

BIOLIXIVIAÇÃO DE CALCOPIRITA NA PRESENÇA DE ÍONS CLORETO

VELOSO, T.C.¹, MARTINS, F.L.², SILVA, C.H.³, SILVA, L.A.M.D.⁴, PEIXOTO, J.J.M.⁵, LEÃO, V.A.⁶

¹Universidade Federal de Ouro Preto. taciaveloso@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Ouro Preto. flaviol_martins@hotmail.com

³Universidade Federal de Ouro Preto. carloshenrique2801@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal de Ouro Preto. larissamel10@yahoo.com.br

⁵Universidade Federal de Ouro Preto. johnepeix@yahoo.com.br

⁶Universidade Federal de Ouro Preto. versiane@demet.em.ufop.br

RESUMO

A calcopirita apresenta uma baixa taxa de dissolução durante a lixiviação em meio sulfúrico devido ao fenômeno de passivação que ocorre durante a sua oxidação. Com o objetivo de aperfeiçoar o processo de lixiviação da calcopirita investigam-se parâmetros que objetivam minimizar a intensa passivação desse mineral. Há estudos que indicam que a utilização de micro-organismos termófilos ou a presença de íons cloretos na solução lixiviante permitem obter uma maior extração de cobre. Por esta razão, neste estudo buscou-se investigar o efeito da concentração de íons cloreto na biolixiviação da calcopirita com micro-organismos termófilos extremos (*S. acidocaldarius*). Para tanto, ensaios de biolixiviação foram realizados com um concentrado calcopirítico e com um concentrado de sulfetos secundários de cobre. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de solução e densidade de polpa de 2.5% (p/v), mantidos em um shaker termostático, a 70°C e a 150min⁻¹ de agitação. A concentração do ânion em solução variou de 0 a 1mol/L. Os resultados obtidos mostraram que a presença dos íons cloreto nos sistemas de biolixiviação favoreceu tanto a cinética de extração quanto a recuperação de cobre. Nos ensaios com o concentrado calcopirítico, sem a adição de cloreto, a extração de cobre não ultrapassou 30% decorridos nove dias de experimento; já na presença de 0,5mol/L de cloreto a extração foi de 100%.

PALAVRAS-CHAVE: biolixiviação; calcopirita; íons cloreto; micro-organismos termófilos extremos.

ABSTRACT

Chalcopyrite has a very low dissolution rate in sulfuric acid solutions, which is attributed to the passivation of its surface, during oxidative leaching with oxygen or ferric iron, although extensive research has been carried out aiming at improving such kinetics. It has been discovered that either bioleaching by thermophilic microorganisms or chemical leaching in the presence of chloride ions improve copper extraction from chalcopyrite. Nevertheless, studies comprising the combination of these two parameters, namely chalcopyrite bioleaching by thermophilic microorganisms in the presence of chloride ions, which is addressed in the present work, has been hardly described so far. Bioleaching experiments were performed with an 86% chalcopyrite concentrate in the presence of a strain of *S. acidocaldarius*. A series of 250mL Erlenmeyer flasks, containing DSMZ medium (100mL) and each copper concentrate (2.5% a pulp density) were stirred in a shaker, at 150min⁻¹ and 70°C. Chloride concentrations varied from 0 to 1mol/L. In the absence of chloride ions, copper extractions did not exceed 30%, while 100% extraction was achieved with 0.5 mol/L chloride, after nine days of bioleaching. Therefore, bioleaching with chloride ions can improve both metal recovery as well as the kinetics of copper extraction from chalcopyrite.

KEYWORDS: bioleaching; chalcopyrite; chloride ions; extreme thermophilic microorganisms.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de cobre a partir de minerais sulfetados dá-se majoritariamente por rotas pirometalúrgicas. A busca por meios alternativos, como a hidrometalurgia, para o processamento desses minerais é estimulada pelos problemas relacionados à pirometalurgia, tais como altas emissões de dióxido de enxofre, mercado saturado de ácido sulfúrico, altos custos de operação e, principalmente, limitações devido à presença de impurezas, como flúor, cloro e arsênio, nos concentrados.

Por outro lado, a hidrometalurgia também possui suas limitações, especialmente quando se trata da calcopirita (CuFeS_2). A calcopirita mostra uma baixa taxa de dissolução devido ao fenômeno de passivação que ocorre durante a sua oxidação e cujas causas vêm sendo constantemente estudadas. Alguns autores propõem que durante a oxidação da calcopirita em meio sulfúrico, forma-se uma camada de enxofre elementar que impede a transferência de elétrons, e, conseqüentemente, que a reação prossiga. Outros autores afirmam que a camada trata-se de um polissulfeto metálico que surge devido à difusão preferencial do ferro na rede da calcopirita. Existem ainda aqueles que justificam a passivação com base na precipitação de jarosita de potássio ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) na superfície do mineral (CÓRDOBA *et al.*, 2008).

Com o objetivo de aperfeiçoar o processo de lixiviação da calcopirita e, dessa forma, viabilizar a rota hidrometalúrgica para extração de cobre, avaliam-se parâmetros que objetivam minimizar a intensa passivação desse mineral. Há estudos que indicam que com a utilização de micro-organismos termófilos ou com a presença de íons cloretos na solução lixiviante consegue-se obter uma maior extração de cobre durante a lixiviação, porém estudos envolvendo estes dois fatores ao mesmo tempo, ou seja, a biolixiviação da calcopirita com micro-organismos termófilos na presença dos íons cloreto são pouco descritos na literatura, até o momento (CHANG-LI *et al.*, 2012; FENG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013).

Os íons cloreto são elementos potencialmente tóxicos aos micro-organismos, porém, segundo Gómez *et al.* (1999), alguns micro-organismos termófilos extremos, como *S. metallicus*, podem crescer em concentrações de íons cloretos próximas à $0,5\text{mol L}^{-1}$ e até mesmo, uma espécie tida como mais sensível, a *S. rivotincti*, é capaz de crescer em $0,1\text{mol L}^{-1}$ de cloreto. A concentração de íons cloreto tolerada pela espécie *S. acidocaldarius*, utilizada neste trabalho, não foi encontrada na literatura e, todas as concentrações de íons cloreto testadas ($0 - 1\text{mol L}^{-1}$) não representaram um fator inibitório para o crescimento microbiano, em todos os testes, independente da concentração de íons cloreto, ao final do experimento, foram observadas populações microbianas da ordem de $1,0 \cdot 10^7$ células/mL.

Tendo em vista que a presença de micro-organismos termófilos ou de íons cloretos na solução lixiviante pode favorecer a cinética de lixiviação de cobre a partir de sulfetos metálicos e, além disto, estudos envolvendo estes dois fatores ao mesmo tempo são pouco numerosos, no presente trabalho foi avaliado como a concentração de íons cloreto na solução lixiviante pode impactar a biolixiviação a partir da utilização de micro-organismos termófilos extremos (*Sulfolobus acidocaldarius*)

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Amostras de concentrado

Neste trabalho, foram estudadas duas amostras de concentrados de sulfetos de cobre, uma trata-se de um concentrado calcopirítico, contendo 86% de calcopirita, e a outra é um concentrado contendo majoritariamente sulfetos secundários (11% de covelita, 31% de bornita, 50% de calcocita e 8% de

calcopirita). As amostras de minério foram cominuídas e partículas com tamanho menor que 74µm foram utilizadas nos experimentos. As análises dos elementos químicos presentes nas amostras e seus respectivos teores foram realizadas através de espectrofotometria de emissão atômica com fonte plasma (ICP-OES, equipamento Varian 725). A digestão ácida do material para as análises citadas foi feita utilizando-se ácido clorídrico, nítrico e fluorídrico.

2.2 Micro-organismo

A cultura de *Sulfolobus acidocaldarius* utilizada nos experimentos foi adquirida de coleções depositas na *Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen* (DSMZ 639). Essa cultura foi mantida em um shaker termostatizado (New Brunswick Scientific) a 70°C e sob agitação de 150min⁻¹. Além de 50g L⁻¹ de enxofre elementar, o meio de cultura empregado no cultivo das células, que será denominado ao longo do trabalho de meio DSMZ 88 modificado, contém: 1,3g L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄, 0,28g L⁻¹ de KHPO₄, 0,25g L⁻¹ de MgSO₄.7H₂O, 0,07g L⁻¹ de CaCl₂.2H₂O, 0,02g L⁻¹ de FeCl₃.6H₂O, 1,80mg L⁻¹ de MnCl₂.4H₂O, 4,5mg L⁻¹ de NaB₄O₇.10H₂O, 0,22mg L⁻¹ de ZnSO₄.7H₂O, 0,05mg L⁻¹ de CuCl₂.2H₂O, 0,03mg L⁻¹ de Na₂MoO₄.2H₂O, 0,03mg L⁻¹ de VOSO₄.2H₂O, 0,01mg L⁻¹ de CoSO₄ e 0,1g L⁻¹ extrato de levedura. Para realizar os experimentos de biolixiviação, as culturas foram repicadas em meios onde o concentrado substituiu o enxofre elementar. Após a adaptação das culturas ao novo substrato (definida por valores de população bacteriana da ordem 10⁸ células mL⁻¹), estas culturas foram filtradas em membranas de celulose (Millipore-0,22µm) e, posteriormente, ressuspensas em água destilada com pH 2,0 e utilizadas como inóculo nos experimentos de biolixiviação.

2.3 Ensaios de biolixiviação

Os experimentos de biolixiviação foram realizados em erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de meio DSMZ 88 modificado e percentual de sólidos de 2,5% (p/v). O volume de inóculo em todos os experimentos foi 20% (v/v), gerando concentrações bacterianas iniciais da ordem de 1,5.10⁶ a 3,0.10⁶ células mL⁻¹. Os erlenmeyers foram mantidos em um shaker termostatizado (New Brunswick Scientific), a 70°C e 150min⁻¹ (diâmetro da órbita de agitação de 5,0cm). Não houve adição de sulfato ferroso nos sistemas de biolixiviação e a concentração de ferro observada nos experimentos é proveniente da dissolução dos minerais contidos nas amostras estudadas.

O parâmetro avaliado nos experimentos foi a concentração de cloreto em solução. O composto NaCl foi utilizado como fonte dos íons e monitoramento da concentração dos mesmos foi realizada com um eletrodo de íons seletivos para cloreto modelo Hanna HI 4107. O pH da suspensão foi mantido em 1,50 pela adição manual de solução 1mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 6mol L⁻¹ de NaOH. A medição e ajuste do pH foi realizada diariamente com um pHmetro (Hanna 2221), composto de eletrodo de membrana de vidro e calibrado com tampões pH 4,0 e pH 7,0. O potencial de oxirredução da suspensão também foi monitorado diariamente, utilizando-se um eletrodo de platina com solução de prata saturada com cloreto de prata (Ehmetro-Digimed).

As amostragens para análise da concentração bacteriana e de íons (Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cl⁻) foram realizadas em intervalos regulares. A determinação da concentração bacteriana foi feita por contagem direta em um microscópio óptico (Leica) com o auxílio de uma câmara de Neubauer. As concentrações de cobre e ferro total foram determinadas por espectrometria de emissão atômica, em um equipamento ICP-OES Varian 725.

Durante os experimentos de biolixiviação, houve perda de água por evaporação devido à alta temperatura do sistema e estas perdas foram compensadas diariamente pela adição de água

destilada. Nos experimentos sem adição de micro-organismos (controle), timol e ácido cítrico foram utilizados como bactericida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

É fato conhecido que a adição de íons cloreto aumenta a velocidade de dissolução da calcopirita em meio sulfato, LU *et al.* (2000) e mais recente RUIZ *et al.* (2011) concluíram em seus estudos que a adição de cloreto de sódio aumenta significativamente a velocidade de dissolução da calcopirita até concentrações de 0,5mol/L de NaCl, enquanto PALMER *et al.* (1981) e CARNEIRO & LEÃO (2007) obtiveram acréscimos consideráveis na extração de cobre para adições de até 1,0mol/L de NaCl.

A Figura 1 mostra o percentual de extração de cobre, a partir da amostra de calcopirita estudada, em função do tempo, em diferentes concentrações de cloreto. A Figura 1(a) refere-se aos experimentos na presença dos micro-organismos (*Sulfolobus acidocaldarius*) e a Figura 1(b) refere-se aos experimentos realizados em condições abióticas. O intervalo de concentração de íons cloreto avaliado foi de 0mol/L a 1mol/L.

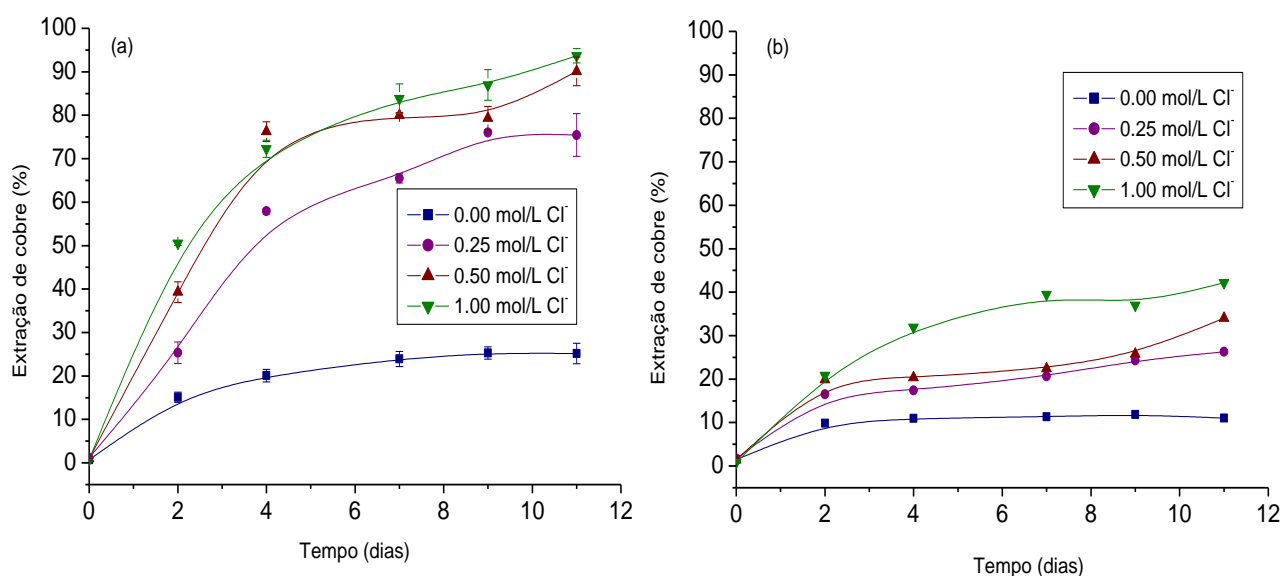


Figura 1. Evolução do percentual de extração de cobre com o tempo em diferentes concentrações de Cl^{1+} na presença de micro-organismos (a) e em ambiente estéril (b). Condições experimentais: densidade de polpa 2,5% (m/V), pH=1,50, temperatura 70°C, agitação 150min⁻¹, meio de cultura DSMZ 88, amostra de concentrado calcopirítico.

Na Figura 1, observa-se que o percentual de extração de cobre aumentou significativamente devido à adição de íons cloretos, tanto na presença (Figura 1(a)) quanto na ausência de micro-organismos (Figura 1(b)). Nos experimentos inoculados o percentual de extração aumentou de 20% nos experimentos sem NaCl para 95% quando foram adicionados 1,0 mol/L de NaCl, em 11 dias de experimento. Já nos experimentos abióticos este percentual foi aumentado de 5% para 35% no mesmo intervalo tempo, confirmando o efeito positivo da presença de íons cloreto na dissolução da calcopirita reportado na literatura.

Comparando-se a Figura 1(a) com a Figura 1(b) observa-se que tanto a velocidade de dissolução da calcopirita quanto o percentual de extração de cobre são maiores na presença dos micro-organismos. Nos experimentos realizados com 1mol/L de NaCl, observa-se que o aumento do

percentual de extração de cobre em decorrência da presença dos micro-organismos é 60%. Estes resultados mostram que apesar dos íons cloretos serem considerados potencialmente tóxicos aos micro-organismos, é possível realizar biolixiviação de calcopirita na presença dos mesmos, obtendo ganhos significativos na cinética e percentual de extração de cobre. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por CHANG-LI *et al.* (2012), que também realizaram experimentos de biolixiviação de calcopirita com micro-organismos termófilos na ausência e na presença de íons cloreto. A espécie de micro-organismos utilizada pelos referidos autores foi a *Acidianus manzaensis* e, segundo os mesmos, o aumento da dissolução da calcopirita em função da adição de NaCl pode ser atribuído a uma redução da acumulação de camadas de enxofre elementar sobre a superfície do mineral, favorecendo sua lixiviação.

Nos experimentos realizados com a amostra de sulfetos secundários também se observa que a dissolução destes sulfetos é favorecida pela presença de micro-organismos e adição de íons cloreto, conforme mostrado na Figura 2. Esta figura mostra o percentual de extração de cobre, a partir da amostra de sulfeto secundário, em função do tempo, em diferentes concentrações de cloreto. A Figura 2(a) refere-se aos experimentos na presença dos micro-organismos e Figura 2(b) refere-se aos experimentos realizados em condições abióticas.

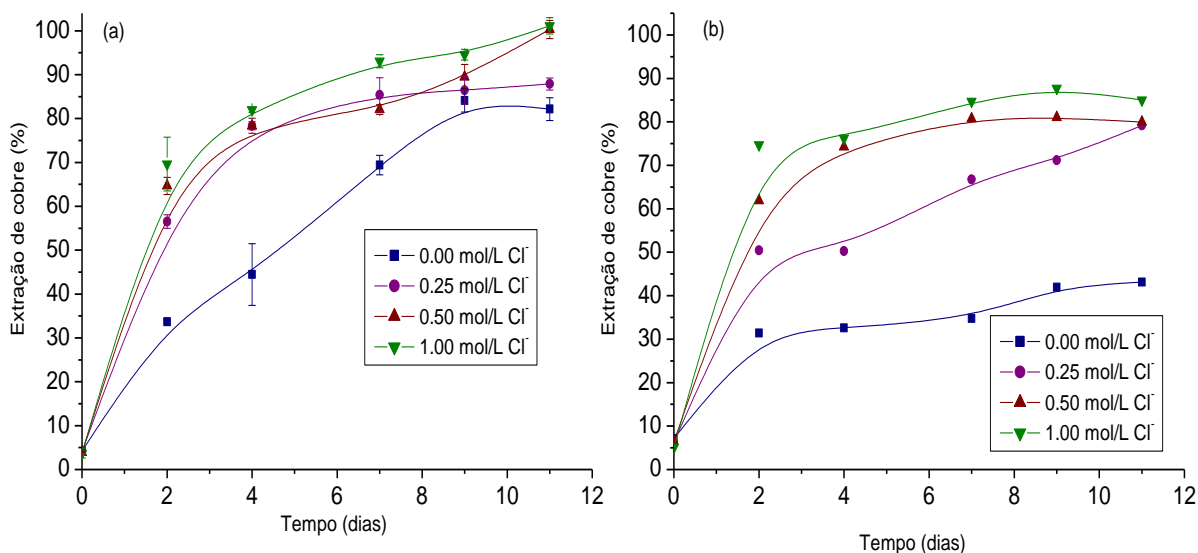


Figura 2. Evolução do percentual de extração de cobre com o tempo em diferentes concentrações de Cl¹⁺ na presença de micro-organismos (a) e em ambiente estéril (b). Condições experimentais: densidade de polpa 2,5% (m/V), pH=1,50, temperatura 70°C, agitação 150min⁻¹, meio de cultura DSMZ 88, amostra de sulfetos secundários.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que apesar dos íons cloretos serem considerados potencialmente tóxicos aos micro-organismos, é possível realizar biolixiviação de sulfetos de cobre na presença dos mesmos, obtendo ganhos significativos na cinética e percentual de extração do metal. Estes resultados podem ajudar a compreender a biolixiviação dos sulfetos e guiar operações de plantas comerciais no futuro.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro. As bolsas de pesquisa concedidas a V. A. Leão e J. J. M. Peixoto pelo “Conselho Nacional de Pesquisas” – CNPq, e pelo “Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” – CAPES para T. C. Veloso e F. L. Martins também são especialmente agradecidas.

6. REFERÊNCIAS

CARNEIRO, M. F. C. E LEÃO, V. A. (2007). "The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate." *Hydrometallurgy* 87(3-4): 73-82.

CHANG-LI, L., JIN-LAN, X., ZHEN-YUAN, N., YI, Y. E CHEN-YAN, M. (2012) "Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile *Acidianus manzaensis*." *Bioresource Technology* 110(0): 462-467.

CÓRDOBA, E. M., MUÑOZ, J. A., BLÁZQUEZ, M. L., GONZÁLEZ, F. E BALLESTER, A. (2008). "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process." *Hydrometallurgy* 93(3-4): 97-105.

FENG, S., YANG, H., XIN, Y., GAO, K., YANG, J., LIU, T., ZHANG, L. E WANG, W. (2013) "A novel and highly efficient system for chalcopyrite bioleaching by mixed strains of *Acidithiobacillus*." *Bioresource Technology* 129(0): 456-462.

GÓMEZ, E., BALLESTER, A., GONZÁLEZ, F. E BLÁZQUEZ, M. L. (1999). "Leaching capacity of a new extremely thermophilic microorganism, *Sulfolobus rivotincti*." *Hydrometallurgy* 52(9): 349-366.

LU, Z. Y., JEFFREY, M. I. E LAWSON, F. (2000). "An electrochemical study of the effect of chloride ion on the dissolution of chalcopyrite in acid solutions." *Hydrometallurgy* 56: 145-155.

PALMER, B. R., NEBO, C. O., RAU, M. F. E FUERSTENAU, M. C. (1981). "Rate phenomena involved in the dissolution of chalcopyrite in chloride bearing lixivants." *Metallurgical Transactions B* 12(3): 595-601.

RUIZ, M. C., MONTES, K. S. E PADILLA, R. (2011) "Chalcopyrite leaching in sulfate chloride media at ambient pressure." *Hydrometallurgy* 109(1-2): 37-42.

WANG, Y., SU, L., ZHANG, L., ZENG, W., WU, J., WAN, L., QIU, G., CHEN, X. E ZHOU, H. (2012) "Bioleaching of chalcopyrite by defined mixed moderately thermophilic consortium including a marine acidophilic halotolerant bacterium." *Bioresource Technology* 121(0): 348-354.