

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO MINÉRIO DE MÉDIO TEOR DE COBRE OXIDADO DE CANAÃ DOS CARAJÁS SUBMETIDO À LIXIVIAÇÃO COM H₂SO₄

¹Reginaldo. S. Paiva , ³Ana. R. R Lima, ¹Jordan. P. Resplandes, ¹Maíra. C. Satler.

¹ Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, Universidade Federal do Pará
Folha 17, Quadra 04, Lote Especial, Marabá, PA, 68505-080. e-mail: regisabo@ufpa.br

RESUMO

Na mina de cobre localizada em Canaã dos Carajás existem o minério de cobre oxidado e o sulfetado. Sendo que o oxidado faz parte da camada mais externa. Atualmente a primeira camada contendo o minério de cobre oxidado vem sendo removido e estocado, Enquanto que o cobre sulfetado tem sido extraído, concentrado até um teor de 30% através da flotação e negociado pela Empresa VALE. Atualmente, estudam-se a aplicação da lixiviação em pilhas para o minério oxidado e lixiviação sob pressão em autoclaves para recuperação do cobre do concentrado do sulfetado e do oxidado estocado. Desejando-se estudar o comportamento do minério oxidado de cobre mediante a lixiviação com ácido sulfúrico realizou-se ensaios em escala laboratorial, onde se levantou parâmetros importantes para a otimização processo, como: **Concentração, relação líquido-sólido, tempo de contato**, assim como, a determinação da **isoterma de equilíbrio**. Na apresentação deste trabalho, mostram-se os métodos utilizados nos ensaios e os resultados obtidos. Utilizou-se para tais ensaios, uma amostra do minério com teor médio, freqüentemente encontrada na mina. Os dados levantados no presente trabalho irão servir como parâmetros para ensaios futuros de lixiviação do mesmo minério, em tanques, colunas e em pilhas.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrometalurgia; Não-ferrosos; lixiviação; cobre.

3. INTRODUÇÃO

A descoberta de grandes reservas de minérios complexos de cobre vem ocasionando o aumento do volume de pesquisas relacionadas ao tema. Como citado na literatura (Carmo Jr. e Costa, 2004), O alto valor associado a esses metais, a geração de alguns problemas ambientais e a perspectiva da viabilidade econômica justificam o desenvolvimento de soluções inovadoras para a seleção de uma linha de processo que maximize suas recuperações com menores custos.

Neste contexto, as soluções tecnológicas encontradas para o desenvolvimento da região Amazônica exigiram um novo direcionamento na política de ciência e tecnologia do Estado do Pará, principalmente voltado para desenvolvimento de procedimentos e técnicas para serem aplicadas nos processos de extração de minerais metálicos não ferrosos. Este direcionamento das políticas de ciência e tecnologia tem como objetivo aumentar a produção para atender principalmente a demanda do mercado de mineração, com padrões rígidos de qualidade em todos os níveis e a custos reduzidos, de modo que o parque industrial da Região possa competir no mercado Nacional e Internacional. Segundo (FROÉS A. S., 1973), tendo em vista a vocação mineral do Estado do Pará, é de grande importância que haja políticas de investimento em Pesquisa e Desenvolvimento neste setor da economia local. Como exemplo, podemos citar a necessidade de desenvolvimento de técnicas de beneficiamento e melhoria dos processos para obtenção do cobre a partir de seu minério alterado, aplicando-se tecnologias específicas e dirigidas.

Uma possibilidade de melhoria no processo de liberação e concentração do minério de cobre alterado está ligada ao desenvolvimento de uma tecnologia para a extração mais eficiente e a custo menor. É importante salientar que existe a necessidade de se estudar melhor as técnicas existentes com o objetivo de tratar uma matéria-prima bastante abundante que, no momento, não está sendo utilizada. De certa forma, esta matéria-prima encontra-se a espera do desenvolvimento de técnicas economicamente viáveis que promovam sua inclusão no circuito da mineração. Como exemplo, o cobre alterado ou o cobre hidratado hoje é considerado resíduo da exploração e se faz necessários estudos de Pesquisa e Desenvolvimento mais aprofundados para a promoção de sua lavra. Este material, por sua vez, compõe cerca de 60% das jazidas do Sossego existentes em Canaã dos Carajás-PA, as quais, atualmente, estão sendo lavradas pela Companhia Vale do Rio Doce. Em função do valor de mercado deste mineral, destacamos que este não pode ser descartado e que pode e deve vir a servir como matéria-prima no mercado nacional e internacional de metais.

Depois do alumínio, o cobre é o metal não ferroso mais utilizado, por ser excelente condutor de eletricidade e calor; ocorrendo na crosta terrestre predominantemente como sulfetos. Segundo (DANA, M. C., 1995), entre os minerais sulfetados de cobre, a calcopirita é o mais abundante. Entretanto atualmente os minérios calcopiríticos são concentrados pelo processo de flotação, devido à propriedade hidrofóbica dos sulfetos, e processados, na sua grande maioria, por técnicas pirometalúrgicas, conforme citado em (MOOB, 1980 e LUZ, A. B e outros, 2007). Os minérios oxidados de cobre são de baixo teor e pouco hidrofóbicos, além do que os gastos com a moagem aumentam significativamente os custos, inviabilizando o tratamento destes por esse processo.

A Província Mineral de Carajás possui um grande potencial para a produção de cobre. Diversas jazidas foram descobertas como Sossego, Alvo 118, Salobo, Alemão, Pojuca, Serra Verde, Cristalino, Igarapé Bahia e Águas Claras. Alguns concentrados de cobre presentes nesses depósitos possuem características mais favoráveis a processos hidrometalúrgicos, como é o caso do minério oxidado, presente em cerca de 60% das jazidas existentes na Serra dos Carajás. Atualmente, porém este cobre alterado é considerado resíduo da exploração, pois devido o seu baixo teor o custo de sua extração é pouco eficiente e economicamente inviável, sendo atualmente descartado em pilhas de rejeito. De acordo com LUZ, A. B. et AL, 2007, cerca de 80% da produção de cobre provêm do beneficiamento de minérios sulfetados. Em geral, os minérios sulfetados são concentrados por flotação seguida de fundição / refino. Apesar de mais abundante na forma de sulfetos, o cobre se apresenta também na forma de minérios oxidados.

Na literatura (HABASHI, F., 1980) é citado que a lixiviação sulfúrica em pilhas ou dumps é o processo mais comum para produzir cobre a partir de minérios oxidados.

Segundo (Wills, B. A., 2008) a hidrometalurgia tem a vantagem de necessitar de pequenos investimentos e ter baixo custo de operação, quando comparada com a pirometalurgia, além de reduzir os impactos ambientais provenientes das descargas de SO₂ na atmosfera. Frente às vantagens dos processos hidrometalúrgicos e ao desafio de pesquisar

condições favoráveis para a recuperação do cobre oxidado via lixiviação tendo em vista a grande utilidade deste mineral e a esgotabilidade das jazidas de minérios, torna-se fundamental o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias mais competitivas, a fim de utilizar-se este cobre como matéria-prima no mercado nacional e internacional de metais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material coletado na mina foi submetido ao processo de amostragem para a escolha de uma amostra representativa de minério e foi levada ao tratamento através de processo hidrometalúrgico. Previamente alguns parâmetros foram avaliados, como a distribuição granulométrica WI (Work Index) do minério, grau de liberação e análise química por fração granulométrica, o que necessitou que o mineral fosse submetido a cominuição, classificação granulométrica e posteriores análises químicas.

2.1. Análises químicas

Após o processo de amostragem do minério de cobre oxidado: Homogeneização em lona e quarteamento em pilha cônica retiraram-se uma amostra representativa de aproximadamente 30 kg para ser cominuída por moagem em moinho de bolas para se obter uma granulometria menor que 20#. Após a cominuição efetuou-se uma nova homogeneização, quarteamento e peneiramento a seco de 20 kg de minério em um agitador de peneiras eletromagnético próprio para análises granulométricas (Figura 02). A análise foi realizada nas seguintes malhas de abertura: 20; 35; 60; 80; 100; 150 e 200#, da série Tyler/Mesh. Cada fração de amostra contida nas malhas é homogeneizada e quarteada até a retirada de uma alíquota representativa que irá para a análise química no aparelho de absorção atômica. Sendo analisadas as partículas entre: 20 e 35#; 35 e 60#; 60 e 80#; 80 e 100#; 100 e 150#; e 150 e 200#.



Figura 1: Ensaio de distribuição granulométrica.

2.2. Determinação do teor de cobre por malha

Nesta etapa, cada amostra de uma grama, proveniente de cada malha, é submetida ao procedimento de abertura que consta da digestão na presença de ácido nítrico 65% sobre aquecimento (~180°C) em chapa elétrica aquecedora. Nesta etapa são adicionados 20 ml do ácido ao minério em um Becker até que o volume se reduza pela metade. Então, retira-se o bécker da chapa, aguarda-se seu resfriamento e inicia-se a segunda etapa do processo com a adição de mais 5 ml de ácido nítrico e 20 ml de água destilada; o conjunto é conduzido a chapa aquecedora onde a temperatura é elevada a 200°C, aguarda-se que o volume da solução se reduza pela metade então a solução é retirada do aquecimento e filtradas em papel de filtro de porosidade 185µm. Finalmente as amostras, individualmente, são recolhidas em balão volumétrico e avolumadas para 100 ml com água destilada.

Obs: Os procedimentos executados para digerir amostras na forma líquida são semelhantes, porém com a diferença de que na primeira etapa são utilizados apenas 5 ml de HNO₃.

As análises químicas dos licores por absorção atômica para a determinação do teor de cobre contido nas soluções oriundas da digestão ou lixiviação são determinadas por intermédio de um aparelho de espectrofotometria de absorção atômica, onde é aplicada a técnica da emissão por chama (método 3111 B), descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). As curvas de calibração são realizadas utilizando-se padrão de cobre que neste caso foi do tipo 1.09987. TITRISOL; COPPER STANDART 1000MG CU.

2.3. Ensaios de lixiviação

Nesta etapa foram executados vários os ensaios repetitivos tendo como agente lixiviante o ácido sulfúrico (H_2SO_4 - PM = 98,08), em busca de levantar parâmetros ótimos de lixiviação, tendo como meta a maior recuperação metalúrgica do cobre para isso relacionou-se com a recuperação as quantidades líquido/sólido, a concentração do agente lixiviante, tempo de agitação e influência da granulometria das partículas, na intenção de observar a influência de cada uma dessas variáveis no comportamento quanto capacidade de extração do mineral de interesse. O diâmetro das partículas utilizadas foi entre $< 20\#$ e $> 200\#$. Foram adotadas os procedimento de pesquisa investigativa em que se aplicam a lixiviação variando-se apenas uma das variáveis funcionais do sistema deixando todas as outras em valores constantes. Nos procedimentos, utilizaram-se 100 g de minério para 200 ml de solução lixiviante em beckeres de 500ml, submetidos à agitação de 240 rpm por 1hora, realizados em um equipamento agitador múltiplo (Figura 02) a temperatura de cerca de $27^\circ C$ e pressão ambiente. Após o período de lixiviação, em cada conjunto, o licor e o rejeito são separados por filtragem e enviados para a análise química na absorção atômica. Nos ensaios de variação das concentrações de ácido sulfúrico variou-se desde 1 a 30%, nos seguintes intervalos: 1%, 3%, 5%, 8%, 10%, 12%, 15%, 20%, 25% e 30%. Determinada a concentração ótima, realizou-se, então, o ensaio de determinação do parâmetro ótimo de relação líquido/sólido. Os intervalos observados foram: 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 e 6,0. Após a obtenção da relação L/S ótima, do mesmo modo, fixando-se as demais variáveis em seus resultados ótimos, determina-se o comportamento da recuperação metalúrgica em relação ao tempo de contato, os intervalos de tempo observados foram de 15; 30; 45; ... , variações de 15 em 15 min. Obtendo-se, após a lixiviação, o tempo de contato ótimo.

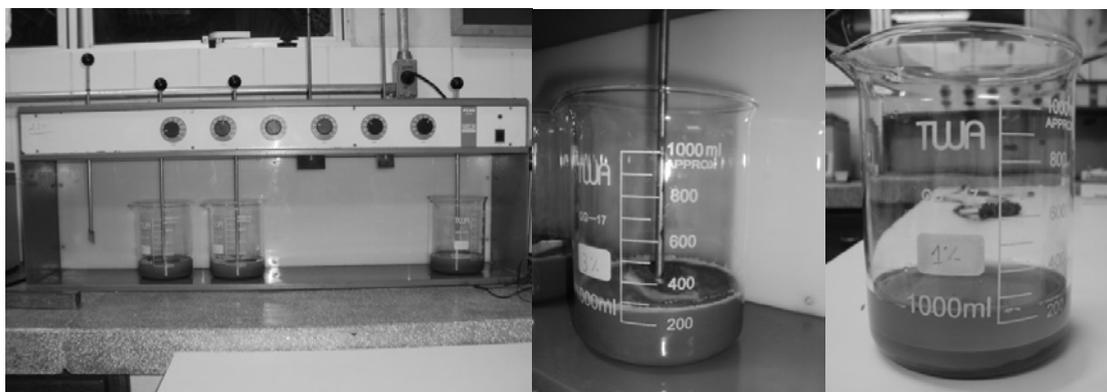


Figura 2: (A) Agitador utilizado nos ensaios; (B) Amostra sendo agitada; (C) Amostra lixiviada.

A última etapa da caracterização do comportamento do minério de cobre mediante a lixiviação com ácido sulfúrico é o procedimento de levantamento de dados para a construção da curva Isoterma de Extração. Onde se trabalha fixando-se todos os parâmetros ótimos e realizando-se várias vezes a lixiviação de uma mesma amostra de 100 gramas, analisando-se os teores de cobre do licor e do rejeito produzido em cada etapa. Através do cálculo do balanço de massa, construiu-se a reta de operação. A curva de equilíbrio foi levantada segundo os dados obtidos dos ensaios de extração. o número de estágios prováveis é calculado pelo método de McCabe-Thiellie ou regra da alavanca. Todos esses ensaios foram realizados repetitivamente por quatro vezes e os resultados foram obtidos por médias aritméticas.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Teor de cobre na amostra

Foi realizada a determinação do teor de cobre nas malhas de abertura entre: 20 e 35#; 35 e 60#; 60 e 80#; 80 e 100#; 100 e 150#; e 150 e 200#. Na Figura 3 pode-se observar que os teores de cobre são em média de 0,92%.

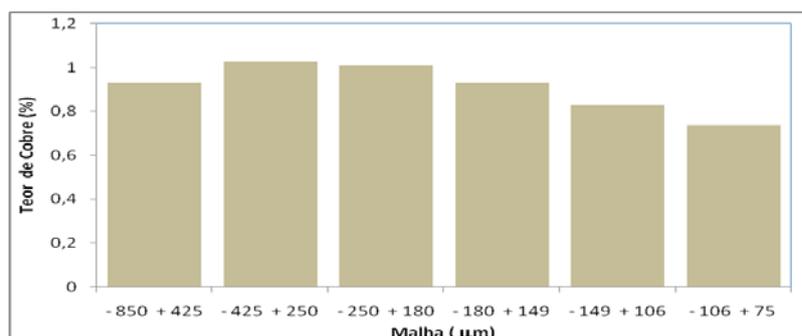


Figura 3: Teor de cobre em cada intervalo granulométrico

7.2. Perfis de Variáveis em Relação à Recuperação Metalúrgica

A figura abaixo apresenta o comportamento do porcentual de recuperação de cobre em relação a cada uma das variáveis funcionais levantadas: concentração de ácido sulfúrico (Figura 4), relação líquido-sólido (Figura 5) e tempo de contato (Figura 6). Também apresenta em seqüência, o Perfil da Isoterma de Extração obtido (Figura 7) e o Número de estágios previstos para as condições de parâmetros ótimos levantados (Figura 8).

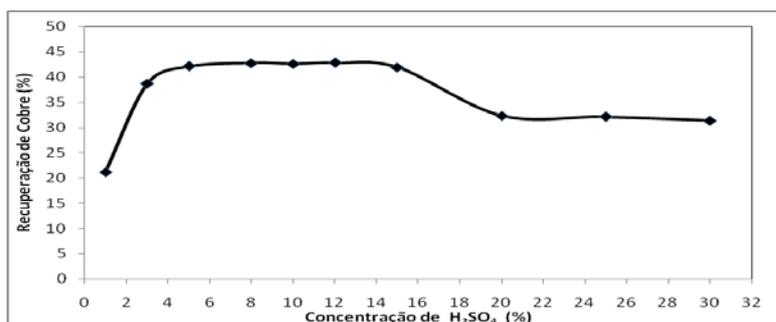


Figura 4: Comportamento da Recuperação de cobre em relação a concentração de ácido sulfúrico.

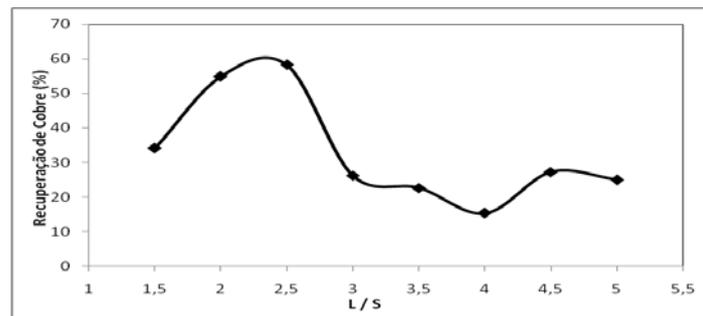


Figura 5: Comportamento da Recuperação de cobre em relação a razão líquido/sólido.

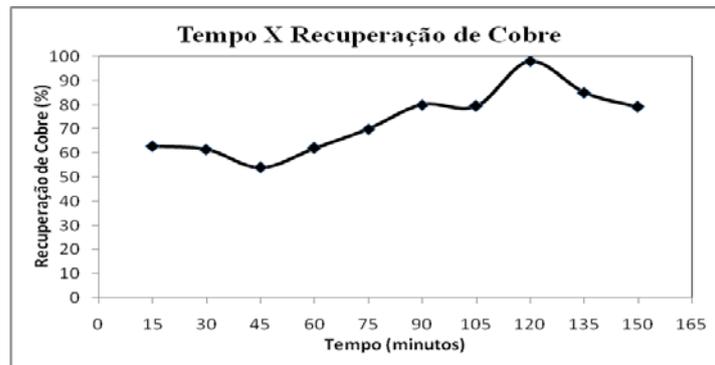


Figura 6: Comportamento da Recuperação de cobre em Relação ao Tempo de contato.

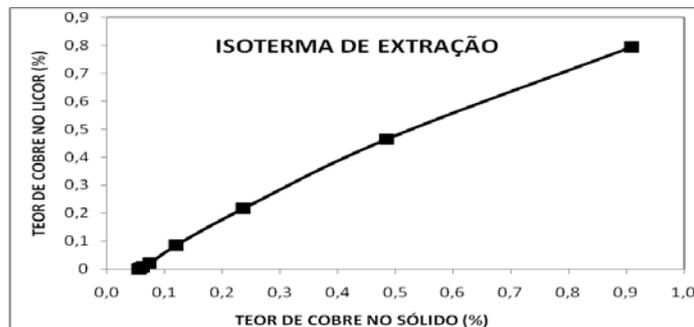


Figura 7: Perfil da Isoterma de Extração

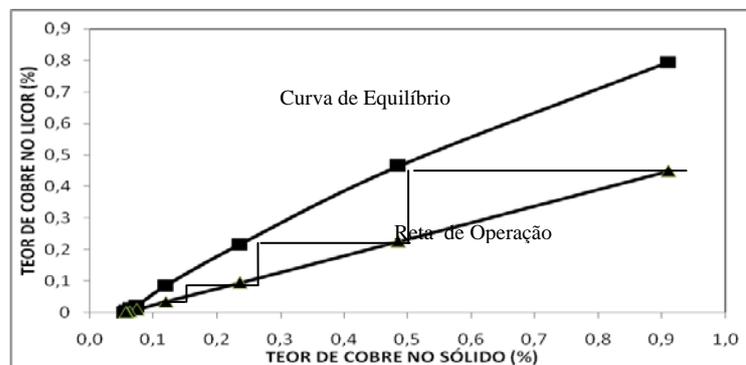


Figura 8: Previsão de Número de Estágios.

Os resultados dos ensaios obtidos na sequência investigativa e apresentados graficamente, mostram o conjunto de pontos que podem ser utilizados de modo a se obter um processo de lixiviação mais eficiente para o minério em questão. No caso da recuperação em relação a concentração do agente lixiviante, Figura 4, observa-se que a partir de uma 5% já se atinge o ponto alto recuperação ou a saturação do meio líquido para as condições aplicadas, a partir deste ponto a recuperação metalúrgica se torna praticamente constante, decaindo para concentrações acima de 15%, sendo que a 8% apresentou, nos ensaios, o valor de pico da recuperação. Deste modo, escolheu-se a concentração de 8% como parâmetro ótimo, por questões de segurança na eficiência da extração. Ao se discutir o comportamento da relação L/S com a recuperação Figura 5, percebe-se que com o valor de 2,5 em massa, se atinge o pico da recuperação, a partir deste valor a eficiência começa a decair mostrando que o efeito da saturação dificulta a difusão do cobre no licor. No terceiro ensaio, Recuperação em relação ao tempo de contato, Figura 6, Pode-se notar um aumento considerável da recuperação de cobre, haja visto que os ensaios foram realizados com o valores dos parâmetros ótimos de concentração e de L/S. No caso, a extração chega ao seu ponto máximo de solubilidade em 2 horas de contato. A partir daí, nota-se que há uma queda no valor de recuperação, que na realidade, deveria, de acordo com o fenômeno da saturação, mostrar valores constante. O que observou-se em todos os ensaios, e que após atingida a saturação de solubilidade, ocorre o aparecimento de cristais de cobre que, no momento da filtração, não passam nos poros do papel de filtro, e a curva começa a dar sinais de queda. Após os resultados dos parâmetros ótimos levantou-se a Isoterma de Extração, Figura 7, que mostra o comportamento do minério submetido a vários estágios real de extração por lixiviação e auxilia na percepção do ponto de vista do equilíbrio técnico do sistema. Por sua vez, a curva de equilíbrio auxilia no levantamento da relação entre número de estágios e a economicidade da operação, auxilia na percepção do ponto de vista econômico do sistema.

8. CONCLUSÃO

O método de estudo, em que se tem uma sequência de levantamento de parâmetros, variando-se uma das variáveis do sistema e fixando-se as variáveis restantes, mostrou-se eficiente, pois mostra em seus resultados de recuperação uma ordem crescente. Quando se aplicou o ensaio da recuperação em relação ao tempo com os valores ótimos de recuperação em relação a concentração e a relação L/S, chegou a alcançar um porcentual de recuperação de 98,18%. Recuperação alta tendo em vista que valor pertence um só estágio de extração.

Na aplicação da técnica chegou ao resultado de que os melhores valores para as variáveis funcionais para a concentração de agente lixiviante (ácido Sulfúrico), relação mássica entre a quantidade de líquido e a quantidade de sólidos (L/S) e o tempo de contato entre o reagente e o minério são, respectivamente: 8%, 2,5, 120 minutos (2 horas).

Notou-se que após o tempo de 120 minutos começam a se formar pequenos cristais que no momento da filtração não passam pelos poros do papel filtro, provocando perdas do metal. Logo, conclui-se que a lixiviação deste minério deverá ser efetuada em mais de um estágio para que haja a recuperação do material retido.

Verificou-se que a relação L/S, observou-se uma queda mais acentuada nos valores de recuperação, isso mostra que esta variável exerce uma maior influência na formação dos cristais e isso será objeto de estudos para outros ensaios e que é a variáveis que deve-se ter maior cuidado no controle da operação. A queda ocorre devido ao efeito da saturação do sólido no meio líquido e o favorecimento do aumento da solubilidade em um meio submetido a agitação energética, sendo que estes cristais se formam ao cessar a agitação para a execução da operação de filtração.

A curva de extração ou isoterma de extração mostrou um comportamento favorável a uma extração com poucos estágios para se alcançar a faixa de corte da extração. A aplicação da regra da cadeia no sistema gráfico mostra que o número de estágios prováveis é de 3 estágios, mas a viabilidade econômica e a parametrização da faixa de corte dependerá de estudos econômicos de mercado, preço do metal no mercado e custos do processo de extração.

9. AGRADECIMENTOS

O Grupo de Tratamento de Minérios Energia e Meio Ambiente agradece a Empresa VALE pelo apoio financeiro e doação das amostras, a UFPA pelo apoio logístico e a Técnica de Laboratório de Hidrometalurgia e Eletrometalurgia da FEMMA/CAMAR/UFPA Rita Quezado.

REFERÊNCIAS

Carmo Jr., A. C. e Costa, F.J.L., Estudo da Cinética de Dissolução da Calcopirita em Ácido Sulfúrico. Curso de Esp. em Tec. Mineral e Metalurgia, Campus do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2004.

Froés, A. S., Recursos Minerais do Brasil, Rio de Janeiro, Ed. Univ. de São Paulo/INT, 1973, v. 1.

Abreu, S. F., Recursos Minerais do Brasil, INT – RJ, 1962.

Dana, M. C., Princípios de Mineralogia, Mc-Graw Hill, 1995.

MOOB, Tratamento de minérios e hidrometalurgia. In memoria professor Paulo Abib Andery, Fundação Instituto tecnológico do Estado de Pernambuco (ITEP). Recife, 1980, 95-111.

Luz, A. B., Possa M. V., Salvador, L. M.; Tratamento de Minérios, CETEM/ CNPQ, Rio de Janeiro, 2007.

Habashi, F., Principles of Extractive Metallurgy, Gordon & Breach Science Publishers, Vol II, 1980.

Wills B. A, Mineral Processing Tecnology, Pergamen Press – New York, 2008.

APHA (1998), Standard Methods for the examination of water and wastewater. American public Health Association. American Water Works Association. Water Environmental Federation. 20th Washington