

Série Tecnologia Ambiental

Pré-requisitos para extração de metais de base a partir de rejeitos de minérios oxidados Parte I – O caso do rejeito de minério de cobre

**Luis Gonzaga Santos Sobral
Débora Monteiro de Oliveira
Ingrid Gomes Silva**



SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

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

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Jair Messias Bolsonaro

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Marcos Cesar Pontes

Ministro de Estado

Leonidas de Araújo Medeiros Junior

Secretário-Executivo

Cristina Vidigal Cabral de Miranda

Subsecretária Substituta de Unidades Vinculadas

Alexandre Mendonça Gonçalves

Coordenador-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Marusca Santana Custodio

Coordenadora Substituta de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-65-5919-025-6

STA - 108

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

Luis Gonzaga Santos Sobral

Engo. Químico, PhD em Hidrometalurgia/Imperial College-Londres/UK. Pesquisador Titular do CETEM/MCTI

Débora Monteiro de Oliveira

Bióloga, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química - UFRJ

Ingrid Gomes Silva

Aluna de Graduação em Ciências Biológicas,
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO,
Bolsista PIBITI- Laboratório de Biohidrometalurgia
CETEM/MCTI

CETEM/MCTI

2020

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Luis Gonzaga Santos Sobral

Revisão

Ana Maria Silva Vieira de Sá

CRB7 3982

Catologação na Fonte

S677

Sobral, Luis Gonzaga Santos

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 / Luis Gonzaga Santos Sobral [et al.]. — Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020. 29p.: il. (Série Tecnologia Ambiental, 108)

1. Minérios oxidados. 2. Minério de cobre. 3. Extração de metais. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Sobral, Luis Gonzaga Santos. III. Oliveira, Débora Monteiro de. IV. Silva, Ingrid Gomes. V. Título. VI. Série.

CDD 622.343

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Cobre	13
1.2 Pilha de Minério	15
1.3 Resgate do Processo Extrativo Devido à Colmatação do Leito Mineral	15
1.4 Objetivo da Utilização do Processo Bio-Extrativo	16
2 MICROORGANISMO ENVOLVIDO NO PROCESSO DE BIO-EXTRAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE REJEITOS MINERIAS	17
2.1 Acidithiobacillus Thiooxidans	17
3 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO	19
3.1 Caracterização dos Minérios	19
3.2 Disponibilidade de Oxigênio (O ₂)	19
3.3 Disponibilidade de Dióxido de Carbono (CO ₂)	20
3.4 Nutrientes	21
3.5 Condicionamento de Enxofre Elementar	21
3.6 Tamanho da Partícula Mineral/Superfície de Contato	22
3.7 pH	22
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

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, uma forma reduzida deste elemento, em mistura com os referidos resíduos. No caso do minério intemperizado de cobre, este é, convencionalmente, processado hidrometalurgicamente, contendo 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. Independentemente da eficácia da bio-extração de cobre, quando da adição de enxofre elementar, em $\text{kg S}^\circ.\text{t}^{-1}$ de rejeito, um teste comparativo deve ser realizado

com a adição de solução de ácido sulfúrico para se manter o pH da lixívia em 2,0 durante esse teste. A taxa de extração e a extensão do tempo de lixiviação deverão ser determinados, experimentalmente, levando em consideração a quantidade de enxofre adicionado no leito mineral. A máxima extração de cobre, em porcentagem, deverá ser alcançada após um determinado período de tempo experimental do processo de bio-extração levando-se em consideração a adição de uma dada quantidade de enxofre elementar, em $\text{kg S}^\circ \cdot \text{t}^{-1}$ de rejeito. A eficácia do processo bio-extrativo do cobre contido no rejeito deverá ser aferida levando-se em conta, de forma experimental, a forma como o enxofre elementar será utilizado, quer distribuído, de modo uniforme, no leito mineral ou como uma camada sobre o resíduo em estudo.

Palavras-chave:

Minérios oxidados; minério de cobre; extração de metais.

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 with the use of 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, containing 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 extraction of copper, 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:

Oxidized ores; copper ore; metal extraction.

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). Segundo RIBEIRO (2001, *apud* Silva, 2010), o uso de tal metal é empregado principalmente em:

- Indústria elétrica e eletrônica (cabos, equipamentos e aparelhos eletrodomésticos);
- engenharia industrial (forjamento e usinagem de peças e componentes, tubos e chapas para as mais diversas aplicações);
- construção civil (coberturas, calhas, fechaduras, corrimões, luminárias, adornos. etc.); e
- no transporte (indústrias automobilísticas, aeronáutica, ferroviária e naval).

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).

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 (LUPPI et al., 2005).

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 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 solvente 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.

1.1 | Cobre

As finalidades do uso de cobre são muito variadas, sendo o mais importante uso baseado em sua condutividade elétrica (ICSG, 2013; 2016). Tem-se que cerca de 55% da produção total anual de cobre é aplicada na fabricação de aparelhos e fios elétricos (*i.e.*, transmissão de energia, geradores, fios e cabos telegráficos, telefones, iluminação etc.) devido as suas ótimas propriedades na condução de calor e eletricidade (TUAN; LEE, 2014; USGS, 2014; ICSG, 2016). Por causa da sua elevada condutividade térmica, são utilizados tubos de cobre na canalização e em dispositivos de trocadores de calor, tais como refrigeradores, ar-condicionado e bobinas. O cobre também tem papel de destaque na cunhagem de moedas, e peças decorativas, por conta da maleabilidade e resistência à corrosão (NASCIMENTO et al., 2012). Outro importante uso do cobre é em ligas, como latão, bronze e prata alemã (MORR et al., 2013). Alguns fazem uso deste elemento em pó como pigmento em tintas (FRENCH; EVANS, 1986). Como sal, o cloreto cuproso (CuCl) é extensivamente usado como catalisador (RABAH, 2000). O cloreto cúprico (CuCl_2) é empregado como mordente na tinturaria têxtil e como agente oxidante em corantes (ŠVARCOVÁ et al., 2014). O óxido

cuproso (Cu_2O) é utilizado na pintura de cascos de navios, de madeira ou de aço, para protegê-los da ação corrosiva da água do mar (RIBEIRO, 2013). O nitrato cúprico ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) é usado para sensibilizar superfícies com a incidência de luz, enquanto utiliza-se o fluoreto (CuF_2) como pacificador em esmaltes, vidros e cerâmicas (SILVESTRI et al., 2014). O sulfato de cobre (CuSO_4) é usado como fungicida, inseticida, aditivo de solos e em banhos ácidos na galvanoplastia (WANG et al., 2013). Também o cianeto cuproso (CuCN) é utilizado em galvanoplastia como composto de partida na elaboração de banhos cianídricos, onde se obtém um sal solúvel ($\text{KCu}_2(\text{CN})_3$), a exemplo do processo praticado, atualmente, pela Casa da Moeda do Brasil, na produção das moedas de R\$0,01 e R\$0,05 (NASCIMENTO et al., 2012). Finalmente, o oxiclreto de cobre ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$) se configura como o fungicida mais utilizado na agricultura (FERREIRA et al., 2014).

Na natureza o cobre raramente é encontrado no seu estado nativo, estando, normalmente, associado a outros minerais, em variadas formas estruturais e proporções, dependendo da sua localização no jazimento. Na superfície, em face dos processos de intemperismo, físico e químico, que ocasionam a decomposição e a desagregação das rochas, por isso denominada zona intemperizada, o cobre apresenta-se na forma de carbonatos, óxidos, sulfatos e silicatos (OLIVEIRA, 2017). Entretanto, nas regiões mais profundas (zona não intemperizada), o cobre se apresenta como constituinte de sulfetos minerais. Neste caso, são conhecidas mais de 150 espécies minerais, sendo poucas as que apresentam importância de comercialização: calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS) e enargita (Cu_3AsS_4).

1.2 | Pilha de Minério

As pilhas são montadas com formatos parecidos ao de um tronco de pirâmide e são continuamente irrigadas com solução de ácido sulfúrico que as percolam por toda superfície da pilha visando obter elevadas extrações do metal de interesse.

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.

1.3 | Resgate do Processo Extrativo Devido à Colmatagem do Leito Mineral

Uma pilha é colmatada quando há o empacotamento da mesma pela impossibilidade da oferta de ar (*i.e.*, fonte de oxigênio) na base dessa pilha ou devido à restrição da percolação da solução lixiviante pelo leito mineral, no decorrer do processo bio-extrativo, fato que acarreta o acúmulo dessa solução no topo da pilha com conseqüente erosão nas extremidades da mesma, o que significa a interrupção do processo. Essa acomodação do leito mineral se dá, principalmente, devido à dissolução de espécies mineralógicas solúveis na solução sulfúrica acarretando um rearranjo do leito mineral dificultando a percolação do meio lixiviante.

Outros fatores que podem influenciar na colmatação do leito mineral são: abalos sísmicos (de até 3.0 graus na escala Richter) e até mesmo a movimentação de caminhões que costumam circular nas mineradoras (*i.e.*, veículos *off-road*), que, pela robustez dos mesmos, acarretam tremores com intensidades suficientes para compactação do referido leito mineral.

Uma saída para solucionar tal problema é o revolvimento desse leito com a adição de enxofre elementar com a utilização de equipamentos e máquinas, operação de elevado custo considerando o grande volume de rejeito constituinte da pilha. Por outro lado, outra forma de retomada do processo bio-extrativo consiste na adição de uma camada de enxofre elementar, proveniente de uma suspensão mecânica de partículas finas de enxofre hidrofílicado em meio contendo os micro-organismos oxidantes dessa fonte reduzida de enxofre, que durante o seu processo bio-oxidativo produz ácido sulfúrico responsável pela continuidade da extração do cobre ainda contido na pilha.

1.4 | Objetivo da Utilização do Processo Bio-extrativo

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*.

2 | MICROORGANISMOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE BIO-EXTRAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE REJEITOS MINERAIS

Comumente os microrganismos 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).

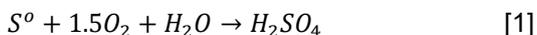
2.1 | *Acidithiobacillus Thiooxidans*

Um dos primeiros micro-organismos isolados e estudados para tal finalidade foi *Acidithiobacillus ferrooxidans*, responsável por promover a solubilização do cobre presente em minérios (JOHNSON, 2001). Por muitos anos este micro-organismo foi tido como a principal espécie envolvida na solubilização de minérios, contudo hoje já se sabe que outras espécies também desempenham papel fundamental. Entre estas pode-se destacar *Acidithiobacillus thiooxidans* (ROHWERDER et al., 2003).

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, que contribui na 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 (Equação 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).

3 | FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE BIOLIXIVIAÇÃO

3.1 | Caracterização dos Minérios

Após secagem sob temperatura de 40°C, a amostra deve ser homogeneizada e quarteada com a construção de uma pilha piramidal longitudinal. A caracterização tecnológica simplificada do minério deve ser realizada para a devida quantificação dos metais majoritários presentes na amostra, previamente digerida em água-régia, por espectrometria de absorção atômica e pela identificação das fases minerais, por Difração de Raios-X (DRX).

A determinação do teor de cobre do minério, bem como das concentrações de cobre nas alíquotas, retiradas durante a realização dos experimentos, são realizadas por espectrometria de absorção atômica.

A análise por difração de raios- X tem como objetivo identificar e caracterizar as fases cristalinas do minério por meio de seus padrões difratométricos. A amostra é, inicialmente, desagregada, por moagem manual, num gral de ágata, montada em suporte do tipo backload e analisada pela técnica de DRX, método do pó, em equipamento apropriado.

3.2 | Disponibilidade de Oxigênio (O₂)

Os micro-organismos oxidantes de ferro e enxofre são aeróbios; portanto, para que a biolixiviação se estabeleça, é fundamental a disponibilidade de oxigênio dissolvido, bem como em sua forma gasosa, visto que o sistema bio-extrativo em pilha é constituído de três fases distintas, uma sólida,

representada pelo minério, uma líquida, solução ácida contendo micro-organismos e uma fase gasosa, constituída pela mistura de oxigênio e dióxido de carbono (*i.e.*, CO₂), ambos presentes na constituição do ar atmosférico. A efetividade do processo bio-extrativo é diretamente dependente da interação íntima dessas três fases. A disponibilidade de oxigênio em sistemas estáticos é restrita devido à baixa difusão do ar e à limitada superfície de lixívia a que as partículas minerais estão expostas. Por essa razão, na confecção de uma pilha de biolixiviação são instaladas tubulações em sua base por onde é realizada a insuflação de ar, quando da operação da pilha (KELLY, 2008).

3.3 | Disponibilidade de Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono atmosférico é consumido pelos micro-organismos como fonte de carbono, tal incorporação se dá através do ciclo de Calvin (MADIGAN, MARTINKO e PARKER, 2004). A ausência de CO₂ limita o crescimento dos micro-organismos responsáveis pelos processos bio-oxidativos das fontes reduzidas de ferro e enxofre (*i.e.*, Fe²⁺, S⁰ e S²⁻); logo, o processo de biolixiviação será afetado pela concentração de CO₂ disponível, sobretudo em função do aumento de salinidade que ocorre nos sistemas de biolixiviação, devido ao aumento da força iônica causada pela disponibilização de espécies iônicas oriundas dos processos bio-extrativos operantes, com consequente diminuição da solubilidade desses gases.

3.4 | Nutrientes

Por serem quimiotróficos, esses micro-organismos necessitam de alguns nutrientes inorgânicos, tais como nitrogênio (N), fósforo (P), traços de potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca) e cobalto (Co) (JONGLERTJUNYA, 2003). Os meios comumente utilizados como fonte de nutriente são: MKM e 9K (SILVERMAN; LUNDGREN, 1959). O meio MKM é composto por: $0,4\text{g.L}^{-1}$ de sulfato de amônio; $0,4\text{g.L}^{-1}$ de sulfato de magnésio heptahidratado; $0,04\text{g.L}^{-1}$ de di-hidrogeno fostato de potássio. Enquanto o meio 9K apresenta a seguinte composição (em g.L^{-1}): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3,0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5; K_2HPO_4 0,5; KCl 0,1; e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01.

3.5 | Condicionamento de Enxofre Elementar

O condicionamento do S^0 é realizado a partir da sua adição (10, 20 ou 40 g, dependendo do ensaio) em frasco Erlenmeyer de 250 mL contendo 90 mL de solução MKM em pH 2,0 e 10 mL de um cultivo de *A. thiooxidans*, que é habitualmente mantido em agitação orbital em 150 rpm (Orbital Shaker), em uma dada temperatura (30°) por um período de incubação de 7 dias e posteriormente preservado em uma faixa de temperatura entre 4 e 6°C em câmara fria.

Entre as características do enxofre natural, podemos destacar a sua hidrofobicidade, o que se faz necessária a sua hidrofilição, antes de ser utilizado. Para tanto, é necessário mantê-lo por 1 hora em autoclave (0,5 atm) para, em seguida, utilizá-lo em meio aquoso.

3.6 | Tamanho da Partícula Mineral/Superfície de Contato

O tamanho da partícula mineral irá influenciar o processo de extração, já que em partículas mais finas a superfície de contato para a reação de lixiviação é maior e o ácido sulfúrico será produzido ao redor das partículas, tornando a extração mais rápida e eficaz. Por outro lado, com a utilização de partículas mais grosseiras (geralmente em pilhas), o consumo de ácido sulfúrico será maior e o tempo de extração se estenderá tendo em vista que por serem partículas com um diâmetro maior, as superfícies de contato é menor.

3.7 | pH

Como visto anteriormente, esses micro-organismos são acidófilos, e a faixa de pH de interesse se encontra entre 1,8 e 2,0 e deve ser monitorado com periodicidade para que não haja hidrólise dos íons férricos na solução, com conseqüente precipitação de hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH etc.) (DAOUD e KARAMANEV, 2006). Esse precipitado gerado forma uma camada marrom na superfície das partículas minerais, em processo de dissolução, impedindo a continuidade do processo de lixiviação. Esse tipo de passivação das partículas minerais é irreversível considerando a faixa de pH em estudo.

Outrossim, as alterações na faixa de pH demonstram duas prováveis hipóteses: um aumento do pH pode significar que não há micro-organismos suficientes ou está ocorrendo um esgotamento do enxofre elementar utilizado; e uma diminuição de pH, há uma produção excessiva de ácido, mais que suficiente para a continuidade do processo extrativo sem risco de hidrólise dos íons férricos presentes.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um estudo minucioso da bio-extração de metais de bases a partir de seus 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 à 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.

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, 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.

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

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

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering* v. 19, p. 960-967, 2006.

FERREIRA L.C.; SCAVRONI J.; SILVA J.R.V., CATANEO A.C.; MARTINS D.; BOARO C.S.F. Copper oxychloride fungicide and its effect on growth and oxidative stress of potato plants. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v. 112 p. 63-69, 2014.

FRENCH, M.S.; EVANS, L.V. Chapter 6 Fouling on Paints Containing Copper and Zinc. In: *Studies in Environmental Science*, v. 28, Pages 79-100, 1986

GUERRA A.T. Dicionário Geológico – Geomorfológico, 3ªed, 1969.

HARVEY, T.J.; HOLDER, N.; STANEK, T. Thermophilic Bioleaching of Chalcopyrite Concentrates with GEOCOAT Process. *Alta 2002 Nickel/Cobalt 8 - Copper 7 Conference*, 2002.

ISCG- International Copper Study Group. The World Copper Factbook 2013. Disponível em <www.icsg.org>.

ISCG- International Copper Study Group. The World Copper Factbook 2016. Disponível em <www.icsg.org>.

JENSEN, A.B.; WEBB, C. Ferrous Sulphate oxidation using thiobacillus ferrooxidans: A Review. *Process Biochemistry*, v. 30, n. 3, p. 225-236, dec. 1995. DOI: 10.1016/00329592(95)85003-1.

JONGLERTJUNYA, W. Bioleaching of chalcopyrite. Department of Chemical Engineering, School of Engineering, the University of Birmingham, United Kingdom, April, 2003

KELLY, G.; AHLBORN, G.; CARRETERO, E.; GUNN, M.; HARVEY, P., Laboratory and demonstration scale optimisation of the quebrada blanca heap leach bacterial regime using GEOLEACH™, II Taller Internacional de Procesos Hidrometalurgicos, Hydro Process, 2008.

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.

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

MORR, Z.; CATTIN, F.; BOURGARIT, D.; LEFRAIS, Y.; DEGRYSE, P. Copper quality and provenance in Middle Bronze Age I Byblos and Tell Arqa (Lebanon). *Journal of Archaeological Science*, v. 40, p. 4291-4305, 2013.

NASCIMENTO, P.F.C.; SOBRAL, L.G.S.; SOUZA, C.E.G.; ROCHA, P.M.; PADRÃO, D.O. Recovery of defective discs in the production of New Real coins by intensive cyanidation. *Série Tecnologia Ambiental (63)*, Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012.

OLIVEIRA, D.M. Produção biológica de ácido sulfúrico na lixiviação de minério intemperizado de cobre. 2017. 129 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

PETERSEN, J., DIXON, D.G. Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate, *Minerals Engineering*, v. 15, p. 777-785, 2002.

RABAH, M.A. Recovery of iron and copper from spent HCl used to clean up dirty car radiators. *Hydrometallurgy*, v. 56, p. 75-92, 2000.

RIBEIRO, J.A. Cobre. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2013.

RIBEIRO, M.J. Sulfeto em Sedimentos Dedríticos Cambrianos do Rio Grande do Sul, Brasil, p. 149-150, 1991.

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, 2010. Dissertação de Mestrado em Propriedade Intelectual e Inovação, INPI.

SILVAS, F.P.C. Biotecnologia aplicada ao tratamento de Drenagem Ácida de Mina. 2010. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SILVERMAN, M.P.; LUNDGREN, D.G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans* I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *J. bacteriology*, 77, 642-647, 1959.

SILVESTRI, A.; TONIETTO, S.; MOLIN, G.; GUERRIERO P. The palaeo-Christian glass mosaic of St. Prosdocimus (Padova, Italy): archaeometric characterisation of tesserae with copper- or tin-based opacifiers. *Journal of Archaeological Science*, v. 42, p. 51-67, 2014.

ŠVARCOVÁ, S.; ČERMÁKOVÁ, Z.; HRADILOVÁ, J.; BEZDIČKA, P.; HRADIL, D. Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory-based techniques *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 132, p. 514-525, 2014.

TUAN, W.; LEE, S. Eutectic bonding of copper to ceramics for thermal dissipation applications – A review *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 4117-4130, 2014.

USGS. Mineral commodity summaries 2014. U.S. Geological Survey. 2014.

WANG, A.; CHEN, B.; FANG, L.; YU J.; WANG L. Influence of branched quaternary ammonium surfactant molecules as levelers for copper electroplating from acidic sulfate bath. *Electrochimica Acta*, v. 108, p. 698-706, 2013.

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*, v. IV, (Book 1) The John Dutrizac International Symposium On Copper Hydrometallurgy, P.A. Riveros, D.G. Dixon, M.J. Collins, eds., Toronto, Canada.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2019, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 340 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-107 – **Aplicação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) com viés biotecnológico: Ênfase na produção por *Paenibacillus***. Diogo Simas Bernardes Dias, Natália Franco Taketani e Cláudia Duarte da Cunha, 2019.

STA-106 – **Geração de sílica grau metalúrgico oriunda de resíduos de quartzitos**. Alessandra de Almeida Ferreira, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 2019.

STA-105 – **Biorremediação de solos multicontaminados e de áreas impactadas pela mineração; acessando a diversidade microbiana através do sequenciamento de nova geração**. Sandy Sampaio Videira, Cláudia Duarte Cunha, 2018.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 42 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.