



BIOLIXIVIAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE EM TEMPERATURA ELEVADA: EXPERIMENTOS EM COLUNAS COM MICRO-ORGANISMOS TERMÓFILOS EXTREMOS

RODRIGUES, M.L.M.¹, MARTINS, F.L.², LEÔNIO, H. C³, LEÃO, V.A.⁴

¹Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
email: michaellmrodrigues@gmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais.

email: flavio.luiz@ufop.edu.br

³Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Ciências Biológicas.

email: hamilton.leoncio@gmail.com

⁴Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

email: versiane.ufop@gmail.com

RESUMO

A biolixiviação é uma tecnologia consolidada, amplamente utilizada comercialmente e se trata de uma alternativa ambientalmente amigável para o tratamento dos sulfetos de cobre devido à sua capacidade de processar minérios de baixo teor. Neste trabalho, foi investigado o potencial de biolixiviação de uma amostra de sulfetos secundários de cobre e seu impacto no consumo de ácido. Os ensaios foram conduzidos em colunas encamisadas (70°C) com dimensões internas de 10 cm de diâmetro por 100 cm de altura e carregadas com 10 Kg de minério cominuído a um "top size" de ½", previamente aglomerado com ácido sulfúrico concentrado (10 Kg/t). As colunas inoculadas apresentaram uma recuperação máxima de cobre de 100% frente a 54% no sistema não inoculado (abiótico) em 250 dias de ensaios. Conseqüentemente, a dissolução dos minerais da ganga promoveu consumos de H₂SO₄ da ordem de 198,3 Kg/t e 254,6 Kg/t para os ensaios bióticos e abióticos, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: biolixiviação, sulfetos de cobre, *Sulfolobus acidocaldarius*, colunas

ABSTRACT

Bioleaching is a well-established technology that is widely used commercially and is an environmentally friendly alternative for the treatment of copper sulphides due to its ability to process low grade ores. In this work, the bioleaching potential of a sample of copper sulphide and its impact on acid consumption was investigated. The experiments were carried out in jacketed columns (70°C) with internal dimensions of 10 cm in diameter per 100 cm in height and loaded with 10 kg of ore comminuted for a maximum size of 1 ½ " and agglomerated with concentrated sulfuric acid (10 kg/t). Inoculated columns showed a maximum copper recovery of 100% against 54% in the uninoculated (abiotic) system in 250 days of tests. Consequently, a dissolution of gangue minerals promoted the acid consumptions of 198.3 kg/h and 254.6 kg/t for the biotic and abiotic tests, respectively.

KEYWORDS: bioleaching, copper sulphides, *Sulfolobus acidocaldarius*, columns

1. INTRODUÇÃO

A biolixiviação é um processo já consolidado e considerado como alternativa aos processos pirometalúrgicos convencionais para tratamento de minérios sulfetados de cobre de baixo teor. Desta forma, o número de estudos referentes a microrganismos resistentes à temperaturas mais elevadas, como os termófilos extremos (temperatura ótima de crescimento em torno de 65°C) tem aumentado de forma significativa nos últimos anos com o objetivo de promover um aumento nas taxas de dissolução de sulfetos metálicos, frente às bactérias mesófilas (em torno de 35°C) e termófilas moderadas (em torno de 50°C) (Gericke and Pinches 1999, Nemati and Harrison 1999, Norris 2007, Schippers 2007, Veloso 2011). Dentre os micro-organismos termófilos extremos (*Sulfolobus*, *Acidianus*, *Metallosphaera Sulfuococcus*), o gênero *Sulfolobus* é o mais estudado, muito embora tenham-se um número de trabalhos publicados relativamente escasso quando comparados aos micro-organismos mesófilos e termófilos moderados (Torres, Blazquez et al. 1995, Hugues, Foucher et al. 2002). No presente trabalho, serão apresentados os estudos referentes à *Sulfolobus acidocaldarius*, a primeira arquea do gênero a ser caracterizada (Nayak 2013). Esta espécie cresce em condições estritamente aeróbicas, em temperaturas em torno de 65°C a 80°C e pH ótimo entre 2 e 3. A mesma é capaz de utilizar o extrato de levedura ou enxofre elementar, sulfetos metálicos e íons ferrosos em seus processos biológicos (Torres, Blazquez et al. 1995, Veloso 2011).

Partindo se destas premissas, Gericke & Pinches (1999) isolaram, a partir de uma drenagem de pilhas de rejeitos de carvão, uma variedade de micro-organismos do gênero *Sulfolobus* capazes de crescer em extrato de levedura, enxofre elementar e sulfato ferroso. Para um concentrado contendo 27% de calcopirita, 12% de calcocita e 7% de pirita, os autores alcançaram uma extração de 95% do cobre, em um período de 25 dias de biolixiviação utilizando reatores aerados e agitados mecanicamente. A maioria dos estudos sobre biolixiviação de sulfetos de cobre em temperaturas elevadas considera a lixiviação nestes tipos de reatores, principalmente tanques, como a alternativa a ser aplicada industrialmente. No entanto, apesar da agitação ter um papel importante no rendimento da lixiviação, as arqueas apresentam uma menor tolerância à turbulência gerada nestes reatores de lixiviação, devido a características de sua estrutura celular, quando comparada aos micro-organismos mesófilo e termófilos moderados (Witne and Phillips 2001). Desta forma, a biolixiviação em pilhas surge como uma alternativa a estes processos em questão.

Partindo-se deste fato, estudos realizados por Lee et al. (2010) avaliaram a extração de cobre de diferentes minérios sulfetados contendo calcocita, covelita e enargita em diferentes proporções. Foram utilizados consórcios de micro-organismos mesófilos (*Acidithiobacillus e Leptospirillum*) e termófilos (*Acidianus*, *Metallosphaera e Sulfolobus*) em colunas mantidas nas temperaturas de 22°C e 65°C, respectivamente. Nas amostras ricas em calcocita (85% a 88%) a extração de cobre alcançou 98%, tanto em condições mesófilas quanto termófilas, mostrando uma satisfatória recuperação independente dos micro-organismos utilizados. Já as amostras ricas em enargita (95%) e covelita (62% a 74%) apresentaram extrações da ordem de 20% com micro-organismo mesófilos e 95% com termófilos, confirmando a refratariedade natural desses minerais em processos de biolixiviação em temperatura ambiente. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a biolixiviação de sulfetados secundários de cobre com micro-organismos termófilos extremos (*Sulfolobus acidocaldarius*) em temperaturas elevadas e seu impacto no consumo de ácido e extração final de cobre.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras de minério

Os experimentos de biolixiviação foram realizados com uma amostra de sulfetos secundários composta, principalmente, por $1,80\% \pm 0,04\%$ de cobre, $33,39\% \pm 1,02\%$ de ferro, $1,37\% \pm 0,16\%$ de magnésio e $3,64\% \pm 0,17\%$ de cálcio (elementos de interesse no presente estudo). Uma análise mineralógica também foi realizada previamente e identificou a presença de biotita (42,3%), magnetita (21,5%) e silicatos, especialmente anfibólio (18,9%) e granada (6,9%). Em termos da partição de cobre, o elemento encontra-se, predominantemente, sob a forma de bornita (36%) e calcocita (64%), com 92,2% do cobre solúvel em cianeto (Rodrigues, 2015).

2.2 Experimentos de biolixiviação

Os ensaios de biolixiviação foram conduzidos em colunas encamisadas (70 °C) com dimensões internas de 10 cm de diâmetro por 100 cm de altura e carregadas com 10 Kg de minério de cobre cominuídos a um *top size* de $\frac{1}{2}$ ". As colunas foram alimentadas a partir do topo usando recipientes de 10 L a uma vazão de 1 mL/min ($8,6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) controlada por bombas peristálticas. O oxigênio (ar) necessário aos processos de biolixiviação foi fornecido através da base de cada coluna por compressores isentos de óleo a uma vazão de 250 mL-ar/min ($2,16 \text{ Nm}^3\text{-ar}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$) (Rodrigues, 2015). Nos experimentos foi utilizada uma cepa de *Sulfolobus Acidocaldarius* mantida em um meio de cultura composto por: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1,3g/L; KHPO_4 : 0,28g/L; $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,25g/L; $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,07g/L; $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,02g/L, além de 0,1g/L de extrato de levedura. A coluna foi inoculada no 12º dia de testes com a cepa pré-adaptada ao minério sendo os experimentos bióticos executados por um período de quase 250 dias. A solução lixiviada ou solução rica era então recolhida em recipientes situados nas bases de cada coluna de onde se amostravam, semanalmente, as alíquotas necessárias às análises químicas subsequentes. O volume da solução rica era registrado para fins de cálculo das extrações dos metais e as perdas por evaporação compensadas com água destilada. Em seguida, após os valores de pH terem sido ajustados pela adição de 1mol/L de H_2SO_4 , a solução era então recirculada. O pH de saída foi mantido em um valor de $1,7 \pm 0,1$, ajustando-se o pH de entrada em cada uma das colunas de forma independente. Purgas eram realizadas sempre que a concentração de cobre em solução ultrapassasse 4g/L.

Na coluna não inoculada foi utilizada uma solução de ácido cítrico como bactericida. No fim dos experimentos, uma etapa de lavagem foi realizada utilizando água destilada para remover qualquer espécie solúvel restante dentro das colunas. Os resíduos sólidos foram removidos das colunas e secados em 70°C até massa constante. Posteriormente, uma amostra representativa de cada resíduo sólido foi coletada, pulverizada e submetida à digestão ácida (HF , HCl , HNO_3 e HClO_4) para posterior análise química.

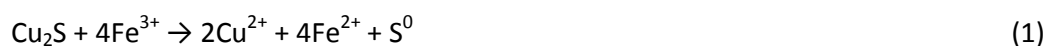
2.3 Técnicas analíticas e de caracterização

As concentrações de metais na solução rica foram avaliadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES; Varian 725). As medidas de pH e Eh foram feitas em um medidor digital de pH/milivolt DIGIMED, modelo DM-20 com

eletrodo tipo escoamento DME-CV1 (para o Eh) e eletrodo combinado de platina modelo DMR-CP1 (para pH). As análises de Fe^{2+} foram conduzidas em titulador automático (Tritoline Alpha) na presença de dicromato de potássio (0,01N), sendo a concentração de Fe^{3+} calculada pela diferença com o ferro total. O consumo de ácido foi determinado através da massa de H_2SO_4 (98%) necessária à correção semanal do pH das soluções de alimentação. Frascos individuais, referentes a cada coluna, continham o ácido concentrado que após utilização eram pesados e a massa registrada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O biolixiviação dos sulfetos secundários de cobre, calcocita (equação 1) e bornita (equação 2), baseia-se na produção de íons férricos tanto em solução (mecanismo indireto) quanto em um biofilme na superfície mineral (mecanismo de contato indireto) (Watling 2006).



As extrações iniciais de cobre se mantiveram semelhantes tanto para o sistema inoculado quanto para o controle durante, aproximadamente, os primeiros 80 dias de ensaios (figura 1). Este fato evidencia um maior período necessário à adaptação das arqueas ao minério, em comparação às bactérias mesófilas e às termófilas moderadas. Ensaios de biolixiviação em colunas realizados por Acar *et al.* (2005) e Lee *et al.* (2010), também mostraram a existência de uma fase *lag* mais pronunciada em experimentos conduzidos com arqueas termófilas extremas em relação às bactérias mesófilas e termófilas moderadas. No presente estudo, extrações finais de 100% foram observadas na condição inoculada frente a 54% obtidos no sistema abiótico (fig. 1.a), as concentrações de cobre em solução podem ser observadas na fig. 1.b. Experimentos preliminares foram realizados por Veloso (2011) utilizando-se da mesma amostra de sulfetos secundários. Estes ensaios foram realizados em sistemas agitados (erlenmeyers) com a mesma cepa de micro-organismos termófilos extremos (*Sulfolobus acidocaldarius*) (67,5°C; pH 1,75) e também geraram extrações finais da ordem de 100% para o minério em questão.

3.1 Potencial Redox

A dissolução do ferro presente na ganga é extremamente importante para os processos bio-hidrometalúrgicos, pois o íon ferroso é substrato para crescimento dos micro-organismos (fonte de elétrons). O pH é o principal parâmetro que afeta a concentração de Fe^{3+} em solução, e valores entre 1,5 a 2,0 são considerados ótimos para evitar a precipitação do íon férrico na forma de jarosita. Convém salientar que a precipitação da jarosita é espontânea nessa faixa de temperatura, mas a cinética de sua precipitação é controlada quimicamente, isto é, à medida que a temperatura se eleva, ocorre um aumento na taxa de precipitação do composto (van Hille, van Zyl *et al.*, Daoud and Karamanev 2006, Bestamin, Erkan *et al.* 2007). Logo, em temperatura mais elevada, a precipitação de jarosita pode ocorrer dentro da faixa de pH citada. Desta forma, extrações mais elevadas de ferro foram observadas na coluna não inoculada (8,5%) em comparação ao sistema inoculado (6%) (figura 2.a) acompanhadas de concentrações máximas de ferro em solução de 17,0 g/L e 4,5 g/L, respectivamente, no 80º dia de ensaios.

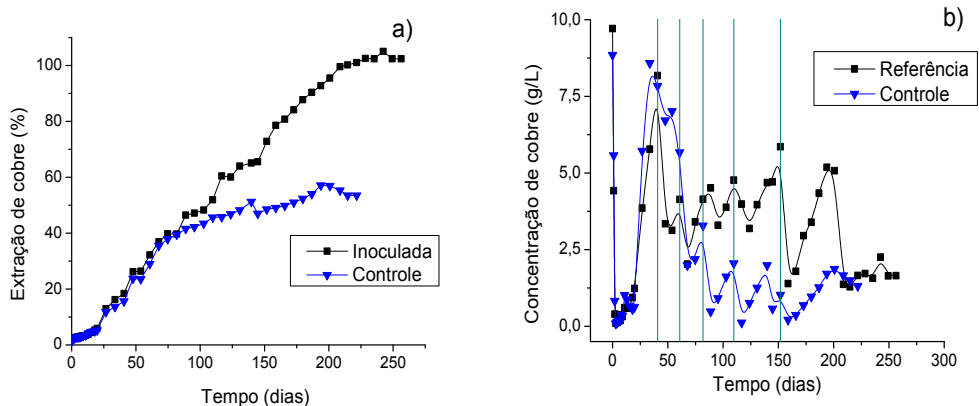


Figura 1. Valores de extração (a) e concentração (b) de cobre na solução rica para o minério de cobre nos ensaios a 70°C. As linhas verticais na figura b indicam a purga do sistema.

Como pode ser observado na fig. 2.b, valores acima de 550mV foram atingidos apenas após 200 dias na coluna inoculada quando, aproximadamente, 95% do cobre já havia sido extraído das fases sulfetadas. Ou seja, no início do processo ocorre a oxidação preferencial do enxofre em detrimento ao íon ferroso (Rath, Paramguru et al. 1980, Vilcaez, Suto *et al.* 2008). De qualquer forma, a bio-oxidação do íon Fe^{2+} por arqueas é reconhecidamente mais lenta do que aquela observada em micro-organismos mesófilos (Dew, van Buuren et al. 1999). Tal comportamento também foi observado por outros autores (Rubio and García Frutos 2002) (Acar, Brierley et al. 2005) em estudos estudo de biolixiviação de sulfetos de cobre com micro-organismos do gênero *Sulfolobus*.

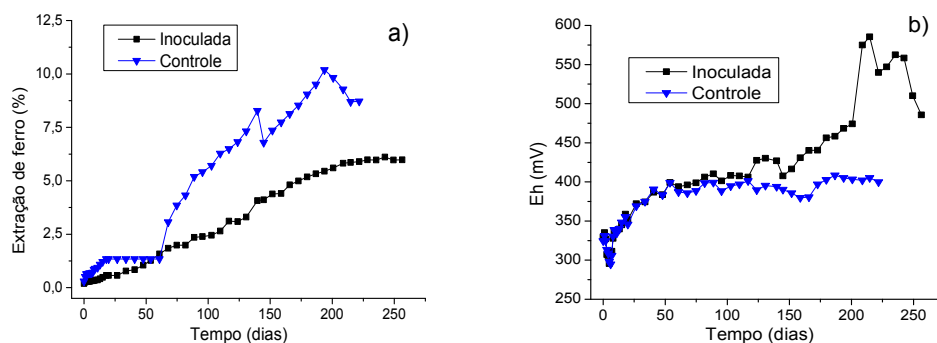


Figura 1. Valores de extração ferro (a) e Eh na solução rica (b) para o minério de cobre a 70°C.

3.2 Influências do pH e consumo de ácido

Os processos de biolixiviação em coluna, assim como qualquer outro processo que se utilize de micro-organismos, é influenciado pelo pH da solução (Sicupira 2010). As medidas semanais de pH na solução rica das colunas são mostradas na figura 3.a. Observou-se nos primeiros dias de ensaio as maiores variações de pH provocadas pela dissolução das fases consumidoras de ácido (Watling, 2008).

Ensaio de biolixiviação em erlenmeyers com o mesmo minério de cobre, também utilizados no presente trabalho, foram realizados por Veloso (2011) e sugeriram valores de

pH de trabalho entre 1,50 e 1,75 (*Sulfolobus acidocaldarius*) como ótimos para a extração biológica do cobre, o que está de acordo com os valores também relatados na literatura (Karavaiko, Dubinina et al. 2006, Watling, Perrot et al. 2008). Tais estudos permitiram definir um $\text{pH} = 1,7 \pm 0,1$ para o presente estudo, uma vez que a obtenção de valores adequados e uma distribuição uniforme de pH são vitais para o crescimento das bactérias acidófilas no interior das colunas (Petersen and Dixon 2007). Com o propósito de se manter tal valor na solução rica, o pH da solução de entrada foi mantido na faixa entre 1,0 a 1,6.

A necessidade de se controlar, semanalmente, o pH da solução de alimentação das colunas, resultou em valores de consumo de ácido da ordem de 198,3 Kg/t e 254,6 Kg/t para os ensaios bióticos e abióticos, respectivamente (fig. 3.b). A maior taxa de consumo de ácido ocorreu, aproximadamente, nos primeiros 75 dias de ensaio, reduzindo-se no período subsequente. Essa maior taxa corresponde, como esperado, ao período no qual o pH de entrada foi mantido em seu valor mais baixo (1,0) e que também representa o período de maior solubilização da fração consumidora de ácido. Além disso, a dissolução de magnésio e cálcio foi analisada e relacionada como a principal fonte consumidora de ácido e nenhum efeito deletério ao crescimento microbiano por parte destes elementos em solução foi observado. Concentrações de magnésio da ordem de 800 mg/L (~30% de dissolução) foram observadas, enquanto as concentrações de cálcio foram controladas pela solubilidade do gesso e oscilaram em valores de aproximadamente 700 mg/L (~25% de dissolução).

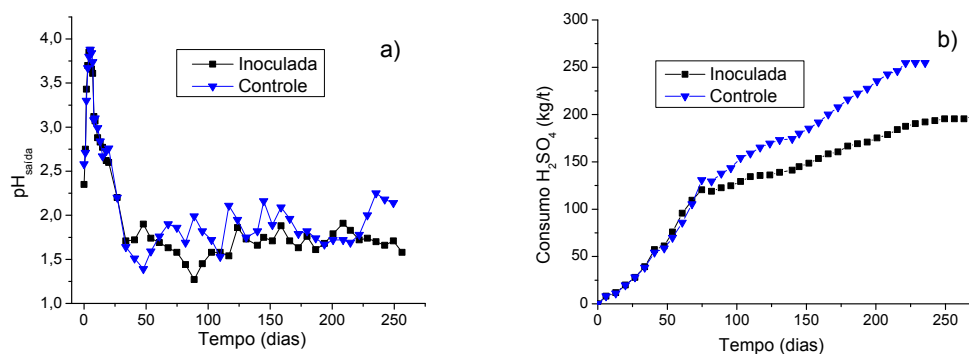


Figura 3. Valores de pH na solução rica (a) e consumo de ácido acumulado (b) para o minério de cobre a 70°C.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios conduzidos com os micro-organismos termófilos extremos apresentaram recuperações máxima de cobre de 100% frente a 54% alcançado no ensaio abiótico. Consequentemente, a dissolução dos minerais da ganga promoveu consumos de H_2SO_4 de 198,3 Kg/t e 254,6 Kg/t para os ensaios bióticos e abióticos, respectivamente. Observou-se também que, uma maior quantidade de ácido foi gasta nos primeiros 75 dias, independente da temperatura ou condição adotada. Tal fato foi gerado pela maior dissolução da ganga durante este período e ratificado por concentrações relativamente mais elevadas dos elementos Mg e Ca em solução, o que impactou de forma negativa o consumo de ácido. De uma maneira geral, os sistemas bióticos promoveram cinéticas de extração significativamente mais rápidas do que as obtidas nos sistemas abióticos, além de apresentar menores consumos de H_2SO_4 , demonstrando assim, a eficácia da biolixiviação na

cinética de extração do cobre com microrganismos termófilos extremos, bem como na redução de custos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, à FAPEMIG e à FINEP pelo apoio.

6. REFERÊNCIAS

- Acar, S., J. A. Brierley and R. Y. Wan. Conditions for bioleaching a covellite-bearing ore. *Hydrometallurgy* 2005; 77(3-4): 239-246.
- Bestamin, O., S. Erkan, N. Pauliina and H. K. Anna. Iron oxidation and precipitation in a simulated heap leaching solution in a *Leptospirillum ferriphilum*, dominated biofilm reactor. *Hydrometallurgy* 2007; 88: 67-74.
- Daoud, J. and D. Karamanev. Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering* 2006; 19: 960-967.
- Dew, D. W., C. van Buuren, K. McEwan, C. Bowker and R. A. a. A. Ballester. Bioleaching of base metal sulphide concentrates: A comparison of mesophile and thermophile bacterial cultures. *Process Metallurgy* 1999; 9: 229-238.
- Gericke, M. and A. Pinches. Bioleaching of copper sulphide concentrate using extreme thermophilic bacteria. *Minerals Engineering* 1999; 12(8): 893-904.
- Hugues, P., S. Foucher, P. Gallé-Cavalloni and D. Morin. Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture. *Mineral Processing* 2002; 66: 107-119.
- Karavaiko, G., G. Dubinina and T. Kondrat'eva. Lithotrophic microorganisms of the oxidative cycles of sulfur and iron. *Microbiology* 2006; 75(5): 512-545.
- Lee, J., Acar, S., Doerr, D., L., Brierley, J. A. Comparative bioleaching and mineralogy of composited sulfide ores containing enargite, covellite and chalcocite by mesophilic and thermophilic microorganisms. *Hydrometallurgy* 2010; 105(3-4): 213-221.
- Nayak, K. C. Comparative genome sequence analyses of *Sulfolobus acidocaldarius* and 9 other isolates of its genus for factors influence codon and amino acid usage. *Gene* 2013; 513: 163-173.
- Nemati, M. and S. T. L. Harrison. A comparative study on thermophilic and mesophilic biooxidation of ferrous iron. *Minerals Engineering* 1999; 13: 19-24.
- Norris P.R. Acidophile Diversity in Mineral Sulfide Oxidation. In: Rawlings D.E., Johnson D.B. (eds) *Biomining* 2007. Springer, Berlin, Heidelberg, 199-216.
- Petersen, J. and D. G. Dixon. Principles, mechanisms and dynamics of chalcocite heap bioleaching. *Microbial Processing of Metal Sulfides* 2007. E. R. Donati and W. Sand. Dordrecht, Springer: 193-218.
- Rath, P. C., R. K. Paramguru and P. K. Jena. Kinetics of dissolution of zinc sulphide in aqueous ferric chloride solutions. *Hydrometallurgy* 1980; 6: 219-225.
- Rodrigues, M.L.M. Biolixiviação de cobre com micro-organismos mesófilos e termófilos moderados: sulfetos secundários contendo flúor e placas de circuito impresso. [Tese de doutorado].116f. Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto; 2015.

- Rubio, A. and F. J. García Frutos. Bioleaching capacity of an extremely thermophilic culture for chalcopyrite materials. *Minerals Engineering* 2002; 15: 689-694.
- Schippers, A. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. *Microbial Processing of Metal Sulfides* 2007. E. R. Donati and W. Sand. Dordrecht, Springer: 3-33.
- Sicupira, L., C., Veloso, T., C., Rodrigues, I., C., B., Oliveira, V., A., Leão, V., A. (). Fluoride ion effects on the kinetics of ferrous iron oxidation by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. In: 5th International Symposium on Bio-&Hydrometallurgy (BioHydromet '10), 2010; Cape Town, South Africa.
- van Hille, R. P., A. W. van Zyl, N. R. L. Spurr and S. T. L. Harrison Investigating heap bioleaching: Effect of feed iron concentration on bioleaching performance. *Minerals Engineering* 2010; 23(6): 518-525.
- Veloso, T. C. Biolixiviação de sulfetos secundários de cobre a partir da utilização de micro-organismos termófilos extremos [Dissertação de Mestrado] Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto; 2011.
- Vilcaez, J., K. Suto and C. Inoue. Modeling the auto-thermal performance of a thermophilic bioleaching heap employing mesophilic and thermophilic microbes. *Hydrometallurgy* 2008; 94(1 - 4): 82-92.
- Watling, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. *Hydrometallurgy* 2006; 84(1-2): 81-108.
- Watling, H. R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy* 2008; 91(1-4): 70-88.
- Watling, H. R., F. A. Perrot and D. W. Shiers. Comparison of selected characteristics of *Sulfobacillus* species and review of their occurrence in acidic and bioleaching environments. *Hydrometallurgy* 2008; 93(1-2): 57-65.
- Witne, J. Y. and C. V. Phillips. Bioleaching of Ok Tedi copper concentrate in oxygen- and carbon dioxide-enriched air. *Minerals engineering* 2001; 14(1): 25-48.