

# BIOLIXIVIAÇÃO DA CALCOPIRITA NA PRESENÇA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

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, 55, 14800-900, Araraquara, SP. \*denise@iq.unesp.br

## RESUMO

*Acidithiobacillus ferrooxidans*, bactéria que obtêm energia através da oxidação do íon  $Fe^{2+}$ , formas reduzidas de enxofre e sulfetos minerais, é atualmente utilizada como agente catalítico na lixiviação de sulfetos minerais, para a recuperação de metais de minérios de baixo teor e minérios de sulfetos secundários. Dentre os principais sulfetos minerais encontrados nas reservas minerais de cobre, a calcopirita ( $CuFeS_2$ ) é a que mais se destaca por ser o mineral mais abundante. Entretanto, sabe-se que a biolixiviação desse mineral é dificultada pela a formação de precipitados de ferro, como as jarositas.

Neste trabalho, foi avaliado se a presença dos ácidos orgânicos (cítrico e oxálico) na biolixiviação da calcopirita afetava a formação de jarositas e se este efeito poderia ser capaz de aumentar a solubilização de cobre desse mineral. Para tanto, foi avaliada a influência de diversas concentrações (0; 0,10; 0,25; 0,50 e 1,0 % m/v) destes ácidos no crescimento de *A. ferrooxidans* – LR, e pôde observar que a mesma foi inibida somente na presença do ácido oxálico, em concentrações superiores a 0,10 (% m/v). Em função desses resultados o ácido cítrico foi o único a ser utilizado nos ensaios posteriores.

O teste de solubilização da jarosita demonstrou que uma vez formada, ela não pode ser dissolvida pela adição de ácido cítrico. Contudo, este ácido mostrou-se eficiente para conter a formação deste precipitado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Calcopirita, Jarosita, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Ácidos orgânicos.

## 1. INTRODUÇÃO

A biolixiviação ou lixiviação bacteriana é uma alternativa promissora que vem ganhando especial atenção para a obtenção de metais a partir de minérios de baixo teor assim como para tratamento de rejeitos das atividades de mineração convencionais (pirometalurgia). Estudos publicados até o momento demonstram que esse processo pode ser aplicado na solubilização de sulfetos metálicos, como calcocita, covelita, bornita, calcopirita entre outros (Zhou *et al.*, 2009).

A calcopirita é o minério de cobre mais abundante na natureza, porém apresenta uma cinética de oxidação lenta e, portanto, uma baixa extração de cobre, o que restringe a aplicação comercial desse sulfeto de cobre (Córdoba *et al.*, 2008). Alguns autores afirmam que a refratariedade da calcopirita pode estar associado à alta energia do retículo cristalino ( $\sim 17000 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) bem como à formação de um filme passivo durante a dissolução (Vilcáez *et al.*, 2008). Embora as condições de formação da camada passivadora sejam amplamente investigadas, sua natureza ainda não foi totalmente esclarecida (Stott *et al.*, 2000; Klauber, 2008). Alguns autores sugerem que a presença de tal camada esteja associada à formação de polissulfetos, enxofre elementar e precipitados de ferro como jarositas (Stott *et al.*, 2000; Bevilaqua *et al.*, 2002; Parker *et al.*, 2008)

Klauber (2008) contestou as técnicas utilizadas para identificação de compostos que poderiam estar associados à passivação da calcopirita, como, por exemplo, os polissulfetos. De acordo com o autor, enxofre elementar e jarositas são as principais causas do bloqueio da oxidação da calcopirita. Baseado na dissolução da calcopirita em quatro etapas, o autor sugere que no último estágio, a jarosita bloqueia completamente a superfície e impede que o processo de dissolução continue. As jarositas são precipitados comumente encontrados em sistemas de biooxidação de sulfetos minerais como a pirita, calcopirita, arsenopirita entre outros. A formação dos mesmos provoca um efeito negativo no processo de biolixiviação, pois reduz a área superficial do mineral, com conseqüente diminuição do contato entre este, a lixívia e a bactéria. A presença de íons férricos e o aumento do valor de pH ( $\sim 2$ ) no meio de lixiviação são os principais fatores que contribuem para a formação das jarositas (Jiang & Lawson, 2006; Daoud & Karamanov, 2006).

Diante desse fato muitos pesquisadores (Jiang & Lawson, 2006; Daoud & Karamanov, 2006; Smith *et al.*, 2006; Welch *et al.*, 2007; Welch *et al.*, 2008), têm estudado profundamente as propriedades desse precipitado com o intuito de propor métodos para solubilizar ou até mesmo, impedir a formação das jarositas durante o processo de oxidação dos sulfetos em meios contendo sulfato. Uma das alternativas seria elevar a acidez do meio de biolixiviação ou ainda adicionar agentes complexantes de ferro.

No presente trabalho foram utilizados os ácidos cítrico e o oxálico como agentes complexantes do íon férrico para impedir ou minimizar a formação de jarositas e, assim, promover uma melhor dissolução do mineral em questão. Para tornar os estudos mais completos, foram realizadas medidas de ângulo de contato com o objetivo de avaliar o grau de interação entre a calcopirita e os complexantes utilizados no presente trabalho.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Efeito dos ácidos orgânicos no crescimento de *Acidithiobacillus ferrooxidans* – LR**

Para avaliar a influência dos ácidos orgânicos no crescimento de *A. ferrooxidans* – LR foi realizado um ensaio de oxidação dos íons ferrosos em meio T&K (Tuovinen & Kelly, 1973) na presença dos ácidos cítrico e oxálico nas seguintes concentrações (%m/v): 0 (controle); 0,10; 0,25; 0,50 e 1,0. Os ensaios foram realizados em frascos (erlenmeyers) agitados (150 rpm) por 72 h à 30°C. Para acompanhamento da oxidação do íon ferroso foram, periodicamente, retiradas alíquotas das amostras que foram tituladas com dicromato de potássio (Garcia, 1991).

### **2.2. Solubilização da jarosita na presença do ácido cítrico**

Para realização deste estudo foi necessário primeiramente obter a jarosita. Esse precipitado foi obtido por meio da oxidação dos íons ferrosos por *A. ferrooxidans* – LR em meio T&K (pH inicial de 1,8). O precipitado formado foi recuperado e submetido a uma análise de difração de raios X (dados não mostrados) para identificação da jarosita formada. Também foi determinada a concentração de íons férricos presente no precipitado por espectrofotometria utilizando ácido 5 - sulfosalicílico (SSA) (Karamanev *et al.*, 2002). Após as análises químicas e de DRX, 0,200 grama do precipitado foi tomado e colocado em erlenmeyers (125 mL) que continham 50 mL de soluções de ácido cítrico nas seguintes concentrações (% m/v): 0,10; 0,25; 0,50 e 1,0.

As concentrações de 0,10 (% m/v) e 0,25 (% m/v) apresentaram valor de pH aproximado de 1,8 enquanto que as concentrações de 0,5 (% m/v) e 1,0 (% m/v) alcançaram os valores de pH de 1,4 e 1,2, respectivamente. Portanto, estes valores de pH foram usados como controles ácidos, a partir de soluções de ácido sulfúrico. Os frascos ficaram por 72 horas sob agitação de 150 rpm à 30°C. A cada 24 horas foram retiradas alíquotas do sobrenadante para a determinação de íons férricos (Karamanev *et al.*, 2002).

### **2.3. Efeito do ácido cítrico na formação da jarosita**

A fim de investigar a influência da adição do ácido cítrico na formação de jarositas foi realizado um ensaio de oxidação dos íons ferrosos por *A. ferrooxidans* - LR

em meio T&K (pH inicial 1,8) na presença de várias concentrações desse ácido (% m/v): 0,10; 0,25; 0,50 e 1,0. Para tanto foi utilizado erlenmeyers (125 mL) os quais foram mantidos em mesa agitadora a 150 rpm (30°C) até o final da oxidação dos íons ferrosos presentes em cada condição. Da mesma forma que no ensaio anterior (item 2.2), a adição de diferentes concentrações de ácido cítrico determinou diferentes valores de pH. Portanto, foram realizados como controles, ensaios de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  pela bactéria em estudo nestes mesmos valores de pH, porém em meio T&K com a adição de ácido sulfúrico.

Esse experimento foi monitorado periodicamente pela determinação da concentração de íons ferrosos (dados não mostrados). Após a oxidação total desses íons, todo o volume do meio foi filtrado em papel membrana (0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro) de peso conhecido e após secagem a temperatura ambiente (~25 °C) por 24 horas foi feita, novamente, a pesagem do mesmo, com o intuito de se verificar se houve a formação de algum precipitado nas diversas condições de estudo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Efeito dos ácidos orgânicos no crescimento de *A. ferrooxidans* - LR

Nas Figuras 1A e 1B estão ilustradas, respectivamente, as porcentagens de oxidação dos íons ferrosos em função do tempo de ensaio na presença do ácido cítrico e ácido oxálico.

A oxidação total dos íons ferrosos demonstrou que a presença do ácido cítrico, nas diversas concentrações, não inibiu a atividade bacteriana apresentando um comportamento similar ao ensaio controle (Figura 1A). Entretanto, na presença do ácido oxálico, a partir da concentração 0,50 (% m/v), ocorreu uma queda significativa do pH para cerca de 1,0 (dados não mostrados), valor abaixo do ideal para o crescimento bacteriano, o que provocou uma inibição severa no crescimento do *A. ferrooxidans* - LR nas concentrações de 0,50 e 1,0 (% m/v). A porcentagem de oxidação dos íons ferrosos que ficou ao redor de 20% (Figura 1B) corrobora esta discussão.

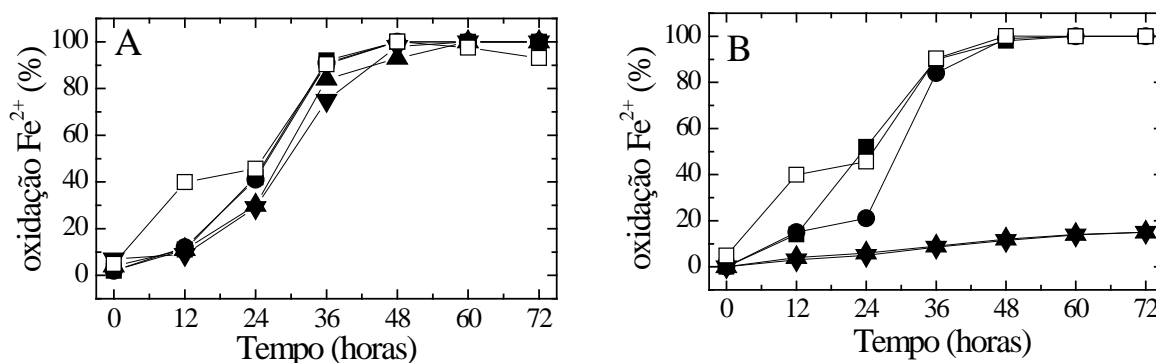


Figura 1: Porcentagem de oxidação dos íons ferrosos no ensaio de crescimento de *A. ferrooxidans* - LR na presença do ácido cítrico (A) e do ácido oxálico (B) nas seguintes concentrações (% m/v): (□) Controle - 0; (■) 0,10; (●) 0,25; (▲) 0,50 e (▼) 1,0.

### 3.2. Solubilização da jarosita na presença do ácido cítrico

A análise da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  do precipitado revelou que em cada grama do sólido havia 0,71 g de  $\text{Fe}^{3+}$ . O DRX demonstrou que o precipitado formado corresponde, principalmente, a hidrôniojarosita ( $\text{H}_3\text{OFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) (dados não mostrados).

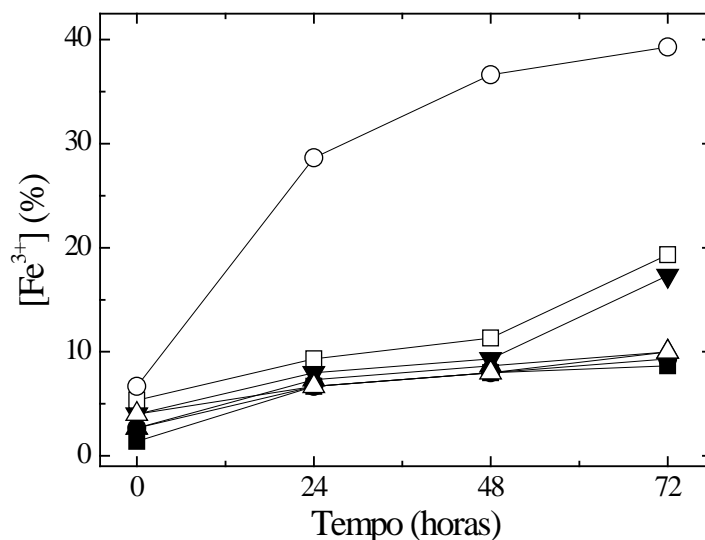


Figura 2: Porcentagem de íons férricos presentes em solução no ensaio de solubilização das jarositas na presença do ácido cítrico nas seguintes concentrações (% m/v): (■) 0,10; (●) 0,25; (▲) 0,50 e (▼) 1,0. Os frascos com solução de ácido sulfúrico estão representados pelos símbolos abertos nos respectivos valores de pH: (○) 1,2, (□) 1,4 e (△) 1,8.

Na Figura 2 pode ser observado que ao final das 72 horas apenas a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a pH 1,2 proporcionou uma dissolução significativa de cerca de 40% do ferro III presente no precipitado. As soluções de ácido cítrico nas diversas concentrações, assim como as de ácido sulfúrico (pH 1,4 e 1,8) solubilizaram somente cerca de 18% de  $\text{Fe}^{3+}$  presente na hidrôniojarosita. Portanto, pode-se afirmar que o ácido cítrico não foi eficaz na solubilização do precipitado de ferro III uma vez já formado, nas concentrações avaliadas. Esse fato pode estar relacionado à estrutura cristalina das jarositas que apresentam uma alta energia de rede.

### 3.3. Efeito do ácido cítrico na formação da jarosita

Nesse experimento foi analisada, quantitativamente, a ação do ácido cítrico na formação de jarositas durante a oxidação dos íons ferrosos por *A. ferrooxidans* – LR em meio T&K. Pode ser observado na Tabela I que os ensaios com o pH inicial de 1,2 e 1,4, na ausência do ácido cítrico, e na presença desse ácido a 0,5 e 1,0 (% m/v), apresentaram menores quantidades dos precipitados formados se comparado ao ensaio com pH inicial de 1,8 na ausência do ácido. Duas explicações podem ser sugeridas para justificar estes resultados: a) no baixo valor pH do meio entre 1,3 e 1,5, a formação

destes precipitados não é favorecida (Pogliani & Donati, 2000; Daoud & Karamanev, 2006; Wang *et al.*, 2006) e b) a coordenação dos íons  $Fe^{3+}$  ao citrato, não disponibiliza o metal para reação de formação do precipitado (Pierre & Gautier-Luneau, 2000).

Tabela I. Formação dos precipitados após oxidação dos íons ferrosos por *A. ferrooxidans* - LR na presença e ausência do ácido cítrico.

Condições dos ensaios realizados	Precipitado(g)
Ácido cítrico 0,10% (m/v)	0,0240
Ácido cítrico 0,25% (m/v)	0,0170
Ácido cítrico 0,50% (m/v)	0,0008
Ácido cítrico 1,0% (m/v)	0,0004
Ácido sulfúrico pH inicial 1,2	0,0005
Ácido sulfúrico pH inicial 1,4	0,0009
Ácido sulfúrico pH inicial 1,8	0,5300

Na presença de ácido cítrico 0,1 e 0,25 (% m/v) apenas 0,0240 g e 0,0170 g de precipitados foram formados, respectivamente, muito embora o comportamento quanto à acidez fosse comparável à condição sem a presença de ácido cítrico em pH 1,8, que formou uma quantidade de precipitado muito maior (0,5300 g) o que representou cerca de 20 a 30 vezes os valores obtidos para as concentrações citadas. Além disso, a presença do ácido cítrico leva a formação de complexos (Field *et al.*, 1974; Pierre & Gautier-Luneau, 2000) com os íons férricos o que contribuiu para essa diminuição na formação destes precipitados.

#### 4. CONCLUSÕES

O ácido oxálico provocou inibição na atividade bacteriana em concentrações superiores a 0,10%, enquanto que o ácido cítrico não inibiu a atividade bacteriana em nenhuma das concentrações testadas.

Apesar do ácido cítrico não ter sido capaz de solubilizar as jarositas nas condições estudadas, o mesmo provocou uma diminuição na formação desse precipitado em todas as condições estudadas.

## 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, 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.

Córdoba EM, Muñoz JA, Blázquez ML, González F, Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: general aspects. *Hydrometallurgy*, v. 93, p. 81-7, 2008.

Daoud J, Karamanev D. Formation of jarosite during Fe<sup>2+</sup> oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 960-7, 2006.

Field T, McCourt JLA, McBryde WAE. Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 52, p. 3119-24, 1974.

Garcia O. Jr., 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.

Jiang H, Lawson F. Reaction mechanism for the formation of ammonium jarosite. *Hydrometallurgy*, v. 82, p. 195-8, 2006.

Karamanev DG, Nikolov LN, Mamatarkova V. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 341-6, 2002.

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.

Parker GK, Woods R, Hope GA. Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 318, p. 160-8, 2008.

Pierre JL, Gautier-Luneau I. Iron and citric acid: a fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance. *BioMetals*, v. 13, p. 91-6, 2000.

Pogliani C, Donati E. Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans*: importance of jarosite precipitation. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 997-1004, 2000.

Smith AML, Hudson-Edwards KA, Dubbin WE, WrightmK. Dissolution of jarosite  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 608-21, 2006.

Stott MB, Watling HR, Fransmann PD, Sutton D. The role of iron - hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering*, v. 13, p. 1117-27, 2000.

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.

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.

Wang H, Bigham JM, Tuovinen OH. Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron - oxidizing microorganisms. *Material Science & Engineering*, v. 26, p. 588-92, 2006.

Welch SA, Kirste D, Christy AG, Beavis FR. Jarosite dissolution II—Reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. *Beavis Chemical Geology*, v. 254, p. 73-86, 2008.

Welch SA, Kirste D, Christy AG, Beavis FR. Jarosite dissolution I — Trace cation flux in acid sulfate soils. *Beavis Chemical Geology*, v. 245, p. 183-97, 2007.

Zhou HB, Zeng W, Yang ZF, Xie YJ, Qiu GZ. Bioleaching of chalcopyrite concentrate by a moderately thermophilic culture in a stirred tank reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 515-20, 2009.