

# **Extração de Cobre de Concentrados de Flotação de Sulfetos de Cobre (Calcopirita – $\text{CuFeS}_2$ e Bornita – $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) por Lixiviação Bio-assistida em Coluna utilizando consórcios de microrganismos mesofílicos e termofílicos.**

**Luiz Felipe Gomes Leal**

Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, Faculdade Souza Marques

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Engenheiro Químico, PhD.

**Renata de Barros Lima**

Co-orientador, Química, M. Sc.

## **Resumo**

Esse trabalho buscou viabilizar a extração de cobre por processo biológico, de um concentrado flotação de sulfetos de cobre que contém 37% de cobre sendo constituído de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), a partir do processo de biolixiviação em coluna, usando um minério marginal de cobre como rocha suporte o sulfeto em questão. Foi extraído cerca de 60% de cobre em 60 dias de processo.

### **1. Introdução**

O projeto prevê a disponibilização do cobre das espécies mineralógicas (calcopirita e bornita), através do processo biológico de lixiviação bio-assistida em coluna, em escala semipiloto. Visando agilizar, em particular, a abertura da calcopirita no sentido de atender as expectativas da mineração de cobre que necessita extrair esse elemento, das espécies mineralógicas contidas no concentrado de flotação (calcopirita e bornita), com a brevidade necessária a um custo de processamento atraente, onde serão utilizados consórcios de microrganismos mesofílicos, termofílicos moderados e extremos.

### **2. Objetivo**

Extrair de forma otimizada o cobre contido no concentrado de flotação de sulfetos, provenientes de processos de flotação partir de um minério contendo calcopirita e bornita, dentre outras espécies mineralógicas, dais quais o cobre será disponibilizado, na forma de sulfato de cobre pela Biolixiviação em Coluna.

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1. Biolixiviação**

A solubilização de metais através da aplicação de microrganismos a partir de minérios e da subsequente recuperação de metais de solução, é referida como biolixiviação. Este método econômico para a recuperação de metais a partir de minerais, principalmente minérios marginais e de resíduos da atividade de mineração, que exige investimento moderado nos custos operacionais (Watling, 2006). Além disso, a biolixiviação é geralmente

mais utilizada do que os processos convencionais para a recuperação de metal, como a concentração e de fundição. Esses processos físico-químicos de extração de metal geram dióxido de enxofre, uma das emissões tóxicas que está cada vez mais sendo alvo da legislação regulamentar (Stott *et al.*, 2000; Olson *et al.*, 2003).

### 3.1.1. Mecanismo de Biolixiviação:

Existem basicamente dois tipos de lixiviação de metais pesados, o mecanismo direto (reação 1) e o mecanismo indireto (reações 2 e 3), como mostra a Figura 1, onde o  $Fe^{3+}$  é reduzido a  $Fe^{2+}$  que deve ser, em seguida, re-oxidado a  $Fe^{3+}$ .

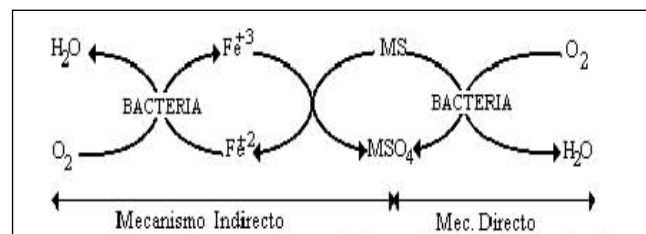
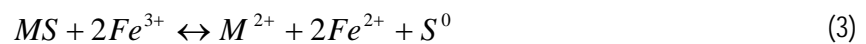
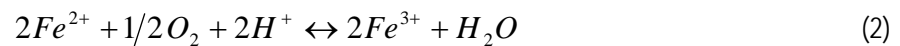
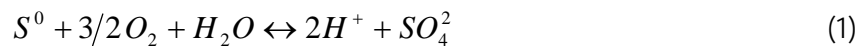


Figura 1. Mecanismo de Biolixiviação: Direto e Indireto (Smith, 1991)

### 3.1.2. A Biolixiviação da Calcopirita:

A calcopirita ( $CuFeS_2$ ) é simultaneamente o mais abundante e os mais refratários dos sulfetos de cobre. O principal problema para a aplicação industrial é a baixa e lenta taxa de dissolução desse sulfeto, Além da formação e precipitação de polissulfetos, camada de  $S^0$ , e hidróxidos férricos, como a Jarosita, sobre a superfície do mineral, pode ser a causa dessa dissolução lenta (Fowler & Crundwell, 1999; Klauber *et al.*, 2001).

### 3.1.3. Biolixiviação de Sulfetos Minerais:

Ocorre com  $pH < 3$  e sua regeneração de  $Fe^{3+}$  por oxidação biológica do  $Fe^{2+}$  é de grande importância devido à oxidação abiótica insignificante do  $Fe^{2+}$  em  $pH < 4$  (Stumm & Morgan, 1981). Na ausência de microrganismos oxidantes de enxofre, mais de 90% dos enxofres de sulfetos são transformados em enxofre elementar (Schippers & Sand, 1999).

## 3.2. Biolixiviação em Coluna:

### 3.2.1. Processo GEOCOAT™:

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, o esquema representativo pode ser vista na Figura 2.

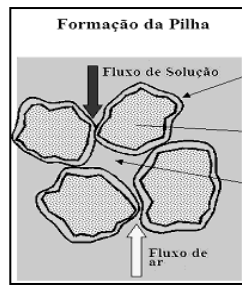


Figura 2. Empilhamento do substrato na formação da pilha, tendo a distribuição da lixívia e a aeração. Em seguida, tal pilha é irrigada em sua parte superior com um spray de solução ácido ( $H_2SO_4$ ) contendo reagentes químicos fundamentais, biomassa e nutrientes.

### 3.2.2. Revestimento de Substrato Mineral com Concentrado de Flotação utilizando o GEOCOAT™:

A quantidade de concentrado incorporado na superfície do substrato mineral pode atingir até 10% da massa total do material que alimenta a pilha. A Figura 3, a seguir mostra, em detalhe, o sistema mecânico utilizado para o revestimento de uma rocha suporte.

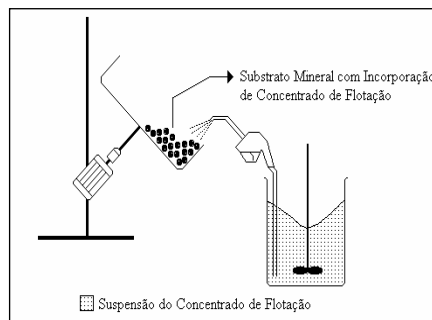


Figura 3. Sistema mecânico utilizado no revestimento de rocha suporte com o concentrado de flotação.

Na Figura 4 A, observa-se o mecanismo supracitado desenvolvido em laboratório e na Figura 4 B, um recobrimento de uma rocha suporte com o concentrado de flotação.



Figura 4. (A) Sistema mecânico de recobrimento; (B) Rocha recoberta com o concentrado de flotação. O recobrimento da rocha suporte com o concentrado de flotação deve ser realizado 24 horas antes de se iniciar as atividades na coluna de biolixiviação, para uma melhor aderência do concentrado de flotação à rocha.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Meio de Cultura – MKM (Modified Kelly Medium):

O Meio de Cultura MKM foi utilizado para proceder ao cultivo e manutenção dos consórcios microbianos utilizados (microorganismos mesofílicos, termofílicos moderados e termofílicos extremos), além de servir como

solução lixiviante durante o processo de biolixiviação. A composição deste meio está descrita na Tabela 1 a seguir:

**Tabela 1** – Composição da solução de sais (nutrientes). Ajuste de pH = 1,7 sendo acidulada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 10N

MKM	
(NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub>	0,4 g/L
MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,4 g/L
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,04g/L

Para a manutenção dos cultivos microbianos, utilizou-se o Meio MKM em concentração dupla e como solução lixiviante, foi utilizada uma concentração de 0,2 vezes desse meio.

#### 4.2. Cultivo Microbiano

Foi utilizado 33,3 g/L de FeSO<sub>4</sub>. 7 H<sub>2</sub>O para cultivo de *A. ferrooxidans*, e 1% de S<sup>0</sup> para o cultivo de *A. thiooxidans*. Para o cultivo de microrganismos termofílicos, além de FeSO<sub>4</sub>. 7 H<sub>2</sub>O e S<sup>0</sup>, foram utilizados 1% de concentrado de flotação, 1% de pirita e 0,2 g/L de extrato de levedura.

#### 4.3. Sistema Reacional

O sistema reacional para a realização do processo de biolixiviação em coluna, nos moldes do processo *GEOCOAT™* pode ser visualizado na Figura 5:

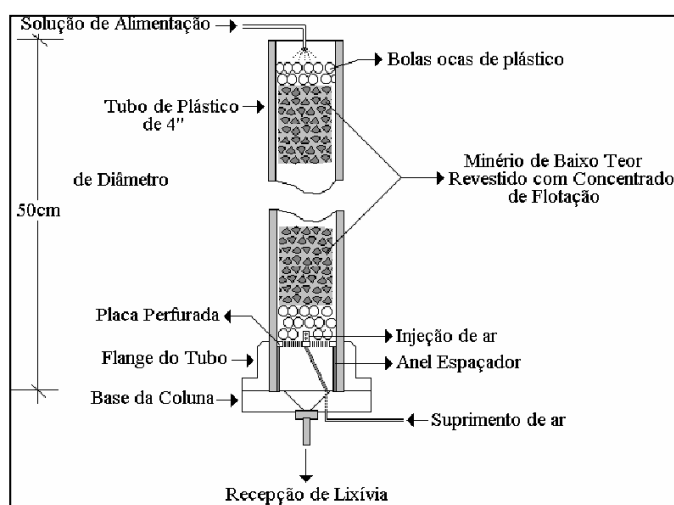


Figura 5. Sistema reacional para a realização do processo de biolixiviação em coluna

A coluna foi preenchida com a rocha suporte, recoberta com o concentrado de flotação e os consórcios microbianos (mesofílicos, termofílicos moderados e termofílicos extremos), em uma concentração de 10<sup>6</sup> cél/ g de concentrado de flotação. O leito de solução lixiviante percolou o sistema com uma vazão de 1 L/h.

#### 4.4. Avaliação dos parâmetros operacionais

Parâmetros como pH, foi constantemente ajustado para valor igual a 1,5, o potencial redox foi monitorado e concentração das espécies iônicas Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, além de porcentagem de extração de cobre foram freqüentemente analisadas.

## 5. Resultados

### 5.1. Ajuste dos valores de pH e Consumo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A Figura 6 mostra a necessidade de ajuste de pH do sistema, visto que a oxidação da calcopirita, consome mais ácido do que produz. De acordo com Hawkes et al (2004), a dissolução dos sulfetos minerais pode ser definida como produtoras de ácido, o que leva a uma diminuição do pH (dissolução da pirita) ou de consumo de ácido, o que leva a um aumento do pH (dissolução da Calcocita). Também é necessário manter o pH do sistema abaixo de 2,0 para que não ocorra a precipitação de Jarosita (K<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>), fato que acarreta a remoção de nutrientes e, ainda, acarretar a passivação das partículas dos sulfetos minerais. Os valores iniciais de pH, são referentes ao ajuste desse parâmetro em 1,5 e os valores finais de pH são referentes às leituras realizadas antes do ajuste, pela adição de ácido, evidenciando a continuidade do processo oxidativo da calcopirita.

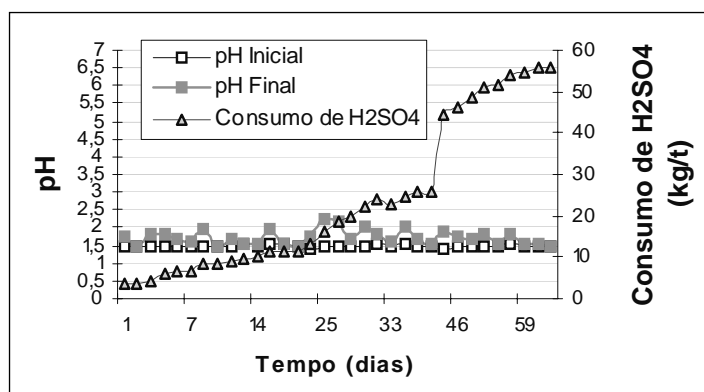


Figura 6. Valores de pH e consumo de ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) durante o processo de biolixiviação em coluna

### 5.2. Porcentagem de extração de cobre e valores de potencial redox

Como pode ser observado na Figura 7, no momento em que é proporcionado um incremento na temperatura do sistema reacional (por volta do 20º dia), que passou de 25 para 50°C – Tabela 2, ocorre um aumento significativo nos valores de potencial redox (de 600 para 900 mV vs. EPH) e conseqüentemente ocorre um aumento na taxa de lixiviação. Esse aumento da taxa de lixiviação está diretamente relacionado com a atuação dos microorganismos característicos dessa temperatura, ou seja, os microorganismos termofílicos moderados, que atuam em uma faixa de temperatura entre 40 – 50°C.

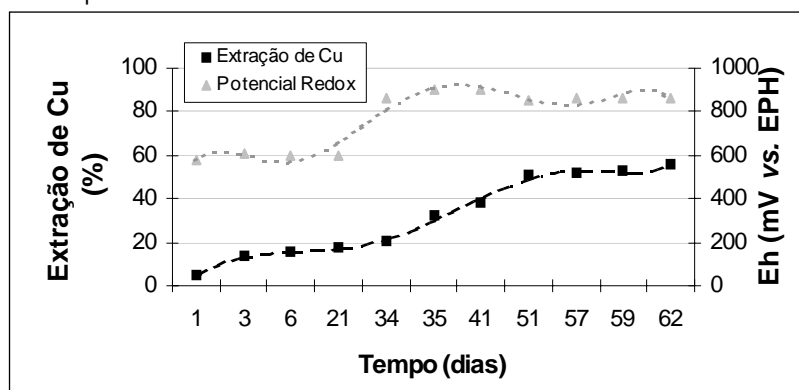


Figura 7. Extração de cobre com os valores de Eh durante o processo de biolixiviação em coluna

Tabela 2. Acompanhamento da temperatura da solução lixiviante durante o processo de Biolixiviação

Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Dias	Grupo de M <sup>os</sup> Atuantes
Ambiente (25°C)	20	1 ao 20	Mesofílicos
40 a 50	20	20 ao 40	Termofílicos Moderados
50 a 65	20	40 ao 60	Termofílicos Extremos

Os experimentos realizados em coluna necessitam de aquecimento por não produzirem calor devido à pequena massa de concentrado de flotação. No entanto, durante o processo de biolixiviação em pilha, espera-se que ocorra a geração de calor.

### 5.3. Monitoramento das concentrações das espécies iônicas de ferro

De acordo com a Figura 8, a concentração de íons férricos é baixa no início do processo de biolixiviação, porém, quando os microorganismos envolvidos no processo iniciam a oxidação dos sulfetos e dos íons ferrosos, a concentração de Fe III aumenta, chegando a 1,8 g/L no 28º dia, voltando a decrescer. Entretanto, a partir do 40º dia, após o incremento de temperatura no sistema reacional, como mostra a Tabela 2, a concentração de íons férricos tende a aumentar, devido a atuação dos microorganismos termofílicos extremos.

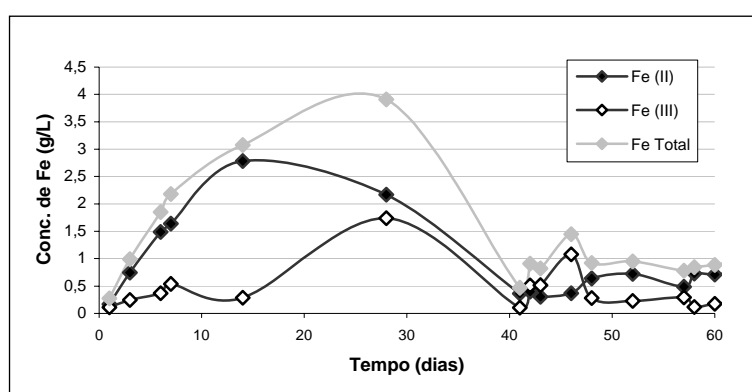


Figura 8. Monitoramento das concentrações (g/L) de Fe II e Fe III, na lixívia do processo de biolixiviação

## 6. Conclusões

A partir das análises dos parâmetros operacionais no processo de biolixiviação, observou-se a importância do controle diário do pH do sistema durante a biolixiviação, visto que foram utilizados microrganismos acidofílicos.

Devido aos resultados monitoramento do potencial redox, para avaliação do processo oxidativo dos sulfetos, como resultado da ação dos microrganismos nesse processo, podemos concluir que, no 62º dia e contendo um potencial redox a 891 mV vs. EPH obteve -se 56% de extração de cobre, evidenciando assim, a eficiência do processo de biolixiviação em coluna. Contudo, podemos concluir que, quando temos um aumento na temperatura, automaticamente haverá um aumento nos valores do potencial redox (Eh), estando diretamente relacionado à aceleração da extração de cobre.

## 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 Renata Lima e Luis Sobral, pela orientação e amizade e aos amigos dos laboratórios 3 e 4 que contribuíram para a realização desse trabalho.

## 8. Referências Bibliográficas

FOWLER, T.A.; CRUNDWELL, F.K. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: bacterial oxidation of the sulfur product layer increases the rate of zinc sulfide dissolution at high concentrations of ferrous ions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, p. 5285–5292, 1999.

HAWKES, R.B.; FRANZMANN, P.D.; PLUMB, J.J. Microbiology of an industrial-scale chalcocite heap bioleaching operation. In: Spry, A., Burt, K., Stiffe, J. (Eds.), Bac-Min 2004 Conference 8–10 November 2004, Bendigo, Victoria, Australia. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton, Australia, pp. 11–17, 2004.

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.

KLAUBER, C.; PARKER, A.; VAN BRONSWIJK, W.; WATLING, H. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. **International Journal of Mineral Processing**, v. 62, p. 65–94, 2001.

OLSON, G. J.; BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. Bioleaching review B: processing in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, p.249 – 257, 2003.

SCHIPPERS, A.; SAND, W. Bacterial leaching of metal sulfide proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, p. 319–321, 1999.

SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER , F.J. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th Ed., Saunders Publishing, 1994.

SMITH. E. W., MISRA. M. **Mineral Bioprocessing**. Univ. Nevada, USA: TMS, pp. 498, 1991.

STOTT, M. B.; WATLING, H.R.; FRANZMANN, P. D.; SUTTON, D. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching, **Minerals Engineering**, v.13 (10 – 1), p. 1117 – 1127, 2000.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasising Chemical Equilibria in Natural waters. **Wiley**, New York, p. 780, 1981

WATLING, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review. **Hydrometallurgy**, v.84, p. 81 – 108, 2006.