

ASPECTOS DA USTULAÇÃO DE UM CONCENTRADO SULFETADO DE COBRE¹

*Eduardo de Albuquerque Brocchi²
Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza³
Carlos Augusto Ribeiro Queiroz⁴
José Brant de Campos⁵*

Resumo

Este trabalho apresenta a caracterização básica de um concentrado sulfetado de cobre constituído, majoritariamente, por calcopirita e quartzo. Em seguida, são apresentadas algumas considerações termodinâmicas e estequiométricas que contribuem na previsão dos possíveis produtos obtidos durante a reação da calcopirita com oxigênio, tais como sulfatos e óxidos de cobre e ferro. O estudo experimental foi conduzido na faixa de temperatura entre 400°C e 800°C. Inicialmente, os resultados foram analisados através da variação de peso das amostras. Os materiais obtidos também foram caracterizados por diferentes métodos, tais como Análise Química, Difração de Raios-X e MEV/SED. Percebeu-se, claramente, que a temperatura é determinante no tipo de espécies químicas geradas durante a ustulação. Na faixa superior, em função da dissociação dos sulfatos, forma-se, preferencialmente, os óxidos de cobre e ferro. Os ensaios realizados em baixas temperaturas (400°C e 500°C) indicaram a formação de compostos diversificados (sulfetos, óxidos e sulfatos). A formação simultânea de sulfato de cobre e óxido de ferro, prevista termodinamicamente, ocorre, preferencialmente, na faixa entre 600°C e 700°C. Testes de solubilidade em água quente confirmaram esta tendência, pois foram gerados um resíduo filtrado contendo hematita e quartzo e uma solução azulada rica em cobre.

Palavras-chave: Concentrado de cobre; Ustulação; Calcopirita.

ASPECTS OF A COPPER SULPHITE CONCENTRATE ROASTING WITH AIR

Abstract

This work starts presenting a basic characterization of a calcopyrite bearing sulphite concentrate. Then, some thermodynamics and stoichiometry considerations are discussed in terms of the possible formed products, such as copper and iron sulphates and oxides, during the calcopyrite reaction with oxygen (roasting). The experimental work was carried out in the temperature range of 400°C to 800°C. Initially, the results were interpreted in terms of the sample weight change. The obtained materials have also been characterized by Chemical Analysis, R-X Diffraction and SEM/EDS. It has been, clearly, observed that temperature is a key factor in establishing the chemical species to be formed during the roasting process. In the superior range, due to the sulphates dissociation, the copper and iron oxides have been, preferentially, formed. Experiments in the lower range (400°C to 500°C) indicated the formation of diversified compounds (sulphides, sulphates and oxides). The simultaneous formation of copper sulphate and iron oxide, the most thermodynamic favorable reaction, occurs, preferentially, in the range 600°C to 700°C. Solubility tests in hot water could confirm that trend as it has been obtained a hematite and quartz bearing filtrated residue as well as a high copper content blue solution.

Palavras-chave: Copper concentrate; Roasting; Calcopyrite.

¹ *Contribuição técnica ao 11º Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.*

² *²Professor Associado, MSc., PhD., DCMM-PUC, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil.*

³ *Graduando em Engenharia de Materiais, DCMM-PUC, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil.*

⁴ *Engenheiro Metalúrgico, MSc, DCMM-PUC, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil*

⁵ *Engenheiro Metalúrgico, MSc, DSc, CBPF, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Brasil*

1 INTRODUÇÃO

Os concentrados sulfetados são, reconhecidamente, uma das matérias-primas mais importantes utilizadas na obtenção do cobre metálico. A rota consagrada de produção inclui as etapas de “ustulação parcial”, visando a obtenção do mate, “conversão do mate”, “refino primário” e “eletrólise”. Dentro desta concepção tecnológica, diversos concentrados podem ser utilizados, inclusive com variações nos teores de cobre, ferro e enxofre. Por outro lado, com o aumento da demanda por fertilizantes, tem surgido um grande interesse por produtos químicos utilizados na fabricação deste material, tais como o sulfato de cobre que, também, pode ser obtido através da ustulação de concentrados sulfetados.

Naturalmente que as características deste concentrado são determinantes no que diz respeito à sua utilização e, conseqüentemente, no tipo de produto a ser obtido. Desta forma, diversos processos alternativos, voltados para a recuperação do cobre, estão mencionados na literatura.⁽¹⁻⁶⁾ Sabe-se, por exemplo, que, dependendo das condições de ustulação, é possível a obtenção de óxidos assim como de sulfatos, ou ainda, a manutenção de parte da matéria-prima na forma sulfetada. Desta forma, torna-se oportuno um estudo que permita um conhecimento mais apurado do sistema reacional constituído por sulfetos de cobre e ferro, típicas presenças em concentrados sulfetados, em uma atmosfera contendo oxigênio (ustulação).

Dentro deste contexto, os objetivos deste trabalho estão relacionados com a caracterização básica de um concentrado sulfetado de cobre seguida de uma abordagem conceitual do sistema reacional (termodinâmica e cinética), tendo em vista a identificação das condições que se fazem necessárias para viabilizar a obtenção seletiva de compostos específicos (ex.: sulfato de cobre).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um concentrado sulfetado nacional oriundo de uma ocorrência polimetálica e obtido a partir de um beneficiamento mineral prévio. A caracterização, tanto da matéria-prima como dos produtos da ustulação, foi levada a efeito a partir de técnicas convencionais tais como a Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análises Granulométrica e Química. Em certos casos, os produtos da ustulação foram submetidos à teste de solubilidade em água quente gerando, após a filtragem, um material que também foi analisado pelos métodos citados.

A apreciação teórica do sistema reacional foi realizada a partir de cálculos estequiométricos e termodinâmicos, neste caso utilizando software específico. O estudo cinético foi conduzido variando a temperatura e utilizando uma linha experimental constituída de cilindro de gases, compressor, medidores de vazão, misturador de gases, forno tubular com controle digital de temperatura e abate dos gases remanescentes conforme ilustra a Figura 1.



Figura 1. Sistema experimental utilizado.

Os ensaios foram realizados acomodando cerca de um grama de concentrado em recipiente cerâmico do tipo barquete. Em todos os ensaios foi utilizado um fluxo gasoso de ar de 0,3 L/min, valor este que garantia uma eficiente condição fluidodinâmica sem arraste físico de partículas finas constituintes do concentrado. A variação em peso das amostras foi acompanhada para diferentes tempos de reação.

3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Em termos mineralógicos, a matéria-prima é constituída, majoritariamente, por calcopirita e sílica, conforme indica o difratograma apresentado na Figura 2.

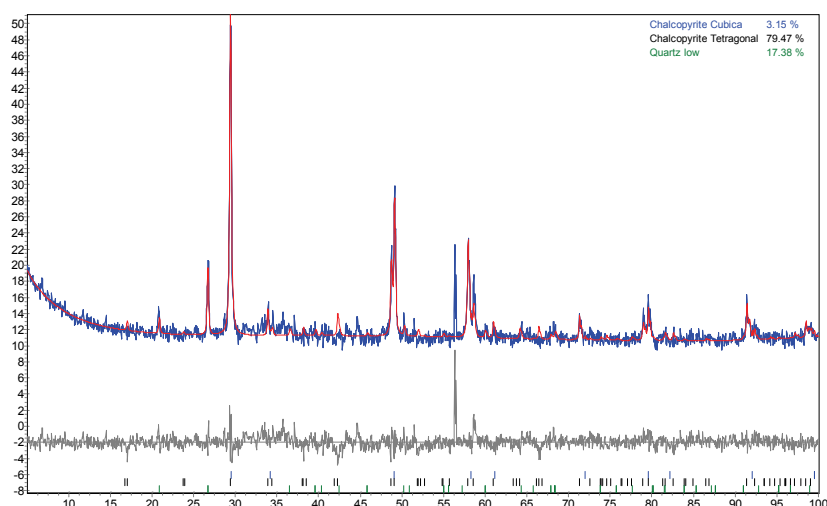


Figura 2. Espectro de difração de Raios-X da amostra original.

Todavia, a composição química do material é mais diversificada como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Análise Química do Concentrado

Elemento	Peso%	Atômico%
O	25,09	47,95
Mg	0,84	1,05
Al	2,46	2,79
Si	4,16	4,53
S	19,57	18,66
K	0,76	0,60
Ca	1,11	0,85
Mn	0,93	0,52
Fe	21,21	11,61
Cu	20,57	9,9
Zn	3,30	1,54
Total	100	100

Tal fato indica a ocorrência de outros elementos nas redes cristalinas dos principais minerais que constituem o concentrado. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura indicou que se tratava de um material com partículas de

tamanho variado, mas que não se destacava, como já era esperado, pela presença de diferentes espécies mineralógicas. Apesar da presença de cristais facetados, como ilustrado na Figura 3, verificou-se que o concentrado apresenta uma porosidade adequada para ser submetido a uma reação do tipo gás-sólido.

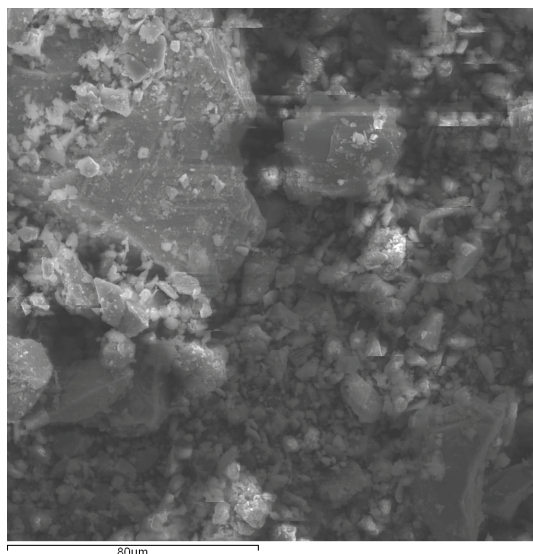


Figura 3. Aspecto morfológico do concentrado estudado

Os resultados das análises por EDS, na região apresentada, indicaram que os percentuais de Cu, Fe e S estão ligeiramente acima de 20% (Tabela 2). Tais valores estão consistentes com aqueles obtidos pela análise química (espectroscopia de massa).

Tabela 2. Resultados do EDS / MEV

Amostra	Cu (%)	Fe (%)	S (%)
1	21.51	21.24	22.99
2	21.34	20.98	23.06

A análise granulométrica mostrou que o concentrado é constituído por 54% abaixo de 100 mesh. Desta forma, visando eliminar a influência marcante da granulometria, todos os ensaios de ustulação foram conduzidos utilizando um material cominuído abaixo de 150 mesh.

4 REFERÊNCIAS TEÓRICAS

Com base nos resultados obtidos na caracterização foi conduzido um estudo teórico sobre um conjunto de possíveis reações associadas à quebra da estrutura cristalina da calcopirita.

Inicialmente, foi realizada uma apreciação comparativa entre as formações dos óxidos ou sulfatos de cobre e ferro a partir da ustulação da calcopirita (CuFeS_2) com oxigênio, utilizando a variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura. A Figura 4 ilustra os resultados obtidos para as reações gerando dois óxidos ou dois sulfatos ou ainda, um óxido e um sulfato.

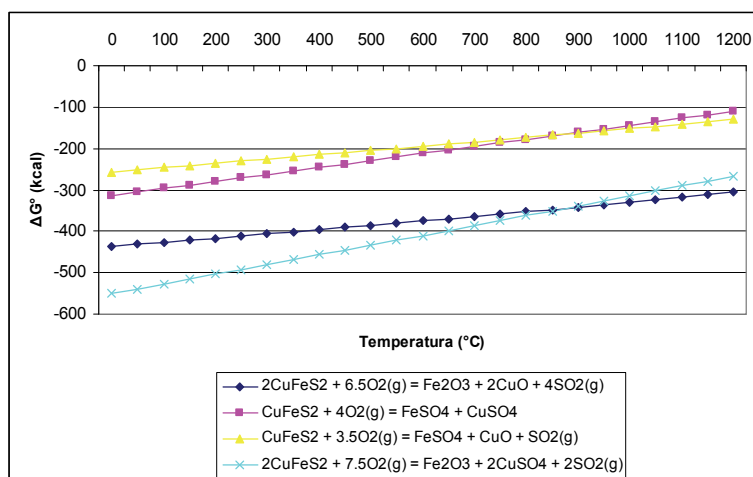


Figura 4. Variação da energia livre padrão de Gibbs em função da temperatura.

Observa-se que todas as reações selecionadas são exotérmicas e que, assim, apresentam uma diminuição da constante de equilíbrio com o acréscimo da temperatura. Pode-se perceber também, que até cerca de 900°C, a formação do sulfato de cobre junto com o óxido de ferro, apresenta uma maior favorabilidade termodinâmica. Tais observações estão de acordo com a Figura 5, onde se percebe que os sulfatos de ferro e cobre, quando isolados, iniciam suas dissociações em temperaturas da ordem de 400°C e 700°C, respectivamente.

Diagramas de predominância, tais como aqueles do tipo pO_2 versus pSO_2 , para um temperatura estabelecida, também podem ser utilizados para este tipo de apreciação, pois indicam as fases estáveis sob determinadas condições operacionais.^(7,8) Todavia, tais diagramas não incorporam aspectos cinéticos que, dependendo do sistema reacional, podem ser determinantes no que diz respeito às espécies, efetivamente, geradas durante a ustulação.

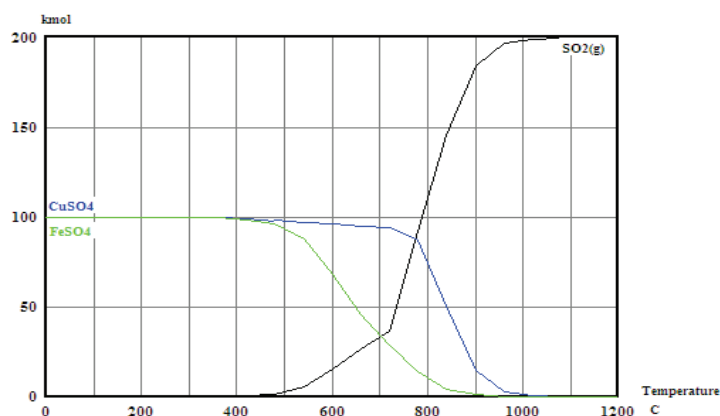


Figura 5. Dissociação dos sulfatos de ferro e cobre.

Em seguida, foram calculadas as variações mássicas teóricas que estão associadas com cada uma das relações estequiométricas, Tabela 3.

Tabela 3. Variações mássicas das possíveis reações

Espécies formadas	Varição Mássica
CuSO₄ + FeSO₄	69.75
CuO + Fe₂O₃	-26.29
CuO + FeSO₄	26.12
CuSO₄ + Fe₂O₃	30.48

É interessante observar que a oxidação dos dois sulfetos é acompanhada de uma perda de peso, enquanto que as outras reações são acompanhadas por um ganho de peso. Constata-se, também, que a partir da calcopirita pura, a reação associada à formação termodinamicamente mais favorável até 900°C ($\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) é caracterizada por um ganho de peso teórico de aproximadamente 30,5%, implicando que a massa reacional sólida (calcopirita mais quartzo) teria, então, um acréscimo da ordem de 25,2% , caso aqueles (sulfato de cobre e óxido de ferro) fossem os únicos produtos da ustulação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ustulação

Primeiramente foi realizado um ensaio a 800°C e 30 minutos, com ar oriundo de um compressor. Observou-se uma perda mássica de, aproximadamente, 27%, típica da formação dos óxidos de cobre e ferro. A formação destes óxidos também está de acordo com a abordagem termodinâmica, que prevê o início da dissociação dos sulfatos de ferro e cobre em temperaturas superiores a 400°C e 700°C, respectivamente.

Em seguida, foram realizados experimentos de 20 minutos em temperaturas mais baixas (de 600°C a 750°C). Os resultados estão apresentados na Figura 6. Constata-se um ganho de massa nos ensaios realizados à 600°C, 650°C e 700°C mas, ao mesmo tempo, percebe-se que o aumento da temperatura é responsável por uma diminuição neste mesmo ganho de massa obtido em cada ensaio.

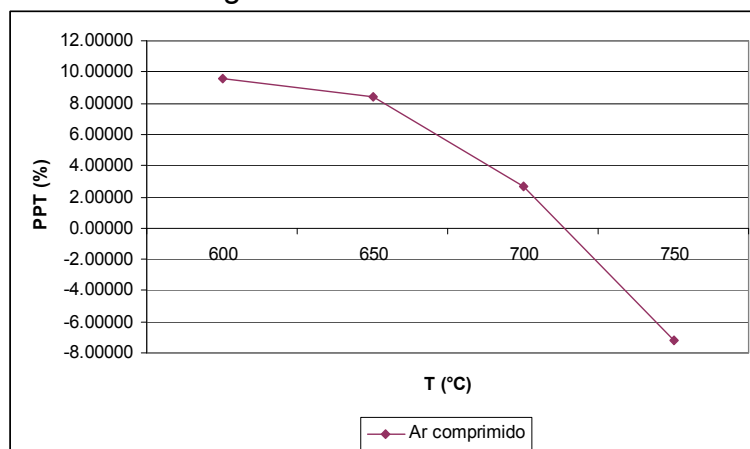


Figura 6. Ustulação com ar comprimido.

Pode-se dizer que esta diminuição está associada com a crescente dissociação do sulfato de cobre em temperaturas mais altas. Desta forma, a 750°C já se manifesta uma perda de massa, sugerindo, inclusive, a ocorrência de uma decomposição significativa do CuSO_4 .

Em suma, é possível estimar que para temperaturas na faixa de 600°C-700°C o sistema reacional favorece a dissociação do sulfato de ferro em óxido de ferro mas, podendo manter ainda a existência do sulfato de cobre. Todavia, quando a mesma é implementada acima de 700°C, nota-se a ocorrência de uma perda de peso, indicativa da formação de óxido de cobre, decorrente da dissociação do respectivo sulfato.

Em seguida, um estudo cinético foi efetivado para ustulações realizadas na faixa de 400°C a 600°C.

Para os ensaios a 400°C (Figura 7), observa-se uma perda inicial de peso da amostra seguida de um certo ganho, indicando que óxidos e sulfatos, particularmente o de cobre, devem estar se formando de forma seqüencial. Nestas condições, além da estabilidade do quartzo, os produtos formados contendo cobre e ferro seriam diversificados.

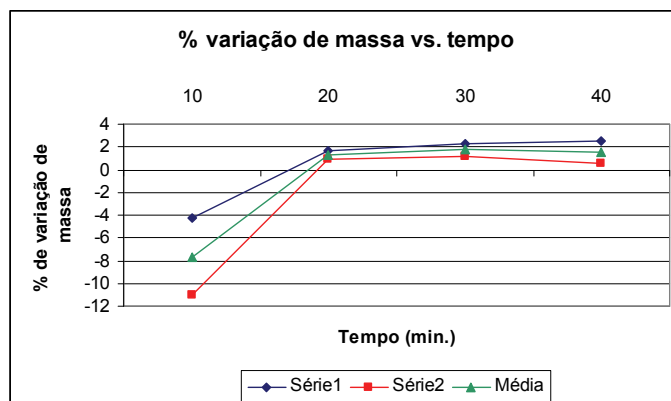


Figura 7. Acompanhamento da variação mássica percentual da amostra (400°C).

Os ensaios à 500°C (Figura 8) apresentam a mesma tendência, todavia percebe-se uma menor perda de peso seguida de ganho bem mais significativo. Tal fato indica uma formação mais acentuada de sulfato.

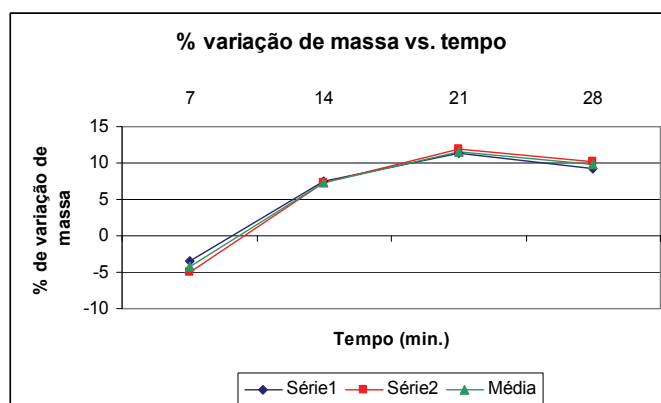


Figura 8. Acompanhamento da variação mássica percentual da amostra (500°C).

Os ensaios à 600°C (Figura 9) apresentaram a mesma tendência e, também, valores bastante próximos aos obtidos no ensaio à 500°C. Percebe-se, por exemplo, um ganho de peso da ordem de 11% para um tempo de reação de 20 minutos. Como tal valor está abaixo daquele que seria esperado para uma transformação completa da calcopirita nos sulfatos de cobre e ferro é razoável supor a ocorrência simultânea de sulfetos e óxidos, particularmente de ferro (decorrente da dissociação do seu sulfato). Tal fato é corroborado pelo conhecimento de que a temperatura de dissociação do sulfato de ferro é menor do que aquela do sulfato de cobre que teria, então, uma maior estabilidade a 600°C em comparação com o de ferro.

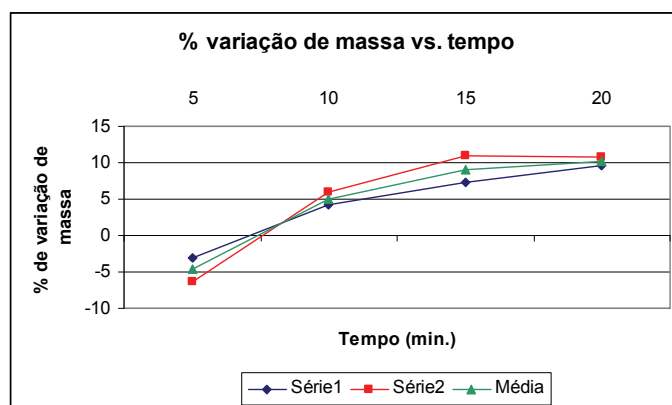


Figura 9. Acompanhamento da variação mássica percentual da amostra (600°C).

5.2 Caracterização dos Materiais Obtidos

As amostras geradas nas ustulações conduzidas à 400°C e 600°C foram submetidas a análises por difração de raios-X, seguida de uma apreciação semi-quantitativa dos resultados encontrados. A Figura 10 apresenta o difratograma da amostra ustulada a 400°C.

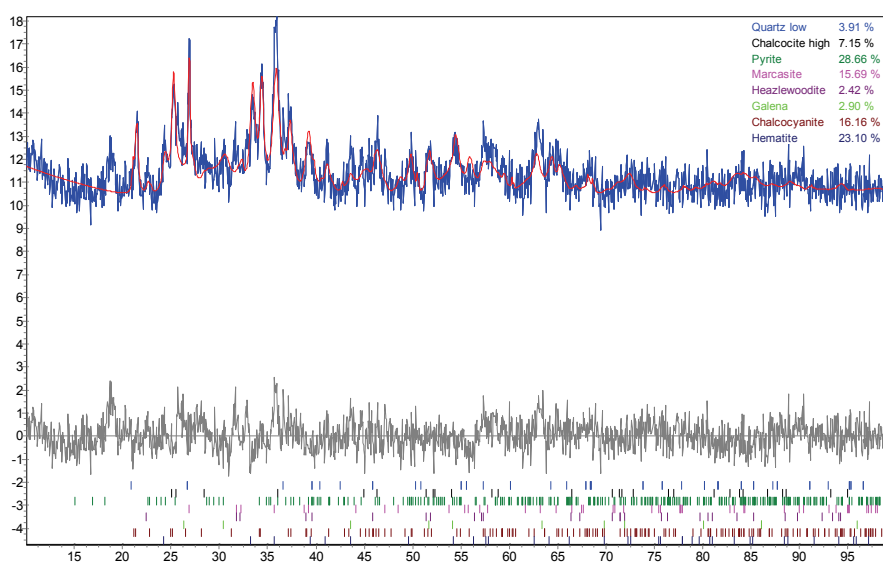


Figura 10. Espectro de difração de raios-x da amostra ustulada à 400°C.

É interessante realçar a presença majoritária de sulfetos, com destaque para o de ferro (pirita, 29%), acompanhados por óxido (hematita, 23%) e, também, pelo sulfato de cobre (16%). Tal fato está de acordo com previsões e dados anteriores, onde percebeu-se a possibilidade de uma ustulação gerando diferentes compostos.

A Figura 11 apresenta o difratograma obtido para uma amostra ustulada à 600°C.

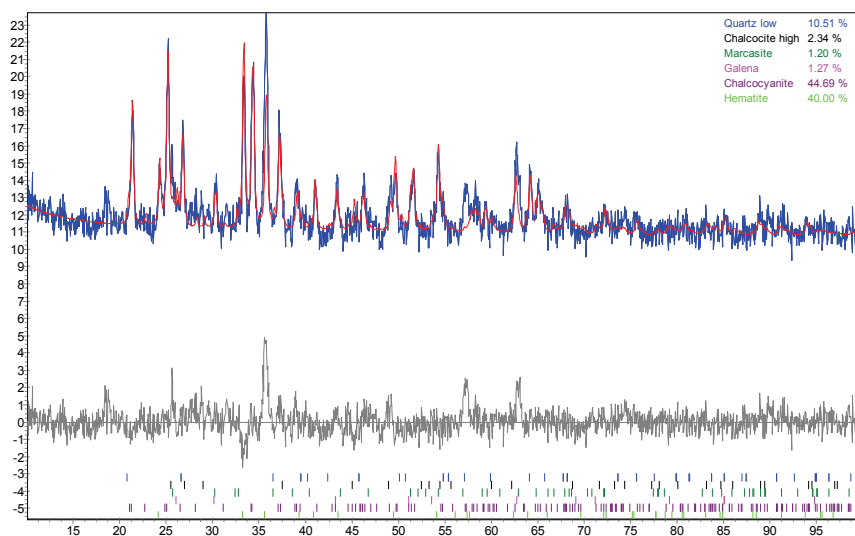


Figura 11. Espectro de difração de raios-x da amostra ustulada à 600°C

Neste caso, observa-se um incremento na formação do sulfato de cobre uma vez que o material gerado no ensaio a esta temperatura (600°C) apresenta-se com cerca de 45% e 40% de calcocianita (sulfato de cobre) e hematita (óxido de ferro), respectivamente.

É interessante lembrar que uma análise estequiométrica da reação da calcopirita com oxigênio gerando CuSO_4 e Fe_2O_3 implicaria em um ganho percentual de massa de aproximadamente 30% (Tabela 3), desconsiderando a presença de outras transformações no sistema. Tal observação é um indício de que, possivelmente, níveis mais altos de sulfatação do cobre podem ser obtidos.

Uma apreciação conjunta, no que se refere às análises por difração de raios-X é apresentada na Figura 12. Pode-se constatar, claramente, que os difratogramas dos materiais se caracterizam pela presença de diferentes compostos. Conforme mencionado, além da presença do quartzo, a calcopirita ustulada a 400°C gerou sulfetos, óxidos e um pouco de sulfato de cobre enquanto que aquela ustulada a 600°C viabilizou, prioritariamente, a formação do sulfato de cobre (cerca de 44%) e do óxido de ferro.

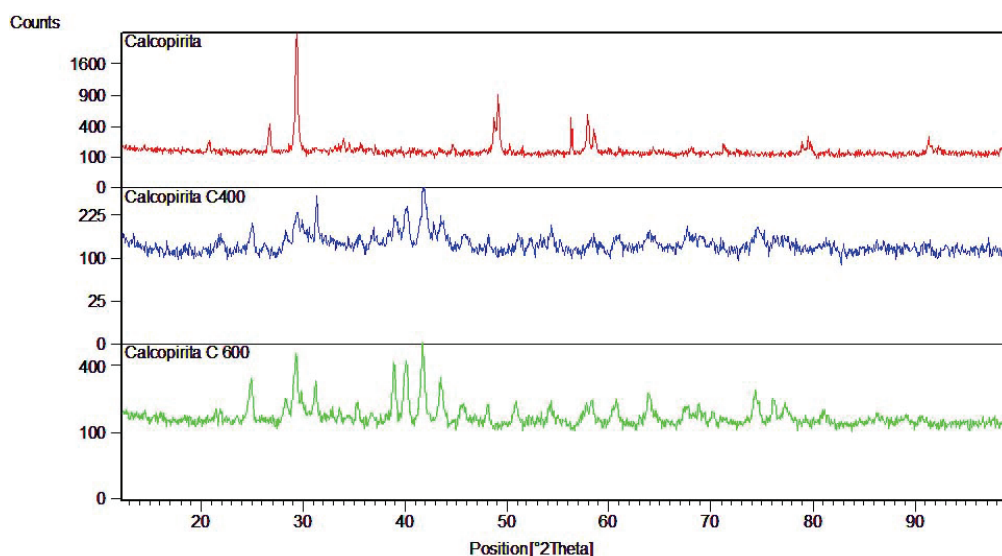


Figura 12. Variação do espectro entre a curva original, a curva a 400°C e a curva a 600°C.

No que se refere à caracterização por MEV, as amostras geradas à 400°C e 600°C apresentaram morfologia bastante semelhantes à da amostra original, contendo partículas de dimensões variadas e cristais facetados. As Figuras 13 e 14 ilustram estas observações.

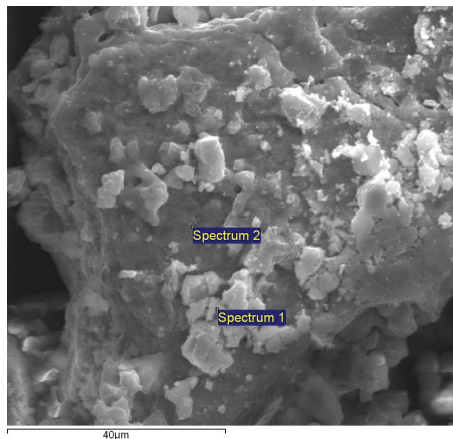


Figura 13. Morfologia da amostra ustulada à 400°C.

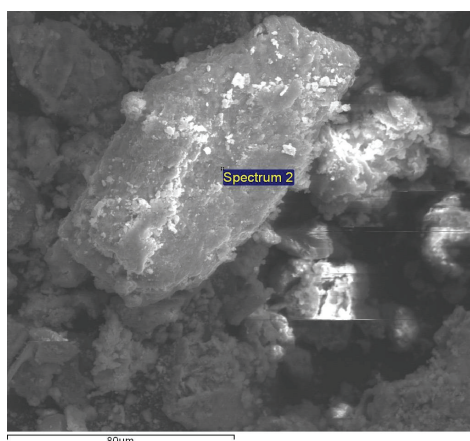


Figura 14. Morfologia da amostra ustulada à 600°C.

Na Figura 15 e na Tabela 4 estão ilustrados os resultados do EDS relativo ao Spectrum 2 da Figura 14.

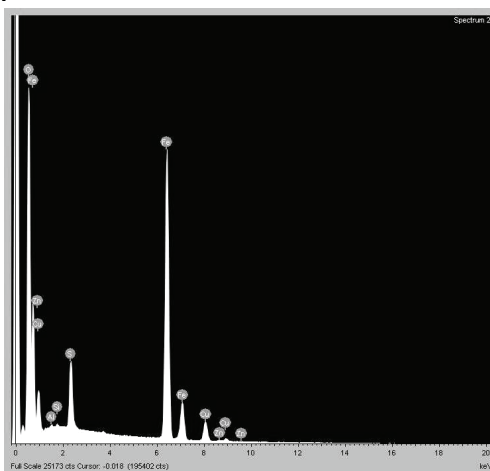


Figura 15. Análise por EDS do Spectrum 2 da Figura 14.

Tabela 4. Resultado do EDS do Spectrum 2 da Figura14

Elemento	Peso%	Atômico%
O	39.06	68.27
Al	0.22	0.22
Si	0.18	0.18
S	3.81	3.32
Fe	49.99	25.03
Cu	6.32	2.78
Zn	0.43	0.18
Total	100	100

É interessante observar que, neste ponto da figura, o oxigênio e o ferro são os elementos predominantes, indicando que o cristal no qual é localizado o ponto de análise do Spectrum 2 trata-se, majoritariamente, de óxido de ferro.

5.3 Testes de Solubilidade

Os ensaios de solubilidade, em água aquecida, foram realizados a partir de amostras obtidas em dois pontos das curvas de ustulação levadas à efeito em 400 e 600°C. Os resultados para cada um desses pontos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados dos ensaios de solubilidade

Condições prévias	400°C 10min	400°C 40min	600°C 10min	600°C 20min
Massa inicial (g)	0.989	1.166	1.061	1.157
Massa não solub. (g)	0.641	0.513	0.533	0.521
% solubilizada	35,2	56,0	49,8	55,0

Embora o percentual máximo de massa solubilizada tenha sido aproximadamente igual para os dois produtos finais, observou-se uma sensível diferença entre os licores obtidos. Isso porque, enquanto o licor da solubilização da amostra ustulada a 400°C mantinha uma certa transparência o licor da amostra ustulada a 600°C apresentou uma coloração azulada, típica de uma solução rica em cobre, ao mesmo tempo que o resíduo filtrado mostrou-se avermelhado como o Fe_2O_3 . Este resíduo, obtido após a solubilização, foi submetido a análises por D-RX e MEV / EDS. Como o esperado, constatou-se que a composição majoritária é de óxidos de ferro e silício (D-RX), fato este confirmado pela observação de uma grande presença de oxigênio aliado ao silício e ferro (MEV/EDS). Percebeu-se, ainda, que o cobre, anteriormente tão representativo, não se encontra presente em quantidades significativas, indicando que, possivelmente, todo o cobre da calcopirita foi convertido em alguma espécie solúvel. Tais fatos, acrescidos da previsão teórica fornecida pelos diagramas de predominância,⁽⁸⁾ suportam a idéia de que se a ustulação da calcopirita for conduzida, isotermicamente, à 600°C, pode ocorrer uma formação preferencial de sulfato de cobre e óxido de ferro.

6 CONCLUSÕES

A matéria-prima foi caracterizada como sendo constituída, majoritariamente, por calcopirita (83%) e quartzo (17%). A análise química indicou os teores 20,6; 21,2 e 19,6 para o cobre, ferro e enxofre, respectivamente.

O material é bastante sensível a ustulação com ar e a sua transformação em sulfatos ou óxidos pode ser obtida em função das condições operacionais implementadas. Os ensaios realizados em baixas temperaturas (400 e 500 °C) indicam a formação de espécies diversificadas (sulfetos, óxidos e sulfatos). Por outro lado, ensaios em temperaturas elevadas indicam a formação preferencial de espécies oxidadas. Por exemplo, observou-se que a formação simultânea dos óxidos de cobre e ferro é obtida quando a ustulação é realizada na temperatura de 800°C e que a mesma é acompanhada por uma perda de peso da ordem de 25%. Tal fato é decorrente da completa dissociação dos respectivos sulfatos.

A formação simultânea do sulfato de cobre e do óxido de ferro, prevista termodinamicamente, é viável cineticamente e parece ocorrer, preferencialmente, em temperaturas até 600°C-700°C.

Tal indício é corroborado pelo ensaio de solubilidade realizado com uma amostra oriunda de um teste a 600°C por 20 minutos. Isto porque, foi gerado um líquido azulado e um resíduo não solúvel avermelhado, identificados como uma solução contendo cobre e um material rico em hematita e quartzo, respectivamente. O percentual solubilizado (cerca de 50%) está condizente com o resultado obtido na D-RX do produto da ustulação, o qual indicou uma presença de sulfato de cobre da ordem de 44%.

Agradecimentos

Os autores são extremamente gratos ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 SMITH, K.A.; Iwasaki, I.; Chlorination of Copper and Nickel Sulphide Concentrates; Mining. Met. Proc., 2, p.42-47, 1985
- 2 COLAK, S.; ALKAN, M.; KOCAKERIM, M.M.; Kinetics of Leaching of Chalcopyrite Containing Pyrite in Water Saturated Chlorine. Hydrometallurgy, 18, p.183-194, 1987
- 3 JENA, P.K; BROCCCHI, E.A; Extraction of Copper from dry Salobo (Brazil) Chalcopyrite Concentrate and Aqueous Slurries Thereof by Chlorination with Cl₂ Gas. Trans Inst Min Metall, (Sec C) 101, p.48-51, 1992.
- 4 RATH, P.C.; Paramguru, R.K., JENA, P.K.; Kinetics of Dissolution of Sulphide Minerals in Ferric Chloride Solution 1: Dissolution of Galena, Sphalerite and Chalcopyrite. Trans Inst Min Metall, (Sec C) 97, p. 150-158, 1988.
- 5 RATH, P.C.; Paramguru, R.K., JENA, P.K.; Part 2 Application To Complex Sulphide Concentrates, Trans Inst Min Metall, (Sec C), p.159-162, 1988.
- 6 BROCCCHI, E.A.; JENA, P.K.; Studies on Alternates Routes for Extracting Copper from Chalcopyrite Concentrates, International Conference On Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals, The AIMM, p.281-285, 1992.
- 7 MOORE, J.J.; Chemical Metallurgy, Butterworths, 1981
- 8 RAO, Y.K.; Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes, Cambridge University Press, 1985