

BIO-EXTRAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE REJEITO DE MINÉRIO INTEMPERIZADO: UMA ABORDAGEM TEÓRICA

COPPER BIOEXTRACTION OUT OF WEATHERED ORE TAILING: A THEORETICAL APPROACH

Ingrid Gomes Silva

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas, 5º período, Centro
Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO)

Período PIBITI/CETEM: julho de 2019 a julho de 2020

Ingrid.gs998@gmail.com

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.

Lsobral@cetem.gov.br

RESUMO

Este estudo visa informar sobre os pré-requisitos para a extração de metais de base, o cobre em particular, a partir de rejeitos do processamento hidrometalúrgicos de minérios intemperizados com a utilização de ácido sulfúrico biogênico via bio-oxidação de enxofre elementar. No caso do minério intemperizado de cobre, este é, convencionalmente, processado hidrometalurgicamente. Tal minério contém uma determinada porcentagem de cobre, ocorrendo, frequentemente, como brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, azurita $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ e bornita (Cu_5FeS_4). Desse processamento são gerados resíduos contendo baixos teores em cobre (*i.e.*, em torno de 0,60% em cobre). Preliminarmente, são realizados ensaios em frascos agitados para avaliar a susceptibilidade do processo bio-oxidativo de enxofre na geração de quantidade suficiente de ácido sulfúrico para promover a solubilização das espécies mineralógicas, carreadoras de cobre, supramencionadas. Os resultados dos ensaios bio-extrativos poderão ser bastante satisfatórios e que podem ser equivalentes aos obtidos durante uma simulação de lixiviação ácida convencional através de ensaios em colunas, com distintas condições operacionais, tais como: (i) lixiviação a partir do ácido produzido por *A. thiooxidans* tanto em um cultivo puro quanto em associação com *A. ferrooxidans*; (ii) realização de ensaios sob temperatura controlada em 30°C; (iii) teste comparativo de lixiviação do minério, a partir do qual o rejeito é gerado, processado por moinhos de rolos de alta pressão (HPGR); (iv) adição de distintas cargas de enxofre distribuídas de modo uniforme no leito mineral; e, por fim, (v) simulação da adição de enxofre elementar somente no topo do leito mineral disposto na coluna.

Palavras-chave: Biolixiviação, lixiviação sulfúrica, bio-oxidação de enxofre, biolixiviação de cobre

ABSTRACT

This study aims at informing about the prerequisites for the extraction of base metals, copper in particular, from waste from the hydrometallurgical processing of weathered ores using biogenic sulphuric acid via elemental sulphur bio-oxidation, a reduced form of this element, in mixture with those residues. In the case of copper weathered ore, it is conventionally processed hydrometallurgically. Such ore contain a certain percentage of copper, often occurring as brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ and bornite (Cu_5FeS_4). From this processing, residues are generated containing low levels of copper (*i.e.*, around 0.60% in copper). Preliminarily, tests are carried out on agitated flasks to assess the susceptibility of the sulphur bio-oxidative process in the generation of a sufficient amount of sulphuric acid to promote the solubilisation of the aforementioned copper-bearing mineralogical species. The results of the bio-extractive tests may be quite satisfactory and may be equivalent to those obtained during a conventional acid leach simulation through column tests, with different

operational conditions, such as: (i) leaching from the acid produced by *A.thiooxidans* both in a pure culture and in association with *A. ferrooxidans*; (ii) carrying out tests under controlled temperature at 30°C; (iii) comparative ore leaching test, from which the tailings are generated, processed by high pressure grinding rolls (HPGR); (iv) addition of different sulphur loads uniformly distributed in the mineral bed; and, finally, (v) simulation of the addition of elemental sulphur only at the top of the mineral bed disposed in the column. Regardless of the effectiveness of copper bio-extraction, when adding elemental sulphur, in $\text{kg.S}^\circ.\text{t}^{-1}$ of tailings, a comparative test must be carried out with the addition of sulphuric acid solution to maintain the pH of the leachate in 2.0 during that test. The extraction rate and the length of the leaching time should be determined, experimentally, taking into account the amount of sulphur added in the mineral bed. The maximum copper extraction, in percentage, should be achieved after a certain experimental period of time of the bio-extraction process taking into account the addition of a given amount of elemental sulphur, in $\text{kg.S}^\circ.\text{t}^{-1}$ of tailings. The effectiveness of the copper bio-extractive process contained in the tailings must be assessed taking into account, in an experimental way, the way in which the elemental sulphur will be used, whether distributed uniformly in the mineral bed or as a layer on the waste under study

Keywords: Bioleaching, Sulphuric acid leaching, Bio-oxidation of sulphur, Copper bioleaching.

1. INTRODUÇÃO

Desde o início das civilizações, o ser humano vem se valendo do uso de Cobre e suas propriedades físico-químicas, tais como: maleabilidade e boa condutividade elétrica e térmica (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2015).

Na natureza, o cobre pode se apresentar em seu estado natural (Cobre metálico), isso em situações extremamente redutoras. Na maioria dos casos pode ser encontrado na estrutura de distintos minerais, dependendo da sua localização no jazimento mineral.

Jazida Mineral, por definição, de acordo com GUERRA (1969), é uma “ocorrência anormal de minerais constituindo um depósito natural que existe concentrado em certos pontos da superfície do globo terrestre.”

Em um jazimento mineral, as espécies da camada mais superficial são solúveis em ácido, já no caso dos minérios não intemperizados (sulfetos primários e secundários), a lixiviação precisa de um agente oxidante para oxidar os sulfetos e liberar o Cobre na sua forma solúvel.

O processo de biolixiviação (BRIERLEY & BRIERLEY, 2001), pode ser definido como um processo natural de dissolução de sulfetos resultante da ação de um grupo de bactérias (VAISBICH *et al.*, 1979).

A bio-extração de um metal a partir de um minério é precedida por distintas operações e processos unitários, tais como: operações convencionais de processamento mineral (*i.e.*, escavação, britagem, moagem etc.) e processo de biolixiviação.

A biolixiviação de minérios e concentrados de sulfetos minerais é praticada em escala industrial em reatores agitados ou em pilhas (Brierley e Brierley, 2013). A contribuição microbiológica para a oxidação desses sulfetos é resultado do elevado potencial redox da solução gerado devido à bio-oxidação de íons ferrosos (geralmente derivado, principalmente, da oxidação da pirita) em íons férricos em pH inferior a 2.

Comumente os micro-organismos envolvidos nos processos naturais de biolixiviação nas minas possuem características bem definidas, são classificados como quimioautotróficos, pois obtêm energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos tais como os sulfetos (quimiotróficos) (ALMEIDA, 2005; SILVAS, 2010), e utilizar o CO_2 como única fonte de carbono para biossíntese de seus componentes celulares (autotróficos) (CHANG *et al.*, 2000; NAGPAL *et al.*, 2000).

A espécie *A. thiooxidans* é muito importante nos sistemas de biolixiviação por ser capaz de oxidar formas reduzidas de enxofre ao exemplo de íons sulfeto (*i.e.*, S^{2-}), constituinte dos sulfetos

minerais, e enxofre elementar (*i.e.*, S⁰) que originam ácido sulfúrico durante o processo bio-oxidativo, que contribui na manutenção do sistema reacional na faixa ácida desejada (JENSEN & WEBB, 1995). A atuação do S⁰ é favorecida pela excreção de metabólitos que atuam como agentes tensoativos, tornando-o hidrofílico propiciando sua oxidação com geração de ácido sulfúrico (BEEBE & UMBREIT, 1971)

Esses micro-organismos utilizam o enxofre elementar como fonte de energia, oxidando-o a sulfato sob condições aeróbicas, com o oxigênio como acceptor de elétrons (reação 1).



Esta reação produz 530 kJ de calor por mole de S⁰ oxidado a sulfato. Nesse processo bio-oxidativo uma tonelada de ácido sulfúrico é produzido utilizando-se 327 kg de S⁰ (West-Sells, *et al.*, 2007).

A bio-extração de um metal a partir de um minério é precedida por distintas operações e processos unitários, tais como: operações convencionais de processamento mineral (*i.e.*, escavação, britagem, moagem etc.) e processo de biolixiviação.

Na etapa da prospecção há a formação de partículas finas e grossas, que são homogeneizadas em aglomerador (com uma inclinação de, aproximadamente, 5 graus) com presença de ácido sulfúrico concentrado. Esse material aglomerado é colocado na pilha e permanece por um tempo de cura (da ordem de 24h). Com o início do processo extrativo, essa pilha é irrigada com solução ácida que percola o leito mineral, gerando-se uma lixívia rica em cobre, que é enviada ao processamento posterior de extração por solventes, que serve a dois propósitos. Um deles visa purificar a lixívia, isentando-a de impurezas metálicas, e outro é concentrar a lixívia no metal de interesse.

A solução já rica no metal de interesse, e livre de impurezas, passa para a etapa de eletrólise (ou eletrorecuperação), onde é possível a obtenção do cobre eletrolítico (que é o cobre de pureza mínima de 99,99%). Após o processo de extração por solvente, a solução restante, conhecida como refinado, é depositada em tanques apropriados. Essa solução, rica em ácido, é reutilizada no processo de lixiviação.

2. OBJETIVOS

Realizar a bio-extração de cobre a partir de rejeitos de minério intemperizado/oxidado de cobre via produção biogênica de ácido sulfúrico, pela bio-oxidação de enxofre elementar, utilizando o micro-organismo *Acidithiobacillus thiooxidans*.

3. METODOLOGIA

De acordo com o trabalho apresentado na Jornada de Iniciação Científica do ano de 2019, uma cultura microbiana pura de *A. thiooxidans* (FG01) isolada, inicialmente, do efluente ácido de uma mina de urânio (Garcia Jr., 1991), foi mantida em agitador orbital a 30°C em meio MKM modificado contendo enxofre elementar como fonte de energia (1% p/v). Esse meio contém 0,4g/L de sulfato da amônio, 0,4g/L de sulfato de magnésio hepta-hidratado e 0,04g/L de di-hidrogeno fosfato de potássio. O pH do meio MKM foi ajustado em 2,0 com solução de ácido sulfúrico 5M. O número de células microbianas em solução foi determinado por microscopia com contraste de fase usando a câmara de Thoma. Uma massa de 10g do rejeito em estudo foi adicionada ao volume de solução contendo o meio de cultivo juntamente com o enxofre elementar.

A amostra do rejeito mineral contém 0,64% de Cu, conforme determinado por análise de absorção atômica após digestão ácida de uma amostra combinada (Taylor e Reisman, 2000). O cobre ocorreu como brocantita de Cu₄SO₄(OH)₆ e malaquita Cu₂CO₃(OH)₂, determinado por difração de raios-X (DRX).

Com a continuidade dos testes, em escala semipiloto, de bio-extração dos metais de base, a partir de resíduos minerais, será possível aferir a bio-extração de metais de base em pilhas, utilizando as condições necessárias para que o processo ocorra eficientemente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de bio-extração de cobre, a partir do rejeito do minério intemperizado, estão sendo realizados e se estenderão até a total solubilização do cobre contido. Amostras estão sendo retiradas, com a periodicidade estabelecida para, oportunamente, aferirmos a eficiência de extração. Até o presente momento, o que está sendo realizado é o monitoramento de pH, para se aferir a continuidade da geração de ácido sulfúrico, fruto da bio-oxidação do enxofre elementar adicionado ao meio reacional, visto que não está sendo possível a realização das análises das alíquotas retiradas. Essas alíquotas estão sendo mantidas em frascos de Teflon para posterior análise. Entretanto, o que pode ser observado, com o tempo de experimento, é uma intensificação da coloração da solução, com essa característica da presença de íons cúpricos (*i.e.*, Cu^{2+} de cor azulada.).

5. CONCLUSÕES

Um estudo minucioso da bio-extração de metais de base, a partir de resíduos minerais, provenientes de processos prévios de lixiviação em pilha dos respectivos minérios intemperizados, se faz necessário para a devida definição das condições experimentais visando a máxima extração desses valores metálicos remanescentes. No caso do resíduo de cobre, os testes realizados *in vitro* e em colunas semipiloto, acenam para uma elevada eficácia no que se refere ao processo bio-extrativo desse metal considerando a previa definição das condições operacionais para utilização de enxofre elementar como matéria-prima na produção biogênica de ácido sulfúrico.

Além disso, publicamos um artigo na Série de Tecnologia Ambiental intitulado “PRÉ-REQUISITOS PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS DE BASE A PARTIR DE REJEITOS DE MINÉRIOS OXIDADOS (PARTE I- O CASO DO REJEITO DE MINÉRIO DE COBRE)”.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa, ao CETEM pela infraestrutura, ao meu orientador Dr. Luis Sobral pelos ensinamentos, e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. K. Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de urânio. 2005. 93 f. Dissertação (mestrado em ciência e tecnologia das radiações, minerais e materiais) – Centro de desenvolvimento da tecnologia Nuclear CDTN. Belo Horizonte: Comissão Nacional De Energia Nuclear, 2005.

BEEBE, J. L.; UMBREIT, W. W. Extracellular lipid of thiobacillus thiooxidans. Journal Of Bacteriology, v. 108, p. 612-614, oct. 1971

BRIERLEY, J.A.; BRIERLEY, C. L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. Hydrometallurgy, v. 59, p. 233-239, 2001

BRIERLEY, C.L., BRIERLEY, J.A., 2013. Progress in bioleaching: part b: Applications Of Microbial Processes By The Minerals Industries. Appl. Microbiol. Biotechnol. 97, 7543-7552.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION Inc. History of copper. Disponível em:<<https://www.copper.org/education/history/>>.

WEST-SELLS, P.G., BOUFFARD, S.C., TSHILOMBO, A.F., Bruynesteyn, A., 2007. Acid generation by in-situ sulfur biooxidation for copper heap leaching, pp. 323-334 in Cu 2007, Vol. IV, (Book 1) The John Dutrizac International Symposium On Copper Hydrometallurgy, P.A. Riveros, D.G. Dixon, M.J. Collins, eds., Toronto, Canada.