

# LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO INTEMPERIZADO COM PRODUÇÃO *IN SITU* DE ÁCIDO SULFÚRICO.

**Giovana Abranches Rossini**

Aluna de Graduação em Engenharia de Bioprocessos, 5<sup>o</sup> período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2013 a julho de 2014.

[giovana.rossini@gmail.com](mailto:giovana.rossini@gmail.com)

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.

[lsobral@cetem.gov.br](mailto:lsobral@cetem.gov.br)

**Débora Monteiro Oliveira**

Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.

[dmonteiro@cetem.gov.br](mailto:dmonteiro@cetem.gov.br)

## 1. INTRODUÇÃO

O cobre é amplamente utilizado para os mais diversos fins. O interesse na extração e obtenção desse metal é evidente, assim como a necessidade que o processo utilizado para sua obtenção seja uma técnica economicamente viável. Uma das rotas industriais mais utilizadas na obtenção do cobre é a lixiviação. Nos processos convencionais, uma solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é utilizada como agente lixiviante para extração de cobre a partir de minérios intemperizados (SCHLESINGER *et. al.*, 2011). Nesse processo, ocorre um grande consumo de ácido, que pode, em muitos casos, tornar essa rota extrativa economicamente inviável. Nesse contexto, a busca por alternativas viáveis que reduzam o custo do processo se tornam promissoras. A bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans* tem grande destaque no ramo da biohidrometalurgia por ser capaz de oxidar enxofre elementar e, como consequência, produzir ácido sulfúrico (OLIVEIRA *et.al.*, 2010; MADIGAN *et. al.*, 2004). A Equação 1 mostra a reação relevante dessa bio-oxidação.



Considerando a massa atômica dos elementos envolvidos na reação acima nota-se que a bio-oxidação de 32g de enxofre produz 98g de ácido sulfúrico. De acordo com a quantidade de enxofre elementar adicionado ao leito mineral, a produção de ácido, por esse micro-organismo, 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

O presente trabalho tem como objetivo realizar a lixiviação de minério intemperizado de cobre utilizando ácido sulfúrico produzido a partir da oxidação do enxofre elementar por *Acidithiobacillus thiooxidans*.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Amostra Mineral

Nesse estudo foi utilizado um minério intemperizado de cobre prospectado por uma mineração brasileira. Após procedimentos de secagem, britagem e moagem, separou-se a fração compreendendo tamanhos de partículas entre 0,105 e 0,149 mm para utilização na caracterização tecnológica simplificada, na adaptação dos micro-organismos e nos experimentos de lixiviação *in vitro* (frascos agitados). Para o experimento em coluna, utilizou-se amostras com tamanho de partícula entre 3,36 e 12,7 mm. A amostra continha 0,64% de cobre,

determinado por absorção atômica após digestão ácida de uma amostra representativa. A análise por Difração de raios-X mostrou que o cobre se encontra na composição da brocantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) e da malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ). O consumo de ácido do minério foi determinado pela adição de ácido sulfúrico 0,5 M a uma suspensão de minério pulverizado (40 g) em água (60 mL) num Becker de 100 ml, até se obter um pH estável de 2,0.

### 3.2. Micro-organismos e condições de cultura

Utilizou-se, nesse estudo, uma cultura pura de *A. thiooxidans* (FG01) isolado a partir de um efluente ácido de uma mina de urânio (GARCIA Jr., 1991). Previamente a realização dos ensaios, a cultura foi submetida ao processo de adaptação ao substrato mineral que consistiu em diversos cultivos (subculturas sucessivas) realizados em frascos *Erlenmeyers* contendo meio de cultura MKM como fonte de nutrientes ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 0,8 g.L<sup>-1</sup>;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,8 g.L<sup>-1</sup>;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ : 0,08 g.L<sup>-1</sup>, pH 2,8), enxofre elementar (10 g.L<sup>-1</sup>) como fonte de energia e o minério de cobre. A quantidade de minério adicionada ao cultivo foi sendo aumentada, gradativamente, a cada propagação, isto é, a cada nova subcultura, iniciando-se com 0,1% m/v, sendo o objetivo alcançar a relação 10% m/v. O inóculo bacteriano foi adicionado, em cada subcultura, em uma relação de 10% v/v. O crescimento foi observado após um período de 5 a 7 dias de incubação em mesa agitadora com agitação orbital de 150 rpm e sob temperatura de 30°C.

O número de células em solução foi determinado por contagem direta em microscópio óptico com contraste de fase utilizando a câmara de Thoma. As propagações eram realizadas após detecção, no cultivo, de pelo menos 10<sup>7</sup> células.ml<sup>-1</sup>.

### 3.3. Experimento *in vitro* (frascos agitados)

O experimento foi conduzido em frascos *Erlenmeyers* com capacidade para 500 mL, contendo 8 g de minério intemperizado de cobre, 0,11 g de enxofre elementar, 180 mL de solução MKM diluída e com pH 1,8 e 20 mL de cultivo de *A. thiooxidans* previamente adaptado ao minério. Os ensaios foram realizados em triplicatas e, de modo a estabelecer uma comparação com a lixiviação química convencional, foram feitos ensaios isentos de S<sup>0</sup> e de micro-organismos. Os ensaios foram submetidos à agitação orbital de 150 rpm e temperatura de 30°C por um período de 7 dias. O experimento foi realizado em triplicata e a perda de água, por evaporação, foi estimada pela perda de massa e compensada pela adição de água deionizada. O monitoramento do experimento consistiu em medidas de pH e potencial redox e da determinação das concentrações de sulfato e cobre em solução.

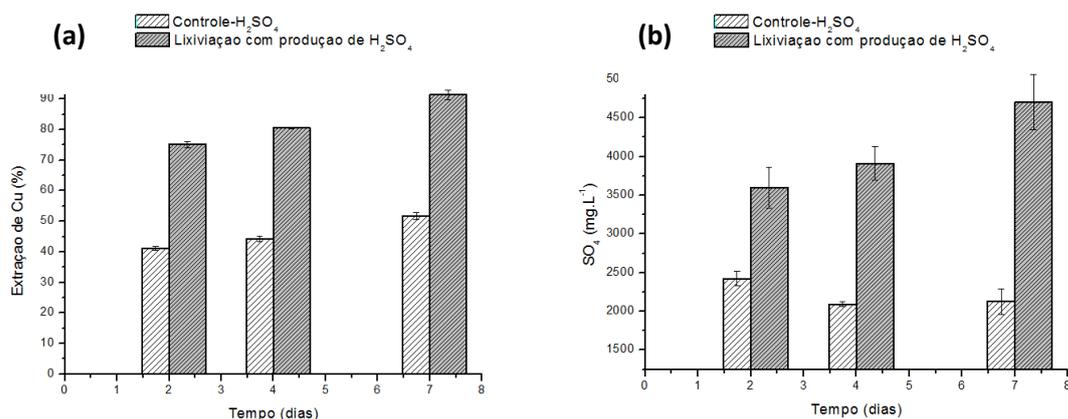
### 3.4. Experimento de lixiviação em coluna

Para o experimento de lixiviação em coluna foram utilizadas duas colunas de acrílico de 9,5 cm de diâmetro e 60 cm de altura. Uma coluna foi preenchida com 3 kg de minério previamente aglomerado com 100 mL de uma suspensão constituída de 20 gramas de enxofre elementar e 10<sup>7</sup> células/g de minério. A outra, coluna denominada controle simulando uma lixiviação convencional, foi preenchida apenas com 3 kg de minério previamente umedecido com solução ácida (sulfúrica) em pH 2,0. Após o carregamento, ambas as colunas foram submetidas a uma cura de 24 horas antes que a irrigação, com 3 litros de solução, fosse iniciada. As colunas foram irrigadas de modo contínuo por gotejamento no topo do leito mineral numa taxa de 10 L/h/m<sup>2</sup>. A solução ácida utilizada, recirculada na coluna contendo enxofre e *A.thiooxidans*, continha os sais inorgânicos (meio de cultura MKM) como fonte de nutrientes. No ensaio controle foi recirculada água deionizada mantida em pH 2,0 pela adição de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Experimento de lixiviação *in vitro* (frascos agitados)

Conforme mostra a Figura 1<sup>a</sup>, após 7 dias de processo, obteve-se 91,4% de extração de cobre no ensaio onde foi adicionado enxofre elementar e *A. thiooxidans*. No ensaio no qual não foi adicionado S<sup>0</sup>, a extração de cobre foi de 51,7% após o mesmo período de tempo. Esses resultados experimentais indicam a possibilidade de condução de um processo de lixiviação de minério intemperizado sem a adição de ácido sulfúrico, apenas com a adição de S<sup>0</sup>. As concentrações de sulfato nas soluções corroboram essa afirmação, pois é o indicativo da produção de ácido sulfúrico no sistema reacional. Ressalta-se que, no ensaio denominado lixiviação convencional não foi realizada a adição de ácido, por esta razão, a variação de pH, pode ter permitido que ocorresse a precipitação de hidróxidos de ferro, o que explica o decréscimo na concentração de sulfato (Figura 1b).

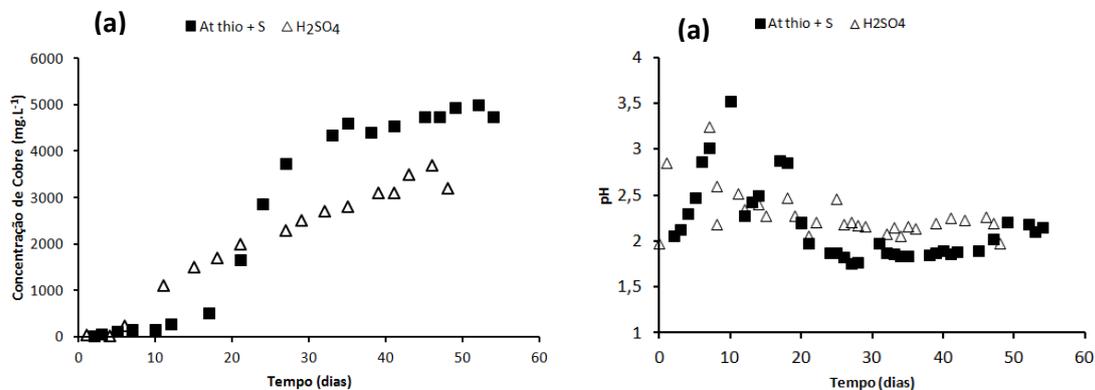


**Figura 1:** Extração de cobre (A) e concentração de sulfato (B) nos ensaios de lixiviação em frascos agitados.

A variação do potencial redox (dados não mostrados) mostrou que a oxidação de S<sup>0</sup> ocorreu desde o primeiro dia de processo, pois o potencial redox aumentou de modo gradativo, chegando a 808 mV vs. (EPH) no sétimo dia de teste.

#### 4.2. Experimentos de lixiviação em coluna

O crescimento microbiano e a oxidação de S<sup>0</sup> na coluna inoculada com *A. thiooxidans* aumentou a acidez da solução resultando em maior extração de cobre quando comparada à coluna que simulou uma lixiviação convencional. As concentrações de cobre nas soluções atingiram valores de 6,6 g.L<sup>-1</sup> na coluna inoculada e 5,1 g.L<sup>-1</sup> na coluna onde ocorreu uma lixiviação convencional (Figura 2a).



**Figura 2:** Concentração de cobre (a) e variação de pH (b) em função do tempo nos ensaios de lixiviação em coluna. O ácido foi adicionado na solução que percolava a coluna denominada

controle ( $H_2SO_4$ ). Os valores de pH mostrados são referentes às medidas realizadas antes da adição do ácido.

O pH da lixívia da coluna inoculada diminuiu para um valor mínimo em torno de 1,7 resultado da oxidação do enxofre elementar (Figura 2b). No entanto, no início do processo, antes que significativa bio-oxidação ocorresse, foi necessário adicionar o equivalente a 0,79 kg ácido sulfúrico por tonelada minério para manter a acidez da lixívia abaixo de pH 3,0 para se evitar a hidrólise de  $Fe^{3+}$ . A Tabela 1 mostra os percentuais de extração de cobre considerando no cálculo o teor de cobre na amostra original, o teor de cobre na amostra remanescente do processo e toda a massa de cobre removida desde o início do processo.

**Tabela 1:** Resumo da extração de cobre no experimento realizado em colunas.

Bactéria inoculação	Dias de operação	$S^0$ , $kg.t^{-1}$ de minério	$H_2SO_4$ , $kg.t^{-1}$ de minério	Extração de Cu (%)
<i>A. thiooxidans</i>	54	6.67	0.79	74.2
Não inoculado	48	0	7.18	48.9

O pH da coluna onde ocorreu a lixiviação convencional foi mantido em 2,0 pelas adições ocasionais de ácido sulfúrico na solução lixiviante. A extração de cobre após 48 dias foi de 48,9% e um total de 7,18 kg  $H_2SO_4$ /tonelada de minério foi adicionado para manter o pH em 2,0. Com base na concentração de sulfato, tem-se que 76% do  $S^0$  adicionado ao leito mineral foi bio-oxidado.

## 5. CONCLUSÕES

Após 54 dias de lixiviação de minério intemperizado em coluna, extraiu-se 74,2% de cobre utilizando ácido sulfúrico produzido por *A. thiooxidans*;

Essa rota tecnológica é promissora para a lixiviação de minérios de cobre que contêm cobre solúvel em ácido (minério intemperizado) e é uma alternativa muito interessante que pode ser utilizada em locais onde o transporte de ácido sulfúrico é perigoso e/ou dispendioso e um fornecimento local de enxofre elementar esteja disponível.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq pela bolsa de IC; ao CETEM pela infraestrutura e oportunidade de realização desse estudo; aos meus orientadores Luis Sobral e Débora Monteiro pelo incentivo; à Naiara Bello pelo apoio constante no laboratório; ao microbiologista Gregory Olson pela participação no início do estudo e à COAM pela presteza na realização das análises químicas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GARCIA JR., O. Isolation and purification of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* from some coal and uranium mines of Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 20, p.1-6, 1991.

MADIGAN, M., T., MARTINKO, J., M., PARKER, J. **Microbiologia de Brock**, São Paulo: Prentice Hall, 2004.

OLIVEIRA D. M.; SÉRVULO E. F. C.; SOBRAL L. G. S.; PEIXOTO G. H. C. **Biolixiviação: utilização de microrganismos na extração de metais**. Série de Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 38p.

SCHLESINGER, M. E., KING M. J., SOLE K.C., DAVENPORT W. G., Chapter 15 – Hydrometallurgical Copper Extraction: Introduction and Leaching in **Extractive Metallurgy of Copper** (Fifth Edition), Pages 281–322, 2011.