

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL-CETEM
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA
CONVÊNIO DNPM / CPRM

Lixiviação bacteriana
sulfeto de cobre baixo teor
- Caraíba -

CT

20

Contribuição Técnica ao VII encontro
nacional de tratamento de minérios e
hidrometalurgia - Recife - PE - 26/28 nov. 80

LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DO SULFETO DE COBRE DE BAIXO TEOR DE CARAÍBA

Vicente Paulo de Souza *

SUMÁRIO

Foram realizados estudos em escala de bancada com o minério sulfetado de cobre de baixo teor da Caraíba, utilizando-se bactérias do gênero *thiobacillus* isoladas do próprio minério.

A biolixiviação em condições ideais: temperatura mantida na faixa 36 - 37°C; granulometria inferior a 0,105 mm, pH no intervalo 2.4 - 2.8; Eh entre 530 e 670 mv, agitação lenta e aeração, apresentou uma extração de 51% do cobre contido em um período de 30 dias. Com relação ao consumo de ácido, este foi reduzido consideravelmente com a adição de pirita à lixiviação biológica.

Nos estudos realizados com 50 kg de material em colunas, foram testadas granulometrias de 3/4", 1", 2" e 5 - 6". Devido a compacidade do minério, baixa porosidade (2.5%) e outros fatores mineralógicos, os melhores resultados foram obtidos com a granulometria de 3/4", com uma extração de 16% do cobre contido e uma taxa de extração média de 5 g/ton. min/dia para um período de 4 meses de operação.

* Engenheiro do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM
Convênio DNPM/CPRM.

I. INTRODUÇÃO

O aproveitamento de minérios sulfetados de baixo teor através da Biometalurgia já vem sendo aplicada industrialmente em muitas partes do mundo há bastante tempo.. As melhores condições de operação ou a conjunção dos fatores químicos, físicos e biológicos, geralmente são ditadas pelas características do próprio minério, bem como pelas condições micro e macro-ambientais.

O processo de bio-extração em montes ou pilhas, requer um investimento de capital relativamente pequeno, bem como baixo custo operacional. Em contra partida, o processo é lento, requerendo períodos longos (meses ou mesmo anos) para uma recuperação substancial do metal.

Os testes realizados em escala de laboratório, com o minério sulfetado de cobre de baixo teor da Caiaíba - 23×10^6 t. com teor 0.2 à 0.4% em cobre, objetivaram verificar os efeitos dos parâmetros técnicos passíveis de serem estudados nesta escala. Fenômeno de empacotamento dificultando a percolação da pilha e condições climáticas dentre outras, sómente poderão ser avaliados em escala piloto. Desta forma, após o encerramento desta fase, deverão ser realizados testes de preferência na própria mina em escala ampliada, para que se possa fazer uma real avaliação técnico-econômica da viabilidade do processo.

2. MATERIAIS E METODOS

Recebidas 1 tonelada do minério de baixo teor proveniente da Mina Caraíba, o material foi convenientemente preparado e amostrou-se 125 kg para a fase de caracterização. Esta, constou de caracterização, química, mineralógica e petrográfica.

2.1. Caracterização Mineralógica

Identificou-se mineralogicamente a seguinte composição qualitativa do minério, em ordem decrescente e quantidade: Hiperstênio, Feldspatos, Biotita, Quartzo e Sulfetos compreendendo Calcopirita, Pirita e Bornita.

2.2. Caracterização Petrográfica

O estudo petrográfico foi efetuado em dez amostras escolhidas do material. Desta forma foram vistas as seguintes variedades de rochas.

1. Piroxenito

Hiperstênio + Biotita + Plagioclásio (Labradorita com 55% de anortita) + opacos (sulfetos).

2. Biotita-Xisto

Nesta amostra, observa-se um meio de composição granodiorítica com hiperstênio.

Esta amostra apresenta-se constituída essencialmente de: Biotita+ Plagioclásio (às vezes bastante argilizados) + apatita (em quantidade considerável) + opacos.

Nos aglomerados essencialmente biotíticos são vistos relictos de piroxênios bastante serpentinizados.

3. Cataclasito (de composição granítica)

Microclina (às vezes pertíticas) + quartzo + plagioclásio (com alguns cristais alterados para um material argilo-sericitico) + carbonato secundário + clorita como mineral acessório.

A maioria dos cristais prismáticos de piroxênio (hiperstênio) com inclusões de minerais de cobre e/ou óxido de ferro, encontram-se envolvidos e/ou ilhados por uma massa de cristais de plagioclásio não fraturados e sem linhas de clivagem.

2.3. Análise Química

A análise química por via úmida apresentou os seguintes resultados:

Cu	0,39%	Al ₂ O ₃ ...	4,91%
SiO ₂ ..	53,82%	CaO ...	2,41%
S	0,29%	MgO ...	1,08%
Fe ₂ O ₃ ..	4,10%	RI ...	85,48%

3. ISOLAMENTO DA BACTÉRIA

A bactéria oxidante do enxofre pertence a um grupo seletivo, do qual existem somente quatro membros distintos. O *thiobacillus ferrooxidans* é o mais utilizado uma vez que é o único que é capaz de oxidar tanto enxofre quanto o sulfeto a ácido sulfúrico e íons ferrosos a íons férricos. Quase sempre é encontrado com o *T. thiooxidans* que é uma bactéria oxidante do enxofre. Na prática o que ocorre é uma cooperação ainda não bem conhecida entre os diferentes tipos de bactéria na oxidação de alguns minérios.

Objetivando ao crescimento da bactéria, preparou-se um ensaio de lixiviação por agitação com as seguintes características: temperatura mantida na faixa 35-37°C, granulometria de 0,105 mm; 100 g do minério; 200 ml de solução contendo 0,5g l⁻¹ de ácido sulfúrico e pH mantido na faixa 2,30 - 2,60 com ajustes periódicos.

Três semanas após, retirou-se uma alíquota da solução e observou-se ao microscópio a presença de considerável quantidade de bactérias.

Deste material, partiu-se para a semeadura primária em meio de cultura modificado a partir do meio de Silverman e Lundgren que apresenta a seguinte composição - substrato: (NH₄)₂SO₄ ... 3,0 g; KCl ... 0,10 g; K₂HPO₄ ... 0,60 g; MgSO₄ · 7H₂O ... 0,50 g; Ca(NO₃)₂ ... 0,01 g

H₂O destilada ... 920 ml.

- Fonte de energia: FeSO₄ · 7 H₂O ... 24,5% (p/v) em 80 ml de H₂O destilada.

As soluções são esterelizadas em separado a 120°C por 25 min. em autoclave. Após esterelização procede-se a mistura das duas soluções na proporção de 100 ml do substrato para 4 ml da fonte de energia. As bactérias vem sendo conservadas neste meio e na Figura 1 pode-se observar a atuação da bactéria na oxidação de Fe²⁺.

4. TESTES PRELIMINARES

4.1. Condições Operacionais

Este procedimento tem por objetivo verificar o comportamento do minério, quando submetido as condições ideais de lixiviação. Uma vez não apresentado resultados satisfatórios, não é recomendável se proceder aos ensaios em escala mais ampla.

O pH da lixívia foi mantido constante através de correções periódicas. O controle da evolução das concentrações de Fe²⁺, Fe³⁺ e Cu²⁺, realizou-se a cada 2 dias pelos métodos do dicromato para ferro ferroso e espectrofotometria de absorção atômica para ferro total e cobre. Reti

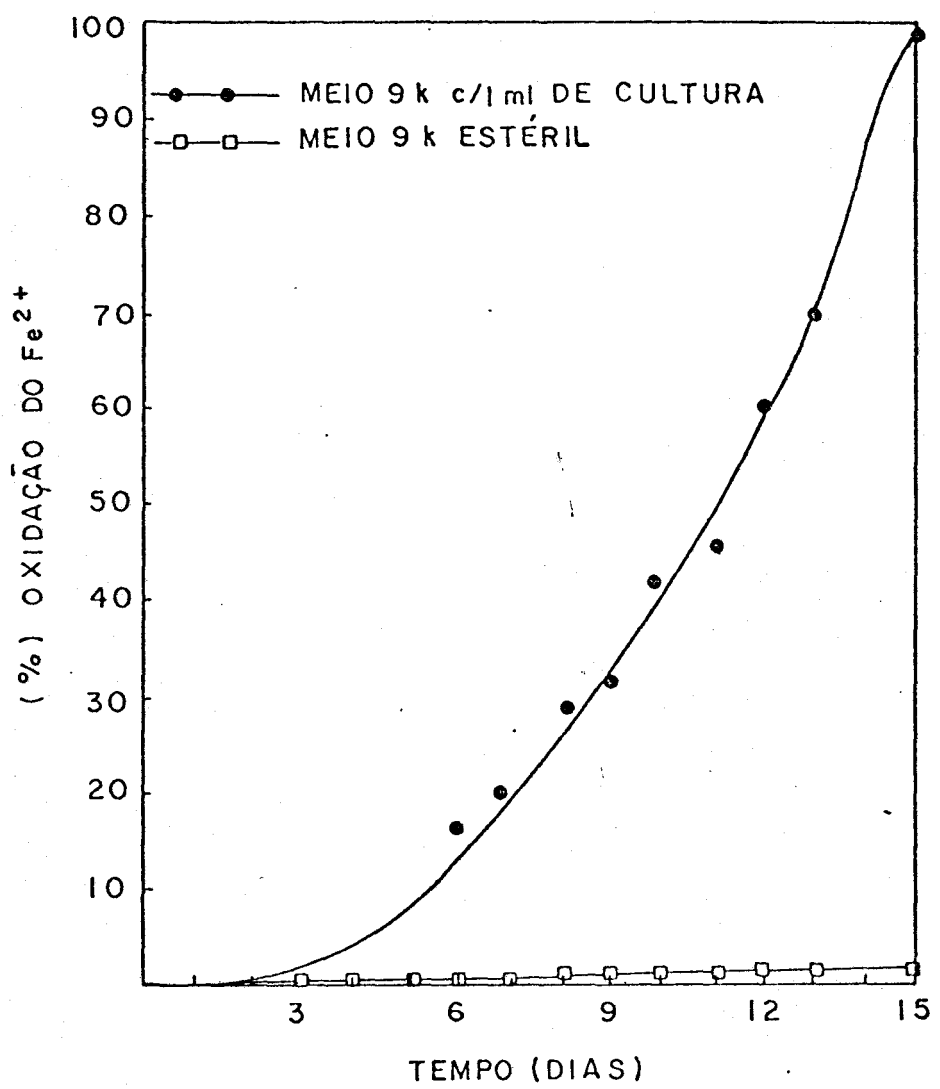


FIG. 1 - ATUAÇÃO DA BACTERIA NA OXIDAÇÃO DO Fe^{2+} EM $pH = 2,5$ E $T = 36^{\circ}C$

rava-se uma alíquota com a polpa em movimento e filtrava-se. Deste filtrado pipetava-se 1 ml e diluía-se convenientemente conservando o pH original.

Para estes testes, amostrou-se 3 kg do material em granulometria inferior a 0,105 mm (150 malhas) e manteve-se constante para os três testes os seguintes parâmetros:

- 500 g de minério
- 1000 ml de solução
- 250 rotações por minuto

Os ensaios, foram os seguintes:

Parâmetro / Teste	pH	Eh mv	Inóculo ml	Temp. °C	Ar l. min ⁻¹
A	2.3 - 2.8	530 - 640	10	36 - 37	1.5
B*	2.3 - 2.8	530 - 640	10	36 - 37	-
C**	2.0	500 - 580	-	amb.	1.5

* adicionados 50 g de pirita.

** adicionados 25 ml de bactericida.

4.2. Resultados e Discussão

Como se pode observar na Tabela 1 e na Figura 2, foram atingidos os principais objetivos a que se propu

CONDIÇÕES DE LIXIVIAÇÃO	COBRE CONTIDO (g)	COBRE EXTRAÍDO		CONSUMO H_2SO_4 (g)	RELAÇÃO H^+/Cu^{2+} (g/g)
		(g)	(%)		
Bactéria + ar	2	1,02	51	14,4	14,1
Bactéria + Pirita	2	0,82	41	9,6	11,7
Química Esterelizada	2	0,50	25	28,8	57,6

Tabela 1 - Resultados obtidos em 30 dias.

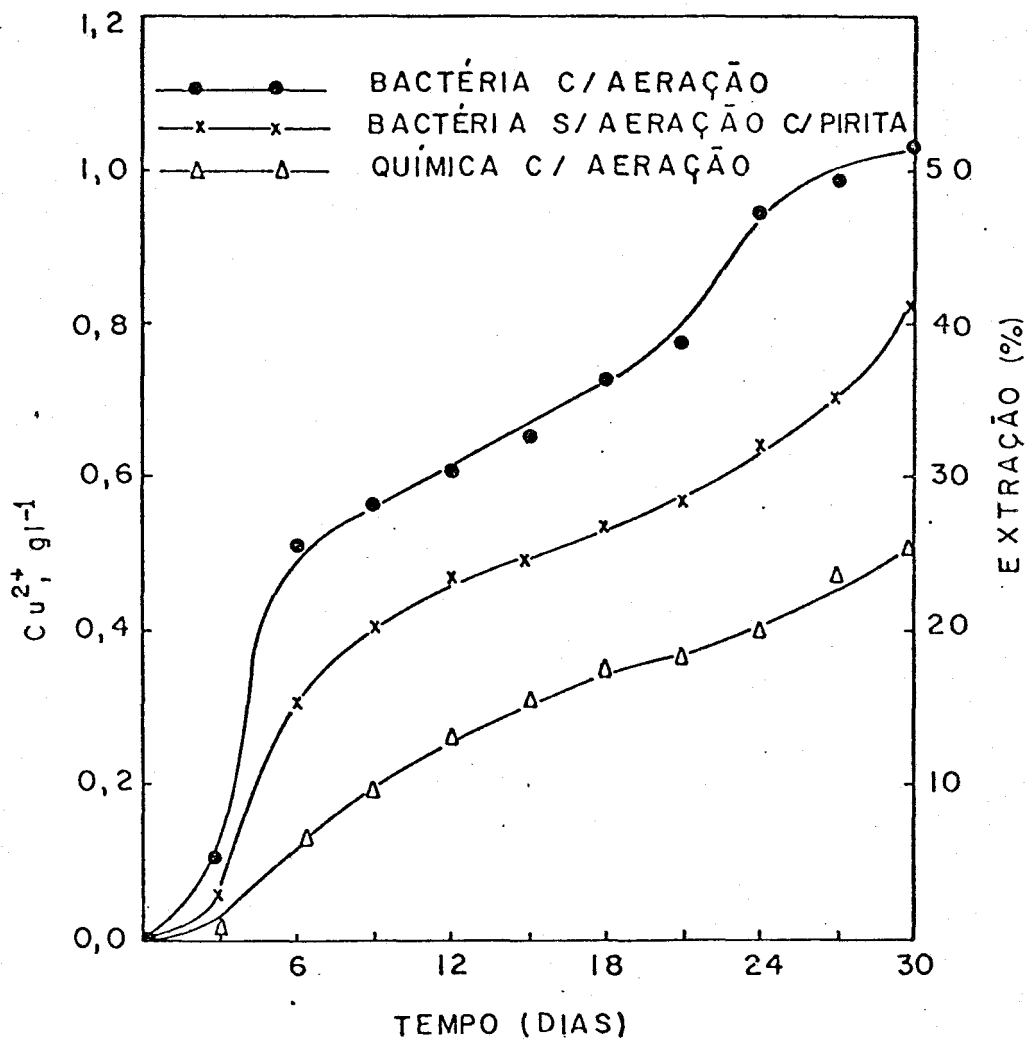
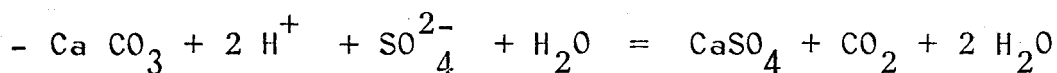
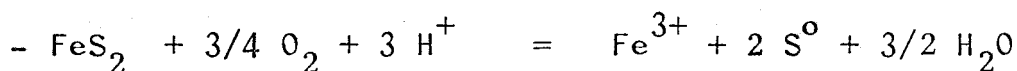
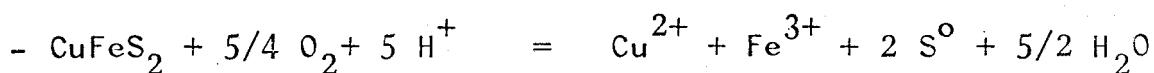
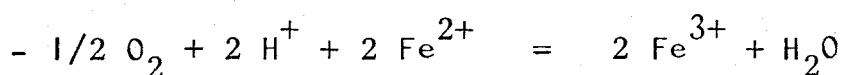


FIG. 2 - CURVAS COMPARATIVAS PARA AS TRÊS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.

nam os testes preliminares:

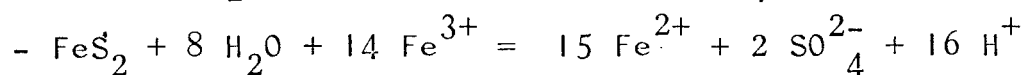
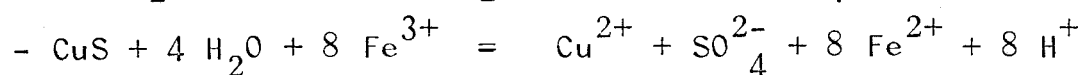
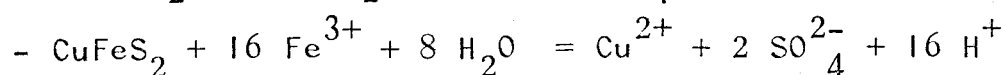
- suscetibilidade do minério à bio-lixiviação
- influência do ar na atuação da bactéria
- adição de pirita para produção de ácido

Embora ainda não estejam bem elucidados os mecanismos de atuação da bactéria no processo de lixiviação, o minério mostrou-se favorável a este tipo de tratamento. Na representação gráfica da Figura 2 observa-se uma significativa extração, além de indicar também quanto foi lixiviado quimicamente e quanto foi lixiviado pela atuação de bactéria. Por outro lado, também verificou-se um elevado consumo de ácido ocasionado não só pelas reações de solubilização do cobre e oxidação do ferro ferroso, como principalmente pela presença de cálcio e magnésio sob a forma de óxido e/ou carbonato na ganga. Alguns exemplos de reações consumidoras de ácido que ocorrem durante a lixiviação:



Com a finalidade de provocar um acréscimo na formação de ácido, utilizando a bactéria na oxidação direta das espécies reduzidas do enxofre, adicionou-se pirita ao sistema. Esta adição não obedeceu a nenhum critério e foi

estipulado aleatoriamente em 10% em relação ao peso do minério utilizado no teste. O resultado foi satisfatório, podendo contudo ser otimizado visando a sua aplicação posterior. Algumas reações regeneradoras de ácido que ocorrem no processo:



5. TESTE EM COLUNAS

5.1. Condições Operacionais

Os estudos foram realizados em colunas de PVC rígido de 150 cm de altura e 8" de diâmetro. Cada uma de las foi carregada com 50 kg de material e para cada granulometria operou-se com uma inoculada e outra estéril que servia de controle. Nesta fase, realizaram-se estudos com as granulometrias de 3/4", 1", 2" e 5 - 6", visando a obtenção de parâmetros aplicáveis em operação de grande escala.

Para cada coluna trabalhou-se com 25 litros de lixívia que se fazia circular com o auxílio de bombas peristálticas com vazão de 0,3 litros min^{-1} . Nos primeiros

30 dias, a lixívia circulava continuamente objetivando com isto a reação com os agentes consumidores do ácido e consequente estabilização do minério. Após esta fase, umas colunas foram inoculadas com 100 ml de cultura contendo thiobacillus e outras esterelizadas com um agente bactericida. Quanto a este, após várias experiências com diversos antibióticos, somente o formaldeído mostrou-se eficiente.

O tempo de contato solução/minério era bem pequeno, dando-se maior ênfase ao contato ar/minério quer se ja pela injeção de ar, ou deixando-se o minério simplesmente em repouso. Periódicamente, também fazia-se borbulhamento de ar nas lixívias e somente uma vez supriu-se externamente as soluções com nutrientes inorgânicos.

Não foi feito qualquer controle de temperatura, trabalhando-se portanto à temperatura ambiental (25 - 30°C).

O controle do pH desde o início da operação e do Eh à partir do 3º mês de trabalho, foram realizados diariamente, utilizando-se um potenciômetro e um multímetro.

A evolução das concentrações de ferro férico, ferro ferroso e cobre, foram medidas fazendo-se espectrofotometria com dicromato para ferro ferroso. Tomou-se os devidos cuidados com as diluições para evitar erros.

Algumas considerações teóricas não foram de

vidamente detalhadas devido aos objetivos práticos a que se propunha o trabalho. Os dados obtidos referem-se ao período de 4 meses de lixiviação bacteriana e por ocasião em que se escrevia o presente relatório, alguns dados já haviam sofrido modificações.

As análises granulométricas do material britado encontram-se na Tabela 2.

5.2., Resultados e Discussão

Como se observa nos gráficos das Figuras 3, 4, 5 e 6 ocorreu inicialmente uma dissolução de cobre acarretada principalmente pela lixiviação química das espécies menos resistentes à oxidação. Concomitantemente ocorreu em grande parte a remoção dos constituintes consumidores de ácido.

Com o decorrer do tempo, observa-se que a taxa de extração decresce para todas as granulometrias testadas (Figura 7), e este decréscimo é mais acentuado com o aumento do tamanho da partícula. Este fenômeno pode ser explicado por um dos seguintes fatores ou pela combinação destes:

- pouca porosidade da rocha associada ao fato da maioria dos minerais de cobre encontrarem-se ilhados ou envolvidos por uma massa com ausência de fraturas ou linhas de clivagem.

ABERTURA (mm)	2"		1"		3/4"	
	RETIDO (%)	ACUMULADO (%)	RETIDO (%)	ACUMULADO (%)	RETIDO (%)	ACUMULADO (%)
50.8	8.58	8.58	-	-	-	-
38.1	18.0	26.58	-	-	-	-
25.40	29.0	55.58	5.88	5.88	-	-
19.05	17.06	72.64	42.19	48.07	7.44	7.44
12.50	11.85	84.49	14.28	62.35	47.84	55.28
5.66	6.79	91.28	22.33	84.68	20.37	75.65
4.76	1.27	92.55	3.37	88.05	4.21	79.86
3.36	1.48	94.03	2.74	90.79	4.27	84.13
2.38	1.08	95.11	2.14	92.93	3.67	87.80
1.68	0.73	95.84	1.23	94.16	1.97	89.77
1.19	0.48	96.32	0.65	94.81	1.40	91.17
0.84	0.56	96.88	0.93	95.74	1.56	92.73
0.59	0.38	97.27	0.61	96.35	0.89	93.61
0.42	0.47	97.73	0.63	96.98	1.04	94.65
0.297	0.32	98.05	0.39	97.37	0.66	95.31
0.210	0.37	98.42	0.42	97.79	0.92	96.23
0.149	0.44	98.86	0.52	98.31	0.90	97.13
0.105	0.29	99.15	0.37	98.68	0.66	97.78
0.074	0.15	99.30	0.16	98.84	0.54	98.32
0.074	0.67	99.97	1.12	99.96	1.62	99.93

Tabela 2 - Análises granulométricas do material britado à 2", 1" e 3/4".

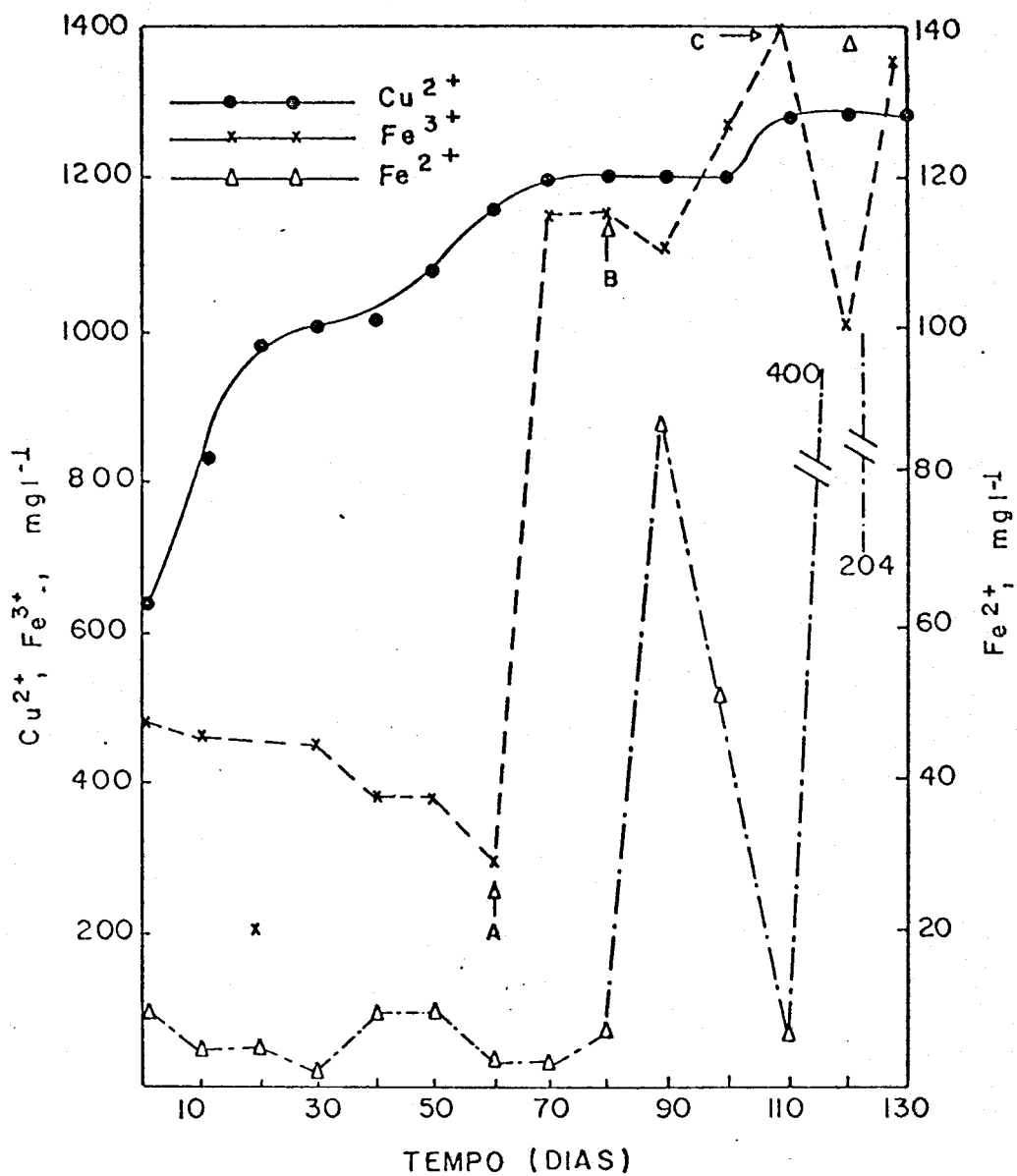


FIG. 3 -EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} NA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE 50 kg DE SULFETO DE COBRE DE BAIXO TEOR. GRANULOMETRIA DE 3/4"

- A - SUPRIMENTO EXTERNO DE Fe^{3+}
- B - CEMENTAÇÃO
- C - REDUÇÃO DO $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ c/ SO_2

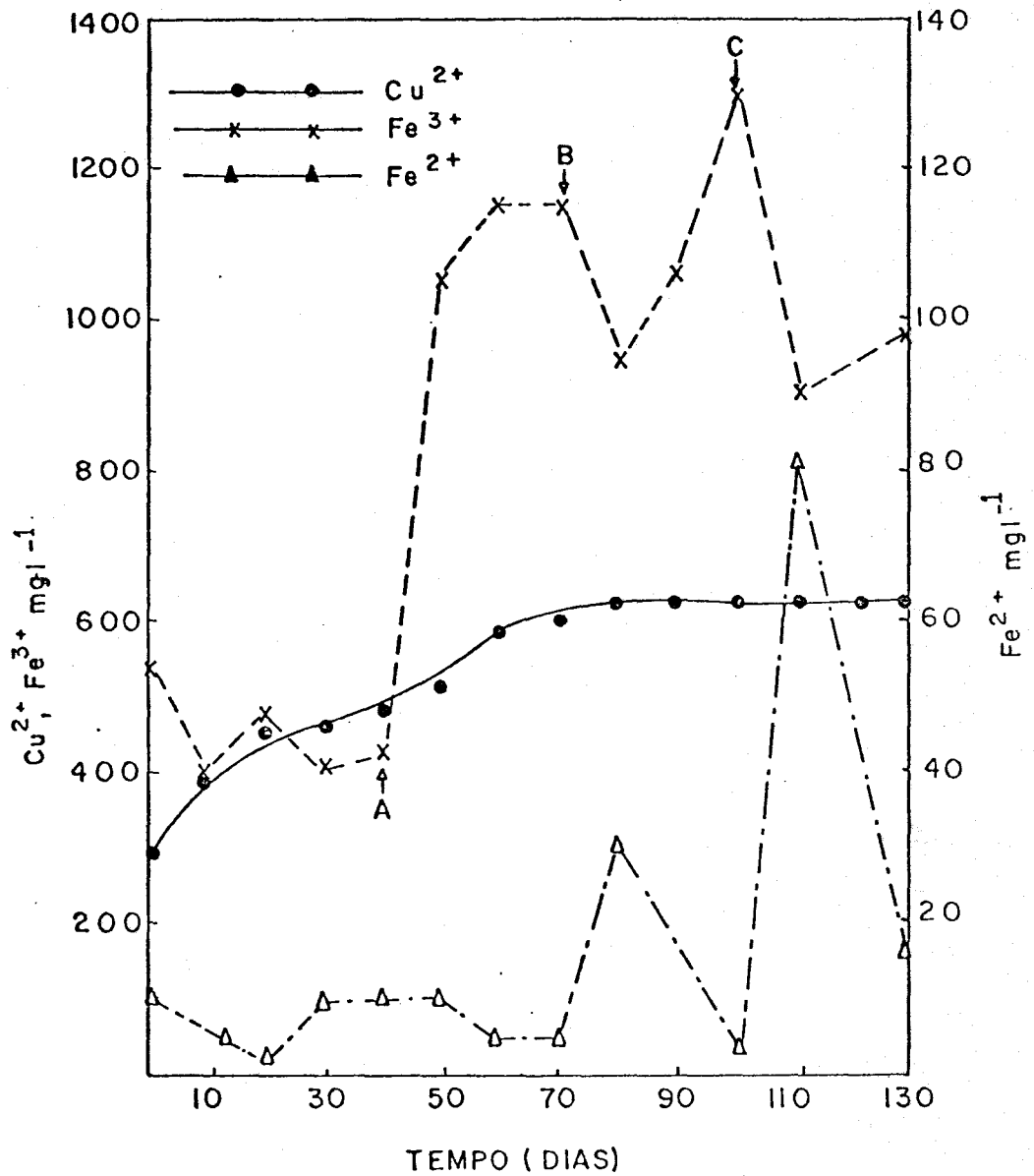


FIG. 4 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DA Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} NA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE 50 kg DE SULFETO DE COBRE DE BAIXO TEOR DE GRANULOMETRIA 1"

- A - SUPRIMENTO EXTERNO DE Fe^{3+}
- B - CEMENTAÇÃO
- C - REDUÇÃO DO $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ c/ SO_2

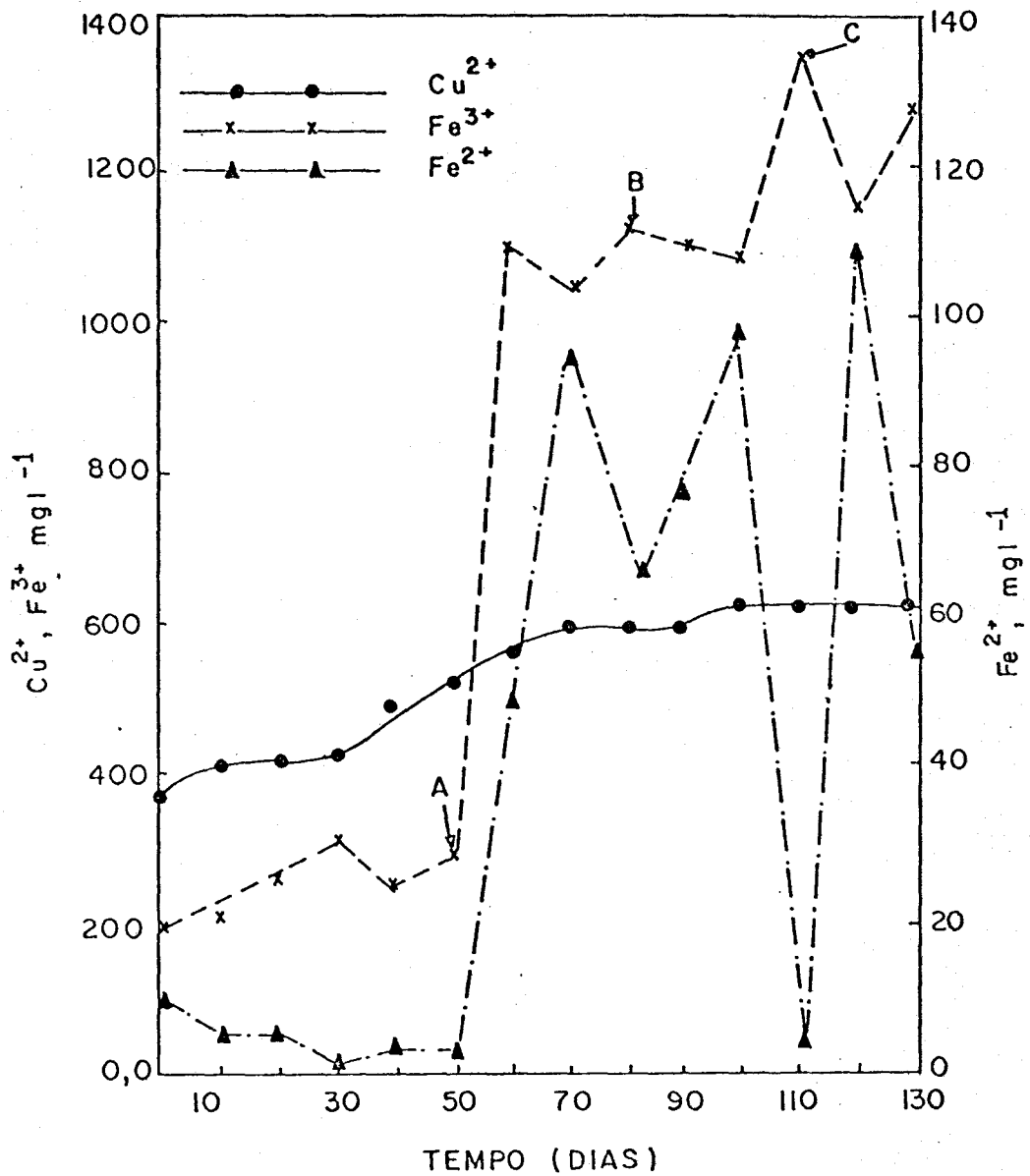


FIG. 5 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , NA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE 50 kg DE SULFETO DE COBRE DE BAIXO TEOR. GRANULOMETRIA 2"

- A - SUPRIMENTO EXTERNO DE Fe^{3+}
 B - CEMENTAÇÃO
 C - REDUÇÃO DO $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ / SO_2

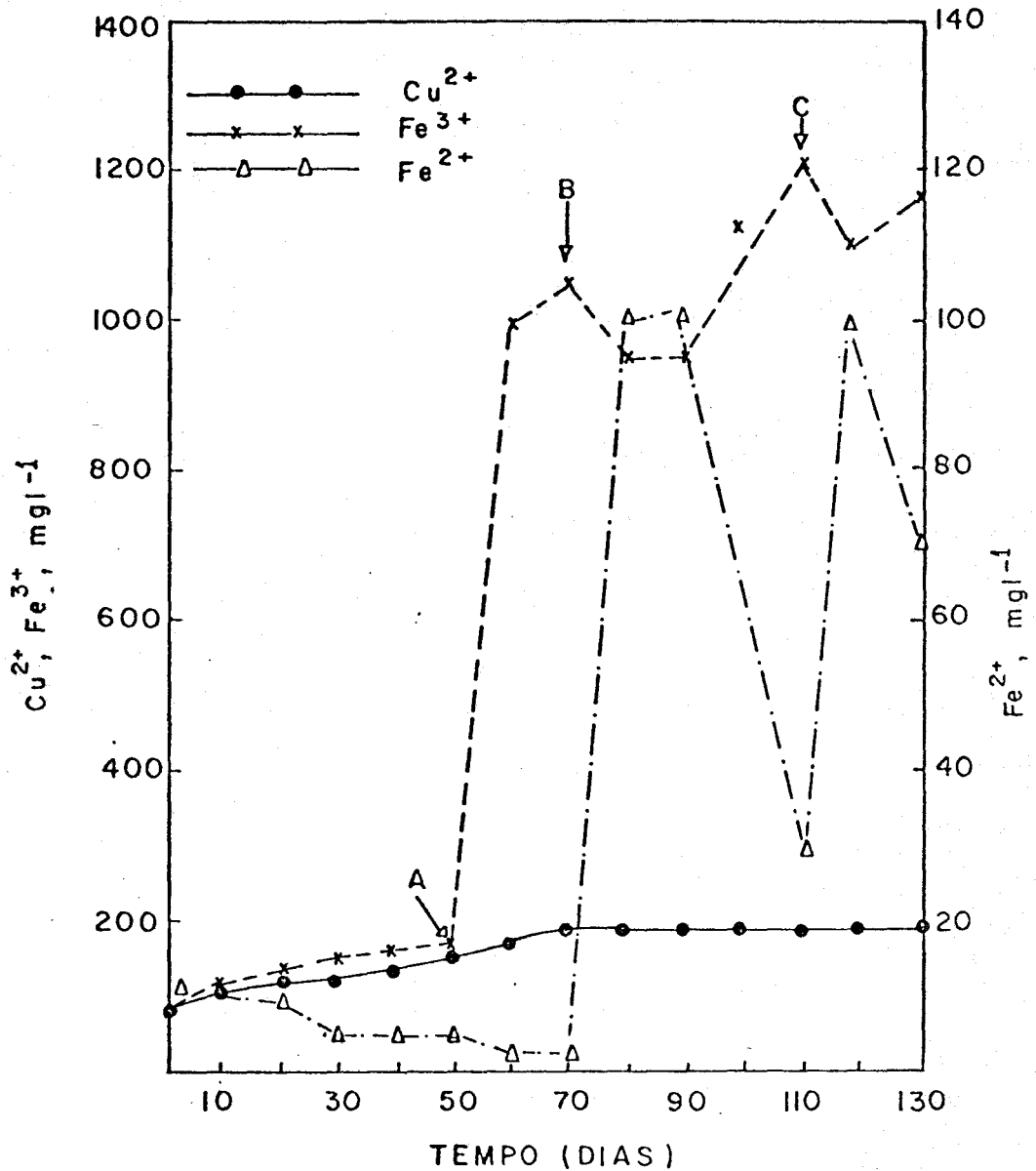


FIG. 6 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} NA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE 50 kg DE SULFETO DE COBRE DE BAIXO TEOR. GRANULOMETRIA 5" - 6"

- A - SUPRIMENTO EXTERNO DE Fe^{3+}
- B - CEMENTAÇÃO
- C - REDUÇÃO DO $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ c/ SO_2

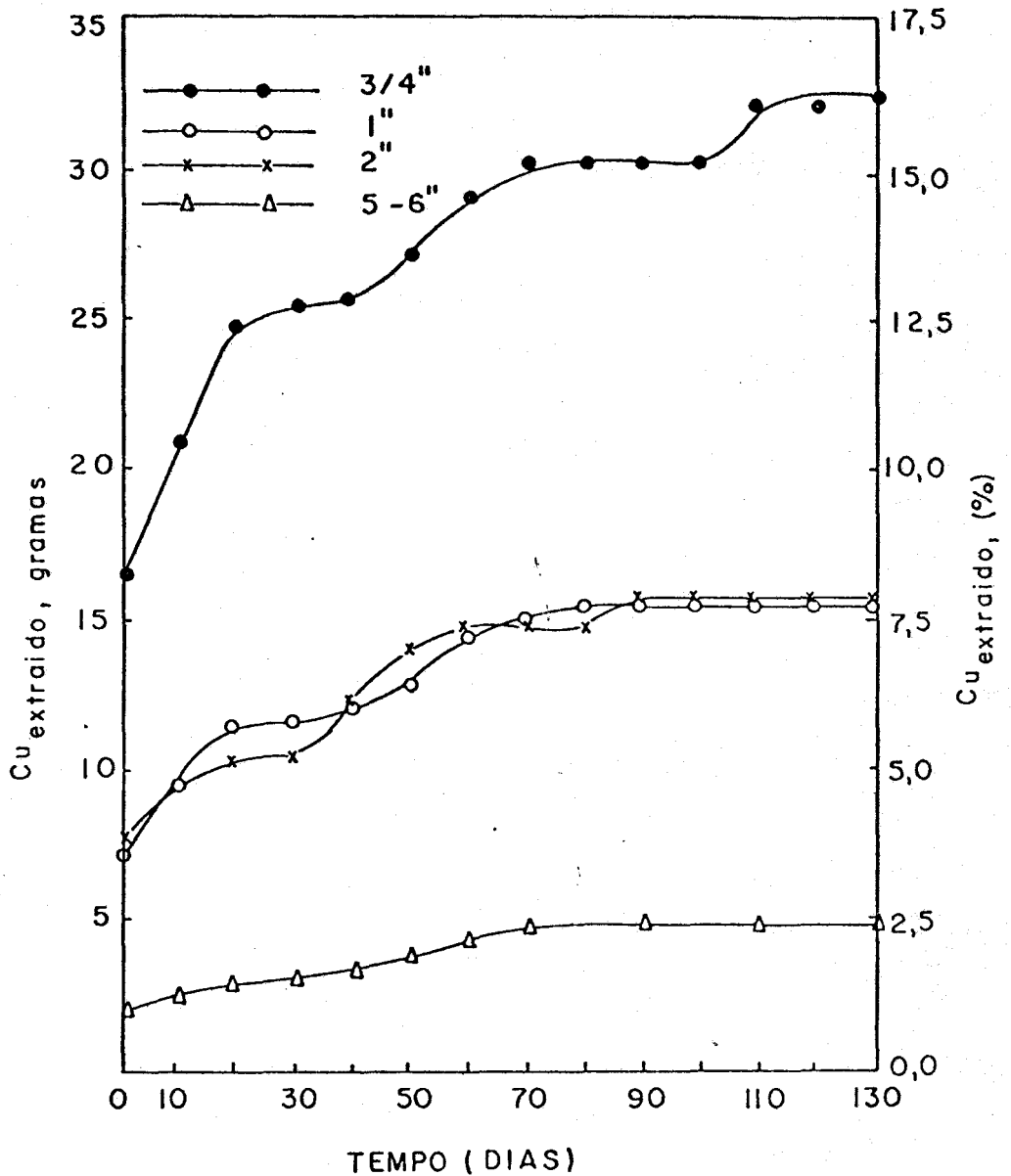


FIG. 7 - EXTRAÇÃO DE COBRE (g, %) EM RE_ LAÇÃO AO TEMPO (DIAS), PARA AS DIVERSAS GRANULOMETRIAS.

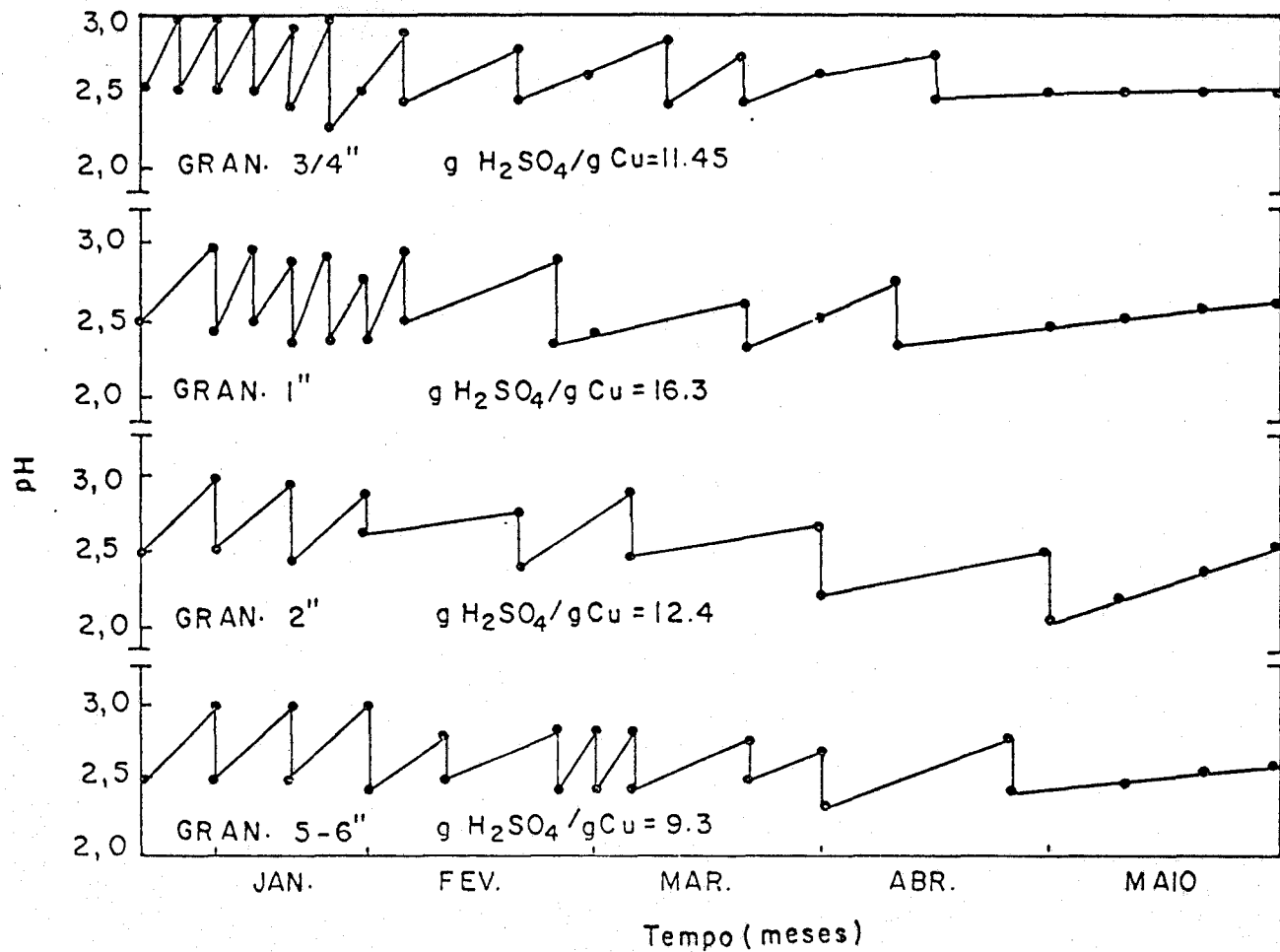


Fig. 8 - VARIACÃO DO pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS GRANULOMETRIAS TESTADAS.

GRANULOMETRIA	CONDIÇÕES DE LIXIVIAÇÃO	TEMPO	Cu CONTIDO	Cu EXTRAÍDO	H ₂ SO ₄ ADICIONADO	CONSUMO g H ₂ SO ₄ /g Cu	EXTRAÇÃO
		dias	(g)	(g)	(g)		(%)
0,105 mm	ideais	30	2.0	1.02	14.7	14.4	51.00
3/4"	percolação	130	200.0	32	372.0	11.60	16.00
1"	percolação	130	200.0	15.5	253.0	16.30	7.75
2"	percolação	130	200.0	15.5	192.0	12.40	7.75
5.6"	percolação	130	200.0	4.75	44.0	9.3	2.40

Tabela 3 - Dados comparativos dos resultados obtidos.

- a taxa de extração é controlada pelo fenômeno de difusão dos agentes oxidantes no interior das partículas e difusão das espécies solubilizadas para o seio da solução.
- ciclos da bactéria, correspondendo à taxa de lixiviação máxima ao período de crescimento ativo (log phase).
- a taxa de extração é função da área exposta.
- o principal mineral portador de cobre é a calcopirita que é um dos mais resistentes à oxidação.

De certa forma, cada um destes fatores contribuem para a cinética da extração do cobre, e somente operando-se com quantidades maiores e por maior espaço de tempo pode-se fazer uma real avaliação do processo.

6. CONCLUSÕES

Analisando-se a Tabela 3 e o gráfico representado na Figura 7, conclui-se que o minério conforme recebido, na granulometria entre 5 - 6", tem que sofrer uma redução de tamanho para 3/4" para que os resultados apresentem alguma significância.

Quanto ao consumo de ácido (Figura 8), este pode ser reduzido com a presença de pirita além da contida no próprio minério. Por outro lado, acredita-se que com o decorrer do tempo a extração de cobre vai aumentando sem ha

ver necessidade de adição de ácido, uma vez que o tempo de trabalho foi relativamente curto para este tipo de processo.

Quando se operou com alto potencial de oxidação (750 - 850 mm), as bactérias cessaram sua atividade, indicando que para o minério em questão o controle do Eh é importante.

A presença de íons Fe^{2+} na lixívia pode ser assegurada, trabalhando-se em circuito com a cementação ou mesmo reduzindo-se o Fe^{3+} com SO_2 . A presença do íon ferroso em solução é importante para que se mantenha o Eh na faixa ótima de atuação da bactéria.

A presença do ar é de grande importância no processo pois este juntamente com a bactéria mostraram grande eficiência na oxidação dos sulfetos.

Para a granulometria de 3/4" o minério apresentou um valor médio de 5 g/ton/dia de taxa de extração para um período de 130 dias.

No período dos testes, a concentração da solução efluente atingiu concentração de cobre entre 1 - 2 gl^{-1} que é a usualmente utilizada nas plantas industriais para cementação.

Em escala de laboratório o processo de bio-

lixiviação apresentou-se viável. Contudo, somente operando-se com quantidades maiores (pilhas) e no próprio local da mina e por um período maior de que se poderá avaliar técnica e economicamente a viabilidade do processo.

AGRADECIMENTOS

- . Ao Bacteriologista Sidnei Frankel pela sua colaboração.
- . Ao Eng^o. José Farias de Oliveira pela orientação e estímulo.

BIBLIOGRAFIA

1. LEATHEN, W., KINSEL, N., AND BRALEY S., *Ferrobacillus Ferrooxidans*, a Chemossynthetic Autotrophic Bacterium. *Journal of Bacteriology*, 72, 700 (1956)
2. SILVERMAN, M. P., AND LUNDGREN, D. G., Studies on the Chemo-Autotrophic Iron Bacterium, *Ferrobacillus Ferrooxidans*, *Journal of Bacteriology*, 77, 642 (1959)
3. DAVID J. FISCHER ET AL., MIDWEST RESEARCH INST., Kansas City, Missouri - Electrochemical Observations in Microbiological Process. Growth of *Thiobacillus Thiooxidans*; *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. VII, pages 471 - 490 (1965)
4. A. BRUYNESTEYN; D. W. DUCAN, The Practical Aspects of Biological Leaching Dumps, XIIth International Mineral Processing Congress, Meeting 9, Paper 3, São Paulo-Brasil (1977)
5. HYDROMETALLURGY, A SHORT COURSE SPONSERED BY THE TMS CONTINUING EDUCATION COMMITTEE; Principles of Hydrometallurgy; M. E. Wadsorwrth
6. F. J. MOSS AND J. E. ANDERSEN, Bacterial Leaching, the Effects of Environment on Leaching Rates. The Australasian Inst. of Min. Met., Proceedings, March, 1968, nº 225.