



## BIOSOLUBILIZAÇÃO DE MINÉRIO CALCOPIRÍTICO UTILIZANDO MICROORGANISMOS EXTREMÓFÍLICOS

**RISSONI TOLEDO, A.G.<sup>1</sup>, BEVILAQUA, D.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Araraquara, Departamento de Biotecnologia, Laboratório de Bioprocessos Aplicados à Mineração e ao Meio Ambiente. e-mail: ailton.rissonitoleto@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Araraquara, Departamento de Biotecnologia, Laboratório de Bioprocessos Aplicados à Mineração e ao Meio Ambiente. e-mail: denise.bevilaqua@unesp.br

### RESUMO

O esgotamento dos recursos mundiais de depósitos de minério de alto teor e o ininterrupto acúmulo de resíduos de minérios contendo metais com valor comercial tendem a impulsionar o desenvolvimento de processos biohidrometalúrgicos. Contudo, a biolixiviação em larga escala de minérios primários refratários, como a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), ainda não é viável economicamente. Progressos na compreensão e desenvolvimento da biolixiviação da calcopirita indicam que um baixo potencial de oxidação-redução de solução associado com microrganismos extremófilos como potencial chave para a efetiva lixiviação desses minérios. Recentemente, microrganismos extremófilos capazes de trabalhar em baixos potenciais de óxido-redução têm sido identificados e estudados. Assim sendo, investigamos a biolixiviação proporcionada por consórcios enriquecidos de microrganismos extremófilos obtido por drenagens de uma mina de cobre no estado do Pará, os quais apresentaram resultados promissores na dissolução da calcopirita.

**PALAVRAS-CHAVE:** calcopirita, biolixiviação, termófilo, extremófilo.

### ABSTRACT

The depletion of the world's resources of high-grade ore deposits and the uninterrupted accumulation of mineral waste containing commercial value metals tend to promote the development of biohydrometallurgical processes. However, large-scale bioleaching of primary refractory ores, such as chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), is not economically viable yet. Progress in the understanding and development of the biolixiviation of chalcopyrite indicate that a low oxidation-reduction potential of solution in synergy with extremophilic microorganisms as a key potential for the effective leaching of these ores. Recently, extremophilic microorganisms capable of working at low oxide-reducing potentials have been identified and studied. Thus, we investigated the bioleaching provided by enriched consortia of extremophile microorganisms obtained by drainage from a copper mine in Pará state, which presented promising results in the dissolution of chalcopyrite.

**KEYWORDS:** chalcopyrite, bioleaching, thermophilic, extremophile.

## 1. INTRODUÇÃO

A calcopirita tem recebido especial atenção por ser um dos minérios mais distribuídos e abundantes da crosta terrestre, aproximadamente 70% do cobre da Terra (LI et al., 2013). Contudo, tanto a lixiviação quanto a biolixiviação da calcopirita possui baixa recuperação de cobre e uma cinética extremamente lenta (LI et al., 2013; WATLING, 2013), o que pode ser ocasionado pelo acúmulo de intermediários durante a sua (bio)lixiviação.

O acúmulo desses intermediários na superfície da calcopirita foi denominado de “passivação” por vários pesquisadores, contudo, a formação dessa camada “passiva” não é totalmente entendida e aceita, pois em determinadas condições, as quais podem demandar alto investimento inicial e elevado custo operacional, a lixiviação da calcopirita não é obstruída ou interrompida (ACERO; CAMA; AYORA, 2007; HARMER et al., 2006; PAN et al., 2012).

Vários métodos para contornar o problema da refratariedade e aumentar a eficiência da dissolução da calcopirita a pressão atmosférica foram propostos na literatura (BEVILAQUA et al., 2013; DREISINGER, 2005; GÓMEZ et al., 1997; HALFYARD; HAWBOLDT, 2011; HAVLIK; KAMMEL, 1995; HAVLIK; SKROBIAN, 1990; NAKAZAWA; FUJISAWA; SATO, 1998; NAZARI; ASSELIN, 2009; WANG et al., 2017; XIAO et al., 2017). Ainda assim, a maioria dessas estratégias não são viáveis para aplicação em pilhas de lixiviação destes minérios, pois necessitam de aditivos que aumentam o custo operacional, geram novos resíduos ou/e a eficiência de extração de cobre não é satisfatória.

Foi relatado pouca eficiência na lixiviação da calcopirita em um alto potencial redox de solução, enquanto que em potenciais redox mais baixos (cerca de 380-480 mV vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{3\text{M}}$ ) a sua dissolução pode ser quase completa (PETERSEN; DIXON, 2006; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2000; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2002; VILCÁEZ; SUTO; INOUE, 2008; LI et al., 2013; ZHAO et al., 2015). A explicação mais aceita é que em baixos potenciais redox de solução a calcopirita é reduzida a  $\text{Cu}_2\text{S}$ , que é facilmente dissolvida, assim, resultando em uma maior cinética de dissolução (GU et al., 2013; HIROYOSHI et al., 2000; LIU; XIA; NIE, 2015; ZHAO et al., 2015).

Na biolixiviação, o potencial redox da solução é sempre maior do que o potencial mínimo necessário para oxidar a calcocita (ZHAO et al., 2015). Consequentemente, microrganismos capazes de manter o potencial redox da solução suficiente para reduzir a calcopirita à calcocita é a condição mais importante para a eficiente biolixiviação da calcopirita (CASTRO; DONATI, 2016; MASAKI et al., 2018).

Além disso, microrganismos extremófilos têm recebido crescente atenção, uma vez que esses proporcionam taxas de dissolução mais rápidas e eficientes da calcopirita (BRIERLEY; BRIERLEY, 2013; WATLING, 2006).

Em vista disso, microrganismos termofílicos extremos com capacidade de oxidarem enxofre, ao invés de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , provavelmente são mais apropriados para dissolução da calcopirita, uma vez que este efeito proporciona menores potenciais redox de solução. Desse modo, o presente trabalho tem como finalidade responder a seguinte questão básica de pesquisa: como promover o processamento de cobre de minério calcopirítico utilizando microrganismos extremófilos? Para isso, foi obtido um consórcio microbiano extremófilo a partir de drenagem ácida de mina, o qual foi enriquecido nas condições desejadas e avaliado o seu potencial de biolixiviação em frascos sob agitação. Nossos resultados mostram uma promissora dissolução da calcopirita pelos consórcios enriquecidos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Minério**

A amostra do minério de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) foi fornecida pela Vale S. A. Para realização dos experimentos, o minério foi moído em uma granulometria  $100\% < 0,2$  mm. As concentrações de Cu, Fe e S na amostra de minério foram determinadas pela digestão multiácida e analisados em espectrômetro de emissão óptica (ICP OES).

### **2.2. Microrganismos**

As amostras de drenagem ácida de minas foram coletadas em uma mina de cobre no Pará. Essas amostras foram cultivadas em Meio 88 (M88) (DSMZ, 2019) suplementado com  $0,120 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $65^\circ\text{C}$  e 150 rpm.

### **2.3. Ensaio de biolixiviação**

Os ensaios de biolixiviação foram feitos em frascos agitados de 500 mL com 200 mL de volume total, mantidos em um agitador orbital termostatizado. Condições:  $\text{pH}_i$  2; 2,5% de calcopirita (m/v); 10% (v/v) de volume de inóculo;  $65^\circ\text{C}$ ; velocidade de agitação a 150 rpm. O meio de cultura empregado foi o M88 suplementado com  $0,120 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . No controle estéril, o inóculo foi substituído pelo mesmo volume de solução metanólica de timol 2% (m/v) para evitar contaminação.

Alíquotas foram periodicamente coletadas e centrifugadas para mensuração de pH, potencial de solução (Eh) e determinação das concentrações de cobre e ferro totais por espectroscopia de absorção atômica (Agilent Technologies 200 Series AA) e  $\text{Fe}^{2+}$  pelo método espectrométrico o-fenantrolina (SKOOG et al., 2006). Antes da coleta das alíquotas, os frascos foram pesados e as perdas por evaporação foram repostas com água deionizada estéril.

### **2.4. Análise estatística**

Cada resultado está representado com sua média  $\pm$  o desvio padrão de três experimentos independentes.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

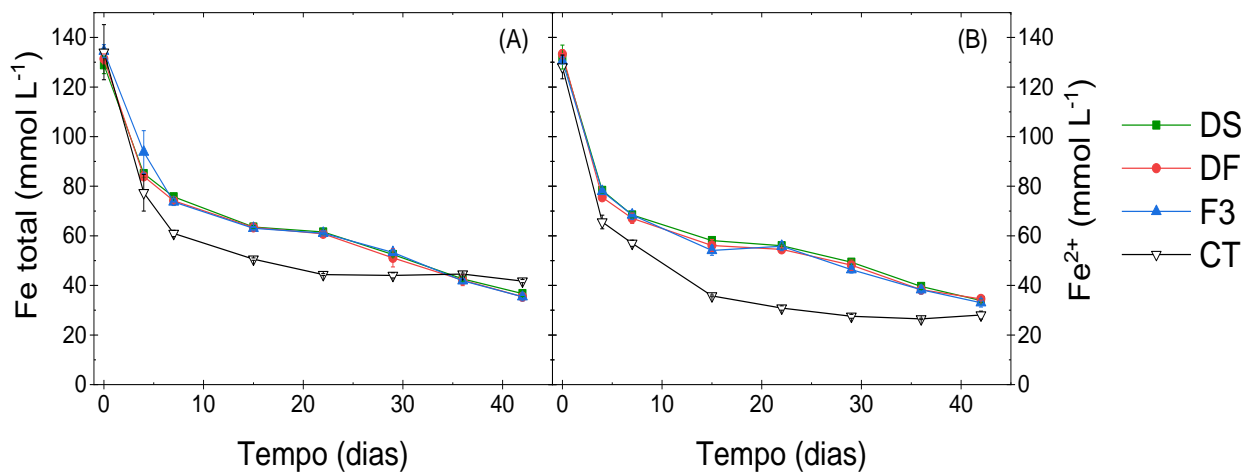
#### 3.1. Composição do concentrado de calcopirita

Os teores de Cu, Fe e S foram determinados por espectrometria de emissão óptica (ICP OES) após digestão multiácida da amostra mineral. Os resultados foram 30,3% de cobre, 26,6% de ferro e 17,9% de enxofre.

#### 3.2. Ensaio de biolixiviação

As amostras coletadas em diferentes locais na mina foram enriquecidas em meio apropriado e obtidos três consórcios, os quais foram nomeados de DS, DF e F3. Esses consórcios foram utilizados nos ensaios de biolixiviação. A porcentagem de extração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , pH, Eh e as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e ferro total foram monitoradas por 42 dias. Os resultados obtidos foram comparados com o controle (CT) sem a presença de microrganismos.

A Figura 1 mostra a variação nas concentrações de ferro total e íons  $\text{Fe}^{2+}$  com o tempo.



**Figura 1. Variação na concentração de ferro total (A) e íons  $\text{Fe}^{2+}$  (B) em função do tempo durante biolixiviação de um concentrado de calcopirita utilizando os consórcios DS, DF e F3 comparados com o controle CT, a 65°C, 150 rpm e densidade de polpa de 2,5%. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).**

Como pode ser observado na Fig. 1, houve considerável precipitação de ferro no início do experimento, o que é esperado na condição termofílica (VILCÁEZ; SUTO; INOUE, 2008; ZHAO et al., 2019). As concentrações de ferro total e íons  $\text{Fe}^{2+}$  foram próximas durante todo o tempo de biolixiviação, contudo, no controle houve maior concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  comparado com os frascos inoculados. Esses resultados influenciaram no pH e no Eh da mistura durante o ensaio, como demonstra a Figura 2.

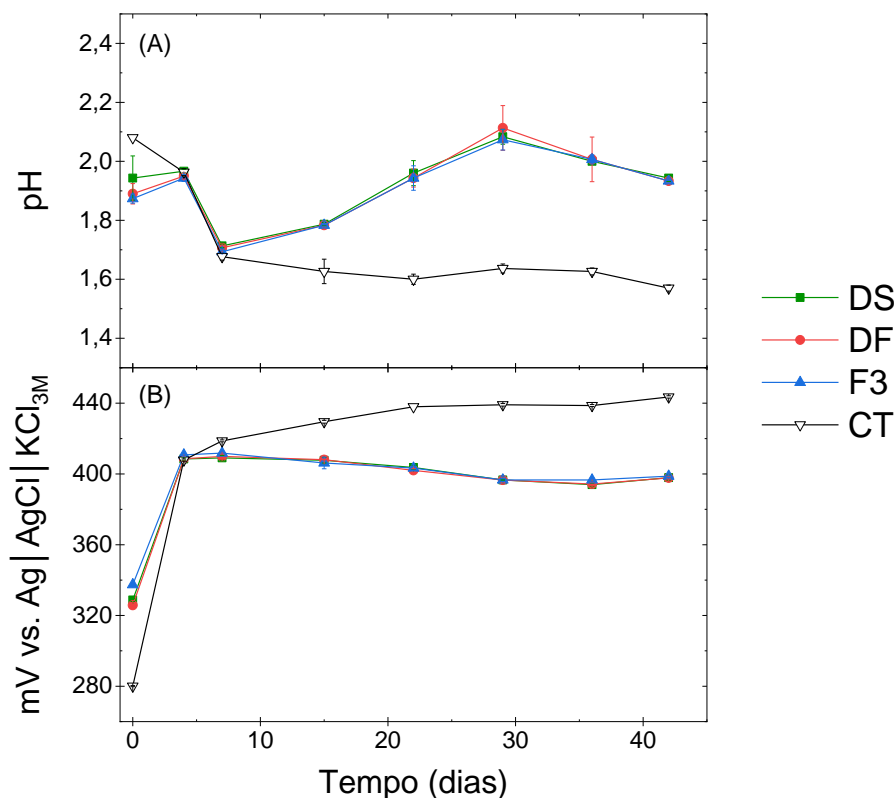


Figura 2. Variação no pH (A) e Eh (B) em função do tempo durante biolixiviação de um concentrado de calcopirita utilizando os consórcios DS, DF e F3 comparados com o controle CT, a 65°C, 150 rpm e densidade de polpa de 2,5%. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).

De acordo com a Fig. 2.A, o pH teve uma substancial diminuição entre os dias 4 ao 7, provavelmente causado pela alta taxa de hidrólise do ferro total neste intervalo de tempo (Fig. 1.A), o pH continuou diminuindo no controle, mas, por outro lado, nos frascos inoculados, o pH se manteve próximo do Meio 88, ótimo para o crescimento de microrganismos termoacidofílicos.

Como pode ser observado na Fig. 2.B, o potencial se manteve em regiões menores nos frascos inoculados do que no controle, atribuímos isso em consequência da maior concentração de íons  $Fe^{3+}$  no controle (Fig. 1.A), uma vez que o potencial de solução é principalmente devido à razão das atividades dos íons  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ , par redox predominante na mistura.

Consoante com essas significativas diferenças entre o controle e os frascos inoculados, a Figura 3 apresenta a extração de cobre da calcopirita em função do tempo.

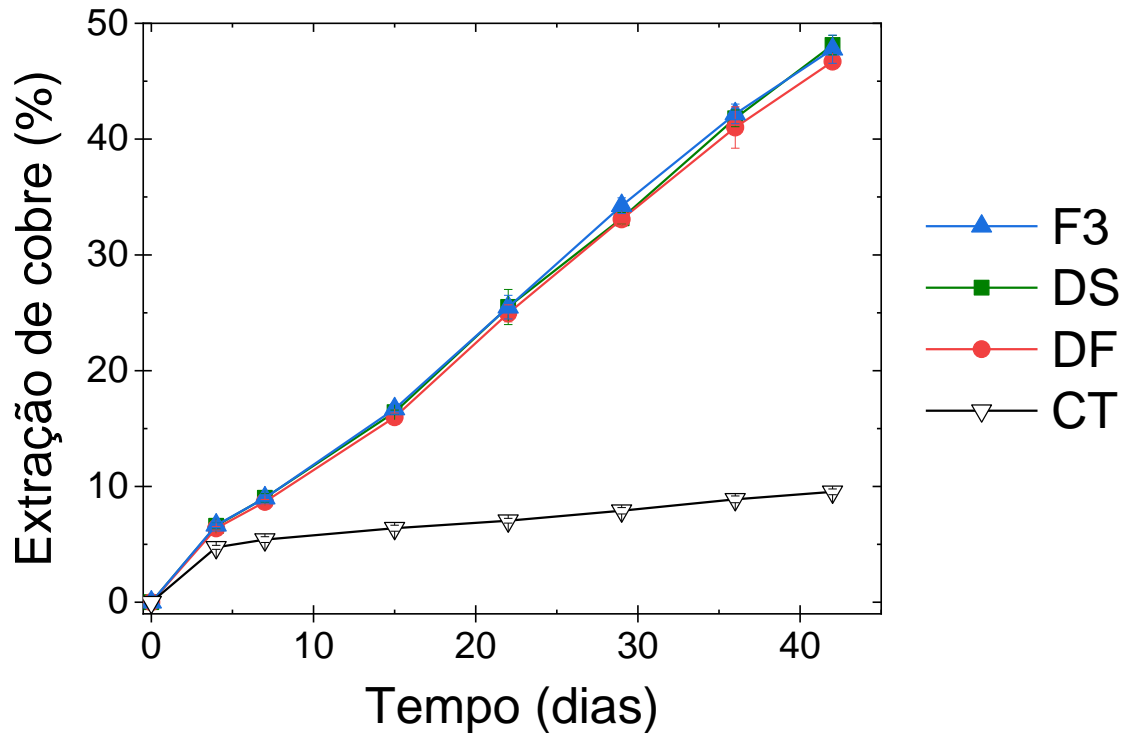


Figura 3. Variação da porcentagem de extração de cobre em função do tempo durante biolixiviação de um concentrado de calcopirita utilizando os consórcios DS, DF e F3 comparados com o controle CT, a 65°C, 150 rpm e densidade de polpa de 2,5%. Barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).

Como demonstrado na Fig. 3, houve maior porcentagem de extração de cobre nos frascos inoculados com quase 50% de extração em 42 dias, por outro lado, no controle foi obtido apenas 9,5% no mesmo período embora apresentasse menores valores de pH (Fig. 2.A). Esses resultados indicam que a atividade dos microrganismos termoacidofílicos nos consórcios F3, DS e DF contribuíram positivamente na dissolução da calcopirita apesar de significativa precipitação de ferro (Fig. 1.A). Dentre os fatores que promoveram a biolixiviação, destaca-se os menores potenciais da mistura nos frascos inoculados perante o controle (Fig. 2.B), os quais podem estar no intervalo apropriado a uma eficiente oxido-redução da calcopirita.

#### 4. CONCLUSÕES

Nossos resultados mostraram eficiente biolixiviação do concentrado de calcopirita em 42 dias utilizando os consórcios enriquecidos F3, DS e DF, os quais apresentaram resultados parecidos, sugerindo microbiotas semelhantes.

#### 5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida e à Vale S. A pelo fornecimento do minério calcopirítico de alto teor.

## 6. REFERÊNCIAS

- ACERO, P.; CAMA, J.; AYORA, C. Kinetics of chalcopyrite dissolution at pH 3. **European Journal of Mineralogy**, v. 19, n. 2, p. 173-182, 2007.
- BEVILAQUA, D.; LAHTI, H.; SUEGAMA, P. H.; GARCIA JR, O.; BENEDETTI, A. V. PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 1-13, 2013.
- BRIERLEY, C. L.; BRIERLEY, J. A. Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 97, p. 7543-7552, 2013.
- CASTRO, C.; DONATI, E. Effects of different energy sources on cell adhesion and bioleaching of a chalcopyrite concentrate by extremophilic archaeon *Acidianus copahuensis*. **Hydrometallurgy**, v. 162, p. 49-56, 2016.
- DSMZ – Leibniz-Institut DSMZ - Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH [homepage on the internet]. Braunschweig: DSMZ, 2019 [cited 2019 Jun 19]. Available from: <http://dsmz.de/media/media88.htm/>
- DREISINGER, D. Case study flowsheets: copper–gold concentrate treatment. **Developments in Mineral Processing**, v. 15, p. 825-848, 2005.
- GÓMEZ, C.; ROMÁN, E.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A. SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 8, p. 825-835, 1997.
- GU, G.; HU, K.; ZHANG, X.; XIONG, X.; YANG, H. The stepwise dissolution of chalcopyrite bioleached by *Leptospirillum ferriphilum*. **Electrochimica Acta**, v. 103, p. 50-57, 2013.
- HALFYARD, J. E.; HAWBOLDT, K. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: a review. **Hydrometallurgy**, v. 109, n. 1/2, p. 80-89, 2011.
- HARMER, S. L.; THOMAS J. E.; FORNASIERO, D.; GERSON, A. R. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 17, p. 4392-4402, 2006.
- HAVLIK, T.; KAMMEL, R. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition. **Minerals Engineering**, v. 8, n. 10, p. 1125-1134, 1995.
- HAVLIK, T.; SKROBIAN, M. Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 29, n. 2, p. 133-139, 1990.
- HIROYOSHI, N.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A model for ferrous promoted chalcopyrite leaching. **Hydrometallurgy**, v. 57, n. 1, p. 31-38, 2000.
- LI, Y.; KAWASHIMA, N.; LI, J.; CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 197/198, p. 1-32, 2013.
- LIU, H. C.; XIA, J. L.; NIE, Z. Y. Relatedness of Cu and Fe speciation to chalcopyrite bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 40-46, 2015.
- MASAKI, Y.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K.; MIKI, H.; OKIBE, N. Microbiological redox potential control to improve the efficiency of chalcopyrite bioleaching. **Geomicrobiology Journal**, 2018. doi: 10.1080/01490451.2018.1443170.
- NAKAZAWA, H.; FUJISAWA, H.; SATO, H. Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 55, n. 2, p. 87-94, 1998.
- NAZARI, G.; ASSELIN, E. Morphology of chalcopyrite leaching in acidic ferric sulfate media. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 3, p. 183-188, 2009.
- PAN, H. D.; YANG, H. Y.; TONG, L. L.; ZHONG, C. B.; ZHAO, Y. S. Control method of chalcopyrite passivation in bioleaching. **The Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 9, p. 2255-2260, 2012.
- PETERSEN, J.; DIXON, D. G. Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1/4, p. 40-49, 2006.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Belmont: Thomson, 2006.

THIRD, K. A.; CORD-RUWISCH, R.; WATLING, H. R. The role of iron-oxidizing bacteria in stimulation or inhibition of chalcopyrite bioleaching. **Hydrometallurgy**, v. 57, n. 3, p. 225-233, 2000.

THIRD, K. A.; CORD-RUWISCH, R.; WATLING, H. R. Control of the redox potential by oxygen limitation improves bacterial leaching of chalcopyrite. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 78, n. 4, p. 433-441, 2002.

VILCÁEZ J.; SUTO K.; INOUE, C. Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: temperature pH-ORP dependence. **International Journal of Mineral Processing**, v. 88, n. 1/2, p. 37-44, 2008.

XIAO, Y.; LIU, X.; DONG, W.; LIANG, Y.; NIU, J.; GU, Y. et al. Effects of pyrite and sphalerite on population compositions, dynamics and copper extraction efficiency in chalcopyrite bioleaching process. **Archives of Microbiology**, v. 199, n. 5, p. 757-766, 2017.

WANG, J.; LIAO, R.; TAO, L.; ZHAO, H.; ZHAI, R.; QIN, W.; QIU, G. A comprehensive utilization of silver-bearing solid wastes in chalcopyrite bioleaching. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 152-157, 2017.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, n. 1/2, p. 81-108, 2006.

WATLING, H. R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. **Hydrometallurgy**, v. 140, p. 163-180, 2013.

ZHAO, H.; WANG, J; YANG, C.; HU, M.; GAN, X.; TAO, L. et al. Effect of redox potential on bioleaching of chalcopyrite by moderately thermophilic bacteria: an emphasis on solution compositions. **Hydrometallurgy**, v. 151, p. 141-150, 2015.

ZHAO, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; QIAN, L.; SUN, M.; YANG, Y. et al. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. **Minerals Engineering**, v. 136, p. 140-154, 2019.