

# **Estudos de biolixiviação de minério primário de cobre nas escalas semipiloto e piloto.**

**Débora Monteiro de Oliveira**

Bolsista Capacitação Institucional, Bióloga, M.Sc. em Processos Biológicos pela EQ/UFRJ

**Luis Sobral**

Orientador, Eng. Químico, Ph.D.

## **Resumo**

Esta contribuição técnica teve como objetivo avaliar a eficiência de extração de cobre e cobalto presentes em um minério primário, onde a principal espécie mineral de cobre é a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). O estudo de biolixiviação foi realizado em colunas de 0,60 e de 4,0 m de altura, dotadas de sistema de aquecimento externo, insuflação de ar na base e irrigação no topo, na forma de *spray*. Utilizou-se culturas mistas, constituídas por espécies microbianas mesófilas, termófilas moderadas e termófilas extremas capazes de oxidar ferro e compostos reduzidos de enxofre visando acelerar o processo de dissolução dos sulfetos minerais. Os melhores resultados alcançados foram de 80,54% de extração de cobre e 52,65% de extração de cobalto após 344 dias do processo de biolixiviação realizado em escala piloto.

## **1. Introdução**

A biolixiviação de sulfetos minerais é, hoje em dia, reconhecida como um processo bastante promissor, seja sob o ponto de vista econômico ou ambiental. Diante da crescente demanda por produtos de metais, é imperativo o desenvolvimento de métodos alternativos para a obtenção de metais a partir de minérios de baixos teores e/ou rejeitos o que pelo processo convencional de extração (pirometalurgia) não seria economicamente viável, devido ao alto custo dessa técnica, resultante dos excessivos gastos de energia e das operações e processos unitários necessários para o processamento mineral com vistas a produção de um concentrado de sulfetos (britagem, moagem e concentração por flotação).

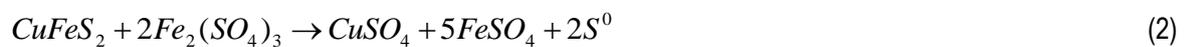
Os micro-organismos capazes de promover a biolixiviação de sulfetos minerais são acidófilos, quimiolitotróficos (obtem energia a partir da oxidação de compostos inorgânicos), autotróficos (executam a biossíntese de todos os constituintes celulares utilizando o  $\text{CO}_2$  como única fonte de carbono) e são classificados de acordo com a temperatura em que se desenvolvem, distinguindo-se em: mesófilos (até 40° C), termófilos moderados (40 a 55° C) e termófilos extremos (55 a 80°C) (Shippers, 2007).

De acordo com Crundwel (2003) e Watling (2006), o processo de biolixiviação consiste de uma série de reações químicas e bioquímicas que solubilizam o metal a partir de dois mecanismos oxidativos que ocorrem simultaneamente em um sistema de lixiviação. No mecanismo de contato direto, o micro-organismo, aderido à

superfície do mineral, realiza a sua dissolução por meio de reações envolvendo enzimas. No outro mecanismo, denominado “mecanismo indireto”, o mineral é oxidado quimicamente pelo íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) e/ou por prótons ( $H^+$ ) presentes na solução, dependendo da configuração eletrônica do sulfeto. Durante a oxidação química do mineral, o íon férrico é transformado em íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ). A função do micro-organismo, neste caso, é oxidar o íon ferroso a íon férrico, regenerando, desta forma, esse agente oxidante. Quando ocorre a formação de enxofre elementar ( $S^0$ ), o micro-organismo deve, também, oxidá-lo, impedindo que se forme uma barreira para a difusão do agente oxidante até a superfície do mineral, onde ocorre a reação de oxidação. A biolixiviação da calcopirita ( $CuFeS_2$ ), o sulfeto de cobre mais refratário encontrado na natureza, pode ser resumida nas Equações 1, 2, 3 e 4.



O sulfato férrico produzido na Equação 1 tem uma eficiente ação oxidativa sobre a calcopirita, solubilizando mais cobre (na forma de  $CuSO_4$ ), conforme a Equação 2, abaixo.



Além do sulfato de cobre, nota-se a formação de sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) e enxofre elementar ( $S^0$ ), os quais são oxidados microbiologicamente à sulfato férrico e ácido sulfúrico, respectivamente (Equações 3 e 4).



A biolixiviação é considerada uma forma de viabilizar o aproveitamento de jazidas de pequeno porte, ou de localização adversa, ou seja, longe de centros com infraestrutura adequada. O minério utilizado nesse estudo é oriundo de um jazimento mineral ainda não explorado. Pretende-se, com desenvolvimento de uma rota processual visando a bio-extração dos metais, viabilizar a exploração desse jazimento, visto que estudos anteriores (dados não mostrados) mostraram que a rota pirometalúrgica não será economicamente viável nesse caso específico.

## 2. Objetivo

Esse estudo teve por objetivo extrair cobre e cobalto, a partir de minério primário, utilizando consórcios de micro-organismos mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos, em experimentos realizados nas escalas semipiloto e piloto.

## 3. Materiais e Métodos

**3.1 Amostra Mineral:** A amostra mineral utilizada no estudo é um minério primário de cobre com granulometria situada entre 3 e 6 mm. Os sulfetos minerais, identificados por Difração de Raios-X e MEV/EDS, são calcopirita ( $CuFeS_2$ ) e pirita ( $FeS_2$ ) com inclusões de cobalto. O teor de cobre é de 1% e o teor de cobalto é de 0,38%.

3.2. Micro-organismos e meio de cultura: Foram utilizados três consórcios microbianos: i) consórcio de micro-organismos mesófilos, composto pelas bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*; ii) consórcio de micro-organismos termófilos moderados (contendo as bactérias *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Acidimicrobium ferrooxidans* e *Sulfobacillus acidophilus*) e iii) consórcio de micro-organismos termófilos extremos (composto pelas arqueas *Acidianus briertyi*, *Acidianus infernus*, *Metallosphaera sedula*, *Sulfolobulus metallicus*, *Sulfolobulus acidocalarius*, *Sulfolobulus shibatae*). Para a manutenção periódica das linhagens foram realizados cultivos em meio de cultura 9K modificado (MALIK *et al.*, 2001), o qual apresenta a seguinte composição (em g.L<sup>-1</sup>): (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,5 acrescido de 25 g/L de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, e 10 g/L de S<sup>o</sup>, além de 6 g/L de minério primário de cobre e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> necessário para efetuar o ajuste de pH em 1,8.

### 3.3. Experimentos de Biolixiviação:

No experimento de bilixiviação em escala semipiloto foi utilizada uma coluna confeccionada em polipropileno que possui 60 cm de altura e 10 cm de diâmetro interno. Para o teste piloto foi utilizada uma coluna confeccionada em fibra de vidro de 4 m de altura e 0,45 m de diâmetro. As colunas foram preenchidas com minério primário de cobre, previamente inoculado com os micro-organismos citados anteriormente (10<sup>6</sup> células por grama de minério). A coluna semipiloto foi carregada com 4,40 kg de minério e a coluna piloto foi preenchida com 636 kg de minério. Após o carregamento, ambas as colunas foram submetidas a uma cura de 24 horas antes que a irrigação fosse iniciada.

A solução ácida utilizada na irrigação continha sais inorgânicos como fonte de nutrientes para os micro-organismos, a saber: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,08 g.L<sup>-1</sup>, MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 0,08 g.L<sup>-1</sup>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0,008 g.L<sup>-1</sup>. A recirculação ocorreu de modo contínuo a partir do bombeamento, por uma bomba dosadora, da solução do tanque até topo da coluna. A irrigação do leito mineral foi feita na forma de uma névoa cônica pelo uso de um *spray* acoplado à tampa da coluna.

O fluxo ascendente de ar garantiu o fornecimento de oxigênio e dióxido de carbono. Antes de contatar a base da coluna, o fluxo de ar passou por um frasco umidificador para evitar evaporação de água e ressecamento do leito mineral.

A temperatura do sistema foi elevada, de modo gradativo, e em função da cinética de extração de cobre. Dessa forma foi possível proporcionar, aos distintos consórcios microbianos, a faixa de temperatura apropriada para sua atuação. A Figura 1 (A e B) mostra a variação de temperatura e a vazão utilizada na irrigação das colunas durante o processo de bilixiviação.

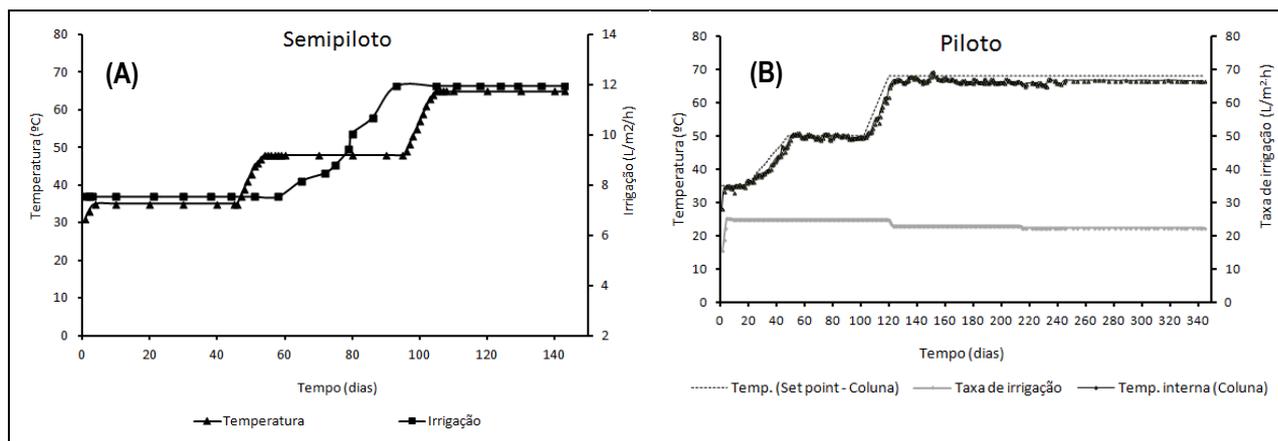


Figura 1. Variação de temperatura e vazão de irrigação de lixívia nos experimentos de biolixiviação nas escalas semipiloto e piloto.

Durante todo o período de duração dos experimentos foi realizado o monitoramento do potencial de oxi-redução, monitoramento e ajuste do pH da lixívia através da adição de solução de  $H_2SO_4$  5M, além das amostragens para determinação das concentrações dos metais de interesse, a partir das quais foram determinados os percentuais de extração de cobre e de cobalto.

#### 4. Resultados e Discussão

O experimento de biolixiviação em escala semipiloto foi conduzido por um período de 143 dias. Durante esse tempo foi possível extrair 53,92% de cobre e 65,55% de cobalto. Na escala piloto, o experimento teve uma duração ainda maior e, decorridos 344 dias de lixiviação, a extração de cobre e cobalto foram, respectivamente, 80,54% e 52,65% (Figura 2).

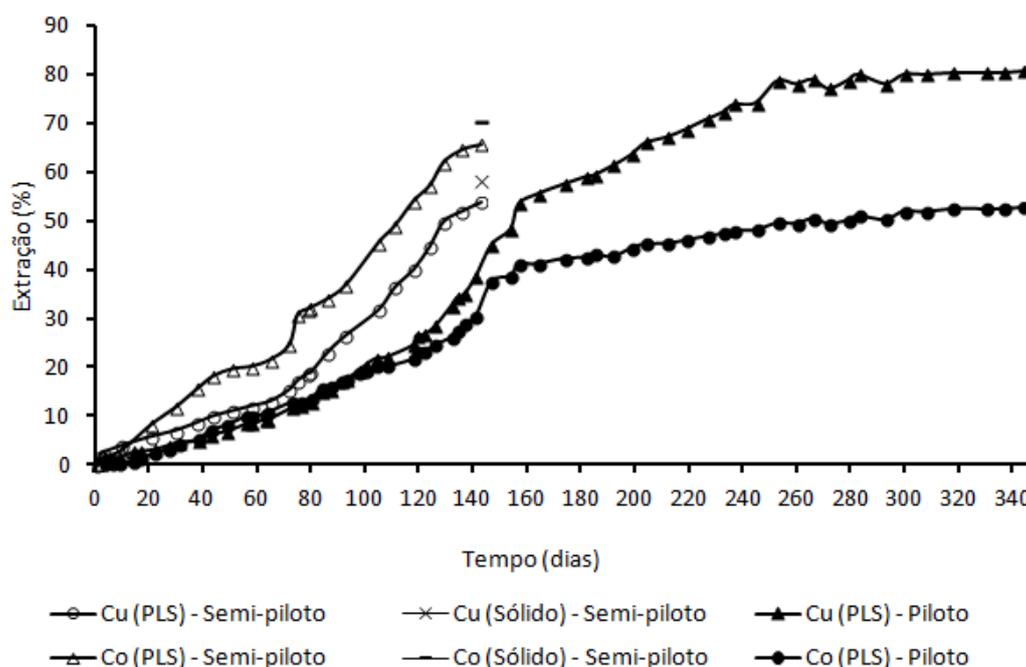


Figura 2. Extração de cobre e cobalto nas colunas semipiloto e piloto.

Os níveis de extração de cobre e cobalto estão diretamente relacionados ao desempenho dos consórcios microbianos atuantes em suas respectivas faixas de temperatura, ou seja, temperaturas do leito mineral no interior da coluna. Conforme mostrou a Figura 1, a temperatura das colunas, ao longo dos ensaios, abrangeu a faixa de atuação dos três consórcios microbianos utilizados, mesófilos (30°C), termófilos moderados (50°C) e termófilos extremos (70°C). O aquecimento desse leito mineral deu-se por resistência elétrica dotada de controle programável, o que permitiu a estabilização da temperatura nos níveis de atuação dos referidos consórcios. Vale ressaltar que o aquecimento foi forçado, pois a massa de minério nas colunas não continha sulfetos em quantidade suficiente para geração e manutenção do calor. Contudo, em escalas maiores, onde o leito mineral possui o formato de um tronco de pirâmide, a geração de calor pode ser suficiente para a manutenção do aquecimento do leito mineral, desde que respeitadas as dimensões mínimas de uma pilha que podem ser determinadas por *softwares* específicos de simulação de calor (Sobral, Oliveira & Souza, 2011).

A Figura 3 mostra o consumo de ácido sulfúrico durante o processo de biolixiviação.

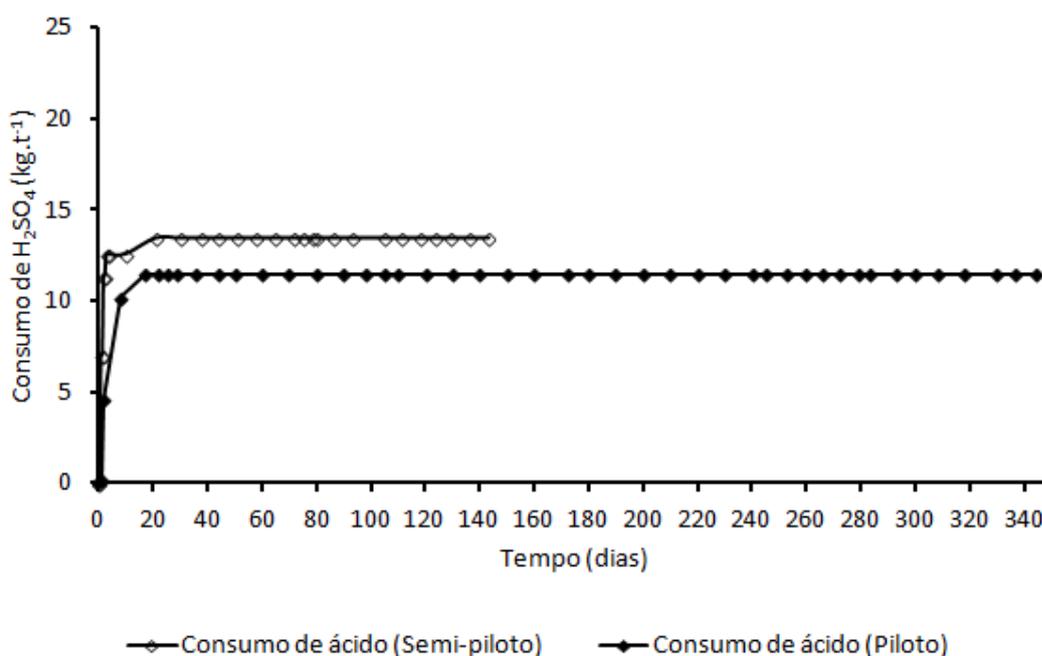


Figura 3. Consumo de ácido sulfúrico nos experimentos de biolixiviação.

A utilização de uma solução ácida (pH 1,5), durante a operação de aglomeração, proporcionou uma autonomia no que se refere a adição de ácido sulfúrico a partir das primeiras semanas. Como pode ser observado na Figura 3, o consumo de ácido no ensaio de biolixiviação em escala piloto, após 344 dias, é equivalente a 11,39 kg de  $H_2SO_4$  por tonelada de minério. Na mesma figura é possível observar que o consumo de ácido na escala semi-piloto após 143 dias foi equivalente a 13,42 kg de  $H_2SO_4$  por tonelada de minério. A adição de ácido para controle do pH foi necessária para garantir a eficácia do processo, pois a elevação do pH pode promover a precipitação de jarosita [ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ] (POGLIANI & DONATI, 2000), que além de dificultar a atuação dos micro-organismos, retira da solução nutrientes, agente oxidante ( $Fe^{3+}$ ) além de aprisionar, em sua estrutura cristalina, os metais de interesse.

A Figura 4, a seguir, mostra a evolução do potencial redox ao longo do experimento de biolixiviação em escala piloto.

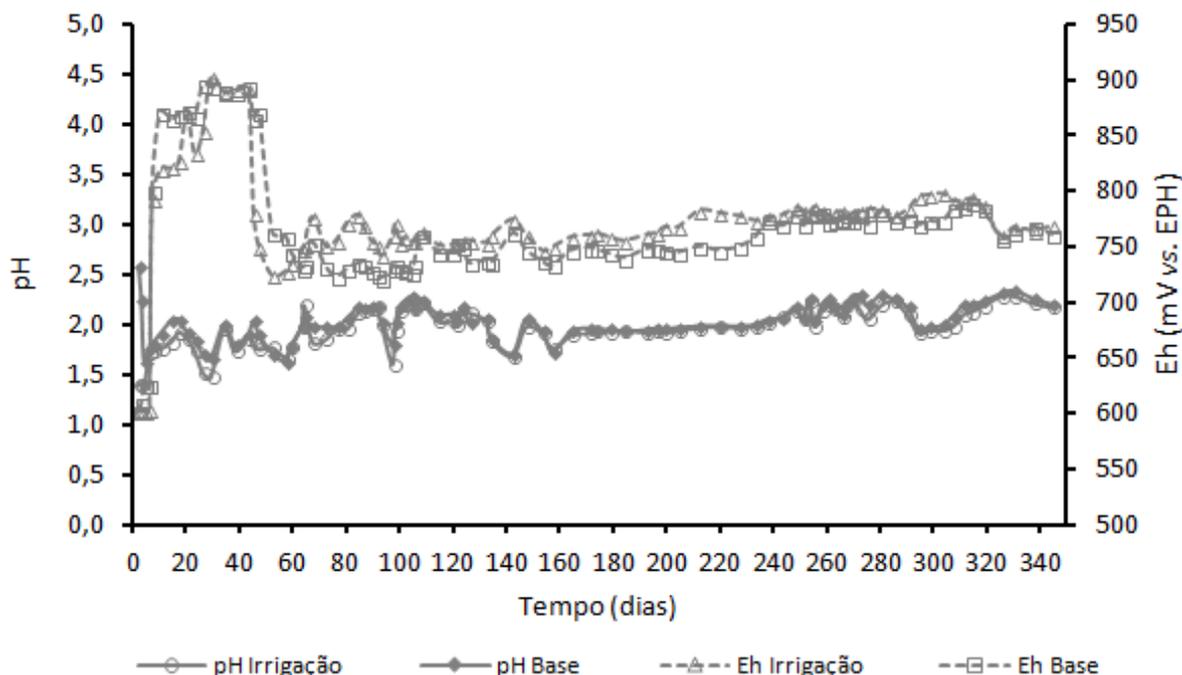


Figura 4. Variação de pH e de potencial de oxi-redução durante o processo de biolixiviação em escala piloto.

Como pode ser observado, o potencial redox apresenta um incremento e alcança valores próximos a 900 mV vs. EPH no início do processo. Essa elevação está diretamente relacionada com a variação das concentrações das espécies iônicas de ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ), conforme mostra a equação de *Nernst* (Equação 5) a qual espelha situações de equilíbrio termodinâmico entre espécies iônicas.

$$Eh = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (5)$$

Portanto, por ser um sistema dinâmico, com frequentes flutuações de concentrações dessas espécies iônicas, o valor do potencial redox varia proporcionalmente à essas flutuações.

## 5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos no estudo conclui-se que:

- ✓ A extração de cobre e cobalto por processo de biolixiviação de minério primário se mostrou bastante promissora com a utilização dos consórcios mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos;
- ✓ Foi possível extrair, após 143 dias de biolixiviação em escala semipiloto 53,92% de cobre e 65,55% de cobalto à custa de um consumo de ácido sulfúrico equivalente a 13,42 kg de  $H_2SO_4$  por tonelada de minério;
- ✓ Em escala piloto, extraiu-se, após 344 dias de processo, 80,54% de cobre e 52,65% de cobalto em experimento que consumiu o equivalente a 11,39 kg de  $H_2SO_4$  por tonelada de minério;

## 6. Agradecimentos

A autora agradece ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infra-estrutura, ao Programa de Capacitação Institucional (PCI/CNPq) pela concessão da bolsa, ao Luis Sobral pela orientação e a todos os colaboradores da SPMA/CPMA que contribuíram para a realização deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

CRUNDWELL, F.K., How do bacteria interact with minerals? **Hydrometallurgy** v. 71, p. 75–81, 2003;

MALIK, A.; DASTIDAR, M. G.; ROYCHOUDHURY, P. K. Biotransformation of coal: effect of pulse feeding and leachate recycle. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, p. 40 – 56, 2001;

POGLIANI, E. DONATI Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans*: importance of jarosite Precipitation. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 997–1004, 2000;

SCHIPPERS, A. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. Em: DONATI, E. R.; SAND, W. **Microbial processing of metal sulfides**. La Plata: Springer, Cap. 1, p. 3-33, 2007;

SOBRAL L. G. S., OLIVEIRA D. M. e SOUZA C. E. G. /Ed. **Biohydrometallurgical processes: a practical approach** - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, p 81–108, 2006;