

# **Biolixiviação de Concentrado de Flotação de Sulfetos de Cobre**

**Débora Monteiro de Oliveira**

Bolsista de Iniciação Científica, Biologia, UniverCidade

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Engenheiro, PhD.

**Renata de Barros Lima**

Co-orientadora, Química.

## **Resumo**

Neste trabalho, buscou-se viabilizar a extração de cobre, por processo biológico, de um concentrado de flotação que contém 37% de cobre e está constituído mais precisamente de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Foram utilizadas, durante o processo de biolixiviação cepas purificadas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* em diversos tratamentos do concentrado de flotação, onde obteve-se solubilização de cerca de 60% do cobre contido. Pode-se então concluir que o processo biológico é viável para a solubilização dos sulfetos de cobre, podendo ser posteriormente recuperado da lixívia quer por cementação quer pela purificação/concentração, por extração por solvente, seguida da eletrorrecuperação desse metal.

## **1. Introdução**

Para a obtenção de cobre a partir de concentrados flotação, converte-se diretamente os sulfetos desse metal, em cobre *blister* (cobre metálico impuro), pelo processo *flash smelting* e, em seguida, afinado eletroliticamente. Este tratamento convencional possui os inconvenientes da geração de Anidrido Sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ), além da emissão de cádmio, arsênio, mercúrio, selênio e bismuto.

A biolixiviação, se mostra bastante atraente no que tange a eliminação de emissões gasosas. O concentrado em questão apresenta cerca de 37% em peso de Cu, constituído, principalmente, de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), sendo esse metal disponibilizado em solução na forma de sulfato. Foram definidos, neste trabalho, os procedimentos experimentais para a recuperação do cobre no concentrado supracitado.

## **2. Objetivo**

A presente pesquisa teve por objetivo analisar a viabilidade técnica da extração de cobre de um concentrado de flotação contendo calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), proveniente da unidade de processamento mineral de uma mineradora de cobre, por processo biológico.

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **3.1 – Lixiviação**

A lixiviação convencional, baseia-se na solubilização dos metais, a partir de seus compostos/minerais por meio de reações químicas e/ou bioquímicas (Marsden & House, 1992).

### 3.2- Lixiviação de sulfetos de cobre:

O processo de lixiviação de cobre era um processo que requeria baixo investimento e custo operacional. O cobre pode ser recuperado por cementação ou por extração por solvente e purificado por deposição em catodo através de eletrodeposição ou eletrorefino, de acordo com a reação abaixo:



### 3.3 - Biolixiviação:

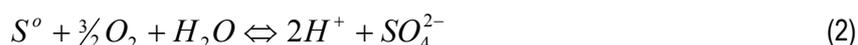
A biolixiviação pode ser definida como um processo natural de dissolução de sulfetos minerais pela ação de bactérias que oxidam tais minerais disponibilizando os metais presentes (Rojas, 1998).

#### 3.3.1- Mecanismo de Biolixiviação

Existem basicamente dois mecanismos de lixiviação de metais pesados por *A. ferrooxidans*.

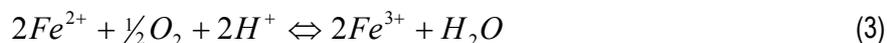
3.3.1.1- Direto: Onde os sulfetos são oxidados com geração de íons sulfato pela bactéria.

*Acidithiobacillus*:

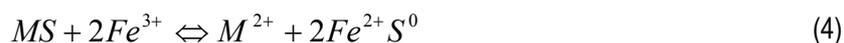


3.3.1.2- Indireto: Onde os íons férricos, produzidos pela oxidação dos íons ferrosos, pela bactéria, reagem quimicamente com os sulfetos metálicos para produzir Fe(II), fechando o ciclo.

*A. ferrooxidans*



*A. ferrooxidans*



onde: MS = sulfeto metálico insolúvel.

O íon férrico é um oxidante potente e como tal é usado na hidrometalurgia para dissolução de vários minerais. No entanto, durante as reações, o íon férrico é reduzido ao íon ferroso que deve ser, em seguida, re-oxidado a  $Fe^{3+}$ , como mostra a Figura 1. Isto é feito geralmente com o oxigênio em presença de ácido (vide equação 3).

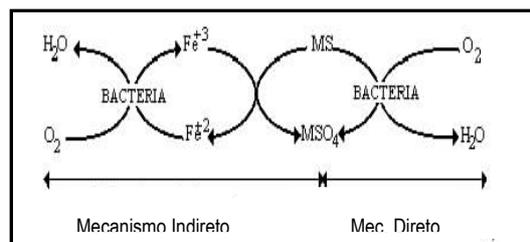


Figura 1 – Mecanismos de Biolixiviação: Direto e Indireto (Smith,1991)

#### 4. Materiais e Métodos

##### 4.1. Concentrado de Flotação

O concentrado de sulfetos de cobre utilizado, foco do estudo, contém cerca de 30% de bonita ( $Cu_5FeS_4$ ) e 70% de calcopirita ( $CuFeS_2$ ).

4.1.1 – Quantificação do teor de cobre no concentrado de flotação: O teor de cobre no concentrado foi determinado pela técnica de fusão seguida de solubilização e análise do cobre em solução por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama ( $C_2H_2$ ).

##### 4.2. Meio de Cultura – T & K

Para a propagação do inoculo microbiano, foi utilizado o meio de cultura T&K (Monteiro, 1998), desenvolvido por Tuovinen & Kelly (1973), com pequenas modificações. Este meio é específico para o cultivo de bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. O referido meio é composto por duas soluções (A e B), cujas composições podem ser vistas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Composição da solução de nutrientes do meio T&K

Solução A	
$(NH_4)_2SO_4$	0.625 g/L
$K_2HPO_4$	0.625 g/L
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.625 g/L

Tabela 2 - Composição da solução sulfato ferroso do meio T&K

Solução B	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	165,5 g/L

Para o preparo do meio de cultura T&K, as soluções A e B foram preparadas, aciduladas com  $H_2SO_4$  10N até pH 1,8 e esterilizadas separadamente. A solução A foi esterilizada em autoclave, a uma temperatura de  $120^\circ C$ , durante 20 minutos, ao passo que a solução de sulfato ferroso (solução B) foi filtrada em membrana Millipore ( $0,45\mu m$ ). 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. Aquisição de linhagens de microorganismos

A linhagem de *Acidithiobacillus ferroxidans* utilizadas neste trabalho foi doada pelo Prof. Dr. Oswaldo Garcia Júnior, UNESP – Universidade Estadual de São Paulo, no Instituto de Química – Departamento de Bioquímica, catalogada como A. f. - S – *Acidithiobacillus ferroxidans*, isolada de uma mina de cobre;

#### 4.4. Manutenção do pH

Para a manutenção do pH, na faixa de 1,8 e 2,2, foi utilizada uma solução estéril de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10N. Para a medição do pH, o eletrodo foi previamente esterilizado (30 minutos de imersão em solução de formaldeído 5% v/v) e para evitar contaminação das amostras, as medições sempre foram iniciadas pelas amostras “controle”, ou seja, pelas amostras que não continham o inóculo microbiano.

#### 4.5. Medição do potencial redox – Eh

A medição do potencial redox foi conduzida utilizando-se um eletrodo de platina contra um eletrodo referência de Ag/AgCl, guardados os devidos cuidados quanto à contaminação das amostras, como praticado em 4.4.

#### 4.6. Análise da concentração de Fe<sup>2+</sup>

A análise de Fe<sup>2+</sup> nas lixívias foi conduzida de imediato, para minimizar a oxidação desses íons a Fe<sup>3+</sup>, ainda no laboratório, por titulação/oxidação com dicromato de potássio.

#### 4.7. Análise da concentração de Cobre e Ferro total

As análises de cobre e ferro total foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).

#### 4.8. Testes de Biolixiviação realizados

Os testes realizados estão descritos na Tabela 3, onde foram utilizadas as bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* nos ensaios ditos inoculados e na ausência das mesmas nos ensaios ditos controles. Em todos os ensaios foram monitorados parâmetros como pH, Eh, concentração de Cu, Fe<sup>2+</sup> e Fe total.

No teste 3, onde o meio T&K foi previamente oxidado, procedeu-se a inoculação do sistema com a linhagem A. f. – S, sendo este sistema agitado a 150 rpm por 2 dias, em incubadora, a 30°C, até a obtenção de cultura característica (coloração avermelhada), o que geralmente acontece num prazo de 2 dias.

A esterilização do meio foi procedida a partir da filtração deste em membrana 0,22µm. Este tipo de teste tem por finalidade separar as células bacterianas do sistema, bem como utilizar como agente lixiviante apenas o Fe<sup>3+</sup> gerado biologicamente.

**Tabela 3** – Descrição dos ensaios realizados durante processo de biolixiviação

	<b>Meio de cultura</b>	<b>Inóculo</b>	<b>Concentrado de flotação</b>
Teste 1	Apenas solução A – 90ml	10% v/v	50g/L
Teste 2	Meio de cultura completo 90mL	10% v/v	50g/L
Teste 3	Meio de cultura oxidado (inoculado e filtrado - estéril)	10% v/v	50g/L
Teste 4	Meio de cultura oxidado (inoculado)	10% v/v	50g/L

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 - Caracterização Mineralógica do Concentrado de Flotação

De acordo com a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama ( $C_2H_2$ ), realizada na Coordenação de análises minerais do CETEM – COAM, obteve-se como resultado 37,3% de teor de cobre presente no concentrado de flotação.

### 5.2 - Caracterização granulométrica do Concentrado de Flotação.

Através da análise granulométrica do concentrado de flotação, verificou-se que cerca de 60% das partículas do concentrado de flotação, encontrava-se com granulometria acima de 325 mesh, o que significa maior susceptibilidade de reação.

### 5.3 – Manutenção do pH

Nos primeiros dias de ensaio, o pH sofreu aumento significativo (de 3,5 a 4), nas primeiras horas de teste, evidenciando a importância da manutenção deste na faixa de 1,8 a 2,2. De posse de tais resultados, observa-se que o processo de oxidação da calcopirita é uma reação que consome ácido (G. Schouten *et al*, 2005). Porém, a partir do 7º dia de lixiviação pode-se constatar que, preferencialmente no Teste 1, houve uma estabilização do pH próximo ao valor de 2,2. Isto ocorreu devido ao consumo de ácido que não está mais tão evidente quanto no início do processo. Ainda nos resultados do Teste 1 (controle), foi observada uma queda no pH a partir do 21º dia, o que pode estar relacionado a uma possível contaminação do sistema.

### 5.4 - Monitoramento do potencial redox – Eh

A partir do vigésimo quarto dia de lixiviação, ocorreu um aumento significativo no potencial redox (de 550 para 700 mV vs. EHP), evidenciando, assim, um aumento considerável no processo oxidativo. É possível também averiguar a diferença do valor do potencial redox nos sistemas inoculados e em seus respectivos controles. Porém, os valores referentes ao controle do Teste 1, a partir do 35º dia, estão próximos aos valores do ensaio inoculado. Tal observação pode estar relacionada a uma possível contaminação do sistema, assim como foi mencionado anteriormente, quando avaliados os valores de pH. Avaliando também os resultados do Teste 4, observa-se que este é o que apresenta maior potencial redox (valor próximo de 800 mV vs. EHP). Este resultado é esperado, já que o teste em questão contém uma maior densidade de microrganismos.

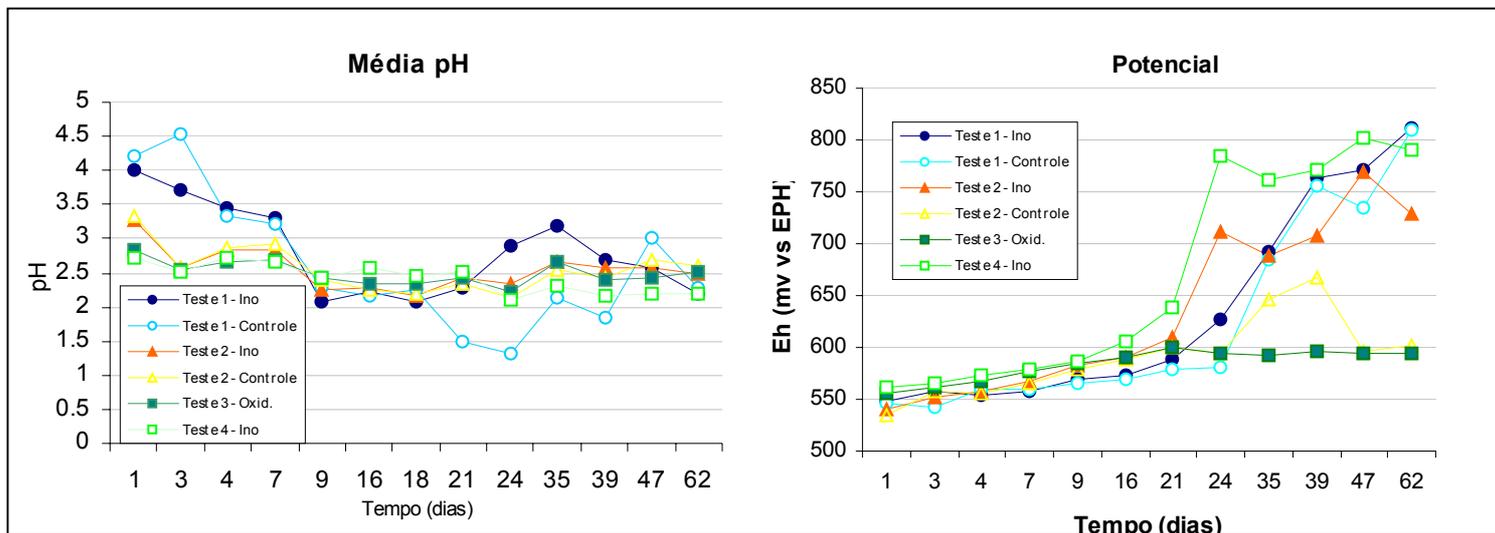


Figura 2 – Curvas de ajuste de pH e monitoramento de Eh

### 5.5 – Concentração de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$

Ao realizar a comparação entre as concentrações de íons ferrosos e íons férricos, como mostra a Figura 3, é possível apreciar, por meio da sobreposição das curvas, que a concentração de  $Fe^{2+}$  diminui, enquanto  $Fe^{3+}$  aumenta, (Testes 2 e 4) evidenciando, assim, a eficiência do processo biológico no que tange a oxidação do concentrado de flotação. Com a diminuição da concentração de  $Fe^{3+}$  espera-se que a concentração de  $Fe^{2+}$  aumente, porém tal comportamento não é observado. Avaliando o potencial redox, nota-se que o mesmo manteve-se crescente, o que nos leva a crer que o íon férrico está precipitando e não reduzindo, como o esperado. A precipitação desse íon se dá na forma de jarosita –  $(K^+, Na^+, NH_4^+, H_3O^+) Fe_3(SO_4)_2 (OH)_6$ . (Mascarin – 1999).

### 5.6 – Concentração de Cobre

No trigésimo oitavo dia, todos os testes inoculados apresentaram uma extração de cobre superior a 67% (12g/L) e avaliando os controles (linhas 2, 4 e 5) é possível observar a diferença de extração, pois estes apresentam resultados inferiores, em torno de 25% de extração, evidenciando a eficiência do 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 contaminação.

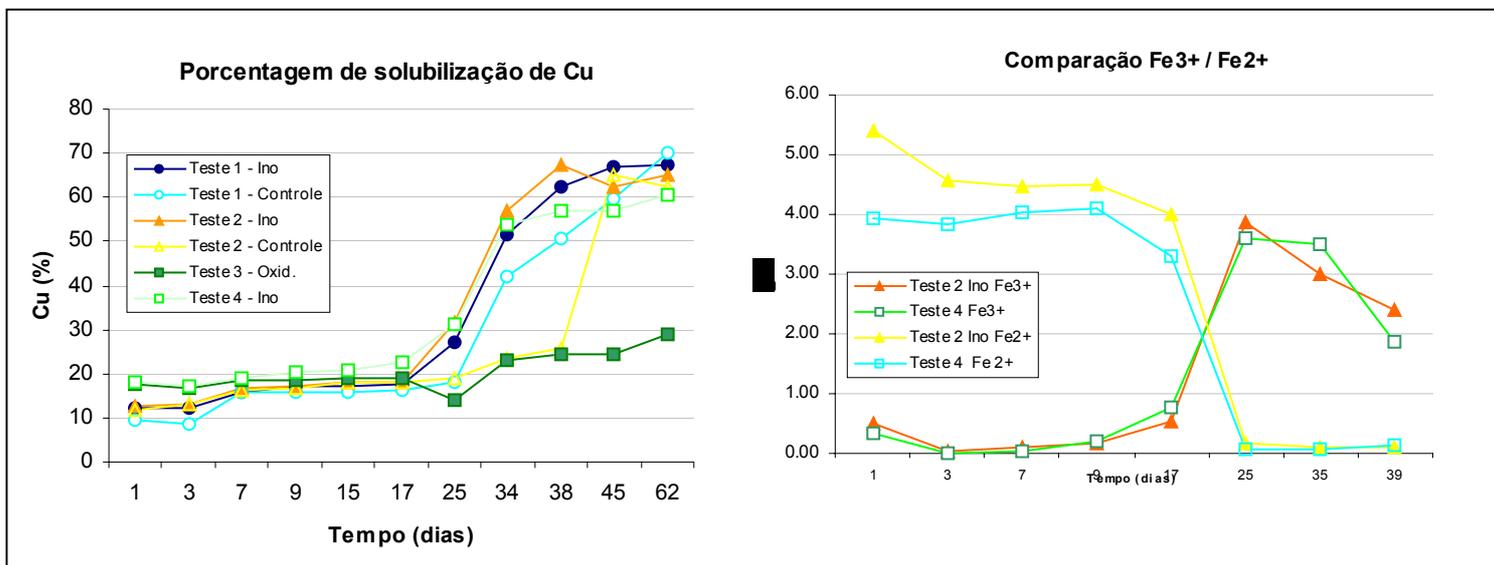


Figura 3 – Curva de porcentagem de solubilização de cobre na lixívia obtida a partir do processo de biolixiviação e comparação das curvas de concentração de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>.

## 6 – Conclusão

As amostras inoculadas conduziram a resultados mais expressivos de extração de cobre do que as amostras abióticas (sem microrganismos), atingindo a maior extração de Cu (67%) com o Teste 2; a oxidação prévia do meio T&k não influenciou na obtenção de resultados superiores de extração de Cu quando comparada aos obtidos com o teste desprovido de oxidação prévia. Com base nos resultados obtidos, nota-se que é necessário um monitoramento diário do pH do sistema durante a biolixiviação. Devido à sua natureza refratária a oxidação biológica da calcopirita mostra-se mais intensa após um período de aproximadamente 25 dias, o que coincide como período de adaptação do microorganismo atuante (*Acidithiobacillus ferrooxidans*). Adicionalmente, de posse dos resultados experimentais, em escala de laboratório, decidiu-se ampliar a escala experimental, desta vez em coluna, com monitoramento e controle computacional das variáveis de processo (pH, vazão de ácido e oxigênio e temperatura), possivelmente em exposição durante a XIV Jornada de Iniciação Científica.

## 7- Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade de realização das atividades de iniciação científica; aos meus orientadores Luis Sobral e Renata Lima, pela orientação e amizade; e a todos que direta ou indiretamente influenciaram na realização desse trabalho.

## 8 - Referências Bibliográficas

- The chemistry of gold extraction - John Marsden and Lain House - Ellis Horwood Limited, England, 1992
- ROJAS, J.J.G, Biotecnología en la Disolución y Recuperación de Metales. Em: CONGRESSO PERUANO DE BIOTECNOLOGIA Y BIOENGENHARIA: Trujillo, Peru, 1998.
- SMITH, E.W.; MISRA. M. **Mineral Bioprocessing**. Univ. Nevada, USA :TMS, 1991.498 pp.
- MASCARIN, D.B.; **Solubilização da calcopirita e da bornita por Thiobacillus ferrooxidans. Dissertação de Mestrado**. 1999 Dissertação (Mestrado) UNESP, Araraquara, São Paulo (Brasil).
- BEVILAQUA, D.; LEITE, A., GARCIA, O.; TUOVINEN, O.; - Oxidation of chalcopyrite by Acidithiobacillus thiooxidans in shake flask, **Process Biochemistry**, p587 - 592, 2002.