



## BIOLIXIVIAÇÃO DE UM CONCENTRADO CALCOPIRÍTICO NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO

MARTINS, F.L.<sup>1</sup>, RODRIGUES, M.L.M.<sup>2</sup>, LEÃO, V.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT), Laboratório de Bio&Hidrometalurgia. e-mail: flavio.luiz@ufop.edu.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, Laboratório de Bio&Hidrometalurgia. e-mail: michaelmrodrigues@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT), Laboratório de Bio&Hidrometalurgia. e-mail: versiane@ufop.edu.br

### RESUMO

A utilização de micro-organismos no processo de dissolução dos sulfetos apresenta uma alternativa aos processos convencionais de obtenção de metais. A calcopirita, sulfeto de cobre mais abundante, apresenta uma baixa dissolução e cinética lenta quando submetida a processos de biolixiviação. Estudos tem demonstrado que a utilização de micro-organismos termófilos aumenta a dissolução da calcopirita a níveis apreciáveis. Íons cloreto também tem sido apresentado como alternativa para diminuir a refratariedade da calcopirita aumentando a extração de cobre nos sistemas de lixiviação. O presente trabalho tem o objetivo de avaliar a presença de concentrações altas de cloreto de sódio (0,25 mol/L; 0,50 mol/L e 1,0 mol/L) na biolixiviação da calcopirita utilizando o micro-organismo termófilo moderado *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, a 50°C e pH 1,80. Os resultados demonstraram que extrações de cerca de 50% de cobre foram alcançadas na presença de 0,50 mol/L e 1,0 mol/L de NaCl, enquanto que no experimento de controle químico, ou seja, na ausência de micro-organismo e cloreto foi possível chegar a somente 18% de extração.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biolixiviação, Calcopirita, Cloreto de sódio.

### ABSTRACT

The use of microorganisms in the process of sulphides dissolution it is an alternative to its conventional routes process. Chalcopyrite, the main copper sulphide, shows an slow kinects and dissolution when submit to the bioleaching process. Studies carried out with thermophiles microorganisms increases chalcopyrite dissolution to a great levels. Chloride ions also has been presented to an alternative to slow down the chalcopyrite refratarity, increasing copper extractions in the leaching systems. The present work aims to evaluate high chloride concentrations (0.25 mol/L, 0.50 mol/L and 1.0 mol/L) in the bioleaching of chacopyrite with the moderate thermophilic microorganism *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* at 50°C and pH 1.80. The results showed copper extractions around to 50% in the presence of 0.50 mol/L and 1.0 mol/L of Na-chloride, whereas 18% was achieved in the absence of both microorganism and chloride.

**KEYWORDS:** Bioleaching, Chalcopyrite, Na-Chloride.

## 1. INTRODUÇÃO

A calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) é o sulfeto de cobre mais abundante que existe porém, por se tratar de um mineral refratário, seu processamento por rotas hidrometalúrgicas apresenta cinética lenta e baixa extração do cobre (Chang-Li et al., 2012). A natureza refratária da calcopirita tem levado a utilização de temperaturas elevadas e ao uso de arqueias termófilas em biolixiviação, o que representa um aumento na extração de cobre em relação ao obtido por micro-organismos mesófilos em temperatura ambiente (Vilcáez et al., 2008).

Para aumentar a cinética de lixiviação da calcopirita muitos métodos tem sido sugeridos como o uso de catalisadores (cloreto, prata, cisteína e carbono ativado) e a otimização do potencial redox (Chang-Li et al., 2012). A utilização de íons cloreto na lixiviação da calcopirita tem demonstrado um aumento na cinética de reação e na extração do cobre. Carneiro e Leão (2007) demonstraram que a adição de 1,0 mol/L de NaCl resultou em uma extração de cobre de cerca de 91% enquanto somente 45% foi extraído na ausência do mesmo. A adição do cloreto aumentou a área superficial e o a porosidade do produto na superfície do mineral, o que explicou a alta extração encontrada na presença do mesmo. Lu et al. (2000) também encontraram altas extrações de cobre (98%) na lixiviação da calcopirita quando adicionaram 1,0 mol/L de NaCl. Na ausência do ânion cerca de 30% de cobre foi dissolvido. Os autores relataram que a formação de uma camada porosa de enxofre elementar na presença de cloreto permitiu que a cinética de dissolução procedesse de maneira razoável.

Micro-organismos acidófilos, os utilizados em biolixiviação, são conhecidos por serem bem sensíveis a presença de cloreto o que pode causar efeitos inibitórios no crescimento e no sistema enzimático de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ . Em ambientes cloretados a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  reduz mais de 50% e tem sido demonstrado ser mais sensível do que a oxidação do enxofre. O mecanismo de inibição do cloreto esta relacionado ao influxo de íons através da membrana celular que é permeável ao íon cloreto, resultando numa diferença da força iônica entre o ambiente intra e extra-celular. Sendo assim, as células absorvem mais íons, incluindo prótons, resultando numa acidificação do citoplasma. Como a permanência de um pH intracelular neutro é importante para os acidófilos manterem as células funcionando, a presença de cloreto impacta o crescimento celular e a sobrevivência dos micro-organismos (Watling et al., 2016; Ackil et al., 2013). Bevilaqua et al. (2013) realizaram uma série de ensaios de biolixiviação de um concentrado calcopirítico com os micro-organismos mesófilos *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* na presença de cloreto de sódio. A maior extração de cobre foi de 28% obtida na presença de 100 mM de NaCl e *A. ferrooxidans* que recebeu um inóculo no 15º dia de experimento de *A. thiooxidans*. O ensaio abiótico na ausência dos micro-organismos e presença de 100 mM de cloreto obteve cerca de 7% de extração de cobre. Chang-Li et al. (2012) realizaram a biolixiviação da calcopirita utilizando o micro-organismo termófilo extremo *Acidianus manzaensis* na presença de 0,01 mol/L de NaCl e obtiveram extração na ordem de 81,9% de cobre, enquanto que no ensaio biótico na ausência de cloreto a extração de cobre foi de 72,7%.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a biolixiviação de um concentrado calcopirítico utilizando o microorganismo termófilo moderado *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* na presença de altas concentrações de cloreto de sódio (até 1 mol/L).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Amostra inicial de calcopirita

A amostra inicial de calcopirita possuía granulometria inferior a 200# com um  $d_{50} = 18 \mu\text{m}$ . Para quantificar os elementos químicos presentes a amostra sofreu uma digestão ácida utilizando ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido fluorídrico em chapa sob aquecimento. Após a digestão a amostra foi analisada através de um equipamento de espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) marca Varian modelo 725-ES. Os principais elementos químicos presentes e suas concentrações estão apresentados na Tab. 1:

Tabela 1. Análise química do concentrado calcopirítico

Elemento	Fe	Cu	S	Al	Mg
Teor (%)	26,1 ( $\pm 1,1$ )	26,00 ( $\pm 1,2$ )	23,9 ( $\pm 2,2$ )	0,42 ( $\pm 0,04$ )	0,63 ( $\pm 0,01$ )

O concentrado calcopirítico também foi analisado por difração de raios X (DRX) em um equipamento da *PanAnalytical* modelo *Empirean*. Os espectros obtidos revelaram apenas a presença de picos relacionados a calcopirita.

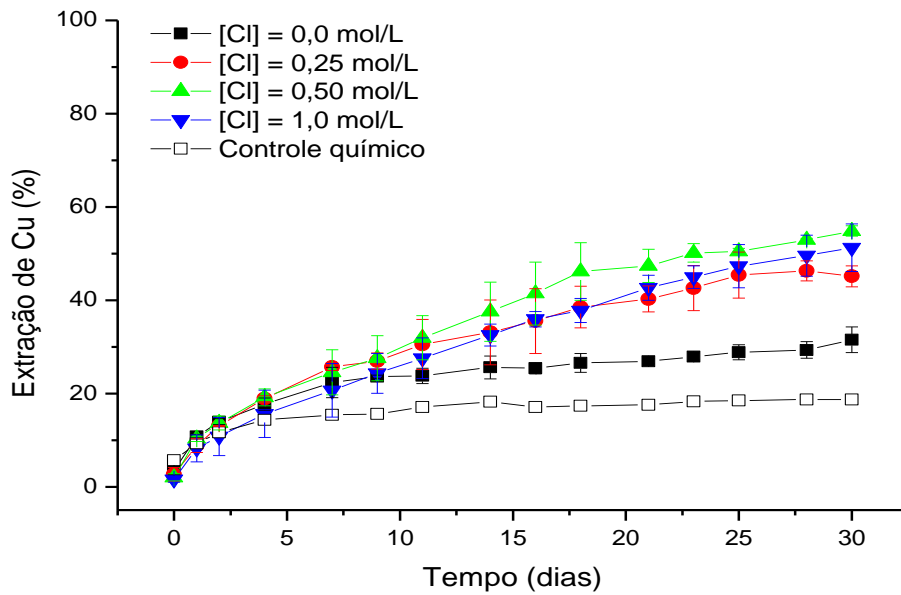
### 2.2 Experimentos de biolixiviação

Os experimentos de biolixiviação foram realizados a 50°C utilizando o micro-organismo termófilo moderado *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* em *erlenmeyers* de 250 mL contendo 100 mL de solução com meio de cultura Norris nas seguintes concentrações de sais: 0,4 g/L de sulfato de amônio; 0,4 g/L de fosfato de potássio e 0,8 g/L de sulfato de magnésio. Além da adição de 0,1 g/L de extrato de levedura. Os experimentos foram conduzidos em pH 1,80 e sulfato ferroso na concentração de 2,50 g/L também foi adicionado aos sistemas de biolixiviação. As concentrações de cloreto de sódio avaliadas foram: 0,25 mol/L; 0,50 mol/L e 1,0 mol/L. Para a realização do ensaio abiótico foi utilizado timol como bactericida.

Para o acompanhamento da extração de cobre foram coletadas amostras em tempos determinados e analisados por ICP-OES. O pH foi medido diariamente em um pHmetro *Digimed* e corrigido com a adição de ácido sulfúrico concentrado ou NaOH 6 mol/L. O Eh também foi acompanhado diariamente através de um Ehmetro *Digimed* utilizando um eletrodo de Ag/AgCl.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta a evolução da extração de cobre com o tempo para as diferentes concentrações de cloreto estudadas nos sistemas de biolixiviação.



**Figura 1. Extração de cobre (%) com o tempo para os sistemas de biolixiviação nas diferentes concentrações de cloreto estudadas e para o sistema abiótico. Condições experimentais: densidade de polpa = 2,5 % (p/v); temperatura = 50°C; pH 1,80; agitação = 150 rpm.**

Como pode ser observado pela Fig. 1 a máxima extração de cobre, cerca de 50%, foi encontrada nas concentrações de 0,50 mol/L e 1,00 mol/L de NaCl. A concentração de 0,25 mol/L de cloreto alcançou 45% de extração de cobre. Na ausência do ânion e presença apenas do micro-organismo a extração cai para cerca de 30%. Ou seja, somente na presença de cloreto de sódio e micro-organismo foi possível alcançar valores mais altos de extração de cobre. Quando não há presença de ambos, cloreto e *S. thermosulfidooxidans*, a dissolução de cobre é ainda menor, cerca de 18%. Xia et al. (2010) em seu estudo sobre a biolixiviação da calcopirita utilizando *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* a 53°C alcançaram cerca de 41% de extração de cobre nos experimentos bióticos, enquanto que no controle químico este valor caiu para 10%. Porém, no trabalho dos referidos autores não havia a presença de íons cloreto.

Nos casos onde a dissolução de cobre é menor, ou seja, onde não há a presença de cloreto de sódio também é possível observar que a calcopirita alcança um máximo de extração e depois continua neste valor até o final dos experimentos. Este fenômeno descrito como passivação é o responsável pela baixa cinética e baixa recuperação de cobre nos sistemas de lixiviação e têm sido motivo de discussão na comunidade científica, onde ainda não há um consenso a cerca de sua causa. Por outro lado, em todos sistemas na presença de cloreto de sódio, a extração de cobre é crescente e parece não haver a interrupção no processo de lixiviação. Como relatado por Carneiro e Leão (2007) e Lu et al. (2000) na presença de cloreto a superfície da calcopirita é coberta por produtos porosos que facilitam o acesso de reagentes para que a reação de lixiviação possa continuar a ocorrer.

Um dos parâmetros mais importantes em se tratando de lixiviação da calcopirita é o potencial de oxirredução (Eh) do sistema que está relacionado com a oxidação do íon ferroso a íon férrico. A Fig. 2 mostra o comportamento do Eh ao longo dos 30 dias de experimento para os sistemas estudados na presença de cloreto de sódio e para o sistema na ausência de micro-organismo e cloreto de sódio (controle químico).

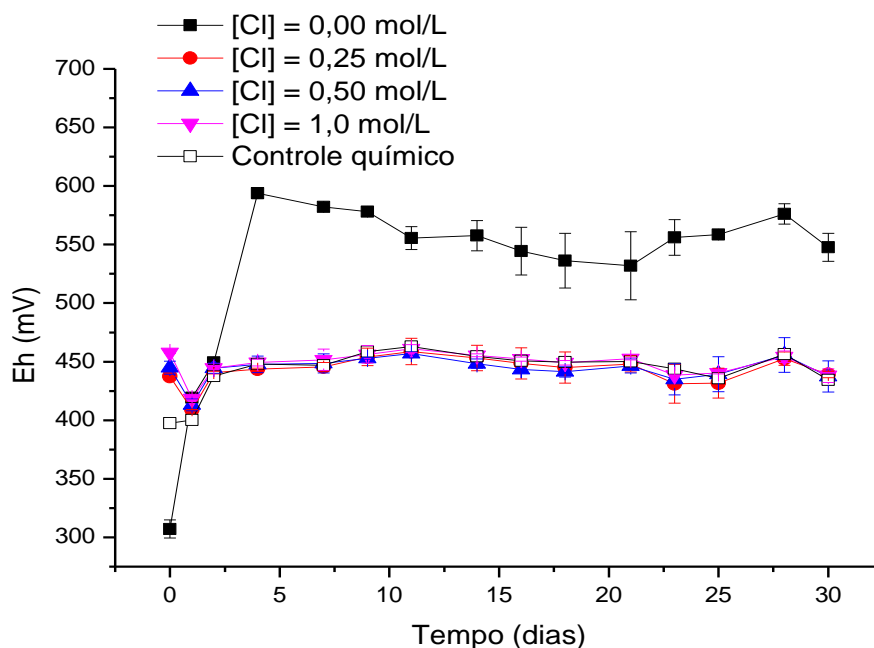


Figura 2. Evolução do potencial de oxirredução (Eh) com o tempo para os experimentos de biolixiviação nas diferentes concentrações de cloreto estudadas e para o sistema de controle químico. Condições experimentais: densidade de polpa = 2,5% (p/v); temperatura = 50°C; pH= 1,80; agitação = 150 rpm.

Observa-se portanto a partir do comportamento do Eh que altos valores (acima de 550 mV) é encontrado para o sistema na ausência de cloreto e presença do micro-organismo. Ou seja, a atividade microbiana é alta neste caso pois a bactéria é responsável pela oxidação do íon  $Fe^{2+}$ . Porém, em todos os sistemas cloretados o Eh possui um mesmo comportamento, apresentando valores próximos a 450 mV. Possivelmente o cloreto exerce um efeito inibidor da atividade microbiana o que reflete na baixa capacidade do micro-organismo em oxidar o íon ferroso. No sistema de controle químico, onde não há presença nem de cloreto nem de micro-organismo o Eh também apresenta o mesmo comportamento. No estudo de Velasquez-Yévenes et al. (2010) os autores relataram que as maiores extrações da calcopirita foram encontradas em valores de 350-420 mV valores abaixo desta faixa ou acima, apresentaram baixa recuperação de cobre. No presente trabalho ao se utilizar o micro-organismo *S. thermosulfidooxidans*, os sistemas se encontravam em valores fora dessa faixa, o que reflete nas baixas recuperações de cobre observadas na Fig. 1.

É importante observar porém, que mesmo o Eh do sistema de controle químico possui o mesmo comportamento dos sistemas bióticos na presença de cloreto de sódio, as suas curvas de extração (Fig. 1) foram diferentes. No sistema de controle químico a recuperação de cobre foi de 18% enquanto nos sistemas bióticos contendo cloreto foram maiores que 45%, ou seja, o efeito da presença de cloreto de sódio foi de certa forma relevante para a obtenção de uma extração de cobre maior.

#### 4. CONCLUSÕES

A utilização de cloreto de sódio se mostrou relativamente eficiente uma vez que, a adição de 0,50 mol/L na presença de *S. thermosulfidooxidans* foi capaz de aumentar a extração de cobre da calcopirita de 18% (na ausência de cloreto de sódio e de micro-organismo) para cerca de 50%. Por outro lado, houve uma diminuição da atividade microbiana baseando-se nos valores do potencial de oxirredução do sistema (Eh). Ou seja, a presença de cloreto fez com que o Eh do sistema sofresse uma queda de cerca de 550 mV (na ausência de NaCl e presença de micro-organismo) para 450 mV (presença de cloreto de sódio e micro-organismo). Portanto, sugere-se que períodos maiores de adaptação do micro-organismo aos íons cloreto possam ser conduzidos afim de se aumentar a atividade microbiana ou mesmo a utilização de micro-organismos que suportam a presença do ânion.

#### 5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem a UFOP, CNPq, FAPEMIG e FINEP.

#### 6. REFERÊNCIAS

ACKIL A, GAHAN CS, ERUST C, TUNCUK A. Influence of Chloride on the Chemolithotrophic Acidophiles in Biohydrometallurgy: A Review. In: K. Pramanik e J. K. Patra (Ed.). Industrial and Environmental Biotechnology, 2013. Influence of Chloride on the Chemolithotrophic Acidophiles in Biohydrometallurgy: A Review, p.45-69

BEVILAQUA D, LAHTI H, SUEGAMA PH, GARCIA JR O, BENEDETTI AV, PUHAKKA JA, TUOVINEN OH. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. Hydrometallurgy 2013; 138;1-13.

CARNEIRO MFC, LEÃO VA. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. Hydrometallurgy 2007; 87; 73-82.

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

LU ZY, JEFFREY MI, LAWSON F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. Hydrometallurgy 2000; 56(2);189-202.

VELÁSQUEZ-YÉVENES L, NICOL M, MIKI H. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 1. The effect of solution potential. Hydrometallurgy 2010; 103;108-113.

VILCÁEZ J, SUTO K, INOUE C. Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: Temperature-pH-ORP dependence. International Journal of Mineral Processing 2008; 88; 37-44.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy* 2006; 84; 81-108.

Watling HR, Collinson DM, Corbett MK, Shiers DW, Kaksonen AH and Watkin ELJ, Saline-water bioleaching of chalcopyrite with thermophilic, iron(II)- and sulfur-oxidizing microorganisms. *Res Microbiol* 2016; 167; 546–554.

XIA J-L, YANG Y, HE H, LIANG C-L, ZHAO X-J, ZHENG L, MA C-Y, ZHAO Y-D, NIE Z-Y, QIU G-Z. Investigation of the sulfur speciation during chalcopyrite leaching by moderate thermophile *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. *International Journal of Mineral Processing* 2010; 94; 52-57.