

LAÍZE GUIMARÃES CROCCO

Consórcios termofílicos na biossolubilização de concentrado calcopirítico: efeito da adição de íons ferrosos e íons cloreto

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Bevilaqua

Araraquara

2023

C937c Crocco, Laíze Guimarães
Consórcio termofílicos na biossolubilização de
concentrado calcopirítico : efeito da adição de íons
ferrosos e íons cloreto / Laíze Guimarães Crocco. --
Araraquara, 2023
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Denise Bevilaqua

1. Hidrometalurgia. 2. Lixiviação bacteriana. 3.
Calcopirita. 4. Minérios. 5. Cobre. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca
do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O crescimento da sociedade e o desenvolvimento tecnológico promoveram um aumento expressivo na demanda por metais, impulsionando a busca por processos mais sustentáveis e economicamente viáveis para sua obtenção. Neste cenário, a técnica de biolixiviação se destaca por possibilitar a extração eficiente de metais de interesse econômico a partir de minérios de baixo teor, que geralmente são considerados resíduos pela indústria mineradora. Esta técnica também permite a recuperação de metais presentes em circuitos impressos de equipamentos eletrônicos, mitigando os impactos ambientais causados pelo acúmulo deste tipo de lixo e reduzindo a necessidade de extração destes metais da natureza.

Além de viabilizar o processamento de materiais que não podem ser submetidos à pirometalurgia, o emprego da biolixiviação requer baixo investimento inicial, minimiza o gasto energético e proporciona a redução na emissão de gases poluentes e do acúmulo de resíduos provenientes dos processos pirometalúrgicos, pois utiliza soluções aquosas oxidantes para a recuperação dos metais. Os microrganismos presentes no meio lixiviante promovem a redução no emprego de insumos ácidos e oxidantes necessários nos processos hidrometalúrgicos, pois são capazes de produzir seus próprios insumos a partir de substratos contidos no minério.

Embora a biolixiviação apresente diversas vantagens quando comparada com as técnicas convencionais de mineração, há um elevado consumo de água atrelado ao processo de extração, pois este ocorre em meio aquoso. Tendo em vista a necessidade de preservação dos recursos hídricos, diversos estudos tem sido desenvolvidos para possibilitar a aplicação de água do mar nos processos, contribuindo, portanto, com a redução no uso de água doce e aumentando ainda mais sustentabilidade dos processos (bio)hidrometalúrgicos.

Vale ressaltar que o desenvolvimento de processos (bio)hidrometalúrgicos para a extração de metais de interesse econômico está diretamente ligado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), propostos pela Organização das Nações Unidas em 2015, uma vez que visa minimizar os impactos ambientais e econômicos causados por meio das técnicas convencionais de extração.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

Society's growth and technological development have promoted a significant increase in the demand for metals, driving the search for more sustainable and economically viable processes to obtain them. In this scenario, the bioleaching technique stands out for enabling the efficient extraction of metals of economic interest from low-grade ores that are generally considered waste by the mining industry. This technique also allows the recovery of metals present in printed circuits of electronic equipment, mitigating the environmental impacts caused by the accumulation of this type of waste and reducing the need to extract these metals from nature.

In addition to enabling the processing of materials that cannot be subjected to pyrometallurgy, the use of bioleaching requires low initial investment, minimizes energy expenditure and provides a reduction in the emission of polluting gases and the accumulation of waste from pyrometallurgical processes, as it uses solutions oxidants for metal recovery. The microorganisms present in the leaching medium reduce the use of acidic and oxidizing inputs needed in hydrometallurgical processes, as they are capable of producing their own inputs from substrates contained in the ore.

Although bioleaching has several advantages when compared to conventional mining techniques, there is a high consumption of water linked to the extraction process, as it occurs in an aqueous medium. Bearing in mind the need to preserve water resources, several studies have been developed to enable the application of sea water in processes, thus contributing to a reduction in the use of fresh water and increasing even more the sustainability of (bio)hydrometallurgical processes.

It is noteworthy that the development of (bio)hydrometallurgical processes for the extraction of metals of economic interest is directly linked to the Sustainable Development Goals (SDGs), proposed by the United Nations in 2015, since it aims to minimize the environmental and economic impacts caused by conventional extraction techniques.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Consórcios termofílicos na biossolubilização de concentrado calcopirítico: efeito da adição de íons ferrosos e íons cloreto"

AUTORA: LAÍZE GUIMARÃES CROCCO

ORIENTADORA: DENISE BEVILAQUA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. DENISE BEVILAQUA (Participação Virtual)
Departamento de Bioquímica e Química Orgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. MONICA CRISTINA TEIXEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Farmácia / Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP - Ouro Preto

Profa. Dra. RACHEL BIANCALANA COSTA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental / Universidade de São Paulo - USP - São Paulo

Araraquara, 17 de agosto de 2023

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Laíze Guimarães Crocco

Nome em citações bibliográficas: CROCCO, L. G.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Departamento de Bioquímica e Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 14800-060, SP, Brasil

Endereço eletrônico: laize.crocco@gmail.com / laize.crocco@unesp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2020 - 2023 – Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Instituto de Química de Araraquara (Bolsista CAPES)

2016 - 2020 – Bacharelado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Instituto de Química de Araraquara.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos submetidos:

Capítulo de livro

BEVILAQUA, D., TOLEDO, A. G. R., CROCCO, L. G., Peres, R. N., COSTA, R. B., BENEDETTI, A. V., TUOVINEN, O. H. Chalcopyrite dissolution: challenges. Biotechnological Innovations in the Mineral-Metal Industry. Springer.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conduzir e me dar forças para que a realização deste trabalho fosse possível.

Aos meus pais, Hélio e Érica, meus irmãos, Camila e Fernando, e meus avós Carmen e Antônio, que nunca mediram esforços para que eu pudesse realizar todos os meus sonhos e que sempre foram meu alicerce.

Ao meu esposo, Gabriel, por me incentivar e me apoiar diariamente há 12 anos, sendo fundamental para realização desta e de tantas outras conquistas.

Aos meus amigos pelos bons momentos que tornaram esta jornada mais leve e feliz.

À minha orientadora Profa. Dra. Denise Bevilaqua pela confiança e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti por todas as conversas e discussões científicas que enriqueceram este trabalho.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química da UNESP de Araraquara que contribuíram com a realização deste trabalho e com todo conhecimento adquirido até aqui.

Aos colegas de trabalho do grupo BAMMA pelo aprendizado, colaborações e companhia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X.

RESUMO

Aproximadamente 85% do cobre mundial é produzido via pirometalurgia, e um interesse cada vez maior tem sido constatado no estudo de processos alternativos, como hidrometalúrgicos ou biohidrometalúrgicos, pois estes apresentam menores impactos ambientais, maior viabilidade econômica e possibilitam a extração de cobre de minérios de baixo teor que não podem ser processados por pirometalurgia. A calcopirita corresponde a 70% das reservas globais de cobre e, por isso, a biolixiviação desse minério tem sido amplamente estudada. Entretanto, sua lenta cinética de dissolução impacta negativamente a extração de cobre, e muitas pesquisas tem sido feitas para tornar o processo aplicável em grandes escalas. Neste cenário, o presente trabalho propõe estudar a dissolução de concentrado calcopirítico na presença de íons cloreto, íons ferrosos e consórcio de microrganismos termofílicos, visando solubilizar o cobre de maneira eficiente e economicamente viável. Para isto, foi avaliada inicialmente a tolerância do consórcio termofílico frente a crescentes concentrações de íons cloreto (0, 50, 100, 250 e 500 mmol L⁻¹). Foi conduzido um ensaio de composto central que permitiu construir uma superfície de resposta que correlacionasse a solubilização de concentrado calcopirítico em função da densidade de polpa, concentração de íons ferrosos e íons cloreto. Os resultados mostraram que o consórcio termofílico tolerou as concentrações de íons cloreto empregadas, pois possibilitou o aumento na cinética de extração de cobre do concentrado calcopirítico em todas as condições, principalmente em 500 mmol L⁻¹ de Cl⁻, na qual obteve-se 100% de extração do metal em 21 dias comparado com 84% em meio abiótico. A melhora na cinética de dissolução do concentrado calcopirítico pode ser atribuída a baixa velocidade de oxidação dos íons Fe²⁺ por estes microrganismos, contribuindo para manutenção do potencial dos pares iônicos em solução dentro da faixa ótima para a lixiviação da calcopirita. No ensaio de superfície de resposta, os resultados mostraram que a dissolução do concentrado calcopirítico foi influenciada principalmente pela concentração de íons cloreto presente, sendo possível obter maiores extrações de cobre em maiores concentrações destes íons devido a formação de complexos de cloreto de cobre que estabilizam os íons Cu(I) em solução, permitindo que o par redox Cu(II)/Cu(I) contribua para a dissolução da calcopirita, aumentando a extração de cobre contido no concentrado. Os microrganismos aumentaram discretamente a cinética de dissolução do cobre nas condições estudadas por meio do ensaio de superfície de resposta. Ao final dos experimentos,

nos resíduos foram detectados enxofre elementar e jarosita, mostrando que estas espécies não causaram passivação do concentrado calcopirítico. Portanto, foi possível determinar uma condição eficiente e economicamente viável para a recuperação do cobre, sendo ela 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻, na qual obteve-se aproximadamente 100% de extração do metal em 28 dias, com consumo de ácido sulfúrico próximo a zero, reduzindo os impactos operacionais e econômicos relacionados ao emprego deste reagente na produção de cobre. Além disso, esta condição sinaliza possibilidade de utilização de água do mar como alternativa à água doce nos processos de extração de cobre em minérios de baixo teor.

Palavras-chave: hidrometalurgia; biolixiviação; calcopirita; cloreto de sódio; sulfato ferroso; microrganismos termofílicos.

ABSTRACT

Approximately 85% of the world's copper is produced via pyrometallurgy, and an increasing interest has been found in the study of alternative processes, such as hydrometallurgical or biohydrometallurgical, as these have lower environmental impacts, greater economic viability and enable the extraction of copper from copper ores. low grade that cannot be processed by pyrometallurgy. Chalcopyrite corresponds to 70% of global copper reserves and, therefore, the bioleaching of this ore has been widely studied. However, its slow dissolution kinetics negatively impacts copper extraction, and much research has been done to make the process applicable on large scales. In this scenario, the present work proposes to study the dissolution of chalcopyrite concentrate in the presence of chloride ions, ferrous ions and a consortium of thermophilic microorganisms, aiming to solubilize copper in an efficient and economically viable way. For this, the tolerance of the thermophilic consortium to increasing concentrations of chloride ions (0, 50, 100, 250 e 500 mmol L⁻¹) was initially evaluated. A core compound assay was conducted which allowed the construction of a response surface that correlated the solubilization of chalcopyrite concentrate as a function of pulp density, concentration of ferrous ions and chloride ions. The results showed that the thermophilic consortium tolerated the concentrations of chloride ions employed, as it enabled an increase in the kinetics of copper extraction from the chalcopyrite concentrate under all conditions, mainly at 500 mmol L⁻¹ of Cl⁻, in which 100% metal extraction in 21 days compared to 84% in abiotic medium. The improvement in the dissolution kinetics of the chalcopyrite concentrate can be attributed to the low rate of oxidation of Fe²⁺ ions by these microorganisms, contributing to the maintenance of the potential of ion pairs in solution within the optimum range for chalcopyrite leaching. In the response surface test, the results showed that the dissolution of the chalcopyrite concentrate was mainly influenced by the concentration of chloride ions present, making it possible to obtain greater copper extractions in higher concentrations of these ions due to the formation of copper chloride complexes that stabilize the Cu(I) ions in solution, allowing the Cu(II)/Cu(I) redox couple to contribute to the dissolution of chalcopyrite, increasing the extraction of copper contained in the concentrate. The microorganisms slightly increased the kinetics of copper dissolution under the conditions studied by means of the response surface assay. At the end of the experiments, elemental sulfur and jarosite were detected in the residues, showing that these species did not cause passivation of the chalcopyrite

concentrate. Therefore, it was possible to determine an efficient and economically viable condition for the recovery of copper, being 2,00% chalcopirite, 340 mmol L⁻¹ of Fe²⁺ and 400 mmol L⁻¹ of Cl⁻, in which it was obtained approximately 100% metal extraction was achieved in 28 days, with sulfuric acid consumption close to zero, reducing the operational and economic impacts related to the use of this reagent in copper production. In addition, this condition indicates the possibility of using sea water as an alternative to fresh water in copper extraction processes in low-grade ores.

Keywords: hydrometallurgy; bioleaching; chalcopirite; sodium chloride; ferrous sulphate; thermophilic microorganisms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Biolixiviação em escala industrial.....	17
Figura 2 - Planejamento fatorial composto central constituído por um conjunto de pontos fatoriais, axiais e central.	31
Figura 3 - Variação da extração de cobre de nos frascos de controle (símbolos fechados) e inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.	35
Figura 4 - Variação dos valores dos potenciais dos pares iônicos em solução (Eh) nos frascos de controle (símbolos fechados) e inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.....	38
Figura 5 - Variação das concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos frascos (A, C) de controle (símbolos fechados) e (B, D) inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.....	40
Figura 6 - Variação dos valores de pH nos frascos (A) de controle (símbolos fechados) e (B) inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto...42	
Figura 7 - Consumo total de ácido nos frascos de controle (símbolos fechados) e inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.	43
Figura 8 – Variação na extração de cobre (%) durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados foram densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.....	45
Figura 9 - Gráfico tridimensional e de sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 0,76% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.	48
Figura 10 - Gráfico tridimensional e de sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 2,00% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.	50
Figura 11 - Gráfico tridimensional e sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 5,00% de calcopirita após 35 dias lixiviação, em função	

da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.....52

Figura 12 - Gráfico tridimensional e sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 8,00% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.54

Figura 13 - Gráfico tridimensional e sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 9,24% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.56

Figura 14 - Variação no potencial dos pares iônicos em solução (Eh) durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.....57

Figura 15 - Variação nas concentrações de íons ferrosos (A e C) e íons férricos (B e D) presentes em solução durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.58

Figura 16 - Variação nos valores de pH ao longo do ensaio de lixiviação durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.59

Figura 17 - Consumo total de ácido sulfúrico ao longo do ensaio de lixiviação durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.60

Figura 18 - Variação da extração de cobre de nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados) ao longo de 35 dias de lixiviação.62

Figura 19 - Variação do potencial dos pares iônicos em solução nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados) ao longo de 35 dias de lixiviação.....	64
Figura 20 - Variação da concentração de íons ferrosos e férricos (A e B, respectivamente) nos frascos controle (símbolos abertos) e inoculados (C e D, respectivamente - símbolos fechados).....	65
Figura 21 - Variação do pH nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados).	66
Figura 22 – Consumo total de ácido nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados).	67
Figura 23 - Difrátogramas de raios X do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 42 dias de lixiviação com cloreto de sódio nas concentrações de 0 mmol L ⁻¹ (B), 50 mmol L ⁻¹ (C), 100 mmol L ⁻¹ (D), 250 mmol L ⁻¹ (E) e 500 mmol L ⁻¹ (F). Símbolos: C (calcopirita), Si (dióxido de silício), J (natrojarosita), S (enxofre), G (óxido de ferro(II, III)). As barras verticais mostram as escalas (contagens relativas).	68
Figura 24 - Difrátogramas de raios X do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 35 dias de lixiviação com 2,00% calcopirita, 340 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 100 mmol L ⁻¹ de Cl ⁻ (B), 8,00% calcopirita, 60 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 400 mmol L ⁻¹ de Cl ⁻ (C), 2,00% calcopirita, 340 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 400 mmol L ⁻¹ de Cl ⁻ (D), 8,00% calcopirita, 340 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 400 mmol L ⁻¹ de Cl ⁻ (E) e 5,00% calcopirita, 200 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 250 mmol L ⁻¹ de Cl ⁻ (F). Símbolos: C (calcopirita), Si (dióxido de silício), J (natrojarosita), S (enxofre), G (óxido de ferro (II, III), óxido de ferro (III) hidratado) e X (cloreto de cobre (I)). As barras verticais mostram as escalas (contagens relativas).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Bactérias: espécies, faixa de pH e temperatura ótima de crescimento e a capacidade em oxidar íons ferrosos e/ou enxofre.....	19
Tabela 2 - Archaeas: espécies, faixa de pH e temperatura ótima de crescimento e a capacidade em oxidar íons ferrosos e/ou enxofre.....	19
Tabela 3 - Exemplos do uso da água do mar em mineração.....	22
Tabela 4 - Composição mineral da amostra de concentrado calcopirítico e teores de cobre, ferro e enxofre determinados por QEMSCAN® e ICP-OES.....	28
Tabela 5 - Composição do meio de cultivo M88 (DSMZ, 2019).....	29
Tabela 6 - Composição da solução traço presente no meio de cultivo M88 (DSMZ, 2019).	29
Tabela 7 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios para avaliar a tolerância do consórcio de microrganismos termofílicos aos íons cloreto.	30
Tabela 8 - Condições experimentais obtidas por meio de um planejamento central composto.....	32
Tabela 9 - Condições experimentais escolhidas para o ensaio de biolixiviação.	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	O Cobre.....	16
1.1.1	Ocorrências, propriedades e aplicações.....	16
1.1.2	Produção industrial: pirometalurgia e (bio)hidrometalurgia.....	16
1.2	Os microrganismos utilizados em biolixiviação.....	17
1.3	A biolixiviação da calcopirita.....	19
1.3.1	Utilização de consórcios termofílicos.....	20
1.3.2	Utilização de íons cloreto.....	21
1.3.3	Utilização de íons ferrosos.....	24
2	OBJETIVOS.....	27
2.1	Gerais.....	27
2.2	Específicos.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1	Amostra do minério.....	28
3.2	Amostra dos microrganismos.....	29
3.3	Experimentos de biolixiviação.....	30
3.3.1	Ensaio de tolerância dos microrganismos aos íons cloreto.....	30
3.3.2	Ensaio de (bio)lixiviação do concentrado calcopirítico.....	30
3.4	Análises das fases líquidas e sólidas.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Ensaio de tolerância dos microrganismos aos íons cloreto.....	35
4.2	Ensaio de lixiviação do concentrado calcopirítico.....	44
4.3	Ensaio de biolixiviação do concentrado calcopirítico.....	61
4.4	Caracterização dos resíduos obtidos após lixiviação.....	67
5	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

1.1 O Cobre

1.1.1 Ocorrência, propriedades e aplicações

O cobre ocorre naturalmente na crosta terrestre e pode ser encontrado em diversos minerais, principalmente em sulfetos como a calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S) e covelita (CuS) (CASTRO; DONATI, 2016). É o terceiro metal mais utilizado no mundo depois do ferro e do alumínio, e embora a população mundial tenha aumentado de 1 para aproximadamente 7 bilhões de habitantes durante o último século, sua produção cresceu cerca de 40 vezes neste mesmo intervalo de tempo. Desta forma, o cobre se configura como um dos materiais mais importantes já utilizados no desenvolvimento da humanidade devido às suas propriedades físico-químicas, tais como elevada ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica e elétrica e resistência à corrosão. Estas propriedades permitem que o cobre possua ampla gama de aplicações, como por exemplo, na transmissão e geração de energia elétrica, em equipamentos elétricos e eletrônicos, na construção civil e em maquinários industriais (JORJANI; GHahreman, 2017).

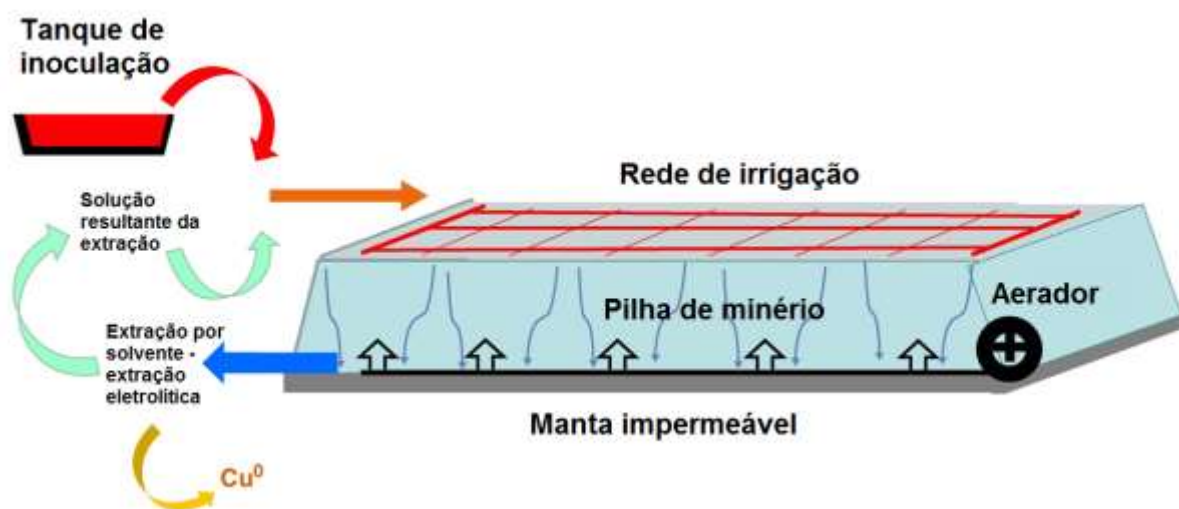
1.1.2 Produção industrial: pirometalurgia e (bio)hidrometalurgia

Embora cerca de 80-85% do cobre mundial seja produzido via pirometalurgia, este processo gera um elevado gasto energético e é aplicável somente em concentrados minerais, que são originados por meio do processamento de minérios de alto teor, que são aqueles que apresentam mais de 0,8% de cobre em sua composição. Para a produção do concentrado mineral, o minério é submetido primeiramente às etapas de britagem e moagem, as quais geram grande quantidade de pó fino como resíduo. Em seguida, os componentes do minério são separados por meio da etapa de flotação, que tem como resultado a produção do concentrado com elevado teor do mineral de interesse (SILVA *et al.* 2020). A água, os resíduos sólidos e químicos provenientes destes processos são armazenados em barragens de rejeitos, que podem trazer diversos riscos ambientais, tais como acumulação destes rejeitos ao longo do tempo, contaminação do solo e água, rompimento da barragem devido às falhas humanas ou fenômenos ambientais, entre outros (DUARTE, 2008).

Por conta das desvantagens econômicas e ambientais atreladas aos processos pirometalúrgicos e ao rápido esgotamento de minérios que podem ser submetidos a este processo, um interesse significativo tem sido desenvolvido no estudo de processos hidrometalúrgicos, pois estes apresentam menores impactos ambientais, são economicamente mais viáveis e possibilitam a extração de cobre proveniente de minérios de baixo teor (<0,6% de cobre em sua composição), que normalmente são considerados resíduos (BABA *et al.*, 2012; JORJANI; GHAREMAN, 2017; ZHAO *et al.*, 2019).

Os processos hidrometalúrgicos consistem na utilização de soluções oxidantes ácidas ou básicas que promovem a dissolução aquosa do minério de interesse. Dentro da hidrometalurgia destacam-se os processos biohidrometalúrgicos, que consistem na recuperação de metais como zinco, cobre e níquel por meio da oxidação de sulfetos metálicos por bactérias ou *archaeas* aeróbias, acidofílicas e oxidantes de ferro e/ou compostos de enxofre. Sob o ponto de vista industrial, o minério é disposto em forma de pilha sobre uma base impermeável e recebe aeração e irrigação com a solução biolixivante durante o processo de extração, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Biolixiviação em escala industrial.



Fonte: Adaptado de Johnson, 2014.

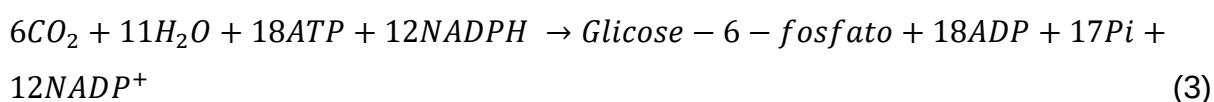
1.2 Os microrganismos utilizados em biolixiviação

Durante o processo de biolixiviação, ocorre a oxidação dos íons Fe(II) pelas bactérias ou *archaeas* oxidantes de ferro (Equação 1) e a oxidação dos compostos de

enxofre pelos microrganismos oxidantes de enxofre, conforme mostrado na Equação 2 (DONATI; SAND, 2007).



A maioria destes microrganismos são quimiolitotópicos, ou seja, utilizam CO_2 atmosférico como fonte de carbono via ciclo de Calvin, conforme mostrado na equação abaixo:



As moléculas de ATP e NADPH são obtidas por meio da oxidação de componentes inorgânicos presentes na crosta terrestre, como compostos reduzidos de enxofre e ferro. Essas reações de oxidação promovem a liberação de prótons e elétrons que provocam a fosforilação do ADP em ATP, fazendo com que o $NADP^+$ se reduza em NADPH (NELSON; COX, 2022).

Além da classificação pela forma de nutrição, estes microrganismos podem ser separados em três grupos de acordo com sua temperatura ótima para crescimento, sendo que os mesófilos crescem em aproximadamente $40^\circ C$, os termófilos moderados entre $40-55^\circ C$ e os termófilos extremos crescem entre $55-80^\circ C$ (DONATI; SAND, 2007). As Tabelas 1 e 2 resumem as características de bactérias e *archaeas*, respectivamente, que são consideradas de maior relevância para os processos de biolixiviação.

Tabela 1 – Bactérias: espécies, faixa de pH e temperatura ótima de crescimento e a capacidade em oxidar íons ferrosos e/ou enxofre.

Espécies	pH ótimo de crescimento	Temperatura ótima de crescimento (°C)	Oxidante de Fe ²⁺	Oxidante de enxofre
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	2,0 - 3,0	28 – 30	-	+
<i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i>	2,5	30 – 35	+	+
<i>Leptospirillum Ferrooxidans</i>	1,5 - 3,0	28 – 30	+	-
<i>Leptospirillum Ferriphilum</i>	1,3 - 1,8	30 – 37	+	-
<i>Thiobacillus prosperus</i>	2	33 – 37	+	+
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	2,0	45-48	+	+
<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	2,0	45 – 50	+	+

Fonte: adaptado de DONATI e SAND, 2007.

Tabela 2 - Archaeas: espécies, faixa de pH e temperatura ótima de crescimento e a capacidade em oxidar íons ferrosos e/ou enxofre.

Espécies	pH ótimo de crescimento	Temperatura ótima de crescimento (°C)	Oxidante de Fe ²⁺	Oxidante de enxofre
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	1,7	35	+	-
<i>Ferroplasma cupricumulans</i>	1,0 - 1,2	54	+	+
<i>Acidianus brierleyi</i>	1,5 - 2,0	70	+	+
<i>Acidianus infernos</i>	2,0	90	+	+
<i>Metallosphaera prunae</i>	2,0 - 3,0	75	+	+
<i>Metallosphaera sedula</i>	2,0 - 3,0	75	+	+
<i>Sulfolobus metallicus</i>	2,0 - 3,0	65	+	+
<i>Sulfurococcus mirabilis</i>	2,0 - 2,6	70 – 75	+	+

Fonte: adaptado de DONATI e SAND, 2007.

1.3 A biolixiviação da calcopirita

A calcopirita (CuFeS₂) é o mineral de cobre mais abundante e amplamente distribuído ao longo da crosta terrestre, representando mais de 70% das reservas globais deste metal, e sua biolixiviação tem sido alvo de muitos estudos pelo fato de apresentar lenta cinética de dissolução que impacta negativamente na recuperação do cobre (BABA *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2019). Na literatura não há consenso para a explicação da lenta cinética de dissolução da calcopirita, sendo que

muitos pesquisadores atribuem este comportamento à formação de intermediários ao longo da (bio)lixiviação, tais como enxofre metálico, jarosita, hidróxido de ferro e polissulfetos, que são responsáveis pela formação de uma camada passivadora na superfície do mineral (LI *et al.*, 2013; CASTRO; DONATI, 2016; ZHAO *et al.*, 2019). Em contrapartida, outros estudos indicam que a calcopirita possui estrutura eletrônica de um semicondutor do tipo n e como tal, não é esperado que conduza corrente elétrica significativa em potenciais anódicos modestos até que um potencial de "ruptura" seja alcançado, fazendo com que as taxas de dissolução sejam lentas (CRUNDWELL, 2015; O'CONNOR; EKSTEEN, 2020; TOLEDO, 2022; TOLEDO *et al.*, 2022).

Sabe-se que diversas pesquisas tem sido conduzidas para melhorar o processo de extração de cobre da calcopirita, entre elas a utilização de microrganismos no meio lixiviante (BEVILAQUA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2017; MA *et al.*, 2017.), emprego de íons cloreto (BEVILAQUA *et al.*, 2013; CARNEIRO; LEÃO, 2007; MARTINS; PATTO; LEÃO, 2019; RUIZ; PADILLA, 2011; ZHONG; LI, 2019), utilização de íons ferrosos (LIU *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2017; TOLEDO *et al.*, 2022), entre outras alternativas que não foram alvo de pesquisa do presente trabalho.

1.3.1 Utilização de consórcios termofílicos

A biolixiviação de cobre envolve uma complexa comunidade de microrganismos, na qual diversas bactérias e *archaeas* oxidantes de ferro e enxofre produzem os precursores químicos necessários para promover as reações de lixiviação responsáveis pela extração do metal (BRIERLEY; BRIERLEY, 2013; MOSIER *et al.*, 2013; LATORRE *et al.*, 2016; SADEGHIEH; AHMADI; HOSSEINI, 2020). Um estudo conduzido por Ma *et al.* (2017) investigou o efeito de diferentes proporções iniciais de microrganismos oxidantes de ferro (*Leptospirillum ferriphilium*, e *Ferroplasma acidiphilium*), oxidantes enxofre (*Acidithiobacillus caldus* e *Acidithiobacillus thiooxidans*) e oxidantes de ambos os íons (*Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) na biolixiviação da calcopirita, demonstrando que a extração de cobre foi significativamente aumentada quando a comunidade era dominada pelos microrganismos oxidantes de enxofre.

Recentemente, Tao *et al.* (2021) conduziu um estudo no qual diferentes culturas mistas de microrganismos foram construídas para avaliar a influência na extração de cobre proveniente de calcopirita. Estas culturas continham espécies

típicas dos sistemas de biolixiviação, sendo elas compostas por microrganismos oxidantes de ferro, oxidantes de enxofre e/ou oxidantes de ambos os íons. Os resultados mostraram que a extração de cobre foi reduzida significativamente quando as culturas utilizadas não continham espécies oxidantes de enxofre e também quando a cultura continha baixa diversidade de microrganismos. Por outro lado, as culturas que possuíam estas espécies e alta diversidade microbiana apresentaram rápida adaptação ao ambiente e rápida dissolução do mineral.

Além da utilização de consórcios microbianos ao invés de cepas puras, é possível aumentar ainda mais a extração de cobre da calcopirita optando pela utilização de microrganismos termofílicos ao invés de microrganismos mesofílicos. Isso ocorre pois as altas temperaturas necessárias para o crescimento destes tipos de microrganismos proporcionam o aumento da cinética de dissolução do minério e, consequentemente, da recuperação de cobre (LIU *et al.*, 2017).

1.3.2 Utilização de íons cloreto

A utilização de íons cloreto no meio lixiviante se configura como uma opção vantajosa para otimizar a extração de cobre de minérios, pois além de aumentar a cinética de dissolução do mineral, esses íons são naturalmente encontrados na água do mar, possibilitando que países costeiros que sofrem com escassez de água doce utilizem água salgada em seus processos metalúrgicos (BOBADILLA-FAZZINI *et al.*, 2014). Embora a calcopirita ainda não seja processada utilizando água do mar, mineradoras de diversos países empregaram o uso desta água no processamento de outros minerais de cobre, zinco, urânio, níquel, iodo, entre outros, conforme mostrado na Tabela 3. Entre os exemplos, destaca-se a mina Las Lucas, de cobre-molibdênio, localizada em Taltal no Chile, que tem operado de maneira bem-sucedida por mais de 20 anos utilizando exclusivamente água do mar em seus processos (CISTERNAS; GALVÉZ, 2018). Nesta mina, a água do mar é bombeada para a usina, localizada a uma altitude de 178 m, por meio de bombas que funcionam em série. Na planta de Las Lucas, a água do mar é misturada com a água da barragem de rejeitos e armazenada em uma lagoa. Esta mistura é utilizada nos circuitos de moagem e flotação (MORENO *et al.*, 2011).

Tabela 3 - Exemplos do uso da água do mar em mineração.

Planta	País	Metal	Status	Processo
El Boleo Project (Baja Mining Corp.)	México	Cobre, cobalto, zinco e manganês	Projeto	Lixiviação
Mount Kleith	Austrália	Níquel	Operando	Flotação
Batu Hijau	Indonésia	Cobre e ouro	Operando	Flotação
Sierra Gorda SCM	Chile	Cobre e molibdênio	Operando	Flotação e lixiviação
Antucoya Project	Chile	Cobre	Projeto	Lixiviação
Las Luces	Chile	Cobre	Operando	Flotação
Algorta Norte S.A.	Chile	Iodo	Operando	Lixiviação

Fonte: adaptado CISTERNAS e GALVÉZ, 2018.

O uso da água do mar também está presente no processo CuproChlor®, que realiza o pré-tratamento de minérios de cobre secundários utilizando cloreto de cálcio, água do mar e ácido sulfúrico para melhorar a permeabilidade da pilha e fornecer o meio de cloreto que é benéfico para a lixiviação de sulfetos de cobre. Como exemplo de aplicação deste processo, têm-se sua implementação em 2001 pela Minera Michilla S.A., localizada no Chile, para lixiviar principalmente calcocita (Cu_2S) e covelita (CuS), resultando em torno de 90% de recuperação de cobre em ciclos de lixiviação de 120 dias (CERDA *et al.*, 2018; CISTERNAS; GALVÉZ, 2018).

O aumento da cinética de dissolução da calcopirita na presença de íons cloreto ocorre por diversas razões, entre elas:

- i) Aumento da porosidade da camada de enxofre elementar formada durante a lixiviação da calcopirita, levando a uma maior taxa de difusão dos reagentes para a superfície do mineral e ocasionando uma melhora na extração do cobre (BEVILAQUA *et al.*, 2013; NICOL *et al.*, 2017; TURAN *et al.*, 2018).
- ii) Diminuição na energia de ativação da lixiviação da calcopirita de 75 kJ mol^{-1} para 42 kJ mol^{-1} (DUTRIZAC, 1981).
- iii) Formação de complexos de cloreto de metal que estabilizam os íons Cu(I) em solução, permitindo que o par redox $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ possa

contribuir para a dissolução da calcopirita e consequentemente aumentar a extração de cobre. Os principais complexos formados são CuCl , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} e CuCl_4^{3-} (BONAN *et al.*, 1981; CARNEIRO; LEÃO, 2007; MARTINS; PATTO; LEÃO, 2019; RUIZ; PADILLA, 2011; WINAND, 1991; ZHONG; LI, 2019).

A Equação 4 representa a lixiviação da calcopirita na presença de íons cloreto. Os íons de cobre estão representados como cátions simples ao invés de complexados.



Os íons Cu(I) podem ser rapidamente reoxidados a íons Cu(II) pelo oxigênio e/ou pelos íons férricos presentes nos sistemas de (bio)lixiviação.

Apesar dos benefícios acerca da utilização dos íons cloreto na solubilização da calcopirita é necessário ter cautela quanto ao uso destes íons no meio biolixivante, uma vez que eles podem ser tóxicos aos microrganismos. Este ânion promove o transporte de prótons (abundantes sob condições de pH ácido que são geralmente aplicadas) para as partes internas da célula microbiana, onde o pH é neutro. No interior da célula, os prótons causam redução no pH e a morte da célula como resultado (WATLING *et al.*, 2016).

Diversos estudos avaliaram a tolerância dos microrganismos frente aos íons cloreto, mostrando que os mesófilos toleraram $2\text{--}20 \text{ g L}^{-1}$ ($34\text{--}342 \text{ mmol L}^{-1}$) de NaCl, termófilos moderados toleraram $10\text{--}30 \text{ g L}^{-1}$ ($171\text{--}513 \text{ mmol L}^{-1}$) de NaCl e uma cultura mista de *archaeas* termofílicas tolerou até 15 g L^{-1} (257 mmol L^{-1}) de NaCl (MARTINS; PATO; LEÃO, 2019). Também há relatos na literatura que indicam que as culturas de microrganismos oxidantes de enxofre geralmente toleram concentrações mais altas de sais, entre eles os sais de cloreto, do que aquelas oxidantes de ferro (HARAHUC; LIZAMA; SUZUKI, 2000; HUYNH *et al.*, 2019; JOHNSON; GRAIL; BONNEFOY, 2015; REA *et al.*, 2015; WATLING; SHIERS; ZAMMIT *et al.*, 2012; ZHANG, 2012).

Liu *et al.* (2017) demonstraram que o uso microrganismos termofílicos na biolixiviação de calcopirita traz outros benefícios além da maior tolerância aos íons cloreto, pois sua presença resulta em taxas de reação mais rápidas em razão das

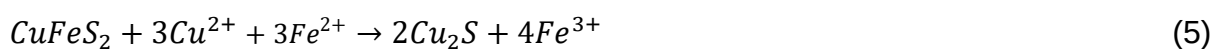
altas temperaturas necessárias para seu crescimento. Dependendo da origem da amostra do mineral e das condições experimentais empregadas, foi possível obter cerca de 80% de cobre, enquanto o uso de microrganismos mesofílicos permitiu a extração de aproximadamente 50% do metal.

Na literatura é possível encontrar diversos estudos que demonstraram melhoras na extração de cobre da calcopirita quando a biolixiviação é realizada na presença de microrganismos termófilos tolerantes combinados ao uso de concentrações adequadas de íons cloreto (BOBADILLA-FAZZINI *et al.* 2014; BULAEV *et al.*, 2019; HUYNH *et al.*, 2019; LIANG *et al.*, 2012; MARTINS; PATTO; LEÃO, 2019; NOGUCHI; OKIBE, 2020; WANG *et al.*, 2012). Um dos estudos mais relevantes e promissores publicados recentemente foi realizado por Martins, Patto e Leão (2019). Esta pesquisa investigou a biolixiviação de calcopirita em altas concentrações de cloreto de sódio (0,25, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ NaCl) na ausência e na presença da archaea extremófila *Sulfolobus acidocaldarius*. Os resultados mostraram que a recuperação de cobre foi superior em todos os ensaios bióticos, independente da concentração de NaCl utilizada. Entre estes resultados, destaca-se a obtenção de 100% de extração do metal em 1,0 mol L⁻¹ NaCl com *S. acidocaldarius*, comparado com 55% de extração na ausência da archaea, demonstrando que é possível obter sucesso na biolixiviação da calcopirita ao associar íons cloreto e microrganismos extremófilos.

1.3.3 Utilização de íons ferrosos

Além das alternativas expostas para aumentar a extração de cobre, há estudos que relatam que o controle do potencial redox ao longo dos processos de (bio)lixiviação influencia diretamente na dissolução da calcopirita. Apesar de haver divergências na literatura quanto à ocorrência do fenômeno de passivação, pesquisas indicaram que em alto potencial redox da solução, acima 450 mV vs. Ag|AgCl|KCl_{conc}, há formação de uma camada passivadora que compromete a lixiviação da calcopirita, enquanto em valores inferiores de potencial e em altas temperaturas, o efeito passivador é reduzido e por isso é possível obter elevada dissolução da calcopirita (ZHAO *et al.*, 2015b; ZHAO *et al.*, 2015c; ZHAO *et al.* 2019). O potencial redox de solução é determinado principalmente pelo par Fe(II)/Fe(III) devido à sua predominância nos sistemas de biolixiviação, onde altas concentrações de Fe(III) indicam altos potenciais redox. Já em baixos valores de potenciais redox

(em torno de 350-450 mV vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{conc}}$) e na presença de íons Fe(II) e Cu(II) , sugere-se que a calcopirita, um sulfeto de cobre primário, seja reduzida à calcocita (Cu_2S), um sulfeto de cobre secundário, que é mais facilmente oxidado pelos íons Fe(III) e/ou pelo oxigênio dissolvido no meio lixiviante, resultando em maior cinética de dissolução da calcopirita e consequentemente maior extração de cobre (BEVILAQUA *et al.*, 2014; HIROYOSH *et al.*, 2000; HIROYOSH *et al.*, 2008; TOLEDO *et al.*, 2022). As Equações 5, 6 e 7 mostram a lixiviação da calcopirita em baixos valores de potencial redox.



Muitos estudos investigaram os consórcios microbianos ideais em operações de biolixiviação, geralmente apenas com foco na necessidade de oxidar com eficiência os íons Fe(II) em íons Fe(III) que acabam por conduzir o potencial redox acima do ideal para a dissolução de calcopirita (acima de 450mV vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{conc}}$). Em contraste, pouca atenção tem sido dada à possibilidade de controlar o potencial redox de um sistema de biolixiviação influenciando na proporção entre Fe(III) e Fe(II) por meio de microrganismos adequados, como exemplo, os termófilos extremos com preferência em oxidar enxofre ao invés de íons Fe(II) (MASAKI *et al.*, 2018). Neste contexto, Castro e Donati (2016) realizaram um estudo no qual foi possível atingir 100% de extração de cobre contido em concentrado calcopirítico utilizando *Acidianus copahuensis*, uma archaea termofílica que oxida preferencialmente enxofre ao invés de ferro, possibilitando que o potencial seja mantido nas faixas baixas adequadas para maior dissolução do mineral.

O controle do potencial redox também pode ser feito pela adição de íons ferrosos na (bio)lixiviação de calcopirita. Essa alternativa foi relatada em dois estudos que investigaram a ação destes íons na presença e ausência de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (LIU *et al.* 2018; SANTOS *et al.* 2017). Liu *et al.* (2018) mostrou que a presença do microrganismo e dos íons Fe(II) adicionados promoveram colaborativamente a recuperação de cobre, ou seja, a extração foi maior nesta condição comparado aos ensaios feitos na ausência de *A. ferrooxidans* e na ausência

do íon ferroso. O resultado oposto foi obtido por meio do trabalho de Santos *et al.* (2017), no qual os íons ferrosos prejudicaram a extração de cobre na presença de *A. ferrooxidans* e promoveram maior extração do metal na ausência do microrganismo. Os resultados antagônicos apresentados nestes estudos se devem principalmente pelas condições nas quais os ensaios foram realizados, uma vez que ambos diferem quanto às concentrações utilizadas de íons ferrosos e densidade de polpa de calcopirita.

Além destes parâmetros, o pH do meio (bio)lixiviante, a ausência/presença de microrganismos e sua adaptação ao meio, potencial redox do sistema, temperatura, velocidade de agitação e outros fatores, devem ser estudados e considerados a fim de obter uma extração eficiente de cobre (THOMEIO, 2021; TOLEDO *et al.*, 2022; TOLEDO, 2022).

Frente ao exposto, o presente trabalho teve como proposta estudar condições que possibilitem a otimização da extração de cobre de concentrado calcopirítico. Para isto, foi avaliada influência da concentração dos íons cloretos e íons ferrosos na lixiviação deste mineral na presença de consórcio de microrganismos em condições termofílicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Este trabalho propõe estudar a dissolução de concentrado calcopirítico na presença de íons cloreto, íons ferrosos e consórcio de microrganismos termofílicos, visando solubilizar o cobre de maneira eficiente.

2.2 Específicos

- Avaliar a tolerância do consórcio termofílico frente a diversas concentrações de íons cloreto (50, 100, 250 e 500 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio);
- Construir uma superfície de resposta de modo a determinar a região ótima de solubilização de cobre na lixiviação do concentrado calcopirítico em função das concentrações de íons cloreto e íons ferrosos e densidade de polpa.
- Avaliar a influência do consórcio termofílico na lixiviação do concentrado calcopirítico nas condições estudadas de íons cloreto, íons ferrosos e densidade de polpa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostra do minério

A amostra do concentrado de calcopirita (CuFeS_2) utilizada neste trabalho foi fornecida pela Vale S/A e apresenta granulometria $100\% < 0,210 \text{ mm}$. As análises e a caracterização do concentrado calcopirítico foram feitas por meio de QEMSCAN® (avaliação quantitativa de minerais por microscopia eletrônica de varredura), digestão multiácida e ICP-OES (espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado) para determinar as concentrações de cobre, ferro e enxofre. As análises citadas foram feitas pela empresa e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição mineral da amostra de concentrado calcopirítico e teores de cobre, ferro e enxofre determinados por QEMSCAN® e ICP-OES.

Minerais	Massa (%)
Calcopirita	86,3
Quartzo	4,5
CuS	2,6
Anfibólios	2,5
Pirita	1,5
Feldspatos	0,3
Clorita	0,3
Biotita	0,2
Talco	0,2
Epidoto	0,2
Carbonatos	0,2
Magnetita	0,2
Escapolita	0,1
Apatita	0,1
Outros minerais	0,7
Elementos	Massa (%)
Cu	29,95
Fe	27,23
S	28,45

Fonte: próprio autor (2022).

3.2 Amostra dos microrganismos

O consórcio de microrganismo utilizado foi previamente cultivado, enriquecido e adaptado ao minério de calcopirita a partir de amostras coletadas em mina de cobre do estado do Pará (TOLEDO, 2022). Para obtenção do consórcio termoacidofílico e para a manutenção do mesmo foi utilizado meio de cultivo M88 recomendado pela DSMZ (DSMZ, 2019), cuja composição está descrita na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição do meio de cultivo M88 (DSMZ, 2019).

Composição M88	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,30 g
KH_2PO_4	0,28 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,25 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,07 g
Extrato de levedura	1,00 g
Solução traço	10,00 mL
Água deionizada	1000,00 mL

* O pH do meio foi ajustado para 2 com H_2SO_4 5 molL⁻¹

Fonte: próprio autor (2022).

A composição da solução traço está listada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição da solução traço presente no meio de cultivo M88 (DSMZ, 2019).

Solução traço	
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,18 g
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,45 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,022 g
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,005 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,003 g
$\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,003 g
CoSO_4	0,001 g
Água deionizada	1000,00 mL

Fonte: próprio autor (2022).

3.3 Experimentos de biolixiviação

3.3.1 Ensaios de tolerância dos microrganismos aos íons cloreto

Foram feitos ensaios para avaliar a tolerância do consórcio de microrganismos termo aos íons cloreto, uma vez que esta informação não está estabelecida na literatura. Para isto, foram utilizados frascos Erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de volume total de solução, mantidos em mesa agitadora orbital termostatzada, à 65°C e sob agitação constante de 150 rpm durante todo o experimento. Como fonte de íons cloreto foi utilizado o sal cloreto de sódio (NaCl) e as concentrações avaliadas, assim como as demais condições experimentais, estão descritas na Tabela 7. Além dos frascos contendo o consórcio de microrganismos, foram feitos frascos controles (sem 10% de inóculo), seguindo as mesmas condições experimentais presentes na Tabela 7. Foi feita adição de água acidificada com ácido sulfúrico (pH 2,00) para ajuste do volume final de solução em 100mL. A água evaporada foi repostada a cada 3 dias com água deionizada. O pH foi medido diariamente e ajustado próximo a 2 com ácido sulfúrico 3,68 mol L⁻¹ conforme necessário.

Tabela 7 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios para avaliar a tolerância do consórcio de microrganismos termofílicos aos íons cloreto.

Ensaios de tolerância dos microrganismos aos íons cloreto	
Concentração de NaCl	0, 100, 200, 300, 400 e 500 mmol L ⁻¹
Densidade de polpa	2,5% (p/v)
Quantidade de inóculo	10% (v/v)
Meio M88	7mL
pH	2,0
Temperatura	65°
Velocidade de agitação	150 rpm

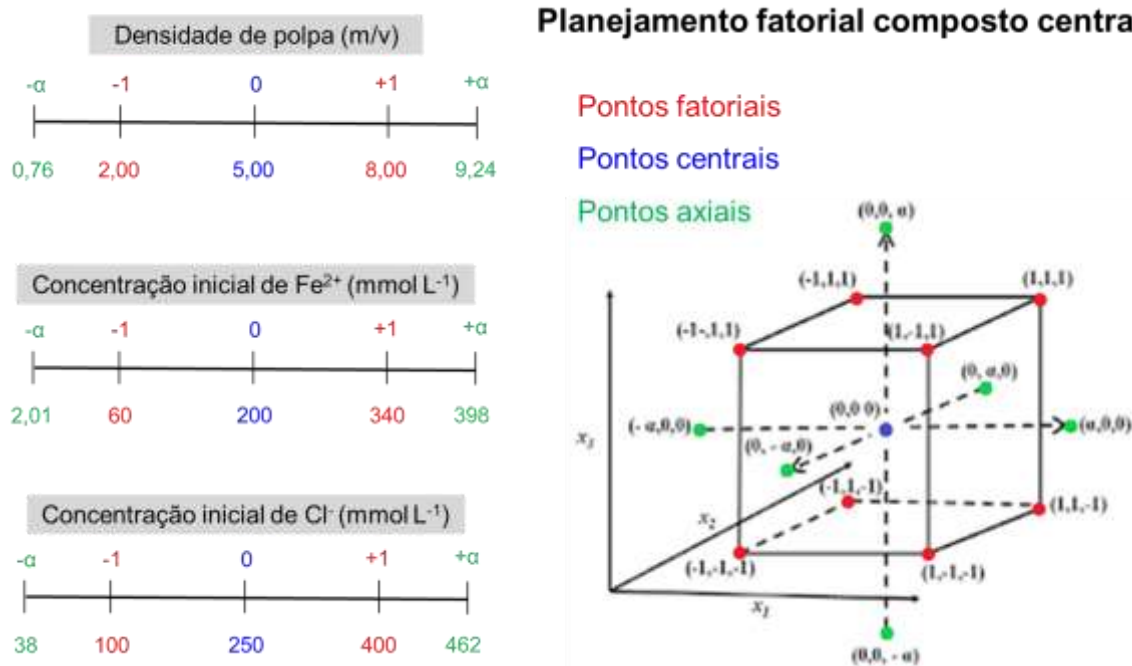
Fonte: próprio autor (2022).

3.3.2 Ensaios de (bio)lixiviação do concentrado calcopirítico

Foram realizados ensaios químicos de lixiviação para obtenção de uma superfície de resposta a fim de avaliar a extração de cobre do concentrado calcopirítico em função da densidade de polpa, concentração dos íons ferrosos e concentração dos íons cloreto. As condições deste ensaio foram determinadas por meio de planejamento fatorial composto central utilizando o software Design Expert

7.0. Este planejamento foi constituído por um conjunto de pontos fatoriais, axiais e central, conforme mostrado pela Figura 2.

Figura 2 - Planejamento fatorial composto central constituído por um conjunto de pontos fatoriais, axiais e central.



Fonte: próprio autor (2023).

Os parâmetros estudados foram densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- , em 5 níveis cada ($-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$) como mostrado na Figura 2. Os valores de densidade de polpa e concentração inicial de Fe^{2+} foram escolhidos com base em experimentos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa (BEVILAQUA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2017; TOLEDO *et al.*, 2022; TOLEDO, 2022). A concentração inicial de Cl^- , por sua vez, foi limitada pela concentração destes íons na água do mar (cerca de 500 mmol L⁻¹). As condições estudadas neste experimento estão representadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições experimentais obtidas por meio de um planejamento central composto.

Condições	Densidade de polpa (% m/v)	Concentração inicial de Fe^{2+} (mmol L ⁻¹)	Concentração inicial de Cl^- (mmol L ⁻¹)
1	0,76 (- α)	200 (0)	250 (0)
2	2,00 (-1)	60,0 (-1)	100 (-1)
3	2,00 (-1)	60,0 (-1)	400 (+1)
4	2,00 (-1)	340 (+1)	100 (-1)
5	2,00 (-1)	340 (+1)	400 (+1)
6	5,00 (0)	2,01 (- α)	250 (0)
7	5,00 (0)	398 (+ α)	250 (0)
8	5,00 (0)	200 (0)	38 (- α)
9	5,00 (0)	200 (0)	462 (+ α)
10	5,00 (0)	200 (0)	250 (0)
11	8,00 (+1)	340 (+1)	100 (-1)
12	8,00 (+1)	340 (+1)	400 (+1)
13	8,00 (+1)	60,0 (-1)	100 (-1)
14	8,00 (+1)	60,0 (-1)	400 (+1)
15	9,24 (+ α)	200 (0)	250(0)

Fonte: próprio autor (2022).

As condições foram realizadas em triplicatas e foram utilizados frascos Erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de volume total de solução, mantidos em mesa agitadora orbital termostatzada, à 65°C e sob agitação constante de 150 rpm. Como fonte de íons cloreto foi utilizado cloreto de sódio (NaCl) e como fonte de íons ferrosos foi utilizado sulfato ferroso (Fe_2SO_4), cujas as concentrações estão descritas na Tabela 8, assim como a densidade de polpa utilizada em cada condição. Para cada frasco foi feita adição de 7mL de meio de cultivo M88 e água acidificada com ácido sulfúrico (pH 2,00) foi adicionada para ajuste do volume final de solução em 100mL. O pH foi medido diariamente e ajustado próximo a 2 com ácido sulfúrico 3,68 mol L⁻¹ conforme necessário. A água evaporada foi repostada a cada 3 dias com água deionizada.

Após análise dos resultados obtidos por meio da superfície de resposta, foram propostos ensaios de biolixiviação para avaliar a influência do consórcio de microrganismos extremófilos na extração de cobre do concentrado calcopirítico, em função dos mesmos parâmetros analisados anteriormente (densidade de polpa, concentração dos íons ferrosos e concentração dos íons cloreto).

Os experimentos foram feitos em frascos Erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de volume total de solução, a qual foi composta por 7mL de meio de cultivo M88 (DSMZ, 2019), sulfato ferroso (FeSO_4), cloreto de sódio (NaCl), água deionizada, 10 mL de inóculo e concentrado calcopirítico. Os frascos foram mantidos em mesa agitadora orbital termostatzada, à 65°C e sob agitação constante de 150 rpm. O pH da solução foi mantido em 2,00, sendo corrigido com ácido sulfúrico (H_2SO_4) conforme necessário. A água evaporada foi repostada periodicamente com água deionizada.

As condições utilizadas neste ensaio (densidade de polpa, concentração de íons Fe^{2+} e concentração de íons Cl^-) estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições experimentais escolhidas para o ensaio de biolixiviação.

Condições	Densidade de polpa (%, m/v)	Concentração inicial de Fe^{2+} (mmol L ⁻¹)	Concentração inicial de Cl^- (mmol L ⁻¹)
4	2,00 (-1)	340 (+1)	100 (-1)
5	2,00 (-1)	340 (+1)	400 (+1)
10	5,00 (0)	200 (0)	250 (0)
12	8,00 (+1)	340 (+1)	400 (+1)
14	8,00 (+1)	60,0 (-1)	400 (+1)

Fonte: próprio autor (2022).

3.4 Análise das fases líquidas e sólidas

Foram feitas amostragens periódicas para verificar o percentual de extração de cobre e, conseqüentemente, a evolução dos processos de (bio)lixiviação realizado. A primeira amostragem foi feita no dia em que o experimento foi iniciado, a segunda amostragem ocorreu com 3 dias de experimento e as demais foram feitas a cada 7 dias.

Nestas amostragens, a fase líquida foi submetida a análises do potencial dos pares iônicos em solução (Eh) por potenciômetro utilizando eletrodo de platina com eletrodo de referência saturado de $\text{Ag}|\text{AgCl}$, pH, determinação da concentração de cobre e ferro total por meio de espectrometria de absorção atômica a (Agilent Technologies 200 Series AA), determinação da concentração de íons Fe(II) pelo método espectrofotométrico o-fenantrolina (SKOOG *et al.*, 2006) e determinação de íons Fe(III) de maneira indireta, ou seja, subtraindo a concentração de íons ferrosos da concentração de ferro total.

A análise mineralógica e caracterização do minério e dos resíduos sólidos obtidos após os ensaios de biolixiviação foram feitas por difração de raios X (DRX). Para esta análise, as amostras foram colocadas em um porta-amostras e analisadas em difratômetro (modelo Smartlab SE, Rigaku) operado com radiação Cu K α , na faixa de 2 θ de 4° a 80°, com passo tamanho de 0,02°.

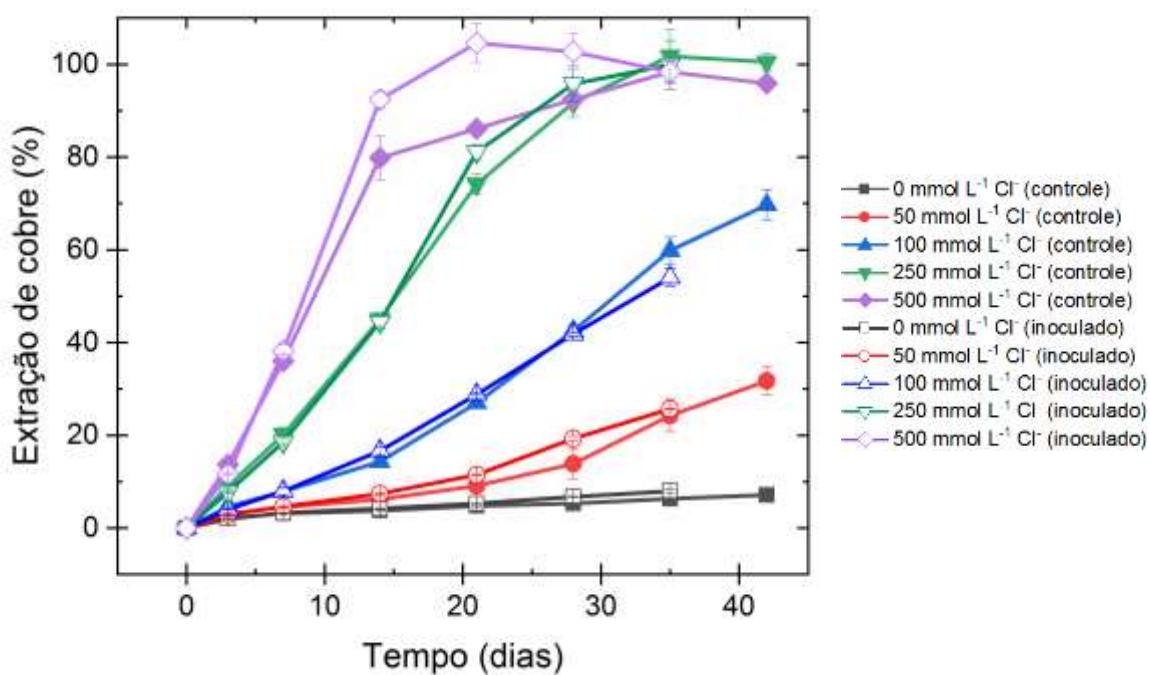
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio de tolerância dos microrganismos aos íons cloreto

Abaixo estão representados e discutidos os resultados obtidos no ensaio realizado para avaliar a tolerância dos microrganismos aos íons cloreto, sendo eles de extração de cobre, potencial dos pares iônicos em solução (Eh), concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , pH e consumo total de ácido, obtidos nos frascos de controle e nos frascos inoculados. O ensaio realizado na ausência de microrganismos (controle) teve duração de 42 dias, enquanto o ensaio realizado na presença de microrganismos (inoculado) durou 35 dias.

As extrações de cobre obtidas ao longo do ensaio de lixiviação estão representadas na Figura 3. Os símbolos abertos representam a variação na extração de cobre dos frascos com microrganismos (inoculados) e os símbolos fechados representam a variação na extração de cobre dos frascos sem microrganismos (controle).

Figura 3 - Variação da extração de cobre de nos frascos de controle (símbolos fechados) e inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.

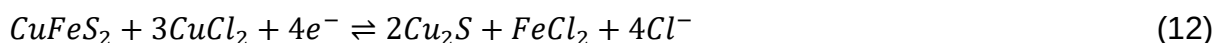
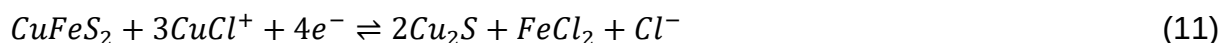
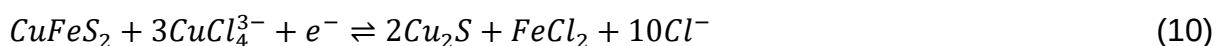
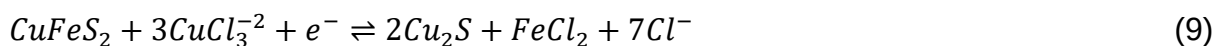
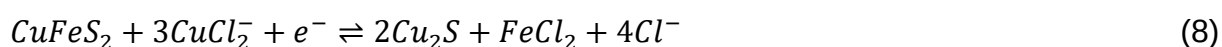


Fonte: próprio autor (2022).

Na concentração de 500 mmol L⁻¹ de íons cloreto foi possível obter 100% de extração de cobre em 21 dias de ensaio nos frascos inoculados, enquanto nos frascos de controle foi obtido 84%. Neste mesmo intervalo de tempo, na concentração de 250 mmol L⁻¹ de íons cloreto foram obtidos 81% e 72% de extração de cobre nos frascos inoculados e controle, respectivamente. Na nas condições inoculadas, com 100 mmol L⁻¹, 50 mmol L⁻¹ e 0 mmol L⁻¹ de íons cloreto obteve-se cerca de 29%, 12% e 5% de extração do metal, respectivamente, enquanto nos frascos de controle, por sua vez, foi possível obter 25%, 7% e 3% nestas mesmas concentrações de íons cloreto (Figura 3).

Foi observado um aumento na extração de cobre conforme a concentração de íons cloreto aumentou. Estes dados estão em concordância com aqueles encontrados na literatura. Carneiro e Leão (2007), estudaram a lixiviação da calcopirita na presença de cloreto de sódio e demonstraram que o aumento na concentração desses íons leva ao aumento na extração de cobre, sendo possível atingir 91% de extração de cobre na presença de íons cloreto comparado a 45% de extração na ausência do sal. Os resultados obtidos por Chang-Li *et al.* (2012) também mostraram que a presença de cloreto de sódio no meio lixiviante foi capaz de aumentar a extração de cobre em cerca de 60% quando comparado com a ausência dos íons cloretos.

O aumento na cinética de dissolução da calcopirita em maiores concentrações de cloreto de sódio pode ser atribuído à formação de complexos entre os íons de cobre (I) e (II) e os íons cloreto, conforme mostrado nas equações abaixo (YOO, *et al.*, 2010).



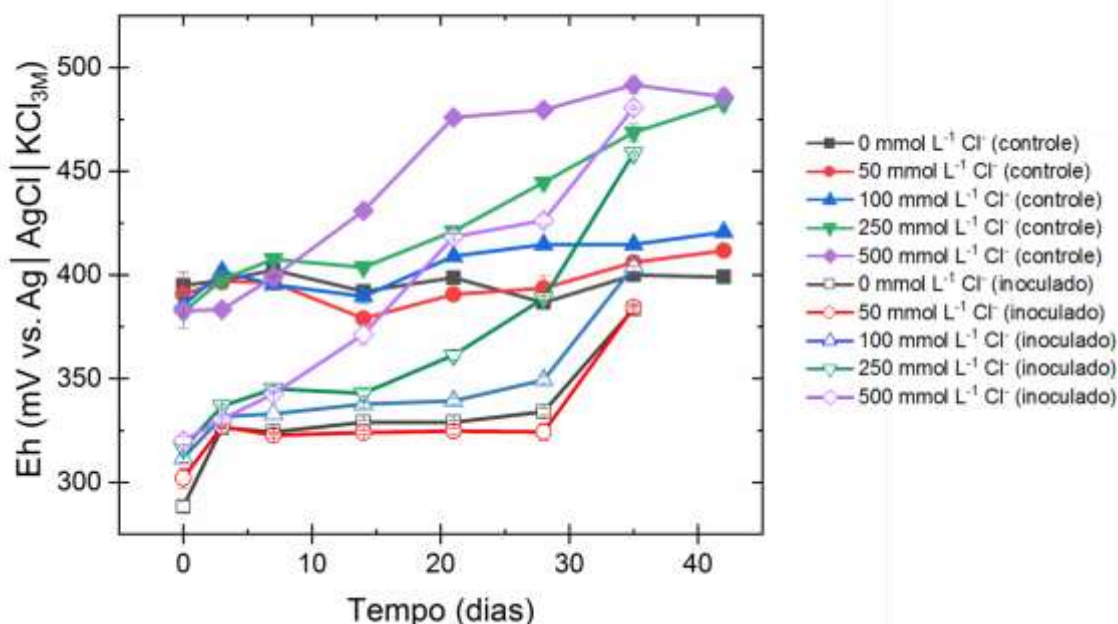
Analisando as equações acima, observa-se que o aumento na concentração de íons cloreto, leva a maiores concentrações dos complexos de cloreto de cobre no sistema, fazendo com que o equilíbrio das equações descritas acima seja deslocado no sentido de formação de calcocita (Cu₂S) que, por sua vez, é rapidamente oxidada a íons Cu²⁺ como mostrado nas Equações 6 e 7, aumentando, portanto, a cinética de

dissolução do concentrado calcopirítico e favorecendo a extração de cobre. Além da formação de complexos com os íons de cobre, o cloreto aumenta a porosidade da camada de enxofre elementar formada durante a lixiviação da calcopirita, levando a uma maior taxa de difusão dos reagentes para a superfície do mineral e ocasionando uma melhora na extração do cobre (BEVILAQUA *et al.*, 2013; NICOL *et al.*, 2017; TURAN *et al.*, 2018) e também promove a diminuição na energia de ativação da lixiviação da calcopirita de 75 kJ mol^{-1} para 42 kJ mol^{-1} (DUTRIZAC, 1981), contribuindo assim para um aumento na cinética de dissolução da calcopirita.

O aumento na cinética de extração de cobre observado nos frascos inoculados, principalmente na condição de 500 mmol L^{-1} de íons cloreto, indicou que o consórcio termofílico foi capaz de tolerar estes íons e pode ser atribuído aos microrganismos contribuírem para manutenção de baixos valores de potencial redox no sistema, conforme observado experimentalmente, levando ao aumento da dissolução da calcopirita (HIROYOSHI *et al.* 2000).

Frente a isto, a Figura 4 demonstra a variação do potencial dos pares iônicos em solução (Eh) com o tempo nos frascos inoculados (símbolos abertos) e nos frascos de controle (símbolos fechados), no ensaio de (bio)lixiviação na presença de diferentes concentrações de íons cloreto. É importante destacar que em sistemas de (bio)lixiviação em que há íons cloreto presentes, o potencial da solução é formado tanto pelos potenciais dos pares iônicos Cu(I)/Cu(II) quanto pelos pares Fe(II)/Fe(III), uma vez que os íons Cl^- estabilizam os íons Cu^+ em solução por meio da formação de complexos. Logo, o par Cu(I)/Cu(II) é predominante em condições de maiores concentrações de cloreto de sódio.

Figura 4 - Variação dos valores dos potenciais dos pares iônicos em solução (Eh) nos frascos de controle (símbolos fechados) e inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.



Fonte: próprio autor (2022).

Na condição controle com 500 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio o potencial dos pares iônicos (Eh) aumentou de 431 mV para 472 mV no intervalo de tempo de 14 para 21 dias, extrapolando a faixa de potencial considerada ótima para a lixiviação da calcopirita (cerca de 350-450 mV), enquanto na condição inoculada o potencial dos pares iônicos manteve-se dentro desta faixa durante a maior parte do experimento, uma vez que os microrganismos presentes não oxidam íons ferrosos de forma eficiente, o que contribui para a manutenção de baixos valores de Eh (Figura 4).

Na condição controle de 250 mmol L⁻¹ de íons cloreto, foi observado que o Eh se manteve dentro da faixa ótima para lixiviação da calcopirita (350-450 mV) na maior parte do ensaio, atingindo cerca de 480 mV no último dia de experimento (42º dia). A condição inoculada, por sua vez, teve seu potencial dentro da faixa ótima durante todo o experimento.

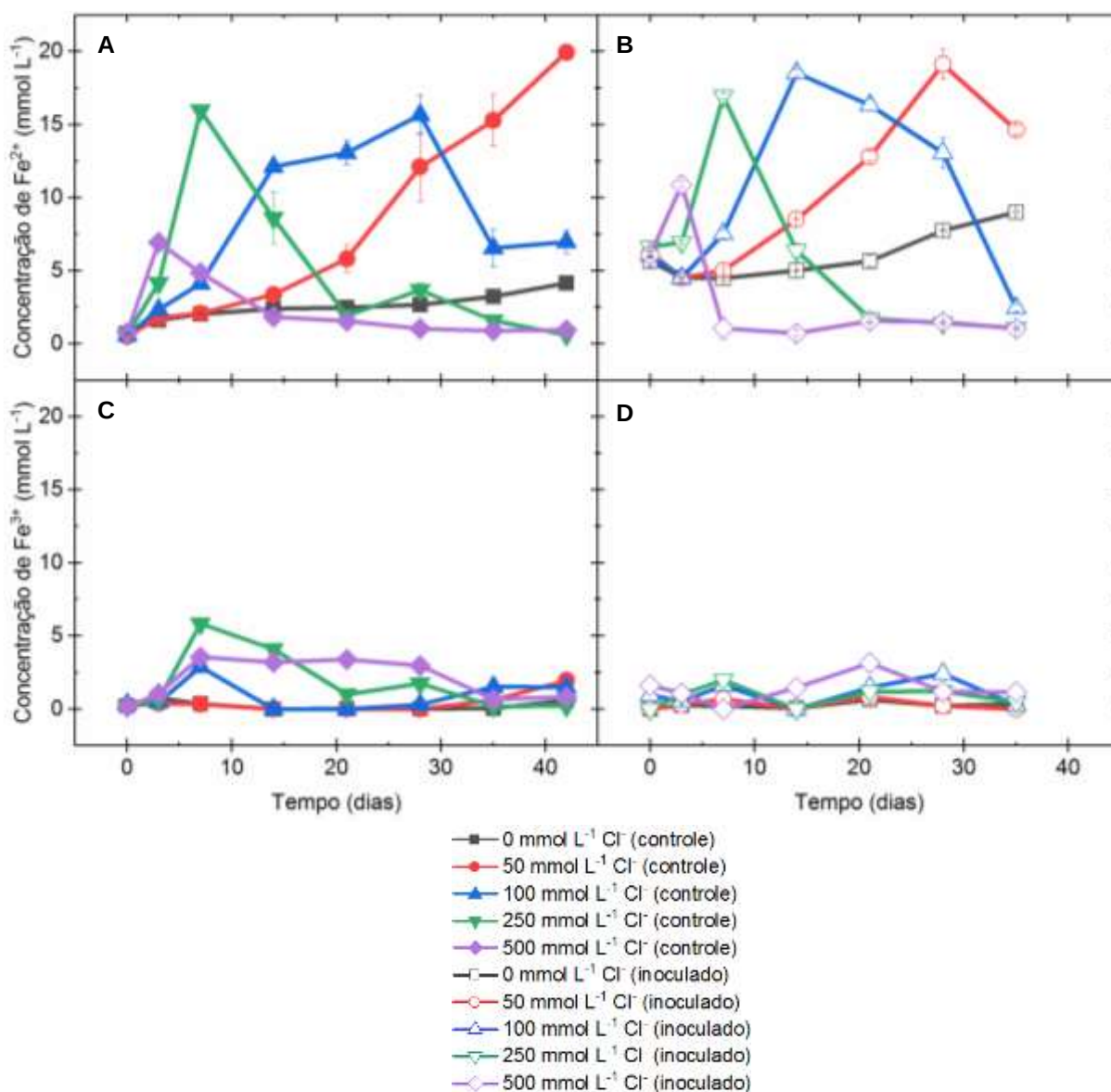
Nas demais condições controle (0, 50 e 100 mmol L⁻¹ de íons cloreto), o potencial dos pares iônicos em solução manteve-se entre 380 e 420 mV durante todo o ensaio, conforme mostrado na Figura 4. Nestas condições inoculadas, os valores de Eh ficaram entre 288 e 404 mV.

Portanto, foi observado que em todas as concentrações de cloreto de sódio estudadas, os frascos inoculados apresentaram valores de potencial dos pares iônicos em solução (Eh) inferiores aos valores obtidos nos frascos de controle, corroborando com as maiores extrações de cobre obtidas na presença de microrganismos. Entretanto, estes resultados diferem daqueles obtidos nos estudos conduzidos por Wang *et al.* (2012) e Chang-Li *et al.* (2012), os quais demonstraram maiores valores de Eh nas condições realizadas na presença de microrganismos termofílicos e menores valores de Eh nas condições controles, na presença de íons cloreto.

Na Figura 5 estão representadas as concentrações de íons ferrosos (A) nos frascos de controle (símbolos fechados) e (C) nos frascos inoculados (símbolos abertos), assim como as concentrações de íons férricos (B) nos frascos de controle (símbolos fechados) e (D) nos frascos inoculados (símbolos abertos). Tanto as condições inoculadas quanto as condições de controle demonstraram o mesmo comportamento em relação aos íons ferrosos e férricos.

Nos frascos com 0 mmol L⁻¹ de íons cloreto (inoculados e de controle), observou-se que tanto a concentração de íons Fe²⁺ quanto a concentração de íons Fe³⁺ apresentaram valores muito baixos ao longo de todo ensaio (inferiores a 10 mmol L⁻¹), condizentes com as baixas dissoluções do concentrado calcopirítico obtidas nestas condições.

Figura 5 - Variação das concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos frascos (A, C) de controle (símbolos fechados) e (B, D) inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.



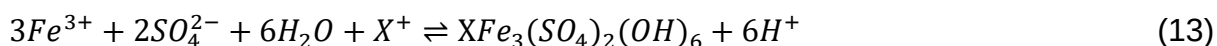
Fonte: próprio autor (2022).

Em 50 mmol L⁻¹ de íons cloreto, na condição de controle observou-se que a concentração dos íons ferrosos aumentou no decorrer do experimento (Figura 5A), atingindo seu valor máximo nos últimos dias de ensaio, enquanto a concentração de íons férricos permaneceu baixa e praticamente constante, indicando que os íons Fe^{2+} foram mantidos em solução. Na condição inoculada, o declínio na concentração de íons Fe^{2+} entre 28 e 35 dias (Figura 5B) indicou que pode ter havido a precipitação de

compostos de ferro, uma vez que a concentração de íons férricos em solução permaneceu constante e próxima de zero (Figura 5D).

Nas condições de 100, 250 e 500 mmol L⁻¹ de íons cloreto observou-se um aumento seguido de uma redução nas concentrações de íons Fe²⁺ (Figuras 5A e 5B), enquanto as concentrações de íons Fe³⁺ (Figuras 5C e 5D) permaneceram baixas nos frascos inoculados e controles.

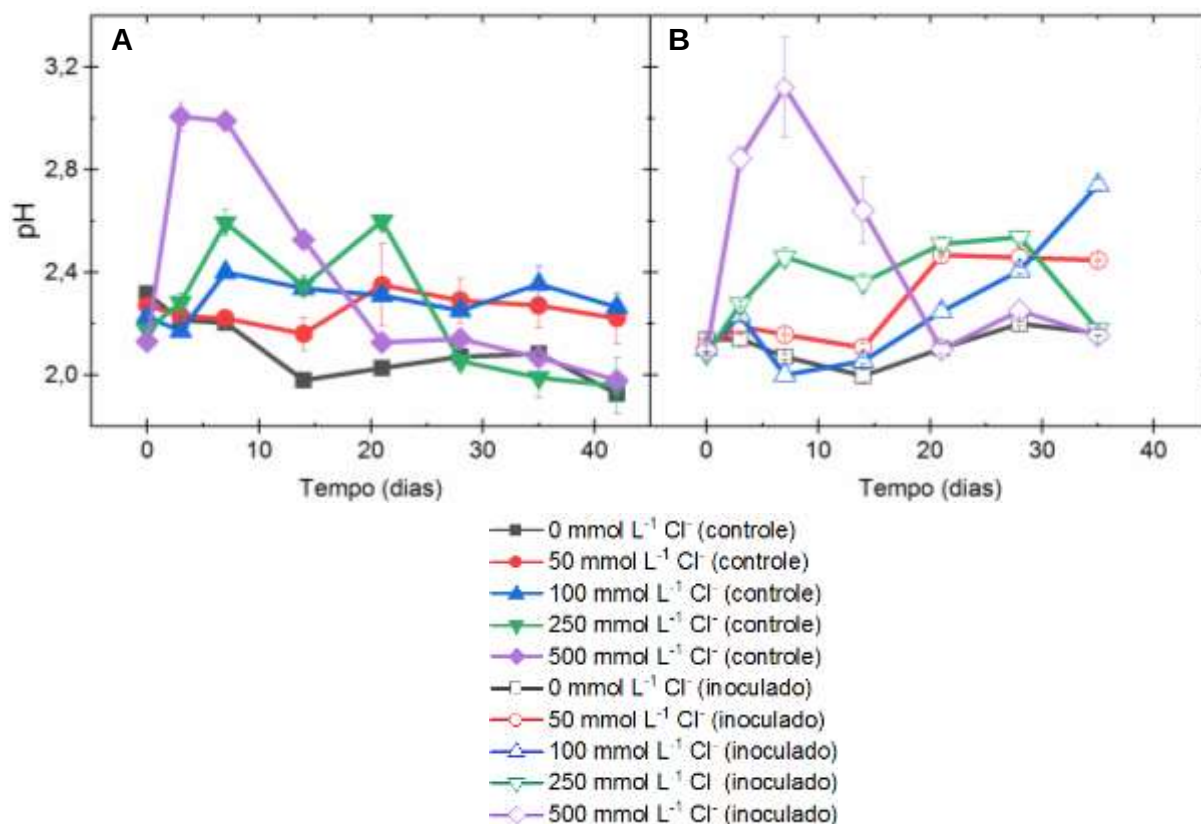
Tanto nos sistemas inoculados quanto nos abióticos, foi observado queda na concentração de íons ferrosos sem que houvesse o aumento na concentração de íons férricos, indicando que os íons Fe³⁺ formados durante o processo de lixiviação foram rapidamente precipitados na forma de compostos de ferro, tais como a jarosita (Equação 13). Além disso, esse comportamento indica a baixa velocidade de oxidação dos íons ferrosos a íons férricos por meio dos microrganismos. Os resultados obtidos estão de acordo com outros estudos presentes na literatura (CARNEIRO; LEÃO, 2007; CASTRO; DONATI, 2016; MARTINS; PATTO; LEÃO, 2019; VELOSO, 2011).



Onde X pode ser Na⁺, NH₄⁺, K⁺ H₃O⁺.

Na Figura 6 estão representadas as variações de pH nos frascos (A) de controle (símbolos fechados) e (B) inoculados (símbolos abertos). Ressalta-se que os valores de pH apresentados foram medidos nos dias de amostragem, antes do ajuste diário de pH ser realizado.

Figura 6 - Variação dos valores de pH nos frascos (A) de controle (símbolos fechados) e (B) inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.



Fonte: próprio autor (2022).

Na Figura 7 estão representados os consumos totais de ácido sulfúrico nos frascos (A) de controle (símbolos fechados) e (B) inoculados (símbolos abertos). Observou-se que quanto maior a concentração de íons cloreto presente no meio lixiviante, maior é o aumento de pH (Figuras 6A e 6B). Como consequência ao aumento de pH, o consumo de ácido também aumenta, principalmente nos primeiros dias de ensaio (Figura 7). Este comportamento pode ser atribuído ao fato de haver maiores extrações de cobre em condições de maiores concentrações de cloreto, levando ao maior consumo ácido em decorrência das reações de lixiviação que estão acontecendo no sistema. Como já discutido, possivelmente a calcopirita é reduzida a calcocita, que por sua vez é oxidada a íons cobre, havendo um consumo de prótons do sistema, como mostrado nas reações químicas abaixo (HIROYOSHI *et al.* 2000).

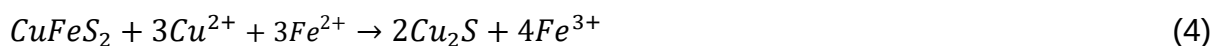
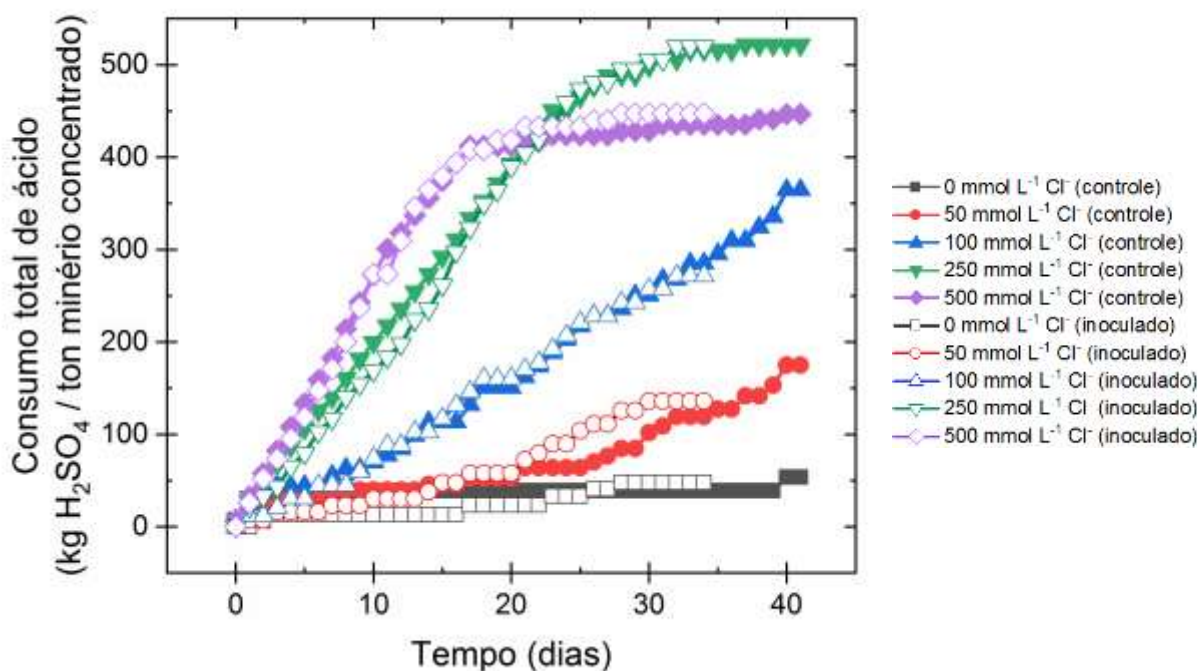


Figura 7 - Consumo total de ácido nos frascos de controle (símbolos fechados) e inoculados (símbolos abertos) em diferentes concentrações de íons cloreto.



Fonte: próprio autor (2022).

A condição de 500 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio foi a que consumiu a maior quantidade de ácido sulfúrico até o 21º dia (Figura 7), quando foi atingido 100% de extração de cobre (Figura 3). Como resultado da recuperação completa do cobre, a variação de pH diminuiu (Figura 6) e o consumo de ácido foi praticamente cessado (Figura 7).

A partir deste mesmo período de tempo (21 dias), a condição de 250 mmol L⁻¹ de íons cloreto teve maior consumo ácido do que a condição de 500 mmol L⁻¹, atingindo cerca de 520 kg de ácido sulfúrico por tonelada de minério concentrado ao final do ensaio (42º dia). As condições de 0, 50 e 100 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio apresentaram menor variação de pH ao longo do ensaio de lixiviação, e consequentemente, consumiram menor quantidade de ácido de sulfúrico.

O consumo ácido das condições inoculadas foi semelhante ao das condições controle (sem inóculo), indicando que não houve influência positiva ou negativa do consórcio termofílico neste parâmetro (Figura 7).

De forma geral, a dissolução de sulfetos minerais está atrelada ao consumo de ácido devido às reações químicas que ocorrem durante a extração de cobre, fazendo

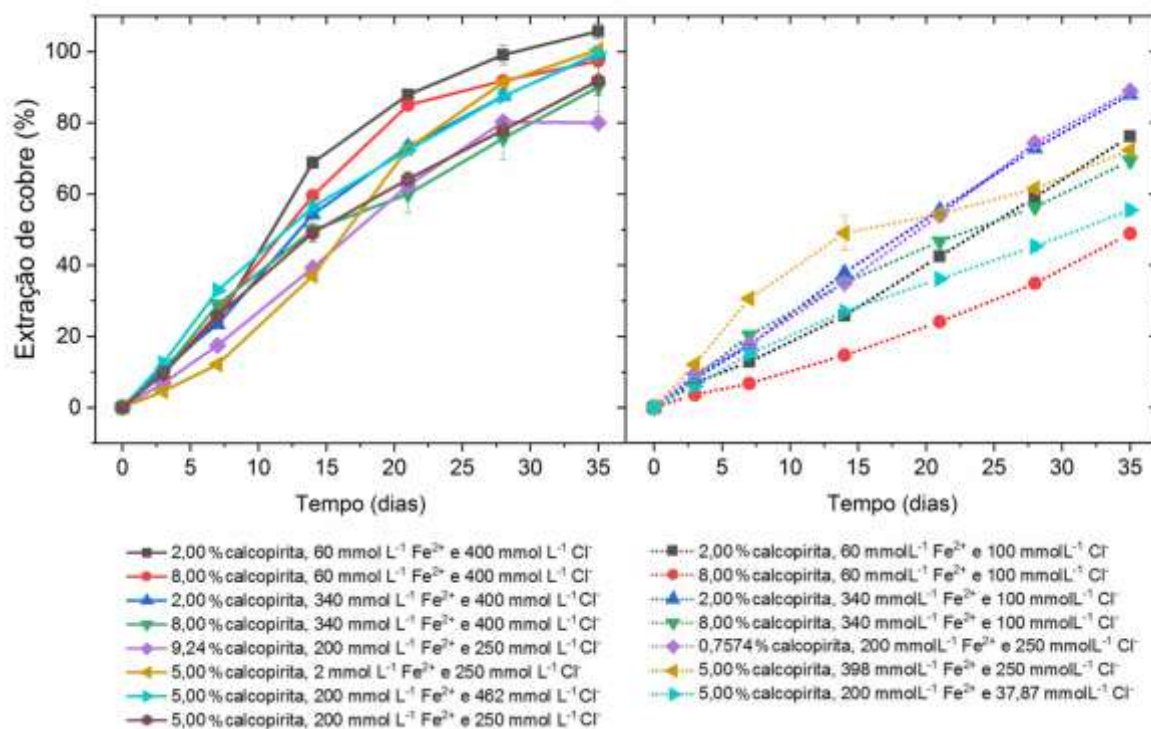
com que seja necessário o ajuste constante de pH (HALINEN *et al.*, 2009; VELOSO, 2011). Entretanto, sob o ponto de vista industrial, a adição de ácido faz com que o custo do processo aumente e, dependendo da quantidade necessária, pode inviabilizar a extração do metal, tendo em vista que nos últimos anos houve um aumento expressivo no valor do ácido sulfúrico, atingindo cerca de US\$124/ton em 2019 (COMISIÓN CHILENA DEL COBRE, 2020; HALINEN *et al.*, 2009). Além disso, é necessário que uma grande quantidade de ácido sulfúrico seja transportada até a mineradora para que o processo de extração de cobre possa ser realizado, colocando em risco à saúde das pessoas envolvidas nessa etapa devido à periculosidade atrelada a manipulação deste reagente (SOBRAL; SOUZA; OLIVEIRA, 2012).

4.2 Ensaios de lixiviação do concentrado calcopirítico

Na sequência estão representados e discutidos os resultados obtidos por meio dos ensaios químicos de lixiviação para avaliar a extração de cobre do concentrado calcopirítico em função da densidade de polpa, concentração dos íons ferrosos e concentração dos íons cloreto. As condições deste ensaio foram determinadas por meio de planejamento fatorial composto central e foram avaliados a extração de cobre, potencial dos pares iônicos em solução (Eh), concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , pH e consumo total de ácido em cada uma delas. Vale ressaltar que até o presente momento não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que avaliasse a extração de cobre proveniente de calcopirita em função da densidade de polpa, das concentrações de íons ferrosos e de íons cloreto.

As extrações de cobre obtidas ao longo do ensaio de lixiviação estão representadas na Figura 8.

Figura 8 – Variação na extração de cobre (%) durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados foram densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.



Fonte: próprio autor (2023).

Por meio dos resultados obtidos foi observado que maiores concentrações de íons cloreto aumentam a cinética da dissolução do concentrado calcopirítico, e consequentemente, as extrações de cobre, conforme discutido anteriormente no item 3.1.

Toledo (2022) conduziu um estudo semelhante utilizando o mesmo concentrado calcopirítico, no qual a extração de cobre foi avaliada durante 28 dias em função do mesmo intervalo de densidade de polpa, e de concentração de íons ferrosos, sem adição de cloreto de sódio ao meio lixiviante. Para a densidade de polpa igual 0,76% de concentrado calcopirítico, os resultados mostraram que foi possível obter cerca de 64% de extração de cobre após 28 dias de lixiviação utilizando 200 mmol L⁻¹ de íons Fe^{2+} . No presente trabalho, foi possível obter aproximadamente 75% de extração do metal na presença de 250 mmol L⁻¹ de íons cloreto, no mesmo intervalo de tempo e concentração de íons ferrosos (Figura 8). Deste modo, a presença de

cloreto de sódio no sistema proporcionou um aumento na dissolução do concentrado calcopirítico em comparação com a lixiviação na ausência do íon cloreto.

Para a densidade de polpa de 2,00% de concentrado calcopirítico, os resultados obtidos por Toledo (2022) mostraram que foi possível atingir aproximadamente 80% de extração de cobre utilizando 340 mmol L⁻¹ de íons Fe²⁺. No presente trabalho, foi possível atingir cerca de 90% de extração de cobre na presença de 400 mmol L⁻¹ de íons cloreto, demonstrando que a presença de cloreto de sódio beneficiou a lixiviação do concentrado calcopirítico nestas condições.

Para a densidade de polpa de 5,00% de concentrado calcopirítico, Toledo (2022) demonstrou que foi possível obter cerca de 91% de extração de cobre utilizando 398 mmol L⁻¹ de íons Fe²⁺. Esta mesma condição foi avaliada no presente trabalho, porém com a adição de 250 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio e, a extração de cobre obtida foi de aproximadamente 65% no mesmo intervalo de tempo (Figura 8). Desta forma, neste sistema, os íons cloreto causaram a redução na cinética de dissolução do concentrado calcopirítico em comparação com os resultados obtidos na ausência deste íon.

Para a densidade de polpa de 8,00% de concentrado calcopirítico, Toledo (2022) demonstrou que foi possível obter cerca de 62% de extração de cobre utilizando 340 mmol L⁻¹ de íons ferrosos, enquanto no presente trabalho foi atingido 77% com a adição de 400 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio, mostrando que a presença de íons Cl⁻ aumentou a cinética de dissolução da calcopirita.

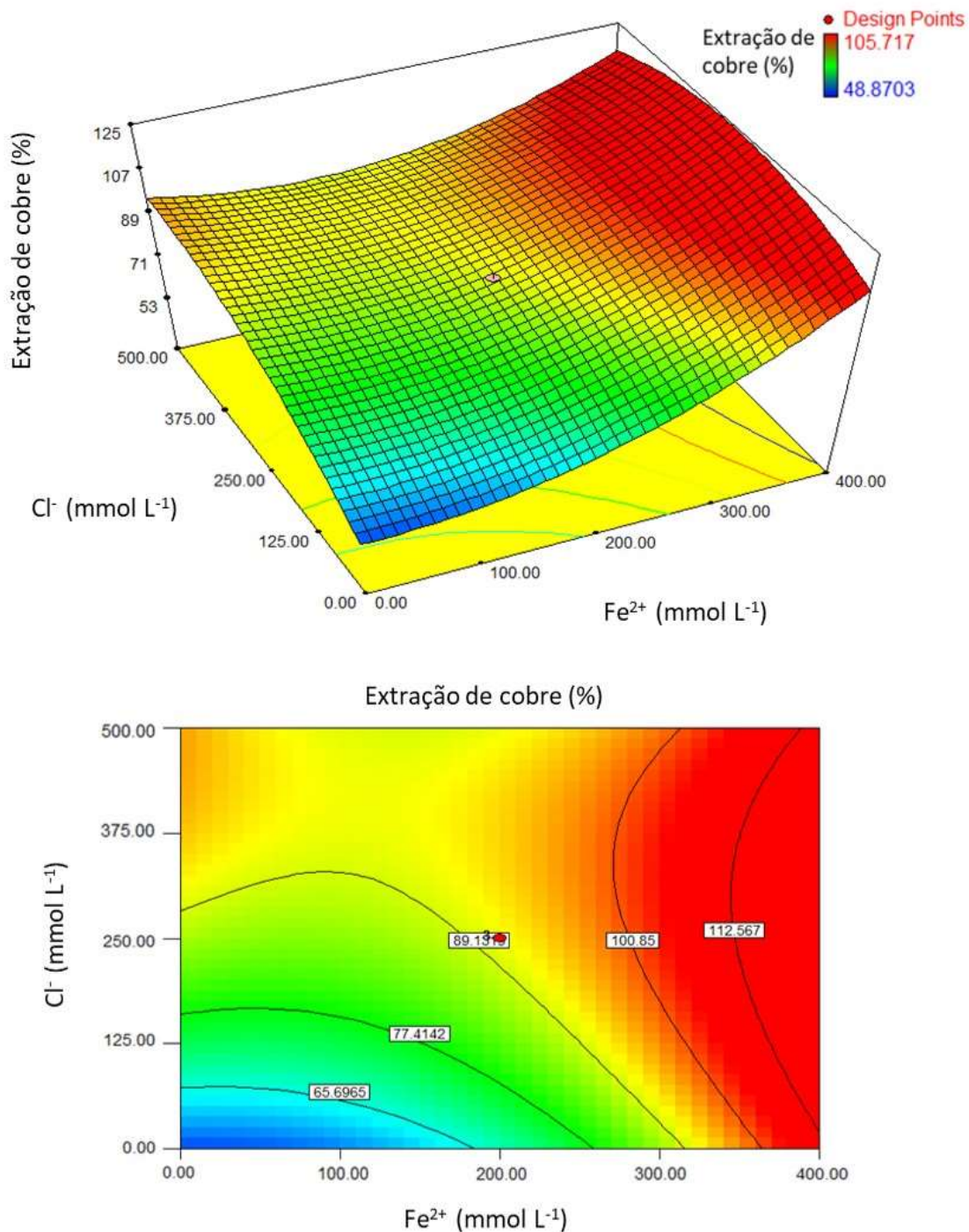
Por fim, para a densidade de polpa de 9,24% de concentrado calcopirítico, os resultados obtidos por Toledo (2022) mostraram cerca de 35% de extração de cobre utilizando 200 mmol L⁻¹ de íons ferrosos comparado com aproximadamente 80% de extração do metal na presença de 250 mmol L⁻¹ de íons cloreto, demonstrando que a adição de íons cloreto no meio lixiviante proporcionou o aumento na dissolução do concentrado calcopirítico.

Para melhor compreensão da influência dos íons cloreto, ferrosos e densidade de polpa na extração de cobre, abaixo estão mostrados os gráficos de superfície de resposta. Para cada densidade de polpa estudada foi gerado um gráfico de superfície de resposta que mostra a extração de cobre (%) em função do intervalo das concentrações de íons Fe²⁺ e Cl⁻.

Observa-se que para densidade de polpa igual a 0,76% de calcopirita, a extração de cobre aumenta quando há maiores concentrações de íons ferrosos no

meio lixiviante e diminui quando a concentração desses íons é baixa, independente da concentração de íons cloreto. Isso ocorre, pois a quantidade de concentrado calcopirítico no meio é baixa e, conseqüentemente, há poucos íons de cobre em solução, limitando a formação de complexos do metal com os íons cloreto (Figura 9). Por este motivo, o par redox Cu(I)/Cu(II) passa a ter pouca influência na lixiviação, uma vez que está em baixas concentrações, enquanto o par redox Fe(II)/Fe(III) se torna predominante, e portanto apenas a concentração de íons ferrosos interfere na cinética de dissolução da calcopirita devido a formação deste par redox no sistema.

Figura 9 - Gráfico tridimensional e de sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 0,76% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.

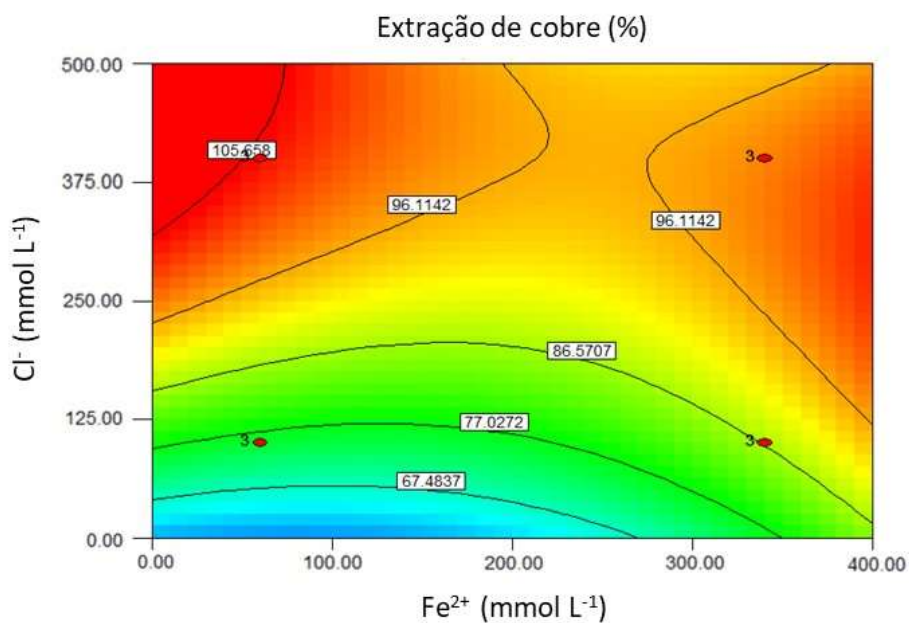
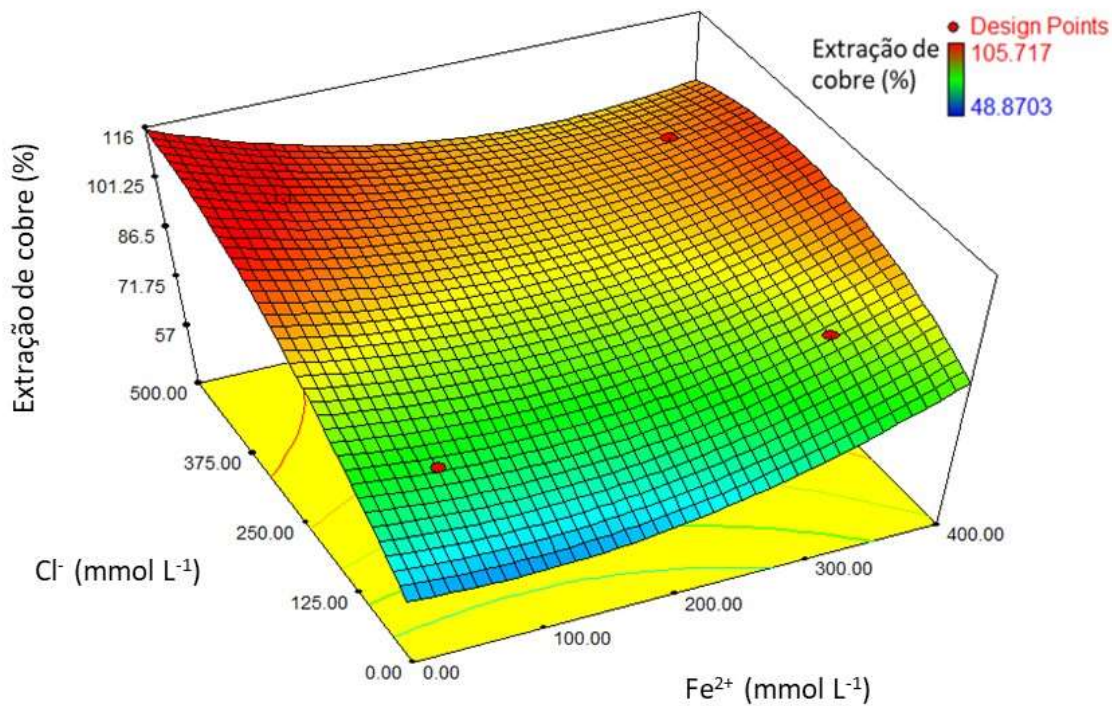


Fonte: próprio autor (2023).

Para a densidade de polpa igual a 2,00% de calcopirita (Figura 10), de forma geral, a extração de cobre aumenta quando há menores concentrações de íons

ferrosos associadas a altas concentrações de íons cloreto. Entretanto, também há uma pequena região em que a extração de cobre é beneficiada em maiores concentrações de íons ferrosos e íons cloreto. Isso ocorre, pois houve um aumento na quantidade de concentrado calcopirítico presente, e conseqüentemente, há um aumento na concentração de cobre em solução, possibilitando a formação de complexos do metal com os íons cloreto. Por este motivo, além do par redox Fe(II)/Fe(III) , o par redox Cu(I)/Cu(II) passa a ter influência no potencial de solução e contribui para o aumento na cinética de dissolução da calcopirita.

Figura 10 - Gráfico tridimensional e de sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 2,00% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.



Fonte: próprio autor (2023).

Nas condições em que há 5,00% de calcopirita no sistema (Figura 11), são obtidas maiores extrações de cobre em concentrações de íons ferrosos menores do

que 200 mmol L⁻¹ e em concentrações maiores do que 250 mmol L⁻¹ de íons cloreto no meio lixiviante. Conforme discutido anteriormente, o aumento na quantidade de concentrado calcopirítico proporcionou um aumento na concentração de cobre em solução, possibilitando a formação de complexos de íons cobre com os íons cloreto. O aumento na formação destes complexos faz com que o equilíbrio das Equações 8, 9, 10, 11 e 12 descritas abaixo seja deslocado no sentido de formação de calcocita (Cu₂S) que, por sua vez, é rapidamente oxidada a íons Cu²⁺, aumentando, portanto, a cinética de dissolução do concentrado calcopirítico e favorecendo a extração de cobre em maiores densidades de polpa.

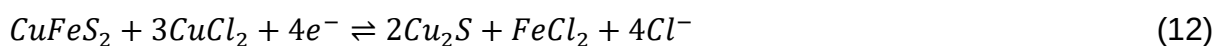
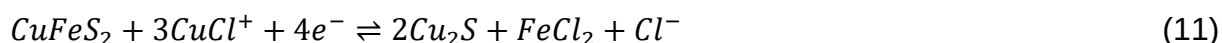
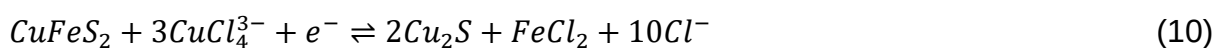
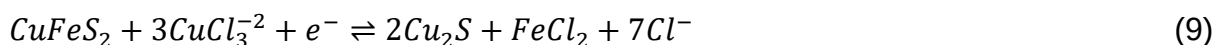
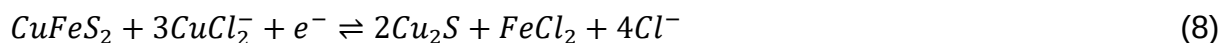
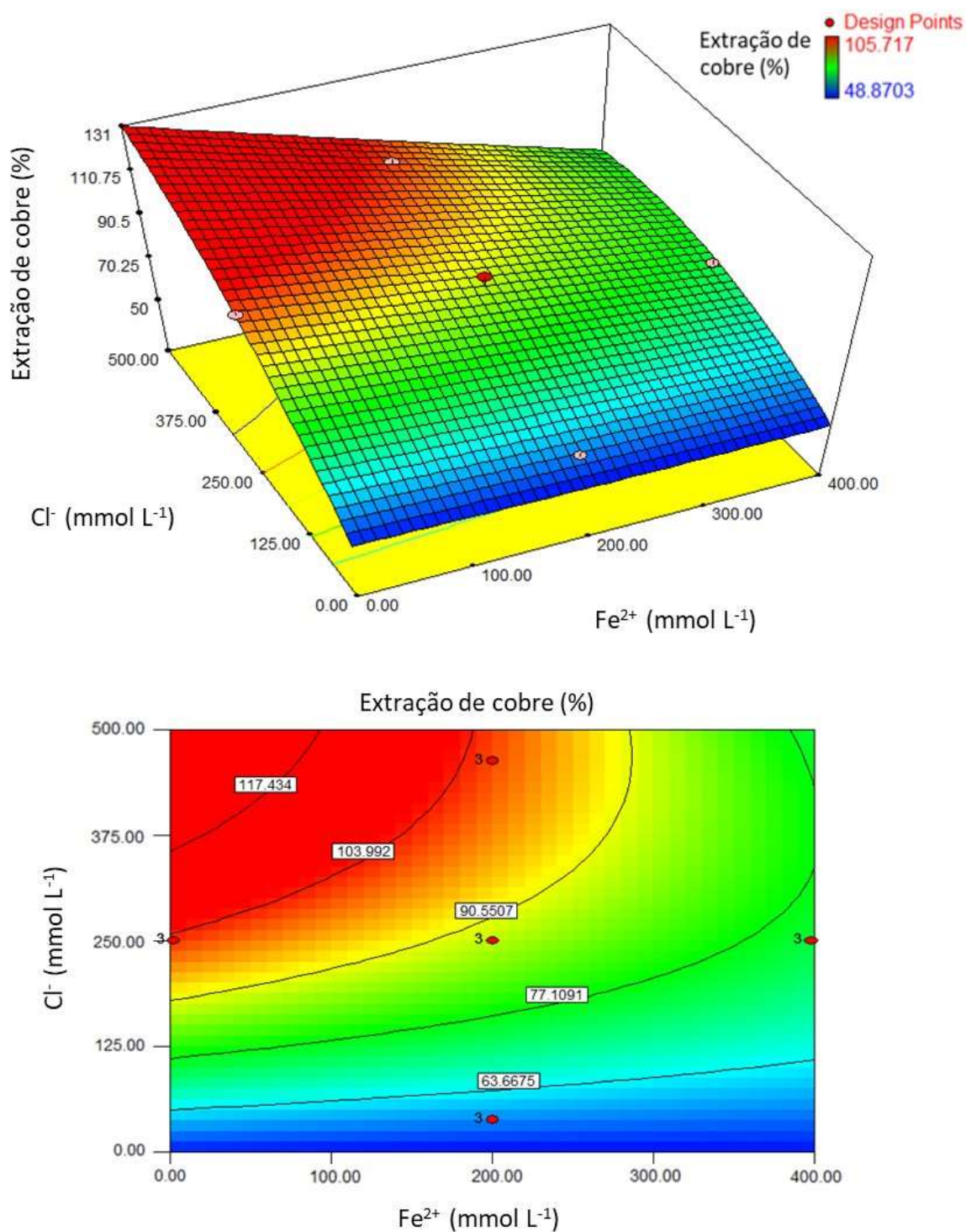


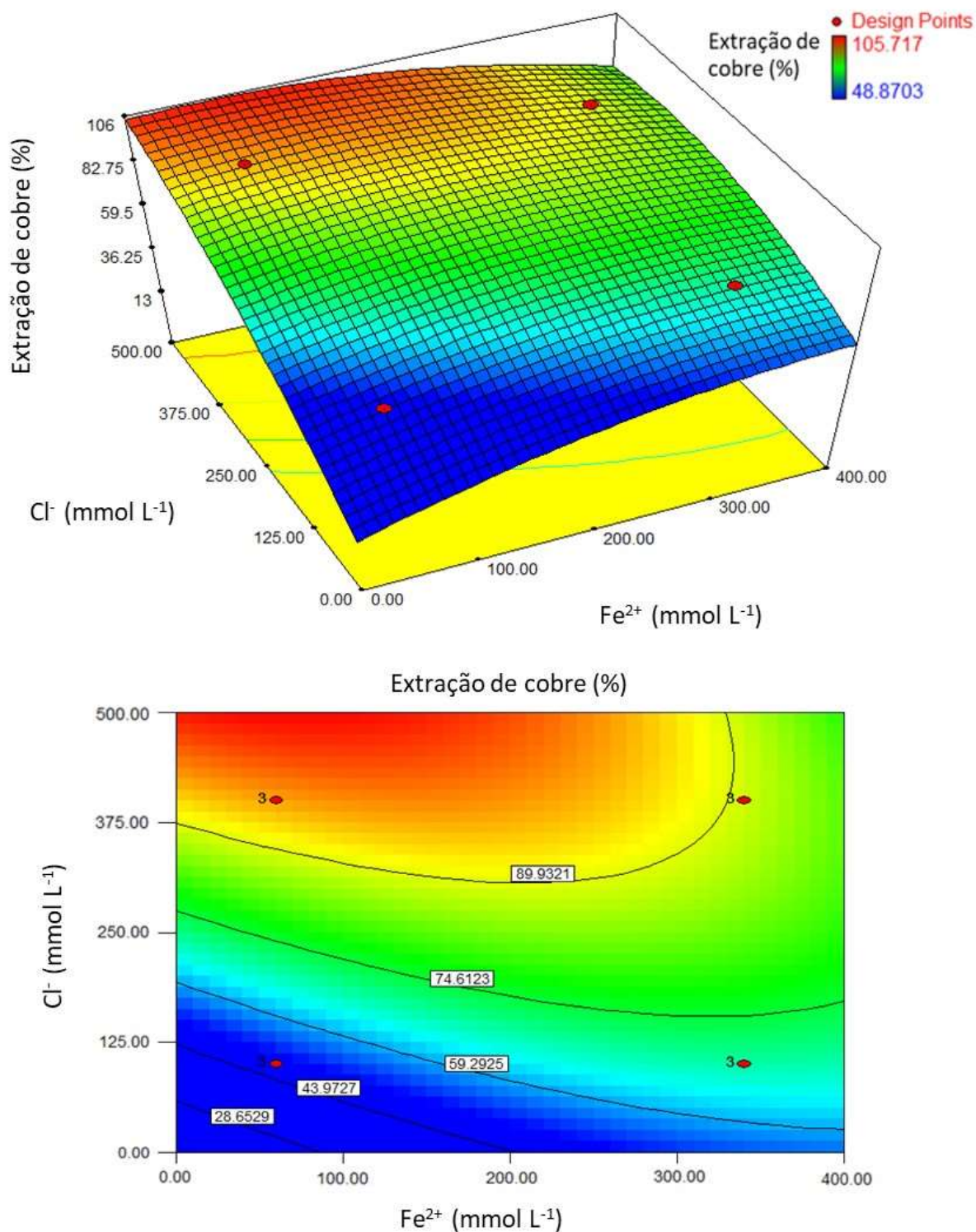
Figura 11 - Gráfico tridimensional e sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 5,00% de calcopirita após 35 dias lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.



Fonte: próprio autor (2023).

Nas condições em que há 8,00% de calcopirita no sistema (Figura 12), são obtidas maiores extrações de cobre em concentrações de íons ferrosos menores do que 200 mmol L^{-1} e em concentrações maiores do que 375 mmol L^{-1} de íons cloreto no meio lixiviante. Ao aumentar ainda mais a densidade de polpa, o intervalo de em que a extração de cobre é máxima diminui quando comparado as condições discutidas anteriormente. Isso acontece, pois a massa de concentrado calcopirítico presente no sistema se torna muito grande enquanto o volume do sistema é pequeno, cerca de 100mL, de modo que a interação das partículas do sólido (concentrado calcopirítico) com líquido (meio lixiviante) é prejudicada por falta de espaço. Desta forma, nem todas as partículas conseguem ficar em contato com o meio lixiviante e com o oxigênio presente no sistema e por isso, acabam não reagindo e o cobre não é extraído. Além disso, a agitação orbital não foi efetiva nas maiores densidades de polpa utilizadas (8,00% e 9,24%), fazendo com que o concentrado não ficasse distribuído homogeneamente na solução lixiviante.

Figura 12 - Gráfico tridimensional e sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 8,00% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[Fe^{2+}]$ e $[Cl^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.

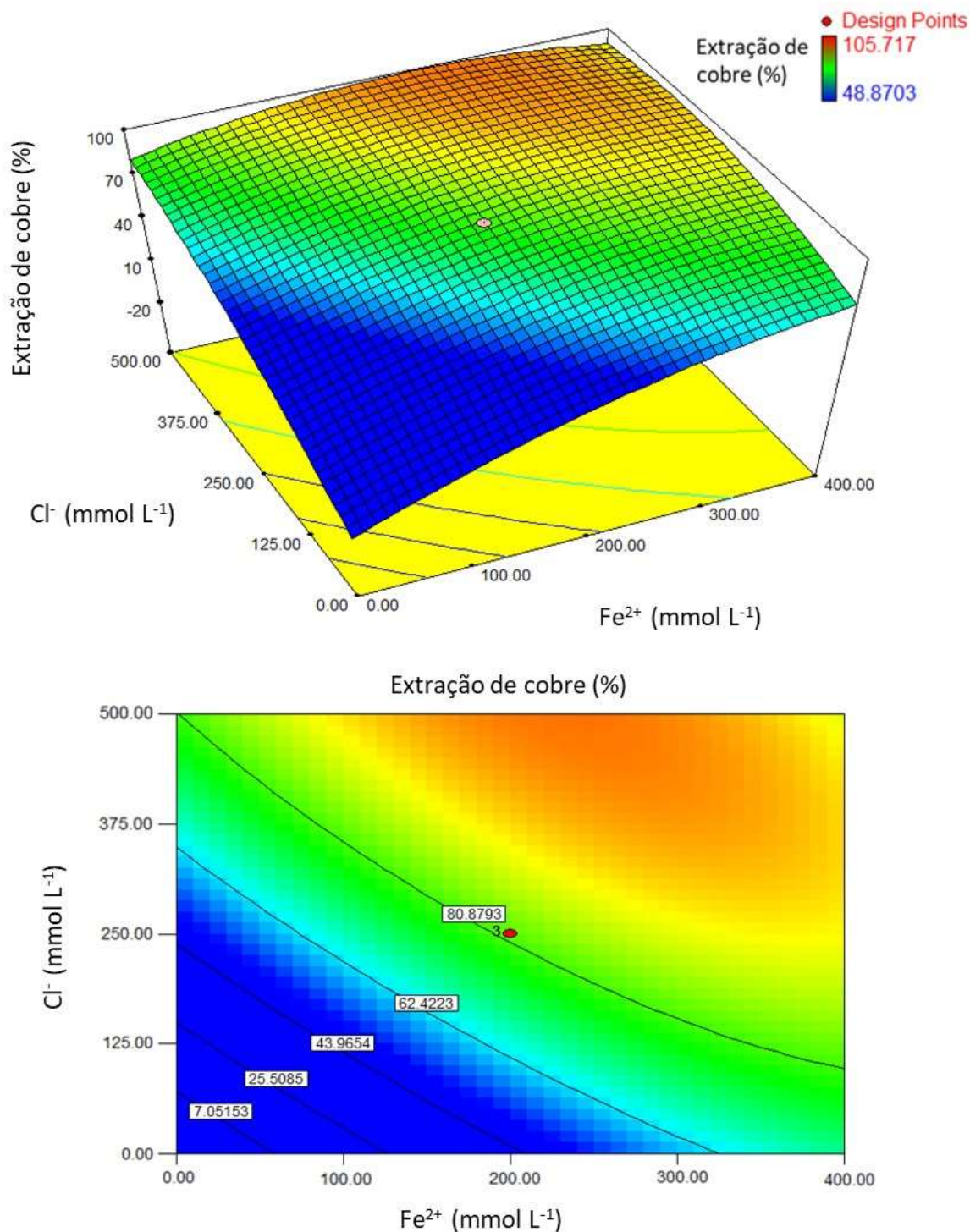


Fonte: próprio autor (2023).

Observou-se que o intervalo de maior extração de cobre nas condições em que há 9,24% de calcopirita é inferior quando comparado com as demais densidades de polpa estudadas, pois conforme discutido anteriormente, a massa de concentrado calcopirítico se torna muito grande enquanto o volume do sistema é pequeno, cerca de 100mL, prejudicando a interação das partículas do sólido (concentrado calcopirítico) com líquido (meio lixiviante) por falta de espaço (Figura 13). Desta forma, nem todas as partículas conseguem ficar em contato com o meio lixiviante e com o oxigênio presente no sistema, diminuindo a extração de cobre. Além disso, a agitação orbital é pouco efetiva quando se trata de grandes quantidades de sólido, fazendo com que o concentrado não fique distribuído de forma homogênea na solução lixiviante.

Apesar disso, foi possível observar que a extração aumenta na presença de concentrações de íons ferrosos maiores do que 200 mmol L^{-1} e em concentrações maiores do que 375 mmol L^{-1} de íons cloreto no meio lixiviante.

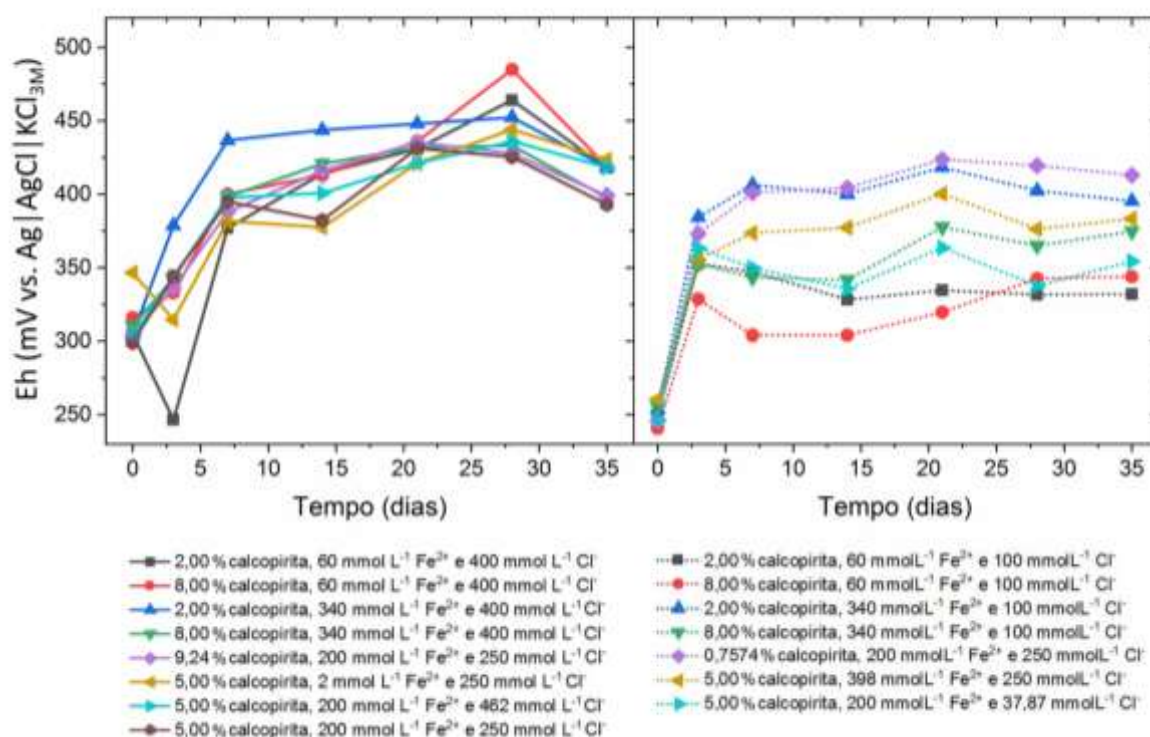
Figura 13 - Gráfico tridimensional e sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre utilizando 9,24% de calcopirita após 35 dias de lixiviação, em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$. As regiões de maiores extrações estão representadas em vermelho e as de menores extrações em azul.



Fonte: próprio autor (2023).

Como mostrado por meio da Figura 14, foram observados maiores potenciais dos pares iônicos em solução (Eh) quando havia maiores concentrações de íons cloreto no meio lixiviante. Nas condições contendo 8,00% de calcopirita e 60 mmol L⁻¹ de Fe²⁺, por exemplo, foi observado maior potencial dos pares iônicos em solução quando a concentração de íons cloreto presente no sistema era 400 mmol L⁻¹ em comparação com 100 mmol L⁻¹. Este comportamento se repetiu em outras condições, conforme Figura 14.

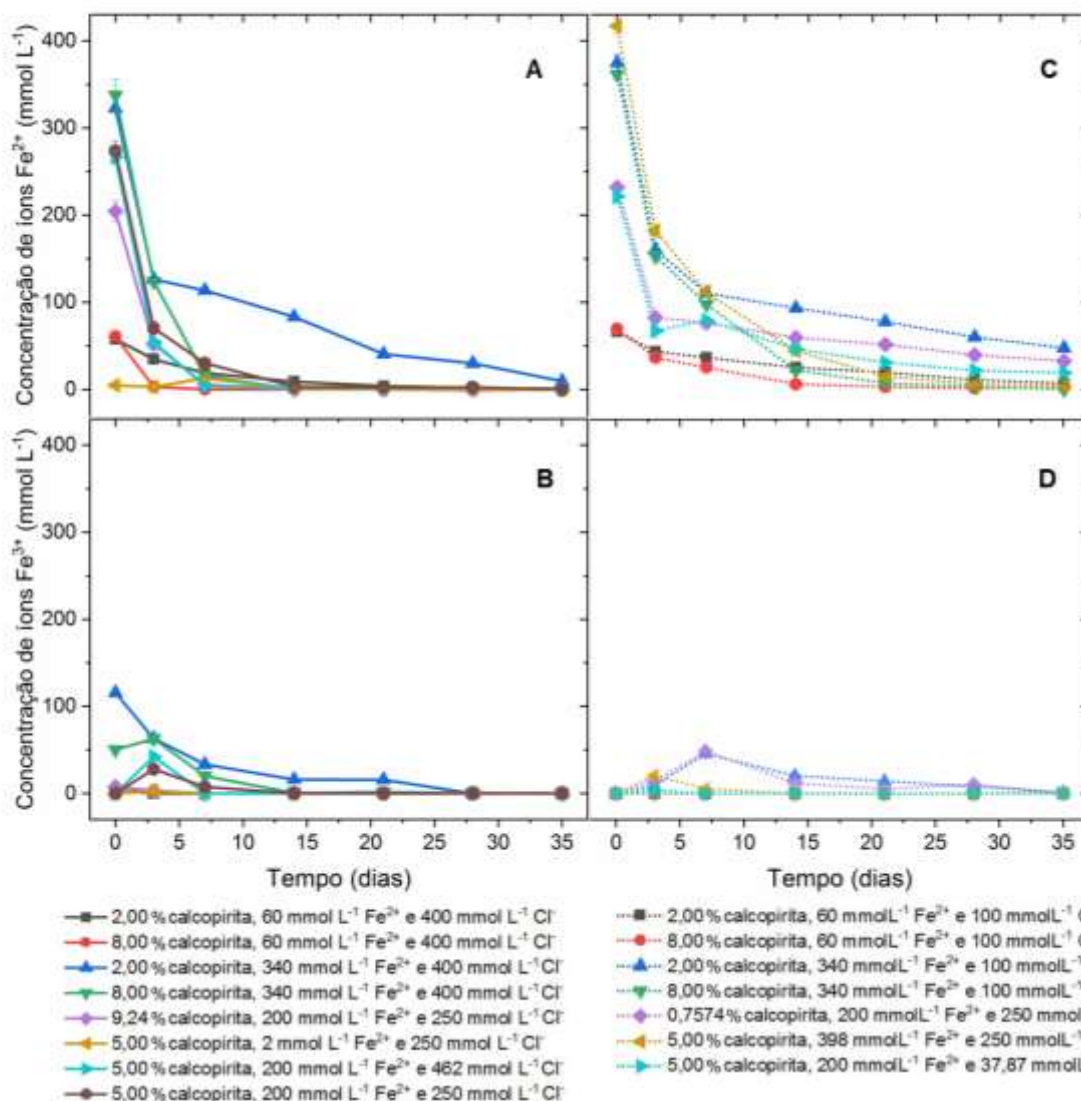
Figura 14 - Variação no potencial dos pares iônicos em solução (Eh) durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe²⁺ e concentração inicial de Cl⁻. Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.



Fonte: próprio autor (2023).

Na Figura 15 estão representadas as variações das concentrações de íons ferrosos (A e C) e das concentrações de íons férricos (B e D) obtidas ao longo do ensaio.

Figura 15 - Variação nas concentrações de íons ferrosos (A e C) e íons férricos (B e D) presentes em solução durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.



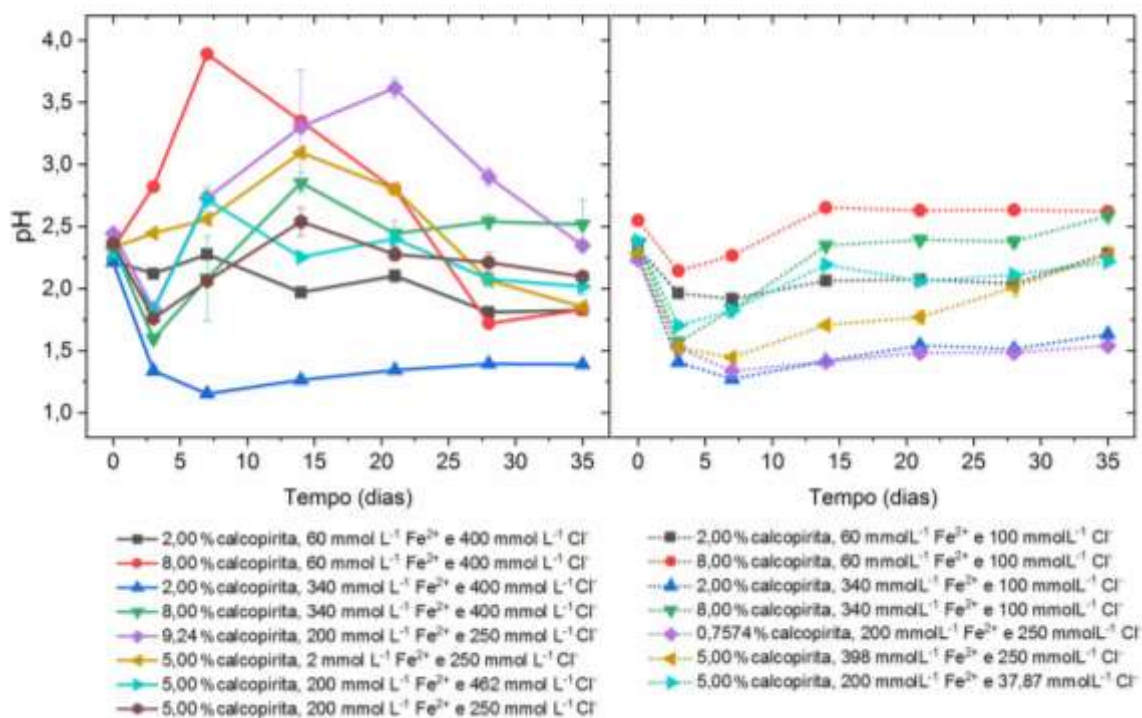
Fonte: próprio autor (2023).

É possível observar que todas as condições estudadas apresentaram comportamento semelhante, em que a concentração de íons ferrosos em solução diminuiu rapidamente logo nos primeiros dias de experimento e foi mantida abaixo de 100 mmol L^{-1} até o final do ensaio (Figuras 15A e 15C). Os íons férricos, por sua vez, tiveram sua concentração em solução baixa e praticamente constante durante todo o experimento (Figuras 15B e 15D). Estes dados indicam que possa ter havido a

precipitação de compostos de ferro, uma vez que estes íons não se mantiveram em solução, tais como jarosita (Equação 13).

A Figura 16 demonstra a variação de pH ao longo do ensaio, enquanto a Figura 17 representa o consumo total de ácido sulfúrico em cada condição estudada. Vale ressaltar que os valores de pH apresentados foram medidos antes do ajuste diário do mesmo.

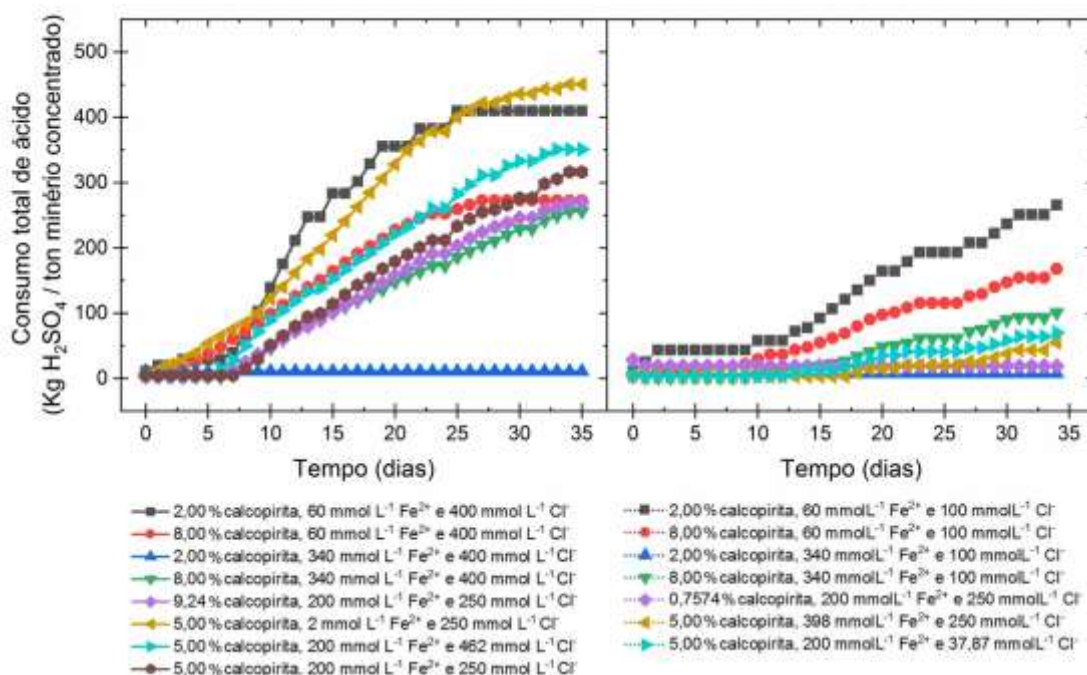
Figura 16 - Variação nos valores de pH ao longo do ensaio de lixiviação durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.



Fonte: próprio autor (2023).

O consumo total de ácido sulfúrico representa a quantidade de ácido que foi utilizada para que o pH fosse mantido em valores próximos a 2 ao longo de todo experimento. O ajuste de pH se faz necessário pois a lixiviação da calcopirita é favorecida em meio ácido. Ressalta-se que, por este motivo, a correção não foi realizada nas condições em que o pH diminuiu de forma espontânea.

Figura 17 - Consumo total de ácido sulfúrico ao longo do ensaio de lixiviação durante 35 dias de lixiviação das condições determinadas por meio de planejamento fatorial composto central. Os parâmetros estudados são densidade de polpa, concentração inicial de Fe^{2+} e concentração inicial de Cl^- . Os resultados obtidos foram divididos em duas partes apenas para facilitar a visualização.



Fonte: próprio autor (2023).

De acordo com os resultados obtidos, é possível observar que quanto maior a concentração de íons cloreto presente no meio lixiviante, maior é a variação do pH (Figura 16). Como consequência ao aumento de pH, o consumo de ácido também aumenta, principalmente nos primeiros dias de ensaio (Figura 17). Entretanto, quando há altas concentrações de íons ferrosos o consumo ácido diminui, mesmo em altas concentrações de cloreto, provavelmente devido à hidrólise do ferro. Este comportamento também foi observado nos estudos conduzidos por Toledo (2022) e pode ser verificado comparando a primeira condição apresentada no gráfico (2,00% calcopirita, 60 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 400 mmol L^{-1} de Cl^-) com outra condição que apresenta a mesma densidade de polpa, mesma concentração de íons cloreto e 400 mmol L^{-1} de íons ferrosos ao invés de 60 mmol L^{-1} . Neste exemplo é possível observar que a primeira condição consumiu cerca de 400kg H_2SO_4 /ton de minério concentrado enquanto a condição de maior concentração de íons ferrosos teve um consumo praticamente nulo.

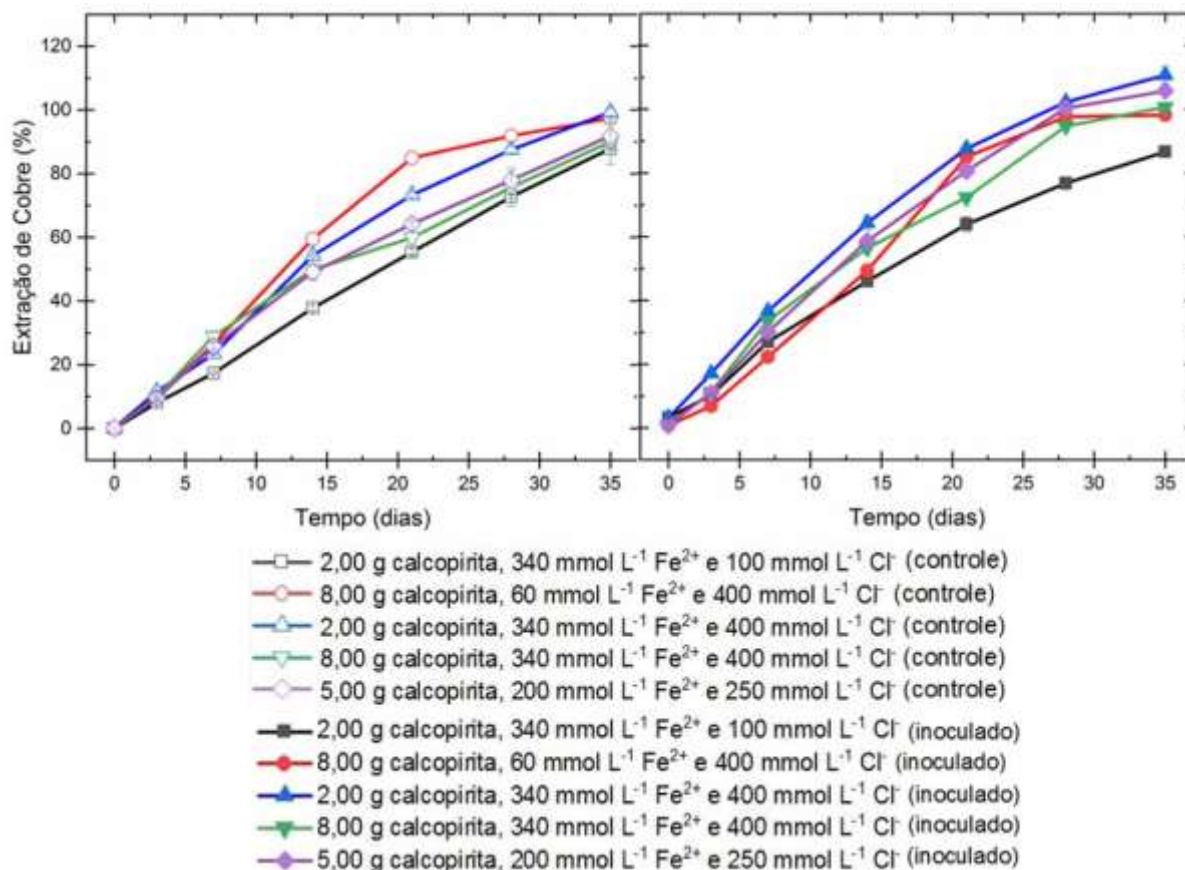
4.3 Ensaios de biolixiviação do concentrado calcopirítico

Na sequência estão representados e discutidos os resultados obtidos por meio dos ensaios de biolixiviação realizados na presença do consórcio de microrganismos termofílicos. As condições foram determinadas por meio da avaliação dos resultados descritos acima, que são provenientes do ensaio de lixiviação em função da densidade de polpa, concentração de íons ferrosos e de íons cloreto. Desta forma, foram escolhidas as condições que resultaram em maiores extrações de cobre e menores consumos ácidos, sendo elas:

- 5,00% calcopirita, 200 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 250 mmol L⁻¹ de Cl⁻.
- 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻.
- 8,00% calcopirita, 60 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻.
- 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻.
- 8,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻.

As extrações de cobre obtidas ao longo do ensaio de biolixiviação estão representadas na Figura 18. Os símbolos abertos representam a variação na extração de cobre dos frascos sem inóculo (controle) e os símbolos fechados representam a variação na extração de cobre dos frascos com microrganismos (inoculado).

Figura 18 - Variação da extração de cobre de nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados) ao longo de 35 dias de lixiviação.



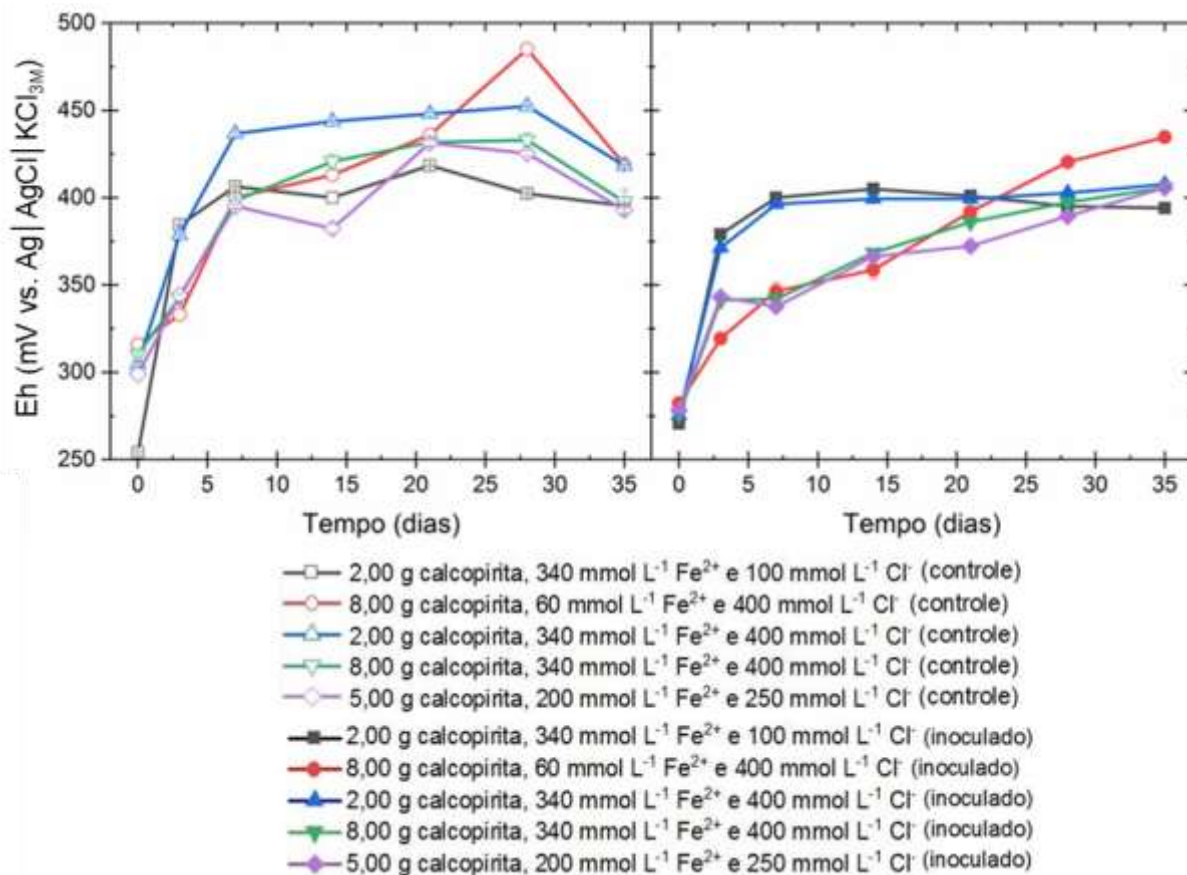
Fonte: próprio autor (2023).

Quando comparado com os resultados obtidos por meio do ensaio de lixiviação (sem inóculo), a presença do consórcio de microrganismos termofílicos resultou em um aumento discreto na cinética de dissolução do concentrado calcopirítico, possibilitando a obtenção de maiores extrações de cobre em um período menor de tempo nas condições do ensaio (Figura 18). Na condição de 5,00% calcopirita, 250 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 200 mmol L⁻¹ de Cl⁻, por exemplo, foi possível atingir 100% de extração do metal em 28 dias na presença de microrganismos, enquanto na condição sem inóculo demorou 35 dias para obtenção da mesma extração. O mesmo ocorreu para as condições de 8,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻, 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ e 8,00% calcopirita, 60 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻. Para a condição de 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mmol L⁻¹ de Cl⁻ não foi observada nenhuma diferença entre a extração de cobre na presença e ausência de microrganismos.

Toledo (2022) conduziu um estudo para avaliar a influência do consórcio de microrganismos termofílicos na extração de cobre contido em concentrado calcopirítico em meio ácido, sem adição de íons ferrosos e de íons cloreto, nas mesmas condições de temperatura utilizadas no presente trabalho. Os resultados obtidos mostraram que em 129 dias foi possível obter aproximadamente 90% de extração de cobre na condição inoculada e cerca de 30% na condição controle, indicando que os microrganismos contribuíram positivamente para a recuperação do metal. Ao comparar estes resultados com os obtidos no presente trabalho (Figura 18), verifica-se que a presença de íons ferrosos e íons cloreto contribuiu para o aumento na cinética de dissolução da calcopirita, sendo possível atingir acima de 90% de extração de cobre com 28 dias, tanto nas condições controle como nas inoculadas.

A Figura 19 mostra que foi possível observar que os potenciais dos pares iônicos em solução se mantiveram dentro da faixa ótima de lixiviação da calcopirita (350-450mV) na maior parte do ensaio, sendo que menores valores foram atingidos quando os microrganismos estiveram presentes. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por outros trabalhos que estudaram a biolixiviação da calcopirita na presença de íons ferrosos ou de íons cloreto (CARNEIRO; LEÃO, 2007; e CHANG-LI *et al.* 2012; MARTINS; PATTO; LEÃO, 2019; TOLEDO, 2022; VELOSO, 2011; WANG *et al.* 2012)

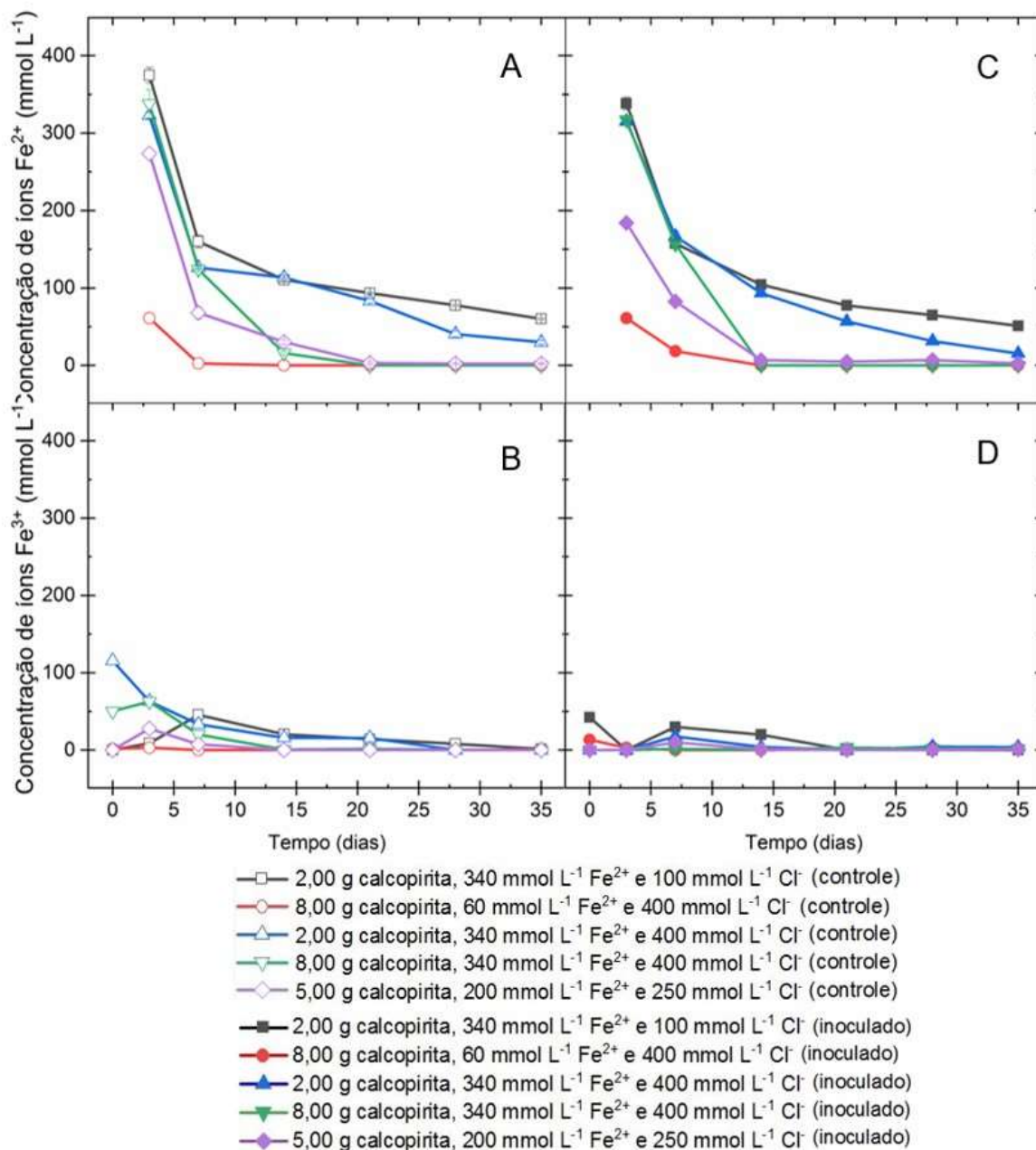
Figura 19 - Variação do potencial dos pares iônicos em solução nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados) ao longo de 35 dias de lixiviação.



Fonte: próprio autor (2023).

A Figura 20 mostra a variação nas concentrações de íons ferrosos e férricos nas condições sem microrganismos (símbolos abertos) e inoculadas (símbolos fechados).

Figura 20 - Variação da concentração de íons ferrosos e férricos (A e B, respectivamente) nos frascos controle (símbolos abertos) e inoculados (C e D, respectivamente - símbolos fechados).



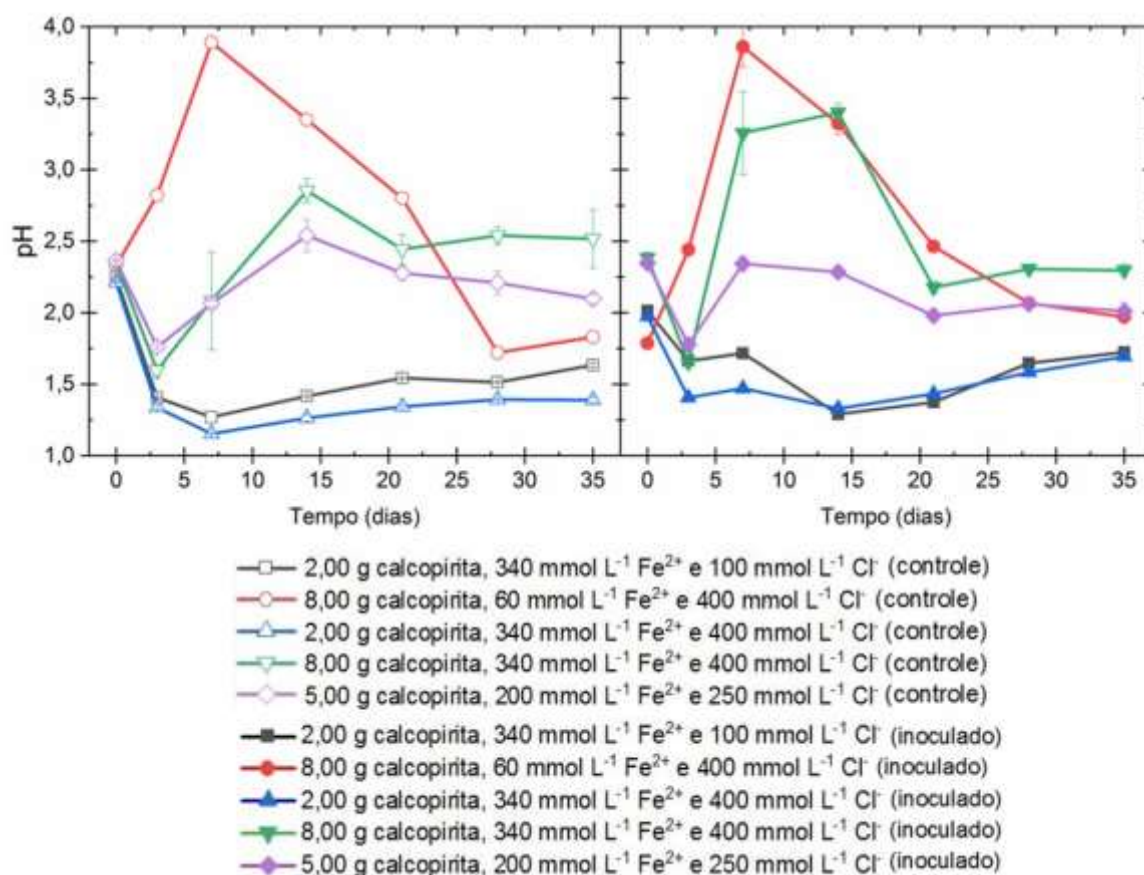
Fonte: próprio autor (2023).

Observa-se que tanto a concentração dos íons ferrosos quanto a concentração dos íons férricos tiveram comportamento similares nas condições controle e inoculadas (Figura 20). Assim como nos outros ensaios realizados neste trabalho, os íons Fe(II) tiveram sua concentração em solução diminuída ao longo do ensaio, embora a concentração de íons Fe(III) permanecesse baixa e constante ao longo do

experimento, podendo indicar que houve a precipitação de compostos de ferro (II) e ferro (III). Além disso, esse comportamento indica a baixa velocidade de oxidação dos íons ferrosos a íons férricos por meio dos microrganismos. Resultados semelhantes foram observados em outros trabalhos que estudaram a biolixiviação da calcopirita na presença de íons cloreto ou de íons ferrosos (CARNEIRO; LEÃO, 2007; CASTRO; DONATI, 2016; MARTINS; PATTO; LEÃO, 2019; VELOSO, 2011).

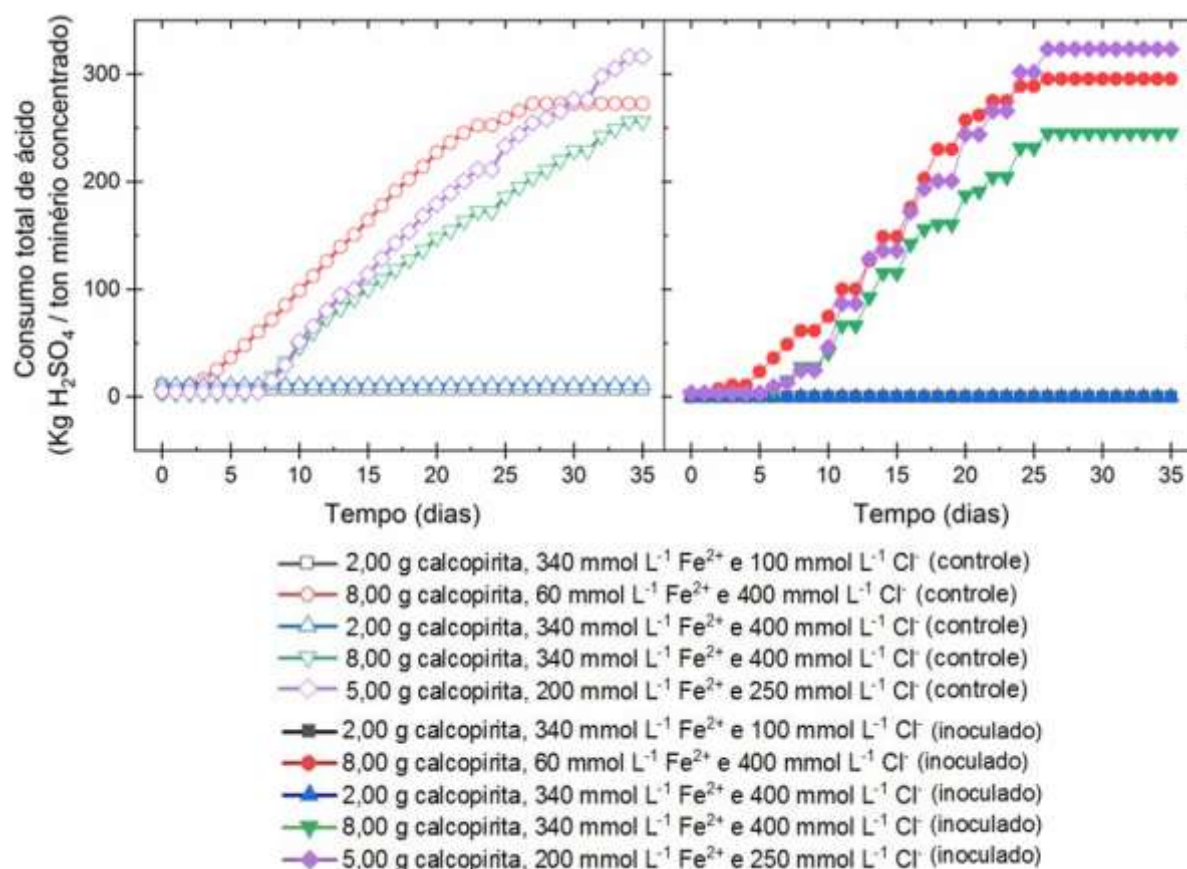
A Figura 21 demonstra a variação de pH ao longo dos ensaios, enquanto a Figura 21 representa o consumo total de ácido sulfúrico em cada condição estudada. Vale ressaltar que os valores de pH apresentados foram medidos antes do ajuste diário do mesmo para 2. A correção não foi realizada nas condições em que o pH diminuiu de forma espontânea, pois a dissolução da calcopirita é favorecida em meio ácido.

Figura 21 - Variação do pH nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados).



Fonte: próprio autor (2023).

Figura 22 – Consumo total de ácido nos frascos de controle (símbolos abertos) e inoculados (símbolos fechados).



Fonte: próprio autor (2023).

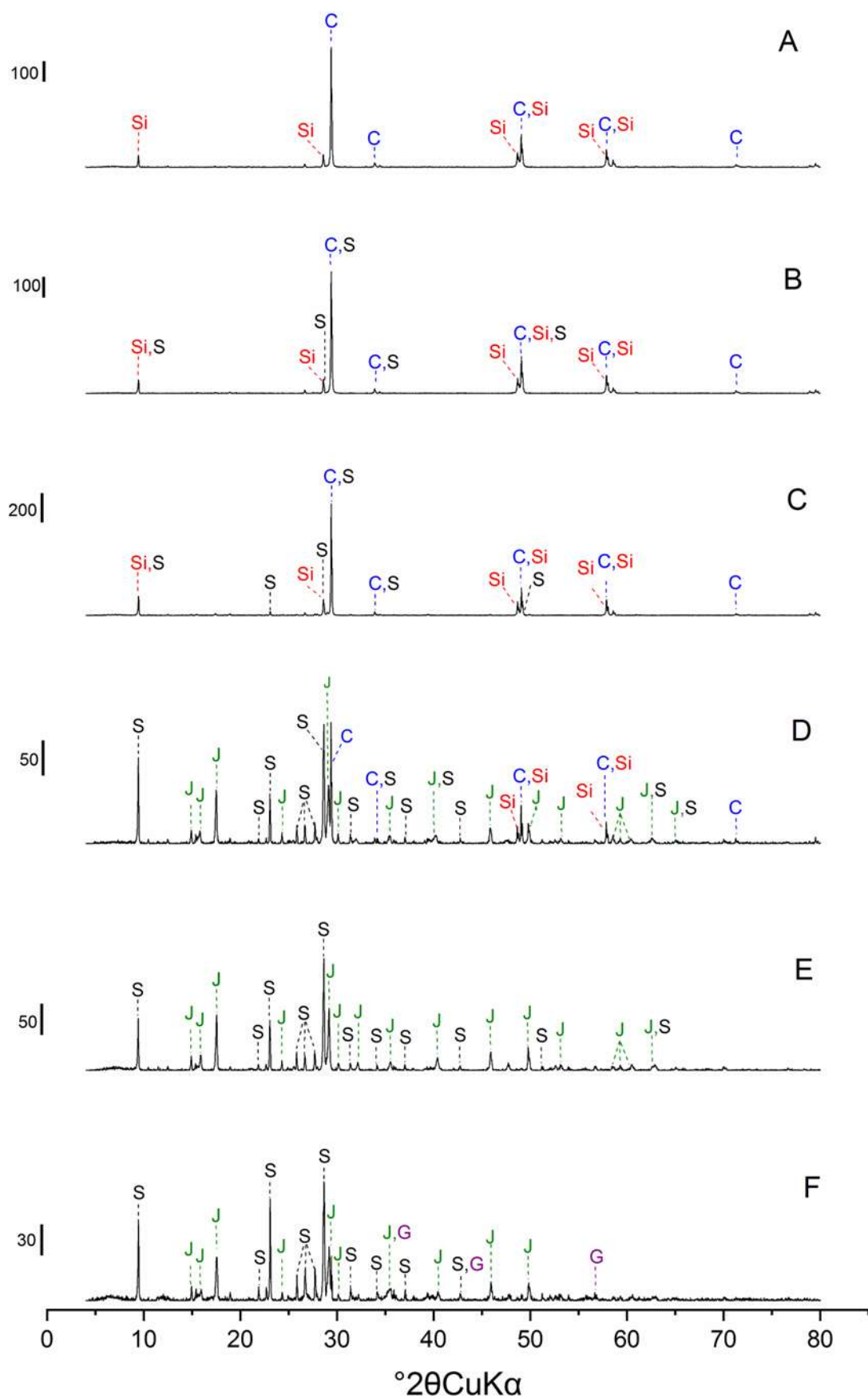
A variação de pH, e consequentemente, o consumo ácido foram semelhantes em ambas as condições (sem inóculo e inoculadas) (Figuras 21 e 22). Nas condições de 5,00% calcopirita, 250 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 200 mmol L⁻¹ de Cl⁻ e 8,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻, por exemplo, o consumo total de ácido se tornou constante entre 21 e 28 dias na presença de microrganismos. Isso ocorre, pois neste mesmo intervalo de tempo, foi possível atingir cerca de 100% de extração de cobre na condição inoculada, cessando a dissolução do concentrado calcopirítico e, consequentemente, o consumo ácido.

4.4 Caracterização dos resíduos obtidos após lixiviação

A Figura 23 mostra o espectro de DRX da amostra de concentrado calcopirítico (Figura 23.A) e os resíduos finais do concentrado calcopirítico após 42 dias de ensaio

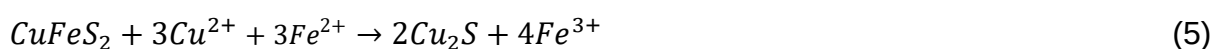
com 0, 50, 100, 250 e 500 mmol L⁻¹ de NaCl em condição abiótica (Figuras 23.B, 23.C, 23.D, 23.E e 23.F, respectivamente).

Figura 23 - Difrátogramas de raios X do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 42 dias de lixiviação com cloreto de sódio nas concentrações de 0 mmol L⁻¹ (B), 50 mmol L⁻¹ (C), 100 mmol L⁻¹ (D), 250 mmol L⁻¹ (E) e 500 mmol L⁻¹ (F). Símbolos: C (calcopirita), Si (dióxido de silício), J (natrojarosita), S (enxofre), G (óxido de ferro(II, III)). As barras verticais mostram as escalas (contagens relativas).

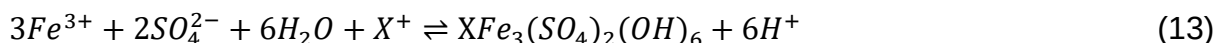


Fonte: próprio autor (2023).

Nas condições de 0 mmol L⁻¹ (Figura 23.B) e 50 mmol L⁻¹ (Figura 23.C) de íons cloreto, observa-se que o espectro de DRX permaneceu muito semelhante ao espectro da calcopirita (Figura 23.A) e indicou que houve formação de novas fases nessas condições, conforme mostrado nas Figuras 23.B e 23.C. Nestas mesmas condições (0 e 50 mmol L⁻¹ de íons cloreto), a presença de enxofre foi detectada e é um produto da lixiviação da calcopirita, conforme mostrado nas Equações 5, 6 e 7 e relatado em outros estudos (DUTRIZAC, 1989; KHOSHKHOO *et al.*, 2014; KLAUBER *et al.*, 2001).



Na condição de 100 mmol L⁻¹ de íons cloreto (Figura 23.D), foram encontrados enxofre e jarosita como novas fases cristalinas, sendo que a jarosita é formada por meio da hidrólise de íons férricos, conforme demonstrado na Equação 13.



Onde X pode ser Na⁺, NH₄⁺, K⁺ H₃O⁺.

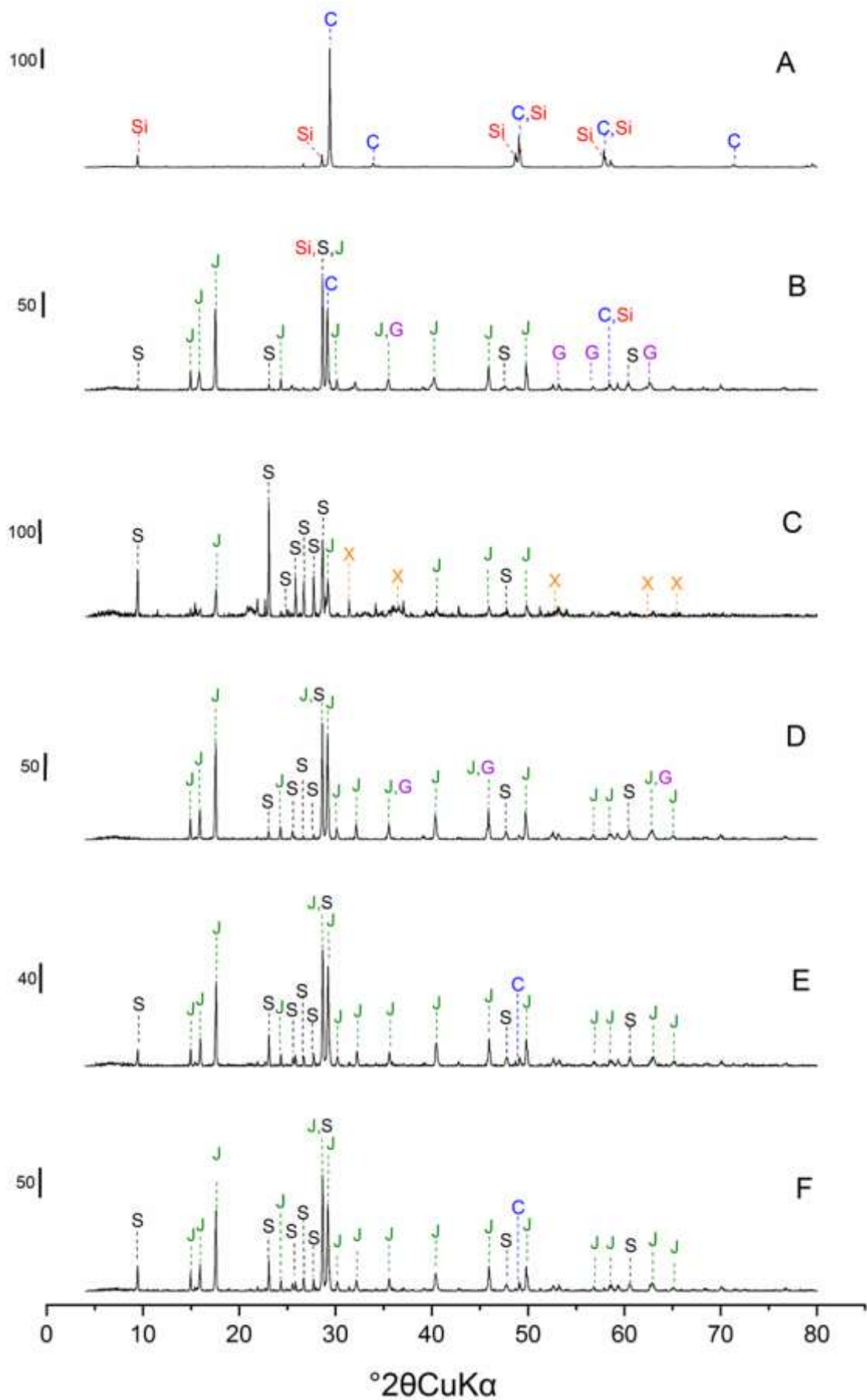
No caso do presente trabalho, a jarosita encontrada é a natrojarosita devido a presença de cloreto de sódio no meio lixiviante e está de acordo com os achados em outros trabalhos (CARNEIRO e LEÃO, 2007; CHANG-LI *et al.*, 2012).

Nas condições de 250 e 500 mmol L⁻¹ de íons cloreto (Figuras 23.E e 23.F, respectivamente), não é mais observada a presença de calcopirita devido à dissolução total do concentrado mineral, conforme mostrado na Figura 3. Além de enxofre e natrojarosita, na condição de 500 mmol L⁻¹ de íons cloreto foi detectado óxido de ferro (II,III) (Fe₃O₄) provenientes da hidrólise de Fe³⁺ (CÓRDOBA *et al.*, 2008; KHOSHKHOO *et al.*, 2014).

A Figura 24 mostra o espectro de DRX da amostra de concentrado calcopirítico (Figura 24.A) e os resíduos finais da lixiviação sem microrganismos com 2,00%

calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.B), 8,00% calcopirita, 60 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.C), 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.D), 8,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.E) e 5,00% calcopirita, 200 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 250 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 23.F).

Figura 24 - Difratoformas de raios X do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 35 dias de lixiviação com 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (B), 8,00% calcopirita, 60 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (C), 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (D), 8,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (E) e 5,00% calcopirita, 200 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 250 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (F). Símbolos: C (calcopirita), Si (dióxido de silício), J (natrojarosita), S (enxofre), G (óxido de ferro (II, III), óxido de ferro (III) hidratado) e X (cloreto de cobre (I)). As barras verticais mostram as escalas (contagens relativas).



Fonte: próprio autor (2023).

Na condição de 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.B), foram detectadas novas fases cristalinas de enxofre elementar, natrojarosita e óxido de ferro (II,III).

Na condição de 8,00% calcopirita, 60 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.C), não foram detectados os picos referentes ao concentrado calcopirítico, demonstrando que sua dissolução foi completa, conforme mostrado na Figura 18. Além disso, foi possível observar natrojarosita em menor quantidade devido à baixa concentração inicial de íons ferrosos no sistema, e enxofre em maior quantidade quando comparado a condições com menor densidade de polpa, uma vez que o aumento da quantidade de concentrado calcopirítico no sistema leva à maior formação de enxofre, conforme mostrado nas Equações 5, 6 e 7. Diferente das demais condições, foi possível detectar cloreto de cobre (I). Conforme discutido anteriormente, os íons cloreto estabilizam os íons Cu⁺ em solução por meio da formação de complexos de cloreto de cobre. Desta forma, o aumento na quantidade de concentrado calcopirítico proporciona um aumento na concentração de cobre em solução, possibilitando a formação de complexos do metal com os íons cloreto, explicando assim o aparecimento do mesmo no resíduo. Ressalta-se que não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que detectou a presença de cloreto de cobre (I) por meio de DRX.

O resíduo proveniente da condição de 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.D) não apresentou os picos referentes ao concentrado calcopirítico, demonstrando que sua dissolução foi completa, conforme mostrado na Figura 18. Foram detectados enxofre elementar, natrojarosita e óxido de ferro (III) hidratado.

Por fim, os resíduos provenientes da lixiviação nas condições de 8,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.E) e 5,00% calcopirita, 200 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 250 mmol L⁻¹ de Cl⁻ (Figura 24.F) apresentaram espectros semelhantes. Assim como em outras condições, foram detectados natrojarosita e enxofre elementar.

Nas amostras analisadas, exceto naquelas em que houve baixa dissolução do concentrado calcopirítico, foram encontrados jarosita e enxofre elementar, que são espécies consideradas como passivantes por diversos pesquisadores (CASTRO; DONATI, 2016; LI *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2019). Nas condições estudadas neste trabalho, não foi observado efeito passivador por parte destas espécies, uma vez que

não interferiram na extração do cobre proveniente do concentrado calcopirítico, assim como relatado em outros estudos (MARTINS; PATO; LEÃO, 2019; O'CONNOR; EKSTEEN, 2020; TOLEDO, 2022).

5 CONCLUSÃO

O consórcio de microrganismos termofílicos utilizado na lixiviação do concentrado calcopirítico se mostrou tolerante a todas as concentrações de cloreto de sódio utilizadas (50, 100, 250 e 500 mmol L⁻¹), sendo capaz de aumentar a cinética de extração de cobre em relação as condições controle (sem inóculo). Na condição de maior concentração de íons cloreto, por exemplo, foi possível obter 100% de extração de cobre em 21 dias de ensaio nos frascos inoculados, enquanto nos frascos de controle foi obtido 84% de extração do metal. A melhora na cinética de dissolução do concentrado calcopirítico pode ser atribuída a baixa velocidade de oxidação dos íons ferrosos a íons férricos por meio dos microrganismos presentes, contribuindo para a manutenção do potencial dos pares iônicos em solução dentro da faixa ótima para a lixiviação da calcopirita, favorecendo a dissolução da mesma.

Ao avaliar a dissolução do concentrado calcopirítico em função da densidade de polpa, concentração dos íons ferrosos e concentração dos íons cloreto, foi observado maiores extrações de cobre associadas a maiores concentrações de íons cloreto presentes. Isso ocorre pois o aumento na concentração dos íons cloreto favorece a formação de complexos de cloreto de cobre que estabilizam os íons Cu(I) em solução, permitindo que o par redox Cu(II)/Cu(I) possa contribuir para a dissolução da calcopirita e conseqüentemente aumentar a extração de cobre contido no concentrado. Em relação a presença dos íons ferrosos, foi observado que o aumento na concentração destes íons resultou em menores consumos ácidos, possivelmente devido a produção de prótons por meio das reações de hidrólise do ferro. A densidade de polpa, por sua vez, limitou a extração de cobre quando assumiu maiores valores (8,00% e 9,24%), pois a massa de concentrado calcopirítico se tornou muito grande para o volume de solução disponível, prejudicando a interação das partículas do sólido (concentrado calcopirítico) com líquido (meio lixiviante) por falta de espaço. Além disso, a agitação orbital foi pouco efetiva nestas condições de densidade de polpa, fazendo com que o concentrado não ficasse distribuído de forma homogênea na solução lixiviante.

Nas condições propostas para avaliar a extração de cobre na presença do consórcio termofílico em função da densidade de polpa, concentração dos íons ferrosos e concentração dos íons cloreto, notou-se que a presença dos

microrganismos diminuiu em 7 dias a recuperação de 100% do cobre contido no concentrado calcopirítico quando comparado com a condição controle.

Assim como em outros estudos presentes na literatura que abordaram a lixiviação da calcopirita contendo íons cloreto ou íons ferrosos no meio lixiviante, os resultados de DRX mostraram que a presença de espécies formadas no processo de extração de cobre, como enxofre elementar e jarosita, não limitaram a dissolução do concentrado calcopirítico, não causando, portanto, passivação mineral.

Dentre todas as condições estudadas, a mais promissora foi a de 2,00% calcopirita, 340 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mmol L⁻¹ de Cl⁻ uma vez que foi possível obter aproximadamente 100% de extração do cobre em 28 dias, com consumo de ácido sulfúrico próximo de zero, diferente das demais condições que apresentaram elevado consumo ácido apesar de altas extrações. Esta condição se torna interessante por dois principais motivos: o primeiro é que não havendo necessidade de correção acida, os riscos de transporte e manipulação deste reagente são majoritariamente diminuídos. Sob o ponto de vista econômico, espera-se que haja diminuição de custos do processo de extração de cobre devido a redução da quantidade de ácido necessária.

Nesta condição, outro ponto relevante é a possibilidade de utilização de água do mar como alternativa à água doce, contribuindo para melhora na extração do cobre e minimizando os impactos ambientais e econômicos causados pelos períodos de seca nos países produtores.

Vale ressaltar que os resultados obtidos por meio deste trabalho se aplicam as condições aqui testadas e, portanto, novos estudos em maiores escalas devem ser conduzidos para avaliar a aplicabilidade das mesmas em escala industrial, uma vez que o comportamento dos sistemas poderá ser diferente em escalas maiores, devido à fatores como disponibilidade de oxigênio, volume e agitação.

REFERÊNCIAS

- BABA, A. A. *et al.* A review on novel techniques for chalcopryrite ore processing. **International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing**, v. 1, n. 1, p. 1-16, 2012.
- BEVILAQUA, D. *et al.* Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopryrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 1-13, 2013.
- BEVILAQUA, D.; LAHTI-TOMMILA, H.; GARCIA, O.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Bacterial and chemical leaching of chalcopryrite concentrates as affected by the redox potential and ferric/ferrous iron ratio at 22°C. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 132, p. 1–7, Nov. 2014.
- BOBADILLA-FAZZINI, R. A. *et al.* *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* strain Cutipay enhances chalcopryrite bioleaching under moderate thermophilic conditions in the presence of chloride ion. **AMB Express**, v. 4, n. 1, p. 84, 2014.
- BONAN, M. *et al.* Chalcopryrite leaching by CuCl_2 in strong NaCl solutions. **Metallurgical Transactions B**, v. 12, n. 2, p. 269-274, 1981.
- 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.
- BULAEV, A. *et al.* Effect of sodium chloride on copper bioleaching from sulfide minerals and concentrates. **International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM**, v. 19, n. 1.3, p. 799-804, 2019.
- CARNEIRO, M. F. C.; LEÃO, V. A. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopryrite leached with ferric sulphate. **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 3-4, p. 73-82, 2007.
- CASTRO, C.; DONATI, E. Effects of different energy sources on cell adhesion and bioleaching of a chalcopryrite concentrate by extremophilic archaeon *Acidianus copahuensis*. **Hydrometallurgy**, v. 162, p. 49-56, 2016.
- CERDA, C. P. *et al.* Effect of pretreatment on leaching primary copper sulfide in acid-chloride media. **Minerals**, v. 8, n. 1, p. 1-14, 2018.
- CHANG-LI, L. *et al.* Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopryrite bioleached by the extreme thermophile *Acidianus manzaensis*. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 462-467, 2012.
- CISTERNAS, L. A.; GÁLVEZ, E. D. The use of seawater in mining. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 1, p. 18-33, 2018.
- COMISIÓN CHILENA DEL COBRE. Mercado chileno del ácido sulfúrico al año 2029. Chile, 2020.
- CÓRDOBA, E. M. *et al.* Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. **Hydrometallurgy**, v. 93, n. 3-4, p. 88-96, 2008.

CRUNDWELL, F. K. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopyrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 54, n. 3, p. 279-288, 2015.

DONATI, E. R.; SAND, W. (Ed.). **Microbial processing of metal sulfides**. Springer Science & Business Media, 2007.

DUARTE, A. P. **Classificação das barragens de contenção de rejeitos de mineração e de resíduos industriais no estado de Minas Gerais em relação ao potencial de risco**. 2008. Dissertação (Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

DUTRIZAC, J. E. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. **Metallurgical Transactions B**, v. 12, n. 2, p. 371-378, 1981.

HALINEN, A. K. *et al.* Heap bioleaching of a complex sulfide ore: Part I: Effect of pH on metal extraction and microbial composition in pH-controlled columns. **Hydrometallurgy**, v. 98, n. 1-2, p. 92-100, 2009.

HARAHUC, L.; LIZAMA, H. M.; SUZUKI, I. Selective inhibition of the oxidation of ferrous iron or sulfur in *Thiobacillus ferrooxidans*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 3, p. 1031-1037, 2000.

HIROYOSHI, N. *et al.* Improved chalcopyrite leaching through optimization of redox potential. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 47, n. 3, p. 253-258, 2008.

HIROYOSHI, N.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A model for ferrous promoted chalcopyrite leaching. **Hydrometallurgy**, v. 57, n. 1, p. 31-38, 2000.

HUYNH, D. *et al.* Effect of sodium chloride on *Leptospirillum ferriphilum* DSM 14647T and *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* DSM 9293T: growth, iron oxidation activity and bioleaching of sulfidic metal ores. **Minerals Engineering**, v. 138, p. 52-59, 2019.

JOHNSON, D. B.; GRAIL, B. M.; BONNEFOY, V. New insights into salt-tolerance in acidophilic iron-oxidising bacteria. **Advanced Materials Research**. V. 1130, p. 3-6, 2005

JORJANI, E.; GHAREMAN, A. Challenges with elemental sulfur removal during the leaching of copper and zinc sulfides, and from the residues; a review. **Hydrometallurgy**, v. 171, p. 333-343, 2017.

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, n. 1-4, p. 1-17, 2008.

KHOSHKHOO, M. *et al.* Chalcopyrite leaching and bioleaching: an X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) investigation on the nature of hindered dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 220-227, 2014.

LATORRE, M. *et al.* The bioleaching potential of a bacterial consortium. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 659-666, 2016.

LI, Y. *et al.* A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 197, p. 1-32, 2013.

LIANG, C.-L. *et al.* Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile *Acidianus manzaensis*. **Hidrometallurgy**, v. 110, p. 462-467, 2012.

LIU, H.-C. *et al.* Comparative study of S, Fe and Cu speciation transformation during chalcopyrite bioleaching by mixed mesophiles and mixed thermophiles. **Minerals Engineering**, v. 106, p. 22-32, 2017.

LIU, H. *et al.* Collaborative effects of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and ferrous ions on the oxidation of chalcopyrite. **Chemical Geology**, v. 493, p. 109-120, 2018.

MA, L. *et al.* Co-culture microorganisms with different initial proportions reveal the mechanism of chalcopyrite bioleaching coupling with microbial community succession. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 121-130, 2017.

MARTINS, F. L.; PATTO, G. B.; LEÃO, V. A. Chalcopyrite bioleaching in the presence of high chloride concentrations. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, n. 7, p. 2333-2344, 2019.

MASAKI, Y. *et al.* Microbiological redox potential control to improve the efficiency of chalcopyrite bioleaching. **Geomicrobiology Journal**, v. 35, n. 8, p. 648-656, 2018.

MOSIER, A. C. *et al.* Metabolites associated with adaptation of microorganisms to an acidophilic, metal-rich environment identified by stable-isotope-enabled metabolomics. **MBio**, v. 4, n. 2, p. 1-8, 2013.

MORENO, P. A. *et al.* The use of seawater as process water at Las Lucas copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). **Minerals Engineering**, v. 24, n. 8, p. 852-858, 2011.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014. 1328 p.

NGUYEN, V. K. *et al.* Bioleaching of arsenic and heavy metals from mine tailings by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus spp.* **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 451-458, 2015.

NICOL, M.; MIKI, H.; ZHANG, S. The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Voltammetry. **Hidrometallurgy**, v. 171, p. 198-205, 2017.

NOGUCHI, H.; OKIBE, N. The role of bioleaching microorganisms in saline water leaching of chalcopyrite concentrate. **Hidrometallurgy**, v. 195, p. 105397, 2020.

O'CONNOR, G. M.; EKSTEEN, J. J. A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching. **Minerals Engineering**, v. 154, p. 106401, 2020.

REA, S. M. *et al.* Salt-tolerant microorganisms potentially useful for bioleaching operations where fresh water is scarce. **Minerals Engineering**, v. 75, p. 126-132, 2015.

RUIZ, M. C.; MONTES, K. S.; PADILLA, R. Chalcopyrite leaching in sulfate–chloride media at ambient pressure. **Hydrometallurgy**, v. 109, n. 1-2, p. 37-42, 2011.

SADEGHIEH, S. M.; AHMADI, A.; HOSSEINI, M. R. Effect of water salinity on the bioleaching of copper, nickel and cobalt from the sulphidic tailing of Golgohar Iron Mine, Iran. **Hydrometallurgy**, v. 198, p. 105503, 2020.

SANTOS, A. L. A. *et al.* Effect of redox potential on chalcopyrite dissolution imposed by addition of ferrous ions. **Eclética Química Journal**, v. 42, n. 1, p. 40-50, 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomsom Learning, 2006. 1070 p.

SILVA, L. A. *et al.* Cobre: produção industrial e aplicações. **Química Nova**, v. 42, p. 1154-1161, 2020.

TAO, J. *et al.* An integrated insight into bioleaching performance of chalcopyrite mediated by microbial factors: Functional types and biodiversity. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124219, 2021.

THOMEO, Y. M. **Otimização da lixiviação de minério calcopirítico concentrado em condição mesofílica**. 2021. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2021.

TURAN, M. D.; BOYRAZLI, M.; ALTUNDOĞAN, H. S. Improving of copper extraction from chalcopyrite by using NaCl. **Journal of Central South University**, v. 25, n. 1, p. 21-28, 2018.

TOLEDO, A. G. R. *et al.* New insights into oxidative-reductive leaching of chalcopyrite concentrate using a central composite factorial design. **Minerals Engineering**, v. 180, p. 107467, 2022.

TOLEDO, A. G. R. **Biolixiviação do minério de calcopirita pela perspectiva da eletroquímica de semicondutores**. 2022. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2022.

VELOSO, T. C. **Biolixiviação de sulfetos secundários de cobre a partir da utilização de micro-organismos termófilos extremos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto, 2011.

WANG, L. *et al.* Synergetic bioleaching of copper sulfides using mixed microorganisms and its community structure succession. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118689, 2020.

WANG, Y. *et al.* Bioleaching of chalcopyrite by defined mixed moderately thermophilic consortium including a marine acidophilic halotolerant bacterium. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 348-354, 2012.

WATLING, H. R.; SHIERS, D. W.; ZHANG, G. J. Microbial behaviour under conditions relevant to heap leaching: Studies using the sulfur-oxidising, moderate thermophile *Acidithiobacillus caldus*. **Hydrometallurgy**, v. 127, p. 104-111, 2012.

WATLING, H. R. *et al.* Saline-water bioleaching of chalcopyrite with thermophilic, iron (II)-and sulfur-oxidizing microorganisms. **Research in Microbiology**, v. 167, n. 7, p. 546-554, 2016.

WINAND, R. Chloride hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 27, n. 3, p. 285-316, 1991.

YOO, K. *et al.* Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 6, p. 471-477, 2010.

ZAMMIT, C. M. *et al.* Bioleaching in brackish waters—effect of chloride ions on the acidophile population and proteomes of model species. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 1, p. 319-329, 2012.

ZHAO, H. *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, 2015c.

ZHAO, H. *et al.* Effect of solution compositions on optimum redox potential in bioleaching of chalcopyrite by moderately thermophilic bacteria. In: **Rare Metal Technology 2015**. Springer, Cham, 2015b. p. 225-227.

ZHAO, H. *et al.* The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. **Minerals Engineering**, v. 136, p. 140-154, 2019.

ZHONG, S.; LI, Y. An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 4, p. 3487-3494, 2019.