

Biolixiviação de Minério Primário de Cobre

Michell Platinny Nascimento Silva

Bolsista de Iniciação Científica, Biologia, Fundação Técnico-Educacional Souza Marques

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, PhD

Débora Monteiro de Oliveira

Co-orientadora, Bióloga

Resumo

O presente trabalho abordou o emprego de microrganismos acidófilos mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos na biolixiviação de um minério primário de cobre contendo 3,2% deste metal. A utilização de culturas mistas, constituídas por espécies microbianas que atuam em diferentes faixas de temperaturas, visou agilizar a abertura da calcopirita, mineral altamente refratário, contido no minério primário em estudo. Ao final do de 73 dias de ensaios, nos quais foram realizados o monitoramento das variações nos valores de pH, potencial redox e concentração de íons ferrosos e férricos, foi possível extrair cerca de 80% de cobre.

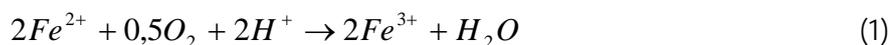
1. Introdução

Mineral pode ser definido como um elemento químico ou substância inorgânica com composição química definida, encontrada naturalmente na crosta terrestre. Por outro lado, entende-se minério como um ou mais minerais associados, que sob certas condições podem ser processados, objetivando a recuperação de um ou mais elementos ou substâncias metálicas de interesse econômico. A definição de economicidade de exploração de uma jazida mineral baseia-se, fundamentalmente, no teor e quantidade do elemento de interesse e no custo dos processos envolvidos para sua extração do minério. Dependendo do teor do metal de interesse no minério, o tratamento pirometalúrgico convencional se torna inviável sob o ponto de vista econômico, pois esse é um processo que utiliza condições elevadas de temperatura e pressão. Dessa forma, o desenvolvimento de processos alternativos para o tratamento de minérios contendo baixos teores do metal de interesse é muito importante ao se considerar o aumento da demanda por metais, ocasionada pelo avanço tecnológico.

A rota biohidrometalúrgica, mais precisamente a biolixiviação, tem sido amplamente estudada e considerada como uma alternativa promissora para a extração de metais de interesse econômico a partir de minérios de baixos teores nesses metais, concentrados e rejeitos minerais.

Biolixiviação é o processo de dissolução de sulfetos metálicos mediado pela ação de microrganismos específicos para essa finalidade (Zamani *et al*, 2006), como por exemplo, bactérias do gênero *Acidithiobacillus* - anteriormente denominada *Thiobacillus* (Kelly & Wood, 2000). As principais variáveis ambientais que influenciam os ensaios de biolixiviação são: concentração de ferro solúvel (Fe^{+2} e Fe^{+3}), pH, Eh, temperatura e concentração de outros metais. Essas variáveis influenciam a fisiologia da célula microbiana, podendo, em alguns casos, inviabilizar o desenvolvimento celular e provocar a paralisação do processo biológico.

As bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* demonstram tolerância para vários metais pesados (Leduc *et al*, 1997) e são capazes de oxidar sulfetos insolúveis de metais como cobalto, chumbo, antimônio, molibdênio, níquel, zinco, ouro e cobre (Rawlings, 2007; Pradhan, 2008). Por muitos anos essa bactéria foi considerada essencial na biolixiviação de sulfetos minerais, porém, foi verificado que esse microrganismo não é o único que apresenta papel importante no processo. Entre outros microrganismos que tomam parte estão as espécies mesófilas *Leptospirillum ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, além dos microrganismos termófilos (moderados e extremos), sendo esse último grupo representado pelas *archaeas* (Mousavi *et al*, 2006). De um modo geral, esses microrganismos são acidófilos obrigatórios, utilizam substrato inorgânico como fonte nutricional e como fonte energética eles utilizam íons ferrosos e/ou enxofre elementar conforme as Equações 1 e 2, a seguir (Suzuki, 2001):



2. Objetivo

O presente trabalho teve por objetivo a realização de um estudo preliminar para promover a dissolução oxidativa de uma amostra de minério primário de cobre a partir da ação de microrganismos acidófilos mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos.

3. Materiais e Métodos

3.1 Amostra Mineral

A amostra mineral utilizada no experimento foi fornecida pela Mineração Caraíba S.A. e é oriunda da Jazida de Boa Esperança, localizada no estado do Pará. A caracterização da amostra, por difração de raios X, revelou, além da calcopirita, a presença de picos que correspondem às fases cristalinas dos minerais quartzo, pirita, magnetita, cobre-espinélio, clorita e siderofilita. A análise química realizada por espectrometria de absorção atômica revelou os teores dos metais de interesse presentes no minério em estudo, a saber: Al (2,0 %), Co (618 ppm), Cu (3,2%), Mg (1,4%), Mo (363 ppm) e Fe (18%).

3.1. Linhagens microbianas

Os microrganismos mesófilos utilizados neste estudo foram representados pelas espécies *A.ferrooxidans* (cepa S) e *A. thiooxidans* (cepa FG-01), ambas as espécies foram cultivada à 30°C. O consórcio de microrganismos acidófilos termófilos moderados é composto por espécies isoladas de um concentrado de flotação de sulfetos de cobre proveniente da Mineração Caraíba S.A., seu cultivo é feito numa temperatura de 50°C. O consórcio de microrganismos termófilos extremos é constituído pelas espécies provenientes das coleções de cultura DSMZ e ATCC, a saber: *Acidianus brierleyi*, *Acidianus infermus*, *Metallosphaera sedula*, *Sulfolobulus metallicus*, *Sulfolobulus acidocaldarius*, *Sulfolobulus shibatae*. A temperatura de cultivo destas espécies é de 68°C. Antes do início dos experimentos foi feita a quantificação dos microrganismos através da contagem em Câmara de Thoma, em microscópio óptico (Coleman N200) com contraste de fase acoplado. Sendo a densidade

populacional observada (em nº de células por mL de cultivo): *A. ferrooxidans*: $5,2 \times 10^7$, *A. thiooxidans*: $8,9 \times 10^7$, consórcio termófilo moderado: 8×10^8 e consórcio termófilo extremo $2,7 \times 10^6$.

3.2. Meio de Cultura

Os microrganismos mencionados acima, são cultivados em meio de cultura MKM, que possui a seguinte composição: Solução de sais básicos $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,8 g/L, K_2HPO_4 : 0,08 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,8 g/L. O ajuste do pH para 1,8 é feito com a adição de solução de H_2SO_4 10N; Fonte energética: 25 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,5 g/L de S^0 , 5 g/L de pirita pulverizada, 10 g/L de concentrado de calcopirita e 0,2 g/L de extrato de levedura (este último é oferecido somente para os consórcios termofílicos). Após a adição destes componentes na solução de sais básicos, o pH é reajustado para 1,8 com solução de H_2SO_4 10N. Para o preparo do meio de cultura foi utilizada água deionizada, não necessitando de condições assépticas para a manipulação.

3.3. Ensaio de biolixiviação *in vitro*

O experimento foi conduzido em frascos erlenmeyers com capacidade para 500 mL nos quais continha um volume total de 300 mL referente ao meio de cultura MKM diluído 5x (foi utilizada somente a solução de sais básicos), 10% v/v de inóculo microbiano ou água deionizada (ensaio controle) e 2,5 g/L de minério primário de cobre. A composição dos ensaios quanto à adição dos microrganismos pode ser visualizada na Tabela 1, a seguir:

Tabela 1. Consórcios Microbianos adicionados nos ensaios de biolixiviação.

Ensaio	Consórcio Microbiano
2	-
3 e 4	Mesófilos e termófilos moderados
5 e 6	Mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos

Os frascos relativos aos ensaios foram acomodados em um Banho Incubador com agitação orbital (Incubadora 510D). Inicialmente, a temperatura foi ajustada para 30°C para a atuação, num primeiro momento, dos microrganismos mesófilos. Subsequentemente, a temperatura foi elevada para 50°C e depois para 68°C, para atuação dos microrganismos termófilos moderados e termófilos extremos, respectivamente. A elevação da temperatura para as temperaturas 50°C e 68°C foi feita de forma gradativa (3°C/dia), para evitar que a mudança súbita provocasse danos às populações microbianas presentes.

3.4. Análises Químicas

A oxidação dos íons ferrosos foi monitorada por determinação da concentração residual no sobrenadante, usando o método colorimétrico. Esse método é baseado na reação de complexação entre íons ferrosos e a ortofenantrolina. O complexo de coloração laranja foi medido por espectrofotometria a 510 nm (*Micronal* B582). A fim de medir a concentração de ferro total em solução, os íons férricos foram reduzidos a íons ferrosos utilizando hidroxilamina como agente redutor. A concentração de íons férricos em solução foi obtida a partir da diferença entre a concentração de íons ferrosos e ferro total em solução.

A análise por Absorção Atômica com Chama foi utilizada para determinar as concentrações de metais presentes no minério antes e após o processo oxidativo.

As medições de pH e potencial redox, foi realizada através do aparelho Analion pHmetro AN2000, utilizando eletrodo combinado de vidro, e eletrodo de Pt (contra Ag⁰/AgCl). Antes de iniciar as medições, os eletrodos eram devidamente esterilizados com imersões em solução de formaldeído 5% v/v por 30 minutos. Esse procedimento foi feito para evitar a contaminação das amostras. Vale ressaltar que as medições foram iniciadas pelos ensaios controles, ou seja, onde não foi adicionado inóculo microbiano.

4. Resultados e Discussão

4.1. Variação de pH e potencial redox

A variação de pH, durante o experimento, apresentou uma tendência cíclica de aumento e queda, mantendo-se num intervalo entre 1,1 e 2,0 (Figura 1A). De um modo geral, o pH, nos experimentos de biolixiviação também pode ser considerado um indicativo de atividade microbiana, já que a elevação ou diminuição de seus valores pode indicar, respectivamente, o consumo de ácido pelo substrato mineral e pelo microrganismo e/ou sua produção a partir das reações bioquímicas de oxidação do sulfeto (Francisco *et al*, 2007).

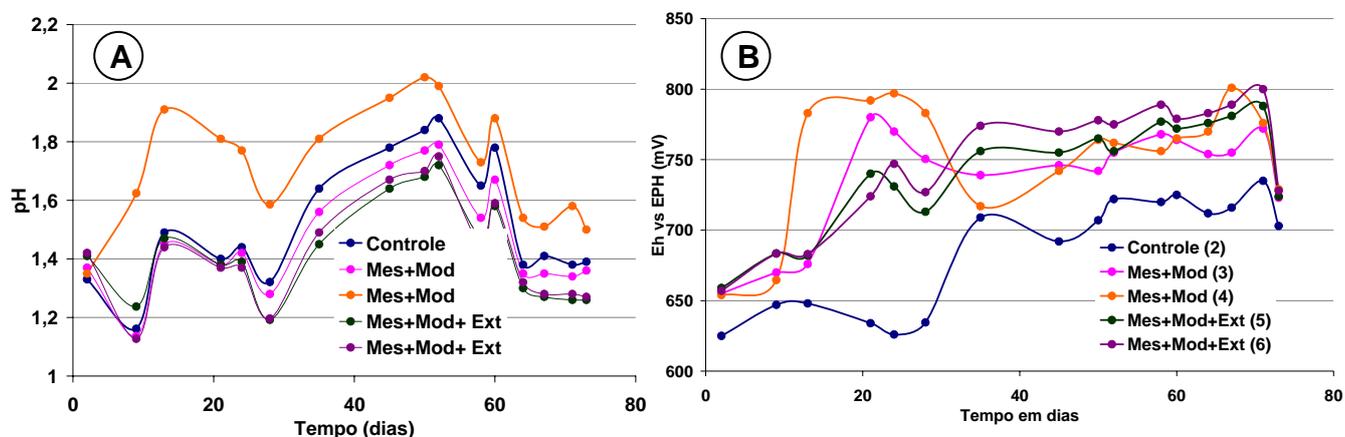


Figura 1. Monitoramento de pH (A) e potencial redox (B). O experimento se iniciou sob uma temperatura 30°C e a elevação para 50°C e 68°C foram realizadas, respectivamente no 30° e 50° dia.

Cabe ressaltar que não foi realizada, em momento algum, a adição de ácido sulfúrico nos erlenmeyers. A Manutenção da acidez do sistema reacional se deve, em parte, às reações de oxidação da pirita (Equações 3, 4 e 5) e, também, pela geração de H₂SO₄ a partir da oxidação de enxofre elementar (Equação 6).



4.2. Variação do Potencial Redox e concentrações de íons férricos e ferrosos

As variações de potencial redox estão diretamente relacionadas com a oxidação dos íons ferrosos. A razão Fe^{2+}/Fe^{3+} e sua influência nos valores de Eh são explicadas pela equação de Nernst (Equação 7), abaixo.

$$E = E^{\circ}_{oxi,red} - \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right] \quad (7)$$

Onde: R (constante dos gases) = 8,31441joule.K⁻¹.mol⁻¹ ; T (temperatura) em graus Kelvin; F (constante de Faraday) = 96493,5 Coulombs e n = número de elétrons.

Como pode ser observado na Figura 1B, logo no início do experimento houve uma elevação nos valores de potencial redox em todos os frascos. Valores de potencial redox próximos de 700 mV são relatados como indicativo do início do crescimento de microrganismos acidófilos (Meruane & Vargas, 2003). No frasco onde não foram adicionados microrganismos a elevação do potencial redox também ocorreu, porém, durante todo o período de duração do experimento, os valores medidos estiveram abaixo dos valores encontrados nos frascos inoculados, indicando uma taxa menor de oxidação de íons ferrosos. A elevação do potencial redox no ensaio controle pode ter sido decorrente do aumento da população microbiana presente na amostra de minério, que pode ter atuado no processo oxidativo, visto que não foi utilizado agente antibiótico nesse ensaio.

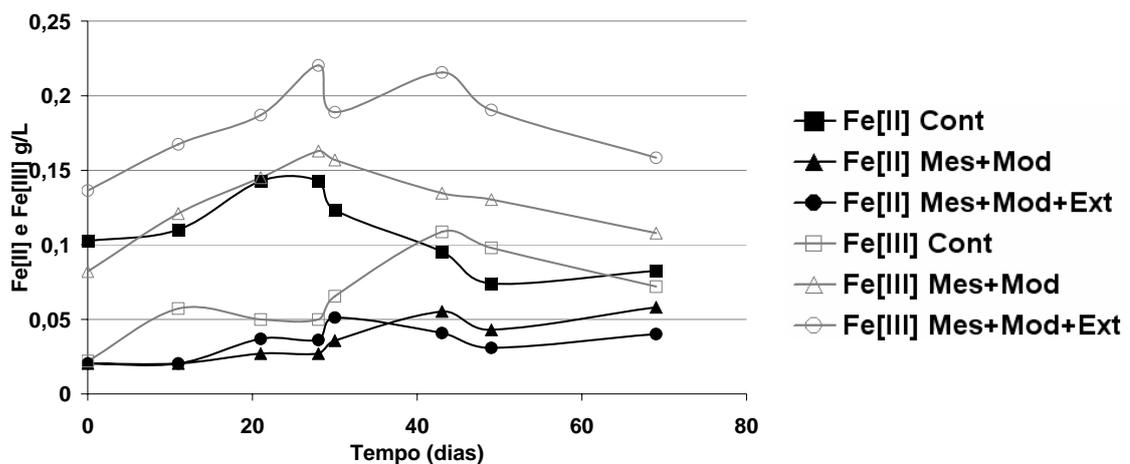


Figura 2. Concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} , em g/L, na lixívia obtida a partir do processo de biolixiviação. O experimento se iniciou sob uma temperatura 30°C e a elevação para 50°C e 68°C foram realizadas, respectivamente no 30º e 50º dia.

A figura 2 mostra as concentrações dos íons ferrosos e férricos no decorrer do experimento. Neste caso, é esperado que a concentração de Fe^{2+} diminua enquanto a concentração de Fe^{3+} aumenta, pois, conforme visto na equação 7, valores elevados de potencial redox são indicativos de alta atividade oxidativa. As concentrações observadas de Fe^{2+} e Fe^{3+} não estão de acordo com a leitura do potencial redox, pois com valores de Eh vs. EPH superiores a 700 mV era esperado que maiores taxas de oxidação de íons ferrosos fossem observadas.

4.3. Extração de metais

Através do experimento realizado, pôde ser observada a disponibilização do cobre (Cu^{2+}) em solução em todos os frascos, inclusive no frasco onde não foi adicionado inóculo microbiano. A Tabela 2 mostra os teores de

metais presentes na amostra, antes do processo oxidativo e após tal processo. A Tabela 3 apresenta os percentuais de extração dos metais presentes, a partir da diferença dos teores de metais determinados na amostra original e no resíduo do processo de biolixiviação.

Tabela 2. Desempenho do processo de biolixiviação.

	Antes	Após processo oxidativo				
	Amostra Inicial	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
Al	2%	0,86%	89,0%	1,50%	0,75%	0,77%
Co*	618	492	259	191	222	166
Cu	3,20%	0,56%	0,9%	1%	1%	1%
Mg*	14000	1100	1600	7900	881	895
Mo*	363	444	444	430	429	437
Fe	18%	14,4%	13,9%	14,60%	14,7%	14,2%

*valores expressos em ppm

Tabela 3. Percentual de remoção de metais.

	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
Al (%)	57,0	55,5	25,0	62,5	61,5
Co (%)	20,4	58,1	69,1	64,1	73,1
Cu (%)	82,5	71,6	68,8	68,8	68,8
Mg (%)	92,1	88,6	43,6	93,7	93,6
Fe (%)	20,0	22,8	18,9	18,3	21,1

A análise dos resíduos indicou que houve um aumento do teor de molibdênio após o processo oxidativo, devido a não solubilização da molibdenita e devido à perda de massa das amostras por conta da abertura da calcopirita e da pirita, sendo os teores encontrados nos resíduos mais elevados que o da amostra original (Tabela 2). Esses resultados de solubilização do Mo estão de acordo com os estudos de Garcia *et al* (2007) e de Romano *et al*, (2001) os quais utilizaram concentrados de Mo e obtiveram solubilização menor que 1%. Entretanto, Romano *et al* (2001) sugerem, após a realização de experimentos eletroquímicos, que o comportamento recalcitrante da molibdenita se deve ao par galvânico formado pelos sulfetos calcopirita e molibdenita propiciando melhores percentuais de extração de cobre devido a dissolução preferencial (anódica) da calcopirita.

5. Conclusões

Foi possível obter, a partir do processo oxidativo, uma extração de cobre na faixa de 68 a 82% ao final de um período de 73 dias de experimento. Entretanto, a continuidade do estudo se faz necessária para avaliação da viabilidade econômica do uso do processo biológico para a extração de cobre a partir desse minério primário.

Devido à presença de pirita na amostra desse minério, e ao H₂SO₄ gerado a partir da sua dissolução, não houve a necessidade da adição de ácido durante os experimentos, o que é favorável num sistema de biolixiviação pois

a manutenção do pH na faixa ácida é garantida, minimizando a formação de precipitados férricos. Além disso, todos os microrganismos utilizados na biolixiviação são acidófilos, logo, essa faixa de pH é muito importante para a atuação deles no processo oxidativo.

6. Agradecimentos

Agradeço a Deus e a os meus familiares que acreditam em meu futuro e em especial ao Luis Gonzaga Santos Sobral pelo apoio e a Débora Monteiro de Oliveira que sempre se esteve presente para me ajudar; ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq – pela bolsa concedida e a todos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

- FRANCISCO Jr W. E., BEVILAQUA D. e GARCIA Jr O.. Estudo da dissolução oxidativa microbiológica de uma complexa amostra mineral contendo pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S) e molibdenita (MoS_2) **Química Nova**, v.30, p.1095-1099, 2007;
- GARCIA, O. Jr., BIGHAM, J. M., TUOVINEM O. H., Oxidation of isochemical FeS_2 (marcasite-pyrite) by *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*, **Minerals Engineering**, v.20, p.98-101, 2007;
- KELLY D. P. & WOOD A. P., Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v.50, p.511–516, 2000;
- LEDUC L.G., FERRONI G.D. & TREVORS J.T. Resistance to heavy metals in different strains of *Thiobacillus ferrooxidans* **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v.13, p.453-455, 1997;
- Meruane, G. & Vargas, T. Bacterial oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the pH range 2.5–7.0 **Hydrometallurgy**, v.71, p.149–158, 2003;
- MOUSAVI S.M, YAGHMAEI S., SALIMI F., JAFARI A. Influence of process variables on biooxidation of ferrous sulfate by an indigenous *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Part I: Flask experiments **Fuel**, v.85 p.2555–2560, 2006;
- RAWLINGS D. E. & JOHNSON D. B. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia **Microbiology**, v.153, p.315–324, 2007.
- ROMANO P., BLAZQUEZ M.L., ALGUACIL F.J., MUNHOZ J.A., BALLESTER A., GONZALEZ F. Comparative study on the selective chalcopyrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria **FEMS Microbiology Letters**, v.196, p.71-75, 2001;
- ZAMANI M.A., VAGHAR R., OLIAZADEH M., Selective copper dissolution during bioleaching of molybdenite concentrate **Int. J. Miner. Process.** 81 (2006) 105–112.