

BIOLIXIVIAÇÃO EM COLUNAS PARA EXTRAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIO DA REGIÃO AMAZÔNICA*

Dryelle Nazaré Oliveira do Nascimento¹

Adriano Reis Lucheta²

Maurício César Palmieri³

Andre Luiz Vilaça do Carmo⁴

Patricia Magalhães Pereira Silva⁵

Rafael Vicente de Pádua Ferreira⁶

Hélio Raymundo Ferreira Filho⁷

Joner Oliveira Alve⁸

Resumo

A biolixiviação consiste na solubilização de componentes metálicos insolúveis presente nos minérios, em formas solúveis em água, por atividade direta ou indireta de micro-organismos, como o *Acidithiobacillus ferrooxidans*. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da biolixiviação em colunas, por *A. ferrooxidans*, de um sulfeto mineral proveniente de Carajás (PA), com granulometrias de 2,00 e 4,75 mm. Caracterizações mineralógica e química foram realizadas por DRX e FRX. O pH, potencial redox (Eh), extração do cobre, densidade e viabilidade bacteriana na solução lixiviadora foram medidos. A colonização bacteriana nas partículas foi determinada por MEV. Os minerais calcopirita, quartzo, magnetita e magnésiohornblenda ferrosa foram identificados, com o predomínio dos elementos S, Fe, Cu e Si na amostra mineral. Após 54 dias, foram extraídos 1,07% e 0,95% de cobre para as granulometrias de 2,00 e 4,75 mm, respectivamente. As bactérias permaneceram viáveis na forma planctônica e formaram biofilmes nas partículas. Os resultados indicam que a menor granulometria do minério favoreceu a extração, apesar da refração da calcopirita à biolixiviação. Mesmo pequena em escala laboratorial, esta diferença pode ser significativa em pilhas de processos industriais.

Palavras-chave: Biolixiviação; Biomineração; Calcopirita; Copper.

COLUMN BIOLEACHING FOR COPPER EXTRACTION FROM AN ORE OF THE AMAZON REGION

Abstract

The bioleaching consists in the solubilization of insoluble metals present in the ores to a water-soluble form, by the direct or indirect microorganism's action, like *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The goal of this work was to evaluate the column bioleaching, using *A. ferrooxidans*, of a sulfide mineral from Carajás (PA), with particle sizes of 2.00 and 4.75 mm. Mineralogical and chemical sample characterization were performed by XRD and EDXRF, respectively. The pH, redox potential (Eh), copper extraction, bacterial density and viability were monitored in the leaching solution. Bacterial colonization over the ore surface was checked by SEM. The minerals chalcopyrite, quartz, magnetite and iron-magnesium hornblende were identified, and the elements S, Fe, Cu e Si were the most abundant in the ore sample. After 54 days, were extracted 1.07% and 0.95% of copper for the 2.00 and 4.75 mm particles, respectively. Viable bacteria was observed in planktonic form and forming biofilms over the particles. The results indicated that lower granulometry favored the copper extraction, despite the chalcopyrite recalcitrance to bioleaching. Despite the small differences, it may be very significant considering a bioleaching heap scale.

Keywords: Bioleaching; Biomining; Chalcopyrite; Copper.

- ¹ *Eng. Ambiental e de Energias Renováveis, Mestre em Ciências Ambientais, Bolsista na Universidade do Estado do Pará, Belém, PA - Brasil.*
- ² *Eng. Agrônomo, Doutor em Ciências, Pesquisador no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*
- ³ *Químico, Doutor em Biotecnologia, Diretor de Processos Biotecnológicos na ItatijucaBiotech, São Paulo, SP - Brasil.*
- ⁴ *Químico Industrial, Mestre em Geologia e Geoquímica, Assistente de Pesquisa no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*
- ⁵ *Lic. em Química, Doutora em Geoquímica e Petrologia, Assistente de Pesquisa no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*
- ⁶ *Biomédico, Doutor em Tecnologia Nuclear, Diretor Executivo na ItatijucaBiotech, São Paulo, SP - Brasil.*
- ⁷ *Eng. Elétrico, Doutor em Ciências de Gestão, Professor na Universidade do Estado do Pará, Belém, PA - Brasil*
- ⁸ *Físico, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Diretor Executivo no Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, Belém, PA - Brasil.*

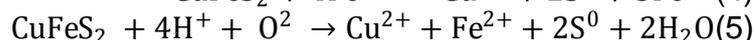
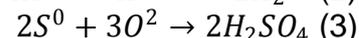
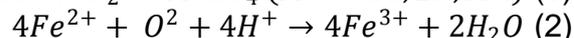
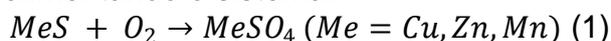
1 INTRODUÇÃO

A biolixiviação de minérios consiste na solubilização oxidativa de sulfetos minerais mediante a ação de micro-organismos [1,2]. Entre as suas vantagens são apontadas a economia de insumos, uma vez que os principais agentes responsáveis pela lixiviação (Fe^{3+} e H^+) são produzidos pelos micro-organismos como resultado da oxidação do próprio minério; o baixo requerimento de energia quando comparado aos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (consomem anualmente cerca de $6,13 \times 10^8$ GJ de energia), além do relativo baixo custo de investimento dada a simplicidade das operações [3,4].

A calcopirita (CuFeS_2) é o sulfeto de cobre primário mais abundante na crosta terrestre, correspondendo a 70% das reservas globais de cobre, sendo também o mais estudado em ensaios de biolixiviação [5]. O processo de biolixiviação em pilhas é utilizado em escala industrial para a extração de cobre em países como Chile, Peru, Austrália e Estados Unidos [6,7]. A extração de cobre em pilhas de lixiviação já é responsável por 7% dos 17 milhões de toneladas de cobre produzidas mundialmente [7], sendo o Chile o maior produtor de cobre via biolixiviação.

Na extração por biolixiviação, o minério é grosseiramente fracionado, disposto em pilhas de 6 a 8 metros de altura sobre uma superfície impermeável e constantemente irrigado com uma solução ácida ($\text{pH} < 2,0$) contendo o inóculo bacteriano [8,9]. Esta solução é constantemente recirculada através da pilha, sendo enriquecida em íons Fe^{3+} e H^+ derivados do processo de oxidação do sulfeto metálico pelas bactérias oxidantes de ferro e enxofre, resultando na oxidação do Cu^+ em Cu^{2+} , solúvel em água [9]. Posteriormente, o cobre metálico lixiviado é recuperado através de métodos eletroquímicos e a solução reciclada pela adição de nutrientes, voltando a ser irrigada no topo da pilha.

A principal espécie de micro-organismo responsável pelo processo de biolixiviação em pilhas é a Proteobacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Esta bactéria possui formato de bastonete, com 1,0-2,0 μm de comprimento e 0,5-0,6 μm de diâmetro, é mesófila (crescimento entre 20-40 °C), acidófila ($\text{pH} 1$ a 4) e quimiolitotrófica (utilizam compostos inorgânicos reduzidos como fonte de energia e elétrons e o CO_2 como fonte de carbono) [10]. A espécie *A. ferrooxidans* é bastante versátil, podendo oxidar sulfetos metálicos (Eq. 1), íons ferrosos (Eq. 2) e enxofre elementar (Eq. 3) na presença de oxigênio molecular [11]. Estes produtos, por sua vez, são responsáveis pelo ataque da calcopirita (Eq. 4 e 5), retroalimentando o sistema.



Um obstáculo em relação à biolixiviação da calcopirita é a refratariedade deste sulfeto metálico, resultante da sua elevada energia e rede cristalina, e também da passivação da superfície do minério, causada pela deposição de precipitados durante a bioextração, como a jarosita [12]. Por este motivo, trabalhos buscando alternativas que visem aumentar a eficiência da extração de cobre da calcopirita têm sido desenvolvidos, tendo os testes em colunas de biolixiviação como modelo antes

da aplicação em pilhas industriais [13-15]. Nestas estruturas, as partículas sólidas são dispostas em uma coluna, geralmente cilíndrica, sofrendo irrigação na parte superior por uma solução lixiviante contendo os micro-organismos, que percorre o interior da pilha por gravidade e é direcionada à recuperação do metal de interesse [16].

A granulometria e a aeração influenciam na percolação da lixívia no interior da coluna e disponibilidade de oxigênio para as reações existentes entre minério e micro-organismo. A temperatura também é um fator importante na extração de cobre em pilhas de biolixiviação, pois sua determinação e controle estão relacionados aos diversos processos físico-químicos que ocorrem simultaneamente em seu interior e atividade dos micro-organismos [17].

O objetivo deste trabalho foi avaliar, em escala laboratorial, a eficiência da biolixiviação em colunas de um minério de cobre extraído da região de Carajás-PA, em diferentes granulometrias, pela ação da bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

2.1.1 Coleta e Preparação das Amostras

A amostra de um sulfeto mineral utilizada no experimento de biolixiviação em colunas foi coletada em uma mina de cobre situada na Serra dos Carajás (PA), cominuída e peneirada, resultando nas frações granulométricas de 2,00mm e 4,75 mm. Foram pulverizadas 100 g de cada fração granulométrica em moinho do tipo almofariz (Retsch, RM200) para caracterização mineralógica e química.

2.1.2 Caracterização Mineralógica e Química

A composição mineralógica da amostra foi determinada por Difractometria de Raios-X (DRX), em equipamento PANalyticalEmpyrean, sendo empregado o preparo backloading pelo método do pó. A composição química foi determinada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX), em equipamento PANalyticalEpsilon 3 XLE, tubos de Raios-X cerâmico de Ródio e nível de potência máxima de 15W.

2.1.3 Preparo do Inóculo de *Acidithiobacillus ferrooxidans*

A cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR [18] foi inoculada em 0,4 L de meio de cultura T&K [19], em frascos do tipo Erlenmeyer de 1L, incubados sob agitação de 160 rpm, a 28°C, por 48 horas. O inóculo bacteriano foi adicionado a 3,6L de meio de cultura T&K [19] modificado sem a adição de sulfato de ferro, completando 4L de solução lixivadora para cada coluna.

2.1.4 Montagem das Colunas

A coluna de biolixiviação é uma representação, em pequena escala, da seção transversal de uma pilha de biolixiviação comercial [16]. A sua montagem foi realizada utilizando dois tubos de acrílico de 0,5m de altura por 0,09m de diâmetro, contendo um suporte para a retenção do minério e aberturas nas extremidades para a entrada e saída da solução ácida e aeração forçada (Figura 1). Cada coluna foi preenchida com 3kg de minério previamente separados nas granulometrias de 2,00 mm (Coluna 1) e 4,75 mm (Coluna 2). A solução contendo a bactéria *A. ferrooxidans* foi circulada ininterruptamente através da coluna com o auxílio de bombas peristálticas (vazão 5 mL.min⁻¹) e coletada em um tanque plástico posicionado abaixo da mesma (Figura 1). Aquecedores elétricos foram posicionados dentro dos tanques mantendo a temperatura constante da solução em 30°C, para o favorecimento do desenvolvimento microbiano e do processo de biolixiviação, enquanto as colunas foram posicionadas em área externa ao laboratório expostas à temperatura ambiente (Figura 1B). Ambas colunas foram ventiladas forçadamente em sua parte superior com ar comprimido (180 L.h⁻¹) gerado por um compressor. Uma mangueira de borracha perfurada foi introduzida entre o minério ao longo da extensão da coluna 1, permitindo a melhor aeração entre as menores partículas e evitando a formação de zonas de anaerobiose. A Figura 1 representa graficamente o sistema de biolixiviação em colunas utilizado no ensaio.

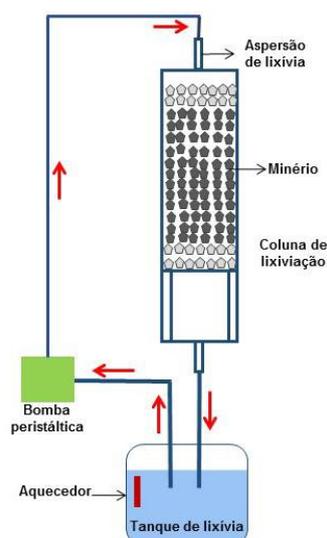


Figura 1. Representação esquemática do sistema de biolixiviação em colunas empregado no ensaio.

Amostras da solução lixiviadora foram coletadas diariamente, durante 54 dias, para determinação do pH em um pHmetro modelo FerMac 260 (Electrolab, Reino Unido) e potencial redox (Eh) em equipamento modelo FerMac 290 (Electrolab, Reino Unido). A quantificação do cobre lixiviado foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX), em equipamento PANalytical Epsilon 3^{XLE}, sendo construídas curvas de calibração nas concentrações de 2,5 a 2.000 ppm, utilizando o sulfato de cobre.

2.1.5 Densidade e Viabilidade Bacteriana

A densidade populacional e a viabilidade das bactérias *A. ferrooxidans* foram acompanhadas ao longo do experimento. A contagem do número de bactérias foi realizada por microscopia óptica utilizando um microscópio Leica DM3000 LED, com o auxílio de uma câmara de Neubauer e aumento de 400x. Para a determinação da

viabilidade das bactérias, 20 mL da solução lixiviadora percolada através das colunas foi transferida para Erlenmeyer de 500 mL, contendo 180 mL de meio de cultura T&K [19], que foram incubados sob agitação de 150 rpm, a 30°C, por 72 horas. Controles positivos e negativos foram preparados adicionando-se 20 mL do inóculo de *A. ferrooxidans* ou 20 mL de meio de cultura T&K estéril aos Erlenmeyers, respectivamente, em substituição da lixívia. A viabilidade das bactérias foi determinada visualmente pela alteração da coloração do meio de cultura da cor esverdeada para a coloração marrom ferrugem, ocasionada pela oxidação microbiana do sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras de minério foram coletadas nas duas colunas e fixadas em solução tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) contendo 2,5% de glutaraldeído (Sigma-Aldrich). Posteriormente as amostras foram lavadas em solução contendo concentrações crescentes de etanol (50, 60, 70, 80, 90 e 2 x 100%) para a desidratação dos microorganismos antes da secagem em câmara de ponto crítico (Leica EM CPD300) e metalização à vácuo com Au (Metalizador Denton Vacuum Desk V). As amostras metalizadas foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura (Tescan Veja 3) para a verificação da colonização microbiana.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Caracterização Mineralógica e Química

A Figura 2 apresenta a composição mineralógica da amostra de sulfeto mineral coletada na Serra dos Carajás (PA). Foram identificados, predominantemente, os minerais: calcopirita (3,03 e 1,85 Å), quartzo (3,34 e 4,25 Å), magnetita (2,53 e 1,48 Å), clorita (14,7 e 3,5) e magnésiohornblenda ferrosa (3,12 e 8,40 Å).

A composição química da amostra utilizada nas colunas de biolixiviação pode ser vista na Tabela 1. Na amostra da coluna 1 (2,5 mm), os elementos predominantes foram: enxofre, ferro, cobre e silício (teores de 35,17%, 26,81%, 16,14% e 14,13%, respectivamente), sendo os mesmos também presentes na coluna 2 (4,75 mm), porém em menores proporções, com exceção do Si (31,05%, 25,16%, 13,88% e 20,33%, respectivamente). Apesar de se tratar da mesma amostra coletada na Serra de Carajás (PA), diferindo apenas na granulometria, certas variações na composição elementar são esperadas em função da heterogeneidade natural do minério.

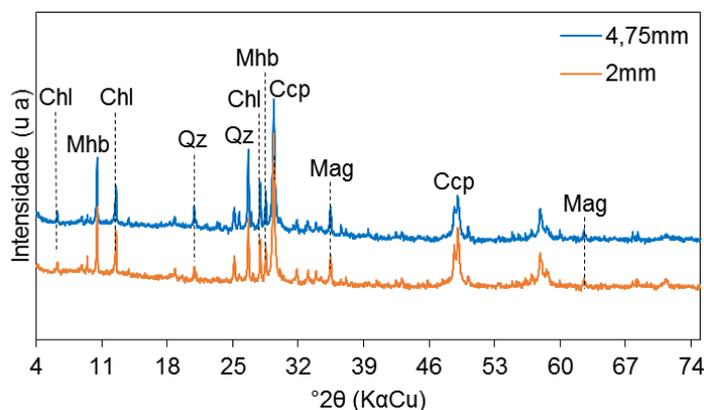


Figura 2. Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (DRX) da amostra de sulfeto mineral empregada no ensaio de biolixiviação nas colunas 1 (2,0mm) e 2 (4,75 mm). Abreviações: Ccp: calcopirita; Qz: quartzo Mag: magnetita; Chl: clorita e Mhb: magnesiohornblenda ferrosa.

Os elementos enxofre, ferro e cobre podem ser relacionados à estrutura da calcopirita (CuFeS_2), enquanto o silício à estrutura do quartzo (SiO_2), da clorita e da magnesiohornblenda ferrosa ($\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$). A este último mineral também estão associados o ferro, o alumínio (coluna 1: 2,9%; coluna 2: 4,24%), cálcio (coluna 1: 1,97%; coluna 2: 2,08%) e magnésio (coluna 1: 1,85%; coluna 2: 2,15%). O ferro também pode ser relacionado à estrutura da magnetita (Fe_3O_4) e clorita.

Tabela 1. Composição química da amostra de sulfeto mineral empregada nas colunas 1 (2 mm) e 2 (4,75 mm)

Elemento	Concentração (%)	
	Coluna 1	Coluna 2
SiO_2	14,1	20,3
TiO_2	0,1	0,2
Al_2O_3	2,9	4,2
Fe_2O_3	26,8	25,2
CaO	2,0	2,1
CuO	16,1	13,9
MgO	1,9	2,3
NiO	0,2	0,1
K_2O	0,2	0,3
P_2O_5	0,4	0,3
SO_3	35,2	31,1
Outros	<0,1	<0,1

2.2.2 Densidade Populacional, Viabilidade e Colonização da Bactéria *A. ferrooxidans* nas Partículas Minerais

Os resultados do monitoramento da população e do teste de viabilidade indicaram que as bactérias permaneceram ativas na forma planctônica durante todo o ensaio nas duas colunas, utilizando o sulfeto metálico como fonte de energia e elétrons (Figura 3A). A população de *A. ferrooxidans* na coluna 1 saltou de $1,26 \cdot 10^7$ células. mL^{-1} , no início do experimento, para valores próximos a $5,0 \cdot 10^7$, a partir do 30º dia de ensaio, enquanto que na coluna 2, a variação populacional foi de $1,48 \cdot 10^7$ células. mL^{-1} , no início, para $4,3 \cdot 10^7$, próximo ao 50º dia de ensaio (Figura 3A). A oxidação dos íons ferrosos a férricos, foi indicada visualmente pela mudança de coloração no meio T&K [19], comprovando a atividade das bactérias *A. ferrooxidans* presente nas colunas de biolixiviação 1 e 2 (dados não apresentados). Bactérias planctônicas são responsáveis pelo processo de “lixiviação sem contato”, sendo responsáveis pela geração dos substratos Fe^{3+} e H^+ que atacam a calcopirita, solubilizando o cobre para a solução lixiviadora [20]. Além da ocorrência na forma planctônica, a micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu a visualização de células de *A. ferrooxidans* aderidas individualmente ou compondo biofilmes na superfície do minério (Figura 3B). A formação de biofilmes através da excreção substâncias exopoliméricas (EPS) é uma estratégia utilizada pelas bactérias para sua fixação e proteção, formando um ambiente favorável ao processo de biolixiviação.

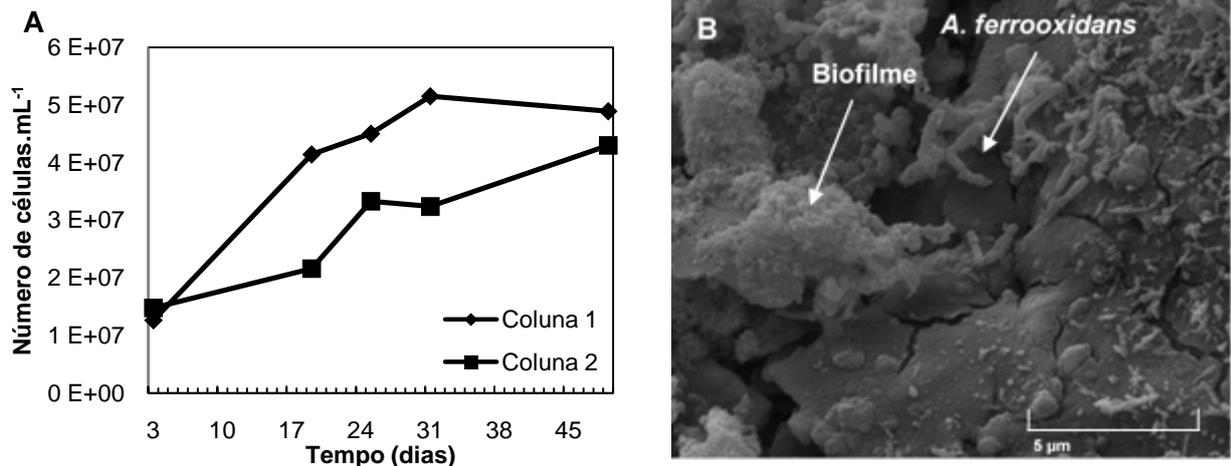


Figura 3. Contagem do número de bactérias (células.mL⁻¹) planctônicas na solução lixiviadora ao longo do processo de biolixiviação (A). Micrografia MEV (HV:10kV; MAG. 17kx) da superfície da partícula mineral coletada no interior da coluna de biolixiviação. Destaque para as células de *A. ferrooxidans* aderidas à superfície do sulfeto mineral e da formação do biofilme microbiano.

2.2.3 Monitoramento do pH e EH

O pH das soluções lixiviadoras das colunas 1 (Figura 4A) e 2 (Figura 4B) foi mantido de forma praticamente estável entre 1,8 e 2,0 ao longo de todo o experimento, sendo corrigido pela adição de ácido sulfúrico concentrado quando necessário. O controle rigoroso do pH em ensaios de biolixiviação é de suma importância a fim de evitar a precipitação de sais férricos, como a jarosita ($MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ - onde $M = K^+, Na^+, NH_4^+, Ag^+$ ou H_3O^+), favorecida em valores de pH acima de 2, causando a passivação do minério e reduzindo a eficiência da extração [21]. Apesar do aumento de pH ocorrido na coluna 1 durante os três primeiros dias, não foi observada a formação de precipitados nas partículas através da microscopia eletrônica de varredura.

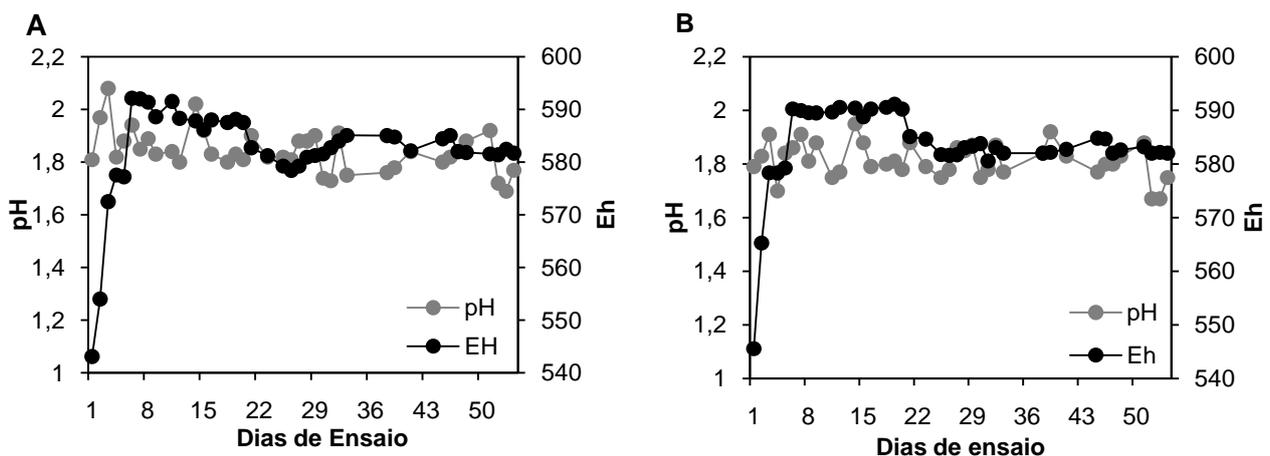


Figura 4. Variação de pH e Eh das colunas 1 (A) e 2 (B) ao longo dos 54 dias de ensaio.

A solução lixiviadora utilizada na coluna 1 (Figura 4A) apresentou aumento nos valores de Eh, de 543,1 mV, no primeiro dia, para 592,1 mV no 6º dia, mantendo-se com valores próximos a 590 até o vigésimo dia. Após este período, os valores

ficaram próximos de 582 mV, com pequenas variações entre 580 e 585,1 mV até o 54º dia.

De forma semelhante, o Eh na solução lixiviadora da coluna 2 (Figura 4B) passou de 545,6 mV, no primeiro dia, para 590,3 mV no 6º dia, permanecendo com valores de aproximadamente 590 mV até o 20º dia. A partir de então, houve leve decréscimo para valores próximos a 582 mV, permanecendo assim até o 54º dia de ensaio.

A oxidação do sulfato ferroso contido no meio de cultura em íons férricos por ação das bactérias, foi a principal razão do aumento do potencial redox durante os primeiros dias do experimento [22]. Após o consumo do ferro livre e da formação do biofilme microbiano sobre as partículas de minério, o Eh das soluções tendeu para a estabilidade. Os valores obtidos a partir da metade do experimento, próximos a 580mV, foram semelhantes aos obtidos por Mejía et al (2015) [23], que realizou biolixiviação da calcopirita em frascos agitados por 30 dias, empregando *A. ferrooxidans*. Santos e colaboradores [24] observaram valores de Eh variando entre 300 a 470mV em condições abióticas de oxidação da calcopirita, enquanto que na presença da bactéria *A. ferrooxidans* LR, os valores de Eh observados foram próximos a 600mV, semelhante aos observados no presente estudo.

2.2.4 Extração de cobre do minério

Ambas colunas apresentaram valores crescentes de extração de cobre (Figura 5). A coluna 1 obteve melhores resultados, com 1,07% de cobre extraído do minério no 47º dia de ensaio (Figura 5A), enquanto que a coluna 2 obteve 0,95% de extração para este mesmo período (Figura 5B). Embora pequena, tal diferença pode ser atribuída à maior superfície de contato ao ataque oxidativo e adesão das bactérias em razão da menor granulometria do minério. Vários estudos já demonstraram que a taxa de extração de cobre se comporta de forma inversamente proporcional ao tamanho da partícula mineral empregada [25, 26, 13, 27]. Wang e colaboradores [13] obtiveram taxas de recuperação de cobre de 93,11%, 91,04% e 80,45%, após 90 dias de biolixiviação de um minério de cobre (0,99% de cobre total; 35% calcopirita, 60% bornita, 5% calcocita) cominuído nas frações de 5,0-8,0 mm, 5,0-15,0 mm e 5,0-20,0 mm, respectivamente.

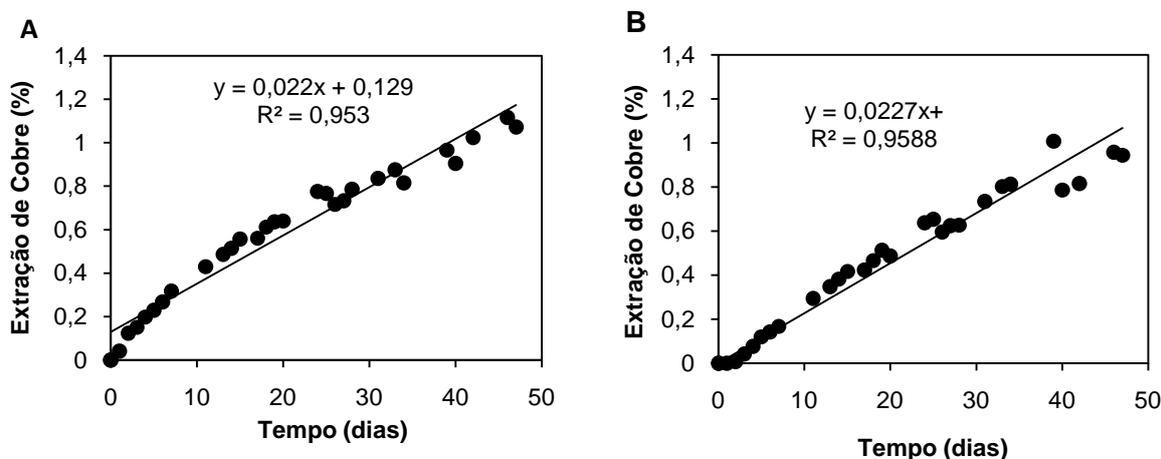


Figura 5. Taxas de extração de cobre (%) nas Colunas 1 (A) e 2 (B).

A taxa de extração de cobre apresentou tendência linear, demonstrando que o processo ainda não atingiu a saturação, devendo provavelmente se estender por um

longo período. A biolixiviação eficiente de sulfetos de cobre primários, em pilhas, como a calcopirita, ainda é um grande desafio dada a refratariedade do mineral ao ataque microbiano, principalmente em temperatura ambiente, podendo levar vários anos [6]. No caso de minérios de cobre secundários, com menor refratariedade (ex. calcocita e digenita), o processo de biolixiviação em pilhas pode atingir eficiência superior a 80% de recuperação do cobre após poucos meses [6]. Além da granulometria e composição mineral, outros fatores como: a taxa de aeração, temperatura e diversidade microbiana estão diretamente associados ao processo de biolixiviação.

Em função do tamanho da partícula mineral adotado na coluna 1 (2,0 mm), optou-se pela aeração através de uma mangueira perfurada posicionada ao longo da coluna, contribuindo para a melhor aeração e percolação da lixívia em seu interior. Em pilhas de biolixiviação, boas condições de aeração podem incrementar entre 20 a 30% a sua eficiência, visto que o oxigênio funciona como o aceptor final de elétrons das reações catalisadas pelos micro-organismos [28]. A concentração de bactérias, viabilidade oxidativa e concentrações de Fe^{3+} , são diretamente afetadas pela eficiência do sistema de aeração, sendo que taxas superiores a 60 L.h^{-1} favorecem fortemente a recuperação de cobre quando comparadas a não aeração ou aeração suave [14].

No presente trabalho, a temperatura da solução lixiviante de ambas as colunas foi mantida em torno de 30°C , temperatura ideal para o desenvolvimento da espécie *A. ferrooxidans* [19]. Entretanto, a aplicação de micro-organismos termófilos (40°C a 55°C) ou termófilos extremos (55°C a 80°C) tem sido apontada como a principal alternativa para o aumento das taxas de extração de cobre em processos de biolixiviação de minérios primários, como a calcopirita [29,30]. Lotfalian e colaboradores [31] avaliaram o efeito da granulometria em experimentos de biolixiviação em colunas de um minério de cobre primário, inoculadas com um consórcio de micro-organismos termófilos (*Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum* e *Sulfobacillus*), obtendo taxas de extração de cobre de 9,97% e 13,52%, para as frações entre 25-19 mm e 19-12 mm, respectivamente. Segundo Rodríguez et al. [32], a principal barreira para a lixiviação da calcopirita em temperaturas baixas (35°C) é a formação de camadas passivadoras compostas por enxofre elementar e sulfetos de cobre intermediários, menos reativos à oxidação que a própria calcopirita. Em altas temperaturas (68°C), tais compostos não afetam a difusão dos reagentes, favorecendo o ataque ao mineral primário [32]. Variações de fatores como taxa de aeração, temperatura e inóculo microbianos estão sendo alvo de novos experimentos, visando um maior conhecimento sobre a biolixiviação em colunas.

3 CONCLUSÃO

A extração de cobre foi realizada com sucesso, em amostras de minério de cobre proveniente da Serras dos Carajás (PA), através do emprego da biolixiviação em colunas pela bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. A população da bactéria se manteve ativa durante o processo de biolixiviação, contribuindo tanto pela formação de biofilme nas partículas de minério, bem como, pela produção de Fe^{3+} e H^+ por células planctônicas, independentes de contato. O menor tamanho de partícula do

sulfeto metálico (2,00 mm) e o sistema de aeração mais eficiente refletiram na melhor recuperação do cobre na coluna 1, possivelmente pela maior superfície de contato das partículas e uniformidade na oxigenação e percolação da lixívia nesta coluna. O controle do pH e temperatura se mostraram primordiais para evitar a passivação da calcopirita pela formação da jarosita, e potencialização do crescimento das bactérias, respectivamente. Embora relativamente pequena em escala laboratorial, a diferença observada na biolixiviação do cobre em função do tamanho das partículas pode ter representatividade em pilhas de biolixiviação em escala industrial e a longo prazo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Edital de Inovação para a Indústria (CNI), bem como o fomento de bolsas por parte da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 Gentina JC, Acevedo F. Application of bioleaching to copper mining in Chile. *Electronic Journal of Biotechnology*. 2013;16(3):1-14.
- 2 Araújo ECO, Silva IR, Ferreira JS, Cordeiro LS, Coelho, GD. Biominação: extração sustentável e silenciosa de minério. *Revista Saúde e Ciência*. 2014;3(3):253-265.
- 3 Rojas, EAR. Lixiviação férrica, química e bacteriana de sulfetos secundários de cobre. [Dissertação de Mestrado]. UFMG: Belo Horizonte, 2009.
- 4 Nascimento DNO, Palmieri MC, Carmo ALV, Nogueira EP, Lucheta AR, Padua RV, Ferreira Filho HR, Alves JO. Biolixiviação de minérios de cobre em reatores com *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2018; *in press*.
- 5 Robertson SW, Van Staden, OJ, Seyedbagheri A. Advances in high-temperature heap leaching of refractory copper sulphide ores. *Metallurgy*. 2012;112(12):2411-9717.
- 6 Birley CL, Birley JA. Progress in bioleaching: part B: applications of microbial process by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2013;97(17):7543-7552.
- 7 Panda S, Akci A, Nilotpala P, Deveci H. Current scenario of chalcopyrite bioleaching: A review on the recent advances to its heap-leach technology. *Bioresource Technology*. 2015;196:694–706.
- 8 Cuevas IPN, Bitencourt JAP, Sahoo PK, Alves JO, Siqueira JO, Oliveira GC. Recent Developments for Remediating Acidic Mine Waters Using Sulfidogenic Bacteria. *Biomed Research International*, 2017;2017:01-17.
- 9 Campodonico MA, Vaisman D, Castro JF, Razmilic V, Mercado F, Andrews BA, Feist AM, Asenjo JA. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'s comprehensive model driven analysis of the electron transfer metabolism and synthetic strain design for biomining applications. *Metabolic Engineering Communications*. 2016;3:84–96.
- 10 Grangeiro L.C. Avaliação do potencial biotecnológico para o tratamento de um minério de ouro de uma mina do estado do Amapá. [Dissertação de Mestrado]. Belém, Universidade Federal do Pará, 2016.
- 11 Suzuki I, Chan CW, Takeuchi TL. Oxidation of elemental sulfur to sulfite by *Thiobacillus thiooxidans* cells. *Applied and Environmental Microbiology*. 1992;58(11):3767-3769.
- 12 Silva DR. Efeito da adição de nanopartículas na biolixiviação da calcopirita (CuFeS_2) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR. [Dissertação de Mestrado] Araraquara, Universidade Estadual Paulista; 2011.

- 13 Wang J, Hu M, Zhao H, Tao L, Gan X, Qin W, Qiu G. Well-controlled column bioleaching of a low-grade copper ore by a novel equipment. 2015;22(9):3318–3325.
- 14 Huang M, Wang Y, Yin S, Wu A. Enhanced column bioleaching of copper sulfides by forced aeration. *Advanced Materials Research*. 2015;1130:400-405.
- 15 Wang Y, Li K, Chen X, Zhou H. Responses of microbial community to pH stress in bioleaching of low grade copper sulfide. *Bioresource Technology*. 2017;249:146-153.
- 16 Andrade Lima LRP. A mathematical model for isothermal heap and column leaching. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2004;21(3):435-477.
- 17 Liu W, Granata G. Temperature control in heap bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2018;176:26-32.
- 18 Garcia JR, O. Isolation and purification of *Thiobacillusferrooxidans* and *Thiobacillusthiooxidans* from some coal and uranium mines of Brazil. *Revista de Microbiologia*. 1991;22(1): 1-6.
- 19 Tuovinen OH, Kelly DP. Studies on the growth of *Thiobacillusferrooxidans* - Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison CO₂ fixation and iron oxidation as measures of growth. *Archives of Microbiology*. 1973;88:285-298.
- 20 Vera M, Pagliai F, Guiliani N, Jerez CA. The chemolithoautotroph *Acidithiobacillusferrooxidans* can survive under phosphate-limiting conditions by expressing a C-P Lyase operon that allows it to grow on phosphonates. *Applied and Environmental Microbiology*. 2008;74(6):1829-1835.
- 21 Watling HR. The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulfides – A review. *Hydrometallurgy*. 2006;84(1-2):81-108.
- 22 Pereira GSF. Biolixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre, em batelada, utilizando microorganismos mesofílicos e termofílicos. In: *Jornada de Iniciação Científica*, Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 2007.
- 23 Mejia ER, Ospina JD, Osorno L, Márquez MA, Morales AL. Mineralogical characterization of chalcopyrite bioleaching. In: Salih S. (Eds), *Fourier Transform: Signal Processing and Physical Sciences*. University of Anbar, Iraq. 2015. p.197-213.
- 24 Santos ALS, Arena FA, Benedetti AV, Bevilacqua D. Effect of redox potential on chalcopyrite dissolution imposed by addition of ferrous ions. *Eclética Química Journal*. 2017;42(1):40-50.
- 25 Naderi H, Abollahy M, Mostoufi N, Koleini MJ, Shojaisadati AS, Manafi Z. Kinetics of chemical leaching of chalcopyrite from low grade copper ore: behavior of different size fractions. *International Journal of Minerals and Materials*. 2011; 18 (6): 638-645.
- 26 Rao KS, Mishra A, Pradham D, Chaydhury GR, Mohapatra BK, Das T, Sukla B, Mishra BK. Percolation bacterial leaching of low-grade chalcopyrite using acidophilic microorganisms. *Korean Journal Chemical Engineering*. 2008; 25 (3): 524-530.
- 27 Abilash, Metha KD, Pandey BD. Bacterial leaching kinetics for copper dissolution from a low-grade Indian chalcopyrite ore. *Revista Escola de Minas*. 2013; 66 (2): 245-250.
- 28 Çelik H. Biologically assisted extraction of metals from ores concentrates, and present commercial application. *The Journal of Ore Dressing*. 2008;10(19):11-22.
- 29 Madsen BW, Groves RD. Percolation Leaching of a Chalcopyrite Bearing Ore at Ambient and Elevated Temperatures With Bacteria. United States Department of Interior. 1983.
- 30 Donati ER, Sand W. *Microbial processing of metal sulfides*. Springer, 2007.
- 31 Lottalian M, Schaffie M, Darezereshki E, Manafi Z, Ranjbar M. Column bioleaching of low-grade chalcopyritic ore using moderate thermophile bacteria. *Geomicrobiology Journal*. 2012;29:697-703.
- 32 Rodríguez Y, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*. 2003;71(1-2):47-56.