

Biolixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre, em batelada, utilizando microrganismos mesofílicos e termofílicos

Gabriella Silva Francisco Pereira

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Orientadores

Renata de Barros Lima

Química, M. Sc.

Luís Gonzaga Santos Sobral

Eng. Químico, PhD.

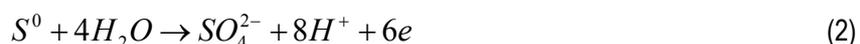
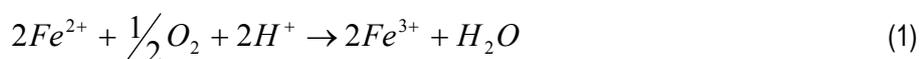
Resumo

O presente trabalho abordou a utilização de microrganismos mesofílicos, termofílicos moderados e extremos no processo de lixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre, contendo cerca de 30% de bornita (Cu_5FeS_4) e 70% de calcopirita ($CuFeS_2$), na extração de cobre. Os testes realizados objetivaram a análise do desempenho desses microrganismos, variando parâmetros específicos, como: a composição da solução salina, a presença de fonte de energia (sulfato ferroso) e a própria inoculação do cultivo (realização de ensaios controle). Para garantir as condições ideais de atuação dos microrganismos, realizou-se a manutenção de pH, temperatura e velocidade de agitação. Por fim, a partir da ação microbiana e com a utilização de fertilizante agrícola N:P:K, alcançou-se uma extração de cobre superior a 85%.

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 também de reações bioquímicas. A biolixiviação, ou lixiviação bio-assistida consiste de um processo natural de dissolução de sulfetos, resultantes da ação de um grupo de bactérias que oxidam sulfetos minerais, disponibilizando os metais presentes em suas formas iônicas solúveis (Rojas, 1998).

Exemplos de metais que podem ser extraídos por biolixiviação são cobre, através da calcopirita, bornita e covelita (CuS), urânio através da uraninita e ouro em uma matriz de arsenopirita ($FeAsS$). Os microrganismos encontrados na lixiviação de um mineral podem atuar numa faixa expandida de temperatura (de 30 a 70°C), faixa de pH ácido (1,8 a 2,2) e alta relação dos íons Fe^{3+}/Fe^{2+} (Suzuki, 2001). De modo geral, os microrganismos acidófilos utilizam como fonte energética íons ferrosos e/ou enxofre elementar, como mostram as equações a seguir (Suzuki, 2001):



2. Objetivo

O presente trabalho objetivou analisar a viabilidade do processo de biolixiviação na extração de cobre a partir de um concentrado de flotação contendo calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4).

3. Materiais e Métodos

3.1. Concentrado de Flotação

O concentrado de flotação de sulfetos de cobre utilizado contém cerca de 30% de bornita (Cu_5FeS_4) e 70% de calcopirita (CuFeS_2).

3.2. Microrganismos e meio de cultura

3.2.1. Microrganismos mesofílicos

Os microrganismos mesofílicos do gênero *Acidithiobacillus* foram representados pelas espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*.

De modo geral, a espécie *A. ferrooxidans* pode ser cultivada em meio de cultura T& K (Tuovinen & Kelly, 1973) e 9K. Como os ensaios realizados apresentam as duas espécies em conjunto, torna-se necessário que o meio de cultura seja comum. Os microrganismos foram cultivados, então, em meio de cultura 9K, onde apenas a fonte de energia é diferenciada.

Composição do meio 9K: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 4,28 g/L, K_2HPO_4 : 0,71 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,71 g/L, KCl: 0,14 g/L e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 0,014 g/L ; fonte de energia: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 147,4 g/L, presente no cultivo de *A. ferrooxidans* e S: 1,0 g/L, no cultivo de *A. thiooxidans*. Esse meio é acidulado com solução de H_2SO_4 10 N até pH 1,8 antes de sua utilização.

3.2.2. Microrganismos termofílicos

3.2.2.1 Termofílicos moderados e extremos

Um Consórcio de microrganismos acidófilos termofílicos moderados foi isolado diretamente do concentrado de flotação. A temperatura ideal para o crescimento desses microrganismos é de 50°C. (Petersen & Dixon, 2002)

No crescimento dos microrganismos termófilos extremos, foram utilizadas as seguintes cepas: *Acidianus brierleyi*, *Acidianus infernus*, *Metallosphaera sedula*, *Sulfolobulus metallicus*, *Sulfolobulus acidocaldarius*, *Sulfolobulus shibatae*. A temperatura ótima para o crescimento desses microrganismos é de 68°C.

O meio de cultura MKM é comumente utilizado para o cultivo de termófilos moderados e extremos.

Solução de sais: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,8 g/L, K_2HPO_4 : 0,8 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,8 g/L.

Solução de fonte de energia: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 25 g/L, S^o: 2,5 g/L, pirita pulverizada: 5 g/L, concentrado de calcopirita: 10 g/L, extrato de levedura: 0,2 g/L. Para o preparo do meio de cultura, é necessário o ajuste do pH da solução para 1,7 com ácido sulfúrico concentrado.

3.2.3. Inoculação de microrganismos

Para todos os cultivos dos microrganismos supracitados, é necessária a inoculação em 10% (v/v) ao meio de cultura.

3.3. Ensaio de lixiviação utilizando microrganismos mesofílicos, termofílicos moderados e termofílicos extremos

Os microrganismos foram utilizados, seqüencialmente, considerando as especificidades das condições de atuação dos mesmos. Dessa forma, durante todo o processo, as variações de parâmetros e as condições regularmente mantidas foram aplicadas para cada microrganismo em questão.

As bactérias mesofílicas iniciaram o processo de biolixiviação. Posteriormente, foram empregados microrganismos termofílicos moderados, seguidos de extremos, seguindo o cronograma abaixo:

- Microrganismos Mesofílicos: 40 dias
- Microrganismos Termofílicos Moderados: 20 dias
- Microrganismos Termofílicos Extremos: 10 dias

Em cada nova etapa, o concentrado de flotação foi filtrado e reutilizado, mantendo a relação sólido-líquido em 10g/L. Os ensaios para avaliação do desempenho dos microrganismos foram realizados variando-se os seguintes parâmetros:

- Solução salina (fertilizante agrícola NPK –10:10:10 - em água de torneira/ reagente químico em água deionizada);
- Composição do meio de cultura em relação à fonte de energia (com/ sem Fe²⁺);
- Presença de inóculo microbiano.

Sendo o pH ajustado, periodicamente, na faixa de 1,5 a 1,8 e a velocidade de agitação mantida em 150 rpm. A temperatura, em cada ensaio, foi mantida constante de acordo com os microrganismos empregados: 30°C, 50°C e 68°C para mesofílicos, termofílicos moderados e termofílicos extremos, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

3.3.1. Teste 1: Ensaio utilizando fertilizante NPK –10:10:10 em água de torneira.

3.3.2. Teste 2: Ensaio utilizando reagente químico em água deionizada.

4. Resultados e Discussões

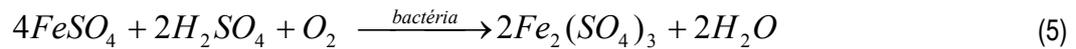
4.1. Análise da ação dos microrganismos

4.1.1. Quanto ao potencial redox (Eh) e pH:

O potencial redox está relacionado com a razão dos íons férrico/ferroso pela equação de Nernst:

$$E = E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (3)$$

Os íons ferrosos, provenientes da dissolução da calcopirita e do meio contendo sulfato ferroso, são oxidados pela bactérias aos íons férricos através, como mostram as equações a seguir:



Dessa forma, observa-se que a razão das concentrações dos íons férrico/ferroso é crescente, e como consequência, o potencial redox tende a crescer durante o processo de lixiviação.

Pela Figura 1, os menores valores de potencial redox encontram-se na curva dos ensaios controle, sem sulfato ferroso e sem inóculo microbiano, tanto para fertilizante quanto para reagente químico. Entretanto, os valores de pico correspondem aos ensaios onde houve inoculação. Pode-se analisar, dentre os ensaios com inóculo, o efeito da adição de sulfato ferroso ao meio de cultura. Como a concentração de Fe^{2+} é maior, mais íons férricos são produzidos e, por isso, os valores de Eh são mais elevados. Os pontos de decréscimo, presentes nos gráficos da Figura 1, relacionam-se ao início de outro ensaio, utilizando novo cultivo. Portanto, através da análise do potencial redox, sabe-se a importância dos microrganismos no que se refere à oxidação de íons ferrosos.

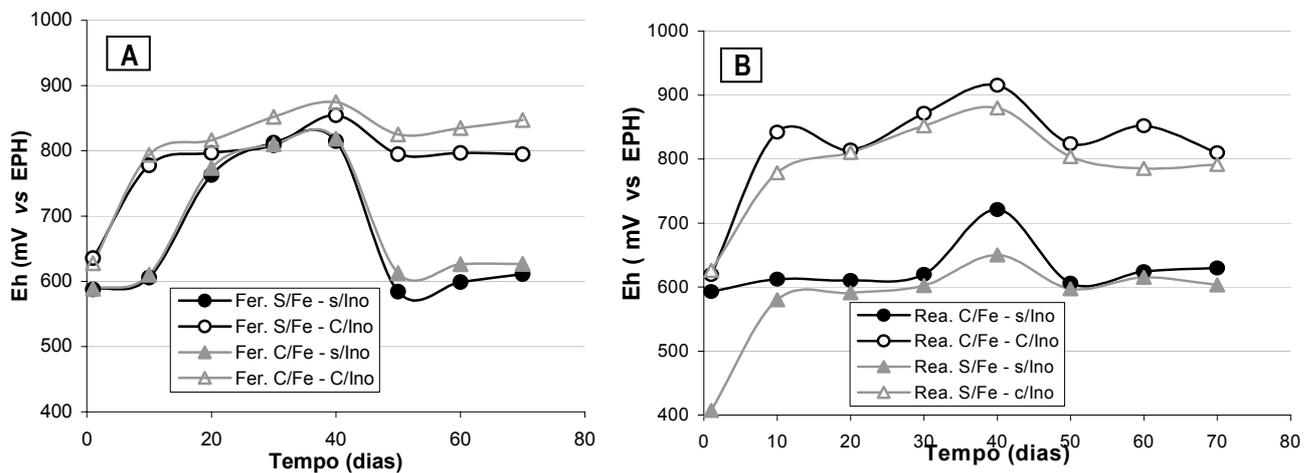
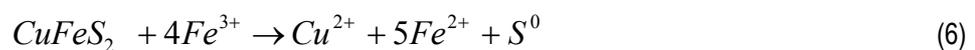


Figura 1 – Leitura do potencial redox, em mV vs. EPH, dos ensaios de biolixiviação utilizando como nutriente fertilizante agrícola (A) e reagente químico (B)

Nos ensaios de biolixiviação, todos os microrganismos utilizados são acidófilos. Por isso, a manutenção do pH foi de suma importância para o processo de lixiviação. Os valores de pH nos gráficos da Figura 2, a seguir, correspondem à verificação desse parâmetro antes do ajuste do mesmo na faixa ótima de 1,5 a 1,8 para a identificação da ação dos microrganismos. Isso se deve ao fato do enxofre elementar, formado pela dissolução da calcopirita, ser oxidado, por atividade biológica, a ácido sulfúrico, acidificando o meio, segundo as reações:



Nos testes contendo inóculo microbiano e sulfato ferroso foram observados valores de pH mais baixos, devido a uma maior concentração de Fe^{3+} (produto da oxidação), deslocando o equilíbrio da reação (6) para a formação de enxofre elementar, com conseqüente geração de ácido sulfúrico (7).

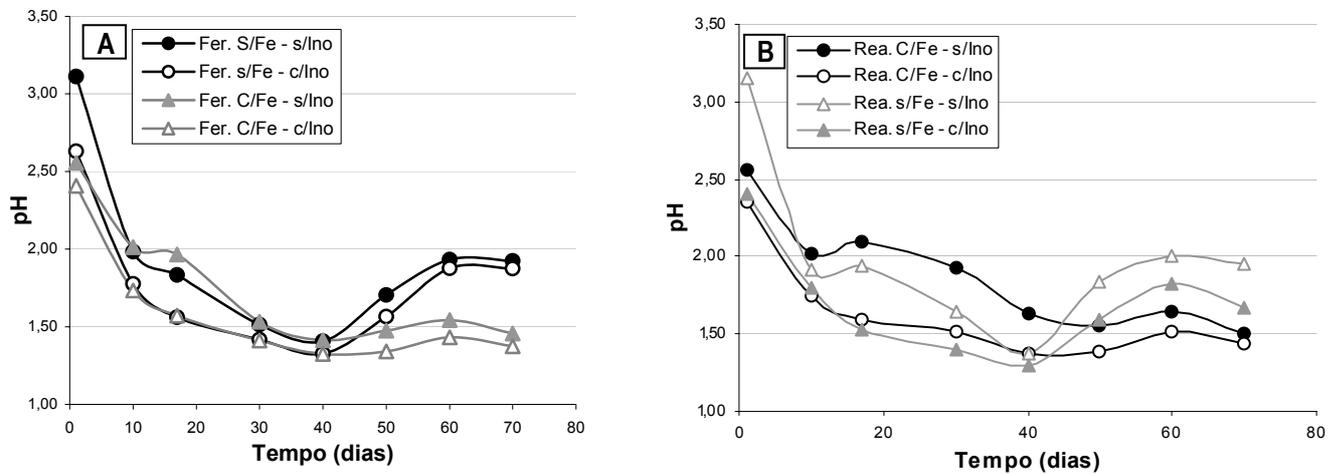


Figura 2 – Valores de pH inicial dos ensaios de biolixiviação utilizando como nutriente fertilizante agrícola (A) e reagente químico (B)

4.1.2. Quanto à concentração de íons ferrosos e íons férricos:

A Figura 3, a seguir, evidencia o processo de lixiviação, utilizando fertilizante agrícola NPK – 10:10:10 em água de torneira, meio reacional contendo sulfato ferroso e inóculo microbiano.

Ao realizarmos a comparação entre as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} durante a utilização de microrganismos termofílicos extremos, é possível concluir que a concentração de Fe^{2+} diminui, enquanto a concentração de Fe^{3+} aumenta. Isso, porque os microrganismos presentes no meio oxidam os íons ferrosos, conforme visto na equação (5). Tal oxidação é evidenciada na Figura 1, onde é possível observar um aumento no potencial redox (819 mV vs. EPH a 840 mV vs EPH) durante o ensaio mencionado – utilizando-se fertilizante agrícola, com sulfato ferroso e inóculo microbiano. Esse aumento da concentração de íons férricos é importante para extração de cobre, segundo a reação (6), com conseqüente deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de Cu^{2+} .

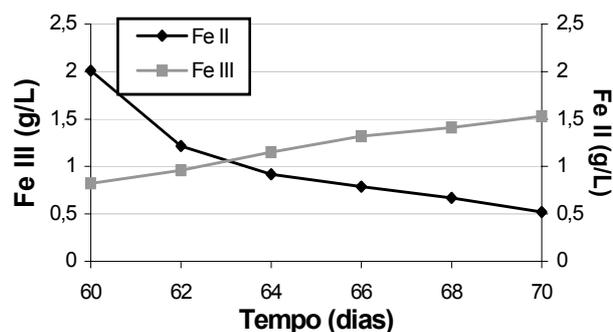


Figura 3 – Comparação das concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} , em g/L, na lixívia obtida a partir do processo de biolixiviação utilizando microrganismos termofílicos extremos.

4.1.3. Quanto à extração de cobre:

De acordo com os valores de potencial redox, pH e concentração de íons férricos e ferrosos, o ensaio onde foi utilizado fertilizante agrícola como nutriente, para o metabolismo microbiano, foi o que apresentou melhor extração de cobre – 86% de extração. Tal resultado é corroborado pelo difratograma apresentado na Figura 5 B, onde se observa a redução acentuada do pico referente à espécie mineralógica calcopirita, quando comparado com o difratograma da Figura 5A.

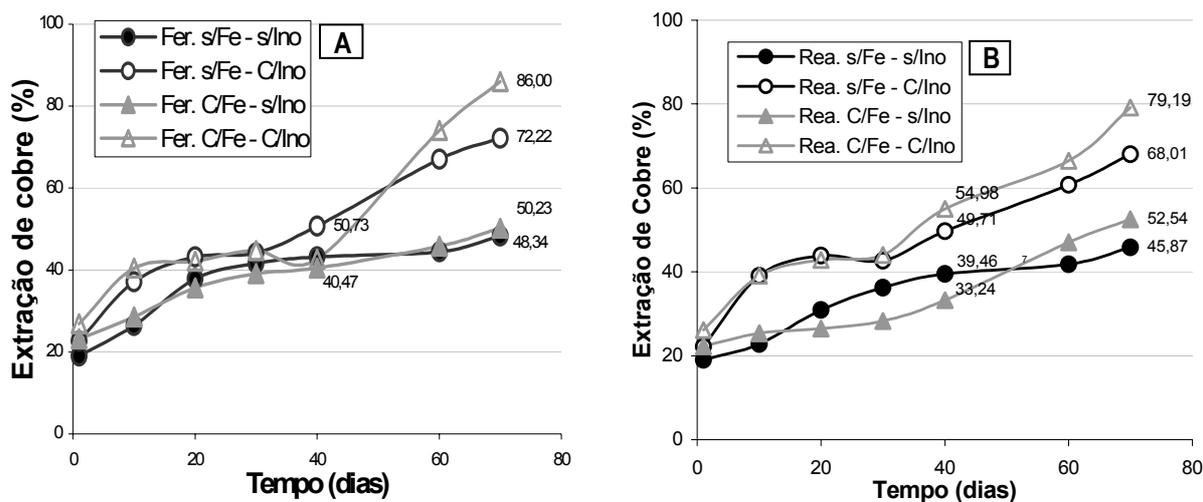


Figura 4 – Porcentagem de extração de cobre, durante o processo de biolixiviação utilizando como nutriente fertilizante agrícola (A) e reagente químico (B).

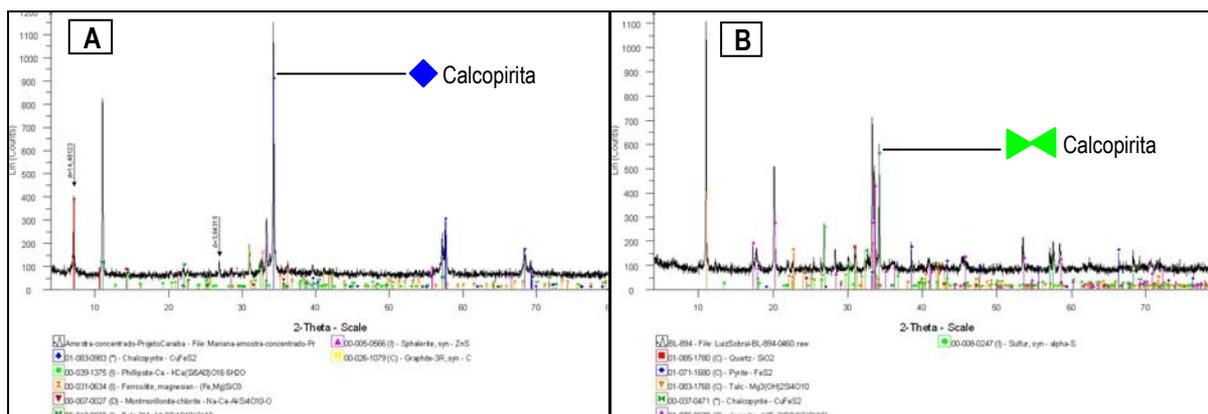


Figura 5 – Difratogramas correspondentes às análises semiquantitativas das espécies mineralógicas constituintes do concentrado de flotação antes do processo de biolixiviação (A) e após o processo de biolixiviação (B), utilizando como nutriente fertilizante agrícola.

5. Conclusões

A partir das análises dos parâmetros operacionais no processo de biolixiviação, observou-se a importância do controle do pH, visto que foram utilizados microrganismos acidofílicos; monitoramento do potencial redox, para a avaliação do processo oxidativo dos sulfetos, como resultado da ação dos microrganismos nesse processo.

Observou-se que o potencial redox manteve-se acima de 800 mV vs. EPH indicando a efetividade dos microrganismos utilizados na manutenção da concentração dos íons férricos, responsáveis pelo processo oxidativo dos sulfetos minerais.

Tanto na utilização de fertilizante agrícola quanto de reagentes químicos, observou-se que o pH dos ensaios contendo fonte de energia (íons ferrosos) manteve-se, a partir do 40º dia, com valores inferiores aos dos ensaios na ausência de íons ferrosos, evidenciando a importância dos mesmos.

O monitoramento das concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} foi ilustrado tão somente pelo ensaio utilizando fertilizante agrícola, fonte de energia e inóculo microbiano, na etapa de atuação dos microrganismos Termofílicos Extremos, possibilitando observar uma intensificação da oxidação do íon ferroso a íon férrico a partir do 62º dia.

O ensaio onde foi utilizado fertilizante agrícola apresentou melhor extração de cobre – 86% de extração. Esta extração é condizente com os difratogramas apresentados na Figura 5, onde a redução do pico referente à calcopirita é evidenciada.

6. Seção Agradecimentos

Agradeço à Mineração Caraíba, pela oportunidade do projeto, ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelo apoio logístico, aos amigos dos laboratórios 3 e 4 CPMA/SPMB e aos meus orientadores Luis Sobral e Renata Lima.

7. Referências Bibliográficas

- J. PETERSEN *, D.G. DIXON **Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate** Minerals Engineering 15 p.777–785, (2002)
- ROJAS, J. J. G. **Biotecnología en la Disolución y Recuperación de Metales**. In: CONGRESO PERUANO DE BIOTECNOLOGIA Y BIOENGENHARIA, Trujillo, Peru, 1998.
- 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).
- 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 $^{14}CO_2$ – fixation and iron oxidation as measures of growth**. Arch. Microbiol. v.1, p. 205-210, 1979.