

Lixiviação Bio-assistida de Concentrado de Flotação de Sulfetos Minerais de Cobre, em Coluna, Utilizando Consórcios de Micro-organismos Mesófilos e Termófilos

Giselle Vieira dos Santos

Bolsista de Iniciação Científica, Química, Faculdade Souza Marques

Renata de Barros Lima

Orientadora, Química, M. Sc.

Luis Gonzaga Santos Sobral

Co-orientador, Eng. Químico, Ph.D.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a utilização de micro-organismos mesófilos, termófilos moderados e extremos no processo de lixiviação de concentrado de flotação de sulfetos minerais de cobre, na extração desse metal. Os testes foram conduzidos nos moldes do processo GEOCOAT™, utilizando como rocha suporte um minério marginal de cobre objetivando a análise do desempenho dos micro-organismos supracitados de acordo com a temperatura utilizada no sistema reacional. Para garantir as condições ideais de atuação desses micro-organismos, realizou-se a manutenção e ajuste dos valores de pH, temperatura e aferição dos valores de potencial redox e das concentrações das espécies iônicas de ferro e porcentagem de extração de cobre. Em 58 dias foi extraído, aproximadamente, 56% do cobre presente no concentrado de flotação.

1. Introdução

A lixiviação indica qualquer processo de extração ou solubilização seletiva. Convencionalmente, baseia-se na solubilidade dos metais, em soluções adequadas, por meio de reações químicas e/ou bioquímicas.

O processo de biolixiviação baseia-se na atividade de micro-organismos mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos, que suprem suas necessidades energéticas com a oxidação de íons ferrosos e compostos reduzidos de enxofre, para a manutenção de seus metabolismos, tendo como resultado prático a solubilização dos metais de interesse comercial. A presença desses micro-organismos, em solução ou aderida ao mineral, catalisa a dissolução dos sulfetos minerais pela modificação dos mecanismos eletroquímicos de oxidação.

A biolixiviação é largamente reconhecida como um processo atraente sob o ponto de vista econômico e ambiental, visto que requer pequeno gasto com insumos (ácidos e agentes oxidantes), os quais são produzidos pelos próprios micro-organismos, reduzido gasto energético, baixo investimento de capital, baixo custo operacional, reduzida mão de obra especializada na operação em relação aos demais processos de extração de metais, aproveitamento de rejeitos de minérios com teores reduzidos nos metais de interesse, além de não emitir SO₂, como no processo pirometalúrgico. Portanto, a biolixiviação pode ser, ainda, uma alternativa para a exploração de jazidas de pequeno porte, e/ ou longe de centros com a infra-estrutura apropriada.

2. Objetivo

Os ensaios de biolixiviação teve por objetivo extrair o cobre do concentrado de flotação de sulfetos minerais desse elemento, contendo calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4) como os únicos sulfetos presentes. A realização desse processo de lixiviação, em coluna, visou simular o processo de biolixiviação em pilha. A utilização de culturas mistas de micro-organismos acidófilos, que atuam em diferentes faixas de temperaturas, visa acelerar a abertura da calcopirita, mineral altamente refratário aos processos oxidativos, presente no referido concentrado de flotação.

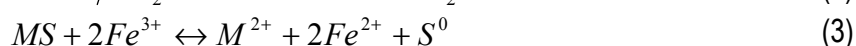
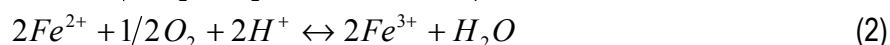
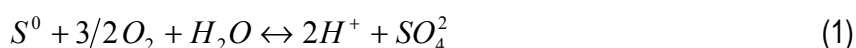
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Lixiviação dos Sulfetos minerais de Cobre

A grande parte de sulfetos secundários de cobre, como calcocita, digenita, bornita e covelita, pode ser biolixiviada com sucesso por micro-organismos mesófilos. No entanto, a lixiviação da calcopirita, um sulfeto mineral primário, ainda é um grande desafio devido à cinética lenta e a baixa taxa de extração. Muitos estudos realizados buscam a possibilidade da utilização de micro-organismos termófilos para melhorar a taxa de biolixiviação da calcopirita ((Brierley, 1990; Gomez *et al.*, 1996). A utilização desses micro-organismos não só auxilia a biolixiviação desses sulfetos minerais como, também, evita a passivação da partícula de calcopirita, pela formação de enxofre elementar, dificultando o processo de biolixiviação (Sandstorm e Petersson, 1997; Gomez *et al.*, 1999a,b). Os micro-organismos utilizados na lixiviação de um mineral podem atuar numa faixa expandida de temperatura (de 30 a 70°C), faixa de pH ácido (de 1,8 a 2,2) e alta relação das concentrações dos íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Suzuki, 2001).

3.2. Mecanismos de biolixiviação

Existem, basicamente, dois tipos de mecanismos de lixiviação de metais a partir de seus sulfetos minerais, o mecanismo direto que é um processo onde a membrana do micro-organismo interage diretamente com o sulfeto, utilizando mecanismos enzimáticos, sugerido, assim, a mudança da denominação do mecanismo para lixiviação por contato (reação 1), e o mecanismo indireto onde as células microbianas não precisam estar em contato com o sulfeto, participando, tão somente, da produção do agente lixiviante (reações 2 e 3), neste caso, os íons férricos:



3.3. Micro-organismos Termófilos

A maioria dos micro-organismos Termófilos é classificada como *Archeas* e, quase sempre, possuem uma parede celular atípica, fato que não os torna capazes de sobreviver em alta agitação, na presença de polpa, devido ao conseqüente cisalhamento que ocorre em sua parede celular. Sendo assim, a utilização desses micro-

organismos é de difícil aplicação industrial (Olson & Clark, 2008). Por outro lado, micro-organismos Termófilos moderados podem tolerar melhor o contato com polpas, apresentando, então, uma vantagem na biolixiviação da calcopirita. (Ehrlich, 2001).

3.4. Biolixiviação em pilha

No processo de biolixiviação em pilha o minério britado é geralmente empilhado sobre uma camada impermeável de PEAD (polietileno de alta densidade), onde, em seguida, é irrigado com a solução lixiviante, que permeia a pilha por gravidade. A lixívia carregada com o metal de interesse (*PLS - Pregnant Leaching Solution*) é recolhida na base da pilha e retorna ao topo da pilha pelo sistema de irrigação até que uma concentração pré-estabelecida do metal de interesse em solução seja alcançada. Essa operação pode durar semanas e até meses em alguns casos. Muitas variáveis podem influenciar esse processo, como por exemplo, pH da solução lixiviante, altura do leito mineral, faixa granulométrica do minério, vazão de irrigação da pilha, permeabilidade do leito mineral, porosidade do minério, aeração, impurezas, a temperatura do PLS, etc. (Philibert *et al.*, 2002; Mellado *et al.*, 2009).

3.5. Processo GEOCOAT™

Em uma rocha suporte, é realizado um recobrimento com o concentrado de flotação a ser biolixiviado. Essa camada de concentrado é estabelecida por pulverização de uma polpa contendo o concentrado de flotação e os consórcios dos micro-organismos.

Um bom recobrimento da rocha suporte está diretamente relacionado com a densidade de sólidos e a viscosidade da polpa. Para que ocorra uma perfeita cobertura da rocha suporte, deve-se trabalhar com uma densidade de polpa de 50 a 60% (m/v). É necessária a utilização de uma faixa granulométrica da rocha suporte de 6-25 mm de tamanho de partícula e que a camada de concentrado de flotação, que recobre essa rocha suporte, tenha uma espessura de 1 mm (Harvey, 2002). A Figura 1 mostra a formação de uma pilha com a rocha suporte devidamente recoberta:



Figura 1. Empilhamento do conjunto mineral (rocha suporte recoberto com o concentrado de flotação) na formação da pilha.

4. Metodologia

4.1. Concentrado de Flotação

Na prática do processo de biolixiviação foi empregado um concentrado de flotação de sulfetos minerais de cobre constituído por cerca de 30% de bornita (Cu_5FeS_4) e 70% de calcopirita (CuFeS_2), com um teor em cobre de, aproximadamente, 30%.

4.2. Micro-organismos Empregados

Os consórcios utilizados nesse estudo foram constituídos de diferentes grupos de micro-organismos provenientes da DSMZ (*Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen* - coleção de cultura alemã) e ATCC (*American Type Culture Collection* - coleção de cultura estadunidense).

4.3. Cultivo de micro-organismos

Foi utilizado o meio de cultura MKM (*Modified Kelly Médium*) para o cultivo dos consórcios microbianos utilizados, cuja composição é apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Composição da solução de sais (nutrientes). Ajuste do pH em 1,7 pela adição de solução de H_2SO_4 a 10N.

MKM	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,4 g/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,4 g/L
KH_2PO_4	0,04g/L

Foi utilizado 10 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e 1% de S° para o cultivo dos micro-organismos mesófilos. Para o cultivo dos micro-organismos termófilos, além de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e S° , foram utilizados 1% de concentrado de flotação, 1% de pirita e 0,2 g/L de extrato de levedura.

4.3. Ensaio de Biolixiviação

Esse ensaio consistiu, inicialmente, no recobrimento de um substrato mineral com o concentrado de flotação de sulfetos de cobre, com o objetivo de formar um leito desse aglomerado mineral, em uma coluna de polipropileno (Figura 2), por onde percolou a solução lixiviante (Meio de cultura MKM com concentração 0,2 vezes) contendo os consórcios dos micro-organismos supracitados.

Os parâmetros operacionais aferidos durante o processo foram: a quantidade de solução lixiviante evaporada, a temperatura do sistema reacional, ajuste de pH do sistema, consumo de ácido (H_2SO_4), potencial redox (E_h), concentrações das espécies iônicas de ferro (Fe^{2+} e Fe^3), e concentração de cobre. O potencial redox das soluções de biolixiviação foram medidos com um eletrodo combinado de platina e, como referência, o eletrodo de $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$ sendo os valores de potencial aferidos convertidos para o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) (APHA, 1992).

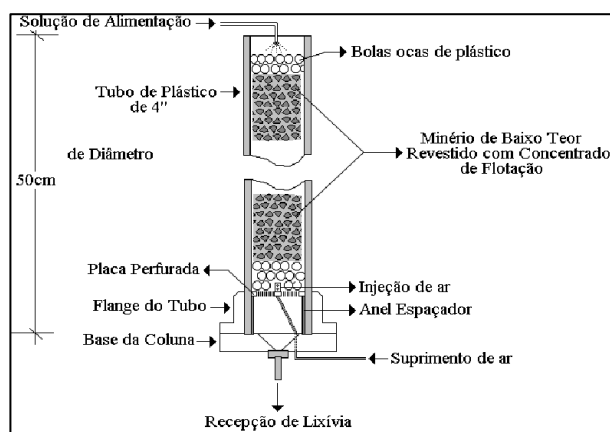


Figura 2. Sistema reacional para a realização do processo de biolixiviação em coluna.

5. Resultados e Discussão

Em virtude dos resultados alcançados anteriormente (Figura 3 A), onde a temperatura foi fixada, por 20 dias, para cada consórcio microbiano, se estabeleceu o seguinte cronograma operacional para o segundo ensaio (Tabela 2).

Tabela 2: Acompanhamento da temperatura da solução lixivante durante o processo de Biolixiviação

Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Dias	1.1.1.1. Grupo de Micro-organismos Atuantes
25 a 35	3	1 ao 3	Mesófilos
35 a 50	37	3 ao 40	Termófilos Moderados
50 a 65	20	40 ao 60	Termófilos Extremos

Como mostrado no figura 3 B, foi realizado um segundo ensaio de biolixiviação, considerando os mesmos parâmetros de controle; alterando-se, entretanto, o tempo de permanência do sistema reacional nas temperaturas típicas de cada consórcio utilizado, visando otimizar a extração de cobre quando da ação de cada consórcio microbiano.

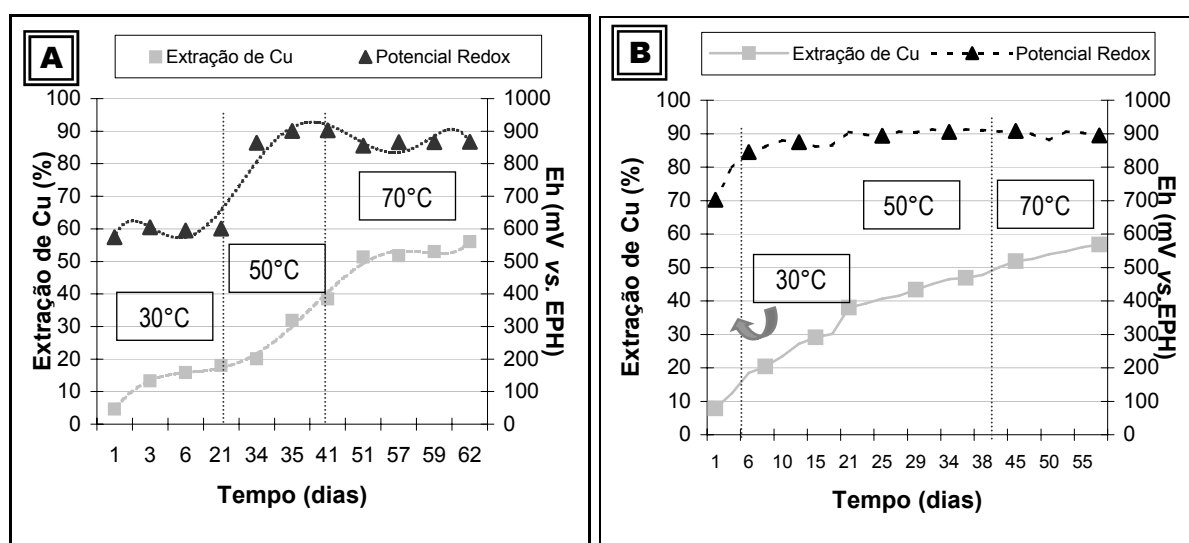


Figura 3: Porcentagem de extração de cobre e valores de potencial redox (mV vs. EPH), em relação às diferentes temperaturas na solução lixiviante do processo de biolixiviação. Ensaio realizado anteriormente [A], ensaio realizado para este estudo [B].

Observa-se na Figura 3 B que a extração de cobre, no ensaio proposto, manteve-se crescente durante todo o processo. Entretanto, avaliando-se a tabela 3, vê-se que a concentração de cobre se manteve sempre crescente. Todavia, a partir do 30º dia de teste, esta concentração se tornou superior a 20 g/L, fato que pode ter influenciado, negativamente, no metabolismo microbiano. Tal fato ocorreu devido ao reator do sistema ser de 2 L de capacidade. Por conseguinte, está previsto, para o próximo período, a repetição desse ensaio, utilizando um reator com maior volume, e espera-se alcançar maior extração de cobre.

Tabela 3: Concentração de cobre, em g/L, na solução lixiviante do processo de biolixiviação.

TEMPO (dias)	CONC. DE Cu (g/L)
1	3,8
10	11,3
20	18,3
30	21,7
40	24,1
50	26,0
58	27,4

Vale ressaltar que apesar da alta concentração de cobre no sistema, foi possível observar, por análise ao microscópio ótico, com a utilização da câmara de Thoma, a presença de micro-organismos. A extração de cobre, no ensaio de biolixiviação em coluna de 60 cm, permaneceu crescente durante todo o processo alcançando, entretanto, extração máxima de, aproximadamente, 57% e valores de potencial redox sempre superior a 800 mV vs. EPH, quando da atuação dos micro-organismos termófilos. Portanto, será avaliado, em um novo ensaio, se a alta concentração de cobre na lixívia (27g/L) possa ter influenciado o processo biológico de extração desse elemento.

6. Conclusões

A alta concentração de cobre na solução lixiviante (27 g/L), influenciou, em princípio, o metabolismo microbiano, não inibindo, por completo, o processo extrativo, visto que foi observada a presença de micro-organismos ao final do processo.

Visando a realização de testes mais extensos e, adicionalmente, taxas mais elevadas de extração de cobre, será utilizado um tanque de lixívia com maior capacidade, sendo necessário que o mesmo contenha, no mínimo, o triplo de capacidade daquele utilizado durante este estudo (de 2L para 6L).

7. 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.

8. Referências Bibliográficas

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 18th Ed. APHA, Washington, DC, 1992.

BRIERLEY, J. A., 1990. **Acidophilic thermophilic archae bacteria: potential application for metals recovery**. FEMS Microbiology 75 (2–3), 287–292.

EHRlich, H.L., 2001. **Past, present and future of biohydrometallurgy**. Hydrometallurgy 59, 127–134

GOMEZ, E., BALLESTER, A., GONZALEZ, F., BLAZQUEZ, M. L., 1999a. **Leaching capacity of a new extremely thermophilic microorganism, *Sulfolobus rivotinct***. Hydrometallurgy 52 (5), 349–366.

GOMEZ, E., BALLESTER, A., BLAZQUEZ, M. L., GONZALEZ, F., 1999b. **Silver-catalysed bioleaching of a chalcopyrite concentrate with mixed cultures of moderately thermophilic microorganisms**. Hydrometallurgy 51 (1), 17–46.

GOMEZ, E., BLAZQUEZ, M.L., BALLESTER, A., GONZALEZ, F., 1996. **Study of SEM and EDS of chalcopyrite bioleaching using a new thermophilic bacteria**. Minerals Engineering 9 (9), 985–999.

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.

MELLADO, M.E., CISTERNAS, L.A., GÁLVEZ, E.D., 2009. **An analytical model approach to heap leaching**. Hydrometallurgy 1–2 (95), 33–38.

OLSON , G. J., CLARK ,T. R.. **Bioleaching of molybdenite**. Hydrometallurgy 93 (2008) 10–15

PHILIBERT, J., VIGNES, P.A., BRÉCHET, Y., COMBRADE, P., 2002. **Métallurgie. Du minerai au matériau**. Cours et exercices corrigés. 2e édition, I vol. Paris: Dunod.

SANDSTORM, A., PETERSSON, S., 1997. **Bioleaching of a complex sulphide ore with moderate thermophilic and extreme thermophilic microorganism**. Hydrometallurgy 46 (1–2), 181–190.

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