

LIXIVIAÇÃO BIO-ASSISTIDA DE COBRE E COBALTO DE MINÉRIO PRIMÁRIO EM COLUNA.

C. E. G. de Souza¹, D. M. de Oliveira¹, L. G. S. Sobral¹

¹Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, 21941-908.
e-mail: csouza@cetem.gov.br, dmonteiro@cetem.gov.br, lsobral@cetem.gov.br.

RESUMO

A extração de cobre de espécies minerais de elevada recalcitrância, tal como a calcopirita, durante séculos tem sido limitada a métodos pirometalúrgica. A fundição de concentrados calcopiríticos em fornos é um processo eficiente, entretanto caro, tanto em termos de investimento de capital, custos operacionais e de conformidade ambiental. A extração biológica se apresenta como uma alternativa atraente. Infelizmente, os tradicionais métodos de extração biológicos com a utilização apenas de microorganismos mesófilos apresentam-se com pouco sucesso. Esta contribuição técnica teve como objetivo avaliar a eficiência de extração de cobre e cobalto presentes em um minério primário, onde a principal espécie mineral de cobre é a calcopirita (CuFeS_2), e o cobalto presente está associado a matriz da pirita (FeS_2). O estudo de lixiviação bio-assistida foi realizado em coluna de 60 cm de altura, dotada de um sistema de aquecimento externo, insuflação de ar na base e irrigação no topo, na forma de *spray*. A temperatura foi gradualmente incrementada até 70°C, enquanto que, sucessivamente, culturas mistas, constituídas por espécies microbianas de mesófilos, termófilos moderadas e termófilos extremos foram introduzidas visando à aceleração no processo de dissolução da calcopirita. Ao final de 143 dias do processo de biolixiviação em coluna, foram obtidas extrações de 58% do cobre e 70% do cobalto presentes na amostra mineral em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: lixiviação bio-assistida; calcopirita; pirita.

1. INTRODUÇÃO

A lixiviação bio-assistida, ou biolixiviação, pode ser definida como um processo natural de dissolução de sulfetos minerais, resultante da ação de um grupo de micro-organismos que oxidam sulfetos minerais disponibilizando os metais, constituintes dessas espécies mineralógicas, em suas formas iônicas solúveis (Pradhan, 2008).

O que torna a técnica da biolixiviação uma alternativa muito interessante, na substituição dos processos convencionais, é a capacidade de certos micro-organismos oxidantes de ferro ou enxofre, como as dos gêneros *Acidithiobacillus*, crescerem em ambientes altamente ácidos e em presença de metais pesados (Leduc *et al.*, 1997). Além disso, se compararmos os custos do processo de biolixiviação com os custos de operação de uma planta convencional é possível uma redução de até 50% (Watling, 2006).

As características que fazem com que um micro-organismo seja atuante na lixiviação/oxidação de um mineral são: a possibilidade de atuação numa faixa expandida de temperatura (de 30^o a 70^o C), faixa de pH ácido (1,8 a 2,2) e elevada relação dos íons Fe^{3+}/Fe^{2+} (Suzuki, 2001).

Os micro-organismos, cuja ação pode ser comparada a um catalisador, podem ser mesófilos ou termófilos e autotróficos ou heterotróficos. A maioria dos estudos realizados em laboratório considerava que o processo de extração de metal era tão somente alcançado com a utilização de bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Porém, essas experiências não correspondiam à situação natural e, durante os últimos anos, outros micro-organismos, envolvidos no processo de lixiviação, foram descobertos e caracterizados (*Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, termófilos, anaeróbicos e bactérias heterotróficas).

A biolixiviação, como qualquer outro processo que utiliza micro-organismos vivos, é influenciada por fatores ambientais, biológicos e físico-químicos, pois afetam a extração do metal. O termo bio-oxidação é comumente aplicado para descrever a oxidação microbiana do mineral que contém combinações mineralógicas do metal de interesse. A partir dessa oxidação, o metal permanece no resíduo sólido, porém em maior concentração (Brierley, 2008).

A oxidação bacteriana, como meio para extrair metais de sulfetos minerais, vem sendo utilizada por muitos anos. Esse método foi empregado, por exemplo, pelos romanos, que não sabiam, ao certo, o que estavam fazendo. Até 1947 não se havia comprovado a presença de bactérias em águas ácidas de mina e que desempenhavam um papel fundamental no processo de oxidação de minerais (Brewis, 1996).

É necessário iniciar o processo de biolixiviação em condições ótimas de umidade, pH, temperatura, fontes de energia e nutrientes, como também a ausência de possíveis inibidores que possam afetar o crescimento dos micro-organismos. Além disso, devem-se levar em consideração as condições físico-químicas do sistema, como por exemplo: granulometria das partículas do minério, acesso de oxigênio e umidade para a superfície do minério, consumo de ácido, presença de sulfetos suscetíveis à oxidação bacteriana e a possível eliminação e precipitação de sais férricos, pois esses poderiam bloquear os canais de infiltração de líquido.

Os exemplos de metais que podem ser extraídos por lixiviação bacteriana são o cobre, através da calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4) ou covelita (CuS), urânio através da uraninita (UO_2) e ouro em uma matriz de arsenopirita ($FeAsS$), zinco (Shi *et al.*, 2006), chumbo, (Frias *et al.*, 2002), níquel, cobalto etc (Rawlings, 2007; Pradhan, 2008).

2. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA MINERAL

A amostra mineral em estudo foi britada e classificada entre +3mm e -6mm. Nessa operação de britagem ocorre a geração de finos que podem ser incorporados às partículas mais grosseiras por aglomeração com a utilização de solução de ácido sulfúrico em pH 2 (solução 10^{-2} M) e consórcio de micro-organismos.

A Figura 1, a seguir, apresenta o difratograma obtido em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^{\circ}$ 2θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a 80° 2θ que correspondente à análise semi-quantitativa das espécies mineralógicas presentes na amostra.

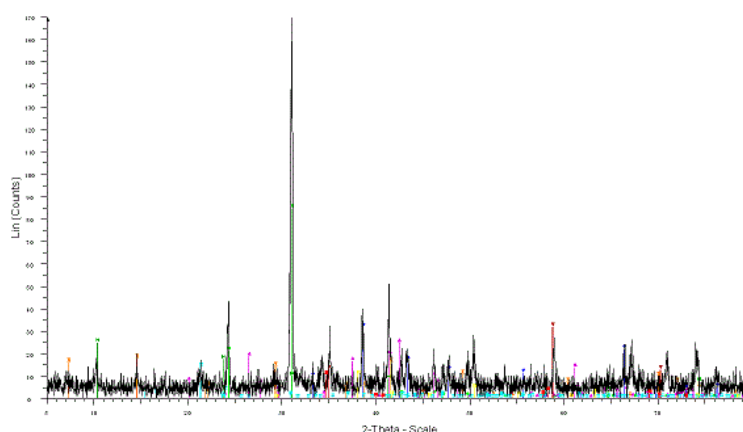


Figura 1 – Difratograma correspondente à análise semi-quantitativa das espécies mineralógicas constituintes do minério.

As interpretações semi-qualitativas do espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em *software Bruker Diffrac Plus* verificando-se que os constituintes mineralógicos eram a Calcopirita (CuFeS_2), Pirita (FeS_2), Quartzo (SiO_2), Forsterite (Mg_2SiO_4), Magnesita (MgCO_3), Gibisita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Halloysite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Chamosita ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$).

Os teores de cobre e cobalto no minério em estudo foram de 1% e 571ppm, respectivamente, aferidos, após digestão ácida de uma amostra representativa desse minério, sendo os metais em solução dosados por espectrometria de absorção atômica (AAS).

Diante dessas dosagens analíticas de cobre e cobalto, foi realizada uma análise ao microscópio eletrônico de varredura que, acoplado ao sistema EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), é capaz de realizar uma varredura superficial de uma superfície mineral e detectar um dado elemento sobre investigação. No caso em questão foi possível detectar a presença de cobalto juntamente com os elementos ferro e enxofre fato que caracteriza a sua presença na matriz de pirita. A Figura 2, a seguir, mostra, numa superfície da amostra mineral estudada onde, a partir de elétrons retro-espalhados, com níveis de cinza (tons de cinza) proporcionais ao peso atômico médio em cada *pixel* da imagem, e *dot-map*, mapas de presença e intensidade de sinal para enxofre, ferro e cobalto.

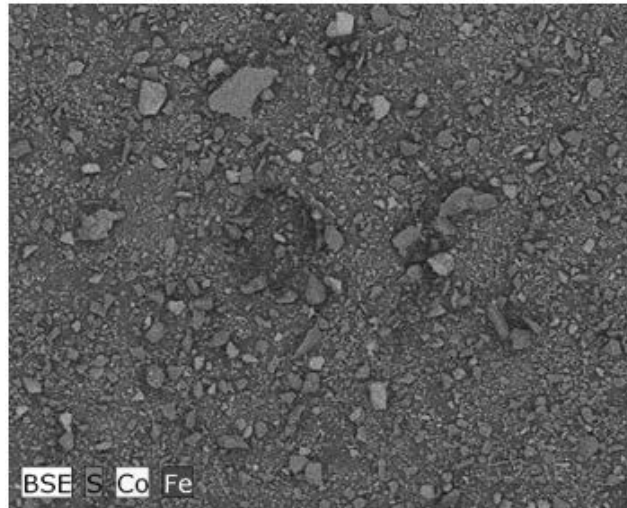


Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície da amostra.

3. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO BIO-ASSISTIDA

O minério foi classificado em peneira de Kason numa faixa granulométrica de -6 e +3 mm. Uma massa de 4400g do minério supracitado foi inoculado com um volume pré-determinado de consórcios microbianos, cultivados em meio de cultura MKM (*Modified Kelly Medium*), com o objetivo de alcançar uma densidade populacional inicial de 10^5 micro-organismos por grama de minério. A carga de mineral recém preparada foi inserida no interior de uma coluna de 60 cm de altura e 10 cm de diâmetro, confeccionada em polipropileno, e dotada de aquecimento elétrico controlado e insuflação de ar. A solução lixiviante foi percolada pelo leito mineral a partir de uma irrigação no topo na forma de spray. A foto da Figura 3 mostra detalhes da coluna semi-piloto utilizada no teste.



Figura 3 – Vista frontal do sistema de lixiviação bio-assistida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Extração dos metais de interesse

A extração dos metais de interesse do jazimento em estudo, por biolixiviação em coluna, pode ser observada na Figura 4, onde as curvas representam a cinética da extração de cobre e cobalto a partir de análise das alíquotas tomadas diretamente no PLS (*Pregnant leach solution*) ao longo do ensaio. Decorridos 143 dias de lixiviação, os valores de extração alcançados foram de 53,9% para o cobre e 65,5% para o cobalto; entretanto, quando analisado diretamente o minério lixiviado, após o encerramento do teste, esses valores de extração saltam para 58,0% de cobre e 70,0% de cobalto.

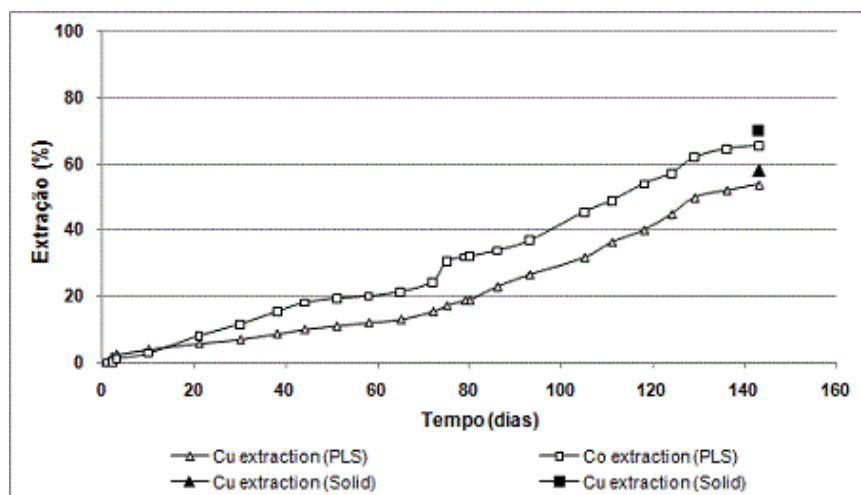


Figura 4 – Extração de cobre e cobalto vs. Tempo.

A concentração dos metais de interesse, em suas formas solúveis, foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AAS) diretamente no PLS. A Figura 5 mostra que as concentrações máximas atingidas durante o ensaio não comprometeram a cinética de extração. Nos casos onde a concentração dos metais em solução alcance níveis elevados, faz-se necessário a diluição dessa solução para evitar a elevação da salinidade e, conseqüentemente, a diminuição da disponibilidade de oxigênio dissolvido provoque redução na velocidade do processo oxidativo.

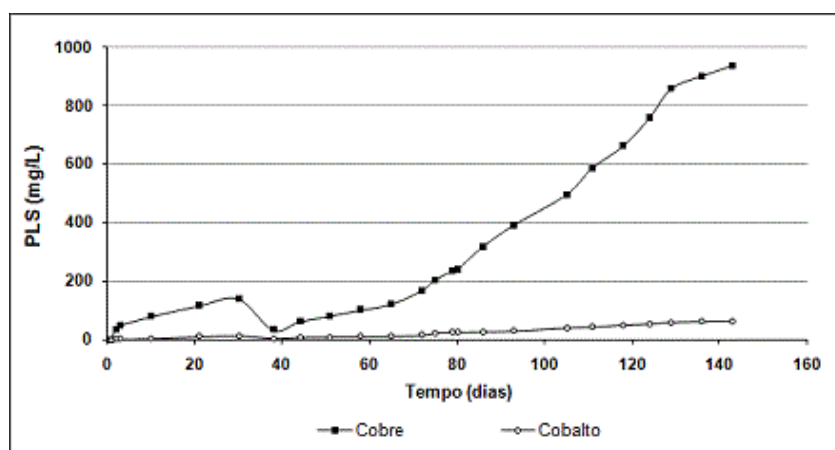


Figura 5 – Concentração de cobre e cobalto no PLS vs. Tempo

4.2. Monitoramento da temperatura e taxa de irrigação

Os níveis de extração de cobre e cobalto estão diretamente relacionados ao desempenho dos consórcios microbianos atuantes em suas respectivas faixas de temperatura, ou seja, temperaturas do leito mineral no interior da coluna. A Figura 6 mostra a curva de temperatura média interna da coluna que, longo do ensaio, abrangendo a faixa ótima de temperatura dos três consórcios microbianos utilizados, mesófilos (30°C), termófilos moderados (50°C) e termófilos extremos (70°C). O aquecimento desse leito mineral deu-se pelo uso de resistência elétrica dotada de controle programável, o que permitiu a estabilização da temperatura nos níveis de atuação dos consórcios supracitados, proporcionando uma melhor interpretação da cinética de extração dos metais de interesse. Vale ressaltar que o aquecimento assistido foi realizado devido à quantidade de sulfetos utilizada no ensaio, na escala semi-piloto não ser suficiente para a geração de calor nos níveis desejáveis. Entretanto, em escalas maiores (pilha) a geração é suficiente para a manutenção do aquecimento do corpo mineralizado, desde que respeitadas as dimensões mínimas que podem ser determinadas por *softwares* específicos de simulação de calor.

Observa-se, ainda, a curva da taxa de irrigação da solução lixiviante no topo da coluna, que é composta, basicamente, por solução sulfúrica diluída, reagentes químicos fundamentais, biomassa e nutrientes. A operação da coluna de biolixiviação utilizou uma taxa de irrigação numa faixa de 7,50 a 12,00 L.m⁻².h⁻¹.

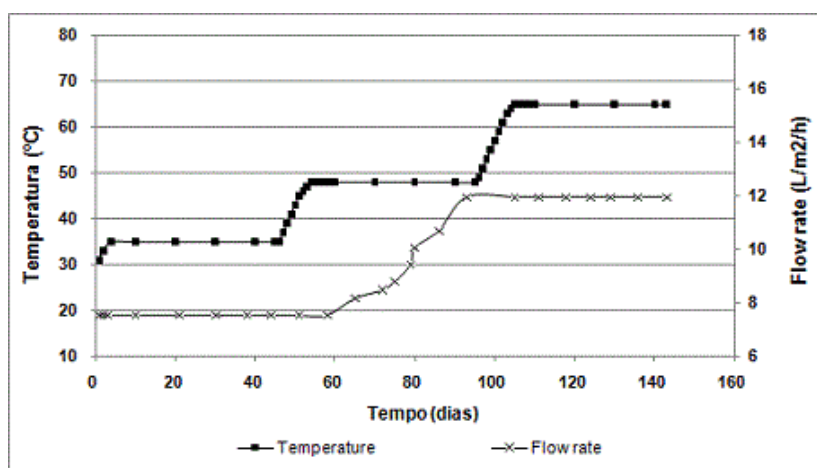


Figura 6 – Temperatura da coluna de biolixiviação e taxa de irrigação vs. Tempo.

4.3. Consumo ácido

A adição de ácido sulfúrico no início do ensaio de biolixiviação foi necessária para a manutenção do pH da solução lixiviante. Essa manutenção, numa faixa ótima, visa o favorecimento da atividade microbológica dos consórcios acidófilos utilizados, bem como minimizar uma possível precipitação (hidrólise) dos metais de interesse, tais como cobre, cobalto e ferro, na forma de seus respectivos hidróxidos, principalmente no interior do leito mineral, região esta factível de passivação das partículas minerais nesses casos.

A utilização de consórcios frescos, em fase de crescimento exponencial, simultaneamente com solução ácida, durante a operação de aglomeração, proporcionou uma autonomia no que se refere ao consumo de ácido sulfúrico a partir do 4º dia de ensaio, como pode ser observado na Figura 7, em decorrência da geração de ácido sulfúrico a partir da oxidação da pirita, como pode ser observado na reação 1, totalizando, ao final de 143 dias de ensaio, um consumo de 13,4 kg de ácido por tonelada de minério utilizado.



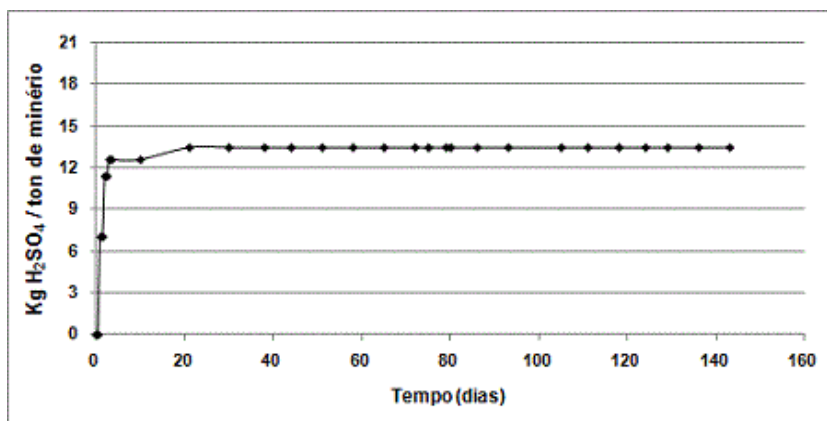


Figura 7 – Consumo de ácido diário e total vs. Tempo.

5. Considerações finais

A lixiviação bio-assistida, em coluna, de minério contendo cobre e cobalto, apresentou resultados promissores quanto à eficiência desta tecnologia, onde, no ensaio em questão, a extração de cobre foi superior a 58% e cobalto superior a 70% em, aproximadamente, 143 dias de reação, apresentando um consumo de ácido sulfúrico de 13,4 kg.t⁻¹. Esse baixo consumo de ácido foi possível tendo em vista que o teor de pirita no referido minério foi suficiente para suprir grande parte das necessidades de ácido, proveniente de seu processo oxidativo (reação 1). Entretanto, melhores resultados podem ser obtidos com a otimização das condições operacionais e, ainda, considerando um tempo de teste mais prolongado numa escala piloto.

6. Referências bibliográficas

- Brewis, T. Extracción de metales por oxidación bacteriana. *Mining*, Abril 1996.
- Brierley, C. L., How will biomining be applied in future? *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chi.* 18 (2008), 1302 -1310.
- Frias, C., Diaz, G., Ocania, N., Lozano, J. I., Silver, gold and lead recovery from bioleaching residues using the PLINT process, *Minerals Engineering*, v. 15, p. 877–878,2002.
- Leduc, L.G., Ferroni, G. D., Trevors, J. T., Resistance to heavy metals in different strains of *Thiobacillus ferrooxidans*. *World Journal of Microbiology & Biotethnology*, v.13, p. 453-455, 1997.
- Rawlings, D. E.; Silver, S. *Mining with microbes*. *Bio/Technology*, v. 13, p. 773-778, 1995.
- Suzuki, I., Microbial leaching of metals from sulfide minerals, *Biotechnology Advances*, v.19, p. 119-132, 2001.
- Pradhan, N.; Nathsarma, K. C.; S. Rao K.; Sukla, L. B., Mishra, B. K. Heap bioleaching of chalcopyrite: A review. *Minerals Engineering*, v. 21, p.355–365, 2008;
- Shi S., Fang Z., J. Ni, Comparative study on the bioleaching of zinc sulphides, *Process Biochemistry* v. 41, p. 438–446, 2006.
- Watling, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy*, v. 84, p 81–108, 2006.