

PRÉ-REQUISITOS PARA A BIO-EXTRAÇÃO EFICIENTE DE COBRE A PARTIR DE REJEITO DE MINÉRIO INTEMPERIZADO

PREREQUISITES FOR EFFICIENT BIO-EXTRACTION OF COPPER FROM WEATHERED ORE TAILING

Ingrid Gomes Silva

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO)
Período PIBITI/CETEM: julho de 2020 a julho de 2021
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 cobre, 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 brochantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), 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). 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. 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. 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.

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

ABSTRACT

This study aims at informing about the prerequisites for copper extraction through a hydrometallurgical processing of weathered ores tailings using biogenic sulfuric acid via elemental sulphur bio-oxidation. In the case of weathered copper ore, it is conventionally processed hydrometallurgically. Such ore contains 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). The bio-extraction of a metal from an ore is preceded by distinct unit operations and processes, such as: conventional mineral processing operations (*i.e.*, excavation, crushing, grinding etc.) and bioleaching process. Preliminarily, tests are carried out in shaking flasks to assess the susceptibility of the sulphur bio-oxidative process in generating a sufficient quantity of sulphuric acid to promote the solubilisation of the mineralogical copper-carrying species mentioned above. The results of the bio-extractive tests can be quite satisfactory and can be equivalent to those obtained during a conventional acid leaching simulation through columns tests, with different operational conditions, such as: (i) leaching from the acid produced by *A thiooxidans*, either in pure culture or in association with *A. ferrooxidans*; (ii) performance of 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 charges evenly 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. The solution already rich in the metal of interest, and free of impurities, passes to the electrolysis (or electrowinning) step, where it is possible to obtain electrolytic copper (*i.e.*, which is copper with a minimum purity of 99.99%). After the solvent extraction process, the remaining solution, known as raffinate, is deposited in appropriate tanks. This acid-rich solution is reused in the leaching process.

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

1. INTRODUÇÃO

O ser humano, ao longo dos anos, vem utilizando o cobre para diversas finalidades, já que é um bom condutor elétrico e térmico (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2015), e pode ser aplicado em indústrias elétricas, engenharia industrial, no transporte e em construções civis.

Comumente, o cobre é encontrado em seu estado natural (cobre metálico), excepcionalmente em situações extremamente redutoras. De acordo com sua localização em um jazimento mineral, pode ser encontrado nas estruturas de distintos minerais.

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 micro-organismos (VAISBICH et al., 1979). Em um jazimento mineral, as espécies da camada mais superficial são solúveis em ácido; já no caso dos minerais não intemperizados (*i.e.*, sulfetos primários e secundários), a lixiviação precisa de um agente oxidante para solubilizar os sulfetos minerais e liberar o cobre na sua forma solúvel.

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 & 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.

As espécies de micro-organismos comumente envolvidas nos processos de biolixiviação são classificadas como quimioautotróficas, 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.*, S^0) que originam ácido sulfúrico durante o processo bio-oxidativo, contribuindo para a manutenção do sistema reacional na faixa ácida desejada (JENSEN & WEBB, 1995). A atuação do S^0 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 aceptor de elétrons (reação 1).



Esta reação produz 530 kJ de calor por mole de S^0 oxidado a sulfato. Nesse processo bio-oxidativo uma tonelada de ácido sulfúrico é produzido utilizando-se 327 kg de S^0 (West-Sells, *et al.*, 2007).

Na etapa da prospecção há a formação de partículas finas e grossas, que são homogeneizadas em aglomerador (com uma inclinação de, aproximadamente, 5 graus) na 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 eletrorrecuperação), 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.

Dentre as principais vantagens da biolixiviação, destacam-se a baixa necessidade de energia e de reagentes, inclusive alguns reagentes são recuperados ao final do processo; além disso, o custo é relativamente baixo e os resíduos originados são mais fáceis de serem tratados (LUPI *et al.*, 2005).

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 2020, uma cultura microbiana pura de *A. thiooxidans* 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 se apresentava nas estruturas da brocantita de $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ e malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, evidenciadas 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, característica da presença de íons cúpricos (*i.e.*, Cu^{2+} de cor azulada.).

A proposta é darmos andamento aos testes em colunas de acrílico, cuja capacidade é de 3kg. Na coluna haverá uma fase sólida contendo quartzo e outra com o rejeito do minério que será continuamente irrigada pelo meio contendo micro-organismos utilizando uma bomba peristáltica. A coloração azulada no reservatório da lixívia, típica de uma solução de sulfato de cobre, evidencia o processo de solubilização dos minerais de cobre supramencionados. A Figura 1, a seguir, mostra duas fotos contendo distintos sistemas reacionais. A foto à esquerda mostra um sistema reacional utilizado num trabalho feito anteriormente com minério de Cobre; no caso da Foto à direita trata-se do sistema reacional que utilizaremos para a biolixiviação do rejeito do minério.

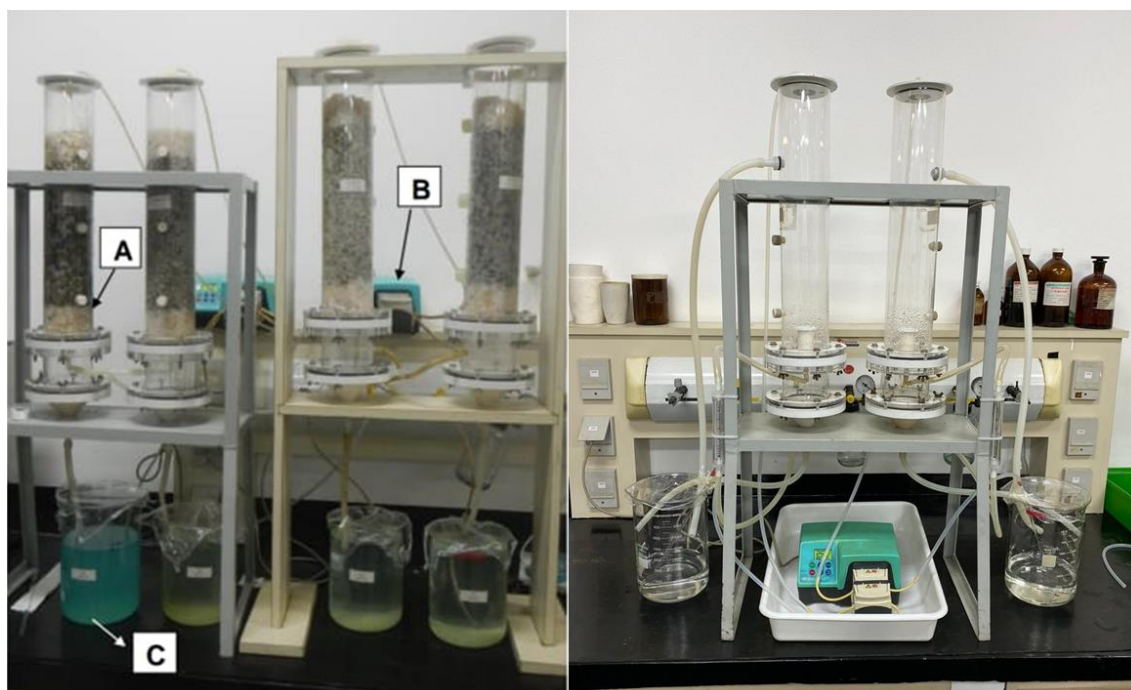


Figura 1. Sistemas reacionais utilizados na biolixiviação de minério de cobre e do rejeito desse minério. (A) camada inferior de quartzo, (B) bomba peristáltica, (C) lixívia rica em cobre.

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, no caso do minério de cobre, 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.

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 thiobacillusthiooxidans. *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/>>.

LUPI, C.; PASQUALI, M.; DELL'ERA, A. **Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes**. *Waste Management*, Roma, v. 25, n. 2, p. 215-220, feb. 2005. DOI: 10.1016/j.wasman.2004.12.012.

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.