

# BIOSSOLUBILIZAÇÃO DA CALCOPIRITA NA PRESENÇA DOS ÍONS CLORETO

W.C.M.A. de Melo<sup>1</sup>, O. Garcia Jr.<sup>1</sup>, D. Bevilaqua<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Bioquímica e Química tecnológica, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Unesp, Instituto de Química.

Rua Francisco Degni, s/n, 14800-900, Araraquara, SP. denise@iq.unesp.br

## RESUMO

Atualmente a lixiviação bacteriana de sulfetos minerais tem sido aplicada comercialmente em nível mundial para extração de cobre. O mineral que se apresenta como exceção é a calcopirita que, apesar de ser o mais abundante sulfeto de cobre, e portanto de maior interesse comercial, possui uma cinética de oxidação lenta e baixa extração de cobre. Este fato pode estar relacionado à formação de uma camada passivadora sobre a superfície da calcopirita que limitaria a dissolução da mesma.

Na tentativa de aumentar a taxa de dissolução da calcopirita, estudos com a adição de íons cloreto à solução lixiviante têm sido realizados por se acreditar que tais íons possam romper a camada passivadora superficial, tornando o minério mais poroso e susceptível a uma oxidação mais acelerada. Entretanto, nos estudos que envolvem esses íons com células bacterianas deve-se considerar a influência destes íons na atividade bacteriana, pois para a grande maioria dos micro-organismos podem ser inibitórios.

Diante disso, nesse estudo foram realizados ensaios de biolixiviação em frascos na presença dos íons cloreto, os quais foram monitorados pela determinação dos valores de pH, Eh, [Fe<sup>2+</sup>], [Fe<sup>3+</sup>] e [Cu]. Os resíduos sólidos obtidos ao final desse estudo foram analisados por DRX.

A importância da adaptação de *Acidithiobacillus ferrooxidans* às condições do meio de lixiviação foi comprovada pela melhor eficiência na extração de Cu obtida pelas células adaptadas aos íons cloreto quando comparadas às adaptadas somente à calcopirita. Os ensaios realizados com adições sucessivas de 20 mmol.L<sup>-1</sup> de cloreto aumentaram em 56% a extração de cobre em relação ao ensaio sem adição de íons Cl<sup>-</sup>. A análise dos resíduos sólidos revelou a presença de covelita, como um dos principais produtos da dissolução da calcopirita. A adição sistemática de cloreto contribuiu para o aumento da dissolução da calcopirita evitando a formação e acúmulo de precipitados e novas fases cristalinas que impedem a dissolução desse sulfeto mineral.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Biolixiviação. Calcopirita. Íons cloreto.

## 1. INTRODUÇÃO

Diante dos problemas enfrentados na dissolução da calcopirita, estudos têm sido realizados com o intuito de favorecer a cinética da lixiviação desse sulfeto mineral. Para tanto, recentemente, a aplicação dos íons cloreto nos meios de lixiviação é uma das alternativas que mais tem recebido destaque.

Várias são as considerações para justificar as vantagens relacionadas ao efeito desses íons no processo de dissolução da calcopirita. Alguns autores propõem que o efeito acelerador dos íons  $\text{Cl}^-$  se deve a formação de complexos de  $\text{Cl}$  e  $\text{Cu}$  (Winand, 1991; Puvvada & Murthy, 2000; Skrobian *et al.*, 2005; Carneiro & Leão, 2007), enquanto outros acreditam que é devido à mudança morfológica da camada de enxofre depositada sobre as partículas de calcopirita (Lu *et al.*, 2000).

Outro ponto importante relacionado aos íons cloreto e que provoca controvérsias na literatura é a influência da concentração dos mesmos na porcentagem de extração de cobre e na velocidade de lixiviação da calcopirita. Carneiro e Leão (2007) observaram que a recuperação de cobre aumentou de 45 para 55% com a adição de  $500 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  e para 90% com concentrações  $\geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Por outro lado Skrobian *et al.*, (2005) observaram que o aumento da concentração de  $\text{NaCl}$  é acompanhado pelo aumento na recuperação de cobre em soluções de  $\text{CuCl}_2$ .

Vale ressaltar que os processos com os íons cloreto descritos até o momento envolvem exclusivamente a lixiviação química, e que os mesmos apresentam desvantagens econômicas se comparados ao processo atualmente mais utilizado, a pirometalurgia. Diante disso, estudos têm sido realizados com o intuito de utilizar esses íons em processos de biolixiviação da calcopirita. Para utilizar os íons cloreto no processo de biolixiviação é crucial estudar a influência desses íons na atividade bacteriana, bem como avaliar a possibilidade de adaptar as células bacterianas aos meios contendo íons  $\text{Cl}^-$ . Alguns autores garantem que esses íons são altamente tóxicos para o crescimento das bactérias envolvidas no processo de biolixiviação, em especial *A. ferrooxidans*. Esses autores ainda afirmam que a toxicidade desses íons independe da sua concentração, e que os mesmos inibem tão vigorosamente a atividade bacteriana que não permitem, nem mesmo, adaptá-las a essa condição (Lawson *et al.*, 1995).

Contradizendo esse fato Oliver *et al.*, (1997) estudaram o efeito de vários íons, incluindo o  $\text{Cl}^-$ , na atividade oxidativa de ferro da espécie *A. ferrooxidans* utilizando medidas de potencial redox, e técnicas como a espectrometria de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura. Os autores observaram que concentrações de até  $10 \text{ g.L}^{-1}$  ( $282 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) de íons  $\text{Cl}^-$  não afetaram a atividade bacteriana. Mais recentemente foi realizado um estudo para verificar o efeito que diferentes concentrações de íons cloreto proporcionavam a uma cultura mista de bactérias ferro-oxidantes. Pôde-se observar que a partir de concentrações iguais a  $7 \text{ g.L}^{-1}$  ( $197 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) há um efeito inibitório que reduz a taxa de replicação em mais de 50% (Shiers *et al.*, 2005). Nesse mesmo trabalho foi observado que a exposição prolongada da cultura às concentrações em questão não demonstrou sinais de adaptação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o sulfeto mineral calcopirita da mina de Sossego – PA e fornecido pela Companhia Vale. Para realização dos ensaios o mineral foi moído para 100% < 75 $\mu$ m (peneira < 200 mesh).

Foi utilizada a linhagem *A. ferrooxidans* - LR, isolada de lixívia ácida de minério de urânio proveniente da Lagoa Real - Bahia (Garcia, 1991).

### 2.1. Adaptação de *Acidithiobacillus ferrooxidans* – LR à calcopirita e aos íons cloreto

Esta adaptação foi realizada através de etapas sucessivas de substituição da fonte energética ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pelo sulfeto mineral e da adição de quantidades crescentes do íon cloreto na forma de NaCl.

### 2.2. Biolixiviação da calcopirita com adições sucessivas de íons $\text{Cl}^-$

Os ensaios de biolixiviação foram realizados a 150 rpm e 30°C em erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de solução lixiviante com pH inicial de 1,6 e 2,5 g de amostra mineral (calcopirita). Utilizou-se como solução lixiviante inicial a solução A do meio T&K (Tuovinen & Kelly, 1973) com 0  $\text{mmol.L}^{-1}$ , 10  $\text{mmol.L}^{-1}$  e 20  $\text{mmol.L}^{-1}$  de íons  $\text{Cl}^-$  na forma de NaCl. Como inóculo foi utilizado uma cultura de *A. ferrooxidans* - LR adaptada a calcopirita e a 100  $\text{mmol.L}^{-1}$  de íons  $\text{Cl}^-$ . As mesmas condições foram repetidas para os frascos controle, porém sem adição de inóculo.

Os ensaios foram acompanhados por amostragem periódica da fração líquida seguida de medidas de pH e potencial redox utilizando eletrodo combinado de vidro e eletrodo de Pt (contra  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ). Análises das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (Vogel, 1981),  $\text{Fe}^{3+}$  (Karamanev *et al.*, 2002) e  $\text{Cu}_{\text{total}}$  por espectrometria de absorção atômica, também foram realizadas. Anteriormente às amostragens, a evaporação de cada frasco foi estimada pela perda de massa e compensada pela adição de água destilada esterilizada.

No decorrer do experimento foram adicionados 0  $\text{mmol.L}^{-1}$ , 10  $\text{mmol.L}^{-1}$  e 20  $\text{mmol.L}^{-1}$  de íons  $\text{Cl}^-$  aos frascos de lixiviação. Essas adições foram realizadas a cada 7 e 15 dias de ensaio.

No final da experimentação, os resíduos sólidos foram lavados em água ácida (pH 1,8) e secos a temperatura ambiente para posterior análise por DRX (dados não mostrados).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Biolixiviação da calcopirita com adições sucessivas de íons $\text{Cl}^-$

Nas Figuras 1A, 1B, 2A, 2B e 3 estão ilustradas as variações de pH, Eh,  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Cu}_{\text{total}}]$  respectivamente, com o tempo de ensaio. As condições controles também estão representadas.

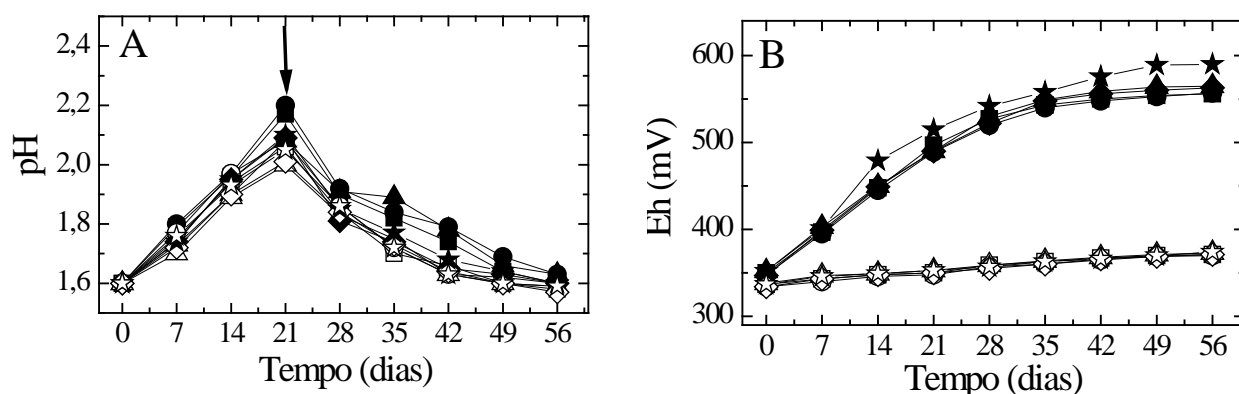


Figura 1: Variação do valor de pH (A) e do potencial de óxido-redução (B) no ensaio de biolixiviação da calcopirita com adições semanais de (■)  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e (●)  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  e quinzenais de (▲)  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e (◆)  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  de íons cloreto. O ensaio sem adição de íons cloreto está representado por (★). Os seus respectivos controles estão representados pelos símbolos abertos.

Podem ser observados que os valores de pH apresentaram o mesmo comportamento em todas as condições testadas, incluindo os controles (Figura 1A). Assim que o pH tende a aumentar nas primeiras semanas de ensaio, logo é ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para o valor inicial de 1,6. Ocorreu um ligeiro aumento do pH em todas as condições, seguido de um decréscimo a partir do 35º dia de experimento e estabilização até o fim do ensaio.

O potencial redox dos meios na presença de íons cloreto foi menor ( $\sim 550 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) quando comparado a ausência desses íons ( $\sim 600 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) (Figura 1B). Os controles apresentaram um potencial de aproximadamente  $350 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$  até o fim do ensaio. Apesar do aumento do potencial redox nos frascos inoculados ser consequência da oxidação dos íons ferrosos, as concentrações tanto de  $\text{Fe}^{2+}$  quanto de  $\text{Fe}^{3+}$  obtidas em todas as condições, foram pouco significativas.

Entretanto, na Figura 2, pode-se notar de uma maneira geral que nas primeiras semanas de ensaio houve um aumento da concentração de íons ferrosos nos frascos inoculados seguido de uma diminuição dos mesmos. Essa diminuição pode estar associada ao aumento da concentração dos íons férricos em solução devido à oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  pela bactéria.

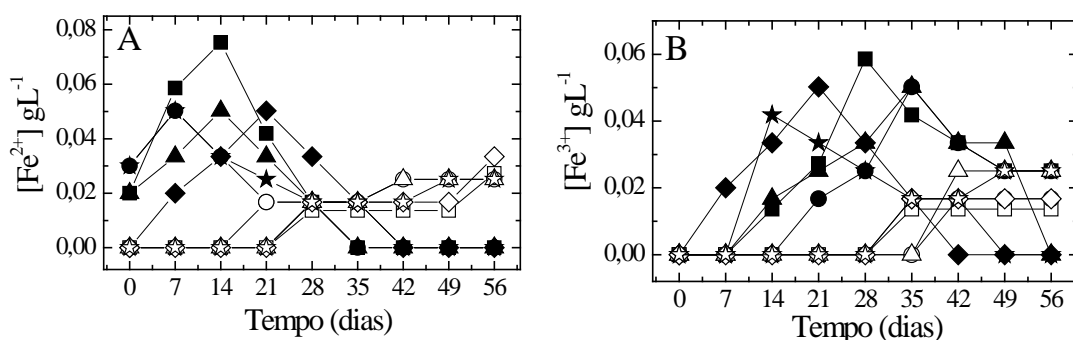


Figura 2: Variação da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (A) e  $\text{Fe}^{3+}$  (B) no ensaio de biolixiviação da calcopirita com adições semanais de ( $\blacksquare$ )  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e ( $\bullet$ )  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  e quinzenais de ( $\blacktriangle$ )  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e ( $\blacklozenge$ )  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  de íons cloreto. O ensaio sem adição de íons cloreto está representado por ( $\star$ ). Os seus respectivos controles estão representados pelos símbolos abertos.

No que se diz respeito à extração de cobre (Figura 3) pode ser observado que os ensaios inoculados apresentaram valores superiores de extração quando comparados aos seus respectivos controles (ausência de bactéria). Os ensaios com adição semanal tanto de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  quanto de  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  de íons  $\text{Cl}^-$  solubilizaram cerca de 2 vezes mais cobre que o ensaio na ausência de cloreto e também foram superiores aos ensaios com adição quinzenal.

Em comparação ao ensaio sem adição de cloreto, na adição quinzenal de  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ , houve um ligeiro aumento na extração de cobre; porém, não tão significativo quanto os ensaios com adições semanais de íons cloreto (Figura 3).

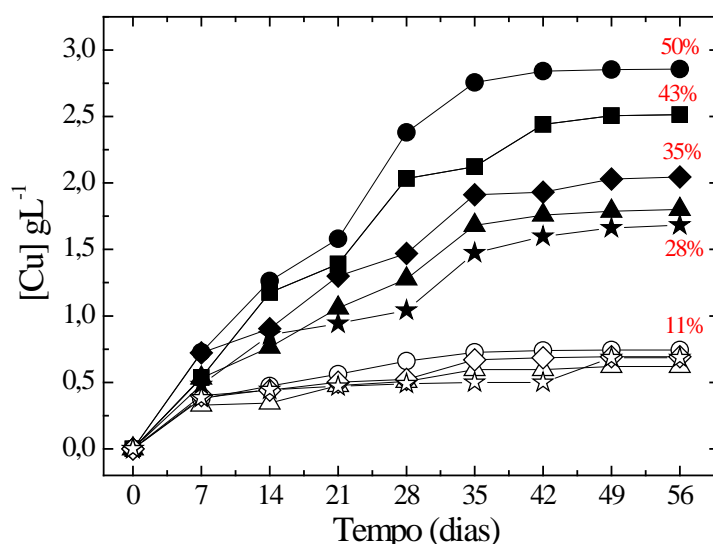


Figura 3: Variação do valor da concentração de cobre no ensaio de biolixiviação da calcopirita com adições semanais de ( $\blacksquare$ )  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e ( $\bullet$ )  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  e quinzenais de ( $\blacktriangle$ )  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e ( $\blacklozenge$ )  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  de íons cloreto. O ensaio sem adição de íons cloreto está representado por ( $\star$ ). Os seus respectivos controles estão representados pelos símbolos abertos.

Vale destacar que o ensaio com adição semanal de íons  $\text{Cl}^-$  mostrou-se muito mais promissor que os ensaios com adição inicial de  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$  (Lathi, 2009) e  $150 \text{ mmol.L}^{-1}$ , uma vez que com 42 dias de ensaio ( $\sim 100 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ) a solubilização de cobre alcançou cerca de  $3 \text{ g.L}^{-1}$ , o que correspondeu a aproximadamente 50% de extração. Estes resultados são cerca de 70% maiores que os ensaios sem adição sucessiva de cloreto. Estes resultados sugerem que as adições sucessivas de cloreto dificultam a formação de eventuais precipitados ou novas fases cristalinas que podem bloquear ou impedir a ação oxidante da solução.

Nos resultados obtidos por DRX dos resíduos sólidos (dados não mostrados) pode-se observar que a presença de íons cloreto provocou o aparecimento de covelita. O ensaio em que houve adições sucessivas desses íons apresentou picos de covelita com alta intensidade. Os picos de covelita no ensaio com adições quinzenais sucessivas de íons cloreto começam a aparecer a partir da primeira semana de ensaio. O aparecimento de covelita na solubilização de calcopirita já foi reportado na literatura por vários autores (Bevilaqua *et al.*, 2010). Segundo Rossi (1990) a natureza desta covelita secundária é mais susceptível ao ataque bacteriano que a covelita natural.

Bevilaqua *et al.*, (2010) confirmaram este comportamento na dissolução bacteriana de bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). No entanto, na dissolução da calcopirita, essa covelita secundária se acumulou, com o tempo de ensaio, permanecendo na fase sólida até o final dos ensaios. Este fato pode ter sido o responsável pela menor solubilização de cobre nos ensaios quinzenais em relação aos ensaios com adição semanal, que não apresentaram formação de covelita tão precocemente.

#### 4. CONCLUSÃO

Nas condições testadas o íon  $\text{Cl}^-$  não pode ser considerado um lixiviante químico da calcopirita.

O ensaio com adição semanal de íons  $\text{Cl}^-$  mostrou-se promissor uma vez que com 42 dias de ensaio, quando a concentração se aproximava de  $100 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ Cl}^-$ , a solubilização de cobre alcançou cerca 50% de extração. Estes resultados são cerca de 70% maiores que os ensaios sem adição sucessiva de cloreto.

Na análise dos resíduos sólidos pode-se verificar, nos ensaios na presença dos íons cloreto, a formação de covelita com maior intensidade naquele em que houve adição quinzenal dos íons  $\text{Cl}^-$ .

#### AGRADECIMENTOS

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

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bevilaqua, D.; Garcia JUNIOR, O.; Tuovinen, O. H. [Oxidative dissolution of bornite by \*Acidithiobacillus ferrooxidans\*](#). Process Biochemistry, v. 45, p. 101-106, 2010.

Carneiro, M. F. C.; Leão, V. A. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. Hydrometallurgy, v. 87, p. 73-82, 2007.

Garcia Junior, O. Isolation and purification of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* from some coal and uranium mines of Brazil. *Revista de Microbiologia*, v. 20, p. 1-6, 1991.

Karamanev, D. G.; Nikolov, L. N.; Mamatarkova, V. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 341-346, 2002.

Lawson, E. N.; Nicholas, C. J.; Pellat, H. The toxic effects of chloride ions on *Thiobacillus ferrooxidans*. In: VARGA, T.; JEREZ, C.A.; WIERTZ, J. V.; TOLEDO, H. (Ed.). *Biohydrometallurgy processing*. Santiago: Universidad de Chile, 1995. p. 165-174.

Lahti, H. Chalcopirite bioleaching using mesophiles with emphasis on surface passivation. 2009. 121 f. Thesis (Master of Science) – Environmental Biotechnology, University of Technology, Finland, 2009.

Lu, Z. Y.; Jeffrey, M. I.; Lawson, F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopirite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, v. 56, p. 189-202, 2000.

Oliver, D. J.; De, G. C.; Pesic, B. M. Effect of heavy metals on the ferrous iron oxidizing ability of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, v. 44, n. 1 - 2, p. 53-63, 1997.

Puvvada, G. V. K.; Murthy, D. S. R. Selective precious metals leaching from a chalcopirite concentrate using chloride/hypochlorite media. *Hydrometallurgy*, v. 58, p. 185-191, 2000.

Rossi, G. *Biohydrometallurgy*. Hamburg: MacGraw-Hill, 1990. p. 2-5.

Shiers, D. W.; Blight, K. R.; Ralph, D. E. Sodium sulphate and sodium chloride effects on batch culture of iron oxidizing bacteria. *Hydrometallurgy*, v. 80, p. 75-82, 2005.

Skrobian, M.; Havlik, T.; Ukasik, M. The effect of NaCl concentration and particle size on chalcopirite leaching in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy*, v. 77, p. 109-114, 2005.

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  $\text{CO}_2$ -fixation and iron oxidation as measures on growth. *Archives of Microbiology*, v. 88, p. 285-98, 1973.

Vogel, A. *Análise inorgânica quantitativa*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

Winand, R. Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, v. 27, p. 285-316, 1991.