

ESTUDO CINÉTICO DA LIXIVIAÇÃO DE CALCOPIRITA POR SULFATO FÉRRICO E CLORETO DE SÓDIO

Rodrigo Rangel Porcaro ¹Andréia De-Lazzari Bicalho Peixoto Resende ²Versiane Albis Leão ²

Resumo

O presente trabalho objetivou estudar a cinética de lixiviação de uma amostra de calcopirita por ferro férrico na presença de íons cloreto. Foram realizados ensaios de bancada com soluções contendo 0,5mol/L de Fe³⁺ (como sulfato férrico), variando-se a temperatura desde 60°C até 90°C, enquanto a concentração de NaCl atingiu 2mol/L. A presença de cloreto foi benéfica ao processo e elevou a extração de cobre de 16,4% na ausência para 29,4% na presença de 1mol/L de NaCl. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo do núcleo não reagido para partículas de tamanho constante. Observou-se que a cinética de lixiviação era controlada por reação química na superfície da partícula com uma energia de ativação de 55,6kJ/mol. Na presença de íon cloreto, os valores da constante de velocidade foram entre 1,5 a 2 vezes mais altas do que no sistema sem NaCl, sendo que a ordem da reação em relação ao íon cloreto foi de 0,24.

Palavras-chave: Calcopirita; Cloreto; Energia de ativação; Ordem de reação.

A KINETIC STUDY OF CHALCOPYRITE LEACHING BY FERRIC SULPHATE AND SODIUM CHLORIDE

Abstract

This work aimed at investigating the kinetics of chalcopirite leaching by ferric sulphate in the presence of chloride ions. That was accomplished through batch tests performed with 0.5mol/L Fe³⁺ solutions, in which the temperature varied from 60°C to 90°C, whereas the NaCl concentration was increased up to 2mol/L. Chloride ions improved copper extractions, which increased from 16.4% in the absence to 29.4% with 1mol/L NaCl. The experimental data were fitted to the shrinking core model for constant particle size. The leaching kinetics was controlled by chemical reaction on the particle surface with activation energy of 55.6kJ/mol. Chloride ions also increased the reaction rate constant, which was about 1.5 to 2 times that in the absence of chloride and the reaction order was 0.24 with respect to NaCl.

Keywords: Chalcopirite; Chloride; Activation energy; Reaction order.

I INTRODUÇÃO

A hidrometalurgia é uma alternativa aos processos pirometalúrgicos para o processamento de minérios sulfetados, em geral. Além da não geração de dióxido de enxofre, a hidrometalurgia permite o processamento de minérios de baixo teor, bem como resíduos metálicos. Também viabiliza a operação econômica de usinas de pequeno porte, dado ao menor CAPEX dessas operações, situação em que a pirometalurgia não é viável economicamente, pois não há conteúdo metálico suficiente para amortizar equipamentos ou as operações unitárias pertinentes [1].

No caso dos sulfetos de cobre, um importante nicho de aplicação da hidrometalurgia é o processamento de minérios contendo impurezas volatilizáveis como arsênio e flúor. Entretanto, o principal mineral de cobre, a calcopirita (CuFeS₂), é bastante refratário à lixiviação o que exige temperaturas elevadas e a utilização de concentrados para uma extração econômica, embora parcial, do metal.

O íon férrico em soluções ácidas é o principal agente lixiviante da calcopirita e de outros sulfetos. Em meio sulfúrico, as reações químicas de lixiviação de minerais de cobre são bem entendidas e a recuperação do metal por extração por solventes e eletrorrecuperação é prática comum [2].

¹Instituto Federal de Minas Gerais – IFMG, Campus Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.

²Laboratório de Bio&Hidrometalurgia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil. E-mail: versiane@demet.em.ufop.br; versiane.ufop@gmail.com



Entretanto, a lixiviação da calcopirita em meio sulfato tem baixo rendimento por causa de uma camada passivadora que se forma na superfície do mineral para valores do potencial de oxidação acima de 0,60-0,65V (SHE) [3]. Mateos et al. [4] sugeriram que a dissolução da calcopirita em solução ácida de sulfato férrico segue uma lei parabólica, resultado obtido também por Muñoz et al. [5]. Para estes últimos, a lixiviação da calcopirita por sulfato férrico é controlada por difusão de reagentes na camada de produto formado.

Em meio cloreto, a cinética de lixiviação é mais rápida, uma vez que o par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ também participa do processo de oxidação. Busang e Poole [6] mostraram que a dissolução de cobre aumentou com a concentração de cloreto e a temperatura durante a lixiviação de calcopirita por cloreto férrico. A análise cinética mostrou que a lixiviação poderia ser descrita pelo modelo do núcleo não reagido considerando uma combinação do controle por difusão na camada de produtos e por reação química (controle misto).

Com a escassez de água doce, muitos países passaram a investigar o uso (completo ou parcial) de água do mar ou água salobra em processos hidrometalúrgicos. Nesse caso, a lixiviação ocorre em um sistema misto sulfato-cloreto. Lu et al. [7] investigaram a aplicação de uma solução de cloreto de sódio-ácido sulfúrico, sob pressão atmosférica, na lixiviação de um concentrado calcopirítico. Os autores comprovaram que as recuperações de cobre e de ferro foram aproximadamente três vezes maiores nas soluções com cloreto de sódio. Mais recentemente, Carneiro e Leão [8] estudaram o efeito da concentração de íons cloreto na lixiviação de um concentrado calcopirítico em meio sulfato (d_{50} : 5,5 μm ; 1,0mol/L Fe^{3+} ; pH inicial: 0,15; 0,45L/min O_2 ; 5,0% sólidos; 95°C; 10h de ensaio). Segundos os autores, a adição de 1,0mol/L de NaCl elevou a extração de cobre de 45,2%, na ausência do sal, para 90,6%, em 10h de ensaio. Os autores estudaram ainda a influência da concentração de cloreto na extração de cobre, observando relação direta entre rendimento da extração e concentração de íon cloreto até o valor de 0,5mol/L de NaCl [8].

Através de estudos eletroquímicos, Hirato et al. [9] mostraram um aumento do potencial misto com o aumento da concentração de cloreto durante a lixiviação da calcopirita no sistema $\text{NaCl-CuCl}_2\text{-CuCl-HCl}$ e encontram uma energia de ativação igual a 81,5kJ/mol e ordem de reação igual a 0,54 em relação à concentração de CuCl_2 . Além disso, Lu et al. [10] realizaram estudos eletroquímicos e afirmaram que a passivação do mineral se deve a formação de polissulfeto na superfície do mineral e não enxofre elementar na superfície da calcopirita. Eles também propuseram que uma camada porosa de enxofre (produto de reação) era formada na presença de NaCl, o que facilitava a difusão de reagentes para a superfície do mineral.

O presente estudo investigou a cinética de lixiviação da calcopirita pelo íon férrico em meio sulfato, na presença e na ausência de íon cloreto. Os valores de energia de ativação e ordem de reação em relação ao íon cloreto foram determinados, esta última ainda não reportado na literatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostra de Calcopirita

Foi utilizada uma amostra de mão com elevado teor de calcopirita. A amostra foi inicialmente homogeneizada e quarteada, utilizando-se o método de pilhas longitudinais. Uma sub-amostra foi reservada para determinação dos teores de cobre, ferro e enxofre (ICP-OES, Agilent, modelo 725), através de dissolução em água régia (3HCl-1HNO_3 , v/v), sendo encontrados teores de 32,9%Cu, 25,9% Fe e 34,0% S. A presença de calcopirita na amostra foi confirmada por difração de raios-x e o conteúdo do mineral foi estimado em 95%.

Para os ensaios de lixiviação, o sulfeto de cobre foi pulverizado a seco em moinho vibratório de discos, seguida de lavagem com água ácida (50% HCl, v/v) para remoção de filmes de óxidos formados devido à cominuição. A lavagem ácida durou 2 minutos, seguida de lavagem com água destilada. As amostras foram então secas em temperatura ambiente, separadas em alíquotas de 5g e estocadas em freezer até uso. A distribuição granulométrica, Figura 1, da amostra lavada foi determinada em um granulômetro Cilas, modelo 1064 e indicou que 80% da amostra tinha tamanho menor que 20 μm e o d_{50} era igual a 9,5 μm .

2.2 Ensaios de Lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados em batelada, utilizando um reator encamisado de vidro (*Shott*), com volume de 500mL. A temperatura do sistema era controlada por meio de circulação de água, com auxílio de um banho termostatizado com bomba de circulação externa (*Nova Ética*). Amostras de 3mL da fase líquida eram recolhidas em intervalo regular de tempo para a determinação da concentração de cobre por ICP-OES (Agilent, modelo 725).

A condição referência adotada para realização dos ensaios foi: concentração de Fe^{+3} de 0,5mol/L (como sulfato

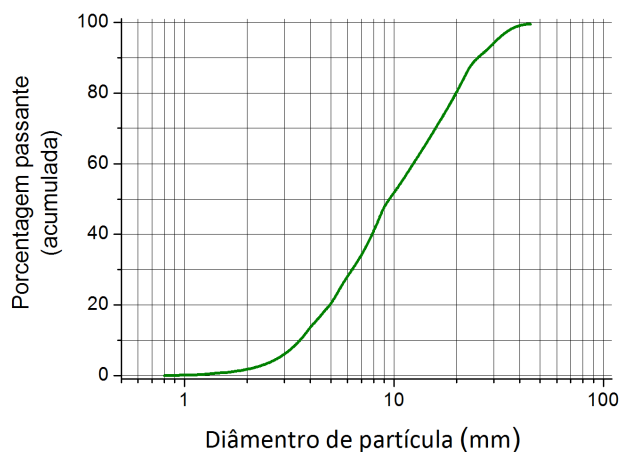


Figura 1. Distribuição granulométrica da amostra de calcopirita pulverizada.

férrico p.a.), 1 mol/L de ácido sulfúrico, 90°C e agitação de 600min⁻¹; a densidade da polpa era igual a 0,1% (p/v). A temperatura foi variada no intervalo de 60°C a 90°C; a concentração de NaCl foi estudada no intervalo de 0,0mol/L a 2,0mol/L. Durante a análise cinética, o efeito da agitação foi investigado no intervalo de 360min⁻¹ a 720min⁻¹, e observou-se que a partir de 600min⁻¹, a dissolução do cobre não era mais influenciada pela agitação. Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes p.a. e água destilada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desde os anos 1970, já se sabia que a lixiviação da calcopirita em meio clorídrico era mais eficiente do que em meio sulfato [11]. Carneiro e Leão [8] posteriormente confirmaram que a dissolução da calcopirita em meio sulfato contendo NaCl era maior do que aquela obtida na ausência do sal e similar à obtida com cloreto férrico.

No presente trabalho, o efeito positivo da presença de íons cloreto durante a lixiviação da calcopirita foi estudado inicialmente em ensaios conduzidos a 90°C. Nessa temperatura, a dissolução do mineral (em meio contendo 1 mol/L de ácido sulfúrico e 0,25mol/L sulfato férrico) elevou-se de 16,4% na ausência para 29,4% na presença de 1 mol/L de NaCl. Resultados similares foram obtidos por Lu et al. [7] que obtiveram, a 95°C, recuperações de cobre três vezes maiores na presença de cloreto de sódio do que na ausência do sal.

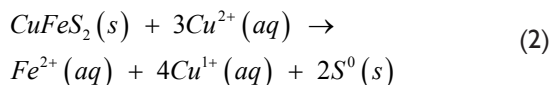
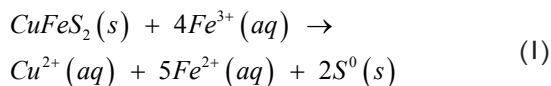
A Figura 2a apresenta o efeito do cloreto de sódio em concentrações de até 2,0mol/L na dissolução de cobre em experimentos conduzidos na presença de 1mol/L de ácido sulfúrico e 0,5mol/L de Fe⁺³. Concentrações abaixo de 0,25mol/L de NaCl tiveram pequeno efeito na extração final, mas houve um aumento significativo quando a concentração do sal elevou-se de 0,25mol/L para 0,5mol/L, atingindo 26,3%. O efeito da concentração de cloreto de sódio

pareceu ser menos intenso a partir dessa concentração uma vez que a extração atingiu 34,1%, para 2,0mol/L de NaCl. Tais resultados são consistentes com o trabalho de Carneiro e Leão [8] que mostraram que a recuperação de cobre foi diretamente proporcional à concentração de cloreto de sódio, até 1,5mol/L NaCl, para soluções de cloreto férrico, e até 1,0mol/L NaCl, para soluções de sulfato férrico.

Em seguida, foi estudado o efeito da temperatura na faixa de 60°C a 90°C na extração de cobre na presença de 1 mol/L NaCl como mostra a Figura 2b. Como esperado, a Figura 2b mostra claramente o efeito benéfico do aumento da temperatura na extração de cobre da calcopirita, que passou de 6,2% a 60°C para 29,4% a 90°C.

3.1 Análise Cinética

Em meio cloreto, a lixiviação da calcopirita pelo par Fe³⁺/Fe²⁺ (E⁰ = 0,77V, a 25°C e I→0) pode ser representada pela Equação 1. Entretanto, o íon cuproso forma complexos estáveis com o íon cloreto, ou seja, CuCl₂⁻ (logβ₂ = 5,06, a 100°C) e CuCl₃⁻ (logβ₃ = 5,39, a 100°C), e com isso o par redox Cu²⁺/Cu¹⁺ (E⁰ = 0,15V, a 25°C e I→0) é adicionado ao sistema e também pode lixiviar a calcopirita de acordo com a Equação 2. Embora o potencial do segundo par seja menor, a reação de redução do Cu²⁺ na superfície da calcopirita é mais rápida do que a do íon Fe³⁺ [12].



Considerando que a difusão no filme líquido não controla a velocidade da reação, a etapa controladora do processo de lixiviação poderia ser: (i) reação química

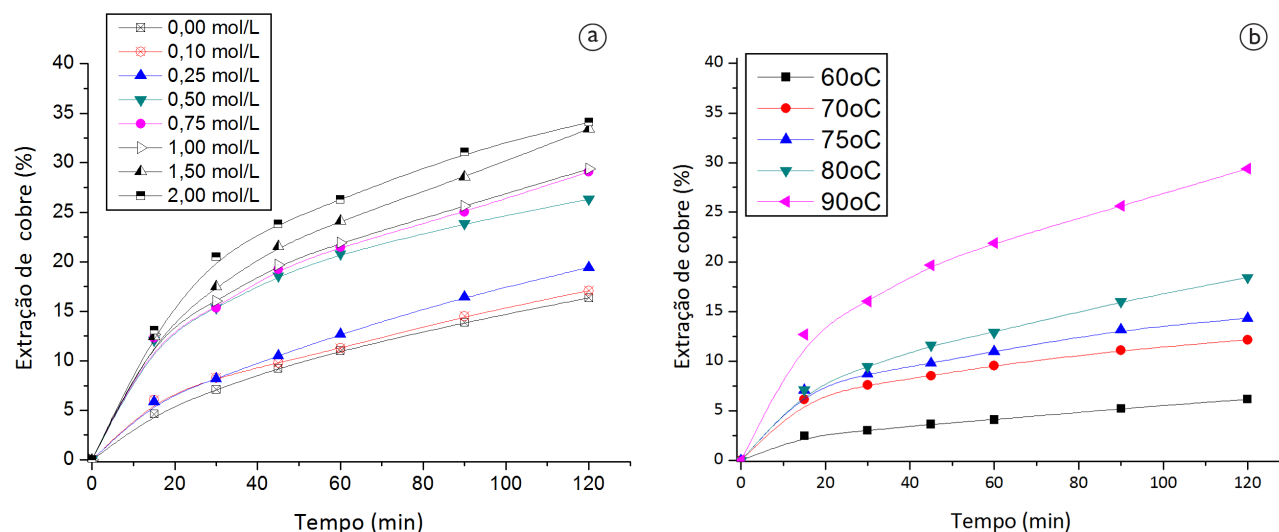


Figura 2. Extração de cobre em função da concentração de NaCl (a) e da temperatura (b). Concentração de 1 mol/L de ácido sulfúrico; 0,5mol/L de Fe⁺³; 90°C (a); 1 mol/L de NaCl (b); 1g/L de sólidos.

na superfície da partícula ou a (ii) difusão do reagente na camada de produto. Caso o controle seja por reação química e segundo o modelo do núcleo não reagido, a Equação 3 descreve a cinética da reação 1, onde α é a fração reagida.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_{RQ} \cdot t, \quad (3)$$

$$K_{RQ} = \frac{b \cdot k \cdot [Fe^{3+}]^n}{\rho_{\text{sólido}} \cdot r_o}$$

Quando a etapa controladora é a difusão na camada de cinzas (enxofre elementar), a Equação 4 representa a cinética de lixiviação do sulfeto pelo íon Fe^{3+} :

$$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = K_D \cdot t, \quad (4)$$

$$K_D = \frac{6 \cdot b \cdot D_{\text{eff}} \cdot [Fe^{3+}]}{\rho_{\text{sólido}} \cdot r_o^2}$$

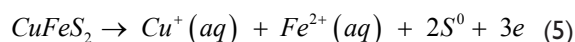
Nas Equações 3 e 4, K_{RQ} e K_D são constantes de velocidade; n é a ordem de reação em relação ao íon Fe^{3+} ; D_{eff} é o coeficiente de difusão efetivo; $\rho_{\text{sólido}}$ é a densidade molar do sulfeto, b é um coeficiente estequiométrico e r_o , o tamanho de partícula em $t=0$.

A etapa controladora da lixiviação da calcopirita no sistema $Fe_2(SO_4)_3$ -NaCl foi determinada a partir da aplicação do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais. A Figura 3a apresenta o ajuste à equação que representa o controle químico aos dados obtidos na faixa de temperatura entre 60°C e 90°C. O ajuste resultou em bons valores de R^2 , sugerindo que a reação química é a etapa controladora da reação de dissolução da calcopirita no intervalo de temperatura considerado. Busang e Poole [6] fizeram experimentos de lixiviação de calcopirita em meio cloreto (cloreto férrico). Em sua análise cinética, o ajuste ao modelo do núcleo não reagido ocorreu com uma mistura de mecanismos cinéticos por difusão na camada de produtos e por reação química, ou seja, um controle misto.

Uma comparação com estudos anteriores [13] indicou que na faixa de temperatura estudada, os valores da constante de velocidade foram entre 1,5 e 2 vezes maiores no sistema contendo cloreto do que na ausência do ânion, como será discutido posteriormente. Além disso, o valor indicado na Figura 3b para a energia de ativação (E_a) foi de 55,6kJ/mol na presença de 1mol/L de NaCl e menor do que o observado na ausência do sal (66,8kJ/mol) [13]. Esses valores são coerentes com aqueles reportados por Majima *et al.* [14] e Hirato *et al.* [12] para a lixiviação de calcopirita com cloreto férrico. Similarmente ao observado nos ensaios onde se estudou o efeito da temperatura, os valores observados de K_{RQ} foram cerca de 1,5 a 2 vezes mais altas no sistema contendo cloreto. Da mesma forma, Hirato *et al.* [9] reportaram um aumento de 4 vezes na taxa de reação da calcopirita em meio cloreto quando a concentração de NaCl foi variada de 0mol/L a 3mol/L.

Para a determinação da ordem de reação em relação ao íon cloreto, foram utilizados dados experimentais

obtidos a 90°C onde a concentração de NaCl foi variada de 0,10mol/L a 2mol/L (Figura 2a), sendo o ajuste dos dados experimentais à Equação 3 apresentado na Figura 4a. Em seguida, a ordem da reação foi determinada a partir de um diagrama $\log K_{RQ} \times \log [Cl^-]_{\text{tot}}$ e equivale ao coeficiente angular da reta, sendo obtido o valor de 0,24 (Figura 4b). Não há valores de ordem de reação em relação ao íon cloreto descritos na literatura, mas Hirato *et al.* [9] determinaram ordem de reação igual a +0,5 em relação $CuCl_2$ e -0,5 (com respeito ao $CuCl$) na presença de 3mol/L de NaCl. Similarmente ao observado nos experimentos de lixiviação pelo íon Fe^{3+} na ausência de cloreto, o mecanismo proposto para a lixiviação da calcopirita na presença do íon é eletroquímico, o que possivelmente explica a ordem de reação fracionária [9]. Este envolve duas reações anódicas (Equações 5 e 6) e uma catódica (Equação 7), com a participação dos complexos Cu^+-Cl^- .



O modelo do núcleo não-reagido foi desenvolvido para sistemas particulados com tamanho único, mas como mostrado na Figura 1, o presente trabalho utilizou sólidos com uma ampla distribuição de tamanhos de partículas (DTP). Sabe-se que a DTP tem influência importante na análise cinética uma vez que as partículas menores reagem mais rápido do que as de tamanho maior, independentemente do tipo de controle. A magnitude dessa influência depende do coeficiente de variação (CV) da distribuição. De acordo com Gbor e Jia [15], um processo controlado por difusão na camada limite, para o qual o valor do coeficiente de variação da DTP varia entre 0,3 e 0,7 poderá apresentar um bom ajuste à Equação 3 ($R^2 > 0.99$), sugerindo de forma errônea que o processo seria controlado por reação química. Como a DTP apresentada na Figura 1 tem um CV igual a 0,62, esse fenômeno poderia ter ocorrido no presente estudo, entretanto processos difusionais têm baixa energia de ativação e o valor encontrado na Figura 3b é característico de processos controlados quimicamente [16]. Gbor e Jia [15] também analisaram o efeito da DTP nos processos controlados quimicamente e citam que para valores de CV entre 0,7 e 1,2 existe uma boa correlação linear ($R^2 > 0.99$) com o controle por difusão na camada de cinza (Equação 4). Entretanto, o ajuste dos dados experimentais à Equação 4 não produziu melhores coeficientes de correlação do que o controle por reação química (Equação 3). Dessa forma, a DTP não teve influência na interpretação dos dados cinéticos no presente estudo.

O mecanismo de dissolução da calcopirita foi extensivamente estudado e Hiroyoshi *et al.* [17], por exemplo, mostraram através de técnicas eletroquímicas que a densidade de corrente anódica (de dissolução da calcopirita) aumenta até potenciais próximos a 0,6V para

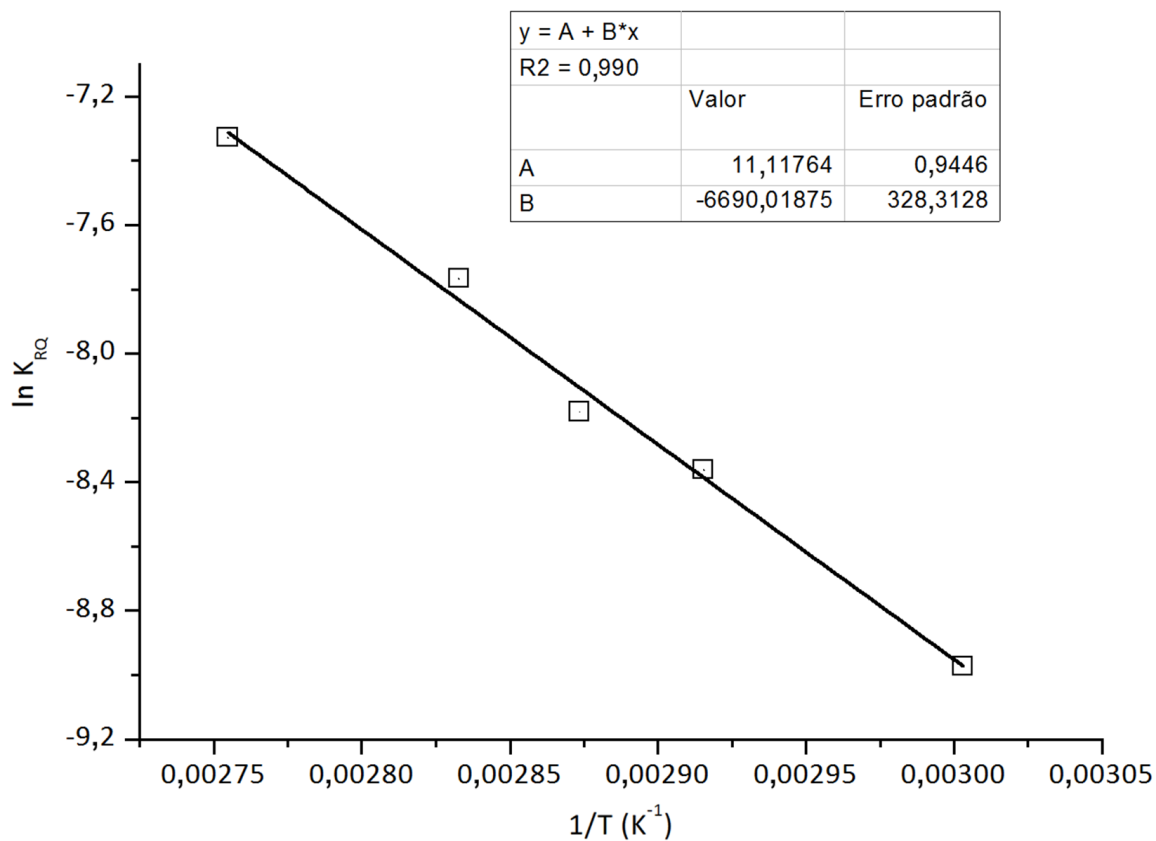
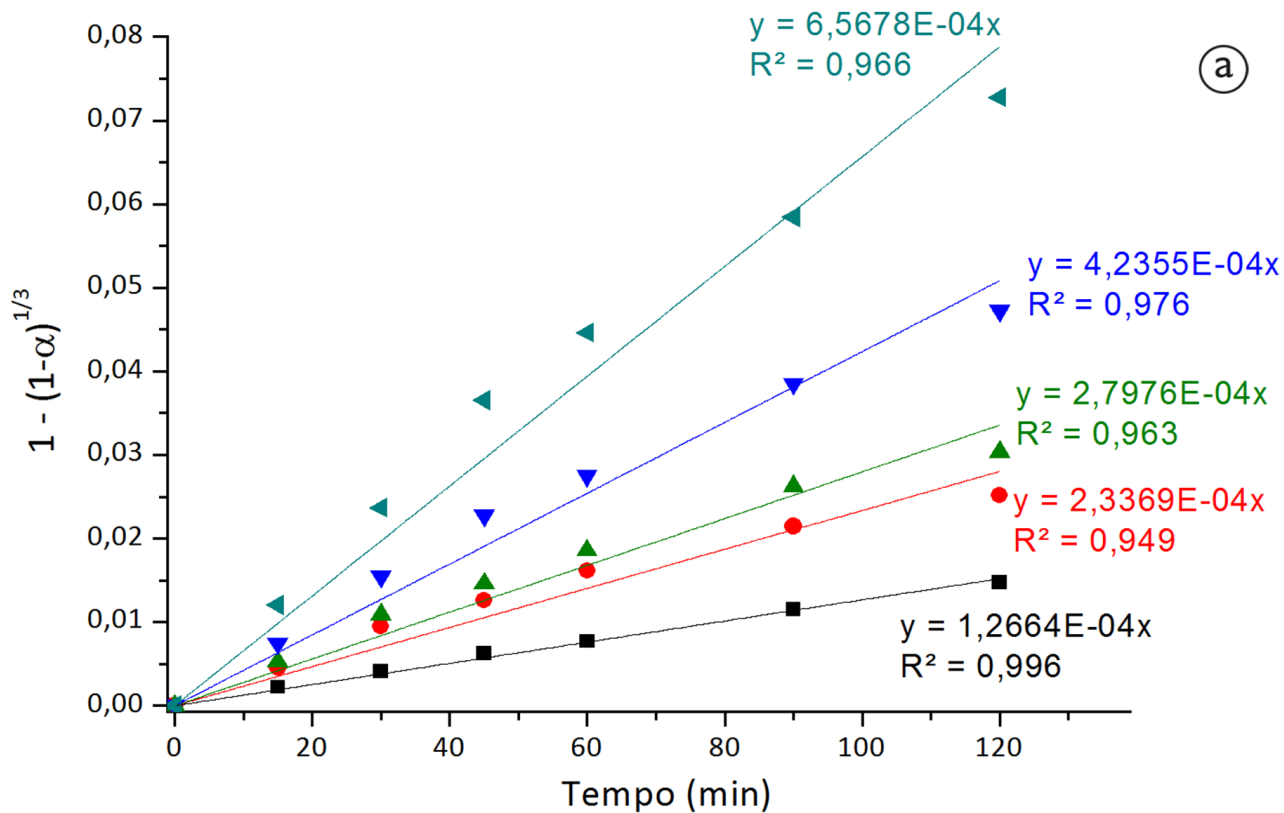


Figura 3. Ajuste dos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas à equação que descreve o controle químico (a) e o gráfico de Arrhenius produzido (b). Concentração de 1 mol/L de ácido sulfúrico; 0,5 mol/L de Fe^{+3} ; 1 mol/L de NaCl (b); 1 g/L de sólidos.

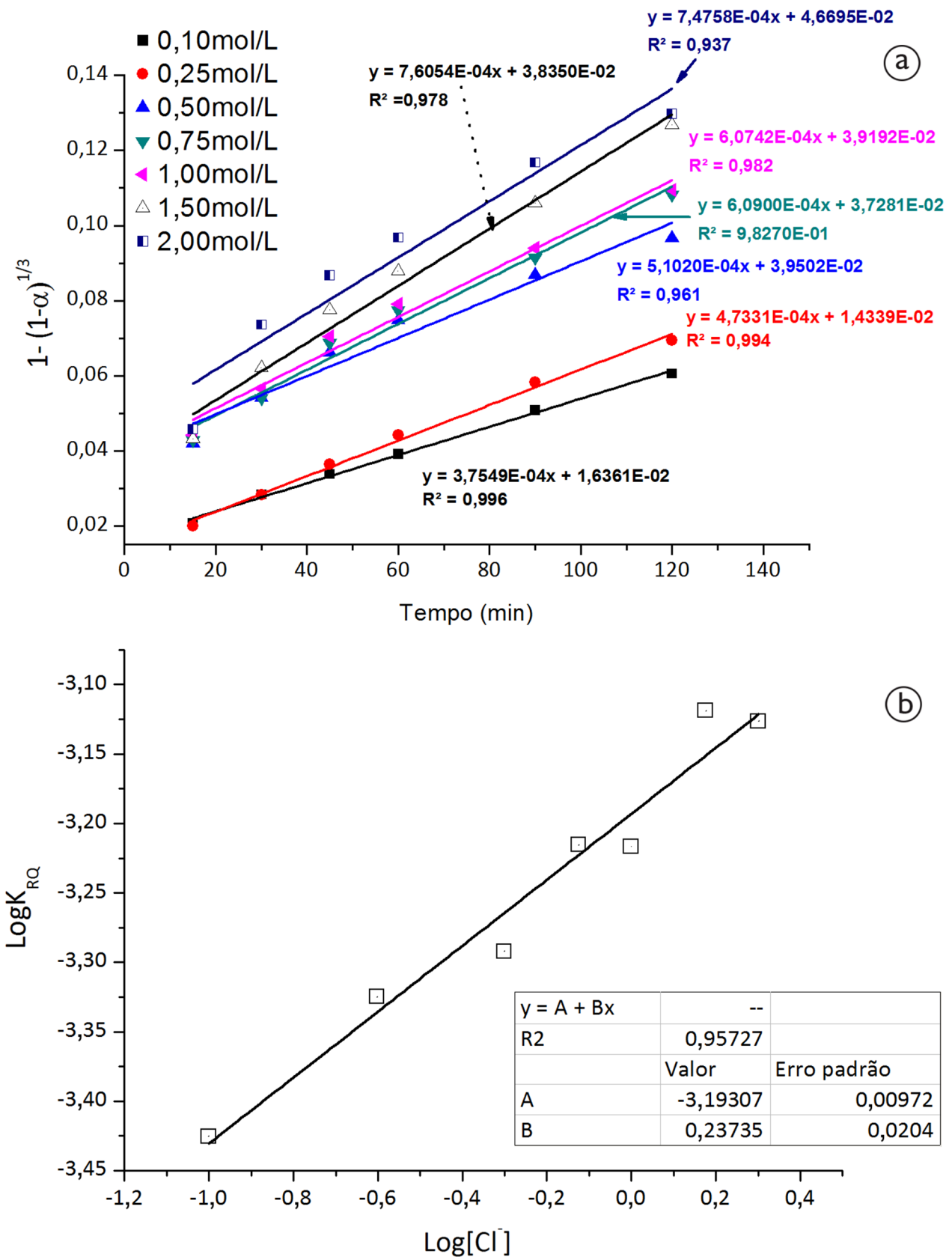


Figura 4. Ajuste dos dados experimentais à equação que descreve o controle químico para diferentes concentrações de NaCl (a) e determinação da ordem de reação em relação ao íon cloreto (b). Concentração de 1 mol/L de ácido sulfúrico; 0,5 mol/L de Fe³⁺; 90°C e 1 g/L de sólidos.

em seguida reduzir-se devido a passivação do eletrodo pela formação de uma camada manométrica de um polissulfeto rico em cobre. Em sistemas contendo 5g/L de Fe_{tot} , a 65°C e pH 1,5, o potencial misto para o sistema calcopirita-sulfato férrico é maior do que 0,7V [18], ou seja situa-se na região de passivação da calcopirita. Entretanto, na presença de 0,5mol/L de íons cloreto e sulfato, o potencial misto do sistema reduz-se para 0,61V onde a passivação da calcopirita é menos acentuada. Esse fato ajudaria a explicar o aumento significativo na densidade de corrente anódica final na presença de íons cloreto, o qual era várias vezes maior do que no sistema sem cloreto [10].

4 CONCLUSÕES

A adição de cloreto de sódio a soluções de sulfato férrico tem o efeito de elevar a extração de cobre da calcopirita, produzindo constantes de velocidade que são

até 2 vezes maiores na presença de NaCl. Nas condições experimentais utilizadas (1mol/L de H_2SO_4 , 0,5mol/L de Fe^{+3} e a densidade da polpa igual a 0,1% (p/v)), o processo é controlado quimicamente com valores de energia de ativação semelhantes aos encontrados na literatura. Embora a extração de cobre tenha elevado-se de 16,4% na ausência para 29,4% na presença de 1mol/L de NaCl, a alteração na concentração de cloreto de sódio teve um efeito relativamente pequeno na cinética da reação (ordem de reação igual a 0,24), possivelmente pelo fato do íon cloreto não fazer parte da reação de dissolução.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, à FAPEMIG e à FINEP pelo apoio. As bolsas de iniciação científica (CNPq), mestrado (CAPES) e produtividade em pesquisa (CNPq) são especialmente reconhecidas.

REFERÊNCIAS

- Habashi F. A textbook of hydrometallurgy. 1. ed. Quebec: Métallurgie Extractive Quebec; 1993.
- Hackl RP, Dreisinger DB, Peters E, King JA. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*. 1995;39(1-3):25-48. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00023-A](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(95)00023-A).
- Córdoba EM, Muñoz JA, Blázquez ML, González F, Ballester A. Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 °C. *Minerals Engineering*. 2009;22(3):229-235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.004>.
- Mateos FB, Pérez IP, Mora FC. The passivation of chalcopyrite subjected to ferric sulfate leaching and its reactivation with metal sulfides. *Hydrometallurgy*. 1987;19(2):159-167. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(87\)90002-8](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(87)90002-8).
- Munoz PB, Miller JD, Wadsworth ME. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *MTB*. 1979;10(2):149-158. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02652458>.
- Busang K, Poole C. Ferric chloride leaching of copper from chalcopyrite. Leeds: University of Leeds; 2009.
- Lu ZY, Jeffrey MI, Lawson F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*. 2000;56(2):189-202. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00075-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00075-X).
- Carneiro MFC, Leão VA. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*. 2007;87(3-4):73-82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.005>.
- Hirato T, Majima H, Awakura Y. The leaching of chalcopyrite with cupric chloride. *Metallurgical Transactions. B, Process Metallurgy*. 1987;18(1):31-39. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02658429>.
- Lu ZY, Jeffrey MI, Lawson F. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*. 2000;56(2):145-155. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00068-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00068-2).
- Dutrisac JE, MacDonald RJC, Ingraham TR. The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous acidic ferric sulfate solutions. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1969;245:955-959.
- Hirato T, Kinoshita M, Awakura Y, Majima H. The leaching of chalcopyrite with ferric chloride. *MTB*. 1986;17(1):19-28. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02670815>.
- Porcaro RR. Estudos cinéticos de lixiviação de calcopirita [Monografia de final de curso]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2010.
- Majima H, Awakura Y, Hirato T, Tanaka T. The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1985;24(4):283-291. <http://dx.doi.org/10.1179/cmqr.1985.24.4.283>.
- Gbor PK, Jia CQ. Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model. *Chemical Engineering Science*. 2004;59(10):1979-1987. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.01.047>.

- 16 Levenspiel O. Chemical reaction engineering. 1. ed. New York: John Wiley & Sons; 1962.
- 17 Hiroyoshi N, Kuroiwa S, Miki H, Tsunekawa M, Hirajima T. Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. Hydrometallurgy. 2004;74(1-2):103-116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.01.003>.
- 18 Tshilombo AF, Dixon DG. Kinetic Study of Chalcopyrite Passivation During Electrochemical and Chemical Leaching. In: Doyle FM, Kelsall GH, Woods R, editores. Electrochemistry in mineral and metal. processing. Proceedings of the VI International Symposium; 2003; Pennington, New Jersey; 2003. p. 108-119.

Recebido em: 7 Jan. 2015

Aceito em: 28 Out. 2015