

# BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS DE COBRE EM REATORES COM *ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS*

Dryelle de Nazaré Oliveira do Nascimento<sup>1</sup>

Maurício César Palmieri<sup>2</sup>

Andre Luiz Vilaça do Carmo<sup>3</sup>

Emanuele Pereira Nogueira<sup>3</sup>

Adriano Reis Lucheta<sup>3</sup>

Rafael Vicente de Pádua Ferreira<sup>2</sup>

Hélio Raymundo Ferreira Filho<sup>1</sup>

Joner Oliveira Alves<sup>3</sup>

## Resumo

A biolixiviação consiste na solubilização de metais provenientes dos minérios a partir da ação de micro-organismos oxidantes de Fe e S, como a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de biolixiviação de um sulfeto de cobre mineral e outro intemperizado, provenientes da Serra dos Carajás (PA), Brasil. O ensaio foi conduzido em batelada, em tanques agitados inoculados com *A. ferrooxidans*, durante 100 dias. Análises mineralógicas e químicas das amostras foram realizadas por Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), respectivamente. Determinações de pH e potencial de oxirredução (Eh) foram realizadas diariamente além da coleta de amostras para a determinação da extração de cobre (EDXRF). As amostras apresentaram comportamento semelhante quanto ao Eh e distintos com relação ao pH, o que se deu por conta de diferenças em suas composições. No 100º dia, a amostra sulfetada apresentou 0,74% de extração de cobre, com o processo encontrando-se ainda ativo. A amostra intemperizada apresentou 18,35% de extração no 60º dia, com o processo encerrado no 100º dia. O processo de biolixiviação em reatores pode ser uma alternativa viável para a recuperação de cobre principalmente de minérios intemperizados

**Palavras-chave:** Biomineração; Cobre; Calcopirita; Lixiviação bacteriana.

## COPPER ORES BIOLEACHING IN REACTORS WITH *ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS*

## Abstract

Bioleaching consists of ore leaching by the action of iron and sulfur oxidizing bacteria, such as *Acidithiobacillus ferrooxidans*. This study aimed to evaluate the bioleaching process of sulfide and weathered copper ores, from the Serra dos Carajás (PA), in Brazil. An assay was conducted in batch, in stirred tanks inoculated with *A. ferrooxidans*, during 100 days. Samples mineralogical and chemical characterizations were performed by X-ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF), respectively. Measurement of pH and redox potential (Eh) were performed daily, and samples collected for copper extraction determination (EDXRF). The results highlighted the similar behavior of Eh and distinguished to pH, due to different ores composition. On the 100<sup>th</sup> day, the sulfide ore sample presented 0.74% copper extraction, but the process being still active. The weathered ore sample presented 18.35% of extraction on the 60<sup>th</sup> day and the process ended on the 100<sup>th</sup> day. The stirred reactors bioleaching process may be a viable alternative for copper recovery mainly from weathered copper ores.

**Keywords:** Biomining; Copper; Chalcopyrite; Bacterial leaching.

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Estado do Pará – UEPA, Belém, PA, Brasil.

<sup>2</sup>Itatijuca Biotech, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>3</sup>Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerárias, Belém, PA, Brasil. E-mail: [joner.isi@senai.org.br](mailto:joner.isi@senai.org.br)

\*Versão revisada de trabalho apresentado na ABM Week 2017, de 2 a 6 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.



## I INTRODUÇÃO

As reservas brasileiras de minérios contendo Cobre (Cu) estão estimadas em 10,8 milhões de toneladas de mineral contido, sendo que aproximadamente 82% estão localizadas no estado do Pará, principalmente, na região da Serra dos Carajás [1]. Os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos utilizados para a extração de cobre consomem em escala global anualmente  $6,13 \times 10^8$  GJ de energia e emitem  $6,0 \times 10^7$  toneladas de  $\text{CO}_2$  na atmosfera [2], viabilizando apenas o processamento de minérios com altos teores (>2% de metal contido) ou concentrados de cobre [3]. O desenvolvimento de processos alternativos de extração de cobre, que demandem menos insumos, tais como: reagentes químicos, eletricidade e água; e que contribuam para a redução das emissões de gases do efeito estufa, são estratégicos para a sustentabilidade do setor mineral em um cenário a médio/longo prazo de esgotamento das principais reservas [4].

A biolixiviação é um processo tecnicamente simples e de baixo custo, no qual micro-organismos são utilizados para a solubilização de metais dos minérios [5]. As principais vantagens, quando comparados aos processos convencionais, são: menor gasto de energia com a cominuição dos minérios, economia de água quando comparado ao processo de flotação e menor infraestrutura requerida, entre outras, viabilizando economicamente o processamento de minérios com baixos teores (<0,5% de cobre) [6]. A bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* é a principal espécie microbiana estudada e empregada nos processos de biolixiviação, obtendo energia por meio da oxidação de formas inorgânicas reduzidas de enxofre (ex. sulfetos metálicos e enxofre elementar) e/ou ferro (íon ferroso) presentes nos minérios [7]. A biolixiviação de sulfetos minerais em grande escala é comum em países como: Chile, Peru, Estados Unidos e Austrália, no entanto, sua utilização em escala industrial no Brasil é inexistente [8, 9]. As principais operações comerciais no mundo utilizam o processo de biolixiviação estática em pilhas, entretanto a heterogeneidade do tamanho das partículas, além de irregularidades na aeração e dispersão da solução ácida dentro da pilha afetam diretamente sua eficiência [8]. Materiais contendo altos teores de argila podem ocasionar o entupimento da pilha inviabilizando o processo [6]. Alternativamente, a biolixiviação de minérios contendo Cu pode ser realizada em reatores sob agitação, permitindo o contato contínuo das partículas com a solução contendo as bactérias. Outra vantagem da biolixiviação em reatores é o maior controle das condições do processo (temperatura, pH, potencial redox, agitação), além da possibilidade de utilização de materiais com maiores teores de argila [6, 10]. Poucos estudos foram realizados avaliando o potencial da lixiviação em tanques como alternativa para o processo de biolixiviação de Cu em minérios brasileiros [9], o que pode ser uma opção viável ao processo pirometalúrgico no futuro.

O presente trabalho avaliou a eficiência do processo de biolixiviação em tanques, utilizando a bactéria

*A. ferrooxidans*, de dois tipos de minério de cobre (sulfeto mineral e intemperizado de textura argilosa) provenientes da região da Serra dos Carajás, Pará.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Caracterização das Amostras

Amostras de um sulfeto mineral (que passou por cominuição manual e peneiramento até atingir granulometria inferior a 1,68 mm) e um minério intemperizado (que dispensou cominuição devido à sua textura argilosa) foram coletadas em uma mina de cobre, localizada na região da Serra dos Carajás/PA. Cerca de 100 g de cada amostra foram pulverizadas em moinho do tipo almofariz. A composição mineralógica foi determinada por Difractometria de Raios-X (DRX), sendo empregado o preparo *backloading*, pelo método do pó, em equipamento modelo Empyrean-PANalytical. A determinação da composição química foi realizada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), em equipamento modelo Epsilon 3<sup>XLE</sup>-PANalytical.

### 2.2 Preparo do Inóculo Bacteriano e Montagem dos Reatores

A cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR foi cultivada em 100mL de meio de cultura T&K [11] em erlenmeyers de 250mL, sob agitação de 160 rpm a 30°C, durante três dias. Para cada reator, foram preparados 25L de solução lixiviadora contendo 22,5L de meio T&K [11] sem adição do sulfato ferroso e 2,5L de inóculo de *A. ferrooxidans*. Foram adicionados 3kg de cada minério nos respectivos tanques, sendo o sistema mantido sob agitação mecânica (400 rpm) e aeração constante através da injeção de ar comprimido ( $0,05 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Figura 1). O pH da solução foi monitorado diariamente através de um pHmetro (FerMac 260, Electrolab) e, quando necessário, ajustado para 1,8 pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O acompanhamento da ação dos micro-organismos foi realizado ao longo de 100 dias de maneira indireta, a partir de medições diárias do pH, potencial de oxirredução (Eh) e da quantificação química do cobre lixiviado (EDXRF).

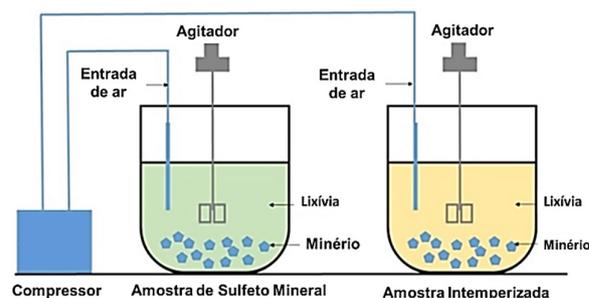


Figura 1. Esquema de funcionamento dos reatores.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Composições Mineralógica e Química

A análise de DRX identificou a presença dos minerais calcopirita (3,03 e 1,85Å), quartzo (3,34 e 4,25Å), calcita (3,03Å) e clorita (14,7 e 3,5Å) na amostra de sulfeto mineral; e, clorita, mica (10 e 5Å), quartzo e goethita aluminosa (4,15Å) na amostra intemperizada (Figura 2).

O sulfeto mineral apresentou predomínio dos elementos enxofre, ferro e cobre (34,5%, 23,5% e 18,4%, respectivamente), associados principalmente à calcopirita (Tabela 1). A presença de cálcio (13,2%) foi associada à calcita; do silício (6,6%) ao quartzo e a estrutura da clorita, juntamente com o alumínio (1,2%), magnésio (0,8%) e ferro. O elemento fósforo não foi associado a nenhum

dos minerais identificados. No minério intemperizado, observou-se o predomínio do elemento silício (45,9%), associado principalmente ao mineral quartzo, bem como, aos minerais clorita e mica juntamente ao alumínio (16,0%), ferro (25,6%) e magnésio (3,3%) (Tabela 1). Os elementos ferro e alumínio também compuseram o mineral goethita aluminosa. A presença dos elementos potássio e titânio foram associados exclusivamente à mica e anatásio, respectivamente. Cálcio (1,5%), cobre (1,4%) e fósforo (1,1%) não foram associados aos minerais identificados.

#### 3.2 Monitoramento do pH e Eh

Um aumento significativo dos valores de Eh foi observado inicialmente, de 543 mV para 590 mV na amostra de sulfeto mineral (Figura 3A) e de 563 mV para 596 mV na amostra intemperizada (Figura 3B), evidenciando o início da atividade bacteriana.

As amostras apresentaram comportamentos distintos de pH. No reator contendo o sulfeto mineral (Figura 3A), observou-se o aumento de pH nos primeiros dias, provavelmente pela presença de carbonato na amostra (origem calcítica), sendo os valores mantidos abaixo 2,0 pela adição de ácido até o final do experimento. No reator contendo a amostra do minério intemperizado (Figura 3B), o pH inicialmente diminuiu e manteve-se em valores inferiores a 2,0. A manutenção do pH nestes valores foi essencial para o desenvolvimento da *A. ferrooxidans*, além de evitar a formação de sais férricos, como a jarosita ( $MFe_3(SO_4)_2(OH)$ ), responsáveis pela passivação do minério ao processo de biolixiviação [12].

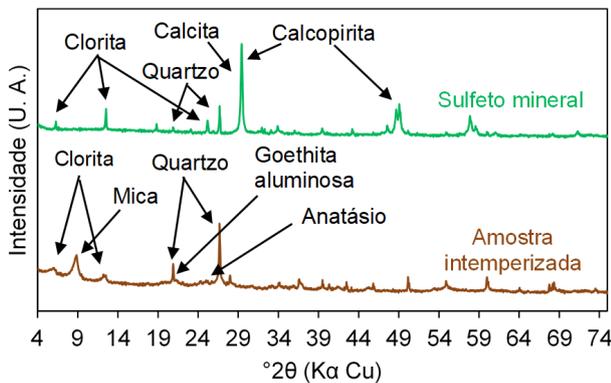


Figura 2. Difrátograma (DRX) das amostras de sulfeto mineral e intemperizada.

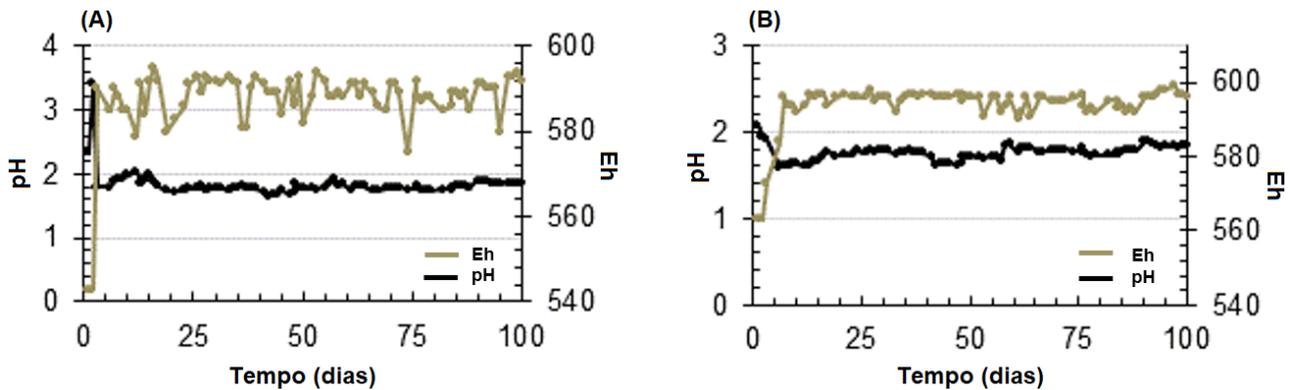
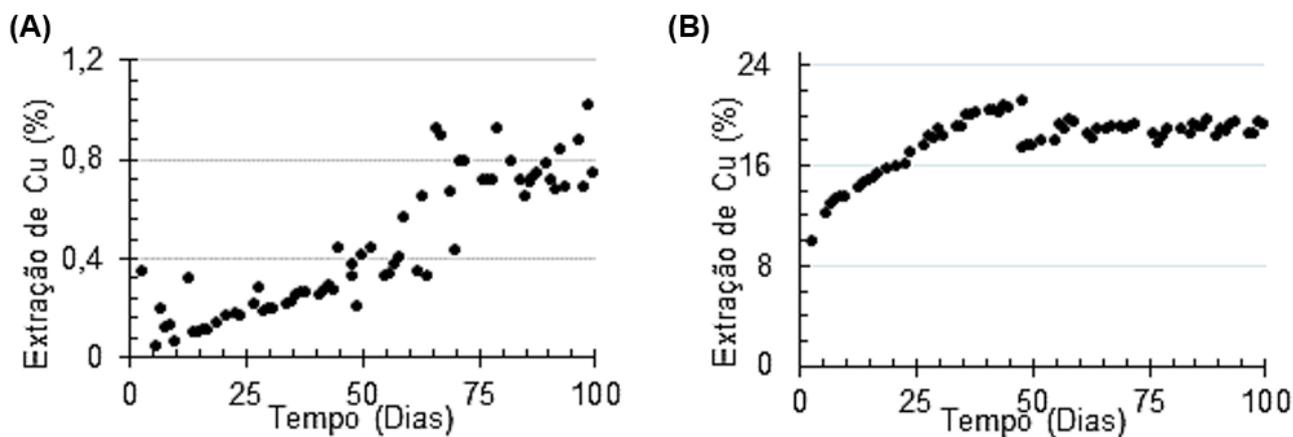


Figura 3. Valores de pH e Eh para as amostras de sulfeto mineral (A) e intemperizada (B) durante os 100 dias de ensaio.

Tabela 1. Composição química das amostras estudadas (%) determinada por EDXRF

| Amostra         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO  | SO <sub>3</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |
|-----------------|--------------------------------|------|-----------------|------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|------------------|
| Sulfeto mineral | 23,5                           | 18,4 | 34,5            | 13,2 | 6,6              | 1,6                           | 1,2                            | 0,8 | -                | -                |
| Intemperizada   | 25,6                           | 1,4  | -               | 1,5  | 45,9             | 1,1                           | 16,0                           | 3,3 | 3,8              | 1,1              |

(-): Abaixo do limite de detecção da técnica empregada.



**Figura 4.** Porcentagens de extração de cobre para amostra de sulfeto mineral (A) e intemperizada (B).

As porcentagens de extração de cobre estão ilustradas na Figura 4. No sulfeto mineral (Figura 4A), a extração do cobre foi de cerca de 0,47% no 50º dia de ensaio, e 0,74% no 100º dia. Este valor pode ser considerado baixo quando comparado com outros estudos utilizando micro-organismos mesofílicos e termofílicos, entretanto trataram-se de experimentos realizados com volumes (100-150mL) e granulometrias da calcopirita (37-75 $\mu$ m) reduzidos, o que aumenta a eficiência da extração. Liu e co-autores (2017) [13] obtiveram 59,2% de extração de cobre em experimentos de biolixiviação da calcopirita (Cu: 32,6%) inoculados com um consórcio de micro-organismos mesofílicos (*A. ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*) e 84,56% quando inoculados com micro-organismos termofílicos extremos]. Estudos de biolixiviação de amostras de calcopirita extraídas da região de Carajás/PA, utilizando a bactéria *A. ferrooxidans* LR, também resultaram em taxas de extração superiores, variando entre 35 e 40% após 42 dias [14].

Na amostra intemperizada (Figura 4B), a extração de cobre chegou a 17,49% no 50º dia, estabilizando-se por volta do 60º dia, com 18,35% de extração. Nos últimos 10 dias de ensaio, o valor médio de extração foi de 18,83%, indicando que a dissolução foi praticamente encerrada. A menor taxa de solubilização observada na amostra de minério sulfetado deve-se à maior recalcitrância da calcopirita ao ataque oxidativo ( $Fe^{3+}$ ) e dissolução ácida causado pela *A. ferrooxidans*, demandando mais tempo para a solubilização do cobre [8]. Além disso, durante o experimento não foi realizado o controle da temperatura nos tanques, podendo ter afetado a eficiência da bactéria. No caso de micro-organismos mesofílicos, como a *A. ferrooxidans*, a temperatura ótima de crescimento se dá em torno de 30°C. [7]. A utilização de consórcios microbianos compostos por espécies oxidantes de Fe e S também já foi demonstrada como sendo mais eficiente na biolixiviação da calcopirita do que a utilização de uma espécie única [12]. Como alternativas para o aumento

da eficiência do processo de biolixiviação, podemos salientar ainda a adoção de pré-tratamentos ácidos para remoção de carbonatos, que demonstrou valores de extração de 47% para minérios com 0,5% de cobre provenientes da região de Carajás [15], somados ao controle mais rigoroso da temperatura e a utilização de consórcios microbianos mesofílicos ou termofílicos [10].

#### 4 CONCLUSÃO

A amostra de sulfeto mineral, contendo predominantemente a calcopirita, apresentou maior recalcitrância ao processo de biolixiviação em reatores utilizando a bactéria *A. ferrooxidans*, nas condições avaliadas. Com uma taxa de extração de cobre de 0,74%, a biolixiviação continuou crescente até o 100º dia de ensaio, evidenciando a atividade no processo e necessidade de um período mais longo para determinar a extração máxima. Alternativas como o pré-tratamento da amostra para a remoção de carbonatos, bem como, a utilização de um consórcio microbiano e/ou micro-organismos termófilos tendem a aumentar a eficiência da biolixiviação, sendo esta avaliação alvo dos próximos experimentos. Os ensaios de biolixiviação em tanques mostraram a possibilidade de extração de cobre de minérios intemperizados de baixo teor contendo argila provenientes da região da Serra de Carajás, podendo ser uma solução para o volume de estéréis depositados nas minas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Edital de Inovação para a Indústria (CNI), fomento de bolsas CAPES-UEPA de D.N.O. Nascimento, CNPq-PIBIT de E.P. Nogueira e CNPq-PQ de J.O. Alves.

#### REFERÊNCIAS

1 Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário mineral 2015. Brasília: DNPM; 2016.

- 2 Rankin J. Energy use in metal production. In: Proceedings of the High Temperature Processing Symposium; 2012 February 6-7; Melbourne. Melbourne: Swinburne University of Technology; 2012 [acesso em 20 nov. 2017]. Disponível em: <https://publications.csiro.au/rpr/download?pid=csiro:EP12183&dsid=DS3>
- 3 Bobadilla-Fazzini RA, Pérez A, Gautier V, Jordan H, Parada P. Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: Advantages and drawbacks. Hydrometallurgy. 2017;168:26-31.
- 4 Cuevas IPN, Bitencourt JAP, Sahoo PK, Alves JO, Siqueira JO, Oliveira GC. Recent developments for remediating acidic mine waters using sulfidogenic bacteria. Biomed Research International. 2017;2017:01-17.
- 5 Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews. 1997;20:591-604.
- 6 Ghorbani Y, Franzidis J-P, Petersen J. Heap leaching technology – current state, innovations and future directions: a review. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2016;37:73-119.
- 7 Temple KL, Colmer AR. The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: *Thiobacillus ferrooxidans*. Journal of Bacteriology. 1951;62:605-611.
- 8 Panda S, Akcil A, Pradhan N, Devenci H. Current scenarios of chalcopyrite bioleaching: A review for the recent advances to its heap-leach technology. Bioresearch Technology. 2015;196:694-706.
- 9 Bevilaqua D, Lahti H, Suegama PH, Garcia O Jr, Benedetti AV, Puhakka JA, et al. Effects of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. Hydrometallurgy. 2013;138:1-13.
- 10 Gerick M, Govender Y, Pinches A. Tank bioleaching of low-grade chalcopyrite concentrates using redox control. Hydrometallurgy. 2010;104:414-419.
- 11 Tuovinen OH, Kelly DP. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans* - Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison CO<sub>2</sub> fixation and iron oxidation as measures of growth. Archives of Microbiology. 1973;88:285-298.
- 12 Fu B, Zhou H, Zhang R, Qiu G. Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. and *Leptospirillum ferriphilum*. International Biodeterioration & Biodegradation. 2008;62:109-115.
- 13 Liu H, Xia J, Nie Z, Liu L, Wang L, Ma C, et al. Comparative study of S, Fe and Cu speciation transformation during chalcopyrite bioleaching by mixed mesophiles and mixed thermophiles. Minerals Engineering. 2017;106:22-32.
- 14 Silva DR. Efeito da adição de nanopartículas na biolixiviação da calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR [dissertação. Araraquara: Universidade Estadual Paulista; 2011].
- 15 Magalhães VMA. Remoção de carbonatos para otimizar biolixiviação de rejeito calcopirítico empregando consórcio de microorganismos [dissertação]. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2016.

Recebido em: 20 Nov. 2017

Aceito em: 31 Dez. 2017