

BIOLIXIVIAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIO CONTENDO SULFETOS SECUNDÁRIOS DO METAL

E. A. R. Rojas, J. C. Balarini, A. Salum, T. L. S. Miranda.
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901.
email: tania@deq.ufmg.br

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo estudar a influência de alguns parâmetros operacionais na lixiviação bacteriana de cobre a partir de um minério contendo sulfetos secundários desse metal. A metodologia utilizada envolveu, primeiramente, uma caracterização mineralógica do minério, em diferentes granulometrias, observando-se uma tendência no aumento do teor, tanto de cobre como de ferro, com o aumento do tamanho das partículas. Em seguida, foram realizados ensaios de bancada para o estudo da biolixiviação, utilizando-se uma cultura de bactérias do gênero *Acidithiobacillus* (*Acidithiobacillus ferrooxidans*). Foram avaliados os efeitos das concentrações iniciais de Fe^{2+} (1 a 10 g.L^{-1}) no meio de cultura, da porcentagem de sólidos no reator (1 a 10% m/v) e da granulometria (-52 μm a +148 μm) do minério na cinética de lixiviação de cobre. Os resultados obtidos apontam um mecanismo indireto para o processo de extração do cobre, em que as bactérias oxidam o Fe^{2+} a Fe^{3+} e este, por sua vez, constitui-se no agente oxidante que torna possível a lixiviação do metal de interesse. A extração de cobre mostrou-se independente da granulometria do minério e das concentrações iniciais de Fe^{2+} para concentrações desse íon acima de 2 g.L^{-1} . Observou-se, também, um decaimento na taxa de extração de cobre com o aumento da quantidade de sólidos adicionada ao reator. Com a biolixiviação, foi possível extrair mais de 90% do cobre presente no minério, quando o processo foi realizado sob as seguintes condições experimentais: percentual de sólidos na polpa igual a 1% m/v, $T = 34\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4\text{ g.L}^{-1}$, granulometria de -52 μm a +44 μm , $\text{pH} = 1,8$ e velocidade de agitação igual a 120 min^{-1} .

PALAVRAS-CHAVE: biolixiviação de cobre, calcocita, covelita, sulfetos secundários de cobre.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os processos de extração de cobre, a biolixiviação, processo pelo qual as bactérias promovem a solubilização do cobre dos sulfetos que os contêm, tem hoje uma grande aceitação. Ela é utilizada nos países produtores de cobre a partir de sulfetos como calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS) e bornita (Cu_5FeS_5) (Lima, 2001). A potencialidade da biolixiviação decorre de uma série de fatores, dentre os quais podem ser citados: a economia de insumos utilizados (ácidos e agentes oxidantes), pois a própria bactéria produz tais insumos a partir de substratos presentes no referido minério; baixa demanda de energia, se comparado com um processo pirometalúrgico, e mesmo um processo hidrometalúrgico em que se utilizam agitadores (lixiviação ácida agitada, como exemplo), baixo investimento de capital inicial e baixo custo operacional, devido à simplicidade das instalações, reduzida necessidade de mão de obra especializada na operação e não poluição atmosférica.

Os sulfetos secundários de cobre de baixo teor são encontrados amplamente na natureza, porém estudos que levem a um conhecimento dos mecanismos de lixiviação desses minerais são pouco difundidos. Vários são os estudos envolvendo tais minerais, principalmente, utilizando materiais sintéticos ou concentrados (Falco *et. al.*, 2003; Acar *et. al.*, 2005 e Sakaguchi *et. al.*, 1976).

Uma abordagem que deve ser levada em consideração no estudo da lixiviação de minérios contendo sulfetos secundários de cobre é a possibilidade de integração entre os processos de lixiviação química e bacteriana. Na lixiviação química em solução ácido-férrica em meio contendo sulfato, o Fe^{3+} se reduz a Fe^{2+} fazendo com que as soluções de lixiviação percam seu poder oxidante. Para a recuperação do potencial de oxidação da solução lixiviante, uma alternativa poderia ser a oxidação do ferro ferroso, mediante um processo de bio-oxidação e, então, o retorno da solução recuperada ao reator de lixiviação química, com um melhor aproveitamento dos dois processos.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho envolveu, primeiramente, uma caracterização mineralógica de amostras de minério secundário de cobre, em um equipamento de difratometria de raios-X da marca Philips Analytical, com a finalidade de caracterizar, qualitativamente, as diferentes fases cristalinas presentes no minério, nas diferentes faixas granulométricas.

A análise química do minério foi realizada após a abertura do material com água régia, uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$). As concentrações do cobre, ferro e outros elementos no minério foram determinadas empregando-se a técnica de absorção atômica em um equipamento GVC Avanta. Foi feito, também, um quarteamento do minério, nas diferentes faixas granulométricas, e diferentes amostras foram separadas para realização de ensaios com o objetivo de se determinar os parâmetros cinéticos associados à biolixiviação dos sulfetos secundários de cobre (calcocita e covelita).

Para o estudo da biolixiviação, foram utilizadas bactérias do gênero *Acidithiobacillus* (*Acidithiobacillus ferrooxidans*), gentilmente cedidas pelo Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis (NVMM) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Esses micro-organismos foram isolados na mina de sulfetos de Morro Agudo (Votorantim Metais) e cultivados em presença de sulfeto de zinco por cerca de 3 anos (Pina, 2006).

Os experimentos foram realizados em batelada, em erlenmeyers de 250 mL, dispostos em banho-maria com agitação, com movimento recíproco Dubnoff, da marca Nova Ética (modelo 304/D), contendo 100 mL de solução. Nesse estudo, foram avaliados, separadamente,

os efeitos da concentração inicial de íon férrico ($1 - 10 \text{ g.L}^{-1}$) no meio de cultura, da porcentagem de sólidos na polpa ($1 - 10 \text{ \% m/v}$) e da granulometria ($-210 \mu\text{m} +44 \mu\text{m}$) do minério.

Para o crescimento da cultura bacteriana, utilizaram-se 100 mL de uma solução contendo 10 % v/v do meio Norris (meio de cultura constituído de 4 g.L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 8 g.L^{-1} de

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4 g.L^{-1} de K_2HPO_4), 10 % v/v de inóculo bacteriano e 4 g.L^{-1} de Fe^{2+} , na forma de sulfato ferroso, como substrato energético.

Em todos os ensaios de biolixiviação, foram mantidos constantes a temperatura (em 34°C) e o pH (em torno de 1,8), ajustado, quando necessário, pela adição de solução 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 ou 3 mol.L^{-1} de NaOH. As perdas de água foram compensadas pela adição de água destilada. O pH e o Eh da polpa eram medidos em intervalos de tempo regulares, conforme apresentado na Tabela I.

Tabela I - Níveis das variáveis na lixiviação bacteriana.

Variável	Níveis				
$[\text{Fe}^{2+}] (\text{g.L}^{-1})^*$	1	2	4**	6	10
% de sólidos (m/v)*	1**	3	5	7	10
Granulometria (μm)*	-52 +44**	-105 +75	-210 +148		
* Com tempos de amostragem 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11 e 14 dias.					
** Nível mantido constante em todos os experimentos, exceto quando os efeitos da própria variável são avaliados.					

Durante os ensaios, as concentrações de cobre dissolvido e de ferro total foram acompanhadas mediante a retirada de 1 mL de amostra, em intervalos regulares de tempo, as quais eram analisadas pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. A concentração de Fe^{2+} era obtida por titulação com solução padronizada de dicromato de potássio 1,0 N e a concentração de Fe^{3+} era determinada por diferença entre a concentração em ferro total e a concentração em Fe^{2+} .

Para se avaliar o crescimento bacteriano, foram realizados experimentos de controle, conduzidos na presença de Timol, o qual atua como bactericida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Química e Morfológica do Minério.

Análises mineralógicas da amostra cabeça e de amostras correspondentes às granulometrias $-210 \mu\text{m} +148 \mu\text{m}$ ($-70\# +100 \#$), $-105 \mu\text{m} +75 \mu\text{m}$ ($-150\# +200 \#$) e $-52 \mu\text{m} +44 \mu\text{m}$ ($-270\# +325 \#$) do minério foram realizadas utilizando a difração de raios-X. Os resultados mostraram que as fases dos sulfetos calcocita e covelita são as mais abundantes em conteúdo de cobre. Observou-se, também, a presença majoritária de silicatos no minério, principalmente na forma de quartzo, que impossibilitaram uma análise mais detalhada dos sulfetos presentes na amostra, pois os silicatos como o quartzo atuam como fortes interferentes da técnica (picos de amorfização).

A amostra cabeça foi submetida à análise química, mediante abertura com água-régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) e, em seguida, foram determinadas as concentrações dos metais presentes,

pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. Na Tabela II, são apresentados os resultados, em porcentagem de metal no minério, para a amostra cabeça e, na Tabela III as concentrações de cobre e ferro, em porcentagem no minério, nas diferentes granulometrias em que foram realizados os experimentos.

Tabela II - Análise química do minério secundário de cobre (amostra cabeça).

Elemento	Fe	Cu	Al	Mg	Ti	Zn
Porcentagem no minério	2,32	2,24	1,44	0,09	0,05	traços

Tabela III - Análise química do minério secundário de cobre nas diferentes granulometrias.

Granulometria (μm)	Elemento	
	Cu (%)	Fe (%)
-52 +44	1,37	2,36
-105 +75	1,92	2,80
-210 +148	2,18	3,43

De acordo com os resultados obtidos, observou-se uma tendência no aumento do teor, tanto de cobre como de ferro, com o aumento do tamanho das partículas. Esses resultados sugerem a existência de algumas estruturas mais resistentes à moagem que outras, de maneira que, provavelmente, haja uma concentração dos minerais sulfetados de cobre em granulometrias mais elevadas.

3.2. Biolixiviação

Influência da concentração inicial de Fe^{2+} - Na Figura 1, é apresentada a evolução da porcentagem de extração de cobre com o tempo, em função da concentração inicial de Fe^{2+} . Nota-se que, para concentrações de Fe^{2+} a partir de 2g.L^{-1} , a taxa de lixiviação de cobre independe da concentração inicial desse íon, alcançando cerca de 90% de extração. Pina (2006), em seu estudo de lixiviação bacteriana de concentrados de sulfetos de zinco, utilizando uma cultura de micro-organismos do gênero *Acidithiobacillus ferrooxidans*, cultivados em meio de cultura (Norris), observou que, para concentrações iniciais de Fe^{2+} acima de 4g.L^{-1} , o percentual de extração do zinco e a concentração de micro-organismos eram independentes da concentração inicial de Fe^{2+} . Entretanto, para concentrações menores que 4g.L^{-1} de Fe^{2+} , tanto o percentual de extração de zinco como a concentração bacteriana foram inferiores, provavelmente, pela carência do substrato energético (Fe^{2+}), o que resultou na carência de agente oxidante (Fe^{3+}) como produto do metabolismo bacteriano, necessário para a lixiviação do zinco (mecanismo indireto).

Para manter uma margem de segurança, a qual permitisse um desenvolvimento adequado das bactérias, a concentração do substrato energético Fe^{2+} , utilizada em todos os experimentos de biolixiviação subsequentes, foi igual a 4g.L^{-1} .

No experimento de controle (ausência de micro-organismo), devido à ausência de micro-organismos que pudessem catalisar a oxidação de Fe^{2+} , não se observou uma extração significativa de cobre. Esse fato, sem descartar os outros mecanismos, evidencia o mecanismo indireto como sendo o principal mecanismo pelo qual a bactéria atua no processo de biolixiviação. Acar *et al.*, (2005), Falco *et al.*, (2003) e Sakaguchi *et al.*, (1976) também apontaram o mecanismo indireto como o principal mecanismo na biolixiviação de cobre a partir da calcocita e/ou covelita.

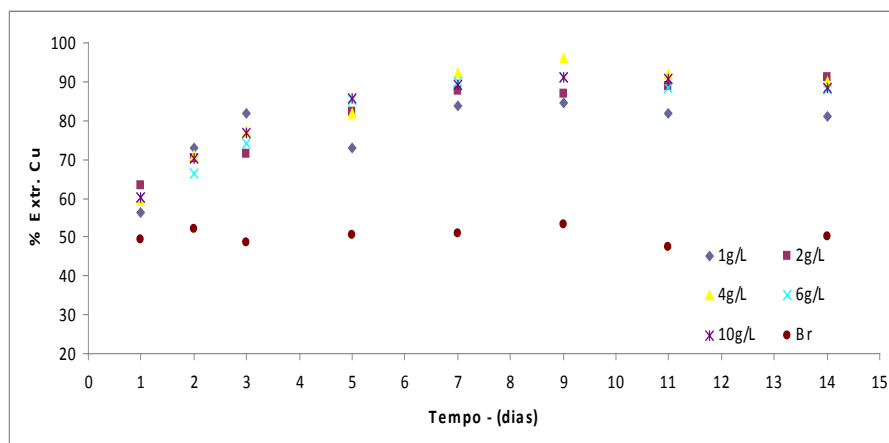
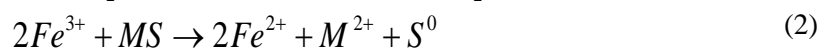
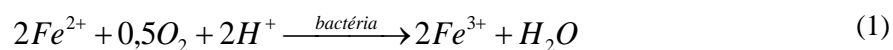


Figura 1 - Porcentagens de cobre com o tempo, em função da concentração de Fe^{2+} .

Na Figura 2, é apresentada a evolução do potencial eletroquímico ou redox (Eh) com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+} . O aumento do Eh ocorre rapidamente para todos os casos, sendo requeridos apenas dois dias para se alcançar elevados valores de Eh, com exceção para o experimento conduzido com concentração inicial de Fe^{2+} igual 10 g.L^{-1} , que foram necessários 3 dias para que as bactérias conseguissem oxidar o Fe^{2+} .

Esses resultados são compatíveis com o processo de oxidação bacteriana via mecanismo indireto, no qual o micro-organismo oxida o Fe^{2+} a Fe^{3+} , mediante a reação representada na Equação 1. O Fe^{3+} atua como oxidante do sulfeto conforme mostrado na Equação 2, liberando o metal e formando uma camada de enxofre elementar na superfície do minério. Essa hipótese pode ser reforçada ao se observar a reduzida taxa de extração de cobre no ensaio de controle e os baixos valores de Eh, os quais indicam que, sem a ação bacteriana, a Equação 1 ocorre muito lentamente, resultando em uma baixa taxa de lixiviação de cobre.



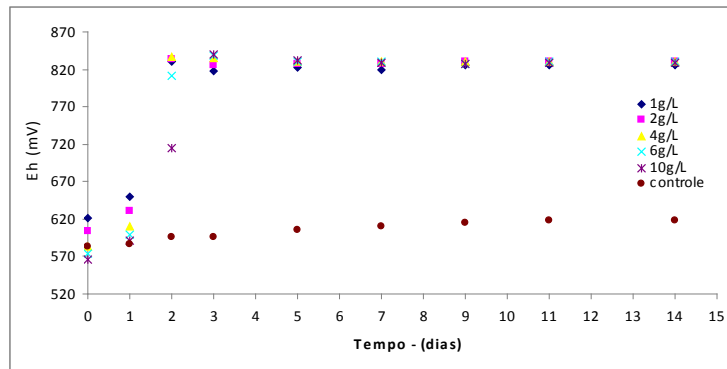


Figura 2 – Variação do potencial redox com o tempo em função das concentrações iniciais de Fe^{2+} .

Influência da porcentagem de sólidos - A evolução da porcentagem de extração de cobre com o tempo, em função da porcentagem de sólidos, é apresentada na Figura 3. Observa-se um decaimento na taxa de lixiviação de cobre com o aumento da quantidade de sólidos adicionada ao reator. Para os ensaios realizados com porcentagens de sólido entre 1 e 5% m/v, observou-se as maiores extrações, com um máximo de 90,1%, na condição de 1% m/v. Esses resultados indicam que o desenvolvimento do *Acidithiobacillus ferrooxidans* pode estar sendo inibido em porcentagens mais elevadas de sólidos (10% m/v). O experimento controle foi conduzido sob as mesmas condições do ensaio de 1% m/v de sólidos, porém usando bactericida para evitar o desenvolvimento bacteriano.

Sakaguchi *et al.* (1976), trabalhando com uma cultura de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, encontraram um percentual de sólidos (concentração de substrato) ideal igual a 8% m/v para covelita sintética e 12% m/v para calcocita sintética.

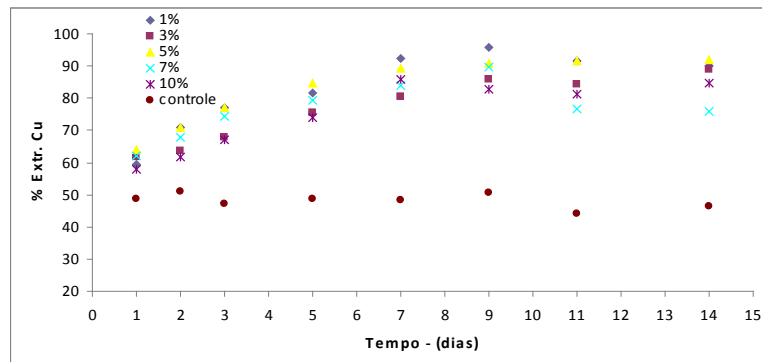


Figura 3 - Porcentagem de extração de cobre com o tempo em função da porcentagem de sólidos.

Influência da granulometria - Pelos resultados apresentados na Figura 4 (evolução da porcentagem de extração de cobre com o tempo, em função da granulometria), pode-se observar que a taxa de lixiviação de cobre foi independente da granulometria para o intervalo de granulometrias utilizado nos ensaios.

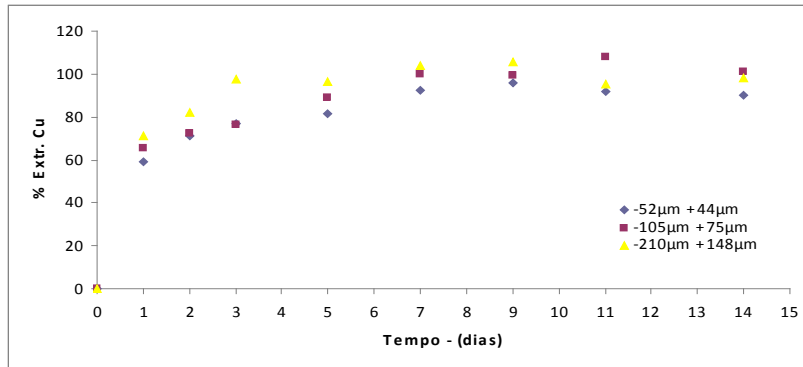


Figura 4 - Porcentagem de extração cobre com o tempo, em função da granulometria.

Acompanhamento da evolução da lixiviação bacteriana - A evolução da lixiviação bacteriana pode ser acompanhada pela evolução de um ou mais componentes do sistema de cultivo em função do tempo de fermentação. Entendem-se como componentes o micro-organismo (ou biomassa), os produtos do metabolismo (ou metabólitos) e os nutrientes ou substratos que compõem o meio de cultura (Lima et al., 2001).

Franzmann *et al.* (2005), estudando a cinética de biooxidação de Fe^{2+} e enxofre observaram que o crescimento bacteriano (X) pode ser acompanhado pela oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , provocada pela bactéria, ou pelo aumento de Eh resultante desta oxidação.

No presente trabalho, o crescimento bacteriano foi acompanhado por meio da evolução da oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , representado, na Figura 5, pelas leituras do potencial eletroquímico com o tempo.

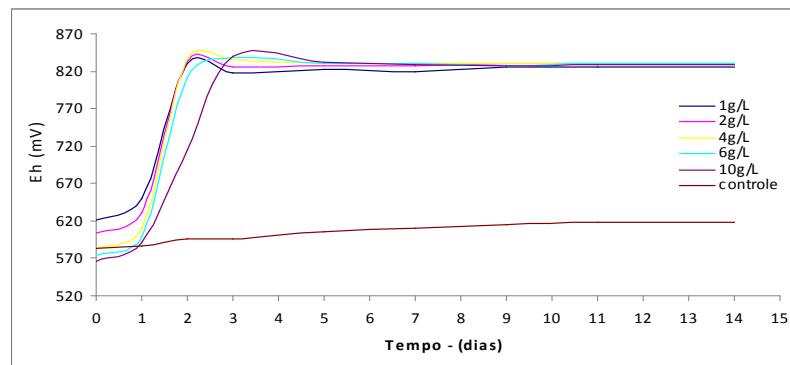


Figura 5 - Evolução do Eh com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+} .

Como se pode observar, nas primeiras horas de incubação, houve um pequeno aumento no Eh do meio, representando a fase *lag* de crescimento dos micro-organismos. Em seguida, o Eh do meio subiu abruptamente, atingindo um máximo em menos de três dias de incubação, representando a fase de crescimento exponencial dos micro-organismos. Nos dias subsequentes, até o final dos ensaios, o Eh permaneceu constante. Portanto, pode-se afirmar que o processo de biolixiviação aqui estudado, apresenta comportamento cinético característico da grande maioria dos micro-organismos, registrando-se a presença das três fases características do crescimento microbiano.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, observou-se, por meio da caracterização química do minério, que há uma tendência no aumento do teor, tanto de cobre como de ferro, com o aumento do tamanho das partículas. Na biolixiviação do cobre, a granulometria do minério praticamente não influenciou a taxa de dissolução de cobre, nas três granulometrias estudadas. A taxa de dissolução do cobre também se mostrou independente das concentrações iniciais de Fe^{2+} para valores acima de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Por outro lado, a porcentagem de sólidos na polpa leva a diferentes taxas de dissolução do cobre, com extrações mais elevadas para os menores percentuais de sólidos na polpa. A biolixiviação apresentou uma curva de crescimento contendo as três fases características dos micro-organismos. Os resultados obtidos sugerem a ocorrência de um mecanismo indireto de extração do cobre, em que as bactérias oxidam o Fe^{2+} para Fe^{3+} e este, por sua vez, constitui-se no agente oxidante que torna possível a lixiviação do cobre. As reações envolvidas na dissolução do cobre por biolixiviação levam à formação de enxofre elementar, sendo este o subproduto predominante resultante dos processos de dissolução de sulfetos secundários de cobre. Com a biolixiviação, foi possível extrair mais de 90% do cobre presente no minério, quando o processo foi realizado sob as seguintes condições experimentais: percentual de sólidos na polpa igual a 1% m/v, temperatura igual $34 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$, granulometria de $-52 \mu\text{m} +44 \mu\text{m}$, $\text{pH} = 1,8$ e velocidade de agitação igual a 120 min^{-1} .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acar, S., Brierley J. A. e Wan R. Y.. Conditions for Bioleaching a Covellite-bearing Ore, *Hidrometallurgy*, v. 77, p 239 – 246, 2005.
- Falco L., Pogliani C., Curutchet G. e Donati E.. A comparison of Bioleaching of Covellite Using Pure Cultures of *Acidithiobacillus Ferrooxidans* and *Acidithiobacillus Thiooxidans* or a Mixed Culture of *Leptospirillum Ferrooxidans* and *Acidithiobacillus Thiooxidans*. *Hidrometallurgy*, v.71, p 31 – 36, 2003.
- Franzmann P. D., Haddad C. M., Hawkes R. B., Robertson W. J. e Plumb J. J.. Effects of Temperature on the Rates of Iron and Sulfur Oxidation by Selected Bioleaching Bacteria and Archaea: Application of the Ratkowsky Equation. *Minerals Engineering*, v. 18, p 1304 – 1314, 2005.
- Lima, U. A., Aquarone, E., Borzani, W. e Schmidell, W.. *Biotecnologia Industrial*, 1ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, vol. III, p. 485 - 512, 2001.
- Pina, P. S. Estudo da Biolixiviação e da Lixiviação Química de um Concentrado de Sulfeto de Zinco., Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto – Ouro Preto, MG, 2006.
- Sakaguchi, H. Torma A. E., e Silver M.. Microbiological Oxidation of Synthetic Chalcocite and Covellite by *Thiobacillus Ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 31 p 7 – 10, 1976.