

## **AValiação Eletroquímica de Resíduos de Biolixiviação da Calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) por Acidithiobacillus ferrooxidans**

D. Bevilaqua<sup>1</sup>, O. Garcia Jr<sup>1</sup>, P. H. Suegama<sup>2</sup>, A. V. Benedetti<sup>1</sup>, H. Lahti<sup>3</sup>, J. Puhakka<sup>3</sup>, O. H. Tuovinen<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Araraquara - SP, Brasil [denise@iq.unesp.br](mailto:denise@iq.unesp.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal da Grande Dourados

<sup>3</sup>Tampere University of Technology

<sup>4</sup>Ohio State University

### **RESUMO**

O minério de calcopirita foi submetido a biolixiviação sob condições distintas, com células bacterianas adaptadas à calcopirita e a íons cloreto e também com adição de *Acidithiobacillus thiooxidans*. Foram obtidos resíduos sólidos destes ensaios após 14, 28 e 42 dias. Esses resíduos foram lavados com água ácida, secos a temperatura ambiente e armazenados em argônio (para que não ocorresse oxidação posterior às amostragens). Foram confeccionados eletrodos CPE-resíduos e realizadas medidas eletroquímicas (espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS) e análises por microscopia eletrônica de varredura.

Os gráficos de Bode ângulo de fase obtidos da condição (1) (controle) mostrou uma constante de tempo bem definida. Os pontos em baixas frequências (< 0,5 Hz) do gráfico para 14 dias de lixiviação apresentaram grande dispersão, indicando que o sistema não estava estável. Para 28 e 42 dias, o sistema estava menos ativo e pouca mudança na resposta da superfície foi observada, já que os valores de impedância total diminuem com o aumento do tempo de lixiviação. O gráfico de Bode ângulo de fase da condição (2) (Cl<sup>-</sup>) para 14 dias mostrou uma constante de tempo bem definida e outra na forma de um ombro, para 28 dias os ângulos de fase diminuem e para 42 dias, esse ombro desaparece. A primeira constante de tempo (~50 Hz) se manteve na mesma frequência para todas as amostras indicando que os processos não foram alterados no decorrer do ensaio.

Na condição (3) (A.f.) os gráficos de Bode mostraram que com o aumento do tempo de imersão ocorreu o aumento do valor de impedância total e houve o aparecimento de outra constante de tempo em frequências mais baixas (1-0,1 Hz), indicando a formação de uma barreira, provavelmente precipitados. Na condição (4) (A.f. + Cl<sup>-</sup>), não se observou essa constante de tempo entre 1-0,1 Hz. Neste caso, os íons cloreto associados à cultura bacteriana, podem estar dificultando/retardando a formação de precipitados ou novas fases cristalinas sobre a calcopirita.

**Palavras-Chave:** Calcopirita, cloreto, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, espectroscopia de impedância eletroquímica.

## 1. INTRODUÇÃO

A calcopirita é reconhecidamente um dos minerais de cobre mais refratários a ação química e bacteriana, devido à formação de uma camada de passivação em sua superfície (Bevilaqua *et al.*, 2002). Em geral estes filmes passivantes, de espessura de umas poucas camadas atômicas, formam-se espontaneamente ou são produzidos por determinados tratamentos.

A detecção desses filmes somente é possível por técnicas de análise de superfície bastante sensíveis como “espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X” (XPS), “espectroscopia de elétrons Auger” ou “espectroscopia íon massa secundário” (SIMS). Existe também a possibilidade da formação de “sobre-camadas” (do inglês - over-layers) sobre a superfície do mineral e que dificultam a dissolução ou reduzem o transporte de massa, como por exemplo, o encapsulamento da partícula pela precipitação de um produto, e que podem ser detectadas pelas técnicas usualmente empregadas no estudo de superfícies e filmes finos, como Infravermelho, Raman e métodos de micro-sonda.

Embora as técnicas eletroquímicas sejam bastante eficientes para a detecção e o estudo das camadas de passivação, os resultados obtidos precisam ser interpretados de forma bastante criteriosa e muito poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura sobre essa abordagem (Bevilaqua *et al.*, 2006).

Os vários trabalhos na literatura investigam, principalmente, os seguintes pontos: efeito da catálise da prata, efeito do par galvânico, interpretação e integração dos resultados mecanísticos/cinéticos eletroquímicos, como evitar/minimizar a camada de passivação ou a “sobre-camada” que dificulta a dissolução do mineral etc. A eficiência do processo é medida pela porcentagem de cobre que é solubilizada com o tempo.

Muitos trabalhos têm usado bactérias, meios ácidos, reações radicalares, meios contendo íons férricos e/ou íons cúpricos, íons cloretos e nanopartículas para tentar desestabilizar essa barreira formada ou impedir que ela se forme (Klauber, 2008; Vilcáez *et al.*, 2008).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparo dos eletrodos de pasta de carbono (CPE)

Os eletrodos de pasta de carbono foram utilizados como eletrodos de trabalho para todos os ensaios eletroquímicos. Consistiam de uma pasta formada por grafite em pó (Aldrich), tamanho de partícula < 20  $\mu\text{m}$ , espécie eletroativa (resíduos<sup>a</sup>) e nujol numa proporção 4:1:3, respectivamente. A homogeneização da pasta foi feita com 2,5 mL de clorofórmio. A pasta obtida era empacotada em uma cavidade no corpo do eletrodo, em contato com um disco de platina de área geométrica 12  $\text{mm}^2$ .

## 2.2. Resíduos

Os eletrodos de trabalho foram montados utilizando como espécie eletroativa resíduos de ensaios de biolixiviação da calcopirita nas seguintes condições:

1. 0 mM de ions  $\text{Cl}^-$  e sem bactéria (controle);
2. 100 mM de ions  $\text{Cl}^-$ ;
3. Cultura de bactérias *A. f-LR* adaptadas aos ions cloreto;
4. 100 mM de ions  $\text{Cl}^-$  + bactérias *A. f-LR* adaptadas aos ions cloreto

As medidas eletroquímicas foram obtidas após 14, 28 e 42 dias de ensaio de biolixiviação. Os resultados completos dos ensaios de biolixiviação foram apresentados no trabalho de dissertação [1].

## 2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Algumas amostras de resíduos foram analisadas por MEV. Tais resíduos foram lavados por três vezes com água ácida, secos à temperatura ambiente e armazenados em eppendorf sob atmosfera de argônio. No momento da análise, as amostras foram colocadas em uma fita aderente condutora e, posteriormente, submetidas à metalização com ouro. A camada de ouro formada após metalização era da ordem de nanômetros.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips (modelo XL30) tendo acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X.

## 2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Nas medidas de EIS utilizaram-se como eletrodo de trabalho CPE's cujas espécies eletroativas eram os resíduos sólidos gerados nos ensaios de biolixiviação em frascos.

A célula eletroquímica era composta pelos eletrodos de: CPE como eletrodo de trabalho (CPE); uma tela de platina como eletrodo auxiliar;  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{Sat}}$  conectado a um disco de platina por um capacitor de 0,1  $\mu\text{F}$  (para eliminar ruídos espúrios) como eletrodo de referência. A cada experimento foram renovadas a solução eletrolítica e a pasta de carbono. A solução eletrolítica empregada foi a solução A do meio T&K preparada com reagentes de grau analítico e água Milli-Q, resistividade 18  $\text{M}\Omega\text{ cm}$ .

O intervalo de frequências utilizado nas medidas de EIS foi de  $1 \times 10^5$  a  $5 \times 10^{-3}$  Hz, com amplitude de 10 mV rms de perturbação no potencial aplicada sobre o potencial de circuito aberto e 10 pontos por década de frequência. As medidas foram realizadas em um potenciostato marca Gamry acoplado a um analisador de resposta em frequência (FRA-Frequency Response Analyser), modelo 1250.

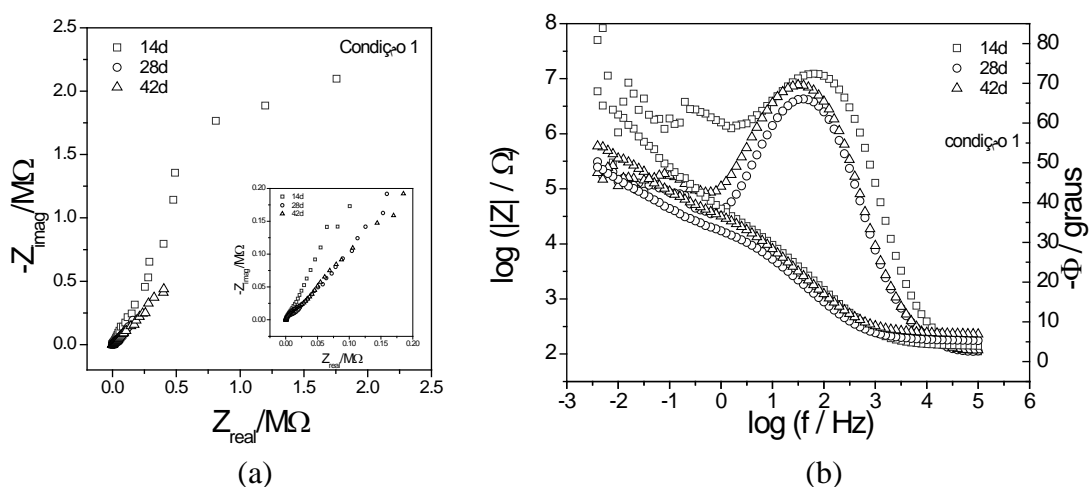
## 2.5. Voltametria cíclica (CV)

Para as medidas de voltametria cíclica utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos: CPE- resíduos (eletrodo de trabalho), eletrodo de referência de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$  e eletrodo auxiliar constituído por uma tela de platina com área bem maior que aquela do eletrodo de trabalho. A solução eletrolítica empregada foi a solução A do meio T&K preparada com reagentes de grau analítico e água Milli-Q, resistividade  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ .

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  com a célula eletroquímica conectada a um potenciostato MQPG-01 acoplado a um computador por meio de uma interface MQI12/8PCC. A cada experimento foram renovadas a solução eletrolítica e a pasta de carbono.

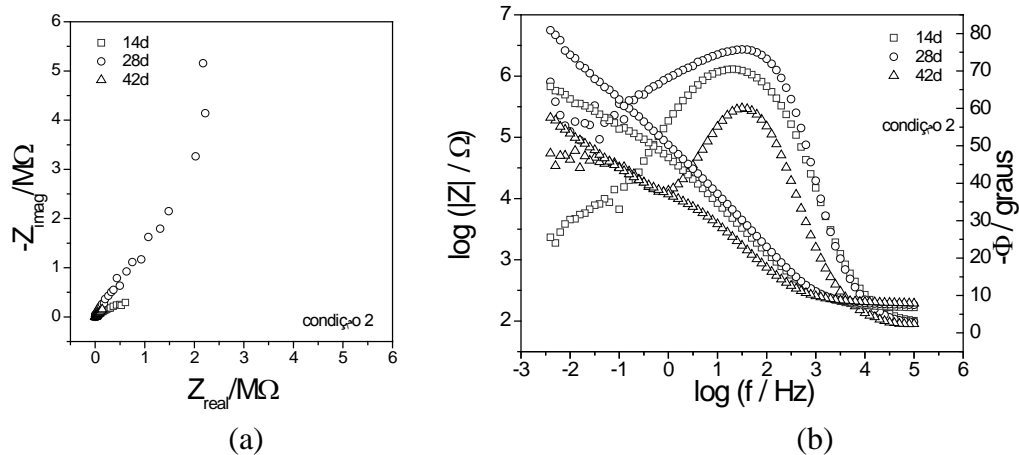
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resposta de EIS do minério de calcopirita em solução A é apresentada na **Figura 1**. Observa-se que após 14 dias de lixiviação o sistema não está estável, que ainda reage com a solução A do meio T&K. Após 28 dias o sistema se torna menos ativo. Os valores de impedância total diminuem com o tempo de lixiviação. De 28 dias para 42 dias não se observa alteração significativa.



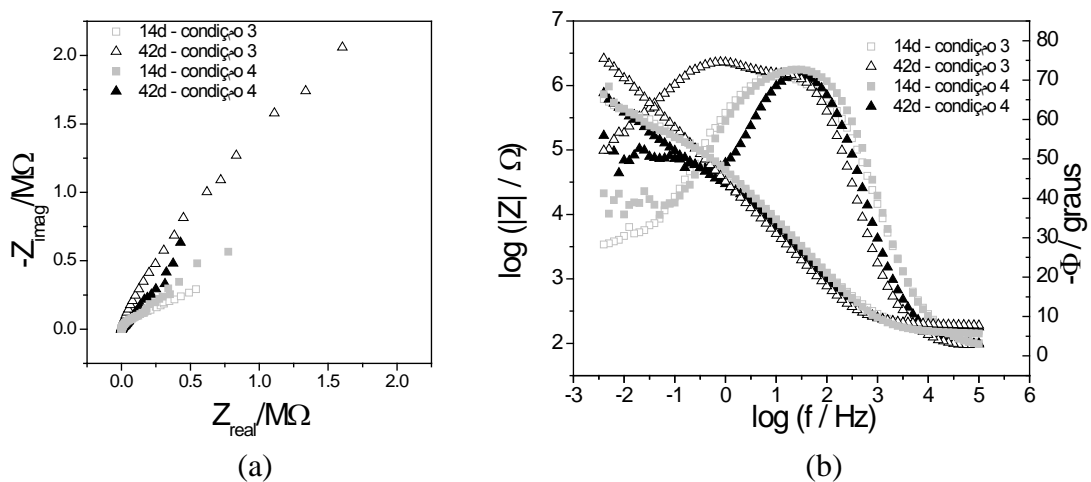
**Figura 1:** Diagramas de impedância experimental gráfico de (a) Nyquist e (b) Bode  $-\Phi$  e  $\log|Z|$  em função do  $\log f$ , do resíduo submetido à condição 1 obtido em solução A do meio T&K.

Na **Figura 2** são apresentados os diagramas de EIS em função do tempo que revelam a influência de  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$  de íons cloreto na resposta de EIS, condição 2. Verifica-se que não há deslocamento das constantes de tempo, mas há alteração no valor do ângulo de fase e este não segue uma sequência (**Fig. 2b**), indicando que os processos não são alterados, mas o cloreto desestabiliza a resposta do minério modificando os processos de superfície.



**Figura 2:** Diagramas de impedância experimental gráfico de (a) plano complexo e (b) Bode  $-\Phi$  e  $\log|Z|$  em função do  $\log f$ , do resíduo submetido à condição 2, obtidos em solução A do meio T&K contendo cloreto.

A **Figura 3** mostra os diagramas de EIS para o resíduo sob as condições 3 e 4. O resíduo sob condição 3 (presença da cultura *A.f.*-LR sem cloreto) mostra que com o aumento do tempo de imersão ocorre o aumento do valor de impedância total (diagrama de Nyquist e gráfico de Bode  $|Z|$ ). O gráfico de Bode ângulo de fase mostra o aparecimento de outra constante de tempo em frequências mais baixas (1-0,1 Hz), indicando a formação de uma barreira, provavelmente a precipitação de jarosita ou a adesão de bactéria na superfície do mineral. Na condição 4, ou seja, na presença dos íons cloreto e bactérias, não se observou de forma bem definida essa constante de tempo; apenas após 42 dias há fraca indicação da formação dessa constante de tempo. Os íons cloreto modificam a resposta de impedância em regiões de baixa frequência, indicando que este íon está conseguindo penetrar mais do que as bactérias e assim, evitar que o minério fique bloqueado ao ataque promovido pelas bactérias. Uma hipótese é que os íons cloreto dificultem a formação de jarosita e do filme de enxofre na superfície da calcopirita.

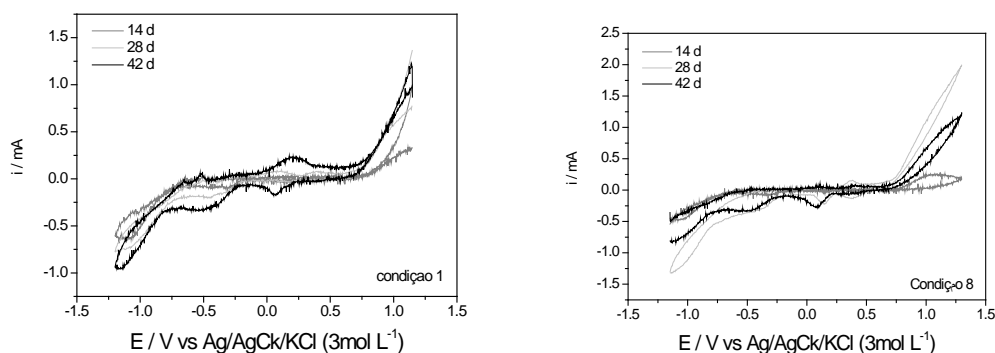


**Figura 3:** Diagramas de impedância experimental gráfico de (a) Nyquist e (b) Bode  $-\Phi$  e  $\log|Z|$  em função do  $\log f$ , dos resíduos submetidos às condições 3 e 4 obtido em solução A do meio T&K.

Comparando as condições 1, 2, 3 e 4, após 14 dias, observa-se que a presença de bactérias ativa a superfície da calcopirita, já que fornece o menor valor de  $|Z|$ . Na presença de íons  $\text{Cl}^-$ , o comportamento das amostras submetidas às condições 2 e 4 são iguais, indicando que a menor resistência é obtida quando o meio contém apenas cloreto.

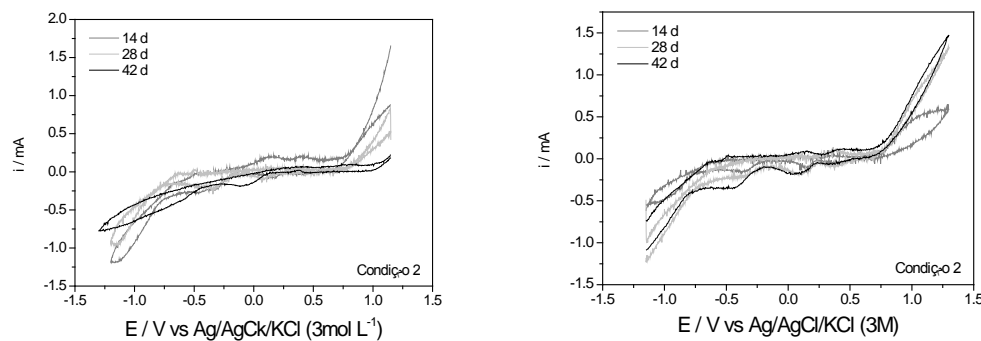
Após 42 dias, na condição 3 é possível observar que há o aparecimento de uma nova constante de tempo, indicando que as bactérias estão formando uma barreira sobre o minério, que possivelmente pode estar reduzindo a velocidade de dissolução do cobre da calcopirita. Na presença de íons  $\text{Cl}^-$ , a menor resistência foi obtida para a condição 2. Sugere-se uma competição entre o efeito provocado pela bactéria e pelos íons  $\text{Cl}^-$  e a resposta se parece com a obtida na condição 1.

Os resíduos foram também estudados por voltametria cíclica iniciando-se a varredura de potenciais bastante positivos em direção a valores negativos e iniciando-se em valores negativos indo para potenciais positivos. Verificou-se grande multiplicidade de picos nos dois procedimentos observados com pequenas mudanças quando a varredura de um potencial é iniciada num sentido ou no outro, o que deve ocorrer pelo fato de não se iniciar a varredura no potencial de circuito aberto e sim onde um processo de oxidação ou de redução tem lugar no ato em que se inicia a aplicação do potencial. A **Figura 4** mostra que, na condição 1, o eletrodo torna-se mais ativo com o tempo de lixiviação, especialmente próximo a +1 V onde ocorre a oxidação da calcopirita e próximo a -1,2 V onde ocorre a redução dos intermediários provavelmente a cobre metálico.



**Figura 4:** Voltamogramas cíclicos do resíduo submetido à condição 1, obtidos em solução A do meio T&K.

Na condição 2 (Fig. 5) observa-se o contrário da condição 1, pois a atividade do eletrodo diminui com o tempo de lixiviação quando a varredura é feita no sentido de potenciais negativos e se assemelha ao observado na condição 1 quando a varredura dos potenciais é feita no sentido de potenciais positivos.



**Figura 5:** Voltamogramas cíclicos do resíduo submetido à condição 2, obtidos em solução A do meio T&K.

Na condição 3 diminui a multiplicidade de picos e a corrente quando comparado às condições 1 e 2, e o eletrodo é menos ativo em tempo maior de lixiviação. Isso sugere que em maior tempo de lixiviação na presença da bactéria facilita a formação de substâncias (jarosita, enxofre ou mesmo exopolímeros) que bloqueiam, parcialmente, a superfície do eletrodo (dados não mostrados).

A condição 4 mostrou resposta bastante semelhante à obtida para a condição 3 sugerindo, como observado no estudo da impedância eletroquímica, que o cloreto e bactéria juntos competem, de modo que não fica evidente a influência do íon cloreto como se verifica na condição 2.

O conjunto de picos anódicos e catódicos observados nos voltamogramas cíclicos no intervalo de potenciais compreendido entre -0,8 e +0,9 V pode ser atribuído aos intermediários formados durante a oxidação e redução da calcopirita até a obtenção do cobre metálico. Os picos de corrente encontrados nesta região de potenciais tem sido atribuídos, principalmente, à redução/oxidação não estequiométricas de sulfetos, covelita, calcocita, enxofre que poderiam se formar na superfície do resíduo, e íons ferro (II)/(III) presentes na solução.

#### 4. CONCLUSÃO

Após 42 dias, as bactérias formaram uma barreira sobre o minério, que possivelmente pode estar reduzindo a velocidade de dissolução do cobre da calcopirita. Na presença de íons  $\text{Cl}^-$ , as medidas de EIS mostraram que o minério apresenta menor resistência. E na presença tanto de íons cloretos como da bactéria, os dados indicam que há uma competição entre o efeito provocado pela bactéria e pelos íons cloretos.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são devidos ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelas bolsas de OGJ e AVB, e a Vale pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bevilaqua D, Leite ALLC, Garcia O, Jr., Tuovinen OH. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 587-92, 2002.

Bevilaqua, D.; Acciari, H. A.; Benedetti, A. V.; Garcia Jr, O. Electrochemical techniques used to study bacterial-metal sulphides interactions. In: E. Donati; W. Sand, (Eds.) *Microbial processing of metal sulphides – Dordrecht, Netherlands*, p. 59-76. Editorial Springer-Verlag, **ISBN: 9781402055881**, 2006.

Klauber, C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing*, v. 86, p. 1-17, 2008

Vilcáez J, Suto K, Inoue C. Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: temperature–pH–ORP dependence. *International Journal of Mineral Processing*, v. 88, p. 37-44, 2008.