

A influência da bio-oxidação de um concentrado de flotação como etapa pré-oxidativa para a cianetação de metais preciosos

The influence of bio-oxidation of a flotation concentrate as a pre-oxidative step for the cyanidation of precious metals

Isabella Teixeira Ribeiro de Oliveira
Bolsista PCI DD, Bacharelado em Química.

Luis Gonzaga Santos Sobral
Orientador: Eng. Químico, PhD.

Andriela Dutra Norberto de Oliveira
Orientadora: Bióloga, Msc.

Resumo

Os minérios contendo sulfetos minerais na presença de metais preciosos impõem uma verdadeira desvantagem para a extração desses metais usando o processo de cianetação, pois precisam ser oxidados primeiramente, pela ação conjunta do cianeto, o agente complexante, e do oxigênio, o agente oxidante, que consomem o cianeto antes de começar a dissolver os metais preciosos. Também é necessário considerar que, ao dissolver os sulfetos minerais supramencionados, a força iônica aumenta gradualmente, tornando o processo de cianetação dos metais do grupo da platina (PGMs) menos eficiente, pois a solubilidade do oxigênio diminui conforme isso ocorre. Portanto, esta contribuição técnica teve como objetivo utilizar o processo de pré-tratamento por bio-oxidação para superar esse inconveniente, tornando o processo de extração de metais preciosos mais economicamente viável.

Palavras-chave: Sulfetos minerais sulfurados; Bio-oxidação; Cianetação; Metais preciosos.

Abstract

Ores bearing sulphide minerals in the presence of precious metals impose a real disadvantage for the extraction of these metals using the cyanidation process, as they need to be oxidized first, through the joint action of cyanide, the complexing agent, and oxygen, the oxidizing agent, which consume the cyanide before it begins to dissolve the precious metals. It is also necessary to consider that, when dissolving the aforementioned sulphide minerals, the ionic strength gradually increases, making the cyanidation process of platinum group metals (PGMs) less efficient, as the solubility of oxygen decreases as this occurs. Therefore, this technical contribution aimed at using the bio-oxidation pre-treatment process to overcome this drawback, making the precious metal extraction process more economically viable.

Keywords: Sulphide minerals; Bio-oxidation; Cyanidation; Precious metals.

1. Introdução

A bio-hidrometalurgia é um campo de estudo de alto valor na indústria de extração de metais, surgindo como uma opção viável em comparação com os métodos convencionais de extração. Este processo utiliza microrganismos na extração de metais desses bens minerais. Considerando as atividades metabólicas desses microrganismos, a bio-hidrometalurgia pode minimizar os danos ambientais, os custos operacionais e as emissões prejudiciais relacionadas a técnicas adversas, como a pirometalurgia. Nesse contexto, a bio-oxidação, um processo bio-hidrometalúrgico, é caracterizada por ser um pré-tratamento de concentrados minerais, onde microrganismos são usados para oxidar sulfetos minerais e, assim, liberar os metais preciosos, encapsulados em suas estruturas, para ser posteriormente recuperado por processos químicos e eletrolíticos¹.

Numerosas espécies de microrganismos, com a capacidade de oxidar Fe^{2+} , foram identificadas taxonomicamente, como as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, entre outras, que são frequentemente utilizadas em processos biotecnológicos extrativos²⁻⁶. No processo de bio-oxidação dos sulfetos minerais, os microrganismos são responsáveis apenas por gerar o agente oxidante no sistema reacional (isto é, os íons Fe^{3+}) a partir da oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}), que podem ser adicionados ao sistema como espécies solúveis ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ou insolúveis (FeS_2).

Com base nos estudos de Darvanjoobhi e colaboradores⁷, a bio-oxidação/biolixiviação, apresenta benefícios quando aplicada em comparação com outros processos pirometalúrgico ou hidrometalúrgico, como a ustulação e a lixiviação sob pressão, respectivamente. O investimento em reagentes é reduzido e o processo ocorre sob pressão atmosférica e em temperaturas na faixa de 30°C a 50°C. Essas características contribuem para alcançar os objetivos com menor impacto ambiental e custo operacional. No entanto, as cinéticas desses processos são lentas, exigindo tempos de residência mais longos em comparação com os pré-tratamentos anteriores.

No processo de bio-oxidação de sulfetos portadores de ferro, como na pentlandita ($(Fe, Ni)_9S_8$), dois eventos ocorrem simultaneamente: (i) a dissolução desse sulfeto, liberando Fe e Ni em solução, além da formação de sulfato (SO_4^{2-}), e (ii) a precipitação de fases secundárias contendo esses elementos. A literatura menciona, frequentemente, a formação de jarosite (*i.e.*, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$). Nos sistemas de bio-oxidação, a precipitação de compostos férricos é fortemente influenciada pelo pH, temperatura e concentração de íons férricos⁸. Um aumento na temperatura ou no pH favorece a formação desses precipitados. Portanto, esses parâmetros que afetam o processo bio-oxidativo são monitorados regularmente⁹.

2. Objetivos

Este estudo teve como objetivo realizar um estudo de bio-oxidação de sulfetos minerais contendo ouro e metais do grupo da platina (PGMs) (isto é, Pd, Pt e Rh), para, em seguida, extrair o ouro e PGMs por processos químicos e eletrolíticos.

3. Material e Métodos

Os testes de bio-oxidação foram realizados em duplicata em frascos de Erlenmeyer contendo sais inorgânicos como fontes de nutrientes: i) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 80,0 mg.L^{-1} ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 80,0 mg.L^{-1} ; K_2HPO_4 8,0 mg.L^{-1} , pH 1,8; ii) culturas previamente aclimatadas de microrganismos mesófilos acidofílicos *Leptospirillum ferrooxidans* LR, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 53992 e *Acidithiobacillus thiooxidans* FG01; e iii) concentrado de flotação. Os microrganismos foram aclimatados ao concentrado em quantidades crescentes do referido concentrado de flotação, até atingir a razão sólido:líquido de 10%, levando em consideração que a densidade populacional desses microrganismos fosse de, pelo menos, 10^7 microrganismos por mililitro de solução. Os frascos foram incubados a uma temperatura de 30°C e agitação orbital de 150 rpm. Durante o processo de 120 horas, uma alíquota foi coletada a cada 24 horas para monitoramento das concentrações de Fe e Ni. O potencial redox e o pH foram registrados diariamente e o pH, quando necessário, ajustado com H_2SO_4 5M, também anotando o pH final. O número de gotas de H_2SO_4 5M usado para ajustar o pH em cada frasco de Erlenmeyer foi anotado para avaliar o consumo desse ácido. Após o término do processo de bio-oxidação, o sobrenadante foi filtrado, e a fase sólida lavada e submetida a testes de cianetação.

Para os processos de extração de ouro e metais do grupo da platina (PGMs), a fase sólida remanescente, após os testes de bio-oxidação, foi colocada em um reator de vidro de um litro (1000 mL) cheio de solução aerada de cianeto, em diferentes concentrações de cianeto livre (isto é, essa concentração pode variar dependendo da massa de minério de ouro a ser tratada e do teor desses metais preciosos presentes, normalmente variando de 3 a 10 g.L^{-1} , em pH 11). Após o término do processo de cianetação, o lixiviado foi analisado por ICP-OES para avaliar a extração de ouro, paládio, platina e ródio. Um teste de cianetação direta foi realizado com o minério sem ter sido previamente bio-oxidado.

4. Resultados e Discussão

Ao realizar a bio-oxidação como um pré-tratamento do concentrado de flotação, que foi posteriormente submetido à cianetação, buscou-se reduzir o teor de sulfeto para tornar o processo mais economicamente viável. As Figuras 1 e 2 mostram que a extração de níquel e ferro aumentou ao longo do processo de bio-oxidação.

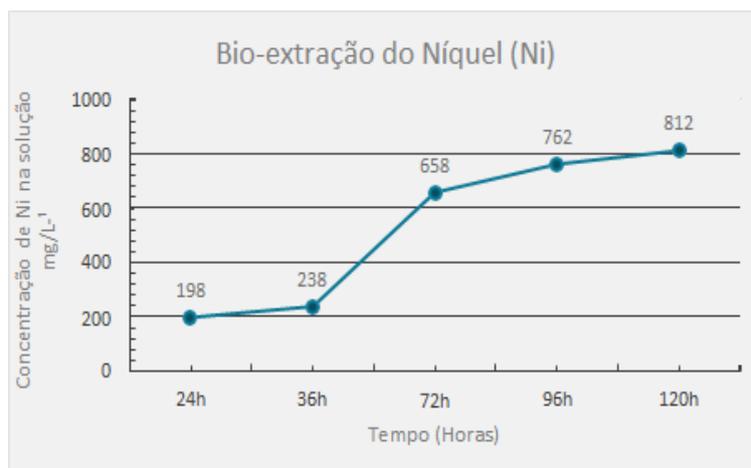


Figura 1: Extração de níquel ao longo do tempo de teste.

Os resultados obtidos (Figura 1) no processo de bio-oxidação mostram que a concentração de níquel aumentou significativamente ao longo do tempo de teste. Esse aumento consistente na concentração de níquel extraído, de 198 mg/L após 24 horas para 812 mg/L após 120 horas, sugere que a eficiência da extração de níquel melhorou com o tempo, considerando uma possível adaptação dos microrganismos ao aumento da força iônica.

Os resultados obtidos na extração de ferro (Figura 2), durante o processo de bio-oxidação, também mostram um aumento progressivo ao longo do tempo. Esses dados indicam que a quantidade de ferro extraído aumentou de 5,8 g/L após 24 horas para 7,4 g/L após 120 horas. No entanto, houve uma queda na concentração de ferro extraído entre 36 e 72 horas, antes de aumentar novamente. Isso pode ser devido a variações nas condições do processo, como pH ou temperatura, que podem ter afetado a eficiência da bio-oxidação durante esse período.

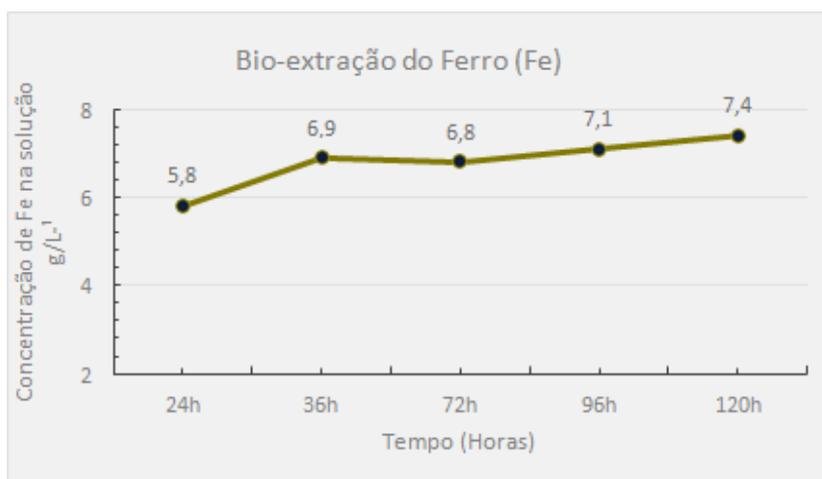


Figura 2: Extração de ferro ao longo do tempo de teste.

No entanto, os microrganismos utilizados no processo, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, não foram adaptados ao aumento da força iônica durante o processo de bio-oxidação. A adaptação dos microrganismos a essas condições poderia potencialmente aumentar a eficiência da extração de níquel, o que sugere uma área de melhoria para futuros experimentos.

A Figura 3 mostra os resultados da cianetação, que indicam uma melhoria significativa na eficiência da extração de ouro (Au) e paládio (Pd) quando a bio-oxidação é usada como pré-tratamento antes da cianetação. Observa-se um aumento progressivo na recuperação de ouro ao longo do tempo, de 0,26 para 0,31 e finalmente para 0,36. Isso sugere que a bio-oxidação facilita a lixiviação do ouro. Por outro lado, na cianetação direta (Figura 4), foi observado um aumento modesto na recuperação de ouro ao longo do tempo, de 0,12 para 0,13 e finalmente para 0,15. Isso sugere que a cianetação direta, sem o pré-tratamento de bio-oxidação, resulta em uma eficiência relativamente baixa de extração de ouro. A recuperação de paládio aumentou de 0,2 para 0,34 em três horas e atingiu 0,43 em seis horas. Embora haja um aumento, a eficiência é significativamente menor em comparação com a cianetação após a bio-oxidação.

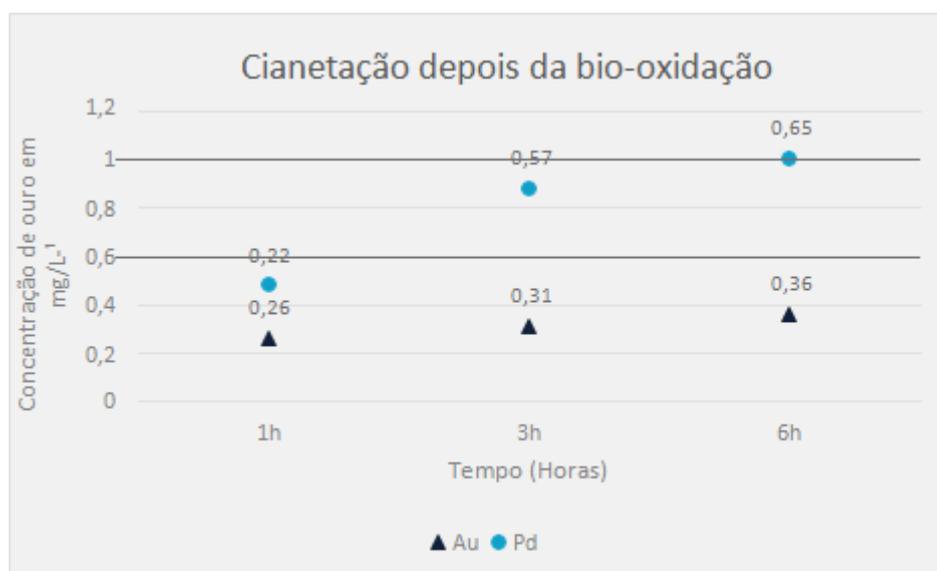


Figura 3: Extração de ouro e paládio ao longo do tempo de teste após bio-oxidação.

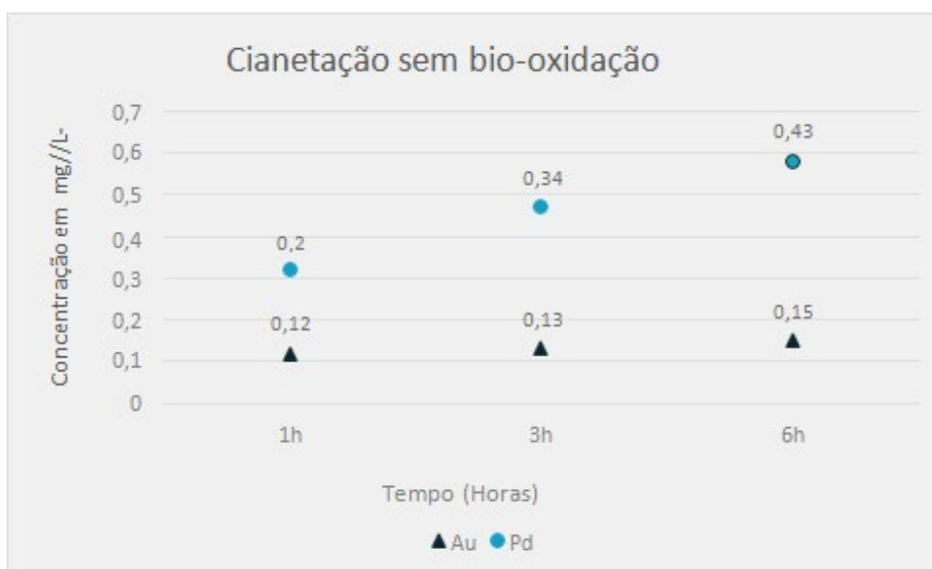


Figura 4: Extração de ouro e paládio ao longo do tempo de teste antes da bio-oxidação.

A maior concentração nos resultados após a bio-oxidação pode ser atribuída à capacidade desse processo de solubilizar sulfetos minerais complexos que encapsulam metais preciosos. Na ausência de bio-oxidação, os sulfetos permanecem, o acesso aos metais preciosos é limitado e a eficiência da cianetação é reduzida, além de ser menos rentável em comparação com a cianetação precedida pela bio-oxidação.

No entanto, ao incorporar uma etapa de bio-oxidação, a situação muda significativamente. Os sulfetos são oxidados, o que expõe os metais preciosos. Isso, por sua vez, torna a cianetação altamente eficaz na extração de ouro (Au) e paládio (Pd) do concentrado de flotação. Portanto, a bio-oxidação como pré-tratamento melhora, significativamente, a eficiência da extração de metais preciosos em processos industriais. Isso reforça a importância da bio-oxidação como etapa de pré-tratamento para a extração de metais preciosos.

5. Conclusão

A bio-oxidação tem se mostrado uma etapa a ser discutida para a extração eficiente de metais preciosos. Ao solubilizar os sulfetos minerais complexos, a bio-oxidação expõe os metais preciosos, tornando-os mais acessíveis para a extração subsequente dos mesmos por cianetação. Os resultados indicam que a eficiência de extração de ouro e paládio melhorou, significativamente, quando a bio-oxidação foi aplicada como pré-tratamento. Além disso, a ausência de bio-oxidação resultou em uma eficiência de extração relativamente baixa, pois os sulfetos não foram solubilizados inicialmente, limitando o acesso aos metais preciosos. Isso reforça a importância da bio-oxidação na melhoria da eficiência da cianetação. Portanto, incorporar uma etapa de bio-oxidação pode ser uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência da extração de metais preciosos em processos industriais.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM e aos meus orientadores Luis Gonzaga Santos Sobral e Andriela Dutra Norberto de Oliveira.

7. Referências Bibliográficas

KAKSONEN AH, MUDUNURU BM, HACKL R. **The role of microorganisms in gold processing and recovery - a review**. Hydrometallurgy. 2014; accessed March 18, 2024.

RODRIGUES MLM, LOPES KCS, LEÔNICO HC, SILVA LAM, LEÃO VA. **Biolixiviation of secondary copper sulfides with fluorine: Column experiments with *Acidithiobacillus ferrooxidans***. Chemical Engineering Journal. 2016.

RODRIGUES, MLM. **Bioleaching of copper with Mesophilic and Moderate Thermophilic Microorganisms: Secondary Sulfides Containing Fluorine and Printed Circuit Boards**. REDEMAT, ufop, 2015. 116 p.

BRIERLEY, CL. **Biohydrometallurgical perspectives**. Hydrometallurgy 2010; v.104, p.324-8.

TAO, H; DONGWEI, L. **Presentation on Mechanisms and Applications of Biolixiviation of Chalcopyrite and Pyrite in Biohydrometallurgy - A Presentation**. Biotechnology Reports 2014.

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

DARVANJOOBHI, MOHAMMAD HOSSEIN KARIMI; MAGDOULI, SARA; BRAR, SATINDER KAUR; ABDOLLAHI, HADI; ZOLFAGHARI, MEHDI. **Gold biooxidation from refractory sulfide minerals: a journey ahead**. Geomicrobiology Magazine, v. 3-5, p. 399-415, 2022. DOI: 10.1080/01490451.2021.1977431.

HENAO, DMO; GODOY, MAM. **Formation of jarosite pseudomorph from arsenopyrite oxidation using *Acidithiobacillus ferrooxidans***. Hydrometallurgy, v. 104, n. 2, p. 162-168, 2010.

DONGWEI, L; TAO, H; **Presentation on Mechanisms and Applications of Biolixiviation of Chalcopyrite and Pyrite in Biohydrometallurgy - A Presentation**. Biotechnology Reports 2014.