

BIO-OXIDAÇÃO DE CONCENTRADO REFRAATÓRIO DE OURO POR *SULFOBACILLUS THERMOSUFIDOOXIDANS* COM FOCO NO COMPORTAMENTO DO ANTIMÔNIO

Suzimara Reis Silva ¹
Liliane Coelho de Carvalho ¹
Flávio Luiz Martins ¹
Romeu Marra Giardini ¹
Versiane Albis Leão ^{1*}

Resumo

Foi investigada a bio-oxidação de um concentrado sulfetado de ouro contendo pirita, estibinita, gudmundita e arsenopirita por *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293). Foram avaliados os efeitos da concentração inicial de íons Fe^{2+} (0 g L^{-1} – $10,0 \text{ g L}^{-1}$) e do pH da suspensão (1,50, 1,75 e 2,00) na eficiência de bio-oxidação do concentrado, através do acompanhamento da extração de arsênio e da análise dos produtos de bio-oxidação. Os ensaios foram realizados em mesa agitadora termostatizada, a uma temperatura de 47°C e sob agitação de 150 min^{-1} . Foi possível inferir que a suplementação com 10 g/L de Fe^{2+} (como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) resultou na mais eficiente oxidação dos sulfetos. No estudo do efeito do pH, a maior solubilização de arsênio foi constatada em pH 1,75. As análises de DRX e MEV-EDS dos produtos de bio-oxidação confirmaram: (i) o efeito catalítico dos micro-organismos na oxidação da pirita e da arsenopirita; (ii) a baixa reatividade dos sulfetos de antimônio; (iii) a necessidade de suplementação de íons Fe^{2+} e (iv) melhores resultados de bio-oxidação em pH 1,75 e 2,0 em relação ao pH 1,5.

Palavras-chave: Bio-oxidação; *S. thermosulfidooxidans*, sulfeto, arsênio, antimônio.

BIO-OXIDATION OF A REFRACTORY GOLD CONCENTRATE BY *SULFOBACILLUS THERMOSUFIDOOXIDANS* FOCUSING IN THE BEHAVIOUR OF ANTIMONY

Abstract

The bio-oxidation of a gold concentrate containing pyrite, stibnite and arsenopyrite by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293) was investigated. The effects of the initial Fe^{2+} concentration (0 g L^{-1} - 10.0 g L^{-1}) and pH (1.50, 1.75 and 2.00) in the biooxidation of the sulphide concentrate were assessed through both arsenic extractions and the analysis of bio-oxidation products. The bio-oxidation tests were performed at 47°C under stirring (150 min^{-1}) in a temperature controlled shaker. It was inferred that the presence of 10 g/L Fe^{2+} (as $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) resulted in the most efficient sulphide oxidation. When the effect of pH was analyzed, the highest arsenic dissolution was observed at pH 1.75. XRD and SEM-EDS analysis of bio-oxidation products confirmed: (i) the catalytic effect of micro-organisms on the oxidation of pyrite and arsenopyrite; (ii) the low reactivity of antimony sulphides, (iii) the necessity of ferrous iron supplementation and (iv) better oxidation results at pH 1.75 and 2.0 as compared to pH 1.50.

Key-words: Bio-oxidation; *S. thermosulfidooxidans*, sulphides, arsenic, antimony.

1 INTRODUÇÃO

Os sulfetos como a pirita (FeS_2) e a arsenopirita (FeAsS), são constituintes frequentes em minérios auríferos. Usualmente, o íon cianeto não tem acesso ao ouro nestes

sulfetos (minério refratário), o que exige a realização de uma etapa de pré-tratamento, antes da cianetação. Dentre os pré-tratamentos de minérios refratários de ouro inclui-se

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

*Autor correspondente: versiane@ufop.edu.br



2176-1523 © 2020. Silva et al. Publicado pela ABM. Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

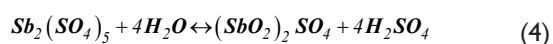
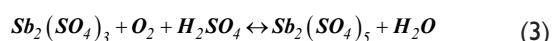
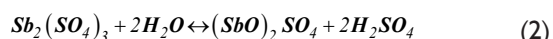
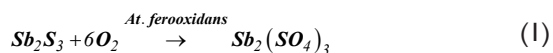
a bio-oxidação, a qual é caracterizada pelo emprego de micro-organismos capazes de oxidar os sulfetos minerais e, assim, expor o ouro retido na estrutura cristalina dos minerais ao agente lixiviante [1].

Várias espécies de micro-organismos com habilidade de oxidar Fe^{2+} e/ou compostos sulfetados já foram identificadas [2]. Dentre eles, a espécie mesófila *Acidithiobacillus ferrooxidans* é a mais utilizada em estudos de oxidação bacteriana de sulfetos [3]. Entretanto, a fim de melhorar a cinética de dissolução em relação à apresentada nos sistemas contendo bactérias mesófilas, o uso de micro-organismos termófilos aparece como uma alternativa promissora [4].

Durante a bio-oxidação de sulfetos contendo ferro (p.ex. pirita e arsenopirita), ocorrem dois processos concomitantemente: (i) dissolução dos sulfetos, com consequente liberação de Fe e As e a formação de SO_4^{2-} e (ii) precipitação de fases secundárias contendo tais constituintes [5-7]. A formação de jarosita contendo arsênio é comumente mencionada na literatura [5,6,8-10], a qual é solução sólida substitucional de elementos constituintes da jarosita [9]. Em sistemas de biolixiviação/bio-oxidação, a formação de precipitados férricos é fortemente influenciada pelo pH, temperatura e concentração de íons férricos, sendo que uma elevação na temperatura ou no valor do pH favorece a formação destes precipitados [5,11].

Os micro-organismos envolvidos nos processos de bio-oxidação de sulfetos minerais podem sofrer efeitos deletérios na presença de elementos tóxicos em solução, tais como, arsênio, antimônio, cobre, zinco e prata [6]. Quanto ao antimônio (Sb), elemento pertencente ao grupo 15 da tabela periódica, é um semi-metal e, apesar do mesmo apresentar uma variedade de estados de oxidação (-3; 0; 3; 5), ele é encontrado usualmente sob a forma pentavalente e trivalente em sistemas ambientais e biológicos [12]. A presença deste elemento em minérios submetidos à processos de bio-oxidação é verificada, principalmente, na forma de estibinita (Sb_2S_3) e gudmundita (FeSbS).

A capacidade de *Acidithiobacillus ferrooxidans* em oxidar estibinita é relatada na literatura [13,14]. Além disso, ambos estudos reportam que no decurso da bio-oxidação de estibinita, o íon Sb^{3+} é oxidado a Sb^{5+} , levando a formação de óxidos e hidróxidos de antimônio, pouco solúveis ($(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ e $(\text{SbO}_2)_2\text{SO}_4$), conforme descrito nas Equações 1 a 4 [13]:



Os trabalhos desenvolvidos por Torma e Gabra [13] e Luptáková et al. [14] não fazem menção sobre os possíveis efeitos deletérios do antimônio no processo de bio-oxidação.

Por outro lado, Tsaplina et al. [15] relataram o efeito prejudicial do elemento na bio-oxidação de concentrados de sulfetos auríferos. Além disso, os autores enfatizam os possíveis efeitos deletérios do Sb aos micro-organismos. Motivados por estes aspectos, eles investigaram o efeito da concentração de Sb (0,84% a 29,95% de sulfeto de antimônio; 0,47% a 2,5% de sulfeto de ferro e 0,01% a 0,4% de sulfeto de arsênio.) na bio-oxidação da amostra mineral, utilizando uma cultura mista de micro-organismos, composta por *Sulfobacillus ssp*, *Leptospirillum ssp* e *Ferroplasma ssp*. Foi constatado que os micro-organismos cresceram efetivamente e foram capazes de oxidar os minérios, independentemente do teor de sulfeto de antimônio contido nas amostras. No entanto, observou-se melhores resultados de lixiviação de Sb (86,2%; 81,3% e 78,2%) para as amostras contendo baixo teor de sulfeto de antimônio (2,89%; 6,91% e 0,84%, respectivamente). Além disso, os autores concluíram que quanto menor o teor de sulfetos de ferro e arsênio, maior a lixiviação de antimônio.

É importante ressaltar que, embora a bio-oxidação de minérios contendo Sb seja documentada na literatura, ainda se verifica um volume reduzido de estudos, principalmente utilizando micro-organismos termófilos. Nesse contexto, o presente trabalho visa estudar a bio-oxidação de um concentrado sulfetado contendo ferro, antimônio e arsênio pela bactéria termófila moderada *S. thermosulfidooxidans*, a fim de avaliar o efeito da concentração inicial de sulfato ferroso e do pH sobre a bio-oxidação, sobretudo no comportamento do antimônio, bem como de seu sulfeto durante o processo de oxidação microbiana.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de bio-oxidação foram realizados com uma amostra de concentrado de flotação com tamanho de partícula 100% inferior a 0,037 mm. A caracterização mineralógica obtida por difração de raios-X (DRX), identificou a presença de muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), clorita ($(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_{12}(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$), quartzo (SiO_2), arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS_2), estibinita (Sb_2S_3) e gudmundita (FeSbS) na amostra. As análises de DRX foram conduzidas em amostras na forma de pó usando um difratômetro convencional (PanAnalytical, modelo Empirean), com radiação $\text{CuK}\alpha$, intervalo angular (2θ): 8-80. A interpretação dos difratogramas foi realizada através de comparações com os padrões do banco de dados (JCPDS) com a utilização do software "X'Pert HighScore", versão 1.0.

De acordo com a análise química via ICP-OES (Varian 725-ES), os teores dos elementos principais foram: Fe ($10,58 \pm 0,16\%$), As ($1,88 \pm 0,04\%$), Sb ($3,16 \pm 0,65\%$). O teor de enxofre total, (assumido como sulfeto) foi igual a $11,80 \pm 0,31\%$ (equipamento LECO, modelo SC632).

Nos ensaios foi utilizada uma cepa de *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (DSMZ 9293), cultivada em meio Norris ($0,04 \text{ g L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,04 \text{ g L}^{-1}$ de K_2HPO_4 e $0,08 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) suplementado com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de

extrato de levedura. Como substrato, foi utilizado 2,5 g L⁻¹ de Fe²⁺ (FeSO₄·7H₂O).

Os experimentos de bio-oxidação foram conduzidos em frascos Erlenmeyer com capacidade de 250 mL, sendo 150 mL o volume total da solução.

A fase aquosa continha meio de cultura Norris, 0,1 g L⁻¹ de extrato de levedura e sulfato ferroso na concentração pré-determinada. Um volume de 300mL do inóculo foi filtrado em membranas de celulose (Millipore - 0,22 μm), sendo transferido para o frasco, gerando uma população bacteriana inicial de 10⁷ células mL⁻¹. Os frascos foram incubados em uma mesa agitadora (New Brunswick Scientific, modelo Innova 44) a 47°C e 150 min⁻¹ em todos os ensaios. Os experimentos foram conduzidos em duplicata, assim como também foi realizado um controle negativo para cada um dos ensaios bióticos, utilizando-se timol como bactericida (2% m/v). O potencial de oxirredução e o pH da suspensão foram monitorados diariamente. O pH da suspensão foi ajustado, quando necessário, pela adição de 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ ou solução 5,0 mol L⁻¹ de NaOH. Para a medição do pH foi utilizado um pHmetro (Digimed DM-22), composto de eletrodo de membrana de vidro. O potencial de oxirredução foi medido periodicamente através de um eletrodo de Ag/AgCl em um Ehmetro-Digimed DM-20. As perdas por evaporação durante a bio-oxidação foram repostas pela adição de água destilada até o peso inicial. O número de células vivas foi monitorada utilizando um microscópio óptico (Leica-DM 2500M) com o auxílio de uma câmara de Neubauer.

Foram realizadas, periodicamente, análises químicas das concentrações de ferro arsênio e antimônio da solução via ICP-OES (725/ES-Varian®). O acompanhamento do nível de oxidação do concentrado, em termos de lixiviação, foi feito através da evolução da solubilização de arsênio com o tempo, uma vez que houve adição externa de Fe e S na forma de FeSO₄·7H₂O e H₂SO₄ (utilizado para ajuste do pH) e nos sais constituintes do meio de cultura Norris. Ao final dos experimentos, os produtos sólidos foram filtrados, lavados com água destilada, secos, pesados e analisados através da técnica de difração de raio X (DRX) num equipamento PanAnalytical (modelo Empirean) e MEV/EDS (Tescan, modelo Vega 3). A preparação das amostras para observação no MEV/EDS envolveu o embutimento do sólido em resina epóxi e, após seu endurecimento, planificação da superfície por meio de lixamento e, finalmente, polimento para obtenção de uma

superfície lisa. Após a preparação das amostras, estas foram revestidas com carbono então analisadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da Concentração Inicial de Íons Fe²⁺.

Foram realizados ensaios para verificar o efeito da concentração inicial de Fe²⁺, substrato para crescimento bacteriano, sobre a bio-oxidação do concentrado sulfetado. Nesses ensaios, as condições utilizadas foram: 47°C, pH 1,8, percentual de sólido igual a 1,5% e diferentes concentrações inicial de Fe²⁺ (0,0 g L⁻¹, 2,5 g L⁻¹, 5,0 g L⁻¹ e 10 g L⁻¹). Os valores de Eh obtidos utilizando-se diferentes concentrações iniciais de íons Fe²⁺ são apresentados na Tabela 1. Os valores de Eh em todas as condições bióticas testadas foram superiores (550-600 mV, no 3º dia) aos apresentados nos ensaios conduzidos sem inoculação (≈380 mV ao final do ensaio). Desta forma, comprova-se o efeito catalisador dos sistemas biológicos na velocidade de oxidação do íon ferroso. Os resultados de Eh obtidos na presença de micro-organismos (600 mV) encontram-se próximos ao descrito na literatura para experimentos conduzidos com a espécie *S.thermosulfidooxidans*, a 50°C (650-700 mV) [7].

O crescimento bacteriano (Tabela 1) apresentou comportamento similar em todas as concentrações iniciais de Fe²⁺ testadas. Tal fato evidencia que o concentrado sulfetado fornece este substrato em quantidade suficiente para o crescimento microbiano, conforme mostra a Figura 1a para o ensaio sem adição de Fe²⁺ (498,0 mg L⁻¹ de ferro total, no 2º dia de ensaio).

Por outro lado, foi constatada a influência positiva da suplementação de ferro na lixiviação de As, sendo sugerida a necessidade de suplementação deste substrato para melhor oxidação do concentrado sulfetado (Figura 1b). A extração final de arsênio atingiu 16,0%, 25,4%, 36,6% e 46,8% para as concentrações iniciais de Fe²⁺ de 0 g L⁻¹, 2,5 g L⁻¹, 5,0 g L⁻¹ e 10,0 g L⁻¹, respectivamente. A influência positiva da suplementação com Fe²⁺ na lixiviação de metais também foi observada durante a bio-oxidação de arsenopirita [10]. Segundo Tuoven et al [10], a suplementação com 6,7 g L⁻¹ de Fe²⁺ (na forma de sulfato ferroso) promoveu aumento na concentração de As dissolvido de 599 mg L⁻¹ para 899 mg L⁻¹.

Tabela 1. Valores de Eh e número de células vivas (células mL⁻¹) nos ensaios de bio-oxidação do concentrado sulfetado por *S. thermosulfidooxidans*. Condições experimentais: pH 1,80; densidade da polpa: 1,5% (m/v) e 47°C

Parâmetro	Efeito da concentração de Fe ²⁺ (g L ⁻¹)				Efeito do pH		
	0	2.5	5	10	1.5	1.75	2
Potencial da solução (mV) 3º dia*	562	585	577	541	575	559	544
Potencial ao final do ensaio (mV)	618	503	540	538	486	566	524
Valor final de Eh nos ensaios não inoculados (mV)	392	384	390	409	397	382	369
Número de células no 3º dia (10 ⁸ células mL ⁻¹)	1,28	1,88	1,38	1,30	1,25	2,25	0,6
Número de células ao final do ensaio (10 ⁸ células mL ⁻¹)	0,67	0,32	0,50	0,40	0,10	1,93	1,05

*Segundo dia nos ensaios, no qual foi estudado o efeito do pH.

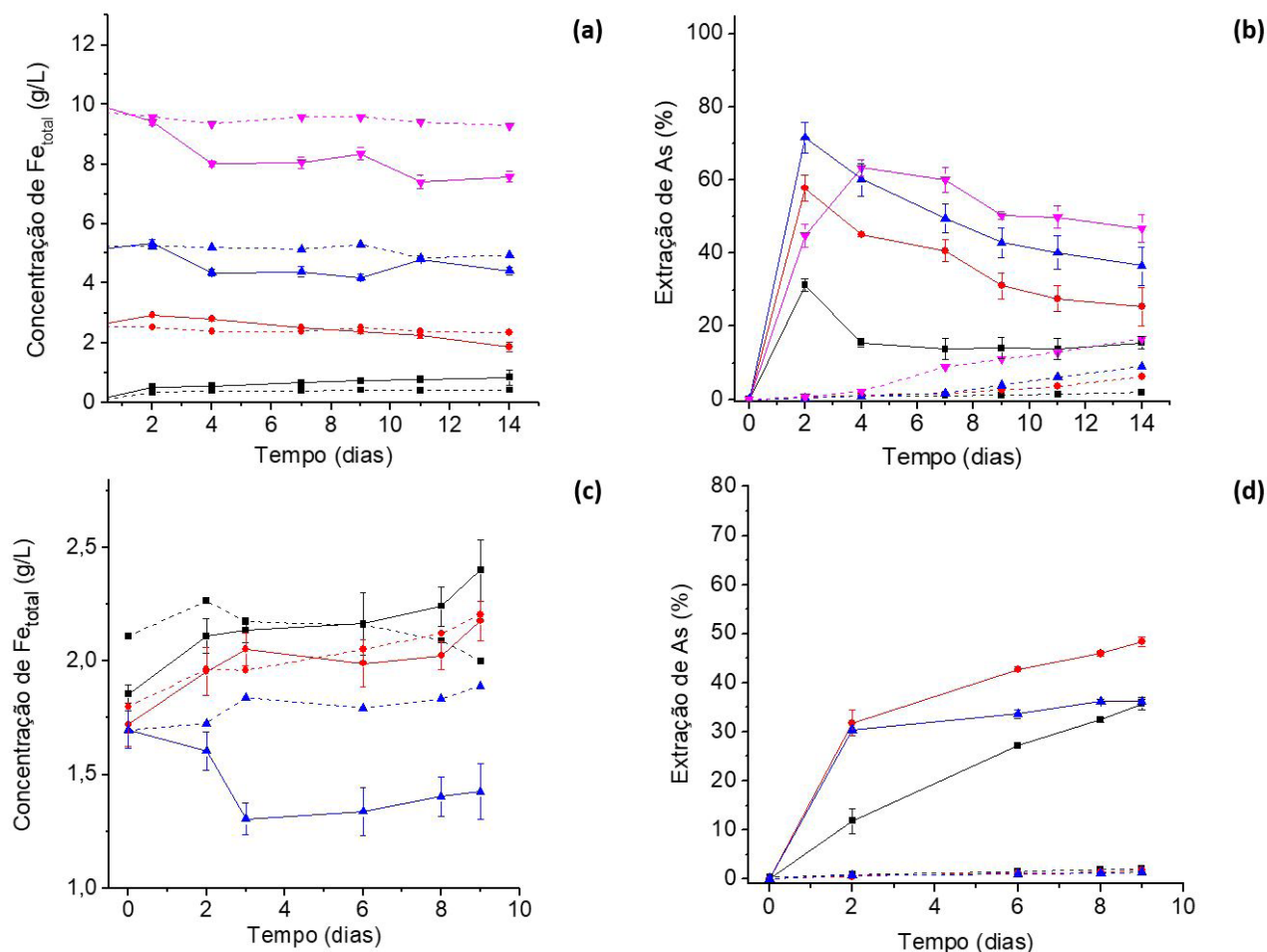


Figura 1. Perfil das concentrações de Fe total (a e c) e extração de arsênio (b e d) no estudo da influência da concentração inicial de Fe²⁺ (a e b) e do pH (c e d) na bio-oxidação do concentrado sulfetado. Condições experimentais: pH 1,8; temperatura: 47°C; 1,5% de sólidos (m/v) e 14 dias de ensaio (Figura 1a e 1b). 1,5% de sólido; temperatura: 47°C e 9 dias de ensaio (Figura 1c e 1d). As linhas contínuas correspondem aos ensaios inoculados e as linhas tracejadas aos respectivos frascos controle. Símbolos: (a e b: quadrado - 0 g L⁻¹; círculo - 2,5 g L⁻¹; triângulo - 5,0 g L⁻¹; triângulo invertido - 10 g L⁻¹); (c e d: quadrado - pH 1,50; círculo - pH 1,75; triângulo - pH 2,10).

A queda na concentração de ferro total (Figura 1a) e na extração de arsênio (Figura 1b) para o ensaio com 10 g L⁻¹ de Fe²⁺ é resultante da formação de precipitados contendo os elementos, uma vez que os resultados de DRX confirmam a presença de jarosita nos ensaios suplementados com Fe²⁺ (Figura 2).

Os difratogramas da figura 2 evidenciam também o efeito catalizador da oxidação mediada pelos micro-organismos em relação ao sistema não inoculado, no qual ainda são observados vários picos relativos aos sulfetos em 28,5° (P), 33° (P), 37° (P/A/E), 41° (P/A), 47° (P/E/G) e 56,5° (P/A). Por outro lado, na amostra bio-oxidação verifica-se apenas os picos de pirita/estibinita/gudmundita (2 θ =47°; em vermelho) e arsenopirita/pirita (2 θ =56°; em azul). A adição de 10 g L⁻¹ de íons Fe²⁺ (Figura 1 a) possibilitou uma melhor oxidação dos sulfetos, permanecendo apenas um pico em 47° (P/E/G).

A evolução da extração de antimônio, utilizando-se diferentes concentrações iniciais de Fe²⁺ na condição de pH 1,8, nos ensaios inoculados, está apresentada na Figura 3a.

A oxidação microbiana dos sulfetos contendo antimônio foi caracterizada pela baixa solubilização deste elemento, pois os valores de extração, ao final dos ensaios conduzidos com 0,0 g L⁻¹, 2,5 g L⁻¹, 5,0 g L⁻¹ e 10,0 g L⁻¹ de Fe²⁺ foram iguais a 6,0% (28,00 mg L⁻¹), 2,3% (11,00 mg L⁻¹), 0,4% (1,95 mg L⁻¹) e 0,6% (2,67 mg L⁻¹), respectivamente. Além disto, nos ensaios conduzidos na presença de micro-organismos os valores de extração de antimônio não se sobressaíram em relação aos resultados obtidos nas condições abióticas (dado não mostrado), conforme apresentado em trabalho anterior [11].

Com relação à oxidação de sulfetos de antimônio, ainda não há muitos relatos na literatura sobre as fases formadas durante o processo. Contudo, sabe-se que o Sb liberado apresenta baixa solubilidade, podendo formar precipitados como (SbO)₂SO₄ e (SbO)₂SO₄ [13,14].

O efeito da concentração do ferro na solubilidade do Sb ainda não foi relatado na literatura em estudos de bio-oxidação de sulfetos contendo o elemento. No entanto, no presente trabalho, pela Figura 3a, observa-se que com o

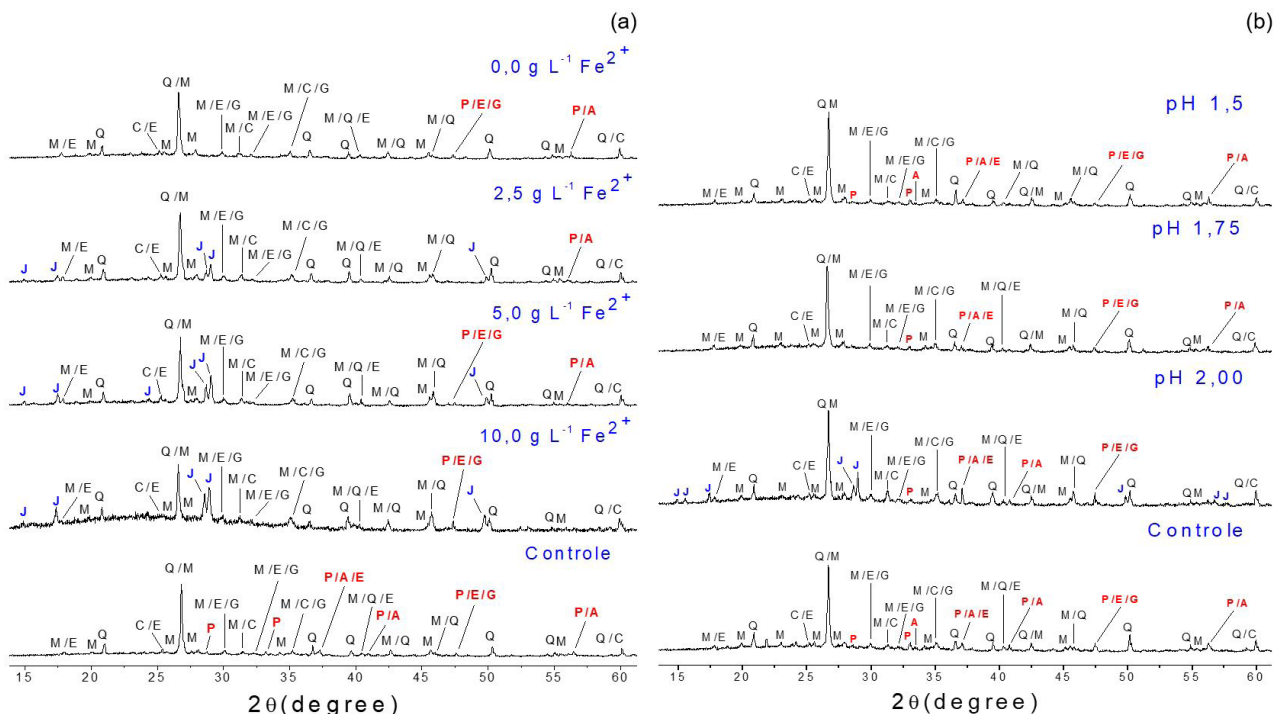


Figura 2. Difração de raios X (DRX) dos produtos gerados no estudo da influência da concentração inicial de (a) Fe^{2+} e do (b) pH na bio-oxidação do concentrado sulfetado. Condições experimentais: pH 1,8; temperatura: 47°C; 1,5% de sólidos (m/v) e 14 dias de ensaio (Figura 2a). 1,5% de sólido, temperatura: 47°C e 9 dias de ensaio (Figura 2b). Símbolos: M, muscovita; C, clorita; Q, quartzo; P, pirita; A, arsenopirita; E, estibinita; G, gudmundita; J, jarosita.

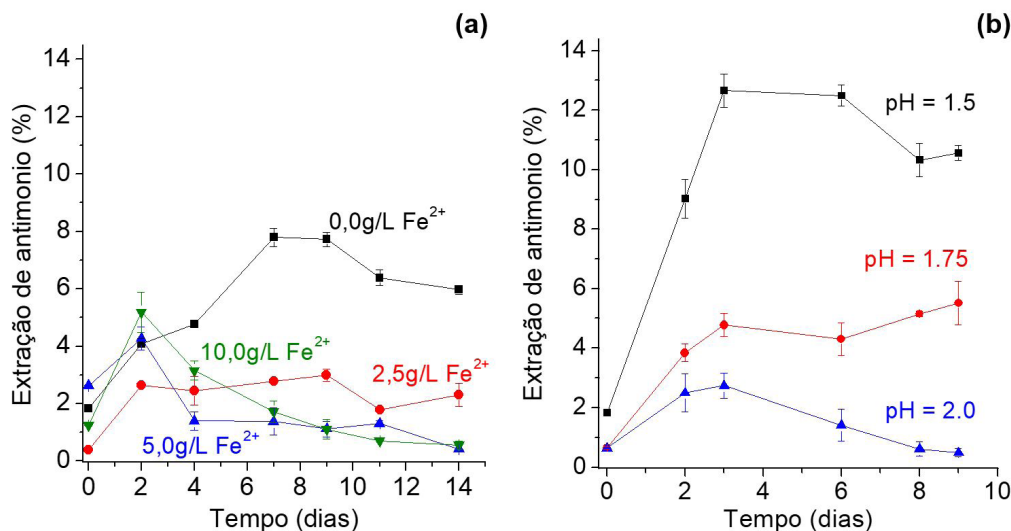


Figura 3. Evolução da extração de antimônio com o tempo nos ensaios de bio-oxidação do concentrado sulfetado em diferentes concentrações de (a) Fe^{2+} e (b) pH. Condições experimentais: 1,5% de sólidos (m/v); temperatura: 47°C.

aumento da concentração inicial de íons Fe^{2+} foi verificada uma redução da solubilização do antimônio. Sugere-se, portanto, que o aumento na concentração de ferro pode ter contribuído para: i) favorecimento da geração de precipitados contendo antimônio pelo sulfato proveniente do sulfato ferroso, gerando óxidos insolúveis ($(SbO)_2SO_4$ e $(SbO)_2SO_4$); ii) arraste do elemento durante a precipitação de fases secundárias como jarosita; iii) aumento da força

iônica, em função do acréscimo na concentração de Fe^{2+} , na formação de precipitados.

Em síntese, foi possível inferir que a suplementação com Fe^{2+} se faz necessária para uma eficiente oxidação do concentrado sulfetado. Além disso, a melhor condição foi alcançada pelo uso de 10,0 g L^{-1} de íons Fe^{2+} como mostram as Figura 1a e 2.

3.2 Efeito do pH

Na Tabela 1, são apresentados os resultados do efeito do pH nos valores de Eh e no número de células vivas durante os ensaios de bio-oxidação. Os valores de Eh em todas as condições bióticas avaliadas foram significativamente superiores (≈ 550 mV, no 2º dia) aos apresentados nos ensaios conduzidos na ausência de micro-organismos (≈ 370 mV). Além disso, em pH 1,5, as condições não foram ideais para o crescimento microbiano, pois as contagens bacterianas eram da ordem de 10^7 células mL⁻¹ no último dia de ensaio contra 10^8 células mL⁻¹ nos ensaios conduzidos em pH 1,75 e 2,00 (Tabela 1). Esse resultado concerne com o estudo realizado por Karavaiko et al. [10], no qual relata-se que *S. thermosulfidooxidans* apresenta crescimento ótimo na faixa de pH 1,7-1,8.

Na Figura 1c, é apresentada a variação da concentração de ferro total nos experimentos onde o pH foi variado. As concentrações de ferro nos ensaios inoculados e não inoculados são próximas, com exceção do experimento conduzido em pH 2,0, no qual a concentração do elemento é menor no sistema inoculado. Além disso, o efeito do pH na extração de arsênio, mostrado na Figura 1d, indica inexpressiva dissolução química de arsênio no ensaio controle. Por outro lado, a oxidação biológica apresentou resultados satisfatórios, sendo que as condições de pH 1,50; 1,75 e 2,00, alcançaram extrações finais iguais a 35,6%; 48,0% e 36,2%, respectivamente.

Nos ensaios conduzidos em pH 1,50, a baixa solubilização do arsênio pode ser atribuída à condição menos favorável para o crescimento microbiano, conforme discutido anteriormente (Tabela 1). A distinção entre os valores de extração final de arsênio observada nas condições de pH 1,75 e 2,00 pode estar relacionada ao efeito do aumento do pH sobre a redução na solubilidade do elemento, em função da formação de precipitados contendo o metal, tais como arsenato férrico e jarosita contendo arsênio, conforme relatado por Henao e Godoy [5]. A redução abrupta na concentração de ferro total e a presença de picos referente à jarosita em pH 2,0 (Figura 1d e Figura 2) corroboram a suposição de que nesta condição de pH a formação de precipitados férricos é mais acentuada do que em pH 1,75. A influência do pH na formação de precipitados contendo Fe e As também foi observada por Cassity e Pesic [8] durante a biolixiviação de um minério de arsenopirita.

A evolução da extração de antimônio obtida nos ensaios em diferentes valores de pH está apresentada na Figura 3b. Assim como no estudo da influência da concentração de Fe²⁺, foi constatada a baixa solubilização de antimônio. Os valores de extração do elemento, ao final do experimento, para os ensaios bióticos com pH 1,50; 1,75 e 2,00 foram iguais a 10,56%; 5,50% e 0,50%, respectivamente. Os resultados apontam o efeito químico na extração de antimônio, sendo que em condições de pH mais baixo a extração deste elemento é maior. Além disso, não houve diferença

na extração do elemento nos ensaios bióticos e abióticos, conforme apresentado anteriormente [11].

Torma e Gabra [13], em seus estudos sobre biolixiviação de estibinita de elevada pureza (70,2% Sb), avaliaram o efeito do pH (1,50-3,50) sobre a extração de antimônio. Foi constatado que, para valores de pH maiores do que 1,50, há uma redução na concentração de antimônio com o aumento desta variável, fato este que concerne com os resultados obtidos no presente estudo. Ressalta-se que os autores não apresentaram uma discussão crítica sobre a influência do pH na dissolução de antimônio, como também não há informações suficientes para a compreensão do efeito deste parâmetro no processo de biolixiviação, tais como: evolução do crescimento microbiano, oxidação da matriz mineral e produtos formados.

Em síntese, a solubilização ótima de arsênio foi verificada em pH 1,75. Em pH 2,0, a redução na concentração do elemento em solução parece estar associada à formação de precipitados, a exemplo do arsenato férrico e da jarosita. Por outro lado, o processo conduzido em pH 1,5 desfavorece o crescimento microbiano, bem como a oxidação do concentrado sulfetado.

A análise de DRX mostrou que em pH 1,5 o processo de bio-oxidação foi menos eficiente, uma vez que foram observados mais picos (localizados em 29° (P), 33° (P), 33,5 (A), 37° (P/A/E), 47° (P/E/G), 56°(P/A)) relativos aos sulfetos do que em pH 1,75 e 2,00. Já para os ensaios realizados em pH 1,75 e 2,00, a proporção dos picos referentes aos sulfetos foi a mesma em ambos valores de pH, ou seja foram observados picos de sulfetos em 33° (P), 37° (P/A/E), 47° (P/E/G), 56° (P/A).

As análises de MEV/EDS também confirmaram o efeito catalisador do *S. thermosulfidooxidans* na oxidação do concentrado sulfetado em relação à oxidação química. No ensaio abiótico (Figura 4a) realizado com 10 g L⁻¹ de Fe²⁺, foi constatado que o nível de oxidação foi significativamente baixo, sendo presenciados vários cristais de sulfetos. Porém, na oxidação mediada pelos micro-organismos, a frequência destas fases foi significativamente inferior (Figura 4b). Além disso, neste produto, a presença de fases de pirita e, principalmente, arsenopirita não é recorrente, evidenciado a oxidação destes minerais.

Por outro lado, os sulfetos de antimônio são pouco susceptíveis ao processo de bio-oxidação, uma vez que estes foram identificados com frequência e, na maioria dos casos, com morfologia similar aos encontrados no controle abiótico. Como exemplo, a Figura 5 mostra cristais de gudmundita presentes nos produtos obtidos no ensaio abiótico (Figura 5a) e condição biótica (Figura 5b), respectivamente.

A formação de óxidos insolúveis ((SbO)₂SO₄ e (SbO₂)₂SO₄) como consequência da bio-oxidação de sulfetos de antimônio é relatada na literatura [13, 14] para justificar a baixa extração de antimônio. Porém, a presença destes precipitados não foi observada no presente estudo. Logo a baixa reatividade dos sulfetos de antimônio justifica os dados mostrados na Figura 3.

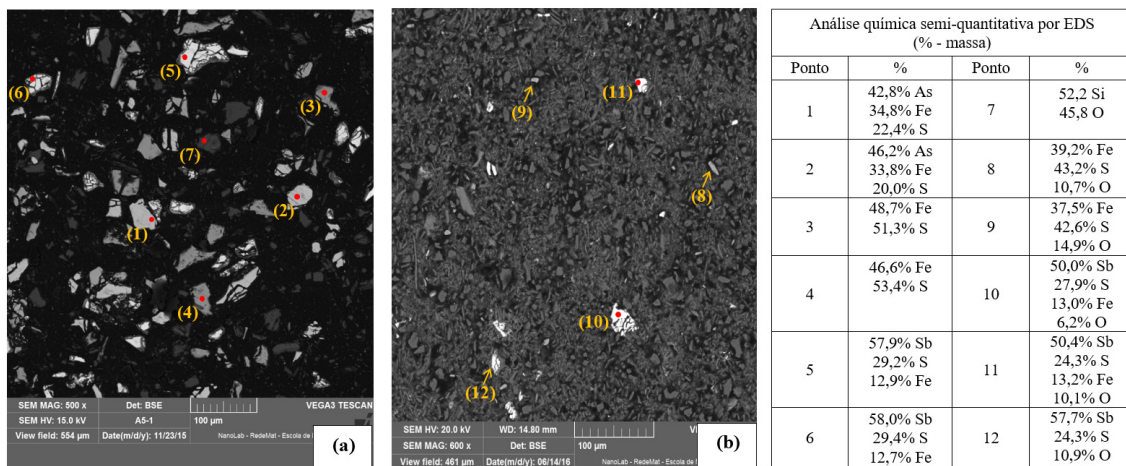


Figura 4. Imagens do produto de bio-oxidação obtido no ensaio com adição de 10 g L⁻¹ Fe²⁺. Ensaio: (a) abiótico e (b) biótico.

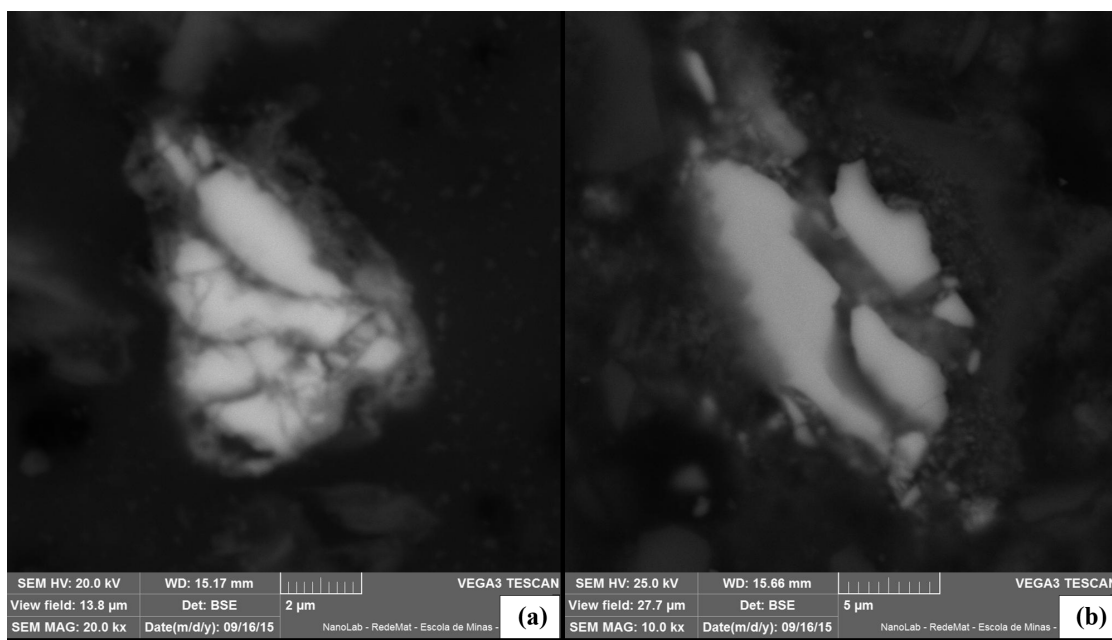


Figura 5. Cristais de gundrudita detectados nos produtos de bio-oxidação do ensaio realizado com 10gL⁻¹ de Fe²⁺. Ensaio (a) abiótico e (b) biótico.

4 CONCLUSÕES

O efeito catalisador da espécie *S. thermosulfidooxidans* na oxidação do concentrado sulfetado foi demonstrado, tanto pela significativa dissolução de arsênio, como também pelas análises dos produtos da bio-oxidação. Com base nos resultados, é necessária a adição de íons Fe²⁺ para se obter elevados rendimentos de oxidação, sendo que o uso de 10 g L⁻¹ promoveu um aumento de três vezes na extração de arsênio em relação à condição sem a adição externa de ferro. O pH também tem influência importante e o valor ótimo é 1,75-1,80.

O processo de bio-oxidação foi caracterizado pela precipitação de ferro, arsênio, antimônio e enxofre. O arsênio mostrou-se mais estável em solução, sendo possível observar

nitidamente a influência da concentração de sulfato ferroso e do pH na oxidação da amostra. O antimônio apresentou baixa solubilidade no sistema durante todo o período da bio-oxidação, não havendo diferença significativa entre os ensaios bióticos e os controles químicos, sendo que o aumento da concentração de ferro e do pH diminuiu a solubilidade do mesmo nos sistemas. Desta forma, processos de biolixiviação não são recomendados para a extração deste elemento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, Finep e FAPEMIG o apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Kaksonen AH, Mudunuru BM, Hackl R. The role of microorganisms in gold processing and recovery - a review. *Hydrometallurgy*. 2014;142:70-83.
- 2 Rodrigues MLM, Lopes KCS, Leôncio HC, Silva LAM, Leão VA. Bioleaching of fluoride-bearing secondary copper sulphides: Column experiments with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:1279-1286.
- 3 Bevilaqua D, Leite ALLC, Garcia O, Tuovinen OH. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. *Process Biochemistry* (Barking, London, England). 2002;38(4):587-592.
- 4 Grigor'eva NV, Tsaplina IA, Panyushkina AE, Kondrat'eva TF. Optimization of bioleaching and oxidation of gold-bearing pyrite-arsenopyrite ore concentrate in batch mode. *Microbiology*. 2014;83(5):550-557.
- 5 Henaio DMO, Godoy MAM. Jarosite pseudomorph formation from arsenopyrite oxidation using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*. 2010;104(2):162-168.
- 6 Oliveira SMB, Blot A, Liguoriimbernon RA, Magat P. Jarosita e plumbojarosita nos gossans do distrito mineiro de Canoas (PR). *Revista Brasileira de Geociencias*. 1996;26(1):3-12.
- 7 Scott KM. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *The American Mineralogist*. 1987;72(1-2):178-187.
- 8 Cassity WD, Pesic B. Interactions of *Thiobacillusferrooxidans* with arsenite, arsenate and arsenopyrite William. In: Amils R, Ballester A, editors. *Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century, Part I*. Amsterdam: Elsevier; 1999. p. 521-532.
- 9 Márquez M, Gaspar J, Bessler KE, Magela G. Process mineralogy of bacterial oxidized gold ore in São Bento Mine (Brasil). *Hydrometallurgy*. 2006;83(1-4):114-123.
- 10 Karavaiko, G. I.; Dubinina, G. A.; Kodrateva, T. F. Lithotrophic microorganisms of the oxidative cycles of sulfur and iron. *Microbiology*, v. 75, n. 5, p. 512545, 2006.
- 11 Silva SR. Bio-oxidação de sulfetos de arsênio e antimônio por *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2016.
- 12 Filella M, Williams PA, Belzile N. Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*. 2009;6(2):95-105.
- 13 Torma AE, Gabra GG. Oxidation of stibnite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Antonie van Leeuwenhoek*. 1977;43(1):1-6.
- 14 Luptáková A, Macingová E, Ubaldini S, Jencárová J. Bioleaching of antimony minerals by bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Desulfovibrio desulfuricans*. *Environ Chem & Technology*. 2008;102:409-411.
- 15 Tsaplina IA, Sorokin VV, Zhuravleva AE, Melamud VS, Bogdanova TI, Kondrat'eva TF. Oxidation of gold-antimony ores by a thermoacidophilic microbial consortium. *Microbiology*. 2013;82(6):680-689.

Recebido em: 25 Dez. 2018

Aceito em: 22 Nov. 2019

NOTAÇÃO

M: muscovita

C: clorita

Q: quartzo

P: pirita

A: arsenopirita

E: estibinita

G: gudmundita

J: jarosita