

APLICAÇÃO DE DIAGNÓSTICO DE LIXIVIAÇÃO COMO SUPORTE À PESQUISA MINERAL DE MINÉRIO DE TRANSIÇÃO DE COBRE

Antonio Clareti Pereira ¹

Nicole Brandhuber Heck ²

Marta Ribeiro dos Santos Gomes ³

Resumo

A execução de trabalhos necessários à definição de uma jazida, sua avaliação técnica e econômica exigem trabalhos coordenados de campo e laboratório. A correlação e interpretação dos dados colhidos, além dos trabalhos executados, diminuem as incertezas do tamanho da reserva e dos teores do metal de interesse. Estes dados, automaticamente, alimentam os estudos de viabilidade econômica que retroalimentam o trabalho de campo. Tratando-se de minérios de cobre de transição, uma parcela significativa apresenta baixa resposta aos processos de concentração física ou físico-química, seja por baixa liberabilidade dos minerais ou devido aos baixos teores do cobre ou enxofre. Os procedimentos experimentais para avaliação da extração do cobre (via rota hidrometalúrgica) por lixiviação em pilhas, na maioria das vezes apresentam baixa recuperação metalúrgica. O presente estudo desenvolve um procedimento experimental de diagnóstico de lixiviação para avaliar a dissolução de cobre por aplicação de meios lixiviantes distintos e sequenciais, apropriados à solubilização das fases minerais contendo cobre. Consequentemente, novas rotas de processamento hidrometalúrgico, além da lixiviação em pilha, tais como tanques atmosféricos ou em altas pressões, podem ser avaliadas. Ensaios de diagnóstico de lixiviação foram aplicados a minério de transição de recursos da região norte do Brasil, com três etapas sequenciais de tratamento: ácida, ácida redutora e etapa ácida oxidante. Após aplicar estas etapas a eficiência de dissolução do cobre aumentou de 65% para 96% para o minério de transição.

Palavras-chave: Cobre; Transição; Diagnóstico; Extração; Oxidado; Sulfetado.

LEACHING DIAGNOSTIC APPLICATION IN SUPPORT RESEARCH OF MINERAL COPPER TRANSITION ORE

Abstract

The technical and economic evaluation of a mineral deposit is defined through a integrated work of field and laboratory. The correlation and interpretation of data collected in addition to the work performed minimize the uncertainties of the size of the deposit and the metal content of interest. This database automatically feeds the economic feasibility studies supporting the fieldwork. A significant portion of transition copper ores show low recoveries to processes of physical or physic-chemical concentration, either by low liberation of minerals or due to low copper grades. The experimental procedures for evaluation of the copper extraction (hydrometallurgical route) by heap leaching were applied. The most showed low metal recovery. In this study it was developed an experimental diagnostic procedure to evaluate the dissolution of copper. It was used different mineral phases containing copper by separate and sequential leaching. Beyond the heap leaching, new hydrometallurgical processing routes may be evaluated, including atmospheric or high pressure tanks.

Keywords: Copper; Transition; Diagnostics; Extraction; Oxidized; Sulfide.

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: casead@oi.com.br

²Instituto Euvaldo Lodi – IEL, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Centro de Inovação e Tecnologia SENAI FIEMG – Campus CETEC, Instituto SENAI de Inovação em Processamento Mineral, Belo Horizonte, MG, Brasil.



I INTRODUÇÃO

A caracterização tecnológica abrange todos os trabalhos e estudos desenvolvidos para o conhecimento das principais propriedades de um material, de tal forma que se possa avaliar a viabilidade técnica e econômica de uma possível exploração e, em caso favorável, estabelecer todas as fases a serem executadas em uma usina de processamento. Para avaliar a quantidade máxima de cobre passível de ser recuperada via rotas convencionais de lixiviação ácida, é aplicada a metodologia padrão para minérios oxidados e de transição, consistindo de experimentos sequenciais de cobre solúvel em ácido sulfúrico e cobre solúvel em cianeto de sódio. Os resultados indicam a quantidade de cobre passível de ser extraída por lixiviação química, onde são lixiviados minerais de cobre tais como sulfatos, carbonatos, cloretos, óxidos e silicatos. Quanto mais próximo do teor de cobre total for o resultado do ensaio do cobre sequencial, mais adequadas são as rotas hidrometalúrgicas ao processamento do minério [1-3].

O histórico para o minério de transição (oxidado e sulfetado) de cobre da região do estado do Pará (Norte do Brasil) é de baixa dissolução em meio ácido e de baixa recuperação metalúrgica para os processos de concentração. Em função disto, neste estudo foi investigada a lixiviação deste minério. Estudos mineralógicos e análise química mostraram que os portadores do cobre são majoritariamente biotita e minerais sulfetados secundários (bornita, calcocita, covelita) e em menor quantidade, mineral sulfetado primário de calcopirita. Com base nestas informações um procedimento experimental de diagnóstico de lixiviação foi proposto, envolvendo três etapas sequenciais de tratamento do minério: ácida, ácida redutora e ácida oxidante [1].

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação da Amostra

O minério de transição usado neste estudo foi obtido de amostra de testemunho de furo de sondagem. A amostra foi britada até atingir tamanho de partícula menor que 1,0mm. Desse material, uma alíquota de 100g foi obtida por quarteamento e destinada à análise mineralógica. O restante foi moído para tamanho menor que 0,074mm e de onde três alíquotas foram amostradas: (i) 125g para o ensaio de cobre sequencial, (ii) 600g para os ensaios de diagnóstico e 50g enviada para a análise química.

2.2 Reagentes

Foram usados reagentes puros, p.a: HCl 37% (F. Maia), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck).

2.3 Montagem dos Experimentos

Na montagem do sistema experimental foi utilizada uma manta térmica (Hipperquímica, mod. SP3161-16, 570W) com controlador de potência; um balão de vidro de fundo redondo com três bocas esmerilhadas e paralelas, para reação, acoplado a um condensador de serpentina montado em uma de suas bocas laterais.

Para medidas do potencial e do pH foram utilizados: (i) eletrodo combinado para ORP modelo DMR-CP2 (Digimed); (ii) eletrodo combinado para pH modelo DME-CV4 (Digimed); (iii) medidor de pH DM-23DC (Digimed). O sistema foi mantido sob agitação por agitador mecânico modelo 713D, Fisatom, e haste com hélice tipo pá, montado na boca central do balão. Todas as etapas foram realizadas com agitação a 260min^{-1} , relação sólido/líquido 1:3 e pH máximo igual a 0,5. Em alguns casos, a acidez foi medida e indicou no mínimo 10g/L de acidez livre. Ao final dos ensaios, a polpa foi filtrada em papel de filtro Grau 50 (Whatman), usando funil de büchner e kitassato para coleta da solução filtrada. As análises químicas do filtrado foram feitas por ICP (Agilent 725) para o elemento cobre. Após cada etapa do diagnóstico o resíduo foi seco a 100°C , por 6h, desagregado até granulometria menor que 0,074mm. Alíquotas para análises química e mineralógica eram retiradas e o restante encaminhado para a próxima etapa do diagnóstico.

Para a caracterização mineralógica, as amostras (minério e resíduos) foram beneficiadas ($100\% < 1\text{mm}$) e, para cada uma delas, foi confeccionada uma seção polida para análise por QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning electron microscopy) e microscópio eletrônico de varredura. Foi utilizado o sistema QEMSCAN 650, equipado com dois espectrômetros EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) Bruker SDD (Silicon Drift Detector) 5030, operando a 25kV e 10nA, usando a condição padrão para as medidas, em termos de calibração de sinal de elétrons retroespalhados (BSE - Back-scattered Electron Detector) através de padrões internos de quartzo e cobre metálico.

2.4 Ensaio Diagnóstico de Lixiviação de Cobre

As etapas de extração (dissolução) propostas no presente estudo se basearam em resultados de investigações obtidos nos trabalhos de Celep et al. [4], Das e Lange [5], Kittelty [6], Lorenzen [7], Saba et al. [8], Torres et al. [9] e Zheng e Muir [10], que desenvolveram um procedimento para diagnóstico de lixiviação de ouro. O diagnóstico foi composto pela série de lixiviações sequenciais descritas abaixo.

2.4.1 Lixiviação ácida

A lixiviação ácida clorídrica teve finalidade de solubilizar as fases minerais de cinética de extração mais rápida. O minério foi alimentado com granulometria menor que 0,074mm em uma solução inicial de 3mol/L de HCl, sob agitação, a $70 \pm 2^\circ\text{C}$ e durante 6h. Ao final dessa etapa,

foram coletadas amostras da solução, água de lavagem e resíduo para análises química e mineralógica. O restante do resíduo, seco, seguiu para a segunda etapa do diagnóstico.

2.4.2 Lixiviação redutora

O procedimento envolvido nesta segunda etapa teve como objetivo solubilizar fases oxidadas que continham cobre, como os óxidos de manganês (IV) ou ferro (III). Foi usado como redutor o cloreto estanoso em meio ácido (15g/L de SnCl_2 , 2mol/L HCl), a $70 \pm 2^\circ\text{C}$, por 6h, sob agitação, como base nos estudos de Lorenzen [11] e Saba [8]. O E_h foi mantido abaixo de 550mV por gotejamento da solução redutora à polpa. Foram coletadas amostras da solução, água de lavagem e resíduo para análises química e mineralógica. O restante do resíduo, seco, seguiu para a terceira etapa do diagnóstico.

2.4.3 Lixiviação oxidante

O procedimento envolvido nesta terceira etapa teve como objetivo de eliminar fases reduzidas que continham cobre e que poderiam ser dissolvidas pelo íon férrico em solução ácida (100g/L FeCl_3 , 2mol/L HCl). O potencial redox foi mantido acima de 550mV, com controle feito através do gotejamento da solução de cloreto férrico à polpa. A temperatura foi mantida em $85 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 12 horas. A polpa final foi filtrada e amostra enviada para análises química e mineralógica.

2.5 Ensaio de Cobre Sequencial

O ensaio de cobre sequencial para minérios de cobre consiste na solubilização do metal em meio ácido e posteriormente em soluções de cianeto. Mendes [1], Swamy et al. [2] e Botsis et al. [3], aplicaram este procedimento para minérios de cobre e níquel como uma ferramenta para determinar, através da dissolução sequencial, a provável distribuição e afinidade geoquímica destes elementos em um minério.

A determinação do cobre sequencial consiste da solubilização em meio ácido e posteriormente em soluções de cianeto. Para tal, 50g do minério de cobre foram colocadas em um balão de fundo chato, contendo 500mL de solução de ácido sulfúrico por 48 horas, à temperatura ambiente, sob agitação (300min^{-1}). Após a dissolução do cobre, o resíduo foi filtrado em um funil ou a vácuo, usando papel de filtro faixa azul (3552 Prolab). A solução foi recolhida em balão volumétrico de 1000mL. O resíduo foi lavado com 200mL de solução sulfúrica com pH 2,0 e o filtrado foi recolhido no mesmo balão da solução. Em seguida, o resíduo foi lavado com 250mL de água deionizada e recolhido no mesmo balão.

O volume do balão foi completado para 1000mL e uma alíquota de 100mL foi enviada para análise do cobre solúvel em ácido. O resíduo foi seco por 6h a 100°C , moído até 100% abaixo de 0,074mm e seguiu para a etapa de cobre solúvel em cianeto.

O ensaio de solubilidade do cobre em cianeto foi realizado com uma solução de NaCN 1% e NaOH 5% (sigma-aldrich). Foram medidos 140mL da solução e 1g do resíduo do ensaio da etapa ácida. A solução foi transferida para um béquer, sob agitação (250min^{-1}) em temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Em seguida foi adicionada a massa do resíduo e a mistura permaneceu sob agitação por 1 hora. Ao final, a polpa foi filtrada a vácuo, usando papel de filtro faixa azul (3552 Prolab) e balão de 250mL para coleta do filtrado. Foram utilizados 100mL de água deionizada para lavagem da torta, coletados no mesmo balão da solução. O volume foi completado para 250mL, homogeneizado e retirada uma alíquota para análise química de cobre.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Mineralógica e Química

A análise química da amostra estudada é apresentada na Tabela 1. O teor de cobre encontrado foi de 0,76%. Além disso, merecem destaque os conteúdos de silício (26,9%), ferro (13,4%), alumínio (5,4%), Magnésio (1,7%) e potássio (1,8%), enquanto a perda ao fogo ficou em 4,2%.

Os minerais identificados na amostra são apresentados na Tabela 2 e os resultados indicaram que a amostra é composta por quartzo (39,4%), filossilicatos (incluindo a biotita) contendo cobre (26,4%), clorita (12,29%), óxidos de ferro (1,3%), além de outros minerais menores.

Em termos dos minerais portadores de cobre, a Figura 1 indica a presença do metal nos filossilicatos, incluindo a biotita, contendo cerca de 50% do metal presente no minério. Nestes minerais, o cobre aparece em substituição do magnésio ou ferro, o que tem sido descrito para minérios pórfiros [12]. Foram também identificados minerais sulfetados secundários (43%), sendo a bornita majoritária. A baixa concentração de calcopirita caracteriza o alto grau de transformação do minério.

A Figura 2 mostra os minerais sulfetados, mostrando a grande predominância dos minerais secundários, com destaque para a bornita (49%).

3.2 Ensaio de Cobre Solúvel Sequencial

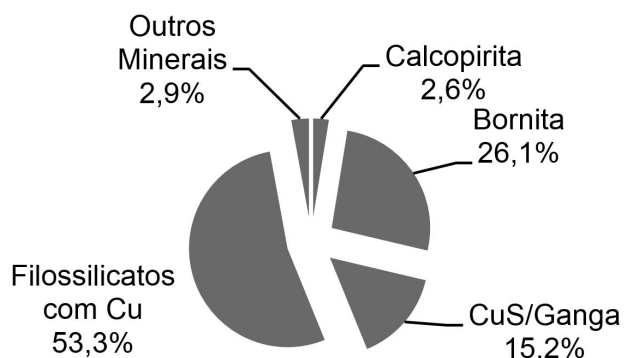
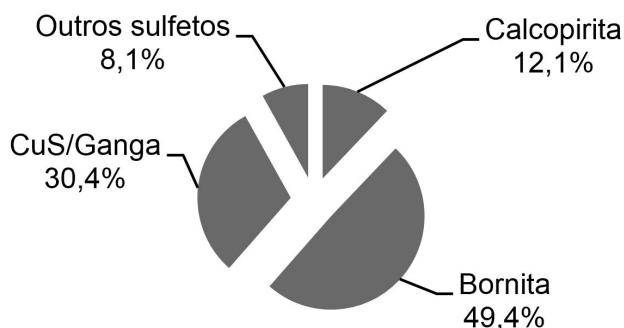
Os resultados (Tabela 3) mostraram extração incompleta de cobre solúvel total (65%), segundo esse procedimento. Comportamento semelhante foi observado

Tabela 1. Composição química da amostra

Elemento	Al	C	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Si	S	S ²⁻	PF
%	5,36	0,03	0,76	13,43	1,77	1,74	0,20	26,85	0,19	0,16	4,15

Tabela 2. Composição mineral da amostra

Mineral	Composição (%)	Mineral	Composição (%)
Quartzo	39,40	Filossilicatos com Cobre	17,53
Feldspato	7,45	Apatita	0,16
Clorita	12,89	Calcopirita	0,04
Biotita	8,89	Bornita	0,19
Muscovita	2,89	Calcocita/Covelita	0,02
Garnierita	4,80	CuS/Ganga	0,20
Anfibólio	2,57	Óxidos de Ferro	1,26
Caolinita	0,55	Outros Minerais	1,16

**Figura 1.** Distribuição do cobre nos minerais portadores do metal.**Figura 2.** Minerais portadores de enxofre.**Tabela 3.** Ensaio de cobre diferencial (H₂SO₄ e CN)

Ensaio	Extração (%)
Cu solúvel ácido	53,70
Cu solúvel cianeto	11,25
Cu solúvel total	64,95

por Mendes [1] ao investigar a extração de cobre em meio sulfúrico, a partir de uma amostra de minério de Igarapé Bahia, região de Carajás, atingindo 79,4%.

Em termos metalúrgicos, altos teores de cobre solúvel em ácido são indicativos que o minério em questão é adequado para ser submetido a processos de lixiviação em pilhas (química ou biológica). Nesse sentido, a baixa extração revelada pelo procedimento padrão não sugere a possibilidade de extração em pilhas para o minério. Como esse procedimento não revelou o verdadeiro potencial de extração

do metal contido nesse tipo de minério, um novo diagnóstico de lixiviação foi proposto, como apresentado a seguir.

3.3 Diagnóstico de Lixiviação Proposto

A Tabela 4 mostra os resultados de extrações de cobre (dissoluções) encontrados nas três etapas do diagnóstico. As extrações foram variáveis para os diferentes tipos de minerais, nos ensaios em presença de HCl, variando de 44% para a calcopirita até 97% para outros minerais (calcocita, covelita e oxihidróxidos de cobre). A extração média, na etapa ácida do diagnóstico, foi de 70% de cobre, similar ao obtido no ensaio de cobre sequencial igual a 65%. Considerando a possibilidade de utilização deste minério para lixiviação em tanques (em função da temperatura do ensaio), os níveis de extração de cobre não foram adequados uma vez que os rendimentos foram inferiores a 90%, esperados para operações em tanque [13]. Mesmo em condições energéticas mais favoráveis, a dissolução de calcopirita e bornita não atingiram valores expressivos (44% a 49%), além dos filossilicatos portadores de cobre (79%) mostrando que na presença destes minerais é necessário considerar outros parâmetros de controle, como, por exemplo, o potencial de oxirredução.

Na lixiviação redutora, segunda etapa do diagnóstico, observou-se o incremento de aproximadamente em 20% na recuperação do cobre. Foram significativas as extrações para todos os minerais, mais eficaz para os filossilicatos que atingiram, nestas duas etapas (ácida e ácida redutora), 97% de extração (dissolução) do cobre. Para a bornita e calcopirita o controle do E_h para valores menores que 550mV, não foi suficiente para garantir extração satisfatória (maior que 90%). O principal objetivo de manter o meio redutor é eliminar barreiras físicas causadas por deposição de compostos contendo Mn⁴⁺ e/ou Fe³⁺, que impeçam o acesso do ácido aos minerais portadores de cobre. Das e Lange [5] também chegaram a resultados similares quando executaram ensaios de lixiviação ácida redutora em minério laterítico de níquel, tendo como redutor o SO₂. As extrações que atingiam somente 74% em solução ácida, passaram para 97% no meio ácido e redutor.

Os resultados para lixiviação oxidante mostram um incremento em torno de 7% nesta etapa, mostrando que tal condição era necessária para complementar a extração

Tabela 4. Extração total do cobre pelo diagnóstico (%)

Mineral	% Cu		Extrações (%)			
	Minério	Resíduo	Ácida	Ácida redutora	Ácida oxidante	Total
Calcopirita	0,02	0,004	44,3	15,7	20,0	80
Bornita	0,20	0,010	49,3	27,5	18,2	95
CuS/Ganga	0,12	0,006	74,3	17,6	3,1	95
Filossilicatos com cobre	0,40	0,008	79,2	17,9	0,9	98
Outros minerais	0,02	0,000	96,6	3,2	0,2	100

do cobre. Isto foi devido à solubilização do restante da bornita e de outros sulfetos secundários (95%). Há um salto considerável (20%) na extração da calcopirita, mostrando eficácia na abertura deste mineral em um meio oxidante, mesmo que moderado.

Em termos da definição da rota do processo e do tamanho da reserva, a lixiviação em tanques é de maior potencial de aplicação à amostra estudada. Isso ocorre porque a lixiviação em temperatura ambiente, realizada no ensaio de cobre solúvel sequencial, não indicou extrações aceitáveis do metal, o que exigiria então a aplicação de processos a quente. Como a extração de cobre em meio ácido foi de pelo menos 70% e a etapa redutora com 20% de extração, um fluxograma prospectivo envolveria pelo menos essas duas etapas de lixiviação, ou seja, uma lixiviação inicial ácida seguida de uma etapa redutora, na presença, por exemplo, de dióxido de enxofre. A aplicação da etapa oxidante dependeria do estudo aprofundado da rota, pois a extração foi de aproximadamente 7%, uma vez que o metal já tinha sido extraído nas etapas anteriores. Deve-se salientar também que o diagnóstico de lixiviação não substitui um estudo detalhado para definição dos parâmetros de lixiviação a serem utilizados em uma potencial aplicação industrial. Entretanto, permitiu a concepção de uma rota alternativa para o tratamento desse tipo de minério.

4 CONCLUSÕES

O diagnóstico de lixiviação proposto nesse estudo foi capaz de mostrar o potencial de lixiviação de um minério de cobre, no qual o elemento estava contido predominantemente em filossilicatos, minerais sulfetados secundários e, subordinadamente, em calcopirita. Devido à sua mineralogia particular, o minério estudado apresentou 64,5% de extração do metal no ensaio padrão de cobre solúvel sequencial. Num contexto de reservas pequenas, tal resultado não indicaria a possibilidade de extração econômica do cobre. Entretanto, com a nova metodologia de proposta indicou elevada extração de cobre, atingindo 96%, mostrando que grande parte do cobre é susceptível à extração por via hidrometalúrgica, caso sejam seguidas as condições ideais de oxirredução favoráveis à dissolução dos minerais. Isto mostra que é possível aumentar a reserva do minério oxidado em torno de 25%, que pode ser significativo para implantação de um projeto industrial. O diagnóstico de lixiviação para cobre não define uma rota metalúrgica, entretanto, sinaliza as condições ideais em que podem ocorrer as melhores taxas de extração do metal. Os ensaios mostraram que é possível extrair o metal em valores desejáveis, desde que se atenda a três estágios de lixiviação com controle de potencial redox: i) com controle acidez livre, ii) em meio redutor e iii) em meio oxidante.

REFERÊNCIAS

- 1 Mendes FD. Tratamento do minério de ouro-cobre de Igarapé Bahia através de lixiviação sulfúrica seguida de cianetação. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Brasil, 116p., 1999. (Dissertação de Mestrado).
- 2 Swamy YV, Kar BBE, Mohanty JK. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites. *Hydrometallurgy*. 69(1):89-98, 2003.
- 3 Botsis N, Van Bronswijk WE, Watling H. Sequential leaching of nickel laterite ores. In: Proceedings of the 1st AusIMM International Geometallurgy Conference; 2011 September 5-7; Brisbane, Australia. Brisbane: AusIMM the Minerals Institute; 2011. p. 335-346.
- 4 Celep O, Alp I, Deveci H, Vicol M. Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(3):707-713, 2009.
- 5 Das GKE, Lange JAB. Reductive atmospheric acid leaching of west australian smectitic nickel laterite in the presence of sulphur dioxide and copper (II). *Hydrometallurgy*. 2011;105,(3-4):264-269.
- 6 Kittelty, D.A. Low Eh leach with sulphur recycle. WO2008/138038 A1. - International Patent, 20 de NOV.de 2008.

- 7 Lorenzen L. An electrochemical study of the effect of potential on the selective dissolution of base metal sulphides in sulphuric acid. *Minerals Engineering*. 1992;5(3-5):535-545.
- 8 Saba M, Yousefi AM, Rashchi F, Moghaddam J. Diagnostic pre-treatment procedure for simultaneous cyanide leaching of gold and silver from a refractory gold/silver ore. *Minerals Engineering*. 2011;24(15):1703-1709.
- 9 Torres VM, Chaves APE, Meech JA. Process design for gold ores: a diagnostic approach. *Minerals Engineering*. 1999;12(3):245-254.
- 10 Zheng YLE, Muir DM. Dissolution of metal ferrites and iron oxides by HCl under oxidising and reducing conditions. *Hydrometallurgy*. 1988;21(1):9-21.
- 11 Lorenzen L. Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment. *Minerals Engineering*. 1995;8(3):247-256.
- 12 Ilton ESE, Verblen DR. Origin and mode of copper enrichment in biotite from rocks associated with porphyry copper deposits; a transmission electron microscopy investigation. *Economic Geology*. 1993;88(4):885-900.
- 13 Habashi F. *Handbook of extractive metallurgy*. Quebec: Department de Mines et de Metallurgie, 1997. v. 4, 2379 p.

Recebido em: 14 Set. 2015

Aceito em: 4 Mar. 2016