

Caracterização e Biolixiviação de Concentrado de flotação de Sulfetos de Cobre para a Extração desse Metal

Renata de Barros Lima
Bolsista PCI, Química

Orientadores

Luis Gonzaga Santos Sobral
Eng. Químico, PhD.

Selma Gomes Ferreira Leite
Eng^a. Química, DSc.

Resumo

A biolixiviação de concentrado de flotação foi iniciada com a utilização dos microrganismos presentes na água ácida de mina (Mineração Caraíba). O concentrado em questão, é constituído, principalmente, de calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4) com teores, aproximadamente, de 70 e 30%, respectivamente. O alto teor de calcopirita nesse concentrado acarretou maior dificuldade de extração de cobre. Isso foi constatado, de posse dos resultados analíticos das concentrações de cobre, íons ferrosos e férricos e da aferição dos valores de pH e Eh, ao longo dos ensaios de biolixiviação, como sendo devido a não geração de ácido sulfúrico, fato que exigiu um monitoramento constante desses parâmetros para se evitar, principalmente, a elevação de pH, fato que acarretaria a precipitação de sais de ferro (hidróxidos e jarosita). Independente dos inconvenientes supracitados, guardados os devidos ajustes operacionais, uma extração de cobre da ordem de 67% foi alcançada num espaço de tempo de 62 dias.

1. Introdução

A importância do presente trabalho se justifica devido à dificuldade de encontrar na literatura referências relatando a biolixiviação de concentrados de flotação de sulfetos de cobre com a utilização de microrganismos mesófilos, visto que para essa tecnologia, são comumente encontrados estudos com microrganismos termofílicos, dada a refratariedade de sulfetos como a calcopirita, espécie mineralógica majoritária no concentrado utilizado nesse estudo, aos processos oxidativos.

2. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo principal analisar a viabilidade técnica da extração de cobre por biolixiviação, a partir do concentrado de flotação contendo calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4), provenientes da unidade de processamento mineral da Mineração Caraíba S.A. Esse concentrado possui um teor de cobre de 37,3% p/p.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biolixiviação

Por muito tempo, acreditou-se que a lixiviação de metais era um processo exclusivamente químico que ocorria mediante a ação conjunta de água e oxigênio atmosférico. Atualmente, sabe-se que a lixiviação pode se dar através de processo biológico para a solubilização de metais a partir dos sulfetos minerais que os contêm. Esse processo biológico pode ser realizado utilizando uma gama de microrganismos os quais foram descobertos e caracterizados (*Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, termofílicos, anaeróbicos e bactérias heterotróficas) (Norris, 1990).

3.1.1. Características dos Microrganismos Envolvidos na Biolixiviação

i. *Acidithiobacillus ferrooxidans*:

As bactérias têm sido ativas na dissolução de sulfetos de cobre na extração comercial desse elemento desde 1670. O papel fundamental dessas bactérias, na lixiviação de sulfetos minerais, tem sido demonstrado (Colmer & Hinkle, 1947; Temple & Colmer, 1951) e a linhagem *A. ferrooxidans* tem se configurado como a mais promissora na dissolução desses sulfetos, sendo mais comumente encontrada, em águas ácidas de mina. Tal espécie pode utilizar como fonte de energia, além do íon ferroso, enxofre e seus derivados, como mostram as equações 1 e 2, a seguir (Suzuki, 2001):



As bactérias da espécie *A. ferrooxidans* são organismos unicelulares, quimiossintetizantes, autotróficos, Gram-negativos e com formato em bastão; algumas têm flagelos, e possuem tamanho de célula de 0,3 a 0,5 µm de diâmetro e 1,0 a 1,7 µm de comprimento (Brewis, 1996; Esteban & Domic, 2001).

A espécie *A. ferrooxidans* cresce no intervalo de pH de 1,0 a 6,0, sendo o pH ótimo para alcançar a máxima velocidade de crescimento de 2,0 a 2,5. De modo análogo, sobrevive em um intervalo de temperatura de 2 a 40°C, mas o intervalo de 28 a 35°C é o mais favorável. Entretanto, o *A. ferrooxidans* cresce em pH baixo, sendo seu pH citoplasmático interno próximo da neutralidade, e o gradiente de pH através da sua membrana citoplasmática é um dos maiores de todos os organismos (Brewis, 1996).

3.1.2. Mecanismos de Biolixiviação:

É bem conhecido que a temperatura, velocidade de agitação, tamanho de partícula (área superficial), acidez, nutrientes e aditivos afetam a velocidade de dissolução dos sulfetos minerais por via microbiana. Há dois mecanismos envolvidos no ataque bacteriano desses sulfetos: o ataque direto e o indireto. No mecanismo direto, a bactéria atua diretamente no sulfeto mineral. No mecanismo indireto, a bactéria converte, simplesmente, Fe^{2+} a Fe^{3+} e enxofre elementar em sulfato, enquanto os íons Fe^{3+} atuam diretamente na oxidação dos sulfetos minerais (Smith & Misra, 1991).

As bactérias do gênero *Acidithiobacillus* são quimiolitotóxicas, acidófilas, mesofílicas e aeróbias, apresentando crescimento ótimo em pH ácido com valores em torno de 2 e temperatura ótima por volta de 30 °C. *A. ferrooxidans* tem a capacidade de oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} , eq. 3, sendo este último um agente lixiviante.

Segundo Dutrizac (1990), o mecanismo de lixiviação indireta da calcopirita pelos íons Fe^{3+} pode ser descrito pela eq.4, onde temos como produtos o Fe^{2+} e S^0 . O enxofre elementar produzido forma um filme na superfície da calcopirita, causando a passivação desse mineral, reduzindo a eficiência de sua dissolução (Cancho e colaboradores, 2007). Os microrganismos oxidam a camada de enxofre elementar, segundo a eq. 4, e os íons Fe^{2+} , (eq.1) , impedindo a passivação da calcopirita .



4. Metodologia

4.1- Meio de Cultura – T & K

Para a propagação do inóculo microbiano, foi utilizado o meio de cultura T&K, desenvolvido por Tuovinen & Kelly (1973), com pequenas modificações (Monteiro 1998). Esse meio é específico para o cultivo da espécie *A. ferrooxidans*. O referido meio é composto por duas soluções (A e B), cujas composições são: **solução A**, com a seguinte composição: 0,625 g/L de $(NH_4)_2SO_4$, 0,625 g/L de K_2HPO_4 e 0,625 g/L de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. A solução B é constituída tão somente de uma solução a 166,5 g/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Para o preparo do meio de cultura T&K, as soluções A e B foram preparadas e aciduladas com H_2SO_4 10N até pH 1,8 e esterilizadas separadamente. A solução A foi esterilizada em autoclave, a uma temperatura de 120°C, durante 20 minutos, ao passo que a solução de sulfato ferroso (solução B) foi filtrada em membrana Millipore (0,45µm). A finalização do preparo do meio de cultura consistiu na mistura das soluções A e B em uma proporção de 4:1, respectivamente.

4.3 – Experimentos de Lixiviação

Nesses ensaios foi empregado como inóculo a cultura pura de *Acidithiobacillus ferrooxidans* – S. obtida a partir do crescimento em meio de cultura T&K (10% v/v de inóculo microbiano), por 48 horas a 30°C e agitadas a uma velocidade de 150 rpm, contendo 50 g/L de concentrado de flotação. Foram realizados quatro testes com o monitoramento das variáveis do processo, como pH, sendo constantemente corrigido para a faixa de 1,8 – 2,2, potencial redox, determinação das concentrações das espécies iônicas Fe^{2+} e Fe^{3+} e percentual de extração de cobre. Os ensaios foram mantidos sob agitação a 150 rpm e a 30°C por um período de 30 dias.

4.3.1. Ensaios de Biolixiviação com Monitoramento das Variáveis do Processo:

4.3.1.1 – Teste 1 - Ensaio em Meio de Cultura T&K sem Fe^{2+} :

Esse teste consistiu em uma lixiviação utilizando o meio de cultura T&K, sem a presença da solução de sulfato ferroso, ou seja, isenta de Fe^{2+} , em dois tipos de ensaio: um inoculado, onde se utilizou 10% v/v de inóculo microbiano e, paralelamente, um teste controle, sem inóculo microbiano.

Nos ensaios denominados controles, o inóculo microbiano não foi adicionado, sendo mantida a relação sólido-líquido (50 g/L), ou seja, 90 mL da solução A do meio de cultura T&K, 10 mL de água destilada e 5g de concentrado de flotação.

4.3.1.2- Teste 2: Ensaio em Meio de Cultura T&K Completo

Nesse ensaio, o concentrado de flotação foi lixiviado com o meio de cultura T&K completo, ou seja, contendo as soluções A e B. Foi realizada uma série inoculada e outra, sem inóculo. Nos ensaios denominados controles, o inóculo microbiano não foi adicionado, sendo mantida a relação sólido-líquido (50 g/L), ou seja, 90 mL de meio de cultura T&K, 10mL de água destilada e 5g de concentrado de flotação.

4.3.1.3- Teste 3: Ensaio em Meio de Cultura T&K Previamente Oxidado:

Os experimentos desse tipo de teste foram executados com o meio T&K previamente oxidado, ou seja, o meio foi inoculado (10% v/v), sendo este sistema agitado a 150 rpm por cerca de 2 dias em incubadora a 30°C.

4.3.1.4 - Teste 4: Ensaio em Meio de Cultura T&K Previamente Oxidado Isento de Biomassa:

Para a realização deste ensaio, utilizou-se o meio de cultura oxidado conforme descrito anteriormente (item 4.4.1.3), seguido da filtração deste em membrana 0,22 μm , visando separar as células bacterianas do sistema, bem como utilizar como agente lixiviante apenas o Fe^{3+} , supostamente gerado biologicamente. Durante todos os ensaios, foram monitorados potencial redox, evaporação, pH, concentrações de íons ferrosos, ferro total e cobre.

5 – DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.3 – Ensaio de Biolixiviação Utilizando Linhagem Pura de *A. ferrooxidans*

O pH do meio lixiviante foi 1,8, ou seja, pH do meio de cultura utilizado. Porém a tabela abaixo mostra os valores de pH verificados antes do ajuste do mesmo.

Tabela 1: Média do pH inicial em cada amostra antes do ajuste do mesmo na faixa de 1,8 a 2,0.

Teste		Dias												
		1	3	4	7	9	16	18	21	24	35	39	47	62
Teste 1	Sol. A + Ino + Conc	4,01	3,71	3,45	3,31	2,06	2,22	2,08	2,27	2,89	3,19	2,69	2,56	2,20
	Sol. A + Conc	4,22	1,54	3,32	3,21	2,27	2,15	2,24	1,47	1,31	2,13	1,84	1,90	2,29
Teste 2	T&K + Ino + Conc	3,27	2,56	2,84	2,85	2,25	2,28	2,17	2,43	2,33	2,67	2,59	2,57	2,49
	T&K + Conc	3,33	2,57	2,85	2,93	2,41	2,26	2,20	2,33	2,13	2,54	2,41	2,69	2,60
Teste 3	T&K Ino + Conc	2,73	2,51	2,73	2,66	2,42	2,56	2,46	2,51	2,11	2,32	2,15	2,18	2,2
Teste 4	T&K Oxid. + Conc	2,84	2,56	2,65	2,69	2,42	2,35	2,34	2,41	2,22	2,65	2,39	2,44	2,51

É possível avaliar que, nos primeiros dias de ensaio, o pH dos testes 1 e 2 sofreu um acréscimo significativo, evidenciando a importância de se realizar sua manutenção de maneira intensa nas primeiras horas de teste.

Entretanto, a partir do 9º dia de lixiviação pode-se constatar que houve uma estabilização do pH, preferencialmente no teste 1, visto que o mesmo encontra-se no entorno de 2,2. Isto ocorreu devido ao consumo de ácido que não está mais tão evidente quanto no início do processo. Nos resultados do teste 1 (controle), foi, ainda, observada uma queda no pH a partir do 21º dia, o que pode estar relacionado a uma possível contaminação do sistema ou, ainda, a uma diminuição na velocidade de reação. Tal afirmação pode ser avaliada ao se observar os valores de potencial e outros parâmetros que serão apresentados adiante.

5.3.2 – Medição do Potencial Redox – Eh:

A evolução do potencial redox pode ser observada no gráfico 1, abaixo. É possível constatar, nesse gráfico, que no teste 3, onde o meio T&K é inoculado e completamente oxidado, ocorre uma maior elevação do Eh em menor tempo, atingindo valores entre 770 e 800mV vs. EPH; sendo o teste 3 o mais beneficiado com a adição celular.

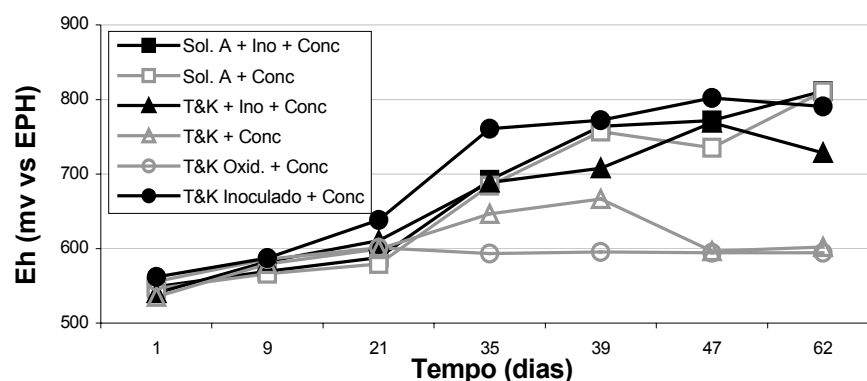


Gráfico 1 – Leitura do potencial redox em mV vs. EPH.

Observa-se que a partir do vigésimo quarto dia de lixiviação, ocorre um aumento significativo no potencial redox no teste 3, evidenciando, assim, um aumento considerável no processo oxidativo. Pode-se concluir que, a partir desse período, o processo oxidativo esteja ocorrendo de forma mais intensa, provavelmente, devido à aclimação dos microrganismos. É possível também averiguar a diferença do valor do potencial redox nos sistemas inoculados e em seus respectivos controles.

5.3.3 - Análise da Concentração de Íons Ferrosos (Fe^{2+}):

Avaliando o gráfico 2 é possível observar que no teste 2 (inoculado) e no teste 3, ocorre uma queda na concentração dos íons ferrosos. Esse resultado já era esperado, visto que as bactérias presentes no sistema estão atuando sobre o concentrado de flotação e auxiliando na oxidação do íon ferroso a férrico. Porém, não era esperada tal queda na concentração de Fe^{2+} com relação aos resultados do teste 1 (controle), quando, a partir do 25º dia, ocorre um significativo acréscimo desta concentração, acompanhado de uma queda na concentração superior em comparação ao mesmo teste inoculado, podendo, assim, configurar uma possível contaminação do

sistema durante o processo oxidativo. Pode-se observar, também, que nos ensaios controles, a concentração de Fe^{2+} manteve-se pouco alterada, porém no controle do teste 2 e teste 4, ambos sem inóculo microbiano e com o meio de cultura T&K completo (com Fe^{2+}), a concentração de Fe^{2+} foi a maior obtida ao final do processo de biolixiviação, cerca de 3 e 4 g/L, respectivamente.

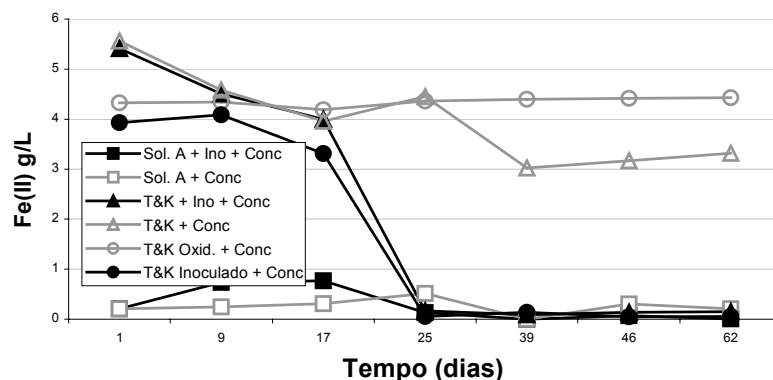


Gráfico 2 – Concentração de Fe (II), em g/L, obtida a partir da lixiviação do concentrado de flotação.

Ao realizarmos a comparação entre as concentrações de íon ferroso e íon férrico, como mostra o gráfico 3, é possível concluir, que a concentração de Fe^{2+} diminui, enquanto a de Fe^{3+} aumentou, (testes 2 e 3), evidenciando, assim, a atividade biológica no que tange a oxidação do concentrado de flotação. Ao final dos experimentos, a concentração de Fe^{3+} diminui e espera-se que a concentração de Fe^{2+} aumente, porém tal comportamento não é observado. Avaliando o potencial redox, nota-se que o mesmo se manteve crescente, o que nos leva a crer que o íon férrico está precipitando e não reduzindo, como o esperado. Esta precipitação do íon férrico se dá devido a formação de jarosita (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+) $Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$. (Mascarin, 1999).

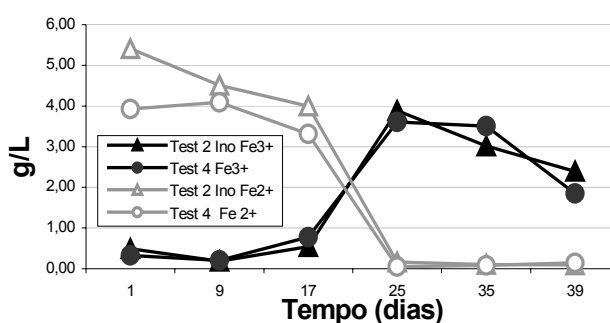


Gráfico 3 – Comparação das concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} na lixívia obtida a partir do processo de biolixiviação.

5.3.4– Análise da Concentração de Cu:

Observa-se que no trigésimo oitavo dia todos os testes inoculados apresentaram uma extração de cobre superior a 60%. Por outro lado, avaliando os ensaios não inoculados é possível observar a diferença de extração, pois estes apresentam resultados inferiores, em torno de 25% de extração, evidenciando a presença de um processo biológico, visto que nas amostras inoculadas obteve-se maior extração de cobre. Com exceção

do controle do teste 1, pois como já visto anteriormente, houve, possivelmente, contaminação do sistema reacional. Portanto, fica evidenciada a presença de um processo biológico nos testes inoculados.

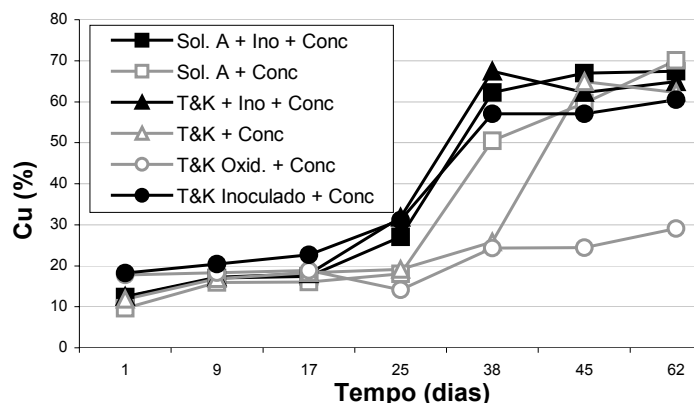


Gráfico 4 – Porcentagem de extração de cobre, durante o processo de lixiviação.

O gráfico 4 mostra a evolução da extração de cobre, em porcentagem, onde no teste 2, obteve-se o máximo de extração, com cerca de 67% no ensaio inoculado e 25% para o controle do mesmo.

A porcentagem de extração de cobre alcançada está próximo aos resultados obtidos por Agate & Khinvasara (1986), onde foi utilizado um concentrado de flotação contendo 25,2% de cobre. Tal concentrado foi lixiviado utilizando meio de cultura 9K e inóculo microbiano *A. ferrooxidans*. Em seus ensaios, Agate & Khinvasara (1986) alcançaram uma extração de cobre de 68,2%, porém vale ressaltar que o concentrado por eles utilizado continha 25,2% cobre, enquanto que o concentrado de flotação utilizado neste trabalho contém 37,7% de cobre, contendo cerca de 70% de calcopirita. Agate e Khinvasara (1986) concluíram que o percentual de extração de cobre, em seus ensaios, não foi superior devido à formação de jarosita sendo depositada na superfície de calcopirita, minimizando, assim, a ação das bactérias.

6- CONCLUSÕES

Quando utilizadas as cepas de *A. ferrooxidans* como inóculo microbiano observa-se, até o trigésimo quinto dia, que as variáveis apresentam diferenças entre os resultados dos ensaios inoculados e seus respectivos controles, evidenciando a atuação da linhagem empregada.

Devido à natureza refratária da calcopirita (componente majoritário do concentrado de flotação), a sua oxidação biológica mostra-se mais intensa após um período de aproximadamente 24 dias, chegando a 784 mV vs EPH, alcançando, neste momento aproximadamente 32 % (6g/L) de extração de cobre.

É possível observar que com a utilização do microorganismo *Acidithiobacillus ferrooxidans* foram alcançadas extrações de cobre de 67% (12,4g/L), e 64% (12g/L) para os testes 2 e 3, respectivamente.

7– REFERÊNCIAS

AGATE, A.D.; KHINVASA, N.J. 1986. Bioleaching of copper ores concentrate of Malanjhand Area, India. **Biotechnology and Bioengineering Symp.** nº 16. John Wiley & Sons, Inc.

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

Cancho, L.; Blázquez, M.L.; Ballester, A.; González, F. ; Muñoz, J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. *Hydrometallurgy* (2007), doi: 10.1016/j.hydromet.2007.02.007

COLMER, A. R.; HINKLE, M. E. The role of microorganisms in acid mine drainage, a preliminary report. **Science**, v.106, p. 253, 1947.

DUTRIZAC, J.E. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. **Metall. Trans.** v. 12B, p. 371-378, 1981.

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.

LUZ, A.B.; LINS, F. A. F. Introdução ao Tratamento de Minério. In: Tratamento de Minérios, 4ª Ed. CETEM/MCT, 2004, Cap.1, p. 3 – 14.

MONTEIRO, V.F. Dissolução da calcocita (Cu₂S) e da covelita (CuS) por oxidação pelo *Thiobacillus ferrooxidans*. 1998. 82p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo.

NORRIS, P. R. Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation. **Microbial Mineral Recovery**, New York, McGraw-Hill, p. 3-27, 1990.

SMITH, E.W.; MISRA, M. **Mineral Bioprocessing**, Univ. Nevada, USA, p. 498, 1991.

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).

TEMPLE, K. L.; COLMER, A. R. The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium – *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of Bacteriology**, v. 63, p. 605, 1951.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison ¹⁴CO₂ – fixation and iron oxidation as measures of growth. **Arch. Microbiol.** v.1, p. 205-210, 1979.