

Influência dos micro-organismos nativos na oxidação de sulfetos minerais de cobre em um concentrado de flotação.

Isabella Cesario de Amaral

Bolsista de Iniciação Científica, Química, Souza Marques

Renata de Barros Lima

Orientadora, Química, M. Sc.

Resumo

Este trabalho visou avaliar a ação dos micro-organismos nativos presentes no concentrado de flotação de sulfetos minerais de cobre, fornecendo aos mesmos nutrientes necessários para um bom metabolismo e conseqüente dissolução dos sulfetos minerais para a extração de cobre, metal de interesse no processo. Durante os 70 dias de ensaio foi possível observar a presença de micro-organismos acidófilos mesófilos, termófilos moderados e extremos, alcançando, ao final do processo, uma extração de cobre, de aproximadamente 75%.

1. Introdução

O processo de dissolução de sulfetos minerais, visando à extração de metais de interesse, pode ser catalisado pelo uso de micro-organismos nativos denominando-se biolixiviação ou lixiviação bacteriana. O uso desses micro-organismos reduz custos operacionais desse processo extrativo, pois não existe a necessidade do cultivo microbiano, proporcionando-se, tão somente, um veículo aquoso ácido (H_2SO_4), numa faixa apropriada de pH (entre 1,5 e 2,0), com fornecimento contínuo de oxigênio, garantindo, dessa forma, um ambiente aeróbio, e CO_2 , única fonte de carbono, ambos insumos gasosos garantidos pela insuflação de ar. A biolixiviação de sulfetos vem sendo utilizada na extração de metais, a partir de seus sulfetos minerais, em particular, cobre, níquel, cobalto, zinco e pode ser realizado em tanque agitado, com a utilização de concentrado de flotação, ou em pilha, constituída de partículas grosseiras (na faixa granulométrica de 5 mm a $\frac{1}{2}$ " (Sampson *et al.*, 2005) ou de concentrado de flotação ancorado na superfície de uma rocha suporte.

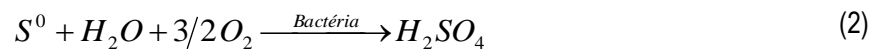
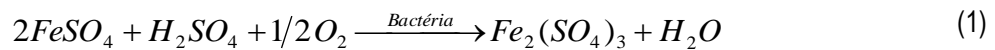
2. Objetivos

O presente trabalho visa avaliar a ação dos micro-organismos nativos presentes no concentrado de flotação de sulfetos minerais de cobre, constituído, particularmente, de calcopirita ($CuFeS_2$) e bornita (Cu_5FeS_4), na bio-extração desse metal.

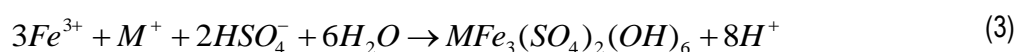
1. Revisão Bibliográfica

Uma vasta gama de sulfetos pode ser oxidada por micro-organismos encontrados, costumeiramente, em drenagens ácidas de áreas mineradas. Como exemplo desses sulfetos minerais podemos citar a pirita (FeS_2), a calcopirita ($CuFeS_2$), a bornita (Cu_5FeS_4), a arsenopirita ($FeAsS$), a esfalerita (ZnS), a pentlandita ($(FeNi)_9S_8$) e pirrotita (FeS). A biolixiviação de sulfetos minerais é baseada na capacidade dos micro-organismos acidófilos em

oxidarem o íon ferroso (Reação 1) e / ou oxidarem espécies reduzidas de enxofre, a exemplo do enxofre elementar (Reação 2). (Mousavi *et al.*, 2006)



A maioria dos sulfetos de cobre tais como calcopirita, digenita, bornita e covelita, pode ser biolixiviada com sucesso por micro-organismos acidófilos mesófilos. No entanto, a biolixiviação da calcopirita (CuFeS₂), o mais abundante e o mais refratário dos sulfetos de cobre, ainda é um desafio devido à sua lenta cinética de oxidação (Zhou *et al.* – 2009). A extração de cobre a partir da calcopirita é o grande desafio das minerações em nível mundial. O principal problema que dificulta a aplicação comercial/industrial da biolixiviação da calcopirita é a sua lenta taxa de dissolução/oxidação devido, em particular, ao seu arranjo cristalino. Em alguns casos, devido a descontroles operacionais, os polissulfetos, a camada de enxofre elementar e a camada de hidróxido férrico precipitado, bem como a jarosita (KFe³⁺₃(OH)₆(SO₄)₂), na superfície mineral, contribuem dificultando a dissolução continuada desse mineral, pois esses produtos insolúveis gerados ancoram na superfície mineral causando sua passivação parcial com conseqüente diminuição da extração de cobre, visto que se restringe a ação das bactérias, o fornecimento de nutrientes, o contato das espécies iônicas oxidantes, a saída dos produtos das reações oxidativas (Fu *et al.*, 2008). A lixiviação de calcopirita ocorre com consumo de ácido. Portanto, de acordo com o avanço da reação de lixiviação, ocorre um conseqüente aumento de pH. Como resultado do aumento de pH, ocorre a precipitação de sais férricos, tais como jarosita. Dessa forma, a biolixiviação deve ser realizada numa faixa de pH mais baixa (1,5 a 2,0), o que resulta em rendimentos extrativos mais elevados devido à menor precipitação desses sais (Vilcáez *et al.*, 2008). Assim, se vê a necessidade de um constante acompanhamento e manutenção dos valores de pH. A Reação 3, a seguir, mostra como a jarosita pode ser formada.



Como o concentrado de flotação de sulfetos de cobre, utilizado no presente estudo, é constituído de, aproximadamente, 30% de bornita (Cu₅FeS₄) e 70% de calcopirita (CuFeS₂), é perfeitamente possível que os micro-organismos obtenham suas fontes de energia a partir desse concentrado de flotação, onde, com a oxidação da calcopirita pelo oxigênio do ar, ocorre a formação de sulfato ferrosos (Reação 4) – fonte de Fe²⁺; porém, este sulfato ferroso produzido é rapidamente oxidado pelo oxigênio na presença de micro-organismos, produzindo sulfato férrico (Reação 5) que ataca a calcopirita formando, ainda, mais sulfato ferroso, repetindo, assim, o ciclo de oxidação (Reação 6):



Por outro lado, a fonte de enxofre pode ser obtida através da formação de enxofre elementar a partir da dissolução indireta da calcopirita, onde este é oxidado por atividade biológica a ácido sulfúrico que mantém o ferro em solução (Reação 7), como mostra a reação a seguir:



O processo GEOCOAT™, desenvolvido pela GeoBiotics, LLC, é um processo de biolixiviação que utiliza uma rocha suporte, podendo ser um minério marginal, minério primário ou, até mesmo, quartzo, recoberta por uma fina camada de concentrado de flotação de sulfetos minerais a ser biolixiviado, possibilitando a formação de uma pilha. Neste trabalho, foi utilizado o concentrado de flotação de sulfetos minerais de cobre, constituído de calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4). A rocha suporte é utilizada em uma faixa granulométrica entre 6 e 25 mm e a camada de concentrado numa espessura de 0,5 a 1,0 mm. A percolação desse leito, com a solução lixiviante com fluxo ascendente de ar dá-se início aos processos bio-oxidativos (Harvey, 2002).

2. Materiais e Métodos

4.1 Concentrado de flotação

O concentrado de flotação utilizado nos experimentos é resultado do processo de flotação de sulfetos minerais de cobre a partir de um minério primário, prospectado na mineração subterrânea, e devidamente moído. O referido concentrado, foco do estudo, contém cerca de 30% de bornita (Cu_5FeS_4) e 70% de calcopirita (CuFeS_2). O teor de cobre desse concentrado, aferido por digestão ácida de uma amostra representativa do mesmo e análise da concentração de cobre na lixívia resultante por Espectrometria de Absorção Atômica, é de 30%.

4.2 Rocha suporte – Minério Primário

A rocha utilizada como suporte do concentrado de flotação foi um minério primário de cobre, contendo cerca de 1 % nesse metal, e o aglomerado mineral resultante utilizado no preenchimento da coluna.

4.3 Solução Lixiviante – Meio de cultura MKM

O meio de Cultura MKM (*Modified Kelly Medium*) é a fonte de nutrientes, contendo N, K, P, e Mg, utilizado em cultivos de micro-organismos e também como solução lixiviante nos ensaios de biolixiviação. A utilização desse meio de cultura propicia o suprimento adequado de nutrientes aos possíveis micro-organismos presentes no concentrado de flotação utilizado na composição do referido aglomerado mineral que constitui a carga a ser utilizada na coluna de biolixiviação. A composição desse meio pode ser visualizada na Tabela 1, a seguir:

Tabela 1. Composição da solução de sais (nutrientes).

Reagente	Concentração
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,4 g/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,4 g/L
H_2PO_4^-	0,04 g/L

O meio de cultura MKM foi utilizado como solução lixiviante, numa diluição de 1:5 e valor de pH igual a 1,7, ajustado com solução de H_2SO_4 concentrado.

4.4 Ensaio de biolixiviação

O preparo da coluna para os ensaio de biolixiviação foi realizado, inicialmente, com o recobrimento da rocha suporte com o concentrado de flotação, a partir de uma polpa de 75% de sólidos em água deionizada estéril. Após o recobrimento do substrato mineral, formou-se um leito desse aglomerado mineral no interior de uma coluna de polipropileno, conforme o esquema de Figura 1 a seguir:

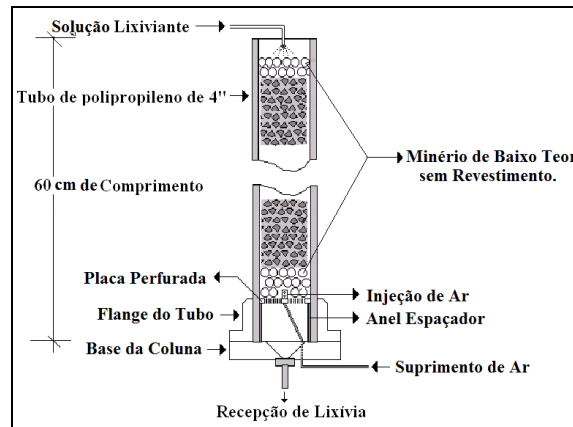


Figura 1 - Sistema reacional utilizado no teste de biolixiviação em coluna.

A solução lixivante foi utilizada na irrigação do leito mineral a uma vazão de 1L/h, de forma a recircular o sistema durante todo o processo. Os parâmetros operacionais foram ajustados/monitorados, como pH (ajustado em 1,7), potencial redox (Eh - mV vs. EPH), concentração das espécies de Fe e de cobre.

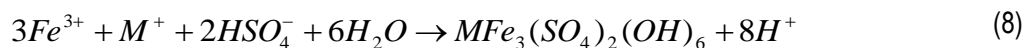
4.5 Ensaio de atividade microbiana

A observação visual (Microscópio ótico) da presença de micro-organismos ocorreu a partir do ensaio de atividade microbiana, onde, no período de mudança de temperatura, uma amostra de rocha suporte recoberta foi retirada da parte central da coluna e colocada em contato com meio de cultura MKM (1:5), com incubação por 10 dias, em distintas temperaturas, para a observação de crescimento e contagem microbiana.

3. Resultados e Discussão

5.1 Ensaio de Lixiviação

Na Figura 2 A, é possível observar a crescente extração de cobre, atingindo, com 70 dias de teste, uma extração superior a 75%. Entretanto, observa-se, também, uma queda na concentração de íons férricos, após o incremento da temperatura para 70°C (Figura 2B), o que pode estar associada à possível precipitação de espécies insolúveis de ferro, como a jarosita ($MFe_3(SO_4)_2(OH)_6^+$), onde M pode ser = K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ ou H_3O^+ . A Reação 8, a seguir, mostra como a jarosita pode ser formada.



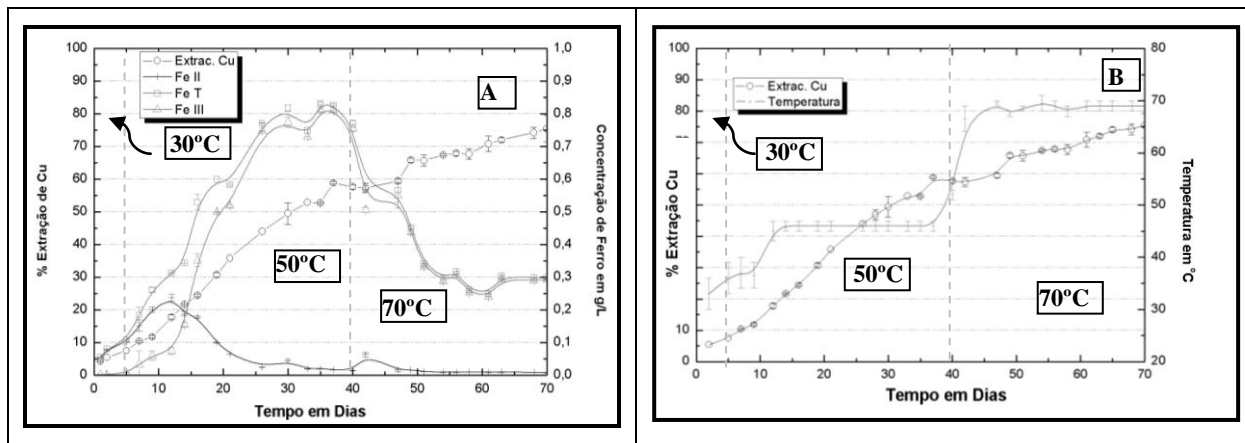


Figura 2: Extração de cobre (%) e concentração das espécies iônicas de ferro (g/L) – A; Extração de cobre e Incremento de temperatura - B.

Essa possível precipitação pode ser evidenciada na Figura 3 C, onde, através dos diagramas de estabilidade termodinâmica do sistema Fe – H₂O, confeccionado a partir da utilização do *software* HSC – Chemistry 6.0, com concentração das espécies solúveis em 10⁻² M e pressão atmosférica, vemos que a 70°C, há formação de espécies insolúveis de ferro em valores de pH menores que 2,0 com potencial redox superior a 0,700 V vs. EPH.

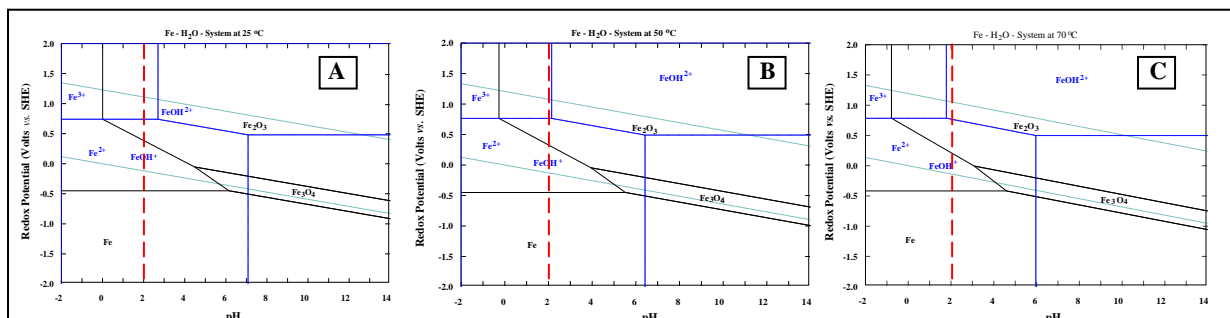


Figura 3 – Diagrama de estabilidade termodinâmica do Sistema Fe - H₂O nas temperaturas 25°C (A), 50 °C (B) e 70 °C (C).

Na Figura 4 A são mostrados o crescimento do potencial redox e da temperatura durante o ensaio, onde se observou uma elevação do potencial, chegando a valores de, aproximadamente, 800 mV vs. EPH. Entretanto, com a elevação da temperatura, por volta do 40º dia de processo, notou-se uma ligeira queda nesse valor de potencial.

O consumo de ácido no ensaio controle foi de 34 g de ácido sulfúrico por kg do concentrado de flotação de sulfetos minerais de cobre utilizado. Da mesma forma, houve um aumento no consumo de ácido com a elevação da taxa de dissolução das espécies minerais de cobre, em outras palavras o consumo de ácido acompanha a cinética de dissolução dessas espécies de cobre.

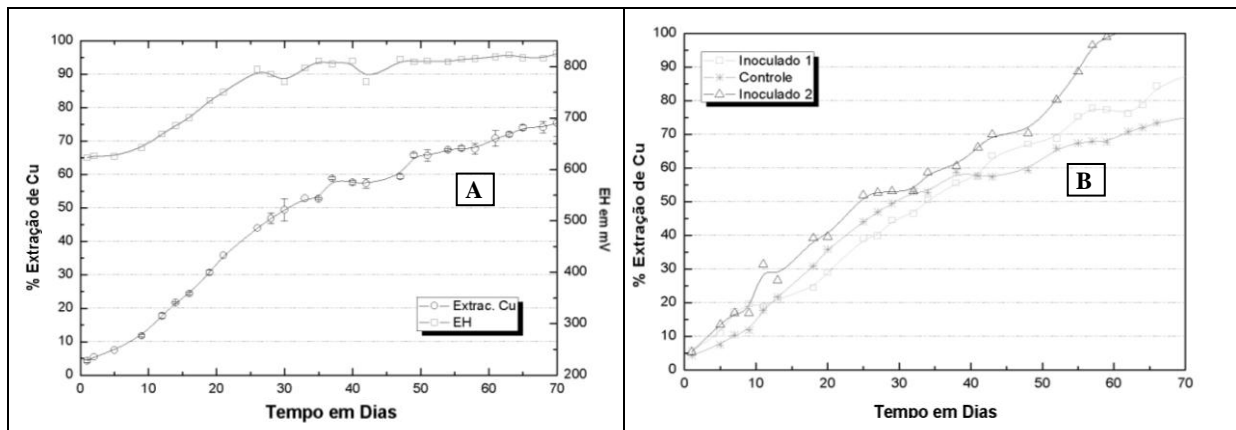


Figura 4 - Extração de cobre e monitoramento do potencial Redox no ensaio controle de lixiviação (A) e Comparação da extração de cobre entre o ensaio controle e o Inoculado.

5.2 Ensaio de atividade microbiana

O ensaio de atividade microbiana foi conduzido conforme descrito no item 4.5 e foi primordial para a observação de micro-organismos durante todo o processo. Na Tabela 2, é realizada uma comparação entre um ensaio realizado anteriormente (Inoculado), onde micro-organismos foram adicionados ao leito mineral (coluna) e o presente ensaio (controle), sem a adição de micro-organismos. Observa-se, durante todo o tempo de processo, a presença de micro-organismos no ensaio controle, porém em menor densidade, quando comparado com o ensaio inoculado.

Tabela 2 – Comparação dos ensaios de atividade microbiana durante os processos inoculados e controle.

Temperatura	Grupo	Dens. (cel/mL)	
		Ens. Inoculado	Ens. Controle
35°C	Mes	4,00E+07	2,58E+07
	Mod	2,00E+07	2,53E+07
	Extr	2,00E+07	0
50°C	Mes	1,28E+07	3,90E+07
	Mod	4,18E+07	3,23E+07
	Extr	2,08E+07	1,28E+07
68°C	Mes	1,20E+07	2,50E+06
	Mod	4,65E+07	2,95E+07
	Extr	2,55E+07	2,50E+06

4. Conclusão

A extração de cobre se mostrou crescente com o aumento da temperatura o que propiciou a oxidação da calcopirita. O ensaio de atividade microbiana comprovou a presença de micro-organismos no concentrado de flotação que atuaram no processo extrativo de cobre. Tal ação microbiana foi observada, não só visualmente, mas também a partir de parâmetros operacionais, evidenciando a ação dos micro-organismos mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos.

5. Agradecimentos

Agradeço à Mineração Caraíba, pela oportunidade do projeto, ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelo apoio logístico e aos meus orientadores Luis Sobral e Renata Lima.

6. Referências Bibliográficas

FU, B; ZHOU, H; ZHANGA, R; QIUA, G. Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus spp.* and *Leptospirillum ferriphilum*. **International Biodeterioration & Biodegradation** **62** (2008) 109–115

HARVEY, T.J.; VAN DER MERWE, W.; AFEWU, K. The application of the GeoBiotics GEOCOAT biooxidation technology for the treatment of sphalerite at Kumba resources Rosh Pinah mine. **Minerals Engineering**, v. 15 , p. 823–829, 2002.

KONISHI, Y.; NISHIMURA, H.; ASAI, S. Bioleaching of sphalerite by the acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*, **Hydrometallurgy** **47** (1998) 339-352.

MOUSAVI, S.M; JAFARI A; YAGHMAEI, S; VOSSOUGH, M; ROOSTAAZAD, R. Bioleaching of low-grade sphalerite using a column reactor. **Hydrometallurgy** **82** (2006) 75–82

SAMPSON, M. I.; VAN DER MERWE, J. W.; HARVEY, T.J.; BATH, M. D. Testing the ability of a low-grade sphalerite concentrate to achieve autothermality during biooxidation heap leaching. **Minerals Engineering** (2005) 18, 427–437.

VILCÁEZ, J.; SUTO, K.; INOUE, C. Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: Temperature–pH–ORP dependence. **INT. J. MINER. PROCESS.** **88** (2008) 37–44

ZHOU, H; ZENG, W.; YANG, Z.; XIE, Y.; QIU, G. Bioleaching of chalcopyrite concentrate by a moderately thermophilic culture in a stirred tank reactor. **BIORESOURCE TECHNOLOGY** **100** (2009) 515–520