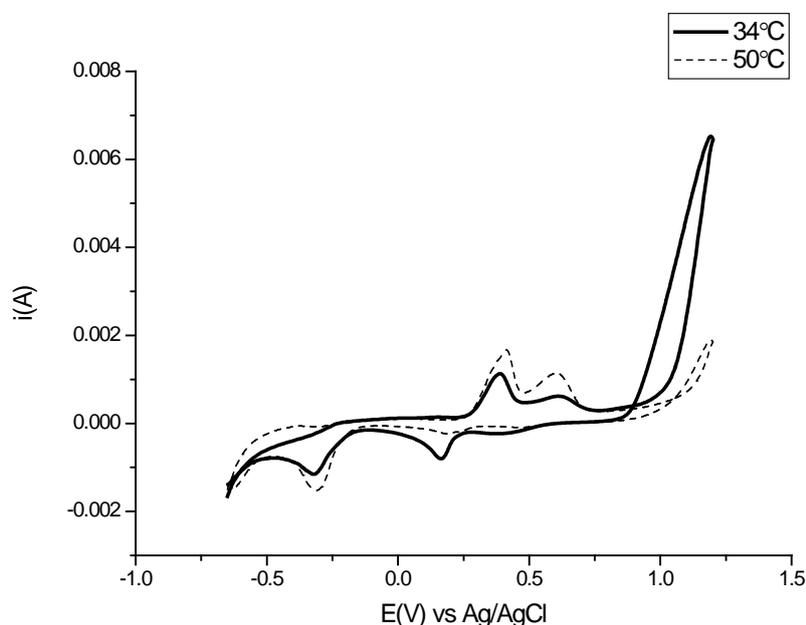


Figura 5 – Ciclovoltamogramas para o EPC do concentrado de calcopirita em presença de íons cloreto para diferentes temperaturas. KCl 0,3M pH1,8, velocidade de varredura de 50mV/s, início em 0,65V no sentido anódico.

Esse aumento evidencia que na temperatura de 50°C e na presença de íons cloreto a calcopirita apresenta ainda maior reatividade, podendo esses fatores combinados promover um maior favorecimento da dissolução desse mineral.

4. CONCLUSÕES

O uso do eletrodo de pasta de carbono (EPC) mostra-se altamente vantajoso devido aos resultados reprodutíveis obtidos, facilidade quanto ao manuseio, ausência de resultados indesejáveis decorrentes da irregularidade e fratura de superfícies de amostras maciças e ausência de sinais interferentes provenientes do carbono e vaselina semi-sólida.

Foi possível observar que em todas as condições propostas, as reações de oxidação entre o potencial de circuito aberto e o potencial próximo de +0,700V só ocorreram após a varredura atingir potenciais mais redutores. Isso comprova a alta refratariedade e a intensa passivação que o material estudado apresenta. O aumento da temperatura torna a calcopirita mais reativa, assim como a presença de íons cloreto em solução eletrolítica. Os resultados mostram que esses fatores atuam na camada de passivação e não promovem a formação de nenhum novo evento nas curvas ciclovoltagemétricas.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F. and Ballester, A. (2008a). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 2008a, **93(3-4)**, 81-87.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F. and Ballester, A. (2008b). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*, 2008b, **93(3-4)**, 88-96.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F. and Ballester, A. (2008c). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process. *Hydrometallurgy*, 2008c, **93(3-4)**, 97-105.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F. and Ballester, A. (2008d). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part IV: The role of redox potential in the presence of mesophilic and thermophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 2008d, **93(3-4)**, 106-115.
- Gallardo, J. T. (2007) Modeling Chalcopyrite Leaching Kinetics. M.A.Sc Thesis, The University of British Columbia.
- Lázaro, I., Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E. and González, I. (1995). The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 1995, **38(3)**, 277-287.

Lu, Z.Y., Jeffrey, M. I. and Lawson, F. (2000). An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 2000, **56(2)**, 145-155.

Parker, G. K., Woods, R. and Hope, G. A. (2008). Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **318(1-3)**, 160-168.

Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M. L., González, F. and Muñoz, J. A. (2003a). New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*, 2003a, **71(1-2)**, 37-46.