

ESTUDO DA BIOLIXIVIAÇÃO DO REJEITO DA LIXIVIAÇÃO CONVENCIONAL DE MINÉRIO INTEMPERIZADO DE COBRE VISANDO RECUPERAÇÃO DESSE METAL REMANESCENTE NAS ESCALAS DE LABORATÓRIO E SEMIPILOTO.

Naiara Soares Bello

Bolsista Capacitação Institucional, Biologia, UVA

Luís Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

Débora Monteiro de Oliveira

Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.

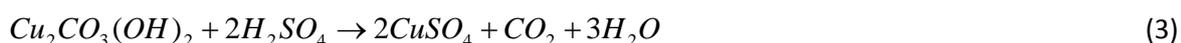
Resumo

Esta contribuição técnica teve como objetivo avaliar a eficiência da extração de cobre a partir de um rejeito da lixiviação ácida convencional de minério intemperizado a partir da utilização de ácido sulfúrico produzido biologicamente, *in situ*, pela bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans*; bem como avaliar a lixiviação biológica de uma mistura constituída por minério primário e minério intemperizado de cobre utilizando consórcios de micro-organismos mesófilos e termófilos oxidantes de ferro e/ou enxofre. O estudo foi realizado em colunas de 0,60 m de altura e, após 36 dias de experimento, extraiu-se 51,16% do cobre contido no minério intemperizado, indicando que é viável utilizar enxofre elementar como matéria prima para a produção de ácido pelos micro-organismos, e 20,37% do cobre presente na mistura de minérios.

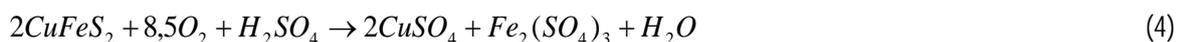
1. Introdução

O cobre é um metal que recebe grande destaque na mineração pela grande quantidade comercializada a cada ano (LME, 2014) e por possuir diversas aplicações, como, por exemplo, na produção de fios elétricos, na construção civil, na cunhagem de moedas etc.

A extração de cobre, a partir de minério intemperizado, se dá pela reação das espécies minerais constituintes da capa intemperizada do jazimento com solução de ácido sulfúrico, o que acarreta na disponibilização do cobre contido no minério na forma de sulfato de cobre. As Equações 1, 2 e 3 mostram como ocorre a solubilização dos minerais Cuprita, Azurita e Malaquita, respectivamente.



Para extração de cobre a partir de sulfetos, utilizando rota hidrometalúrgica, é necessário um processo oxidativo, a exemplo da biolixiviação, onde micro-organismos capazes de oxidar sulfetos minerais promovem a solubilização do cobre conforme mostra as Equações 4, 5, 6 e 7 que resumem as reações de oxidação da calcopirita (CuFeS_2), o sulfeto de cobre mais refratário encontrado na natureza.



O sulfato férrico produzido na Equação 1 tem uma eficiente ação oxidativa sobre a calcopirita, solubilizando mais cobre (na forma de CuSO_4), conforme a Equação 2, abaixo.



Além do sulfato de cobre, nota-se a formação de sulfato ferroso (FeSO_4) e enxofre elementar (S^0), os quais são oxidados microbiologicamente à sulfato férrico e ácido sulfúrico, respectivamente (Equações 3 e 4).



Após o processo extrativo, a recuperação do cobre a partir da solução pode ser feita através da extração por solventes seguida de eletrorrecuperação.

Esses micro-organismos utilizados nos processos de biolixiviação são encontrados em ambientes onde ocorre extração de minérios, são acidófilos (vivem em ambientes ácidos), são quimiolitotróficos (obtem energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos), autotróficos (pois executam a biossíntese de todos os constituintes celulares utilizando o dióxido de carbono como única fonte de carbono) e são classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem: Mesófilos (até 40°C), Termófilos Moderados (40 a 55°C) e Termófilos Extremos (55 a 80°C) (Shippers, 2007).

A geração de ácido que ocorre, naturalmente, no leito mineral (Equação 7), não é o suficiente para a manutenção do pH do meio em valores apropriados para o processo, ou seja, em valores inferiores a 3, evitando, assim, a precipitação de hidróxido férrico e a formação de jarosita. Por esta razão, é necessário manter o controle do processo que inclui o monitoramento do pH da solução que percola o leito mineral e a adição de ácido sulfúrico, sempre que necessário. O ácido sulfúrico utilizado nesse processo, geralmente advém da indústria química e, como a maioria das mineradoras se localiza distante dos centros industriais, esse ácido necessita ser transportado até o local de utilização, o que é uma operação de risco, pois esse transporte normalmente se dá por rodovias e, infelizmente, é comum a ocorrência de acidentes (ROSSINI, SOBRAL e OLIVEIRA, 2014). Uma vez que esse ácido chega à mineradora, ele necessita ser manipulado e armazenado aumentando, ainda mais, o risco da sua utilização. Considerando o exposto, dentre as alternativas que vêm sendo pesquisadas para redução dos custos de processo, e até mesmo para viabilização da exploração comercial de alguns jazimentos, está a utilização do processo biotecnológico de produção de ácido sulfúrico.

A Equação 7, supramencionada, mostra a reação relevante dessa bio-oxidação que produz 530 kJ de calor por mol de enxofre oxidado à sulfato. Considerando a massa atômica dos elementos envolvidos na reação supramencionada nota-se que a bio-oxidação de 1 tonelada de enxofre produz cerca de 3 toneladas de ácido sulfúrico. De acordo com a quantidade de enxofre elementar que pode ser adicionado ao leito mineral, o ácido sulfúrico produzido, por meio do bio-processo, pode ser suficiente para promover a dissolução do cobre contido e se tornar uma alternativa para o processo de lixiviação ácida de minério intemperizado de cobre.

2. Objetivo

Extrair o cobre do minério intemperizado, com produção biológica, *in situ*, de ácido sulfúrico utilizando enxofre elementar em mistura com esses substratos minerais e consórcios de micro-organismos em experimentos realizados nas escalas de bancada e semipiloto.

3. Material e Métodos

3.1. Amostras minerais

Neste estudo foi utilizada uma amostra de rejeito de minério intemperizado de cobre, oriundo de uma pilha de lixiviação ácida, e uma amostra de minério primário de cobre. Os sulfetos minerais presentes no minério primário, identificados por Difração de Raios-X e quantificados pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de *Rietveld*), são calcopirita (CuFeS_2 ; 2,1%) e bornita (Cu_5FeS_4 ; 0,9%) e, os minerais de cobre que constituem o minério intemperizado são Cuprita (Cu_2O ; 1,8%), Malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$; 0,1%), Azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; 0,9%). O teor de cobre no minério primário é de 1,3% e no rejeito de minério intemperizado é de 0,64%. Amostras representativas foram britadas para uso nos ensaios de lixiviação em coluna (3,36 - 12,7 mm) e cominuídas (0,105 - 0,149 mm) para utilização na adaptação dos micro-organismos e nos ensaios de lixiviação *in vitro*.

3.2. Micro-organismos

Além de uma cultura de *A. thiooxidans*, foram utilizadas treze espécies de micro-organismos na composição de três consórcios microbianos: i) consórcio de micro-organismos mesófilos, cultivado a 30°C e composto pelas bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*; ii) consórcio de micro-organismos termófilos moderados, cultivado a 50°C, contendo as bactérias *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Acidimicrobium ferrooxidans* e *Sulfobacillus acidophilus*; e iii) consórcio de micro-organismos termófilos extremos, cultivado a 68°C e composto pelas arqueas *Acidanus brierlyi*, *Acidianus infernus*, *Metallosphaera sedula*, *Sulfolobulus metallicus*, *Sulfolobulus acidocalarius*, *Sulfolobulus shibatae*. Para a manutenção periódica das linhagens foram realizados cultivos em meio de cultura 9K modificado (Garcia Jr, 1991), o qual apresenta a seguinte composição (em g.L⁻¹): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 3,0 g.L⁻¹; K_2HPO_4 : 0,5 g.L⁻¹; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,5 g.L⁻¹; KCl: 0,1 g.L⁻¹; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 0,01 g.L⁻¹; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 25 g.L⁻¹; S° 10 g.L⁻¹ e H_2SO_4 necessário para efetuar o ajuste de pH em 1,8.

Preliminarmente à realização do experimento, tanto a cultura pura de *A. thiooxidans* quanto os consórcios microbianos foram submetidos ao processo de adaptação aos substratos minerais que ocorreu através do crescimento, a partir de subcultivos sucessivos, nos quais, a cada nova propagação, aumentava-se a razão sólido/líquido (minérios/meio de cultivo) no cultivo até que fosse atingida a relação sólido/líquido de 10% m/v. Uma vez adaptados, os cultivos foram utilizados nos ensaios de lixiviação *in vitro* (frascos agitados) e em coluna, que simula uma alíquota da pilha de lixiviação.

3.3. Determinação da massa de S^o adicionada no sistema

Antes de iniciar os experimentos de lixiviação, o consumo de ácido, pelos minérios, foi determinado como sendo equivalente a 14,1 kg H₂SO₄/tonelada de minério intemperizado e equivalente a 11,34 kg H₂SO₄/tonelada de minério primário. Esses valores foram provenientes de testes laboratoriais que consistiu em manter uma suspensão de 40 g de minério em 60 mL de água deionizada em pH 2,0 até estabilização. O consumo estequiométrico de enxofre é de 4,6 kg S^o/tonelada de minério intemperizado e 3,7 6 kg S^o/tonelada de minério primário. Convém ressaltar que esses minérios possuem, além das espécies carreadoras de cobre, outras espécies que, igualmente, consomem ácido, e que compõem a ganga dos minérios. Portanto, estima-se a necessidade de adicionar excesso de enxofre elementar ao leito mineral para assegurar o fornecimento de ácido até o final do experimento.

3.4. Experimentos de lixiviação

3.4.1. Ensaio de lixiviação *in vitro*

Os ensaios de lixiviação *in vitro* foram realizados para avaliar a susceptibilidade desses minérios ao ataque microbiano. Os dados referentes a tais ensaios não serão mostrados neste artigo; contudo, convém comentar que esses ensaios forneceram uma rápida resposta mostrando que os cultivos utilizados foram capazes de promover a solubilização dos minerais constituintes dos minérios, seja pela atuação como agente oxidante ou como agente de oxidação de enxofre elementar para a produção de ácido sulfúrico no sistema reacional.

3.4.2. Ensaio de lixiviação em colunas

Os ensaios foram conduzidos em colunas confeccionadas em polipropileno que possui 60 cm de altura e 10 cm de diâmetro interno. A composição de cada ensaio está descrita na Tabela 1.

Tabela 1- Ensaio de lixiviação em colunas.

	Minério	¹ S ^o	Volume do tanque de lixivia	² Inóculo
Intemperizado	3 kg	-	23 L	<i>A. thiooxidans</i> (10 ⁷ cels/g de minério)
Intemperizado Primário	3 kg 3 kg	11,5 kg.t ⁻¹ 9,33 kg.t ⁻¹	23 L 23 L	Cultura Mista (10 ⁷ céls/g de minério)
Mistura (Intemp.+Primário)	1,5 kg de intemp.+1,5 kg de primário	10,7 kg.t ⁻¹	23 L	Cultura Mista (10 ⁷ céls/g de minério)

¹Massa de enxofre equivalente a 2,5X a quantidade determinada, estequiometricamente, para cada minério;

²Inóculo composto por células adaptadas (consórcios).

O enxofre elementar, previamente hidrofiliado, foi utilizado no recobrimento dos minérios de cobre na faixa granulométrica de 3,36 a 12,7 mm. O recobrimento foi feito com a carga mineral sendo girada no interior de um aglomerador inclinado, e a polpa de enxofre, contendo os micro-organismos, foi lentamente derramada sobre as partículas grosseiras do minério, resultando em uma camada uniforme de enxofre e micro-organismos sobre o minério. O volume de polpa de enxofre foi suficiente para proporcionar uma camada úmida de enxofre sem excesso de solução. Uma vez carregado de enxofre e micro-organismos, os minérios foram utilizados no preenchimento das colunas e, após um período de cura de 24 horas, iniciou-se a irrigação da solução ácida em pH 1,8 (23L de Meio MKM diluído: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 16,0 mg.L⁻¹; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 16,0 mg.L⁻¹; K_2HPO_4 1,6 mg.L⁻¹). A percolação da solução ocorreu de modo contínuo a partir do bombeamento, por bomba dosadora, da solução do tanque até topo da coluna numa taxa de 10 L/h/m².

4. Resultados e Discussão

O crescimento microbiano e a oxidação de S⁰ nas colunas aumentou, gradativamente, a acidez da solução minimizando a necessidade da adição de ácido sulfúrico para manutenção do pH na faixa ácida desejada. A Figura 1 mostra a variação de pH nas colunas.

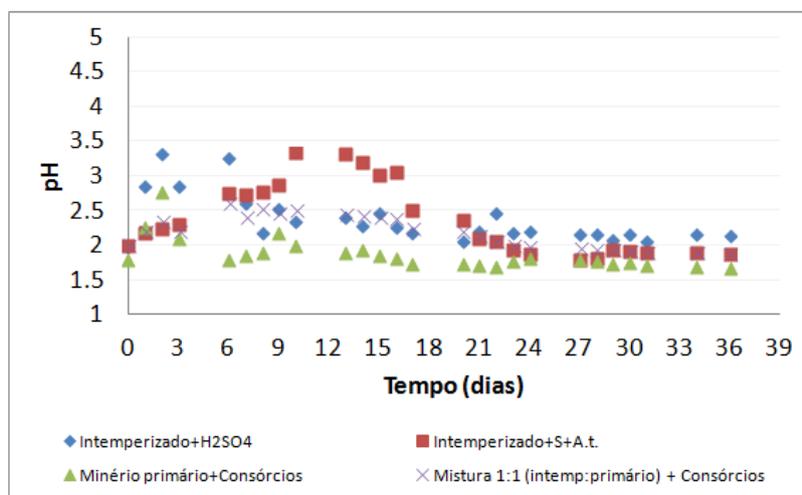


Figura 1 - Variação de pH nos ensaios de lixiviação em coluna.

Nota-se que no início do processo houve elevação do pH em todas as colunas e, visando evitar a precipitação de hidróxido férrico que poderiam comprometer o sistema reacional, foi feita a correção do pH a partir da adição de ácido sulfúrico até que a lixívia atingisse pH 2,0. No ensaio de lixiviação do minério primário as adições foram feitas no tempo (em dias) 2, 3 e 8 totalizando um consumo de ácido equivalente a 12,51 kg de H₂SO₄ por tonelada de minério. O mesmo controle foi feito na coluna contendo a mistura de minério oxidado e primário, isto é, antes que significativa bio-oxidação ocorresse, foi necessário adicionar o equivalente a 11,05 kg ácido sulfúrico por tonelada minério para manter a acidez da lixívia abaixo de pH 3,0, sendo feito o ajuste de pH em 2, 3, 6, 8 e 10 dias de processo.

Na coluna contendo minério intemperizado e *A. thiooxidans*, os micro-organismos oxidaram o S⁰ e a produção de H₂SO₄ ocorreu de modo gradativo ao longo do leito mineral. Nesse ensaio, foi necessário adicionar ácido apenas no primeiro dia de processo, totalizando um consumo equivalente a 0,79 kg de H₂SO₄ por tonelada de minério. Nota-se, nesse ensaio, que o pH se elevou até o décimo dia e, a partir desse período, os micro-organismos se encarregaram da produção de ácido fazendo com que o decréscimo ocorresse até pH 1,7. Na lixiviação ácida convencional o consumo de ácido foi equivalente a 5,58 kg de H₂SO₄ por tonelada de minério.

A Figura 2 mostra a tendência da extração de cobre ao longo do tempo de processo.

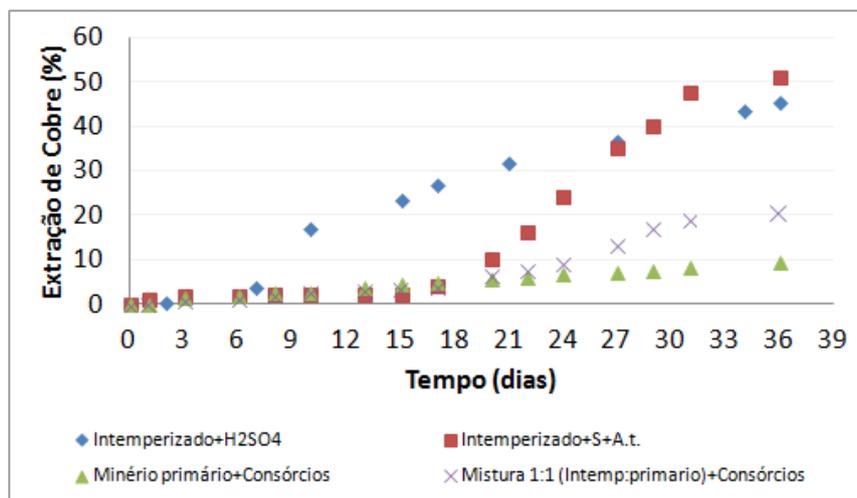


Figura 2 - Tendência da extração de cobre ao longo do tempo de processo.

O aumento da acidez, a partir do décimo dia de teste, promoveu a intensificação do processo extrativo na coluna contendo minério intemperizado sendo extraído, até o 36º dia de processo, 51,16% do cobre contido. Comparativamente, no ensaio onde ocorreu a lixiviação ácida convencional extraiu-se 45,51% de cobre no mesmo período. Como pode ser observado, o processo extrativo com geração *in situ* de ácido sulfúrico foi mais efetivo do que a lixiviação convencional. Nesse caso, a produção *in situ* de ácido garantiu a oferta constante desse ácido por ocasião da ação oxidativa dos micro-organismos utilizados sobre o enxofre elementar evitando, em comparação com a lixiviação ácida convencional, o aumento súbito de pH com consequente formação de jarosita, goetita (FeOOH) e, ainda, no caso extremo, a formação de hidróxido férrico (Fe(OH)₃), o que acarretaria a parada completa do processo extrativo.

Em relação ao minério primário o processo oxidativo aconteceu de forma menos intensa por se tratar de espécies minerais mais refratárias, como calcopirita que necessita de temperatura mais elevada para sua total dissolução. Nesse ensaio, foram extraídos 9,59% de cobre, provavelmente advindo de minerais que sofreram intemperismo durante o período de armazenamento, tornando mais fácil sua oxidação. Nesse caso, com a atuação dos micro-organismos termófilos, a tendência será de aumento da taxa de oxidação e consequente aumento na extração de cobre em função do tempo de processo.

Extraiu-se 20,37 % de cobre do leito mineral constituído pela mistura de minérios intemperizado e primário. Assim, como nas demais colunas, foi observada a tendência de elevação da taxa de oxidação, com intensificação a partir do décimo dia, período da fase *lag* bacteriana e aumento na produção de ácido.

5. Considerações finais

- ✓ Os micro-organismos utilizados no estudo foram adaptados às amostras minerais;
- ✓ Embora não se tenha alcançada a máxima extração de cobre nas amostras ensaiadas, devido ao tempo experimental, observa-se uma tendência de continuidade dos processos extrativos;
- ✓ A produção do ácido sulfúrico a partir do enxofre elementar se mostrou bastante atraente como alternativa à lixiviação química convencional, devido à geração de ácido em toda a extensão do leito mineral evitando, com isso, a possibilidade de hidrólise de íons férricos o que comprometeria a percolação da solução lixiviante;
- ✓ Os resultados mostraram que é factível utilizar a mistura de minério intemperizado com minério primário visto que, durante a remoção da capa intemperizada, sempre ocorre o arraste de minério primário;
- ✓ A produção de ácido a partir do enxofre elementar adicionado nas colunas contendo minério primário e a mistura não foi suficientemente rápida para suprir as necessidades de estabilização do pH, necessitando, com isso, de adições de ácido no início do processo.

6. Agradecimentos

A autora agradece ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao CNPq pela concessão da bolsa de Capacitação Institucional, ao Luis Sobral e a Débora Monteiro pela orientação e a todos os colaboradores do SPMB/CPMA que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

DOMIC, E. M. **Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones**, 1ª edição, Santiago-Chile: Andros Impresores, 1000p. 2001.

LME-London Metal Exchange. Disponível em <<http://www.lme.com/>>. Acesso em 02/08/2014.

ROSSINI G. A.; SOBRAL L. G. S.; OLIVEIRA D. M. Lixiviação de Minério Intemperizado com produção *in situ* de ácido sulfúrico. **XXII– Jornada de Iniciação Científica- CETEM**, 2014.

SCHIPPERS, A. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. Em: DONATI, E. R; SAND, W. **Microbial processing of metal sulfides**. La Plata: Springer, Cap. 1, p. 3-33, 2007.

SILVA S. A. Uso de buscas de documentos de patentes na área de Processamento Mineral- Um estudo de caso direcionado para a construção de panoramas tecnológicos sobre processos de produção de cobre. **Dissertação de Mestrado em propriedade intelectual e inovação**, INPI, 2010.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, 2006.