

Biolixiviação de Sulfetos Metálicos

Carlos Eduardo Gomes de Souza

Bolsista PCI, Químico, UFRJ

Renata de Barros Lima

Orientadora, Química, M. Sc.

Luis Gonzaga Santos Sobral

Co-orientador, Eng. Químico, PhD.

Resumo

A obtenção de cobre a partir de concentrados de flotação segue rota tecnológica convencional em função das especificidades mineralógicas de tal concentrado. No caso do concentrado de flotação, os sulfetos de cobre são convencionalmente convertidos diretamente em cobre *blister* (cobre metálico impuro), pelo processo *flash smelting* e, em seguida, refinado eletroliticamente.

Esta rota possibilita o tratamento de grandes volumes de concentrado de flotação. A lixívia resultante do tratamento seguirá para a etapa de purificação, por extração por solventes, seguido da eletrorrecuperação do cobre com alta pureza (99,99%). Essas vantagens poderão ser confirmadas quando da utilização de uma unidade computadorizada de biolixiviação de concentrados de flotação, com distintas composições de sulfetos de cobre, momento em que serão pesquisadas a atuação de distintos consórcios bacterianos visando otimizar tal processo.

1. Introdução

O tratamento hidrometalúrgico de concentrados de flotação contendo sulfetos, mais precisamente a lixiviação bacteriana, se mostra bastante atraente no que tange a eliminação das emanações gasosas, devido às condições brandas de processo (temperatura ambiente) e a obtenção de uma lixívia ácida contendo o metal de interesse. No tratamento hidrometalúrgico grande parte das impurezas metálicas é disponibilizada na forma de sulfato, ponto de partida para a recuperação do referido metal, quer por cementação quer pela purificação/concentração, por extração por solvente, seguida da eletrorrecuperação desse metal.

A lixiviação bacteriana é atualmente aplicada em escala industrial para recuperação de metais como cobre, urânio e ouro, em países como: EUA., Rússia, Chile, Espanha, Canadá, África do Sul, Austrália entre outros. A lixiviação bacteriana do cobre tem sido muito estudada a partir de sulfetos minerais. Apesar da calcopirita (CuFeS_2) ser o sulfeto (mineral) de cobre mais abundante na natureza, existem outros dois sulfetos minerais, também importantes economicamente, que são a calcocita (Cu_2S) e a covelita (CuS).

2. Objetivo

Como objetivos específicos, os seguintes aspectos serão abordados:

- avaliação dos procedimentos de fixação dos sulfetos de cobre (concentrado de flotação) na superfície de substratos minerais;
- avaliação da lixiviação em distintas condições como, quantidade de concentrado de flotação de sulfeto de cobre, tempo e agitação;
- avaliação de parâmetros de controle de processo como temperatura, pH da lixívia e concentração de oxigênio dissolvido;
- avaliação de dados de processo, bem como balanço de massa de distintas variáveis de processo, como vazão de fluxo de agente lixiviante, fluxo de ar ascendente na coluna de biolixiviação, consumo de oxigênio, concentração de CO₂, entre outros.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Lixiviação

A lixiviação convencional baseia-se na solubilidade dos metais, a partir de suas espécies mineralógicas, em soluções adequadas, por meio de reações químicas e também de reações bioquímicas, ou seja, a dissolução de um metal ou mineral em um líquido (Marsden et al, 1992). Essa terminologia é indicada para qualquer processo de extração ou solubilização seletiva dos constituintes químicos de uma rocha, de um mineral, de um depósito sedimentar, de solo etc., pela ação de um fluido percolante (Winge, 2006).

O estudo e aperfeiçoamento dos processos de concentração de metais por lixiviação têm, em geral, contribuído, significativamente, para o aproveitamento de minérios (Villen, 2002).

Os métodos de lixiviação variam entre lixiviação *in situ*, lixiviação em pilha (heap leaching) através de circulação, percolação ou ainda, lixiviação por irrigação do meio lixiviante em tanque ou reatores de lixiviação (Rossi, 1990; Rawlings & Silver, 1995).

3.2. Biolixiviação

A biolixiviação, ou lixiviação bio-assistida, pode ser definida como um processo natural de dissolução de sulfetos, resultante da ação de um grupo de bactérias que oxidam minerais sulfurados disponibilizando os metais, constituintes dessas espécies mineralógicas, em suas formas iônicas solúveis (Rojas, 1998).

O que torna a técnica da biolixiviação uma alternativa muito interessante, na substituição dos processos convencionais, é a capacidade de certas bactérias oxidantes de ferro ou enxofre, como as dos gêneros *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum*, crescerem em ambientes altamente ácidos e em presença de metais pesados. Além disso, se compararmos os custos do processo de biolixiviação com os custos de operação de uma planta convencional, é possível uma redução de até 50% (Gibbs et al, 1985).

As características que fazem com que um organismo seja atuante na lixiviação/oxidação de um mineral são: a possibilidade de atuação numa faixa expandida de temperatura (de 30 a 70°C), faixa de pH ácido (1,8 a 2,2) e alta relação dos íons Fe^{3+}/Fe^{2+} (Suzuki, 2001).

Os microrganismos, cuja ação pode ser comparada a um catalisador, podem ser mesofílicos ou termofílicos e autotróficos ou heterotróficos. A maioria dos estudos realizados em laboratório considerava que o processo de extração de metal era tão somente alcançado com a utilização de bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Porém, essas experiências não correspondiam à situação natural e, durante os últimos anos, outros microrganismos, envolvidos no processo de lixiviação, foram descobertos e caracterizados (*Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, termofílicos, anaeróbicos e bactérias heterotróficas) (Norris, 1990).

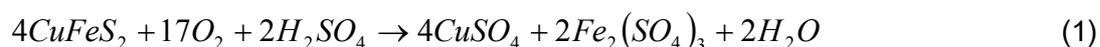
A biolixiviação, como qualquer outro processo que utiliza microrganismos vivos, é influenciada por fatores ambientais, biológicos e físico-químicos, pois afetam a extração do metal (Torma, 1977; Lundgren and Silver, 1980). O termo bio-oxidação é comumente aplicado para descrever tal processo, mas existe uma pequena diferença entre a definição de tais terminologias. De acordo com Brierley (1997), bio-oxidação é a oxidação microbiana do mineral que contém combinações mineralógicas do metal de interesse. A partir dessa oxidação, o metal permanece no resíduo sólido, porém em maior concentração.

A oxidação bacteriana, como meio para extrair metais de minerais sulfurados, vem sendo utilizada por muitos anos. Esse método foi empregado, por exemplo, pelos romanos, que não sabiam, ao certo, o que estavam fazendo. Até 1947 não se havia comprovado a presença de bactérias em águas ácidas de mina e que desempenhavam um papel fundamental no processo de oxidação de minerais (Brewis, 1996).

É necessário iniciar o processo de biolixiviação em condições ótimas de umidade, pH, temperatura, fontes de energia e nutrientes, como também a ausência de possíveis inibidores que possam afetar o crescimento dos microrganismos. Além disso, deve-se levar em consideração as condições físico-químicas do sistema, como por exemplo: granulometria das partículas do minério, acesso de oxigênio e umidade para a superfície do minério, consumo de ácido, presença de sulfetos suscetíveis à oxidação bacteriana e a possível eliminação e precipitação de sais férricos, pois esses poderiam bloquear os canais de infiltração de líquido.

Exemplos de metais que podem ser extraídos por lixiviação bacteriana são o cobre, através da calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4) ou covelita (CuS), urânio através da uraninita (UO_2) e ouro em uma matriz de arsenopirita ($FeAsS$).

Calcopirita:



Covelita



Uraninita



Arsenopirita



Em amostras de minas, de pilhas de lixiviação e de experimentos de lixiviação por percolação de pirita, na presença de outros sulfetos, de acordo com Sand *et al* (1992), identificou-se que células de *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*. *L. ferrooxidans* estavam presentes em todas as amostras, tanto quanto *A. ferrooxidans*, porém, em temperaturas abaixo de 14°C, esta última era dominante. Enquanto que no artigo publicado por Suzuki (2001), este se refere a trabalhos de Espejo e colaboradores (Suzuki *apud* Espejo e Romero, 1997, Pizarro *et al*, 1996; Vásquez e Espejo, 1997), onde em estudo de microrganismos por PCR (reação de polimerização em cadeia), através de extração de DNA de microrganismos encontrados em minério de cobre contendo calcosita (Cu₂S), covelita (CuS) e outros minérios de cobre lixiviados com meio contendo Fe²⁺, observou-se uma predominância de microrganismos *A. ferrooxidans* em maiores concentrações de Fe²⁺ enquanto que em menores concentrações de Fe²⁺ foram observados *A. thiooxidans* e *L. ferrooxidans*.

4. Metodologia

4.1. Processo GEOCOAT™

O processo GEOCOAT™, da GEOBIOTICS, consiste na cobertura da brita (na faixa granulométrica de 6 a 25mm) com o concentrado de flotação (camada fina de 0,5 – 1,0 mm). As britas devidamente recobertas são acumuladas na pilha, como mostrado na Figura 1.

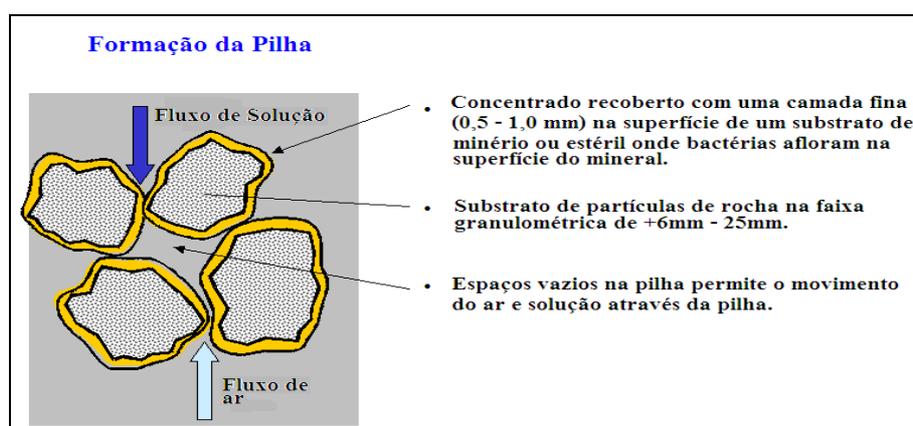


Figura 1. Empilhamento das britas na formação da pilha com a distribuição da lixívia e a aeração.

Em seguida, tal pilha é irrigada em sua parte superior com um spray de solução ácida (H₂SO₄) contendo reagentes químicos fundamentais, biomassa (bactérias) e nutrientes. Quando ocorre a abertura dos sulfetos de

cobre, que compõem o concentrado de flotação, por ação das bactérias (mesófilas e termófilas) há a formação de uma lixívia que, dependendo da concentração de ferro e cobre, é submetida ao processo de extração por solvente.

A aplicação do processo GEOCOAT™ ao concentrado de flotação produzido pela Mineração Caraíba é um desafio a ser vencido visando a transformação dos sulfetos de cobre, mais especificamente calcopirita (CuFeS_2) e bornita ($\text{FeS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$), em sulfato de cobre (CuSO_4) por ação de bactérias específicas.

Para se aferir a eficiência desse processo, será avaliado os procedimentos de fixação dos sulfetos de cobre (concentrado de flotação) na superfície de substratos minerais considerando como parâmetros de controle de processo a temperatura, pH da lixívia, concentração de oxigênio dissolvido, a melhor relação nutricional C:N:P e fonte de carbono.

O sistema reacional para a realização do processo de biolixiviação em coluna, nos moldes do processo GEOCOAT® pode ser visualizado na figura 2.

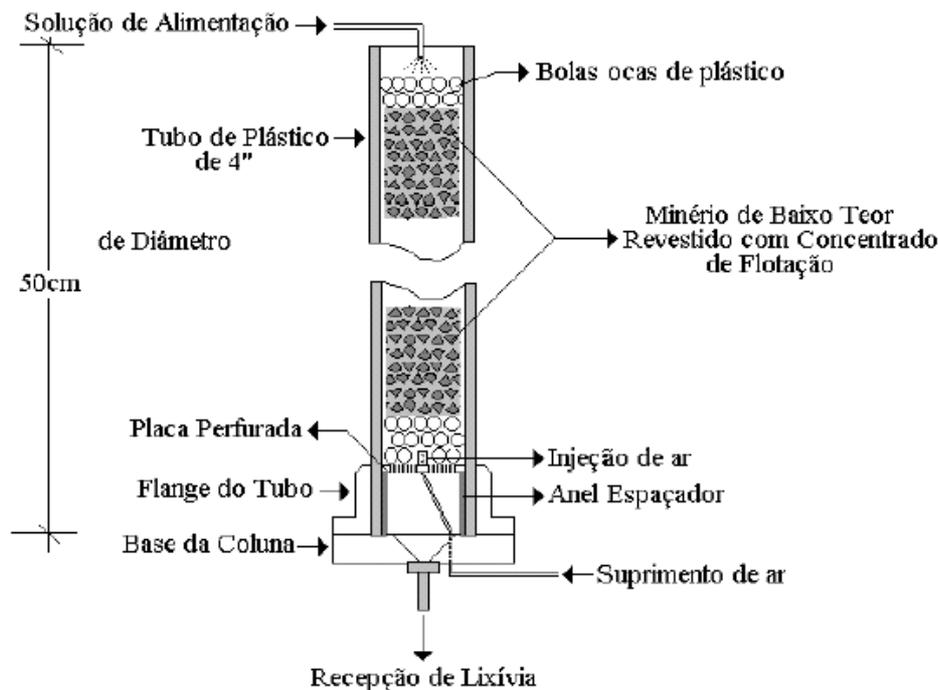


Figura 2. Sistema reacional para a realização do processo de biolixiviação em coluna.

4.2. Teste de Consumo de Ácido Sulfúrico

Segundo GeoBiotics (2006), se o concentrado a ser biolixiviado contiver grandes quantidades de componentes consumidores de ácido (óxidos, carbonatos hidroxí-sulfatos etc.), pode ser necessário a realização de um pré-tratamento nesse material. Tal tratamento corresponde a uma fase de estabilização do pH do concentrado de flotação na faixa de 1,0 a 1,5.

4.3. Definição da Rocha Suporte para o Concentrado de Flotação

A definição da rocha suporte se faz necessária tendo em vista que o processo de extração do cobre de concentrados de flotação deverá ser praticado em pilha e, por tanto, o concentrado de sulfetos, finamente dividido, deverá ser ancorado na superfície de uma rocha suporte para que a biolixiviação seja realizada.

Serão testadas rochas suporte como minério marginal de baixo teor de cobre, minério oxidado de cobre contendo 1% desse metal, rochas inertes (sem consumo ácido), como argila ativada e quartzo.

4.4. Determinação do Consumo de Ácido das Rochas Suportes

É necessário o conhecimento do consumo de ácido das rochas suporte, para que o pH do sistema não sofra variações, visto que no processo de biolixiviação serão utilizados microrganismos acidofílicos. Por tanto, serão realizados ensaios baseando-se no pH da solução, além da análise de parâmetros como potencial redox e concentração de Cu, Fe²⁺ e Fe³⁺.

4.5. Revestimento de Substrato Mineral com Concentrado de Flotação

Serão iniciados os testes de recobrimento de substrato mineral com concentrado de flotação constituído, basicamente, de calcopirita (CuFeS₂) e bornita (Cu₅FeS₄). Esses ensaios têm por objetivo recobrir o referido suporte com o concentrado de flotação para dar início ao processo de biolixiviação em colunas de laboratório, visando simular, naquela escala, o processo de biolixiviação em pilha.

De acordo com a detentora da tecnologia, a Geobiotics™, a quantidade de concentrado incorporado na superfície do substrato mineral pode atingir até 10% da massa total do material que alimenta a pilha.

5. Seção Agradecimentos

Agradeço à Mineração Caraíba, pela oportunidade do projeto, ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelo apoio logístico.

6. Referências Bibliográficas

BREWIS, T. Extracción de metales por oxidación bacteriana. **MINING**, Abril 1996.

BRIERLEY, C. L.; BRIGGS, A. P. Minerals Biooxidation/Bioleaching: Guide to Developing an Economically Viable Process. In: LPDAC ANNUAL MEETING, Toronto, Canada, mar. 1997.

ESPEJO, R. T.; ROMERO, J. Bacterial community in copper sulfide ores inoculated and leached with solution from commercial-scale copper leaching plant. **Appl. Environ Microbiol**, v. 63, p. 1344-1348, 1997.

GeoBiotics, LLC **Laboratory Test procedures Manual: GEOCOAT and GEOLEACH Heap Biooxidation Processes (Confidential Document)**, 2006.

- GIBBS, H.E.; ERRINGTON, M.; POOLEY, F.D. Economics of bacterial leaching. **Can. Metall. Q.**, v. 24(2), p. 121-125, 1985.
- LUNDGREN, D.G.; SILVER, M. Ore leaching by bacteria. **Rev. Microbiol.**, v. 34 p. 263-283, 1980.
- MARSDEN, J.; HOUSE, L. The chemistry of gold extraction — Ellis Horwood Limited, England - 1992.
- NORRIS, P. R. Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation. **Microbial Mineral Recovery**, New York, McGraw-Hill, p. 3-27, 1990.
- RAWLINGS D.E.; SILVER. S. Mining with microbes. **Bio/Technology**, v. 13, p. 773-778, 1995.
- ROJAS, J. J. G. Biotecnologia en la Disolucion y Recuperacion de Metales. In: CONGRESSO PERUANO DE BIOTECNOLOGIA Y BIOENGENHARIA, Trujillo, Peru, 1998.
- ROSSI, G. **Biohydrometallurgy**. New York: McGraw-Hill, 1990.
- SAND, W.; ROHDE. K.; SOBOTKE, B. *et al.* Evaluation of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching. **Appl. Environ Microbiol.**, v. 58, p. 85-92, 1992.
- SUZUKI, I. Microbial leaching of metals from sulfide minerals. **Biotechnology Advances**, Department of Microbiology, University of Manitoba, Winnipeg, Canada, v. 19, p. 119-132, (2001).
- TORMA, A.E. The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes. **Adv. Biochem. Eng.**, v. 6, p. I-37, 1977.
- VILLEN, R.A. Biotecnologia – História e Tendências. **Revista de Graduação da Engenharia Química**, ano V, n. 5 Jul./Dez. 2002. Disponível em: <http://www.hottopos.com/regeq10/rafael.htm>. Acesso em: 20 jul.2005. ISSN 1516-5469.
- WINGE, M. Glossário Geológico abrigado no site do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. <http://www.unb.br/ig/glossario/verbete/lixiviacao.htm>. Acessado em 25 de abril de 2006.