

ERICK ADÁN RIVERA ROJAS

**LIXIVIAÇÃO FÉRRICA, QUÍMICA E BACTERIANA DE SULFETOS
SECUNDÁRIOS DE COBRE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Tânia Lúcia Santos Miranda

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Julho/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**LIXIVIAÇÃO FÉRRICA, QUÍMICA E BACTERIANA DE SULFETOS
SECUNDÁRIOS DE COBRE**

Autor: Erick Adán Rivera Rojas

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Lúcia Santos Miranda

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos
Requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

BELO HORIZONTE
Julho/2009

A mis padres Alberto y Constanza, quienes, muchas veces olvidándose de si mismos superion dar amor, sustento y enseñanzas. A la memoria de la Mamá Viviana.

AGRADECIMENTOS

A meus tios Alberto e Lourdes, pela ajuda e incentivo contínuos durante minha estadia em Belo Horizonte.

A meus primos Jameny, Bryan e Jean, pela sua amizade.

A minha orientadora Tânia Lúcia Santos Miranda, pelo apoio constante e efetiva transmissão de experiências.

Ao Pablo Pina pela sua amizade e pela disponibilização do minério para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis (NVMM) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), pelo fornecimento da cultura bacteriana e colaboração nos primeiros experimentos, muito importante para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Julio César Balarini, pelo apoio, incentivo e colaboração inestimável.

Ao professor Emilio Osório Neto e aos funcionários e técnicos do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química (LAQ-DEQ), pela ajuda e atenção nos ensaios encomendados neste laboratório.

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), especialmente à professora Adriane Salum.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível terminar este trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente tenham contribuído para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, foram estudadas tanto a lixiviação química como a bacteriana de sulfetos secundários de cobre, a partir de amostras de um minério contendo baixos teores de cobre, presente, principalmente, na forma dos minerais Calcocita (Cu_2S) e Covellita (CuS). Na lixiviação química, foram avaliados os efeitos das concentrações iniciais de Fe^{3+} na solução de lixiviação (1 a 20g.L^{-1}), da temperatura (30 a 80°C), das concentrações iniciais de ácido sulfúrico (0,1 a 1mol.L^{-1}), da porcentagem de sólidos no reator (1 a 10% m/v) e da granulometria do minério (-52 a $148\mu\text{m}$) sobre a cinética de lixiviação de cobre. Foram observadas duas etapas para a lixiviação química, sendo a primeira rápida, apresentando uma extração de cobre de mais de 50% do metal nos primeiros 5 minutos, onde a Calcocita é facilmente lixiviada, e a segunda, muito mais lenta, correspondente à lixiviação de Covellita, para a qual sugere-se uma cinética mista, com a reação química na superfície do sulfeto como etapa controladora do processo, cuja energia de ativação aparente foi de $51,79\text{kJ.mol}^{-1}$. A extração de cobre mostrou-se fortemente dependente da temperatura, independentemente das concentrações iniciais de Fe^{3+} , para valores acima de 4g.L^{-1} , da granulometria do minério e da concentração de ácido sulfúrico, para valores acima de $0,25\text{mol.L}^{-1}$. Foram alcançados 98% de extração de cobre, por meio da lixiviação química, realizada a uma temperatura de 80°C . Para o estudo da biolixiviação, utilizou-se uma cultura de bactérias do gênero *Acidithiobacillus* (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) e foram avaliados os efeitos das concentrações iniciais de Fe^{2+} (de 1 a 10g.L^{-1}) no meio de cultura, da porcentagem de sólidos no reator (de 1 a 10% m/v) e da granulometria (de -52 a $148\mu\text{m}$) do minério sobre a cinética de lixiviação de cobre. Os resultados obtidos apontam um mecanismo indireto para o processo de extração do cobre, onde as bactérias oxidam o Fe^{2+} para Fe^{3+} e este, por sua vez, constitui-se no agente oxidante que torna possível a lixiviação do metal de interesse. A extração de cobre mostrou-se independente da granulometria do minério e das concentrações iniciais de Fe^{2+} , para concentrações deste íon acima de 2g.L^{-1} . Observou-se, também, um decaimento na taxa de extração de cobre com o aumento da quantidade de sólidos adicionada ao reator. O percentual de extração de cobre foi de aproximadamente 90% para a biolixiviação, realizada com uma porcentagem de sólidos igual a 1,0% m/v.

Palavras Chave: Lixiviação química, Biolixiviação, Calcocita e Covellita

ABSTRACT

In the present work, the chemical and bacterial leaching of a secondary copper sulphide (Calcocite (Cu_2S) and Covellite (CuS)) from low grade copper ores had been studied. In the chemical leaching, the effect of several parameters on the kinetics of the copper extraction had been evaluated, as initial Fe^{3+} concentration in the leaching solution (1 to 20g.L^{-1}), temperature (30 to 80°C), initial sulphuric acid concentration (0.1 to 1mol.L^{-1}), solid percentage in the reactor (1 to 10% w/v) and ore fraction size (- 52 to $148\mu\text{m}$). Two leaching stages had been observed: the first is represented by a fast copper extraction due to the rapid leaching of Calcocite, reaching more than 50% of the metal extraction in the first 5 minutes; the second, which is slower than the former, corresponds to the leaching of Covellite, for which a mix kinetic is suggested, with the chemical reaction at the sulphide surface as the controlling step of the process ($E_a = 51,79\text{kJ.mol}^{-1}$). The copper extraction revealed a strong dependence on temperature and an independence on initial Fe^{3+} concentration (above 4g.L^{-1}), on the ore fraction sizes and on the sulphuric acid concentration (above 0.25mol.L^{-1}). 98% of copper extraction had been reached by chemical leaching, carried through a temperature of 80°C . For the bioleaching study, a bacteria culture of *Acidithiobacillus* was used (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) and the parameters evaluated was the initial Fe^{2+} concentration in the culture (1 to 10g.L^{-1}), the solid percentage in the reactor (1 to 10% w/v) and the ore size fraction (-52 to $148\mu\text{m}$). The results suggest an indirect mechanism with respect to the process of copper extraction, where the bacteria oxidize the Fe^{2+} to Fe^{3+} which consists in an oxidant agent that becomes possible the leaching of the interest metal. The copper extraction revealed independent on the ore size fraction and the Fe^{2+} initial concentrations (above 2g.L^{-1}). It was also observed a decrease in the copper extraction rate with an increase of the amount of solids added into the reactor. The copper extraction percentage was, approximately, 90% for the bioleaching, carried through with an equal solid percentage (1.0% m/v).

Keywords: Chemical leaching, bioleaching, Calcocite and Covellite.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	Objetivo geral	4
2.1.1	Objetivos específicos.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	O Cobre	5
3.2	Processos de lixiviação	6
3.3	Lixiviação de minérios sulfetados em ambiente oxidante	9
3.4	Aspectos gerais da lixiviação com íon férrico	12
3.5	Uso de sais férricos como oxidante para a lixiviação de sulfetos secundários de cobre	14
3.6	Termodinâmica das soluções de cobre	16
3.7	Bioliexiviação	21
3.8	Bactérias e sua ação sobre os sulfetos	22
3.9	Mecanismo de ação bacteriana	28
3.10	Lixiviação e Bioliexiviação de Sulfetos Secundários de Cobre	30
3.10.1	Covellita	30
3.10.2	Calcocita	34
4	METODOLOGIA	41
4.1	Lixiviação química	42
4.2	Lixiviação bacteriana	44

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Análise mineralógica e superficial	46
5.2	Lixiviação Química	50
5.2.1	Influência das concentrações iniciais de Fe^{3+}	50
5.2.2	Influência da temperatura	52
5.2.3	Influência das concentrações de H_2SO_4	55
5.2.4	Influência da porcentagem de sólidos na polpa	57
5.2.5	Influência da granulometria	58
5.2.6	Estudo cinético da lixiviação química (efeito da temperatura)	60
5.3	Lixiviação bacteriana	67
5.3.1	Influência das concentrações iniciais de Fe^{2+}	68
5.3.2	Influência da porcentagem de sólidos	70
5.3.3	Influência da granulometria	71
5.3.4	Acompanhamento da evolução da lixiviação bacteriana	72
6	CONCLUSÕES	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
	ANEXO A	82
	ANEXO B	84
	ANEXO C	87
	ANEXO D	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Algumas bactérias associadas à oxidação de minérios sulfetados e níveis de temperatura e	24
TABELA 3.2 - Resumo das condições experimentais e dos principais resultados obtidos nos trabalhos sobre a lixiviação química	39
TABELA 3.3 - Resumo das condições experimentais e dos principais resultados obtidos nos trabalhos sobre a lixiviação bacteriana.....	40
TABELA 4.1 - Níveis das variáveis na lixiviação química	42
TABELA 4.2 - Níveis das variáveis na lixiviação bacteriana.....	45
TABELA 5.1 - Análise química do minério secundário de cobre (amostra cabeça)	47
TABELA 5.2 - Análise química do minério secundário de cobre nas diferentes granulometrias.....	47
TABELA 5.3 - Valores de k e R ²	64
TABELA 5.4 - Energias de ativação aparentes.....	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-H ₂ O-CO ₂ a 25°C	17
FIGURA 3.2 - Diagrama Eh-pH para o sistema S-O-H ₂ O a 25°C	18
FIGURA 3.3 - Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-O-S-H ₂ O a 25°C	18
FIGURA 3.4 - Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-O-S-H ₂ O a 25°C	18
FIGURA 3.5 - Representação esquemática das camadas dos produtos superficiais que são produzidos sucessivamente durante a dissolução da Calcocita e da Covellita.	20
FIGURA 5.1 - Difratograma de raios X da amostra cabeça.....	46
FIGURA 5.2 - Micrografias obtidas do minério sulfetado de cobre antes de ser submetido à lixiviação química e bacteriana.....	48
FIGURA 5.3 - Micrografias obtidas do minério sulfetado de cobre, depois de ser submetido à lixiviação química e bacteriana.....	49
FIGURA 5.4 - Evolução do percentual de cobre extraído com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe ³⁺ ..	51
FIGURA 5.5 - Evolução das concentrações de Fe ²⁺ com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe ³⁺ ..	52
FIGURA 5.6 - Evolução da porcentagem de cobre com o tempo em função da temperatura.....	53
FIGURA 5.7 - Evolução das concentrações de Fe ²⁺ com o tempo, em função da temperatura.....	54
FIGURA 5.8 – Ferro total em função da temperatura.....	56
FIGURA 5.9 - Evolução do percentual de extração de cobre com o tempo, em função das concentrações de H ₂ SO ₄	56
FIGURA 5.10 - Evolução do percentual de extração de cobre com o tempo, em função da porcentagem de sólidos.....	57
FIGURA 5.11 - Porcentagem de extração de cobre com o tempo, em função da granulometria do minério.	59
FIGURA 5.12 - Evolução das concentrações de Fe ²⁺ com o tempo, em função do tamanho de grão.....	60
FIGURA 5.13 - Evolução das concentrações de Fe ³⁺ com o tempo.	63
FIGURA 5.14 - Reação química na superfície do sulfeto (k ₁).....	63

FIGURA 5.15 - Difusão através da camada superficial (k_2)	64
FIGURA 5.16 - Gráfico de linearização da Equação de Arrhenius para o modelo da reação química (modelo 1)	65
FIGURA 5.17 - Gráfico de linearização da Equação de Arrhenius para o modelo da difusivo (modelo 2)	66
FIGURA 5.18 - Evolução das porcentagens de cobre com o tempo, em função da concentração de Fe^{2+}	69
FIGURA 5.19 - Evolução do potencial eletroquímico com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+}	70
FIGURA 5.20 - Evolução da porcentagem de extração cobre com o tempo, em função da porcentagem de sólidos.....	71
FIGURA 5.21 - Evolução da porcentagem de extração cobre com o tempo, em função da granulometria.....	72
FIGURA 5.22 - Curva de crescimento de <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> em meio 9K	73
FIGURA 5.23 - Evolução do Eh com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+}	74

1 INTRODUÇÃO

O cobre é encontrado na natureza principalmente na forma de sulfetos, com ocorrência majoritária (cerca de 80% das reservas mundiais) em minérios que contêm Cu-Fe-S (DAVENPORT *et al.*, 2002). Os principais minerais de cobre, em ordem de importância e abundância, são a Calcopirita (CuFeS_2), a Calcocita (Cu_2S), a Covellita (CuS) e a Bornita (Cu_5FeS_4), sendo a extração de cobre desses minerais quase exclusivamente pela via pirometalúrgica. Em menor extensão, o cobre é encontrado, também, na forma de minerais oxidados (carbonatos, silicatos, hidróxi-silicatos e sulfatos) sendo recuperado principalmente pela via hidrometalúrgica devido à facilidade com que os minerais oxidados se dissolvem em soluções ácidas.

O tratamento pirometalúrgico de minérios contendo sulfetos secundários de cobre é utilizado, atualmente, em dois tipos de indústrias (PALENCIA *et al.*, 2002): a indústria de mineração que obtém o cobre a partir de concentrados de minérios de baixo teor e a indústria que diz respeito à fundição, conversão e eletrólise para obter catodos de cobre. Do ponto de vista econômico, a pirometalurgia apresenta elevados custos, devido principalmente aos processos de moagem a que o minério tem que ser submetido, às perdas decorrentes do processo de concentração (em geral, a flotação) e à necessidade do uso de fontes energéticas externas (combustíveis). Adicionalmente às questões econômicas, os processos pirometalúrgicos são desfavoráveis também do ponto de vista ambiental, pois há emissão de partículas sólidas e gases como o SO_2 , que devem ser capturados e tratados, antes de serem emitidos na atmosfera, onerando ainda mais o processo.

A hidrometalurgia constitui-se uma alternativa à pirometalurgia, desempenhando um papel cada vez mais importante na indústria. As principais vantagens dos processos hidrometalúrgicos em relação aos pirometalúrgicos incluem: a necessidade cada vez maior de processamento de minérios de baixo teor, que não podem ser tratados economicamente pelos métodos tradicionais como moagem, concentração e fundição; o desejo de pequenas mineradoras de se tornar independente das grandes fundições; a possibilidade de conseguir custos de capital baixos nas plantas baseadas em processos de metalurgia aquosa; a crescente alta nos custos dos combustíveis; a facilidade das

operações hidrometalúrgicas especialmente com relação à questão ambiental. Em algumas áreas, a Hidrometalurgia apresenta-se como a melhor escolha tanto do ponto de vista técnico como econômico. Em outras, processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos podem ser sábia e eficientemente combinados para aproveitar o melhor de cada técnica (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a).

A Hidrometalurgia pode ser conveniente dividida em três grandes áreas, a saber, a dissolução (lixiviação) do elemento desejado, a purificação da solução resultante, e finalmente, a recuperação do desejado, freqüentemente na sua forma elementar, a partir do licor purificado da lixiviação (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a).

Materiais lixiviáveis encontram-se nos minérios principalmente na forma de óxidos, silicatos e, especialmente sulfatos. Para esses materiais, a lixiviação pode ser realizada tanto em meios oxidantes, como neutros ou básicos. Por outro lado, os sulfetos são altamente insolúveis em água e resistentes à lixiviação, fazendo-se necessário o estabelecimento de condições oxidantes fortes no meio.

No presente trabalho, discute-se a lixiviação de sulfetos secundários de cobre (Calcocita e Covellita) em meio oxidante, utilizando íon férrico (Fe^{3+}), proveniente do sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Solução de lixiviação ácida, na presença de sulfato férrico, constitui-se em um potente e barato meio lixivante, capaz de dissolver óxidos e sulfetos secundários de cobre. Os processos de lixiviação baseados em soluções sulfatadas (SO_4^{2-}) apresentam algumas vantagens potenciais sobre outros meios de lixiviação, como uma química de lixiviação mais simples e melhor entendida, além da recuperação de cobre a partir desses meios ser realizada por um processo direto (extração por solventes e eletrodeposição).

Dentre os processos de extração de cobre, a **biolixiviação**, processo pelo qual as bactérias promovem a solubilização do cobre dos sulfetos que os contêm, tem hoje uma grande aceitação. Ela é utilizada nos países produtores de cobre a partir de sulfetos como Calcopirita (CuFeS_2), Calcocita (Cu_2S), Covellita (CuS) e Bornita (Cu_5FeS_5) (LIMA, 2001). A potencialidade da biolixiviação decorre de uma série de fatores, dentre os quais podem ser citados: a economia de insumos utilizados (ácidos e agentes oxidantes), pois a própria bactéria produz tais insumos a partir de substratos presentes

no referido minério; baixo requerimento de energia, se comparado com um processo pirometalúrgico, e mesmo um processo hidrometalúrgico em que se utilizam agitadores (lixiviação ácida agitada, como exemplo), baixo investimento de capital inicial e baixo custo operacional, devido à simplicidade das instalações, reduzida necessidade de mão de obra especializada na operação e não poluição atmosférica.

Os sulfetos secundários de cobre de baixo teor são encontrados amplamente na natureza, porém estudos que levem a conhecer os mecanismos de lixiviação desses minerais são pouco difundidos. Vários são estudos envolvendo tais minerais, principalmente, utilizando materiais sintéticos (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a; DUTRIZAC e MACDONALD, 1974b; CHENG e LAWSON 1991a; CHENG e LAWSON, 1991b;) ou concentrados (PALENCIA *et. al.*, 2002). Dentre os estudos que utilizam minérios de baixo teor podem ser citados os trabalhos realizados por PALENCIA *et. al.* (2002) e GRIZO *et. AL* (1982). Os estudos sobre a biolixiviação de minerais sulfetados secundários de cobre são, também, na grande maioria, realizados sobre materiais sintéticos e concentrados (FALCO *et. al.*, 2003; ACAR *et. al.*, 2005 e SAKAGUCHI *et. al.*, 1976).

Uma abordagem que deve ser levada em consideração no estudo da lixiviação de minérios sulfetados secundários de cobre é a possibilidade de integração entre os processos de lixiviação química e bacteriana. Na lixiviação química em solução ácido-férrica em meio contendo sulfato, o Fe^{3+} se reduz a Fe^{2+} fazendo com que as soluções de lixiviação percam seu poder oxidante. Para a recuperação do potencial de oxidação da solução lixiviante, uma alternativa poderia ser a oxidação do ferro ferroso, mediante um processo de bio-oxidação e, então, o retorno da solução recuperada ao reator de lixiviação química, com um melhor aproveitamento dos dois processos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a cinética de lixiviação química e bacteriana de amostras contendo sulfetos secundários de cobre Calcocita (Cu_2S) e Covellita (CuS)

2.1.1 Objetivos específicos

- Determinar os efeitos das concentrações iniciais de Fe^{3+} , temperatura, concentração de ácido sulfúrico, porcentagem de sólidos e granulometria sobre a lixiviação química de sulfetos secundários de cobre.
- Determinar os efeitos das concentrações iniciais de Fe^{2+} , porcentagem de sólidos e granulometria sobre a biolixiviação de sulfetos secundários de cobre.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica, será apresentada, inicialmente, uma descrição dos principais minerais que contêm cobre e a forma em que eles se encontram distribuídos, dando enfoque aos minérios sulfetados secundários de cobre. Na seqüência, serão abordados os métodos utilizados para extração de cobre, focando na lixiviação, por ser este o principal processo industrial utilizado atualmente para obtenção desse metal.

Na lixiviação química convencional, serão apresentados os principais parâmetros que afetam a extração de cobre a partir de minérios sulfetados, bem como, os aspectos termodinâmicos das soluções que contêm cobre. Adicionalmente, serão resumidos vários trabalhos publicados na literatura para lixiviação química de cobre, apresentando as condições experimentais utilizadas pelos autores e os principais resultados obtidos.

A revisão bibliográfica será concluída com a descrição do processo de biolixiviação, partindo-se de conhecimentos fundamentais sobre os microorganismos, tais como sua classificação e condições para seu desenvolvimento, com a descrição dos principais microorganismos que podem atuar na lixiviação bacteriana de minérios sulfetados de cobre. Será apresentado, também, um resumo de vários trabalhos publicados na literatura, abordando principalmente, a biolixiviação de Calcocita e Covellita.

3.1 O Cobre

O cobre é um típico elemento calcofílico¹ (HABASHI, 1997) e encontra-se distribuído na crosta terrestre, principalmente sob a forma associada de cobre-ferro-enxofre, como Calcopirita (CuFeS_2) e Bornita (Cu_5FeS_4), e sulfetos de cobre, como Calcocita (Cu_2S) e Covellita (CuS) (DAVENPORT *et al.*, 2002). Em geral, a concentração destes minerais em um corpo mineralizado é baixa. Minérios típicos de cobre contêm cerca de 0,5 % de cobre em minas a céu aberto e 1 a 2 % em minas subterrâneas.

¹ **Elementos calcofílicos:** são metais e não metais pesados os quais têm uma afinidade baixa pelo oxigênio, porém preferem-se ligar com o enxofre, formando sulfetos altamente insolúveis.

Encontram-se descritos na literatura numerosos fenômenos que explicam a formação e transformação das jazidas minerais até o momento em que estas alcançam a maturidade econômica para sua exploração. A seguir, são apresentados os processos de formação das jazidas minerais de cobre do tipo **pórfiro**.

Uma jazida mineral porfírica típica de cobre, em seu estado original de formação, corresponde a um corpo intrusivo que contém, principalmente, mineralização primária finamente disseminada de Calcopirita (CuFeS_2) e Pirita (FeS_2), a qual é submetida (por longo tempo geológico) a uma intensa transformação, produzida por fenômenos de oxirredução.

Em condições essencialmente oxidantes, os sulfetos de cobre e ferro correspondentes à mineralização primária sofrem uma transformação, que os leva a uma solubilização. Dessa maneira, soluções de sulfato de cobre já esgotadas em oxigênio, descem e reagem com sulfetos novos, porém, em condições redutoras, convertendo as espécies minerais primárias em minerais secundários do tipo Calcocita (Cu_2S) e Covellita (CuS). Desta forma, podem-se atingir quantidades economicamente importantes desses sulfetos secundários, formando o que se conhece como zona de **enriquecimento secundário** (DOMIC, 2001; HABASHI, 1997).

Uma oxidação posterior dessa zona de enriquecimento pode levar à formação dos chamados minerais oxidados de cobre, tais como Crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Tenorita (CuO), Brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), Malaquita, ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), Atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), dentre outros.

3.2 Processos de lixiviação

De uma maneira geral, para a extração de cobre a partir de um minério, podem ser utilizados tanto os processos pirometalúrgicos como os hidrometalúrgicos.

A hidrometalurgia corresponde à tecnologia de extrair metais em meios aquosos, a partir dos materiais que os contêm (DOMIC, 2001).

Em geral, a hidrometalurgia desenvolve-se em três etapas físico-químicas distintas:

- Uma de dissolução seletiva dos metais, a partir dos sólidos que os contêm, mediante uma solução aquosa; etapa conhecida como lixiviação.
- Uma etapa de processamento e transformação dos metais dissolvidos no meio aquoso de lixiviação, mediante agentes externos que permitem a purificação e/ou concentração desses metais ainda em solução aquosa.
- Uma etapa de recuperação seletiva dos metais dissolvidos no meio aquoso, conhecida como precipitação, na qual se obtém o metal ou um composto que o contém, na forma de um produto sólido.

Na lixiviação, além do material sólido de origem, participam, um agente lixiviante (dissolvente), que geralmente está dissolvido na solução aquosa e ocasionalmente, um agente externo, que atua como oxidante ou redutor e participa na dissolução do metal de interesse, mediante uma mudança nos potenciais de óxido-redução (potencial redox) da solução lixiviante. A lixiviação também pode realizar-se com a participação da pressão, distinta da atmosférica, desde condições de vácuo, de poucos kPa até mais de 5 000 kPa e temperaturas inferiores ou superiores às do ambiente (de 0 até 250 °C), mantendo-se somente o requisito de um meio aquoso (DOMIC, 2001).

Nos últimos cinqüenta anos, a hidrometalurgia tem sido bem sucedida na competição com a pirometalurgia, sendo que, esta última, foi muito efetiva quando predominavam as altas concentrações de minérios e estes eram carregados diretamente em altos fornos do tipo vertical, os quais permitiam o pré-aquecimento das cargas por passagem de gás em contra-corrente.

Contudo, quando esses minerais começaram a esgotar-se, ao final do século XIX, os metalurgistas se depararam com minérios com teores cada vez mais baixos, os quais requeriam uma pré-concentração para sua introdução nos fornos da fundição. Esta pré-concentração, necessariamente incorporava uma etapa de britagem e moagem, para permitir a separação física das partículas mineralizadas, particularmente quando a concentração era feita por flotação. Com o mineral finamente moído, não era possível

usar o antigo alto forno de tipo vertical, o que deu origem aos fornos horizontais de reverbero, os quais requerem fontes externas de combustível para operar. Por sua vez, isto provocou um primeiro e grande conflito com o meio ambiente, pois os fornos de reverbero além de consumirem uma grande quantidade de energia externa, produzem uma intensa contaminação no meio ambiente, através dos pós e gases emitidos com as fumaças da fundição (DOMIC, 2001).

Os fornos de fundição tipo Flash representam uma melhoria dos processos pirometalúrgicos e atualmente respondem por 50% da produção de cobre (DAVENPORT *et al.*, 2002). Eles produzem cobre fundido diretamente do concentrado (sulfetos de cobre), sendo este processo economicamente viável somente para concentrados com uma quantidade muito pequena de impurezas. Esses fornos, também operaram com material particulado fino, coletando suas correntes gasosas (SO₂) para posterior produção de H₂SO₄. Existe na prática operacional duas tecnologias principais para este tipo de fornos, os fornos Flash da Outokumpu e a tecnologia Inco.

A preocupação com o meio ambiente, aliados aos teores cada vez mais baixos dos minérios, provocaram uma excelente oportunidade para a aplicação da hidrometalurgia, levando a uma competição muito eficaz com os processos da pirometalurgia. A seguir são apresentados dois exemplos de processos em que pirometalurgia foi substituída com sucesso pela hidrometalurgia (DOMIC, 2001).

- Ao final do século XIX desenvolveu-se o Processo Bayer para o tratamento direto da Bauxita, mediante lixiviação alcalina com aplicação de pressão e temperatura. Esse processo levava à obtenção de um precipitado de Al(OH)₃ de alta pureza, que seguido para uma eletrólise em meio de sais fundidos, com produção de alumínio puro. Poucos anos mais tarde, desenvolveu-se um processo pirometalúrgico para a produção de alumínio puro, porém, o processo hidrometalúrgico se mostrou superior.
- Outro exemplo de sucesso é a lixiviação de ZnO seguida de eletrodeposição direta para produzir zinco de qualidade eletrolítica, processo com resultado sempre mais atrativo e econômico que a redução pirometalúrgica dos óxidos de zinco com carbono.

No entanto, no caso de concentrados sulfetados de cobre, apesar dos enormes esforços de investigação para se obter um processo hidrometalúrgico adequado para seu tratamento, este objetivo não foi alcançado satisfatoriamente (DOMIC, 2001). Os minérios sulfetados de cobre apresentam uma cinética de lixiviação muito lenta devido à necessidade de se oxidar o enxofre, desde seu estado sulfeto (S^{2-}) (forma insolúvel em soluções aquosas) ao sulfato (S^{6+}) (forma muito solúvel em soluções aquosas), implicando, portanto, na remoção de 8 elétrons. Além disso, se o estado de oxidação do cobre no mineral for +1, este também deverá ser oxidado. Assim, na lixiviação dos minérios sulfetados de cobre, é essencial a presença de um forte agente oxidante.

3.3 Lixiviação de minerais sulfetados em ambiente oxidante

Os agentes oxidantes mais comuns para lixiviar espécies minerais sulfetadas são (DOMIC, 2001):

- o oxigênio
- a água oxigenada
- o íon férrico
- o ácido nítrico
- o ácido sulfúrico concentrado
- o gás cloro dissolvido e
- o hipoclorito de sódio

O oxigênio e a água oxigenada são os agentes oxidantes que provocam menos interferências nos sistemas de lixiviação, pois, em ambos os casos não são deixados resíduos que devam ser retirados, e, além disso, não precisam ser regenerados. Porém, a oxidação de sulfetos em meio aquoso, nas condições ambientais, é um processo muito lento. Pode-se contornar essa limitação, elevando-se a temperatura e/ou a pressão parcial de oxigênio, fazendo com que a cinética da lixiviação seja acelerada.

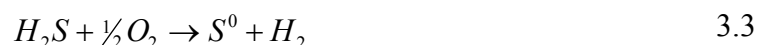
A lixiviação de minérios sulfetados com sais férricos será apresentada em detalhe no item 3.4.

O gás cloro dissolvido apresenta um extraordinário poder oxidante, o qual solubiliza sulfetos em condições ambientais de pressão e temperatura (DOMIC, 2001). Como inconveniente, a presença do íon cloreto, além de complicar a purificação das soluções de lixiviação a serem utilizadas em processos posteriores de recuperação de cobre, provoca corrosão excessiva nos equipamentos dos sistemas de lixiviação.

O ácido nítrico ou misturas de ácido nítrico e sulfúrico como agentes oxidantes para a lixiviação de minérios sulfetados têm sido exaustivamente estudados, porém não utilizados industrialmente devido a seus elevados custos operacionais (DOMIC, 2001).

O mecanismo de lixiviação em presença de agentes oxidantes pode ser do tipo químico ou eletroquímico. O mecanismo do tipo químico pode levar à formação de enxofre elementar ou de sulfatos, conforme apresentado a seguir (DOMIC, 2001):

- **Mecanismo químico**, ocorre, normalmente, quando os sulfetos são solúveis em ácido. Como exemplo, pode-se citar a dissolução da Pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$), apresentada nas EQUAÇÕES 3.1 e 3.2, que podem conduzir à formação de enxofre elementar (EQUAÇÃO 3.3).



- **Mecanismo químico**, com formação de sulfatos (SO_4^{2-}). Estes casos ocorrem em meio neutro e são muito lentos em condições ambientais, sendo acelerados pela elevação da temperatura. Em geral, podem ser representados conforme apresentado nas EQUAÇÕES 3.4 e 3.5.

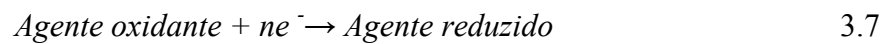


O mecanismo do tipo eletroquímico ocorre nos processos de dissolução de sulfetos que são totalmente insolúveis em ácido. Estes levam à formação de enxofre elementar, o qual pode sofrer uma oxidação adicional, dependendo das condições da lixiviação (temperatura, pH da solução e Eh do agente oxidante). Em geral, o processo eletroquímico pode ser representado separadamente entre as reações de oxidação, EQUAÇÃO 3.6, e de redução, EQUAÇÃO 3.7 (DOMIC, 2001).

- Reação de oxidação:



- Reação de redução (em que se reduz o oxidante):



Algumas reações típicas de redução estão representadas nas EQUAÇÕES 3.8, 3.9 e 3.10, a seguir:

- em ambiente neutro:



- em ambiente ácido:



e



3.4 Aspectos gerais da lixiviação com íon férrico

Embora a maioria dos óxidos de metais base² sejam prontamente lixiviáveis em ácidos inorgânicos, os sulfetos correspondentes requerem a presença de um agente oxidante para efetivar sua lixiviação (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a). A lixiviação de minérios sulfetados em meio ácido, mediante o uso de sais férricos, particularmente sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloreto férrico (FeCl_3), ocorre com certa rapidez liberando-se enxofre elementar (S^0). Sua maior limitação é dada pelo reduzido campo de estabilidade do íon férrico. Conforme pode ser observado no diagrama Eh-pH, apresentado na FIGURA 3.1, o íon férrico situa-se no extremo do lado ácido e oxidante de tal diagrama, limitando sua atividade a essas condições específicas. Neste caso, as condições no meio lixiviante são limitadas a valores de pH inferiores a 2 e de Eh acima de 650 mV.

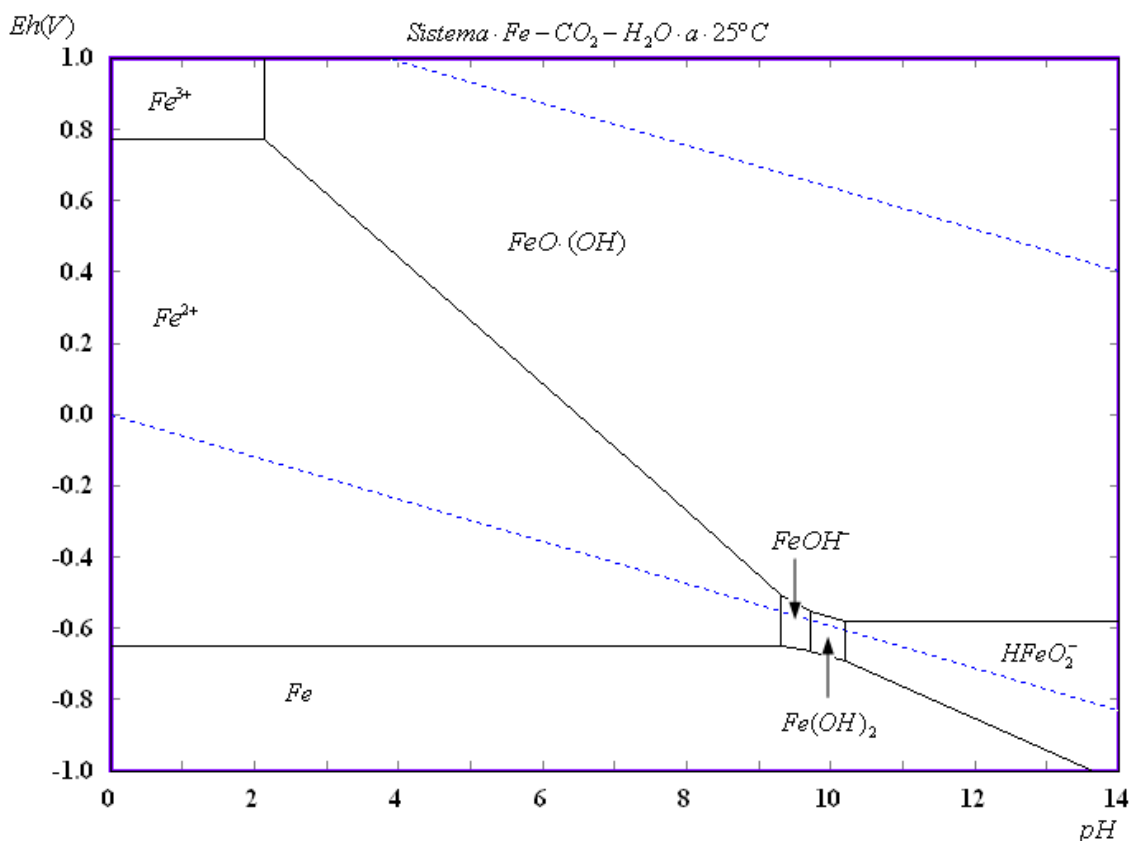
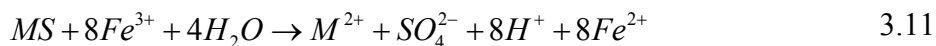


FIGURA 3.1 - Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 25°C.

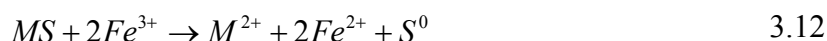
Fonte: Elaboração própria utilizando o software HSC Chemistry, versão 5.1.

²O termo **metal base** é usado informalmente para referir-se a um metal que se oxida ou se corrói com relativa facilidade e reage também com facilidade com HCl diluído formando H₂. Exemplos incluem Fe, Ni, Pb e Zn. O Cu é considerado um metal base embora este não reaja com HCl. O termo metal base é usado também em contraposição ao termo metal nobre (como por exemplo Au e Ag).

Segundo DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), soluções contendo Fe^{3+} são agentes oxidantes fortes, com potenciais de oxidação associados acima de 650mV. Assim, quando um sulfeto de metal é imerso numa solução ácido-férrica tem-se a reação apresentada na EQUAÇÃO 3.11 (GUPTA e MUKHERJEE, 2000):



Sabe-se, entretanto, que em meio ácido contendo Fe^{3+} , as reações de dissolução produzem, geralmente, enxofre elementar e muito pouco sulfato (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a). Assim, a reação de lixiviação (exceto para pirita) deveria ser representada pela EQUAÇÃO 3.12.



ETIENE, citado por (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a), mostrou que o enxofre formado de acordo com a reação anterior não é termodinamicamente estável, entretanto, cineticamente a oxidação de enxofre elementar para SO_4^{2-} não procede, conforme mostrado na EQUAÇÃO 3.11, possivelmente devido ao caráter hidrofóbico do S^0 (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a; GUPTA e MUKHERJEE, 2000). O enxofre elementar possui uma extraordinária estabilidade, em uma ampla faixa de condições de temperaturas, tão altas como seu ponto de fusão. De acordo com ETIENE, citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), o enxofre elementar não é simplesmente um produto intermediário formado no caminho para a formação de íon sulfato e sim, um produto final metastável de uma reação de corrosão separada. Considera-se que enxofre e sulfato são produzidos simultaneamente por processos de oxidação separados, os quais apresentam dependências particulares da temperatura e de muitas outras variáveis importantes.

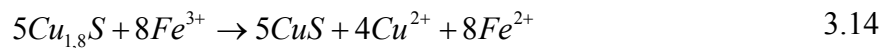
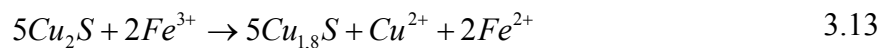
Sulfato férrico e cloreto férrico apresentam alta solubilidade em água fria. Como as solubilidades dos correspondentes sais ferrosos também possuem elevada solubilidade em água, soluções férricas concentradas podem ser utilizadas para a lixiviação, com pouca probabilidade de que a cristalização do sal ocorra. As soluções de lixiviação contendo íon férrico são muito sensíveis às mudanças de pH e isto é uma dificuldade

prática, especialmente se apreciáveis mudanças na temperatura são encontradas durante as operações de lixiviação. A produção de íon ferroso durante a lixiviação pode ser inconveniente, devido à dificuldade para removê-lo do licor de lixiviação, pois pode representar um gasto adicional durante a etapa de recuperação do metal. Entretanto, a utilização da extração líquido-líquido como técnica de purificação após a lixiviação, tende a minimizar esse problema, especialmente em relação às soluções de lixiviação de cobre (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974a).

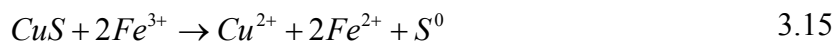
3.5 *Uso de sais férricos como oxidante para a lixiviação de sulfetos secundários de cobre*

A lixiviação de minérios sulfetados de cobre em meio ácido, em presença de sais férricos como agente oxidantes, particularmente sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloreto férrico (FeCl_3), pode ser utilizada tanto para o tratamento de concentrados de cobre, como para o tratamento direto de minérios de baixo teor, que não tenham passado por nenhum processo de concentração prévia.

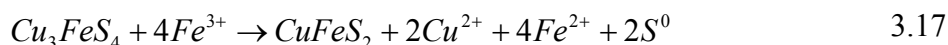
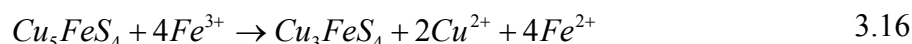
Em geral, a dissolução da Calcocita (sulfeto cuproso) desenvolve-se por etapas, passando primeiramente pela Digenita ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ou Cu_5S_9), seguida por uma série de outras espécies minerais intermediárias, até terminar na Covellita (sulfeto cúprico), segundo as EQUAÇÕES 3.13 e 3.14 (DOMIC, 2001), descritas a seguir.



As etapas de reações intermediárias apresentam uma cinética relativamente rápida. No entanto, a reação que se segue, de dissolução da Covellita (EQUAÇÃO 3.15) apresenta uma cinética muito mais lenta (DOMIC, 2001).



Com as demais espécies de sulfetos nas quais o cobre é encontrado, parece acontecer algo similar já que, por exemplo, para sua dissolução, a Bornita (Cu_5FeS_4) passa primeiramente por uma cinética relativamente rápida, pela etapa de formação de Idaita (Cu_3FeS_4), EQUAÇÃO 3.16, para, em seguida em uma etapa muito lenta, se transformar em Calcopirita (CuFeS_2), EQUAÇÃO 3.17, (DOMIC, 2001), similarmente ao que acontece com a transformação de Calcocita em Covellita.



A cinética de dissolução da Calcopirita (CuFeS_2) é muito lenta, mesmo em meio fortemente oxidante, necessitando, adicionalmente, de um catalisador, por exemplo, Ag^+ (CORDOBA *et al.*, 2008). Na dissolução da Calcopirita, além da oxidação de sulfeto a sulfato, o íon Cu^{1+} também deve ser oxidado, o que totaliza uma transferência de 17 elétrons. Sabe-se que a extração de cobre a partir deste mineral, na prática, não supera 20% de recuperação, sendo, para este processo, a espécie mais refratária dentre os minerais sulfetados de cobre (DOMIC, 2001).

Diante do exposto, observa-se que, dos minérios sulfetados de cobre, a Calcocita (Cu_2S) é a espécie mais facilmente lixiviável, seguida da Covellita (CuS), Bornita (Cu_5FeS_4) e por último, da Calcopirita (CuFeS_2). Pode-se dizer que os rendimentos da lixiviação do tipo puramente química (ácido férrica) vão sendo cada vez menores para as espécies de sulfetos de cobre cristalograficamente mais complexas, (DOMIC, 2001).

Quimicamente, o agente lixiviante íon férrico pode ser obtido de duas fontes, a oxidação natural do Fe^{2+} por parte do oxigênio do ar (que é um processo extremamente lento) e a dissolução com ácido de espécies oxidadas do ferro (do mineral ganga), que apresentam o ferro no seu estado férrico, como no caso da Limonita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Hematita (Fe_2O_3) e outros. Entretanto, este também é um processo lento que requer certa acidez e potencial eletroquímico (Eh) mínimo para sua ocorrência (DOMIC, 2001).

Na prática operacional, muitas vezes, torna-se necessário “ativar” a lixiviação, mediante adições esporádicas de soluções de acidez maior, seguidas de períodos de repouso (DOMIC, 2001), com o objetivo de oxidar o Fe^{2+} que vai sendo formado durante a lixiviação.

Uma alternativa para a obtenção do íon férrico, necessário para as reações dos sulfetos de cobre, é a oxidação do íon ferroso mediante a utilização de bactérias, conforme apresentado no item 3.9.

3.6 Termodinâmica das soluções de cobre

A lixiviação pode ser realizada sob várias condições diferentes, com soluções ácidas ou básicas, em ambientes oxidantes, neutros e até mesmo, em ambiente redutor. As condições particulares escolhidas para a lixiviação são governadas pela natureza do material que está sendo tratado e pelo grau de seletividade requerido no processo de lixiviação (GUPTA e MUKHERJEE, 2000). Os gráficos de estabilidade, potencial eletroquímico Eh-pH, também conhecidos como “Diagramas de Pourbaix” (DOMIC, 2001), fornecem dados termodinâmicos indicativos para a seleção das condições das soluções, dissolução das espécies sólidas e a precipitação de fases sólidas nos sistemas de lixiviação. Ressalte-se que esses diagramas são construídos considerando o equilíbrio químico entre as espécies.

Na FIGURA 3.1 é mostrado um diagrama Eh-pH a 25°C, para o sistema S-O-H₂O considerando uma atividade total, para todas as espécies dissolvidas com conteúdo de enxofre de 10^{-1} ($\sum a_{\text{enxofre}}=10^{-1}$). As únicas espécies de compostos de enxofre estáveis são: SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2S , HS^- , S^{2-} e o enxofre elementar. A formação de películas de enxofre elementar ocorre somente em soluções ácidas, conforme indicado na FIGURA 3.1 (WADSWORTH, 1973). Em soluções ácidas e ligeiramente oxidantes, para valores de Eh maiores de +0,3V, dependendo do pH da solução, o enxofre elementar torna-se menos estável com relação à formação de HSO_4^- ou SO_4^{2-} . De acordo com DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), por meio de considerações puramente termodinâmicas, pode-se esperar que, quando um sulfeto de metal base é oxidado em meio ácido, somente íons de metal solúvel e íons SO_4^{2-} ou HSO_4^- podem ser obtidos.

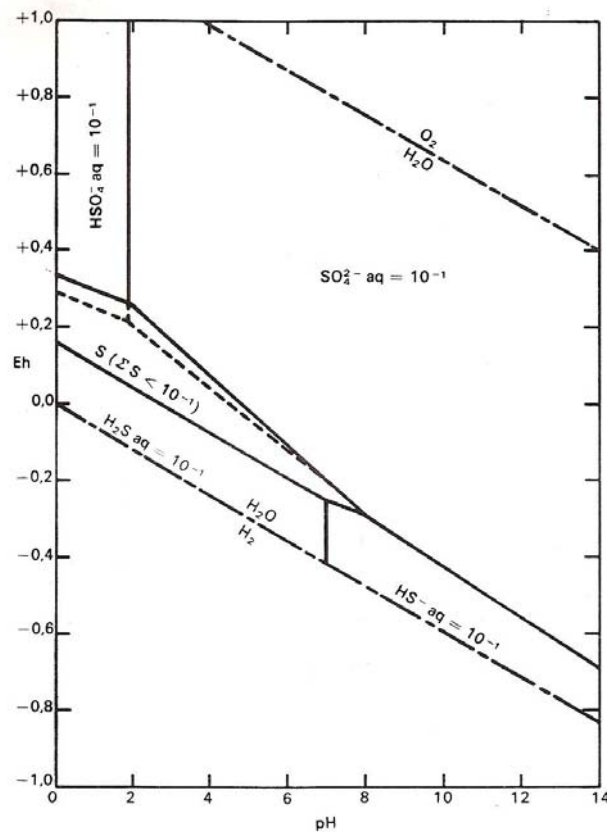
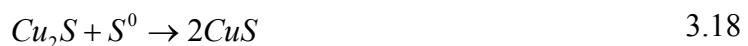


FIGURA 3.2 - Diagrama Eh-pH para o sistema S-O-H₂O a 25°C, $\sum a_{\text{enxofre}} = 10^{-1}$.
Fonte: GARRELS e CHRIST (1990)

O sistema Cu-O-S-H₂O é apresentado na FIGURA 3.3, assumindo que a concentração molar (atividade total) para todas as espécies dissolvidas com conteúdo de enxofre, é de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\sum a_{\text{enxofre}} = 10^{-1}$). Na FIGURA 3.4 apresenta-se o mesmo diagrama, retirado diretamente da literatura (WADSWORTH, 1973), com o objetivo de demonstrar a região de formação do enxofre elementar na superfície da Covellita, cuja representação não foi possível ser feita no diagrama apresentado na FIGURA 3.3 com o software utilizado (HSC Chemistry, versão 5.1). As áreas de estabilidade para a Calcocita (Cu₂S) e a Covellita (CuS) indicam que não ocorre a formação de películas de produtos sólidos superficiais de enxofre elementar na superfície da Calcocita, visto que, a reação mostrada na EQUAÇÃO 3.18 é termodinamicamente favorável (WADSWORTH, 1973).



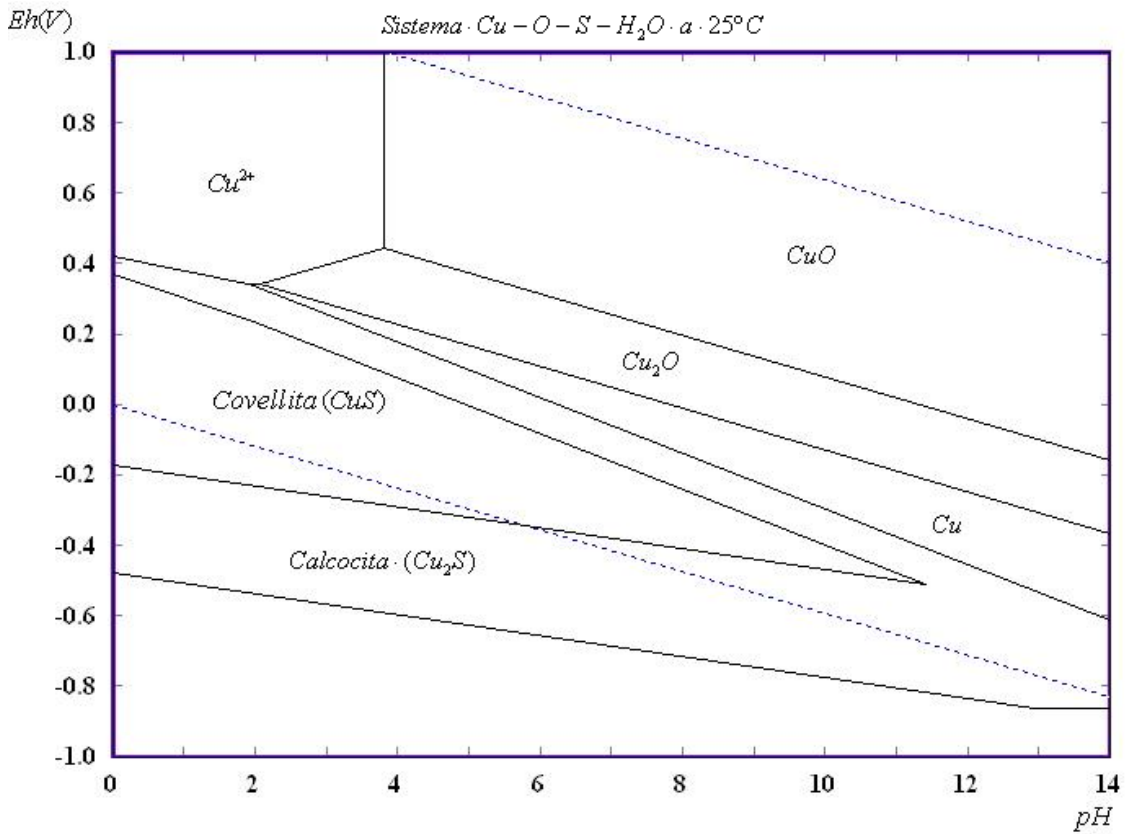


FIGURA 3.3 - Diagrama Eh-pH para o sistema $\text{Cu-O-S-H}_2\text{O}$ a 25°C , $\sum a_{\text{enxofre}} = 10^{-1}$.
Fonte: Elaboração própria, com ajuda do software HSC Chemistry, versão 5.1.

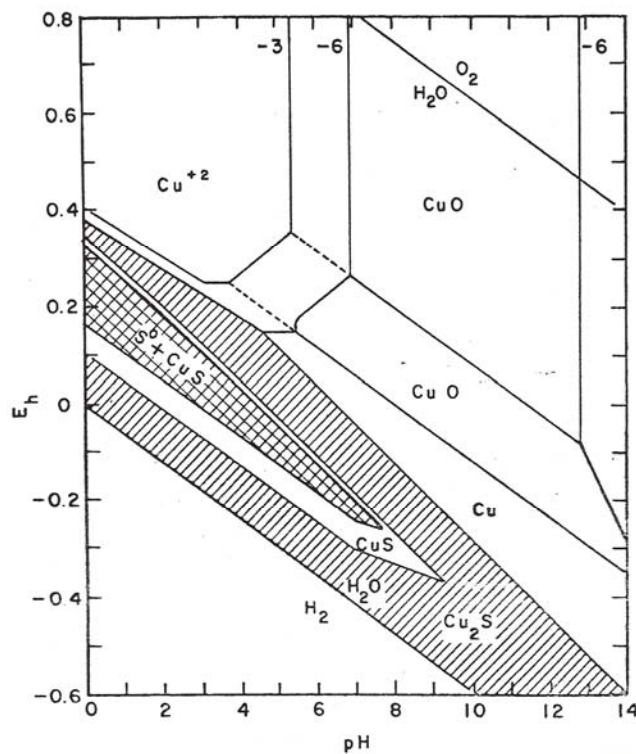
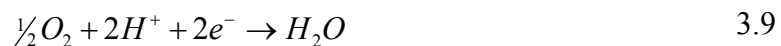


FIGURA 3.4 - Diagrama Eh-pH para o sistema $\text{Cu-O-S-H}_2\text{O}$ a 25°C , $\sum a_{\text{enxofre}} = 10^{-1}$.
Fonte: WADSWORTH (1973).

Assim, pode-se prever, que a formação de camadas superficiais na superfície da Calcocita é dada pela seqüência $Cu_2S/CuS/S^0$. Quando a Calcocita encontra-se numa solução aquosa de alto potencial de oxidação (alto Eh), esta reage com o oxidante, reduzindo o potencial, devido a um esgotamento do oxidante na superfície, resultando em um sobre-potencial de polarização e na formação de camadas de Covellita porosa (CuS) sobre o substrato de Calcocita (Cu_2S), como subproduto inicial. A reação anódica é apresentada na EQUAÇÃO 3.19 (WADSWORTH, 1973).



Se o oxidante for oxigênio, uma redução catódica consumirá íons hidrogênio e oxigênio na superfície, conforme a EQUAÇÃO 3.9.



Por outro lado, se o par catódico envolve íons férricos, haverá a formação de íons ferrosos sem que haja consumo de hidrogênio, de acordo com a EQUAÇÃO 3.10.

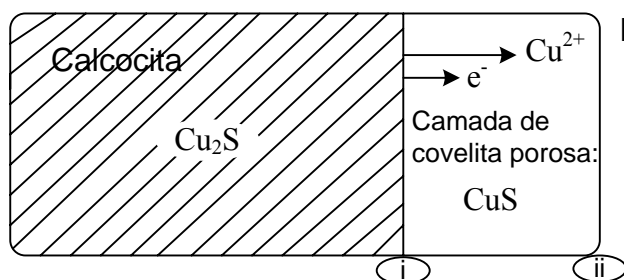


A formação de enxofre elementar sobre a superfície da Covellita porosa, ocorre na forma de camadas superficiais, não condutoras, segundo a reação apresentada na EQUAÇÃO 3.20 (WADSWORTH, 1973).

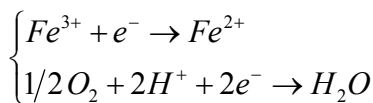


Esquemáticamente, a seqüência indicada é mostrada na FIGURA 3.5.

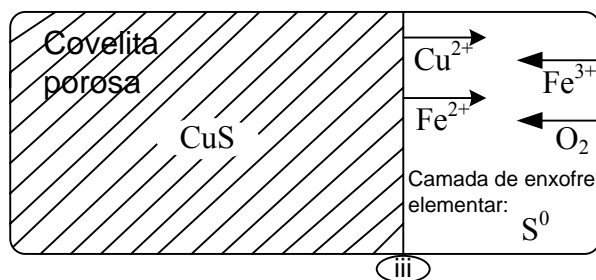
① Reação inicial: $Cu_2S \rightarrow CuS + Cu^{2+} + 2e^-$



No seio da solução:



① Reação 2ª etapa: $CuS \rightarrow Cu^{2+} + S^0 + 2e^-$



No seio da solução:

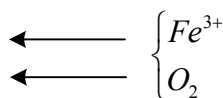


FIGURA 3.5 - Representação esquemática das camadas dos produtos superficiais que são produzidos sucessivamente durante a dissolução da Calcocita e da Covellita.

Fonte: FIGURA adaptada de WADSWORTH (1973)

A reação inicial (EQUAÇÃO 3.19) ocorre no limite superficial i, com a formação de Covellita (CuS), na forma de camadas porosas, permitindo a saída por difusão de íons cúpricos (Cu^{2+}) e a condução de elétrons em direção ao limite superficial ii, onde o oxidante (oxigênio (O_2), ou o íon férrico (Fe^{3+})) é reduzido de acordo com as EQUAÇÕES 3.9 e 3.10, produzindo água (H_2O) e íons ferrosos (Fe^{2+}), respectivamente.

À medida que a Calcocita (Cu_2S) vai reagindo, o potencial vai decaindo e formando uma camada de enxofre elementar (S^0) que não é condutora que poderá cobrir toda a partícula ou parte dela. O oxidante deve passar por difusão através da camada de enxofre, o que leva a uma marcada desaceleração da cinética. Conforme indicado na FIGURA 3.5 a equação da reação da segunda etapa (EQUAÇÃO 3.20) representa a reação no limite superficial iii, agora a um potencial mais negativo.

Para condições muito favoráveis, que apresentem uma cinética superficial muito rápida, por exemplo, para altas temperaturas e abundante presença (elevadas concentrações) de íons férricos, pode ocorrer certo grau de polarização superficial, podendo levar à

formação simultânea de Covellita e enxofre elementar (DOMIC, 2001; WADSWORTH, 1973).

Na FIGURA 3.1 é apresentado o diagrama Eh-pH, a 25°C, para o sistema Fe-CO₂-H₂O, ilustrando a existência de campos de hidróxidos de ferro metastáveis. Para este diagrama, as espécies de carbonatos totais dissolvidos encontram-se em uma concentração de 10⁻² mol.L⁻¹. Neste diagrama, pode-se observar que a faixa de estabilidade de pH do íon Fe²⁺ é muito maior que do Fe³⁺; a precipitação de hidróxido férrico (como Jarosita) é um problema muito sério para valores de pH acima de 3. É também evidente que soluções ácidas de Fe³⁺ possuem um alto potencial de oxidação.

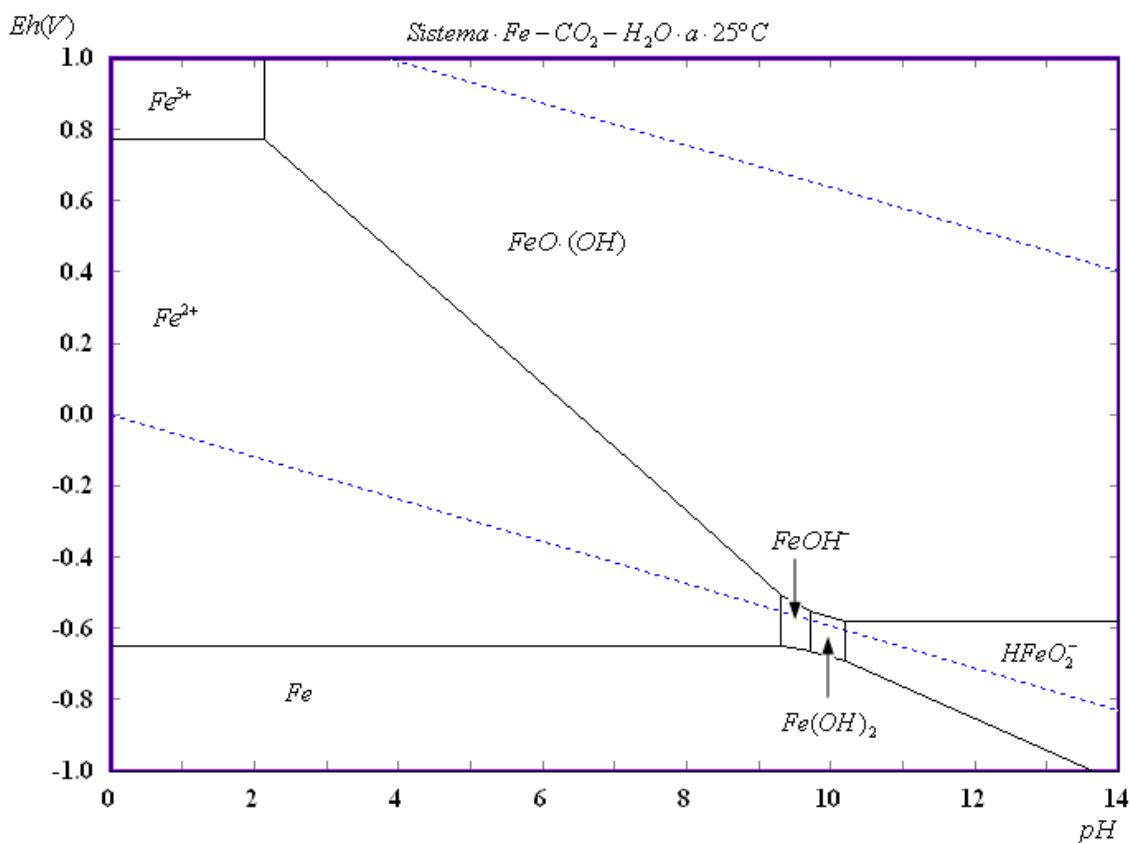


FIGURA 3.1 - Diagrama Eh-pH para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 25°C.
Fonte: Elaboração própria utilizando o software HSC Chemistry, versão 5.1.

3.7 Biolixiviação

Biolixiviação é o processo no qual as bactérias promovem a solubilização de determinados componentes presentes em uma amostra mineral (LIMA, 2001).

Desde a antiguidade, o homem já se sentia intrigado com o seguinte processo que ocorria naturalmente: em certas ocasiões, surgiam em determinados lugares que continham minérios de cobre e de ferro, águas ácidas que continham estes metais e que inclusive permitiam recuperar cobre pela via da sua precipitação com ferro. Na antiga China, por exemplo, existe evidência documentada do aproveitamento prático desses fenômenos. Há registros, também, de explorações do cobre realizadas na Península Ibérica, no Rio Tinto, inclusive desde o tempo dos romanos. Esta aparente transmutação do ferro em cobre deu origem, também, à ilusão dos alquimistas que seguiram a mesma idéia, porém na tentativa de se obter ouro (DOMIC, 2001).

No entanto, em tempos mais modernos, o surgimento desse tipo de águas ácidas começou a causar alguns problemas sérios de caráter ambiental, sobretudo em carvões acumulados que continham pirritas, como também os grandes rejeitos das minas de cobre do sudoeste dos Estados Unidos. Em 1947, chegou-se a uma explicação satisfatória para estes fenômenos ao se descobrir a existência de microscópicas bactérias, responsáveis pela oxidação das espécies sulfetadas residuais, encontradas nos materiais de rejeito (DOMIC, 2001).

Desde então, iniciou-se um extraordinário esforço de pesquisa técnico-científica, destinada a compreender ao máximo esses seres vivos e tirar deles os máximos rendimentos econômicos. Paralelamente, na prática, incentivou-se o uso da ação bacteriana em nível industrial, desenvolvendo uma exploração econômica destes materiais mineralizados marginais. Inicialmente, o cobre era recuperado mediante precipitação por cementação, com sucata de ferro. Porém, estimulados pelos conhecimentos obtidos na indústria do urânio durante a 2ª Guerra Mundial, desenvolveram-se, recentemente, os reagentes adequados para a recuperação de cátodos de cobre via extração por solvente, seguido de eletrodeposição (SX – EW) (DOMIC, 2001).

3.8 Bactérias e sua ação sobre os sulfetos

As bactérias são organismos unicelulares, microscópicos, que se reproduzem por divisão binária. Estão amplamente distribuídas no solo, ar e água. De acordo com sua

fonte de carbono e energia são divididas em duas classes (1) **bactéria heterotrófica**, requer compostos orgânicos como fonte de carbono e obtém energia de fotossínteses ou por oxidação de compostos orgânicos; (2) **bactéria autotrófica**, tem a habilidade de crescer em compostos inorgânicos, com o dióxido de carbono como fonte de carbono e, fotossíntese ou oxidação de compostos inorgânicos como fonte de energia (JAMBOR e BLOWES, 1994).

Já LIMA *et al.* (2001) indicam que as bactérias, em sua grande maioria, são quimiotróficas, obtendo energia à custa de reações químicas, onde os substratos adequados são oxidados. Os organismos litotróficos oxidam compostos inorgânicos, enquanto que os organotróficos oxidam compostos orgânicos. Como exemplo do primeiro grupo, tem-se as bactérias do gênero *Acidithiobacillus*, as quais são capazes de oxidar enxofre produzindo ácido sulfúrico.

As bactérias podem ser divididas em dois grupos, de acordo com suas necessidades de oxigênio: (1) **Aeróbicas**, são as que utilizam oxigênio para seu crescimento e (2) **Anaeróbicas**, aquelas que se desenvolvem na ausência de oxigênio.

Além disso, os microorganismos são agrupados de uma maneira geral dentro de três categorias, em termos da sua resposta à temperatura: (1) **psicrófilos**, os que crescem numa faixa de temperatura de 0 a 25 °C, (2) **mesófilos**, os que crescem geralmente em temperaturas na faixa de 10 a 40°C e (3) **termófilos**, que são geralmente encontrados em meios com temperaturas na faixa de 45 a 90°C, e com temperatura ótima de crescimento na faixa de 50 a 80°C (JAMBOR e BLOWES, 1994).

Na TABELA 3.1, apresenta-se uma lista de alguns microorganismos identificados como os mais relevantes para os fenômenos de lixiviação de minérios e concentrados. Incluem-se, também, alguns dos requisitos de pH e temperatura individuais, que estabelecem o ambiente mais adequado em que se desenvolvem.

TABELA 3.1 - Alguns microorganismos associadas à oxidação de minérios sulfetados e níveis de temperatura e acidez mais adequados para seu desenvolvimento.

Microorganismo	Cresce por oxidação de:				Fonte de carbono:		Temperatura °C	Acidez pH
	Fe ²⁺	S ²⁻	S ⁰	S ₂ O ₃ ²⁻	CO ₂	fermento		
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	+	+	+	+	+	-	20 a 35	1,5 a 2,5
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	-	-/+	+	+	+	-	20 a 35	1,5 a 2,5
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	+	+	-	-	+	-	30	1,2 a 2,0
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	+	+	+	-	+	+	45 a 60	3,0
<i>Sulfobacillus thermotolerans</i>	+	+	-	-	+	+	45 a 60	3,0
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	+	+	-	-	+	-	45 a 60	3,0
<i>Sulfobacillus acidocaldarius</i>	+	+	+	+	+	+	60 a 80	3,0
<i>Acidianus archae</i>	+	+	+	+	+	+	60 a 80	2,5
<i>Metallosphaera archae</i>	+	+	+	+	+	+	60 a 80	2,5
<i>Sulforococcus archae</i>	+	+	+	+	+	+	60 a 80	2,5

Nota: + indica que a reação se processa sob essas condições
- indica que essa reação não ocorre sob as condições indicadas

Fonte: DOMIC (2001).

Na TABELA 3.1, observa-se três níveis de temperatura em que se desenvolvem os microorganismos que apresentam afinidade pelos minérios sulfetados. Estes permitem classificar as bactérias de acordo com a temperatura em que se desenvolvem Mesófilas, Moderadamente termófilas e Extremamente termófilas, conforme descrito a seguir.

(1) **Mesófilas:** são aquelas que se desenvolvem às temperaturas próximas do ambiente, entre 20 e 35°C, e são as mais habituais nas lixiviações a partir dos minérios, seja em pilhas, em rejeitos ou *in situ*. Têm sido isoladas nas zonas úmidas das próprias jazidas e normalmente estão totalmente adaptadas a esse minério específico. Conseguem se adaptar com muita facilidade a outros eventuais elementos tóxicos como arsênio, mercúrio, concentrações elevadas de cobre e de ferro, etc., e pertencem aos gêneros *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum*.

(2) **Moderadamente termófilas:** são aquelas em que o melhor comportamento se dá entre 45 a 60°C; ocasionalmente se encontram em rejeitos e lixiviações *in situ*, quando as temperaturas se elevam devido a reações exotérmicas dos sulfetos. São mais freqüentes em zonas de águas termais sulfúreas, gêiseres e vulcanismo recente. O uso dessas bactérias tem sido proposto, especialmente na lixiviação de concentrados em

reatores de temperatura controlada. Pertencem, em geral, aos gêneros *Sulfobacillus* e *Leptospirillum*.

(3) **Extremamente termófilas:** aquelas que apresentam temperaturas de trabalho ótimas entre 60 e 80°C. Raramente são encontradas em operações de lixiviação natural. Pertencem, em geral, aos gêneros *Sulfolobus*, *Acidianus*, *Metallosphaera*, *Sulfurococcus*. Têm sido utilizadas com êxito na lixiviação de concentrados de flotação, em reatores com temperatura controlada. Particularmente interessantes são seus resultados com concentrados de Calcopirita (CuFeS_2) e Enargita (Cu_3AsS_4)(DOMIC, 2001).

As bactérias que intervêm nos processos de lixiviação são, geralmente, autotróficas e aeróbicas. As bactérias que são capazes de catalisar reações de oxidação em substâncias inorgânicas, como são os minerais, são geralmente classificadas como quimio-lito-autotróficas, ou quimiosintéticas. Isto é, têm a habilidade de obter a energia necessária para desenvolver seu metabolismo energético a partir da oxidação de compostos inorgânicos, ou seja, a partir da troca de elétrons, fundamentalmente a partir da oxidação dos sulfetos metálicos, da oxidação do íon ferroso ou da oxidação do enxofre elementar. A reação de oxidação do íon ferroso, dos sulfetos metálicos ou dos compostos de enxofre é catalisada pela bactéria, enquanto que o oxidante (ou receptor final dos elétrons) é normalmente o oxigênio molecular (DOMIC, 2001).

Por outro lado, em alguns casos, poderia ocorrer uma oxidação catalisada pelas bactérias, em condições anaeróbicas (na ausência de oxigênio), ou em condições mistas (aeróbica e anaeróbica). Nestes casos, o oxidante (receptor final dos elétrons), além do oxigênio, pode ser o íon férrico (DOMIC, 2001), e o sistema de lixiviação perde, então, sua capacidade oxidativa (pela carência de Fe^{3+}). Nessas condições o mecanismo principal de atuação da bactéria seria principalmente o mecanismo direto (item 3.9).

A lixiviação de metais por bactérias é um processo que ocorre naturalmente, desde que o minério apresente condições adequadas para o desenvolvimento da atividade oxidativa bacteriana. Historicamente, não se utilizou de um metabolismo bacteriano conhecido para a implantação de um processo de solubilização e recuperação de metais; utilizou-se ao contrário, do próprio processo, que naturalmente ocorria, para a compreensão desse metabolismo e para o isolamento de seu agente causador. Após tal descoberta, o

interesse pela aplicação do processo aumentou consideravelmente e um grande número de trabalhos foi publicado nos últimos 40 anos. Todos esses estudos, reunidos sob o nome de “BioHidrometalurgia”, determinaram o estabelecimento de métodos e procedimentos gerais para uma avaliação rápida do potencial de lixiviação biológica de um minério (LIMA, *et al.*, 2001).

As bactérias acidófilas são as que são capazes de viver em ambiente ácido, sendo estas bactérias nativas de algumas jazidas. As principais bactérias encontradas nas águas ácidas de mina são as bactérias autotróficas *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*.

A descoberta do *Acidithiobacillus ferrooxidans* como a principal bactéria envolvida no processo de biolixiviação de metais e na dissolução oxidativa dos sulfetos em geral determinou um crescente interesse dos pesquisadores pelos aspectos tecnológicos e científicos do fenômeno (LIMA *et al.*, 2001)

Em geral, em associação aos depósitos de minérios sulfetados, são encontradas várias espécies de microorganismos capazes de se desenvolver nesse ambiente, principalmente os gêneros *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum*. Segundo JAMBOR e BLOWES (1994), as bactérias dos gêneros *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum* podem ser descritas como Gram-negativas aeróbicas e autotróficas, capazes de oxidar compostos reduzidos de enxofre. Dentro do gênero *Acidithiobacillus*, no entanto, há exceções para todas as características previamente mencionadas. As várias espécies diferem uma da outra em uma série de características, tais como compostos oxidados, nutrientes requeridos, pH ótimo de crescimento e requerimento de oxigênio. Algumas das mais comumente espécies mais comumente isoladas do gênero *Acidithiobacillus*, além do *Leptospirillum ferrooxidans*, são mostradas a seguir:

a. *Acidithiobacillus ferrooxidans*

É uma bactéria Gram-negativa³ em sua parede mais externa, tem forma de bastão, suas dimensões vão desde os 0,9 a 2,0µm de comprimento até os 0,5 a 0,8µm de largura, possui um flagelo polar que permite certa mobilidade direcionada em meios líquidos. Sua forma de reprodução é por fissão binária, encontrando-se normalmente isolada ou em pares, crescendo em meios ácidos onde existam íons ferrosos, enxofre ou minérios sulfetados, aderindo-se a eles pela formação de cápsulas de mucosa.

Este microorganismo é um quimiolitotrofo obrigatório ou autótrofo facultativo, ou seja, obtém sua energia a partir da oxidação de espécies inorgânicas reduzidas em meios ácidos e, além disso, utiliza o CO₂ do ar (que encontra-se dissolvido no líquido) como fonte de carbono, para assim poder realizar todos os seus processos de biosíntese. Dentre as diversas espécies minerais que este microorganismo utiliza para obter sua energia estão (DOMIC,2001):

- O enxofre elementar (S⁰) e os cristais de enxofre, por adesão direta aos minerais sulfetados.
- O ânion tiosulfato (S₂O₃)²⁻ e vários compostos em diferentes estados de oxidação do enxofre, desde o ânion sulfeto (S²⁻), até o ânion sulfito (SO₃)²⁻.
- O nitrogênio (N₂) e o dióxido de carbono (CO₂) do ar.
- Íons ferrosos (Fe²⁺).

A faixa de temperatura para seu crescimento e desenvolvimento é muito ampla, indo desde os 2 aos 40°C, estando sua temperatura ótima na faixa de 30 a 35°C. A faixa de pH para o crescimento destes microorganismos vai de 1,5 a 3,5, sendo o ótimo um valor de 2,3. No entanto, coexistem com outras variedades de microorganismos acidófilos, que, em presença de minerais sulfetados, podem se desenvolver em valores de pH superiores, indo até o pH 7, e assim permitem paulatinamente ir baixando o pH até atingir níveis mais ácidos, acomodando desta maneira, um ambiente adequado para a

³ A **técnica de Gram** ou **coloração de Gram** é uma técnica de coloração de preparações histológicas para observação ao microscópio óptico, utilizada para corar diferencialmente microorganismos com base na composição química e integridade da sua parede celular. De acordo com a cor que adquirem, são classificados em *gram positivos* (roxo) ou *gram negativos* (vermelho).

lixiviação do mineral e o desenvolvimento do *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DOMIC, 2001).

b. *Acidithiobacillus thiooxidans*

O *Acidithiobacillus thiooxidans* é incapaz de oxidar ferro, porém é capaz de oxidar sulfetos, enxofre elementar, thiosulfetos e thiocianetos, em meio sulfúrico. Dentre todos os microorganismos do gênero *Acidithiobacillus*, o *T. thiooxidans* é o mais tolerante à acidez: cresce em uma faixa de pH de 0,5 a 4,0. É mesófilo, com um crescimento ótimo na faixa de temperatura de 25 a 30°C. Pode ser isolado do solo, pilhas de sulfetos, depósitos de rejeitos, em ambientes tanto de água doce como de água marinha (JAMBOR e BLOWES, 1994).

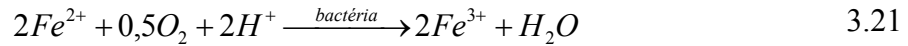
c. *Leptospirillum ferrooxidans*

O *Leptospirillum ferrooxidans* é similar ao *Acidithiobacillus ferrooxidans* e é encontrado em habitats similares, porém, não foi bem caracterizado. O *Leptospirillum ferrooxidans* cresce mais lentamente e é ativamente móvel, enquanto que o *Acidithiobacillus ferrooxidans* é levemente móvel. Bactérias como o *Leptospirillum ferrooxidans* são mais abundantes que o *Acidithiobacillus ferrooxidans* em meio ácido, em temperaturas iguais ou acima de 20°C. Porém, em temperaturas inferiores, predomina o *Acidithiobacillus ferrooxidans* (JAMBOR e BLOWES, 1994). DOMIC (2001) indicou que a capacidade oxidativa do *Leptospirillum ferrooxidans* é limitada às espécies de Fe^{2+} , seja como íon ferroso em solução, ou como parte do sulfeto mineral, nesse último caso, oxidando também o S^{2-} .

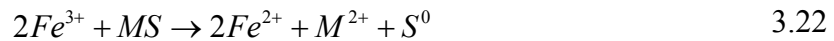
3.9 Mecanismo de ação bacteriana

As primeiras pesquisas realizadas com o objetivo de explicar os mecanismos de biolixiviação de sulfetos foram realizadas por SILVERMAN e EHRLICH, citados por EHRLICH (2001), os quais propuseram dois mecanismos para o ataque bacteriano, o mecanismo indireto e o mecanismo direto.

O mecanismo indireto compreende, basicamente, a ação oxidativa do Fe^{3+} , onde a principal função do microorganismo (principalmente o *Acidithiobacillus ferrooxidans*) é regenerar o íon férrico, a partir do Fe^{2+} no seio da solução, conforme apresentado na EQUAÇÃO 3.21.



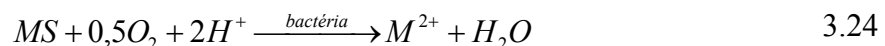
O íon ferroso é o resultado da oxidação química do sulfeto de metal pelo íon férrico, segundo a EQUAÇÃO 3.22.



O termo MS na EQUAÇÃO 3.22 representa um sulfeto de metal e M^{2+} é um íon metálico divalente, resultado da reação do sulfeto com o Fe^{3+} . Em adição à oxidação do Fe^{2+} , o *Acidithiobacillus ferrooxidans* e/ou o *Acidithiobacillus Thiooxidans* foram detectados em processos de biolixiviação e foram visualizados como oxidantes do enxofre elementar formado na EQUAÇÃO 3.22, tal como é apresentado na EQUAÇÃO 3.23 (EHRlich, 2001).



No mecanismo direto, o ataque bacteriano a um sulfeto metálico implica na adesão à superfície do minério, oxidando-o enzimaticamente pelo transporte de elétrons ao oxigênio, a partir da fração reduzida do minério, normalmente o sulfeto, conforme mostrado na EQUAÇÃO 3.24. No caso da Calcocita, onde o cobre (M^+) se encontra no estado de oxidação +1, ocorre o mesmo processo.



A hipótese tradicional de SILVERMAN e EHRlich foi evoluindo dentro de uma descrição química/eletroquímica/bioquímica das interações das bactérias com os minérios sulfetados. CRUNDWELL (2003) publicou uma revisão de pesquisas anteriores, as quais propunham que o termo lixiviação por “contato” fosse utilizado em

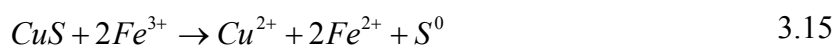
substituição à lixiviação “direta” (mecanismo direto), pois o mecanismo envolve a associação das bactérias com a camada superficial do minério, mais do que com os meios de ataque. Esta abordagem foi refinada pelo mesmo autor, o qual descreveu três mecanismos pelos quais os microorganismos (especialmente o *Acidithiobacillus ferrooxidans*) podem interatuar com os minérios sulfetados, descritos a seguir:

- i. A bactéria oxida os íons ferrosos para íons férricos no seio da solução, e os íons férricos oxidam a fase sulfeto (mecanismo indireto).
- ii. A bactéria ataca a superfície do minério, oxida os íons ferrosos para íons férricos dentro de um biofilme composto por bactérias e exo-materiais poliméricos, e os íons férricos gerados dentro dessa camada oxidam a fase sulfeto (mecanismo de contato indireto).
- iii. A bactéria ataca a superfície do minério e oxida a fase sulfeto por meios biológicos diretamente, sem qualquer requerimento de íons ferrosos ou férricos (mecanismo de contato direto).

3.10 Lixiviação e Biolixiviação de Sulfetos Secundários de Cobre

3.10.1 Covellita

O primeiro estudo sistemático da dissolução de Covellita em solução de ácido sulfúrico com sulfato férrico foi feito por SULLIVAN, citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a). Ele encontrou que este sulfeto se dissolve de acordo com a EQUAÇÃO 3.15.



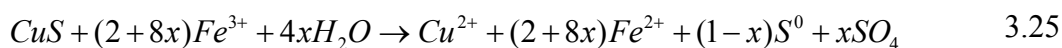
Nesse trabalho, foi observado que a taxa de dissolução aumentava rapidamente com o aumento da temperatura, porém, não era afetada por concentrações de íon férrico acima de $1g.L^{-1}$. A taxa de dissolução da Covellita era independente da concentração do ácido sulfúrico. Para uma solução lixiviante composta por uma combinação de ácido sulfúrico com oxigênio atmosférico dissolvido em excesso a taxa de dissolução, era

aproximadamente a metade da observada quando a solução lixiviante era uma solução ácida de sulfato férrico.

SULLIVAN encontrou, também, que, a 35°C, o meio ácido com sulfato férrico era mais efetivo que soluções ácidas com cloreto férrico. A 98°C, no entanto, as duas taxas eram praticamente as mesmas.

DUTRIZAC e MACDONALD (1974b) estudaram a dissolução de discos de Covellita sintética pura e Covellita natural, de elevado teor, em solução de ácido sulfúrico com sulfato férrico, numa faixa de temperatura que variou de 15 a 95°C. Para ambos os casos (material sintético e natural), as taxas foram relativamente lentas e aumentaram durante a primeira parte da dissolução, tornando-se, em seguida, quase linear. A energia de ativação, determinada a partir da taxa inicial de dissolução, foi de 18kcal.mol⁻¹ (87,66kJ.mol⁻¹).

Uma análise microscópica revelou que a lixiviação do cobre ocorria preferencialmente em certas áreas (produzindo fendas), com a camada de enxofre sendo formada como uma delgada cobertura acima da superfície de lixiviação. Foi observado, também, que um desenvolvimento progressivo dessas fendas foi o responsável pelo incremento gradual da taxa observada durante as etapas iniciais de lixiviação. A reação de dissolução foi descrita pela EQUAÇÃO 3.25:



Os valores de x foram tais que variaram de 0 a 10 % m/m do enxofre lixiviado, reportado na forma de sulfato.

A taxa de dissolução de cobre na Covellita sintética decresceu marcadamente com o aumento da concentração de sulfato ferroso no meio inicial de lixiviação e foi diretamente dependente da concentração de íon férrico, para concentrações iniciais menores de 0,005mol.L⁻¹ de Fe³⁺, porém não se alterou com o incremento na concentração de íon férrico para valores acima de 0,005mol.L⁻¹.

Para a Covellita natural foram encontrados resultados semelhantes aos obtidos para a Covellita sintética. A etapa controladora para a dissolução de ambas, Covellita sintética e natural, foi a reação química na superfície da Covellita. Embora a amostra com superfície irregular (fendas) tenha sugerido uma corrosão galvânica, não ficou evidente que a taxa de transferência de elétrons fosse a taxa controladora para a dissolução deste material.

CHENG e LAWSON (1991b) trabalharam com amostras de Covellita sintética lixiviadas com soluções ácidas sulfato-cloreto, usando oxigênio como agente oxidante. Neste caso, o modelo de núcleo em diminuição foi usado para descrever a cinética de lixiviação. A energia aparente de ativação, encontrada em poucas horas de lixiviação foi de $77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que, juntamente com outras evidências, sugere que a etapa limitante seja a reação química na superfície do minério. Enxofre é formado sobre a superfície da partícula de minério, o qual retarda o processo de dissolução de cobre. Uma cinética parabólica foi mostrada através dos experimentos, em diferentes temperaturas (75 a 95°C), mostrando que a lixiviação é fortemente dependente da temperatura. O fluxo de oxigênio não se mostrou preponderante, o que indica que a transferência de oxigênio do gás até a fase líquida, não é a etapa limitante. Porém, com uma grande pressão parcial de oxigênio e uma temperatura de 90°C , o processo de dissolução de cobre se mostrou mais efetivo que em pressões parciais mais baixas.

Nos trabalhos realizados por CHENG e LAWSON (1991b) observou-se que a lixiviação de Covellita com íon cloreto ($0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) combinado com $\text{H}_2\text{SO}_4(0,25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ é muito superior à lixiviação com H_2SO_4 e HNO_3 , para a mesma temperatura (90°C) e concentração de H^+ ($0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), obtendo uma recuperação total de 85% , em 6 horas. Segundo estes autores, os íons cloreto promovem a formação de cristais de enxofre (ao contrário da lixiviação com H_2SO_4 , a qual promove a formação de cripto-cristais ou produtos amorfos), o que facilitaria a dissolução de cobre, uma vez que, facilita a transferência de massa de produtos e reagentes. Esses resultados diferem um pouco do tempo de lixiviação da Covellita, quando esta provém da lixiviação da Calcocita (natural ou sintética), a qual parece ser mais “ativa” (CHENG e LAWSON, 1991a), obtendo, inclusive, recuperações de 99% para tempos menores, em condições similares.

FALCO *et al.* (2003) compararam a eficácia da biolixiviação de cobre, a partir de Covellita sintética, usando culturas puras de *Acithiobacillus Ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e uma cultura mista composta de *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*, na ausência e na presença de Fe^{2+} . Os experimentos de lixiviação foram realizados em frascos de 250mL, com 100mL de meio 9K⁴, livre de ferro ou meio 9K modificado (com 1g.L^{-1} de Fe^{2+}) em pH igual a 2 e 0,2g de Covellita. Cada frasco foi inoculado com suspensões a 10% v/v das respectivas culturas bacterianas e incubado a 200min^{-1} , em temperatura constante de 30°C. Foi demonstrado que uma cultura mista, contendo bactérias capazes de oxidar Fe^{2+} como o *Leptospirillum ferrooxidans* e oxidadoras de enxofre reduzido como *Acidithiobacillus thiooxidans*, lixivia a Covellita com resultados muito similares a uma cultura pura de *Acithiobacillus Ferrooxidans* (com as duas habilidades) num meio que tenha sido complementado com 1g.L^{-1} de Fe^{2+} .

Nos experimentos sem adição inicial de Fe^{2+} , pequenas quantidades de ferro foram detectadas nas culturas contendo bactérias oxidantes de ferro. Provavelmente, o ferro foi complexado na camada EPS (camada de exopolímeros na parede celular bacteriana). Nestas condições, a extração de cobre foi similar àquelas encontradas no meio complementado com Fe^{2+} , indicando que o papel principal das bactérias é a oxidação de Fe^{2+} (mecanismo indireto). Por outro lado, foi confirmado que o *Acidithiobacillus thiooxidans*, numa cultura pura, sem a presença de ferro, não foi capaz de lixiviar significativamente a Covellita. Porém, na presença de ferro, a lixiviação de cobre foi consideravelmente melhorada. Além disso, nesta pesquisa, a lixiviação de cobre pelo *Acidithiobacillus thiooxidans* foi a que apresentou maiores rendimentos. A grande quantidade de cobre dissolvido pelo *Acidithiobacillus thiooxidans* foi explicada mediante um mecanismo em que o principal papel da bactéria foi prevenir o acúmulo de enxofre elementar ou Jarosita⁵, sobre o substrato.

ACAR *et al.* (2005) estudaram a extração de cobre em um minério, cuja fase mineral principal era a Covellita. A lixiviação foi realizada em colunas que foram desenhadas para

⁴O meio 9K apresenta a composição seguinte: 3,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1 g KCl, 0,1 g K_2HPO_4 , 0,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,01 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em 1 L de água além de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 0,1 L de água.

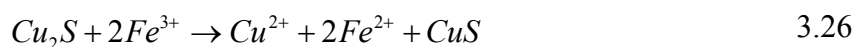
⁵ A Jarosita é uma família de compostos cuja formulação principal é $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)$, onde M é H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ , $1/2\text{Pb}^{2+}$ ou $1/2\text{Hg}^{2+}$ (DUTRIZAC, 1983)

comparar a biolixiviação em ambiente favorável para bactérias mesófilas (*Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*) e bactérias termófilas (*Acidianus* e *Metallosphaera*), em um período de 346 dias.

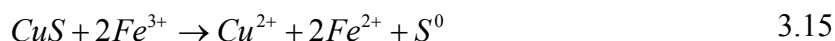
A lixiviação foi lenta nos primeiros 100 dias para ambos os casos (8% ambiente mesófilo e 13% ambiente termófilo). Após esse período, no ambiente termófilo, notou-se um grande aumento na dissolução do cobre, resultando em extrações que alcançaram valores de 61 – 63%, ao final do experimento (346 dias). Foram observados, também, baixos valores de Eh, medidos em eletrodo de calomelano saturado (ECS), devido à elevada concentração de Fe^{2+} no meio de cultura, sendo estas as condições ideais para uma cultura termófila (Eh entre +403,8 e -423,4mV). No entanto, no meio mesófilo, observou-se uma carência completa de Fe^{2+} (elevado valor de Eh), sendo a extração de cobre inferior a 15%, para o mesmo período.

3.10.2 Calcocita

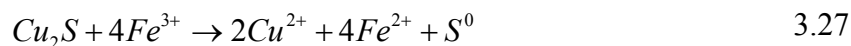
A Calcocita, depois da Calcopirita, é o mais importante sulfeto de cobre (ver item 3.1) e, de forma compreensível, seu comportamento na lixiviação foi bastante estudado. SULLIVAN, citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), pesquisou a dissolução de minérios de Calcocita contendo 5 a 10% de ferro, numa faixa de temperatura de 23 a 95°C e demonstrou que ela se dissolve em duas etapas, de acordo com as reações seguintes:



A Covellita formada na EQUAÇÃO 3.26 parece ser diferente do mineral Covellita, mostrando-se mais ativa, concordando com o trabalho de CHENG e LAWSON (1991a).



A reação total, representada pela EQUAÇÃO 3.27, é a soma das reações 3.26 e 3.15.



SULLIVAM, citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), observou que enxofre livre não era formado até que 50% do cobre tivesse dissolvido; isto indica que a reação (EQUAÇÃO 3.26) é rápida quando comparada com a taxa de dissolução de Covellita. Cerca da metade do cobre da Calcocita é lixiviado rapidamente, porém, para uma dissolução completa, são requeridos tempos muito elevados.

A taxa inicial de dissolução foi pouco afetada pela temperatura e isto sugere controle por transferência de massa, hipótese reforçada pela observação de que a taxa de dissolução foi quase independente do tamanho das partículas. Observou-se, também, que a etapa seguinte é fortemente dependente da temperatura.

Os resultados mostraram, também, que a extração de cobre era independente do pH e da concentração inicial Fe^{2+} na solução de lixiviação, desde que esta concentração fosse baixa. A extração de cobre foi independente da concentração de íon férrico. À temperatura ambiente, soluções ácidas de cloreto férrico e sulfato férrico foram igualmente efetivas, porém na dissolução do minério a 95°C, o meio cloreto levou a uma dissolução mais intensa da Calcocita.

GRIZO *et al.* (1982), realizaram vários experimentos utilizando um minério de baixo teor de Calcocita-Covellita, com o objetivo de determinar uma expressão analítica para relacionar a concentração de cobre como função do tempo de dissolução da Calcocita, e a influência do pH sobre sua cinética de reação. A lixiviação foi realizada em soluções de ácido sulfúrico, na presença de sulfato férrico como agente oxidante. Os resultados obtidos mostraram que os pontos experimentais apresentavam três relacionamentos matemáticos distintos, indicando três períodos de lixiviação. O período inicial, caracterizado por uma cinética linear controlada, provavelmente, pela difusão de íons através da solução. Embora os valores de energia de ativação aparente, nesse período, estejam dentro do limite característico do processo difusivo (8,2 - 14,3kJ.mol⁻¹) não foi descartada a possibilidade de um controle por reação química.

O segundo período, mais longo que o primeiro, é caracterizado por uma cinética mista, não linear, com valor exponencial decrescente para incrementos no pH, o qual aponta a um decréscimo na taxa de reação superficial. As energias aparentes de ativação encontradas no segundo período (10,6 - 14,75kJ.mol⁻¹), apesar de não sugerirem um processo muito diferente do primeiro, indicam uma mudança no mecanismo de lixiviação de difusão para controle pela reação química, sugerindo que, neste período, a lixiviação de Calcocita, Digenita e Covellita deve ocorrer paralelamente.

Uma mudança na energia aparente de ativação, segundo o autor, foi a característica mais acentuada do terceiro período (12,9 – 35kJ.mol⁻¹), indicando uma mudança do controle difusivo para controle por reação química, embora os valores ainda estejam dentro dos limites do controle difusivo. Nesse período, caracterizado por elevados valores de energia de ativação e acidez, observa-se uma taxa de lixiviação elevada da Covellita (único mineral presente nesse período da lixiviação), apresentando uma cinética linear.

CHENG e LAWSON (1991a) trabalharam com amostras de Calcocita sintética, lixiviadas com soluções de sulfato-cloreto, usando oxigênio como agente oxidante e encontraram que o processo ocorre em dois períodos, concordando com os resultados obtidos de SULLIVAM citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a).

No primeiro período, íons cuprosos difundem através da superfície da partícula e são oxidados para seu estado divalente. Isto resulta na formação de uma série de compostos a partir da Calcocita, que são deficientes em cobre. A etapa controladora neste primeiro período foi a difusão de oxigênio através da camada líquida ao redor da superfície das partículas de Calcocita. O primeiro período foi completado quando toda a Calcocita na superfície das partículas foi convertida para Covellita.

A dissolução da Calcocita no segundo período poderia ser descrita em termos do modelo de núcleo encolhido, no qual um núcleo encolhido de Covellita que não reagiu foi criando uma camada de enxofre elementar. A energia aparente de ativação mostrou que o processo é controlado por reação química ou controle misto, com a reação química sendo a etapa dominante do processo.

PALENCIA *et al.* (2002) estudaram minérios concentrados e de baixo teor, provenientes de diferentes regiões, nos quais o mineral preponderante era a Calcocita. Foram realizados experimentos em frascos agitados (erlenmeyers de 250mL) e em tanque agitado e foram discutidos os efeitos da porcentagem de sólidos, da temperatura e granulometria sobre a lixiviação de cobre.

Uma diminuição na extração de cobre foi observada em elevadas porcentagens de sólidos na polpa, devido ao esgotamento de Fe^{3+} , tornando-se um fator limitante do processo nestas condições (2% m/v a 20°C e 1,5% m/v). Observou-se que, para uma concentração de íon férrico de $16g.L^{-1}$, a concentração de Fe^{3+} não seria mais a taxa limitante, inclusive para porcentagens de sólidos na polpa entre 20 e 30% m/v.

Estes mesmos autores propuseram um processo integrado de lixiviação química e bacteriana, no qual, soluções esgotadas em Fe^{3+} são recicladas a um processo de biooxidação, onde o Fe^{2+} reduzido seria recuperado por um processo chamado BRISA (biolixiviação rápida indireta com separação de ações).

O efeito da temperatura na extração de cobre foi estudado em tanque agitado, em uma faixa de temperatura que variou de 20 a 90°C, em pH igual 1.25 e 1% m/v de porcentagem de sólidos. Os resultados indicam que a temperatura tem um efeito acentuado sobre a extração de cobre, pois a sua extração aumentou de 34 para 93% quando a temperatura variou de 20 para 90 °C.

PALENCIA *et al.* (2002) observaram, também, que a extração de cobre, nestas condições, não excede 93% devido à presença da Calcopirita, a qual necessita de catalisadores para ser dissolvida. A extração de cobre foi também influenciada pela granulometria do minério, sendo observado um aumento da extração com a redução no tamanho das partículas.

SAKAGUCHI *et al.* (1976) estudaram a oxidação microbiológica de Calcocita e Covellita sintética, usando uma cultura de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, cujos microorganismos foram isolados de águas ácidas de uma mina em Quebec, Canadá. Os microorganismos foram adaptados aos substratos (Calcocita e Covellita) individuais em um meio 9K, livre de ferro. Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de

250mL, contendo 5mL de cultura e 70mL de meio nutriente, com a quantidade de substrato desejada. O pH ótimo variou de 1,7 a 2,3 para as extrações de cobre, tendo a Calcocita como substrato, e foi igual a 2,3 quando o substrato era a Covellita, para suspensões com 1,3% m/v e 5,3% m/v de porcentagem de sólidos.

Para avaliar os efeitos da temperatura foram realizados experimentos nas condições seguintes: 1,3% m/v e 5,3% m/v de porcentagem de sólidos, pH de 1,7 quando o substrato era a Calcocita e pH igual a 2,3 quando era a Covellita. Para ambos os substratos a temperatura ótima encontrada foi igual a 35°C e as energias de ativação aparentes, calculadas entre 25 e 35°C, foram 16,3kcal.mol⁻¹ (68,25kJ.mol⁻¹) para a dissolução da Calcocita e 11,7kcal.mol⁻¹ (48,99kJ.mol⁻¹) para a Covellita.

A influência da concentração de íon férrico sobre a taxa de solubilização de cobre foi estudada a uma temperatura fixa de 35°C, com a concentração de substrato (porcentagem de sólidos) e pH mantidos constantes. A concentração ótima de íon férrico encontrada variou de 0,004 a 0,01mol.L⁻¹ para Calcocita e 0,004 a 0,02mol.L⁻¹ para Covellita. Para altas concentrações de íon férrico, a taxa de solubilização de cobre caiu e a formação de Jarosita foi detectada. Foi avaliado, também, o efeito da concentração do substrato, Covellita, sobre a taxa de solubilização de cobre, nas seguintes condições experimentais: pH igual a 2,3, temperatura fixada em 35°C, concentração de Fe³⁺ igual a 0,004 mol.L⁻¹ e concentração de substrato variando de 0,7 a 12% m/v. Os melhores resultados obtidos, sob estas condições experimentais, foram para uma concentração de Covellita igual a 8% m/v.

Nas TABELAS 3.2 e 3.3 são apresentadas, de forma resumida, as condições e resultados obtidos na lixiviação química e bacteriana, respectivamente, para a Calcocita e Covellita, nos estudos realizados pelos vários autores citados no presente item.

TABELA 3.2 - Resumo das condições experimentais e dos principais resultados obtidos nos trabalhos apresentados sobre a lixiviação química de Calcocita e Covellita

Referência	Minério	Meio oxidante	Condições experimentais	Energia de ativação	Etapa controladora
DUTRIZAC e MACDONAL (1974b)	Covellita sintética e Covellita natural	Sulfato férrico	Temperatura: 25 - 95°C; [Fe ³⁺]: 0,00025 – 0,3 mol.L ⁻¹ ; [H ₂ SO ₄]: 0,03 – 0,3 mol.L ⁻¹	17,8 ± 2,0 kcal.mol ⁻¹	Reação química na superfície do sulfeto
GRIZO <i>et al.</i> (1982)	Minério de Calcocita e Covellita de baixo teor	Fe ³⁺ do próprio minério em meio ácido (H ₂ SO ₄)	Temperatura: 20 e 60°C; pH: 0,7 - 2,4; Tamanho de grão: -0,063mm - +0,1mm (três faixas)	Primeiro período: 8,2 – 14,3kJ.mol ⁻¹ ; Segundo período: 10,6 – 14,75 kJ.mol ⁻¹ ; Terceiro período: 12,9 – 35,0kJ.mol ⁻¹	Primeiro período: controle misto Segunda etapa: controle misto com predominância cinética Terceiro período: reação química na superfície do sulfeto (controle cinético)
CHU e LAWSON (1991a)	Calcocita sintética	Oxigênio em meio ácido (SO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ e Cl ⁻) e nitrato férrico.	Temperatura: 65 a 95°C; % de O ₂ : 5 – 100%; Pressão parcial de O ₂ : 0,03 a 1,2 L.min ⁻¹ (expressa na %O ₂ na corrente do gás); [H ₂ SO ₄]: 0,02 a 2,0 mol.L ⁻¹ ; Efeito dos anions: SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ e NO ₃ ⁻); Tamanho de grão: 12µm e +58µm (três faixas); [Fe ³⁺]: 0,5g.L ⁻¹	Primeiro período: 33,5kJ.mol ⁻¹ Segundo período: 69,0kJ.mol ⁻¹	Primeiro período: difusão do O ₂ através da camada líquida ao redor do sulfeto Segundo período: reação química na superfície do sulfeto
CHU e LAWSON (1991b)	Covellita sintética	Oxigênio em meio ácido (SO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ e Cl ⁻)	Temperatura: 75 a 95°C; % de O ₂ : 5 – 100%; Pressão parcial de O ₂ : 0,06 a 1,2 L.min ⁻¹ (expressa na %O ₂ na corrente do gás); [H ₂ SO ₄]: 0,005 a 2,0 mol.L ⁻¹ ; Efeito dos anions: SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ e NO ₃ ⁻); Tamanho de grão: -13µm e +58µm (três faixas)	77kJ.mol ⁻¹	Reação química na superfície do sulfeto
PALENCIA <i>et al.</i> (2002)	Sulfetos secundários de cobre: minério natural e concentrados	Sulfato férrico	Temperatura 20 – 90%; % de sólido na polpa: 1 – 8% m/v Dois minérios e um centrado de depósitos diferentes (A, B e C) Tamanho de grão: A) com média de 24µm, B) de -74 a +12700 µm e C) -9500 µm [Fe ³⁺]: 12g.L ⁻¹		

TABELA 3.3 - Resumo das condições experimentais e dos principais resultados obtidos nos trabalhos apresentados sobre a lixiviação bacteriana de Calcocita e Covellita

Referência	Minério	Condições experimentais	Cultura	Resultados
FALCO et al., (2003)	Covellita sintética	Temperatura: 30°C Meio: 9K pH: 2 % de sólidos: 0,20% m/v [Cultura]: 10% v/v Agitação: 200min ⁻¹	At. ferrooxidans At. thiooxidans e At thiooxidans junto com L. ferrooxidans	Uma cultura de At. thiooxidans junto com L. ferrooxidans promove a lixiviação tão bem como uma cultura de At. ferrooxidans. At. thiooxidans numa cultura sem Ferro não foi capaz de lixiviar Covellita. Em presença de Ferro a dissolução de Covellita aumentou significativamente
ACAR et al., (2005)	Covellita natural	Temperatura : 20-23°C, ambiente mesófilo 60-65°C, ambiente termófilo Peso de minério em cada coluna: 50kg Tamanho de grão: -12,7 mm Cultura: 500mL Taxa de aplicação da solução de lixiviação: 5-8 L.h ⁻¹ .m ⁻²	Ambiente mesófilo: At. ferrooxidans L. ferrooxidans e Sulfobacillus Ambiente termófilo: Archea termófila Acidianus e Metallospheara	Nos primeiros 100 dias de lixiviação a extração foi quase a mesma (8% ambiente mesófilo e 13% ambiente termófilo). Ao final dos experimentos (346 dias), 61-63% de extração de cobre para o ambiente termófilo e 12-15% de extração para o ambiente mesófilo
SAKAGUCHI et al., (1976)	Calcocita e Covellita sintéticas	Meio: 9K [cultura]: 5%v/v Agitação 250min ⁻¹ Tempo dos experimentos: 8 dias	At. ferrooxidans	pH ótimo para a Calcocita variou de 1,7 a 2,3 e foi igual a 2,3 para Covellita. A temperatura ótima foi de 35°C tanto para a Calcocita como para a Covellita. As energias de ativação aparentes foram 16,3kcal.mol ⁻¹ para Calcocita e 11,7kcal.mol ⁻¹ para Covellita. A concentração ótima de íon férrico encontrada variou de 0,004 a 0,01mol.L ⁻¹ para Calcocita e 0,004 e 0,02 para Covellita.

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho envolveu, primeiramente, uma caracterização mineralógica de amostras de minério secundário de cobre, para diferentes granulometrias, num equipamento de Difractometria de Raios X da marca Philips Analytical, com a finalidade de caracterizar, qualitativamente, as diferentes fases cristalinas presentes no minério, nas diferentes granulometrias.

Após as determinações das fases cristalinas majoritárias, foram realizadas análises morfológicas do minério sulfetado secundário de cobre, com o objetivo de se determinar a distribuição dessas fases na superfície das partículas. Para essa caracterização foi utilizado um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo JEOL JSM 5410, acoplado com microanálise EDS (Espectrometria de Dispersão de Energia). Essas análises foram realizadas, também, em amostras de minério após a lixiviação química e após a biolixiviação, com o objetivo de acompanhar as mudanças que ocorriam na superfície do minério após tais processos.

A análise química do minério sulfetado secundário de cobre foi realizada após a abertura do material com uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$). As concentrações do cobre, ferro e outros elementos no minério foram determinadas empregando-se a técnica de absorção atômica em um equipamento GVC Avanta.

Foi feito um quarteamento do minério nas diferentes faixas granulométricas e diferentes amostras foram separadas para realização tanto dos experimentos de lixiviação química como de lixiviação bacteriana.

Após a caracterização do minério, foram realizados vários experimentos com o objetivo de se determinar os parâmetros cinéticos associados à lixiviação química e bacteriológica (biolixiviação) dos sulfetos secundários de cobre (Calcocita e Covellita).

4.1 Lixiviação química

No estudo da lixiviação química, foram avaliados, separadamente, os efeitos da temperatura (30–80 °C) de lixiviação, das concentrações iniciais de íon férrico (1–20 g.L⁻¹) e de ácido sulfúrico (0,1 – 1 mol.L⁻¹) na solução lixiviante, da porcentagem de sólidos na polpa (1 – 10 %m/v) e da granulometria (-210 µm – +44 µm) do minério, sob amostras do minério contendo principalmente sulfetos secundários de cobre.

Na tabela 4.1 são mostrados os níveis de cada variável para os experimentos na lixiviação química.

TABELA 4.1 - Níveis das variáveis na lixiviação química

Variável	Níveis				
[Fe ³⁺] (g.L ⁻¹) *	1	2	4**	16	20
Temperatura (°C) *	30	50	60	70* *	80
[H ₂ SO ₄] (mol.L ⁻¹) *	0,1	0,25**	0,5	0,75	1
% de sólidos (m/v) *	1**	3	5	7	10
Granulometria (µm) *	-52 +44* *	-105 +75	-210 +148		
* Com de tempos de amostragem 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos, durante o percurso de cada experimento.					
* * nível mantido constante em todos os experimentos, exceto quando os efeitos da própria variável são avaliados.					

O reator utilizado para os experimentos foi confeccionado em vidro de boro-silicato, encamisado, com volume nominal de 500 mL e três aberturas na parte superior para resfriamento e medição de temperatura e de potencial eletroquímico. Foi utilizado um impelidor de vidro contendo três pás inclinadas (45°), o qual era ajustado a uma altura de aproximadamente 2/3 do fundo do reator. A temperatura no reator foi ajustada por meio da circulação de água pré-aquecida, utilizando-se para tal, um banho termostático da marca Haake, modelo D8, com bomba de circulação externa.

Todos os experimentos envolvendo a lixiviação química foram realizados mantendo-se constante a concentração de Li⁺, metal adicionado à solução de lixiviação com o objetivo de corrigir os erros ou desvios experimentais relativos à amostragem, e a velocidade de agitação, conforme descrito a seguir:

- i) **Concentração constante de Li^+ (50 mg.L^{-1}) no reator**, preparada a partir de uma solução padrão de lítio de 1000 mg.L^{-1} . No decorrer dos experimentos eram retiradas alíquotas de 2 mL, em intervalos de tempo regulares, as quais eram levadas a um volume final de 25 mL, resultando numa concentração final de Li^+ de aproximadamente 4 mg.L^{-1} , para cada amostra (concentração adequada para o método de análise utilizado), possibilitando a correção volumétrica das leituras de cobre, a partir da medição das concentrações de Li^+ e Cu^{2+} pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

- ii) **Velocidade de agitação de 500 min^{-1}** , a qual não afeta significativamente a taxa de extração de cobre. RUIZ *et al.*(1998) reportaram que acima de 400 min^{-1} , a taxa de lixiviação de cobre a partir de um minério natural de Digenita ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$), não era mais afetada. PALENCIA *et al* (2002), trabalhando com minérios sulfetados secundários de cobre de baixo teor e concentrados do mesmo material, utilizaram uma velocidade de agitação mais vigorosa (800 min^{-1}), a qual assegura a independência desta variável, porém, deve-se observar que estes pesquisadores trabalharam com altas porcentagens de sólidos (10 – 30 %m/v). PINA (2006), estudando a lixiviação de zinco a partir de um concentrado de Esfalerita (ZnS), encontrou que, a partir de uma velocidade de agitação de 240 min^{-1} , a concentração de zinco extraído não se alterava mais com o tempo.

Para a determinação do percentual de extração em cada experimento, eram retiradas amostras em tempos diferentes e determinadas as concentrações de cobre, ferro total e lítio, pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica em um equipamento. A concentração de Fe^{2+} era também acompanhada durante os experimentos, por meio de titulação da amostra com solução padronizada de dicromato de potássio, conforme procedimento descrito no Anexo A. A concentração de Fe^{3+} era determinada por diferença entre a concentração em ferro total e a concentração em Fe^{2+} .

Os experimentos de lixiviação química foram realizados em soluções de ácido sulfúrico contendo sulfato férrico, em diferentes concentrações, mantendo constante o volume de

solução em 400 mL, para diferentes percentuais de sólidos, de acordo com cada experimento.

4.2 Lixiviação bacteriana

Na biolixiviação foram avaliados, separadamente, os efeitos da concentração inicial de íon férrico ($1 - 10 \text{ g.L}^{-1}$) no meio de cultura, da porcentagem de sólidos na polpa ($1 - 10 \% \text{ m/v}$) e da granulometria ($-210 \mu\text{m} - +44 \mu\text{m}$) do minério.

Para o estudo da biolixiviação foram utilizadas bactérias do gênero *Acidithiobacillus* (*Acidithiobacillus ferrooxidans*), gentilmente cedidas pelo Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis (NVMM) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Estes microorganismos foram isolados na mina de sulfetos de Morro Agudo (Votorantim Metais) e cultivados em presença de sulfeto de zinco por cerca de 3 anos (PINA, 2006).

Os experimentos de biolixiviação foram realizados em batelada, em erlenmeyers de 250 mL, dispostos em banho-maria com agitação, com movimento recíproco Dubnoff, da marca Nova Ética (modelo 304/D), contendo 100 mL de solução.

Para o crescimento da cultura bacteriana utilizaram-se 100 mL de uma solução contendo 10 %v/v do meio Norris (meio de cultura constituído de 4 g.L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 8 g.L^{-1} de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4 g.L^{-1} de K_2HPO_4), 10 %v/v de inóculo bacteriano e 4 g.L^{-1} de Fe^{2+} , na forma de sulfato ferroso, como substrato energético.

Em todos os experimentos de biolixiviação, foram mantidos constantes a temperatura (em 34°C) e o pH (em torno de 1,8), ajustado quando necessário pela adição de solução 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 ou 3 mol.L^{-1} de NaOH . As perdas de água eram compensadas pela adição de água destilada. O pH e o Eh da polpa eram medidos em intervalos de tempo regulares, conforme apresentado na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 - Níveis das variáveis na lixiviação bacteriana

Variável	Níveis				
[Fe ²⁺] (g.L ⁻¹)*	1	2	4**	6	10
% de sólidos (m/v)*	1**	3	5	7	10
Granulometria (µm)*	-52 +44**	-105 +75	-210 +148		
* Com tempos de amostragem 1, 2, 3, 5, 7, 9,11 e 14 dias, durante o percurso de cada experimento. ** nível mantido constante em todos os experimentos, exceto quando os efeitos da própria variável são avaliados.					

Durante os experimentos de biolixiviação, as concentrações de cobre dissolvido e de ferro total foram acompanhadas mediante a retirada de 1 mL de amostras, em intervalos regulares de tempo, as quais eram analisadas pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. A concentração de Fe²⁺ foi obtida por titulação com solução padronizada de dicromato de potássio e, a concentração de Fe³⁺, determinada por diferença entre a concentração em ferro total e a concentração em Fe²⁺, conforme descrito nos estudos de lixiviação química.

Para avaliar o crescimento bacteriano foram realizados experimentos de controle, conduzidos na presença de Timol, o qual atua como bactericida.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise mineralógica e superficial

Análises mineralógicas da amostra cabeça e de amostras correspondentes às granulometrias $-210\mu\text{m} +148\mu\text{m}$ ($-70+100 \#$), $-105\mu\text{m} +75\mu\text{m}$ ($-150+200 \#$) e $-52\mu\text{m} +44\mu\text{m}$ ($-270+325 \#$) do minério foram realizadas utilizando a difração de raios X. Os resultados mostram que as fases sulfetadas Calcocita e Covellita são as mais abundantes em conteúdo de cobre. Observou-se, também presença majoritária de silicatos no minério, principalmente na forma de Quartzo, que impossibilitaram uma análise mais detalhada dos sulfetos presentes na amostra, pois estes atuam como fortes interferentes da técnica. Na FIGURA 5.1 é apresentado o difratograma para a amostra cabeça.

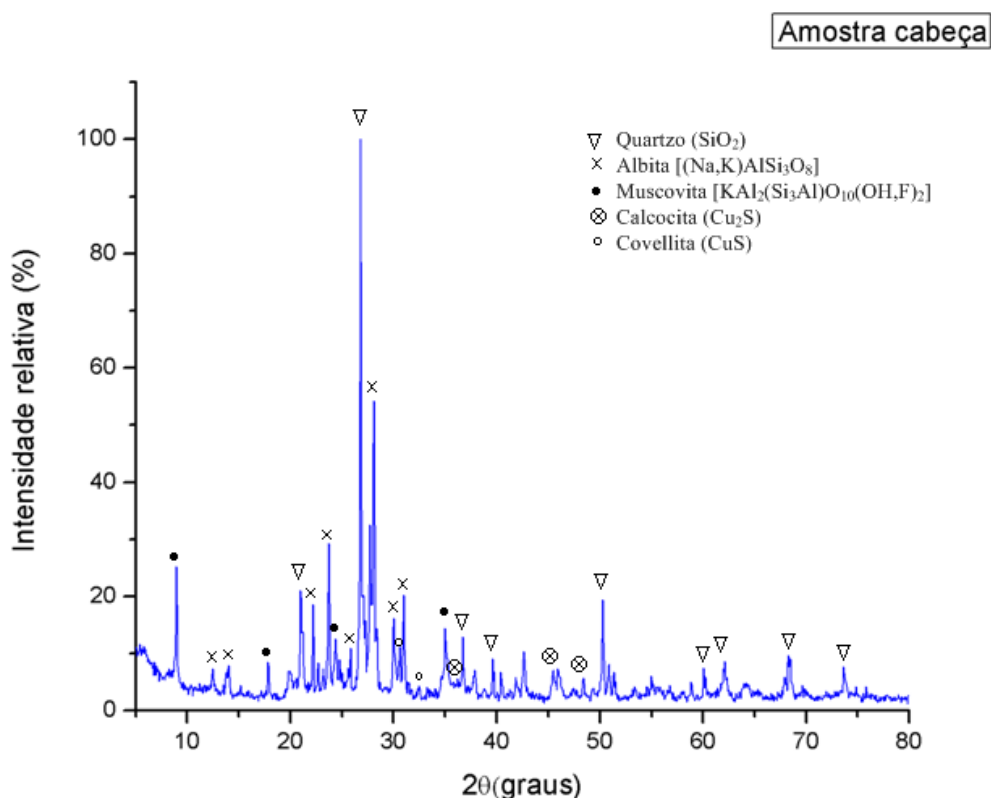


FIGURA 5.1 - Difratograma de raios X da amostra cabeça

Foram feitos, também, difratogramas de raios X para as diferentes granulometrias utilizadas nos experimentos, apresentados no anexo B, os quais apresentaram perfis muito semelhantes ao da amostra cabeça (FIGURA 5.1).

A amostra cabeça foi submetida à análise química, mediante abertura com água-régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) e, em seguida, foram determinadas as concentrações dos metais presentes, pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. Na TABELA 5.1, são apresentados os resultados, em porcentagem de metal no minério, para a amostra cabeça.

TABELA 5.1 - Análise química do minério secundário de cobre (amostra cabeça)

Elemento	Fe	Cu	Al	Mg	Ti	Zn
Porcentagem no minério	2,32	2,24	1,44	0,09	0,05	traços

Na TABELA 5.2 são apresentadas as concentrações de cobre e ferro, em porcentagem no minério, nas diferentes granulometrias em que foram realizados os experimentos, conforme metodologia descrita para a amostra cabeça.

TABELA 5.2 - Análise química do minério secundário de cobre nas diferentes granulometrias

Granulometria (μm)	Elemento	
	Cu (%)	Fe (%)
-52 +44	1,37	2,36
-105 +75	1,92	2,80
-210 +148	2,18	3,43

De acordo com os resultados obtidos, observa-se uma tendência no aumento da concentração, tanto de cobre como de ferro, com o aumento do tamanho das partículas. Esses resultados sugerem a existência de algumas estruturas mais resistentes à moagem que outras, de maneira que, provavelmente, haja uma concentração dos minerais sulfetados de cobre em granulometrias mais elevadas.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se observar a superfície do minério e identificar aspectos morfológicos das fases presentes na amostra mineral. Na técnica, acoplada à espectrometria de dispersão de energia (EDS) fornece uma análise qualitativa dos elementos de uma região de interesse na amostra.

Na FIGURA 5.2, são apresentadas micrografias do minério sulfetado de cobre, antes de ser submetido à lixiviação química e bacteriana, observando-se que a Calcocita encontra-se em maior quantidade, seguida da Covellita. Nota-se, também, a ocorrência

de outros sulfetos como a Bornita e a Calcopirita, além de outros minerais oxidados de cobre. Os minerais silicatados presentes na amostra são classificados como ganga e, destes, o quartzo encontra-se como fase majoritária.

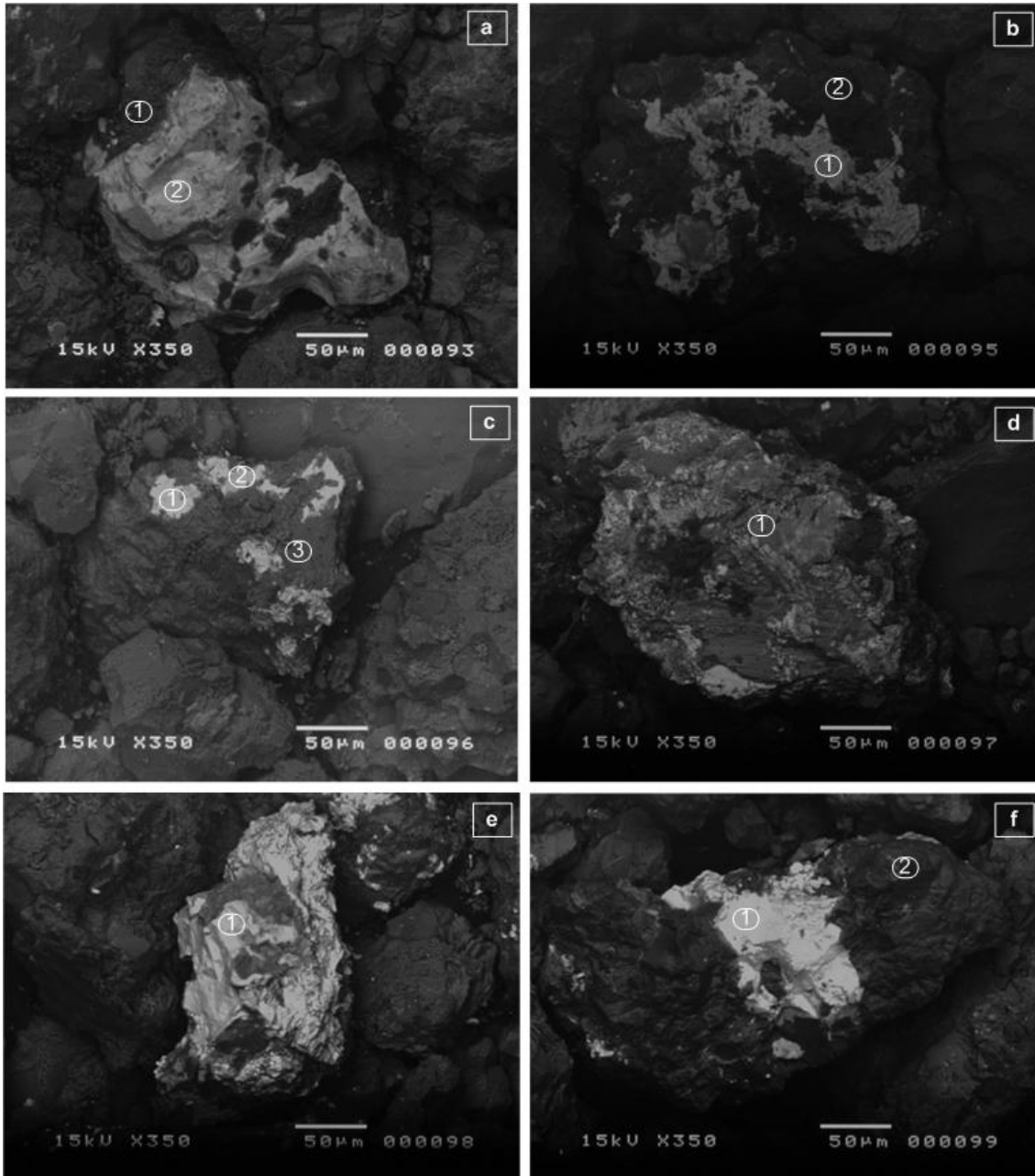


FIGURA 5.2 - Micrografias obtidas do minério sulfetado de cobre antes de ser submetido à lixiviação química e bacteriana. a)1, Bornita; a)2, Silicatos; b)1, Calcocita; b)2, Quartz; c)1, óxidos de cobre; c)2, Calcocita; c)3, silicatos; d)1, Bornita e Calcopirita; e)1, Calcocita; f)1, Calcocita e Covellita; f)2, Quartz.

Na FIGURA 5.3, são apresentadas as micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o minério acopladas ao EDS (espectrometria de dispersão de energia), depois de realizada a lixiviação química, sob as seguintes

condições experimentais: granulometria de $-52\mu\text{m} +44\mu\text{m}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 4\text{g.L}^{-1}$, temperatura igual a 70°C , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25\text{mol.L}^{-1}$, porcentagem de sólidos de 1%*m/v* e velocidade de agitação igual a 500min^{-1} . Os resultados da análise de espectrometria de dispersão de energia (EDS) acoplada à MEV, a que foram submetidas estas amostras, mostram que, praticamente todo o cobre foi lixiviado (micrografias a e b). Após a biolixiviação (micrografias c e d), realizada sob as seguintes condições experimentais, temperatura = 34°C , $[\text{Fe}^{2+}] = 4\text{g.L}^{-1}$, granulometria de $-210\mu\text{m} +148\mu\text{m}$, porcentagem de sólidos = 1 %*m/v*, $\text{pH} = 1,8$ e velocidade de agitação igual a 120min^{-1} observa-se um material depositado sobre a superfície do minério, provavelmente uma camada de enxofre elementar, produto da lixiviação da Covellita. Finalmente, na micrografia 5.2d é mostrada a “camada de enxofre elementar” em elétrons secundários.

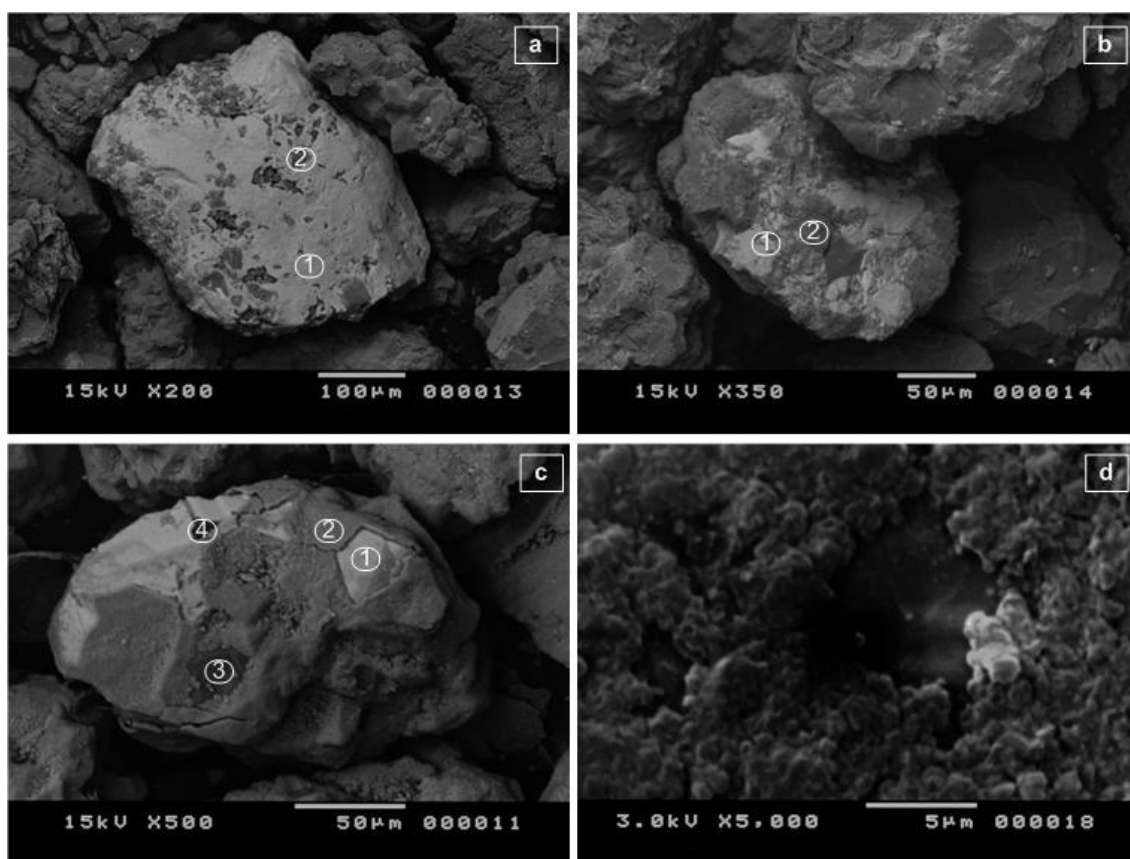


FIGURA 5.3 - Micrografias obtidas do minério sulfetado de cobre, depois de ser submetido à lixiviação química (micrografias a e b) e bacteriana (micrografias c e d). a)1, silicatos e traços de cobre e ferro; a)2, silicatos; b)1, silicatos e traços de ferro; c)1, Pirita; c)2, camada de enxofre; c)3, silicatos; c)4, sulfetos de cobre e ferro; d) camada de enxofre elementar em elétrons secundários

5.2 Lixiviação Química

No estudo da lixiviação química, foram avaliados, separadamente, os efeitos da concentração de íon férrico ($1 - 20 \text{ g.L}^{-1}$) e de ácido sulfúrico ($0,1 - 1 \text{ mol.L}^{-1}$) na solução de lixiviação, da temperatura ($30 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$), da porcentagem de sólidos na polpa ($1 - 10 \text{ \%m/v}$) e da granulometria ($-210 \text{ }\mu\text{m} - +44 \text{ }\mu\text{m}$) do minério, sobre a taxa de dissolução do cobre, conforme apresentado na TABELA 4.1 do capítulo de metodologia. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos no estudo do efeito de cada uma destas variáveis sobre a lixiviação química de sulfetos secundários de cobre.

5.2.1 Influência das concentrações iniciais de Fe^{3+}

Na FIGURA 5.4, são apresentadas as porcentagens de extração de cobre, com o tempo, em função das concentrações iniciais de íon férrico na solução lixivante. Observa-se que não existe, essencialmente, uma dependência das concentrações do íon férrico com a extração de cobre para o intervalo de concentrações avaliadas neste trabalho. Estes resultados estão de acordo com o trabalho realizado por SULLIVAM, citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), para um minério natural de Calcocita com 5 a 10% de ferro.

Nos resultados mostrados na FIGURA 5.4 observa-se, também, uma rápida elevação da concentração de cobre, em todas as concentrações de íon férrico, no intervalo de tempo de 0 a 5min, nos quais a extração de cobre alcança valores de aproximadamente 50 %. Nos primeiros minutos da lixiviação, impurezas tais como minerais oxidados de cobre (entre outras) de cobre estariam sendo rapidamente solubilizados, juntamente com o cobre proveniente da lixiviação da Calcocita, presente no minério. Assim, a primeira etapa da dissolução da Calcocita (EQUAÇÃO 5.1(já apresentada - EQUAÇÃO 3.26)) estaria sendo completada nesse período, comportamento igualmente observado nos trabalhos de SULLIVAM, citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), CHENG e LAWSON (1991a), RUIZ *et al.*, (1998).

A Covellita é lixiviada em um segundo período, se inicia após a dissolução de aproximadamente 50 % do cobre que sob as condições experimentais estudadas, mas a

lixiviação ocorre com uma taxa de extração muito menor, devido à formação de uma camada de enxofre elementar que envolve as partículas do minério (vide item 3.6 e as micrografias c e d da FIGURA 5.2), seguindo a EQUAÇÃO 5.1(já apresentada - EQUAÇÃO 3.15). Uma explicação mais detalhada sobre a evidência destes dois períodos na taxa de lixiviação de cobre, a partir de minérios sulfetados de cobre, será apresentada no item 5.2.6.

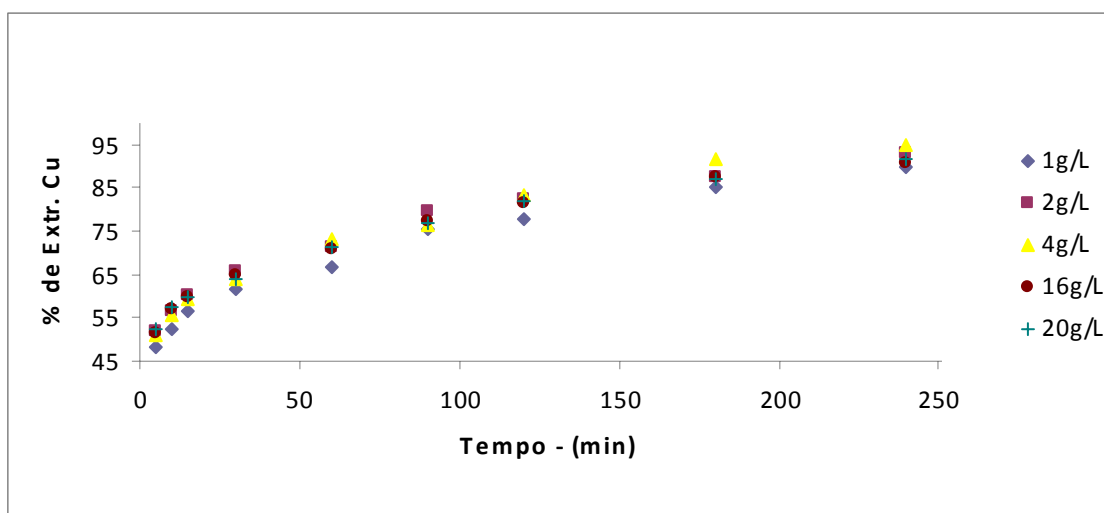
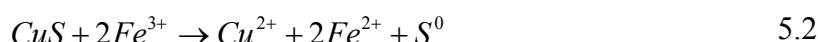
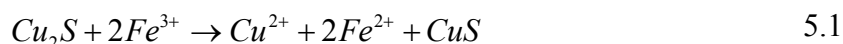


FIGURA 5.4 - Evolução do percentual de cobre extraído com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{3+} . Condições experimentais: temperatura = $70^{\circ}C$, porcentagem de sólidos = 1% m/v, granulometria de $-52\mu m + 44\mu m$, $[H_2SO_4] = 0,25 mol.L^{-1}$ e velocidade de agitação igual a $500 min^{-1}$.

Na FIGURA 5.5, é apresentada a evolução das concentrações de Fe^{2+} com o tempo, em função das quantidades iniciais de íon férrico, na qual se observa a mesma tendência da evolução das concentrações de cobre, mostrada na FIGURA 5.3. De acordo com a EQUAÇÃO 16, observa-se uma relação de concentrações de Fe^{2+} (em $mg.L^{-1}$) para Cu^{2+} (em $mg.L^{-1}$) de 2 para 1. Na TABELA D.1 (Anexo D) estão apresentadas as relações da evolução das concentrações de Fe^{2+} e Cu^{2+} extraído (Relação $Fe^{2+}/Cu_{Extraído}$ em g/g), para todo o intervalo de tempo em que foram conduzidos os experimentos. Essa relação apresentou uma média de 2,46 com desvio padrão de 0,23, sendo um indicativo de que a reação principal poderia estar de acordo com a EQUAÇÃO 5.2 (já apresentada -

EQUAÇÃO 3.15), correspondente a um segundo período de lixiviação. Variações na relação $Fe^{2+}/Cu_{Extraído}$ poderiam ser atribuídas às impurezas e à complexidade do minério.

Esses resultados concordam com aqueles obtidos por WALSH (1986), em que, trabalhando com Covellita sintética e com minérios de Covellita metaestáveis ($Cu_{1+x}S$), concluiu que a lixiviação de Covellita conduz, principalmente, à liberação de cobre e à formação de enxofre elementar, encontrando relações $Fe^{2+}/Cu_{Extraído}$ em torno de 2, cuja reação deveria ser representada conforme a EQUAÇÃO 5.2(já apresentada - EQUAÇÃO 3.15),

Esses resultados confirmam que, na faixa de concentrações investigadas, não existe uma dependência da concentração inicial de íon férrico na extração de cobre.

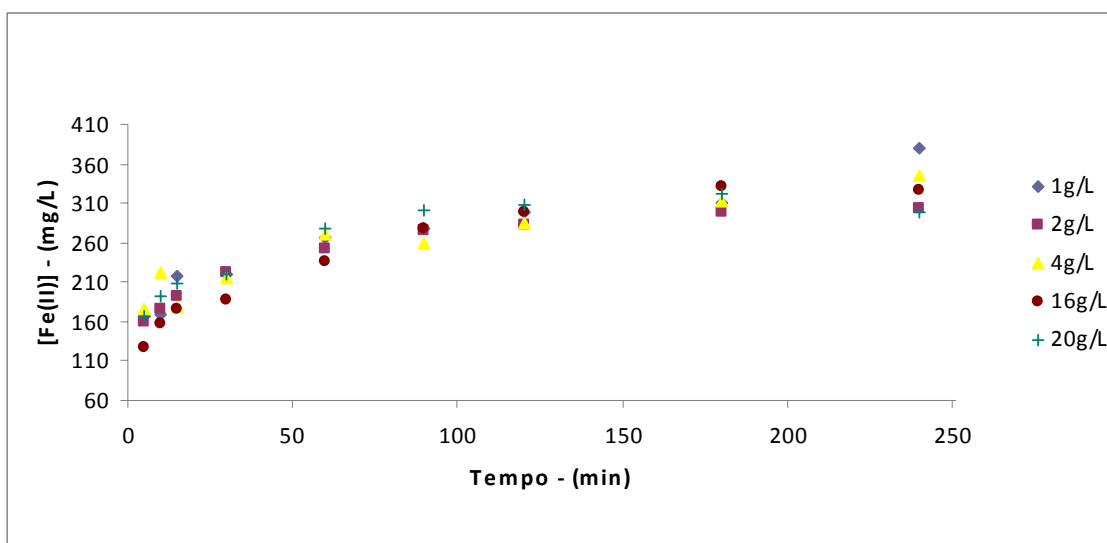


FIGURA 5.5 - Evolução das concentrações de Fe^{2+} com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{3+} . Condições experimentais: temperatura = $70^{\circ}C$, porcentagem de sólidos = 1% m/v, granulometria de $-52\mu m +44\mu m$, $[H_2SO_4] = 0,25mol.L^{-1}$ e velocidade de agitação igual a $500min^{-1}$.

5.2.2 Influência da temperatura

Na FIGURA 5.6, são apresentados os percentuais de extração de cobre com o tempo, em função da temperatura. Os resultados indicam que a dissolução do cobre ocorre lentamente a temperaturas mais baixas, atingindo apenas 55% de extração de cobre a

30°C, porém, aumentando consideravelmente com o aumento da temperatura, alcançando 98% de extração a uma temperatura de 80°C.

A velocidade de dissolução do sulfeto secundário de cobre é fortemente influenciada pela temperatura, pois os sulfetos tornam-se mais sensíveis ao ataque do agente oxidante (Fe^{3+}), a temperaturas elevadas. Em estudos de extração de cobre, a partir de amostras sintéticas contendo Calcocita e Covellita, DUTRIZAC e MACDONALD (1974b), CHENG e LAWSON (1991a) e CHENG e LAWSON (1991b) reportaram que a lixiviação de cobre é fortemente dependente da temperatura, tendo-se um elevado aumentando do cobre lixiviado com tempo, de acordo com o aumento da temperatura. O mesmo comportamento foi observado nos trabalhos desenvolvidos por GRIZO *et al.* (1982), RUIZ *et al.*, (1998) e PALENCIA *et al.*, (2002) para minérios naturais contendo sulfetos secundários de cobre e concentrados destes minérios. De acordo com SOHN e WADSWORTH (1979), uma característica dos processos fortemente dependentes da temperatura é que são controlados pela reação química.

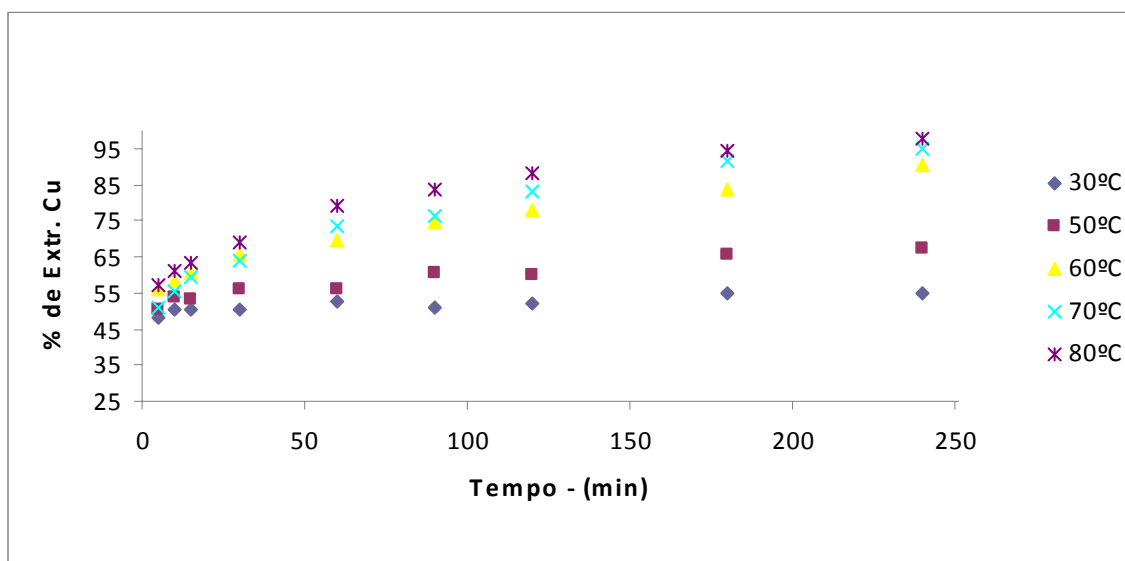


FIGURA 5.6 - Evolução da porcentagem de cobre com o tempo em função da temperatura. Condições experimentais: $[\text{Fe}^{3+}] = 4\text{g.L}^{-1}$, porcentagem de sólidos = 1% m/v, granulometria de $-52\mu\text{m} +44\mu\text{m}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25\text{mol.L}^{-1}$ e velocidade de agitação igual a 500min^{-1} .

Na FIGURA 5.7, são apresentadas as concentrações de Fe^{2+} com o tempo, em função da temperatura. Para todas as temperaturas, observa-se aumento significativo na evolução das concentrações de Fe^{2+} , com o tempo, exceto para 80°C. Observa-se que, para a temperatura mais elevada (80°C) utilizada neste trabalho, após a primeira hora de

extração, ocorreu uma queda acentuada na concentração de Fe^{2+} , provavelmente, devido a um processo de oxidação espontânea de Fe^{2+} , devido à presença de O_2 , que em altas temperaturas, favorece a oxidação de Fe^{2+} no reator.

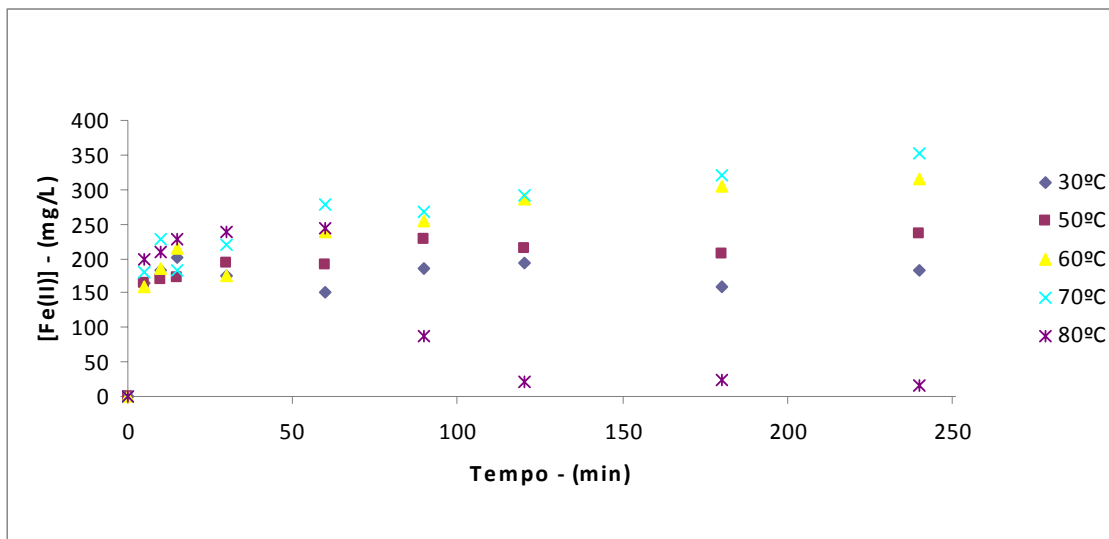


FIGURA 5.7 - Evolução das concentrações de Fe^{2+} com o tempo, em função da temperatura. Condições experimentais: $[\text{Fe}^{3+}] = 4\text{g.L}^{-1}$, porcentagem de sólidos = 1% m/v, granulometria de $-52\mu\text{m} +44\mu\text{m}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25\text{mol.L}^{-1}$ e velocidade de agitação igual a 500 min^{-1} .

Na figura 5.7 são apresentadas as leituras de ferro total para diferentes tempos em função das temperaturas. Observa-se que, para a temperatura de 80°C não existe uma diferença marcante nas concentrações de ferro (a qual está em torno de 4g.L^{-1}), indicando que não há perdas de ferro por precipitação (formação de Jarosita). Esses resultados estão de acordo com uma oxidação espontânea de Fe^{2+} , devido à presença de O_2 , que em altas temperaturas, favorece a oxidação de Fe^{2+} no reator.

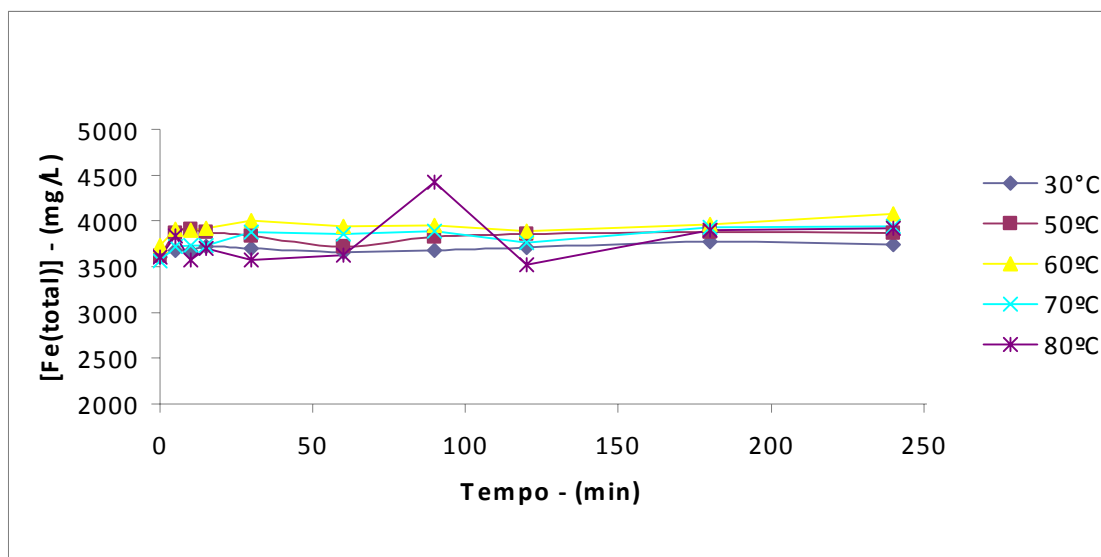


FIGURA 5.8 – Ferro total em função da temperatura. Condições experimentais: $[Fe^{3+}] = 4g/L$, porcentagem de sólidos = 1% m/v, granulometria de $-52\mu m +44\mu m$, $[H_2SO_4] = 0,25mol/L$ e velocidade de agitação igual a $500min^{-1}$.

5.2.3 Influência das concentrações de H_2SO_4

Os percentuais de extração de cobre com o tempo, em função das concentrações de ácido sulfúrico nas soluções de lixiviação, são apresentados na FIGURA 5.9. Como pode ser observado, a extração de cobre foi de aproximadamente 84% para uma concentração de ácido sulfúrico de $0,1mol.L^{-1}$. Para concentrações do ácido acima desse valor, a extração de cobre tornou-se praticamente a mesma, atingindo 94% de extração. Esses resultados sugerem que, acima de um determinado valor, a lixiviação de cobre torna-se independente da concentração de ácido sulfúrico.

Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com DUTRIZAC e MACDONALD (1974b). Esses autores reportaram que, para concentrações constantes de Fe^{3+} , a taxa de extração de cobre a partir de Covellita sintética, é independente da concentração de H_2SO_4 para uma faixa de concentrações do ácido variando de $0,03$ a $0,3mol.L^{-1}$. Observaram, também, que para soluções com concentrações de ácido inferiores a $0,03mol.L^{-1}$ ocorria uma extensiva hidrólise de ferro, o qual precipitava sobre a superfície da Covellita sintética, bloqueando a superfície do minério, resultando em taxas de dissolução mais baixas.

É importante ressaltar que, no presente trabalho, foram utilizadas amostras de minério natural, que continham além dos sulfetos de cobre, outros compostos, consumidores de acidez (como os silicatos), os quais elevam a condição de acidez necessária para se atingir a independência desta variável na taxa lixiviação de cobre.

GRIZO *et al.* (1982), trabalhando com um minério natural, encontraram que a extração de cobre era dependente do pH em soluções de ácido sulfúrico, em uma faixa de pH que variava de 1 a 2,4, obtendo extrações mais elevadas de cobre com os menores valores de pH. Considerando uma dissociação completa dos íons H^+ do ácido sulfúrico, na faixa de valores de pH utilizada pelos referidos autores, as concentrações de ácido sulfúrico não superaram uma concentração de $0,1\text{mol.L}^{-1}$. Nessa faixa de concentração do ácido, tem-se a presença de compostos resultantes da hidrólise do íon férrico (Jarosita), os quais afetam a lixiviação do cobre, formando uma camada deste material na superfície do minério (DUTRIZAC, 1983).

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho e nos trabalhos de outros autores publicados na literatura (DUTRIZAC e MACDONALD, 1974b), nota-se que, para a extração de cobre a partir de compostos sulfetados, é necessário um valor mínimo de acidez para que se possa manter o íon Fe^{3+} em solução.

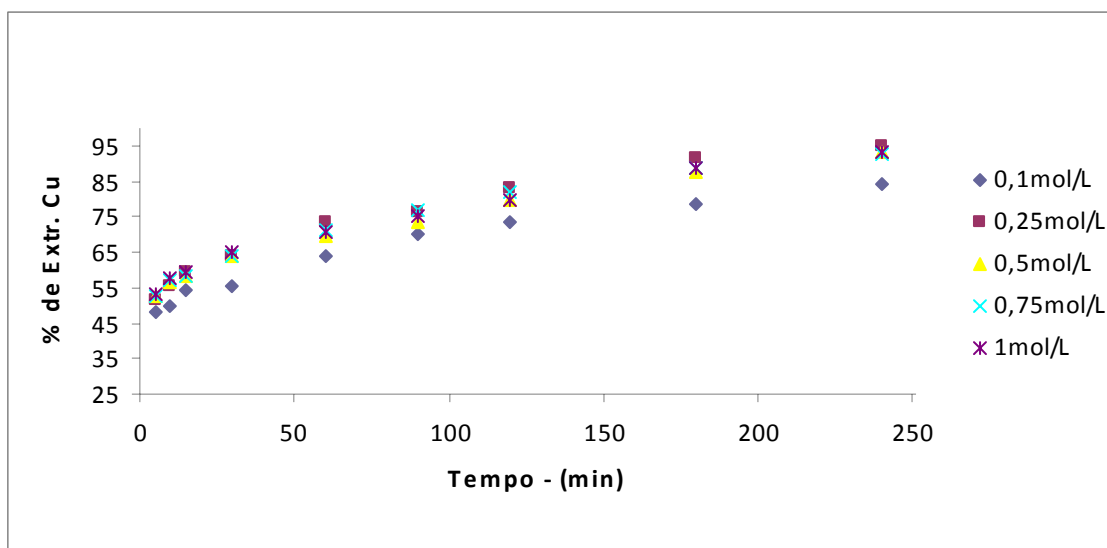


FIGURA 5.9 - Evolução do percentual de extração de cobre com o tempo, em função das concentrações de H_2SO_4 . Condições experimentais: $[Fe^{3+}] = 4\text{g.L}^{-1}$, temperatura = 70°C , porcentagem de sólidos = 1% m/v, granulometria de $-52\mu\text{m} +44\mu\text{m}$ e velocidade de agitação igual a 500min^{-1} .

5.2.4 Influência da porcentagem de sólidos na polpa

Na FIGURA 5.10 são apresentados os percentuais de extração de cobre com o tempo, em função da porcentagem de sólidos na polpa. Observa-se que, para todas as porcentagens de sólidos utilizadas no presente trabalho, não existe uma dependência da taxa de extração de cobre com esta variável, observando-se uma elevada extração de cobre, com valores acima de 94 % de extração. Esses resultados indicam que uma concentração inicial de 4 g.L^{-1} de Fe^{3+} é grande o suficiente, mesmo em porcentagens de sólidos mais elevadas (até 10 %m/v), para não tornar a concentração inicial de Fe^{3+} um fator limitante na extração de cobre.

PALENCIA *et al.* (2002), reportaram em seus trabalhos, que uma concentração de 12 g.L^{-1} de Fe^{3+} descartaria a concentração de Fe^{3+} como fator limitante da extração de cobre, mesmo para elevadas porcentagens de sólidos (30% m/v) dentro do reator.

Na TABELA D.3, apresentada no Anexo D, observa-se que a Relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}_{\text{Extraído}}$ tem um valor médio igual a 2,05, reforçando a hipótese de que a reação principal de dissolução do minério sulfetado de cobre possa ser representada conforme descrito na EQUAÇÃO 5.2 (já apresentada - EQUAÇÃO 3.15)

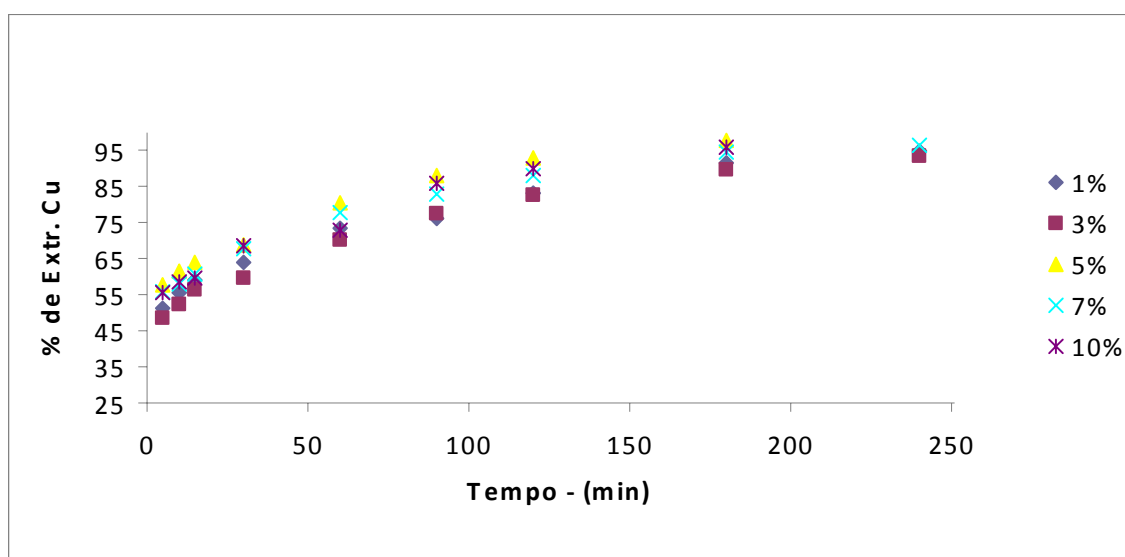


FIGURA 5.10 - Evolução do percentual de extração de cobre com o tempo, em função da porcentagem de sólidos. Condições experimentais: $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$, temperatura = 70°C , $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, granulometria de $-52\mu\text{m} + 44\mu\text{m}$ e velocidade de agitação igual a 500 min^{-1} .

5.2.5 Influência da granulometria

Os percentuais de extração de cobre com o tempo, em função da granulometria do minério são apresentados na FIGURA 5.11. Observa-se, pelas curvas obtidas, um comportamento similar na extração de cobre, para as três faixas de granulometria estudadas, com um percentual de extração próximo a 100%, após 240 minutos de reação.

Os resultados obtidos por alguns pesquisadores sugerem que, em granulometrias menores, existe um grau de liberação maior do minério, gerando uma superfície de reação mais elevada, levando a extrações mais elevadas do metal de interesse.

GRIZO (1982) observou em seus trabalhos, um aumento na taxa lixiviação de cobre com uma diminuição na granulometria, para um minério de Calcocita de baixo teor, trabalhando com uma faixa de granulometria que variou de 63 μ m a 200 μ m. Resultados semelhantes foram obtidos por CHU e LAWSON (1991b), em um trabalho realizado com Covellita sintética, com granulometria variando de 13 μ m a 58 μ m.

Por outro lado, CHU e LAWSON (1991a) observaram um aumento pouco significativo nas taxas de lixiviação de cobre com a redução granulometria em Calcocita sintética, trabalhando com tamanhos de grão que variaram de 13 μ m a 18 μ m. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por SULLIVAM, citado por DUTRIZAC e MACDDONALD (1974a), o qual encontrou também, que a lixiviação de Calcocita foi praticamente independente da granulometria.

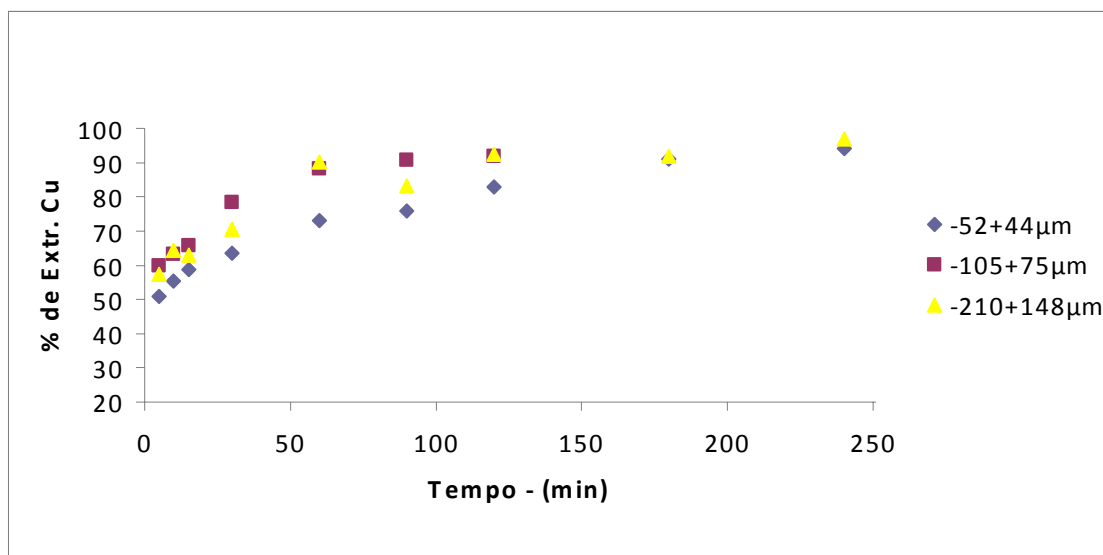


FIGURA 5.11 - Porcentagem de extração cobre com o tempo, em função da granulometria do minério. Condições experimentais: $[Fe^{3+}] = 4g.L^{-1}$, temperatura = $70^{\circ}C$, $[H_2SO_4] = 0,25mol.L^{-1}$, porcentagem de sólidos de 1%*m/v* e velocidade de agitação igual a $500min^{-1}$

Na FIGURA 5.12, é apresentada a evolução das concentrações de Fe^{2+} com o tempo, em função da granulometria, observando-se um aumento na concentração de Fe^{2+} com o aumento da granulometria do minério. Estes resultados estão diretamente relacionados à diferença nas concentrações de cobre presentes em cada faixa granulométrica, onde observa-se um aumento da concentração de cobre com o aumento do tamanho das partículas do minério, conforme apresentado na TABELA 5.2. Como as concentrações iniciais de cobre são maiores nas amostras com granulometrias maiores, conseqüentemente, de acordo com a EQUAÇÃO 5.2 (já apresentada - EQUAÇÃO 3.15), as concentrações de Fe^{2+} também serão maiores.

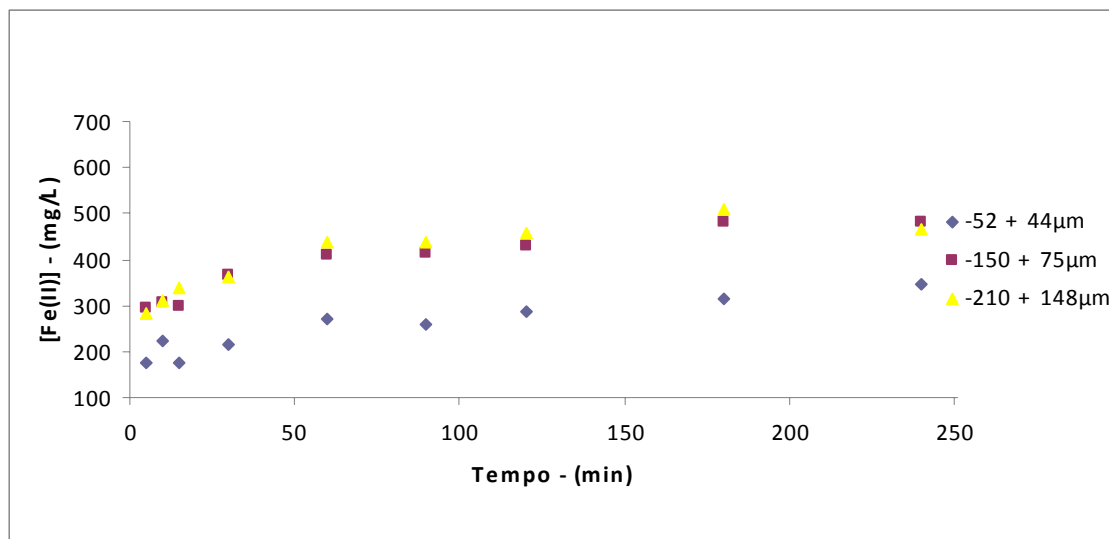


FIGURA 5.12 - Evolução das concentrações de Fe^{2+} com o tempo, em função do tamanho de grão. Condições experimentais: $[Fe^{3+}] = 4g.L^{-1}$, temperatura = $70^{\circ}C$, $[H_2SO_4] = 0,25mol.L^{-1}$, porcentagem de sólidos de 1% m/v e velocidade de agitação igual a $500min^{-1}$

5.2.6 Estudo cinético da lixiviação química (efeito da temperatura)

No presente trabalho, forma-se enxofre elementar durante o processo de lixiviação do cobre, o qual se deposita sobre o minério. Portanto, acredita-se que o modelo de núcleo não reagido seja adequado para representar a lixiviação de cobre a partir de sulfetos secundários, pois de acordo com esse modelo, quando há formação de um produto sólido que permanece aderido ao sólido reagente, as partículas sólidas esféricas não sofrem uma variação apreciável de tamanho.

Segundo SOHN e WADSWORTH (1979) e LEVENSPIEL (1990), o processo geral, baseado no modelo de núcleo não reagido, pode ser dividido em três etapas: transferência de massa no exterior da partícula (na camada limite), difusão através da camada superficial do sulfeto e a reação química na superfície do sulfeto. Foi feita uma análise detalhada de cada etapa, com os respectivos equacionamentos matemáticos, mostrando quando uma dessas etapas pode se tornar a etapa controladora do processo.

Uma agitação grande o suficiente pode descartar a possibilidade de que a transferência de massa no exterior da partícula (na camada limite) possa ser considerada a etapa controladora do processo. SOHN e WADSWORTH, 1979 mostraram que, para um sistema isotérmico, considerando reação de primeira ordem, irreversível, ocorrendo

inicialmente numa partícula esférica não porosa, os processos de reação química interfacial e transferência de massa podem ocorrer como as etapas controladoras do processo, independentemente ou atuando de forma complementar, apresentando os modelos seguintes:

- i) **Reação química na superfície do sulfeto.** Nas reações controladas pela reação química na interface, a relação de conversão em função do tempo é dada pela EQUAÇÃO 5.3:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k_1 t \quad 5.3$$

Onde α é a fração de cobre lixiviado, t é o tempo e k_1 é a constante da taxa de lixiviação de cobre. A constante da taxa de lixiviação pode ser obtida pela EQUAÇÃO: $k_1 = [Fe^{3+}]k / r_0$ (tempo⁻¹), sendo $[Fe^{3+}]$ a concentração de íon férrico, k a constante da reação e r_0 o raio da partícula. Quando o processo é controlado pela reação química, um gráfico da parcela da esquerda da EQUAÇÃO 5.3 em função do tempo, gera uma linha reta, com inclinação igual a k_1 .

- ii) **Difusão através da camada superficial.** Quando a difusão do íon Fe^{3+} através da camada de produtos de reação (a qual poderia ser o enxofre elementar) é a etapa controladora do processo, o modelo de difusão pode ser representado pela EQUAÇÃO 5.4.

$$\left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right] = k_2 t \quad 5.4$$

Sendo α a fração de cobre lixiviado, t o tempo e k_2 a constante da taxa de lixiviação de cobre, dada pela seguinte expressão: $k_2 = 2V[Fe^{3+}]D/\sigma r_0^2$ (tempo⁻¹), onde V é o volume específico da Covellita, $[Fe^{3+}]$ é a concentração de íon férrico, D é o coeficiente de difusão, σ é um fator estequiométrico e r_0 é o raio da partícula. Se o processo é controlado pela difusão através da camada superficial, ao se construir um gráfico da parcela da esquerda da EQUAÇÃO 5.4 em função do tempo, obtém-se uma linha reta, com inclinação igual a k_2 ,

No presente trabalho, acredita-se que a lixiviação de Calcocita (EQUAÇÃO 5.1 (já apresentada - EQUAÇÃO 3.26)) tenha sido completada em menos de 5 minutos, pois a cinética de extração para este minério é muito rápida, tendo-se, na maioria dos casos, 50% de extração nesse período. Como foram obtidos poucos dados experimentais nos primeiros cinco minutos da lixiviação, não foi possível encontrar um modelo para esta primeira etapa.

Entretanto, de acordo com o trabalho de SULLIVAM, citado por DUTRIZAC e MACDONALD (1974a), será admitido aqui, que esta primeira etapa poderia apresentar uma cinética linear ($\alpha = kt$), com controle do processo por transferência de massa. Essa hipótese pode ser reforçada pela observação de que a lixiviação foi quase independente da granulometria, conforme resultados apresentados no item 5.2.5.

CHENG e LAWSON (1991a) também encontraram uma cinética linear para esta primeira etapa, considerando que íons cuprosos (provenientes da Calcocita) se difundem através da superfície da partícula e são oxidados para íons cúpricos, passando por uma série de compostos deficientes em cobre, até chegar à Covellita. RUIZ *et al.* (1998), também encontraram para esta primeira etapa, uma cinética linear controlada, provavelmente, pela difusão de íons através da solução.

Após a extração de aproximadamente 50 % do cobre, ocorre uma mudança na cinética, correspondente à lixiviação de Covellita (segundo período). Tendo em vista que a primeira etapa da lixiviação é muito rápida, com 50 % de extração nos primeiros minutos do processo, os modelos propostos serão aplicados com a utilização de todos os dados obtidos nos experimentos de avaliação do efeito da temperatura sobre a lixiviação química.

Na FIGURA 5.13 é apresentada a evolução das concentrações de Fe^{3+} com o tempo em função da temperatura, o qual mostra que as concentrações de Fe^{3+} são praticamente as mesmas no intervalo de tempo estudado, para diferentes temperaturas. Como não se observou uma variação nas concentrações do íon férrico com o tempo as EQUAÇÕES 5.3 e 5.4, as quais representam os dois modelos cinéticos descritos acima, podem ser aplicadas.

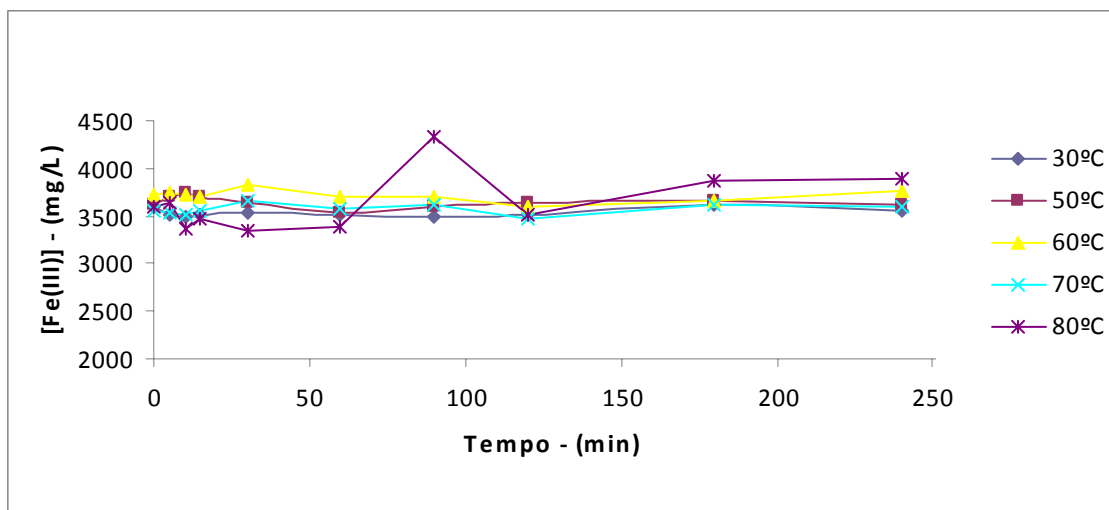


FIGURA 5.13 - Evolução das concentrações de Fe^{3+} com o tempo, em função da temperatura. Condições experimentais: $[Fe^{3+}] = 4g/L$, porcentagem de sólidos = 1% m/v, granulometria de $-52\mu m + 44\mu m$, $[H_2SO_4] = 0,25mol/L$ e velocidade de agitação igual a $500min^{-1}$.

Nas FIGURAS 5.14 e 5.15 são apresentados os gráficos obtidos pela aplicação dos dados experimentais aos dois modelos propostos (reação química na superfície do sulfeto e difusão através da camada superficial), representados pelas EQUAÇÕES 29 e 30, respectivamente. Conforme já discutido, as inclinações das respectivas retas fornecem os valores das constantes k_1 e k_2 , respectivamente.

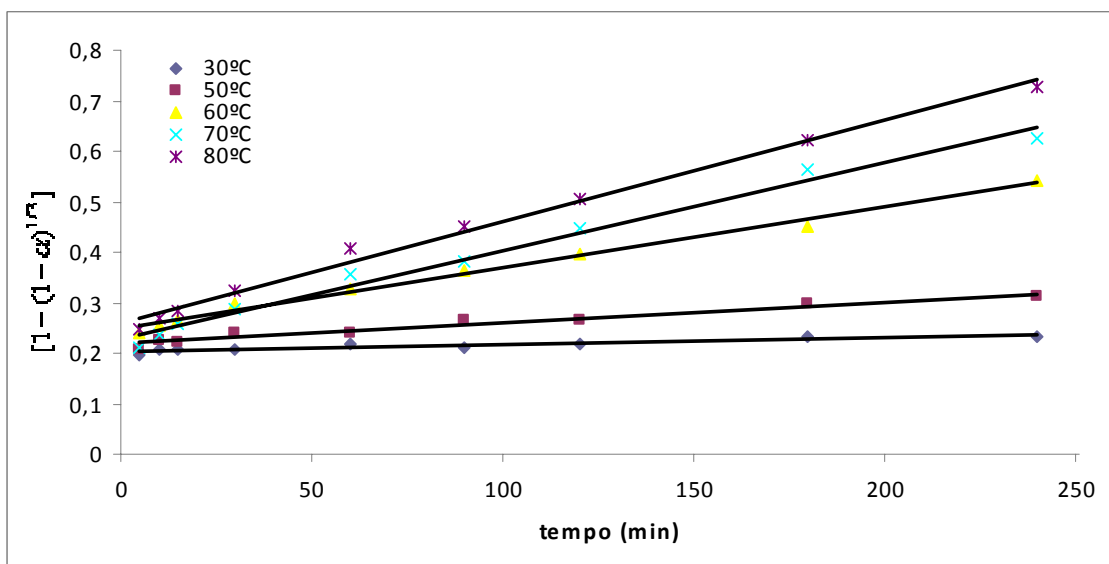


FIGURA 5.14 - Reação química na superfície do sulfeto (k_1).

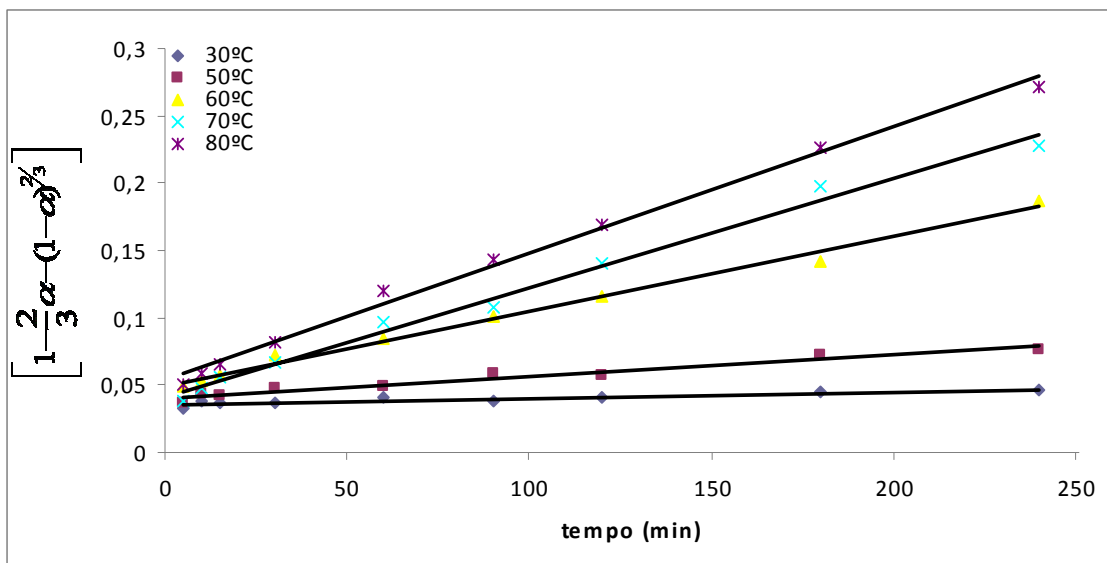


FIGURA 5.15 - Difusão através da camada superficial (k_2)

Na TABELA 5.3 são mostrados os valores de k_1 e k_2 obtidos para o intervalo de temperaturas estudado. Observa-se que os valores do coeficiente de correlação (R^2), são praticamente iguais para os dois coeficientes, indicando que, em uma análise preliminar, qualquer um dos dois modelos poderia representar o processo de dissolução do cobre.

TABELA 5.3 -Valores de k e R^2

Temperatura (°C)	$k_1 \times 10^3$ (min^{-1})	$R^2(k_1)$	$k_2 \times 10^3$ (min^{-1})	$R^2(k_2)$
30	0,1352	0,8375	0,0460	0,8466
50	0,4134	0,9553	0,1596	0,9638
60	1,2051	0,9899	0,5559	0,9927
70	1,7501	0,9863	0,8136	0,9912
80	2,0108	0,9918	0,9425	0,9942

Apesar das divergências observadas entre alguns autores, a energia de ativação aparente, calculada a partir da Equação de Arrhenius, representada na EQUAÇÃO 31, pode servir como parâmetro auxiliar na definição da etapa controladora do processo.

Segundo SONH e WADSWORTH (1979) energias de ativação aparente menores que 5 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ indicam que a etapa controladora do processo é a difusão do reagente através da camada superficial, e, entre 10 e 25 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ a etapa controladora é a reação química.

$$k = \nu e^{-E_a/RT} \quad 5.5$$

Onde, k é a constante (k_1 ou k_2), ν é fator de frequência, E_a é a energia de ativação aparente ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

A energia de ativação aparente pode ser determinada através da construção de um gráfico Gráfico de linearização da EQUAÇÃO de Arrhenius ($\ln k$ em função do inverso da temperatura), conforme mostrado nas FIGURAS 5.16 e 5.17, elaboradas para obtenção dos valores de k_1 e k_2 , respectivamente.

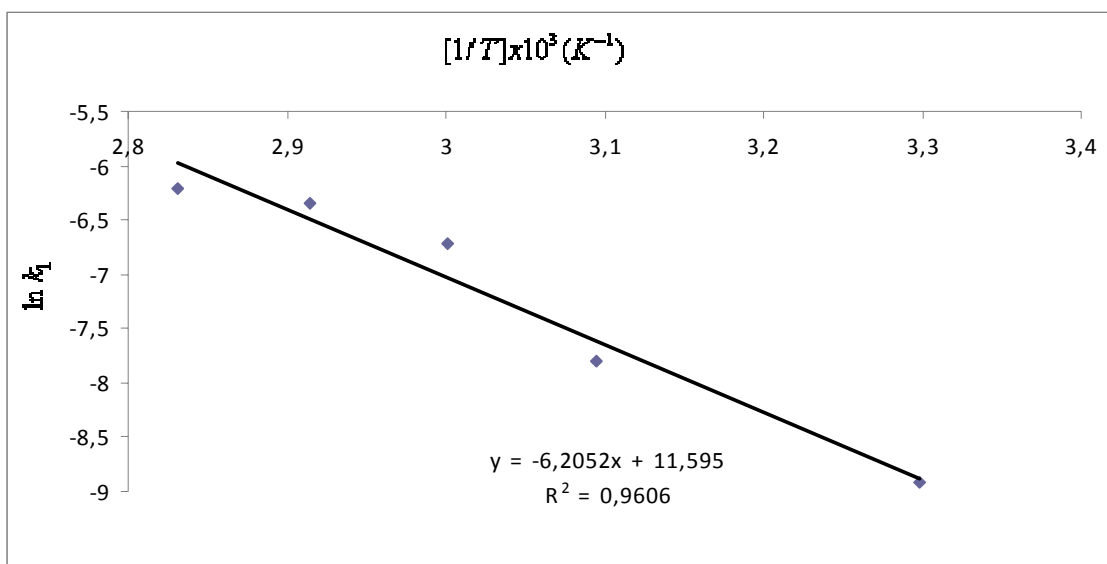


FIGURA 5.16 - Gráfico de linearização da Equação de Arrhenius para o modelo da reação química (modelo 1)

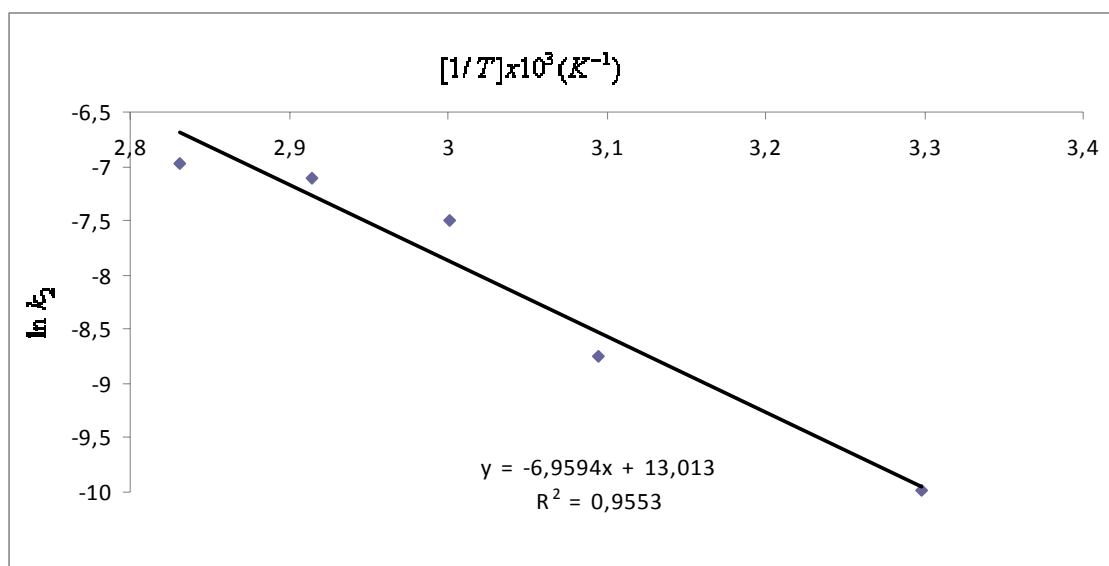


FIGURA 5.17 - Gráfico de linearização da Equação de Arrhenius para o modelo da difusivo (modelo 2)

Na TABELA 5.4 é apresentado um resumo da aplicação da Equação de Arrhenius para ambos os casos. De acordo com os valores de energia de ativação aparente obtidos, há evidências de que a etapa controladora do processo seja a reação química na superfície do sulfeto, cujo modelo está representado na EQUAÇÃO 5.3.

CHENG e LAWSON (1991a), trabalhando com Calcocita sintética, encontraram para o segundo período da lixiviação uma energia de ativação aparente igual a $66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para a lixiviação de Covellita sintética, os mesmos pesquisadores (CHENG e LAWSON, 1991b) encontraram um valor de energia de ativação aparente igual a $77 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor superior ao esperado ($66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Segundo esses pesquisadores, a Covellita proveniente da lixiviação de Calcocita parece ter maior reatividade do que a Covellita sintética. Resultados semelhantes foram obtidos por DUTRIZAC e MACDONALD (1974b), que, trabalhando com Covellita sintética, também encontraram uma energia de ativação aparente de aproximadamente $75 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

WALSH (1986) chegou à mesma conclusão trabalhando com Covellita sintética e com um minério de Covellitas metaestáveis (Cu_{1+x}S), encontrando energias de ativação aparente iguais a $58,3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $51,8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a Covellita sintética e a amostra de Covellitas metaestáveis, respectivamente, sendo esta última, mais reativa do que a Covellita sintética.

No presente trabalho, não se pode concluir que a reação química seja a única etapa controladora do processo, pois, além das evidências apresentadas de formação de uma camada de enxofre elementar sobre a superfície do minério durante a lixiviação (FIGURA 5.2c), o valor de energia de ativação aparente obtido, (k em torno de 12 kcal/mol), está muito próximo do intervalo correspondente a uma cinética mista (5 e 10 kcal/mol), conforme proposto por SOHN e WADSWORTH (1979). Os dados apresentados apontam, portanto, para uma cinética de controle misto no segundo período de lixiviação, com predominância do controle da reação química na superfície do sulfeto.

TABELA 5.4 - Energias de ativação aparentes.

	E_a (kJ.mol ⁻¹)	E_a (kcal.mol ⁻¹)
Reação química (k_1)	51,5921	12,1310
Difusão (k_2)	57,8624	13,8297

5.3 Lixiviação bacteriana

Na biolixiviação foram avaliados os efeitos da concentração de Fe^{2+} (1 – 10g.L⁻¹) no meio de cultura, da porcentagem de sólidos na polpa (1 – 10% m/v) e da granulometria do minério (-210 μ m +44 μ m). A seguir, serão apresentados os resultados obtidos no estudo do efeito de cada uma destas variáveis sobre a biolixiviação de sulfetos secundários de cobre.

A cultura bacteriana utilizada neste trabalho (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) foi cultivada por mais de 3 anos, em meio ferro ferroso e sulfeto de zinco como substratos. A cultura bacteriana foi submetida a um processo de adaptação ao novo substrato (minério sulfetado secundário de cobre), conforme descrito no anexo C.

Em todos os experimentos de biolixiviação, a temperatura e o pH foram mantidos constantes em 34°C e 1,8, respectivamente. Esses dados operacionais foram selecionados com base no trabalho de PINA (2006) para a biolixiviação de concentrados de sulfeto de zinco, utilizando uma cultura de microorganismos do gênero *Acidithiobacillus ferrooxidans*, cultivados em meio de cultura (Norris). Segundo este autor, os microorganismos apresentaram como condições ótimas de trabalho, temperatura em torno 33°C e pH igual 1,75, observando ainda que, uma elevação do pH

(acima de 2) provocaria a precipitação de Fe^{3+} em forma de Jarosita, retardando o processo de lixiviação.

Essas condições estão de acordo com os trabalhos de SAKAGUCHI *et al.*, os quais encontraram para biolixiviação de Calcocita e Covellita sintéticas, uma temperatura ótima de 35°C e valores de pH que vão de 1,7 a 2,3.

5.3.1 Influência das concentrações iniciais de Fe^{2+}

Na FIGURA 5.18 é apresentada a evolução da porcentagem de extração de cobre com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+} . Nota-se que, para concentrações de Fe^{2+} a partir de 2g.L^{-1} , a taxa de lixiviação de cobre independe da concentração inicial de Fe^{2+} , alcançando cerca de 90% de extração. Pina (2006), em seu estudo de lixiviação bacteriana de concentrados de sulfetos de zinco, utilizando uma cultura de microorganismos do gênero *Acidithiobacillus ferrooxidans*, cultivados em meio de cultura (Norris), observou que para concentrações iniciais de Fe^{2+} acima de 4g.L^{-1} , o percentual de extração do metal e a concentração de microorganismos eram independentes deste parâmetro. Entretanto, para concentrações menores que 4g.L^{-1} de Fe^{2+} , tanto o percentual de extração de zinco como a concentração bacteriana foram inferiores, provavelmente, pela carência do substrato energético (Fe^{2+}), o que resultou na carência de agente oxidante (Fe^{3+}) como produto do metabolismo bacteriano, necessário para a lixiviação do zinco (mecanismo indireto).

Para manter uma margem de segurança, a qual permitisse um desenvolvimento adequado das bactérias, a concentração do substrato energético Fe^{2+} utilizada em todos os experimentos de biolixiviação subsequentes, foi igual a 4g.L^{-1} .

No experimento de controle (em ausência de microorganismo), devido à ausência de microorganismos que pudessem catalisar a oxidação de Fe^{2+} , não se observou uma extração significativa de cobre. Este fato, sem descartar os outros mecanismos, evidencia o mecanismo indireto como sendo o principal mecanismo pelo qual a bactéria atua no processo de biolixiviação (vide item 3.9.).

ACAR et al., (2005); FALCO *et al.*, (2003); SAKAGUCHI et al., (1976) também apontaram o mecanismo indireto como o principal mecanismo na biolixiviação de cobre a partir da Calcocita e/ou Covellita.

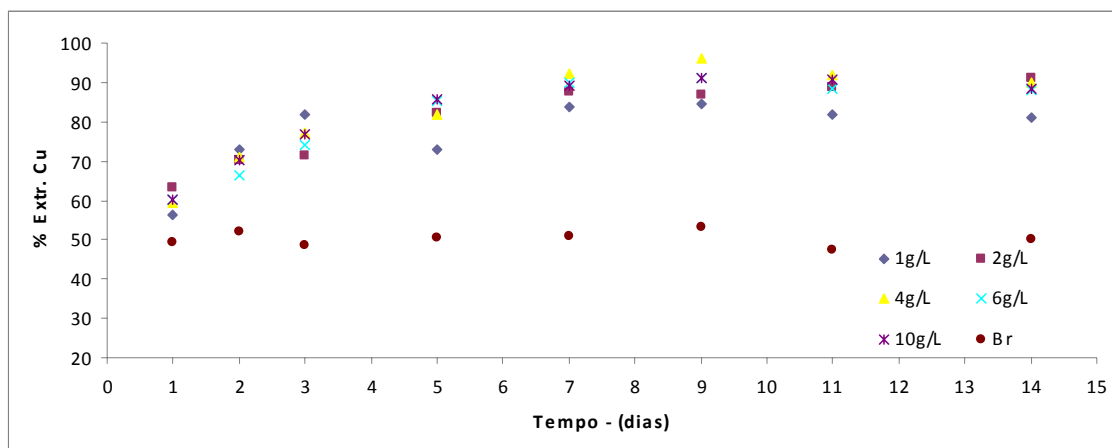


FIGURA 5.18 - Evolução das porcentagens de cobre com o tempo, em função da concentração de Fe^{2+} . Condições experimentais: temperatura = 34°C, porcentagens de sólidos = 1% m/v, granulometria de - 52 μ m +44 μ m, pH = 1,8 e velocidade de agitação igual a 120min⁻¹.

Na FIGURA 5.19 é apresentada a evolução do potencial eletroquímico (Eh) com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+} . O aumento do Eh ocorre rapidamente para todos os casos, sendo requeridos apenas dois dias para se alcançar elevados valores de Eh, com exceção para o experimento conduzido com concentração inicial de Fe^{2+} igual 10 g.L⁻¹, que foram necessários 3 dias para que as bactérias conseguissem oxidar o Fe^{2+} .

Estes resultados são compatíveis com o processo de oxidação bacteriana via mecanismo indireto, no qual o microorganismo oxida o Fe^{2+} para Fe^{3+} mediante a reação representada na EQUAÇÃO 5.6 (já apresentada - EQUAÇÃO 3.21). O Fe^{3+} atua como oxidante do sulfeto conforme mostrado na EQUAÇÃO 5.7 (já apresentada - EQUAÇÃO 3.22), liberando o metal e formando uma camada de enxofre elementar na superfície do minério (FIGURA 5.2). Esta hipótese pode ser reforçada ao se observar a reduzida taxa de extração de cobre no experimento de controle e os baixos valores de Eh, os quais indicam que, sem a ação bacteriana, a EQUAÇÃO 5.6 (já apresentada - EQUAÇÃO 3.21) ocorre muito lentamente resultando em uma pobre taxa de lixiviação de cobre.

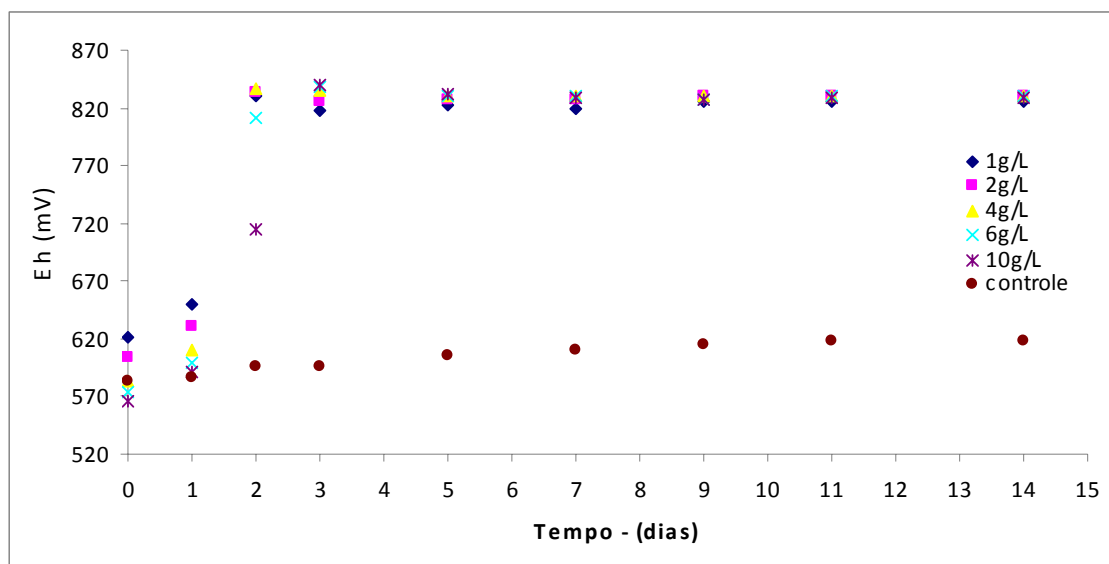
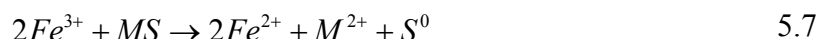
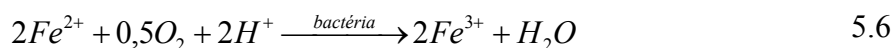


FIGURA 5.19 - Evolução do potencial eletroquímico com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+} . Condições experimentais: temperatura = 34°C, porcentagens de sólidos = 1% m/v, granulometria de -52 μ m +44 μ m, pH = 1,8 e velocidade de agitação igual a 120min⁻¹.

5.3.2 Influência da porcentagem de sólidos

A evolução da porcentagem de extração de cobre com o tempo, em função da porcentagem de sólidos, é apresentada na FIGURA 5.20. Observa-se um decaimento na taxa de lixiviação de cobre com o aumento na quantidade de sólidos adicionado ao reator. Para os experimentos realizados com porcentagens de sólido entre 1 e 5% m/v observou-se as maiores extrações, com um máximo de 90,09%, na condição de 1% m/v. Esses resultados indicam que o desenvolvimento do *Acidithiobacillus ferrooxidans* pode estar sendo inibido em porcentagens mais elevadas de sólidos (10% m/v).

O experimento controle foi conduzido sob as mesmas condições do ensaio de 1% m/v de sólidos porém, usando bactericida para evitar o desenvolvimento bacteriano.

SAKAGUCHI et al. (1976), trabalhando com uma cultura de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, encontraram um percentual de sólidos (concentração de substrato) ideal igual a 8 %m/v para Covellita sintética e 12% m/v, para Calcocita sintética.

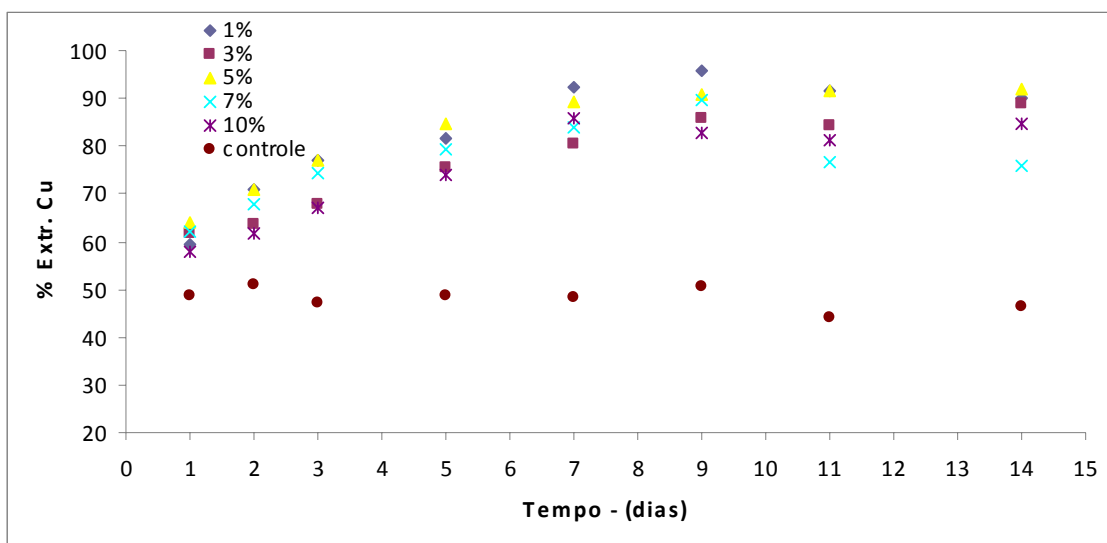


FIGURA 5.20 - Evolução da porcentagem de extração cobre com o tempo, em função da porcentagem de sólidos. Condições experimentais: temperatura igual 34°C, $[Fe^{2+}] = 4g.L^{-1}$, granulometria de $-52\mu m +44\mu m$, pH = 1,8 e velocidade de agitação igual a $120min^{-1}$.

5.3.3 Influência da granulometria

Na FIGURA 5.21 é apresentada a evolução da porcentagem de extração de cobre com o tempo, em função da granulometria. Observa-se uma tendência muito similar ao que ocorre na lixiviação química, ou seja, não se observou uma dependência na taxa de lixiviação de cobre com a granulometria para o intervalo de granulometrias utilizado nos experimentos.

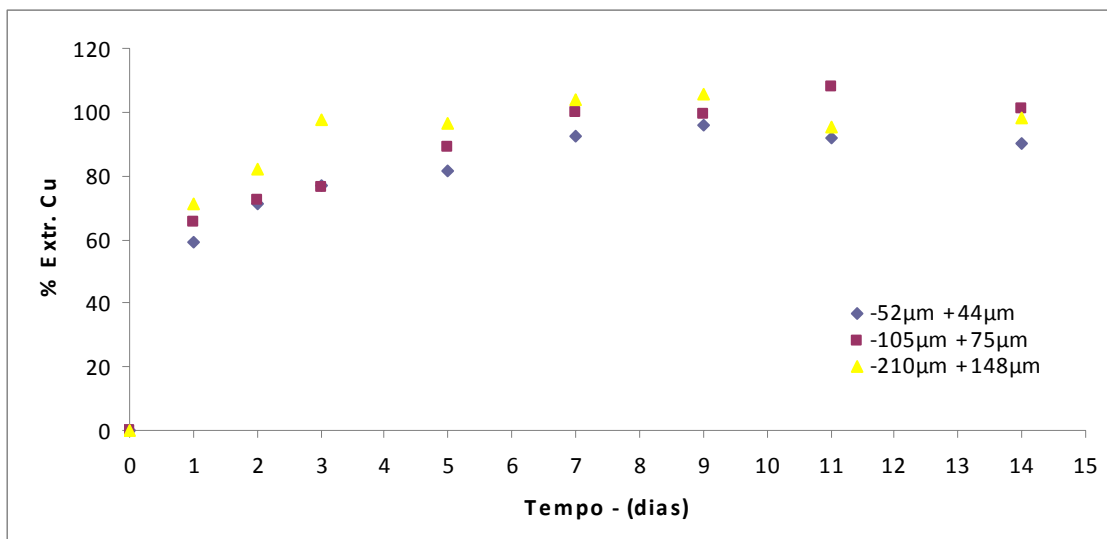


FIGURA 5.21 - Evolução da porcentagem de extração cobre com o tempo, em função da granulometria. Condições experimentais: temperatura = 34°C, $[Fe^{2+}] = 4g.L^{-1}$, granulometria, porcentagem de sólidos = 1% m/v, pH = 1,8 e velocidade de agitação igual a $150min^{-1}$.

5.3.4 Acompanhamento da evolução da lixiviação bacteriana

A evolução da lixiviação bacteriana pode ser realizada em função da análise da evolução de um ou mais componentes do sistema de cultivo em função do tempo de fermentação. Entendem-se como componentes o microorganismo (ou biomassa), os produtos do metabolismo (ou metabólitos) e os nutrientes ou substratos que compõem o meio de cultura (LIMA *et al.*, 2001).

FRANZMANN *et al.* (2005), estudando a cinética de biooxidação de Fe^{2+} e enxofre observaram que o crescimento bacteriano (X) pode ser acompanhado pela oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , provocada pela bactéria, ou pelo aumento de Eh resultante desta oxidação.

Na FIGURA 5.24 é mostrado o crescimento bacteriano de uma cultura de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, em meio 9K, na qual se podem observar as fases características de crescimento da maior parte dos microorganismos (fase de latência, crescimento exponencial e fase estacionária), representadas pela oxidação de Fe^{2+} (LIMA *et al.* 2001)

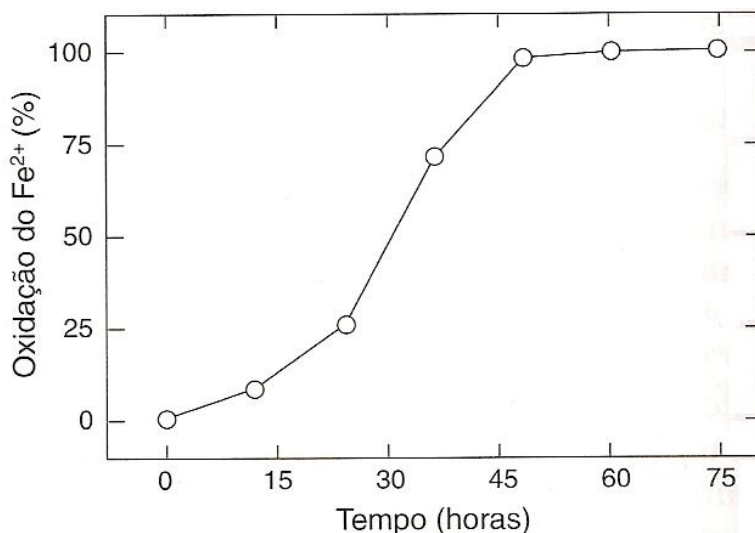


FIGURA 5.22 - Curva de crescimento de *Acidithiobacillus ferrooxidans* em meio 9K

Fonte: LIMA *et al.* 2001.

No presente trabalho, não foi possível encontrar a velocidade específica de crescimento do *Acidithiobacillus ferrooxidans*, pois as concentrações de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (X) não foram determinadas.

Entretanto, conforme já discutido, a evolução da oxidação de Fe²⁺, representado pelas leituras do potencial eletroquímico com o tempo, é um dos parâmetros utilizados para o acompanhamento do crescimento microbiano. Na FIGURA 5.21, a qual foi construída a partir das leituras dos potenciais eletroquímicos com o tempo, pode-se observar, que o processo de biolixiviação estudado no presente trabalho, apresenta comportamento cinético característico da grande maioria dos microorganismos, registrando-se a presença das três fases de crescimento microbiano, discutidas anteriormente.

No anexo D, encontra-se a TABELA D6, onde se pode observar um decaimento da concentração de Fe²⁺ com o tempo, mostrando que, na maior parte dos experimentos, houve uma oxidação completa do Fe²⁺ para Fe³⁺, em um tempo inferior a 48 horas. Esses resultados estão de acordo com as observações feitas por LIMA *et al.*

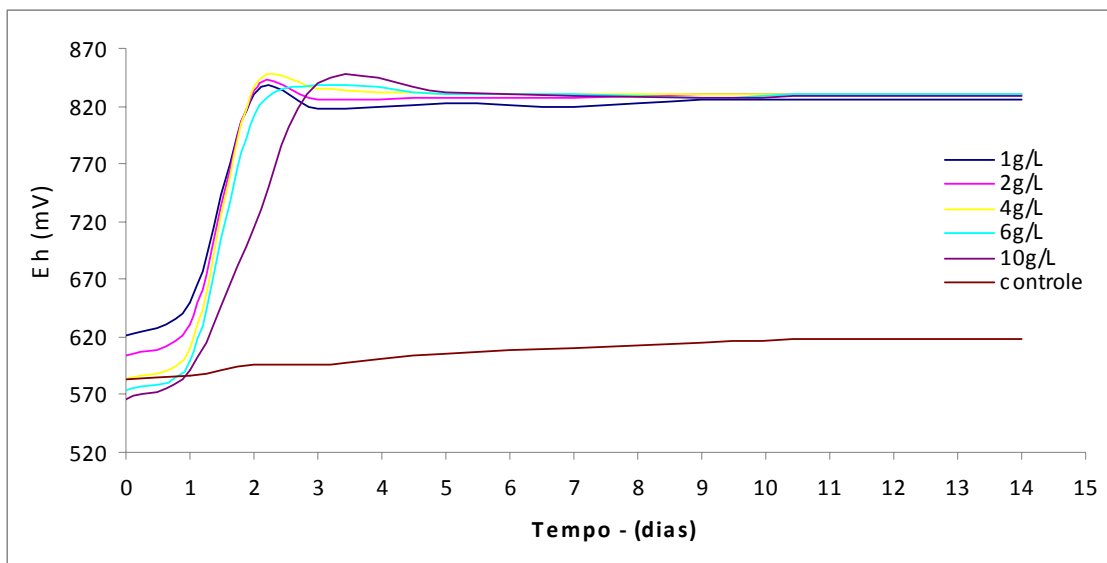


FIGURA 5.7 - Evolução do Eh com o tempo, em função das concentrações iniciais de Fe^{2+} . Condições experimentais temperatura = 34 °C, $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$, granulometria de 52 μm +44 μm , porcentagem de sólidos = 1 %m/v, pH = 1,8 e velocidade de agitação igual a 120 min^{-1} .

PALENCIA *et al.* (2002) propuseram um processo integrado de lixiviação química e bacteriana, no qual, soluções esgotadas em Fe^{3+} são recirculadas a um processo de biooxidação, onde o Fe^{2+} reduzido seria recuperado por um processo chamado BRISA (biolixiviação rápida indireta com separação de ações) e enviado novamente ao reator de lixiviação química.

6 CONCLUSÕES

- A taxa de lixiviação química de minérios sulfetados secundários de cobre apresenta duas etapas, sendo a primeira muito rápida e completada em um tempo inferior a 5min, apresentando cinética linear, onde a Calcocita é facilmente lixiviada, e a segunda correspondendo à lixiviação da Covellita, a qual sugere uma cinética mista, com a reação química na superfície do sulfeto como a etapa controladora do processo, cuja energia de ativação aparente foi de 51,79 kJ/mol.
- A taxa de dissolução de cobre é fortemente dependente da temperatura, independente das concentrações de Fe^{3+} , para valores entre 1 e 20g.L⁻¹, de ácido sulfúrico, para valores acima de 0,25mol.L⁻¹ e da granulometria do minério. Observou-se, também, que uma concentração de 4g.L⁻¹ de Fe^{3+} é grande o suficiente para que esta variável não se torne um fator limitante do processo, inclusive em concentrações de sólidos mais elevadas (10%m/v).
- O percentual de extração de cobre de foi de 98%, alcançado após 250 minutos de lixiviação química, realizada sob as seguintes condições experimentais: temperatura = 80⁰C [Fe^{3+}] = 4 g.L⁻¹, porcentagem de sólidos = 1 %m/v, granulometria de -52 μm +44 μm , [H_2SO_4] = 0,25 mol.L⁻¹ e velocidade de agitação igual a 500 min⁻¹.
- Na biolixiviação do cobre, o efeito da granulometria do minério apresentou resultados muito semelhantes aos observados na lixiviação química, com taxas de dissolução de cobre praticamente iguais, nas três granulometrias estudadas. A taxa dissolução do cobre também se mostrou independente das concentrações iniciais de Fe^{2+} para valores acima de 1g.L⁻¹. Por outro lado, a porcentagem de sólidos na polpa leva a diferentes taxas de dissolução do cobre, com extrações mais elevadas para os menores percentuais de sólidos na polpa.

- A biolixiviação segue um mecanismo indireto de extração do cobre, onde as bactérias oxidam o Fe^{2+} para Fe^{3+} e este, por sua vez, constitui-se no agente oxidante que torna possível a lixiviação do cobre.
- Com a biolixiviação, foi possível extrair mais de 90% do cobre presente no minério, quando o processo foi realizado sob as seguintes condições experimentais: percentual de sólidos na polpa igual a 1% (m/v), temperatura igual 34 °C, $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$, granulometria de -52 μm +44 μm , pH = 1,8 e velocidade de agitação igual a 120 min^{-1} .
- Tanto na lixiviação química como na biolixiviação ocorre a formação de enxofre elementar, sendo este, o subproduto predominante resultante das reações de dissolução de sulfetos secundários de cobre.
- Como a resposta a alguns parâmetros foi muito semelhante nos dois processos de extração (lixiviação química e biolixiviação) de cobre, parece possível integrar esses processos, de maneira que, as soluções deficientes em Fe^{3+} , provenientes da lixiviação química, sejam enviadas a um processo de biooxidação, onde o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e enviado novamente ao reator de lixiviação química, obtendo, desta maneira, um melhor aproveitando do potencial dos dois processos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a extração férrica, química e bacteriana de concentrados de sulfetos secundários de cobre, utilizando outros agentes oxidantes tais como: oxigênio, água oxigenada, íon férrico (proveniente do cloreto férrico), dentre outros.
- Avaliar a extração férrica, química e bacteriana de sulfetos primários de cobre, tais como Calcopirita (CuFeS_2), e Bornita (Cu_5FeS_5).
- Estudar a oxidação biológica do íon ferroso na presença de microorganismos moderadamente termófilos e termófilos, utilizando como substrato sulfetos secundários de cobre.
- Estender o presente trabalho a uma escala maior, visando encontrar soluções para a indústria de mineração, com o objetivo de integrar os processos de lixiviação química e biolixiviação.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR S. *Conditions for Bioleaching a Covellite-bearing Ore*, Hidrometallurgy, v. 77, p. 239 – 246, 2005.

BALAZ P. *et al. Mechanochemical Transformations and Reactivity in Copper Sulphides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 64, p. 1413 – 1417, 2003

CHENG C. Y. e LAWSON F. *The Kinetics of Leaching Chalcocite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions*. Hydrometallurgy, v. 27, p. 249 – 268, 1991a.

CHENG C. Y. e LAWSON F. *The Kinetics of Leaching Covellite in Acidic Oxygenated Sulphate-Chloride Solutions*. Hydrometallurgy, v. 27, p. 269 – 284, 1991b.

CORDOBA E. M. *et al. Leaching of Chalcopyrite with Ferric ion. Part I. General Aspects*. Hydrometallurgy, v. 93, p. 81-87, 2008.

CRUNDWELL F. K. *How do Bacteria Interact with Minerals?*. Hydrometallurgy, v. 71, p. 75 – 81, 2003.

DAVENPORT W. G. *et al., Extractive Metallurgy of Copper*, 4^a ed. Pergamon, Tucson, p. 1 – 11 e 289 – 303, 2002.

DOMIC, E. M. *Hidrometalurgia Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. 1^{ra}. Ed., Santiago: Andros Impresores Ltda*, p. 4 – 10, 267 – 312 e 315 – 332, 2001.

DUTRIZAC J. E. *Jarosite-Type Compounds and their Application in the Metallurgical Industry* em: OSSEO-ASSARE O. e MILLER J. D. (Eds). Hydrometallurgy, Research, Development and Plant Practice, SME-AIME, p. 531-547, 1983.

DUTRIZAC J. E. e MACDONALD R. J. C. *Ferric Ion as a Leaching Medium*, Minerals Science and Engineering, v. 6, p. 59 – 72, 1974a.

DUTRIZAC J. E. e MACDONALD R. J. C. *The Kinetics of Dissolution of Covellite in Acidified Ferric Sulphate Solutions*. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 13, p. 423 – 433, 1974b.

EHRlich L. H. *Past, Present and Future of Biohydrometallurgy*, Hydrometallurgy, v. 59, p. 127 – 134, 2001.

FALCO L. *et al.* *A comparison of Bioleaching of Covellite Using Pure Cultures of Acidithiobacillus Ferrooxidans and Acidithiobacillus Thiooxidans or a Mixed Culture of Leptospirillum Ferrooxidans and Acidithiobacillus Thiooxidans*. Hydrometallurgy, v.71, p. 31 – 36, 2003.

FRANZMANN *et al.* *Effects of Temperature on the Rates of Iron and Sulfur Oxidation by Selected Bioleaching Bacteria and Archaea: Application of the Ratkowsky Equation*. Minerals Engineering, v. 18 p. 1304 – 1314, 2005

GRIZO A. *et al.* *Leaching of a Low-Grade Chalcocite-Covellite Ore Containing Iron in Sulphuric Acid: The Influence of pH and Particle Size on the Kinetics of Copper Leaching*, Hydrometallurgy, v. 8, p. 5 – 16 , 1982

GUPTA C. K. e MUKHERJEE T. K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes.*, CRC Press, Inc., Florida, v I, p. 167 – 174 , 2000

HABASHI F. *Hanbook of extractive metallurgy*, Wiley-VCH, Weinheim, v. II, p. 497-499, 1997.

JAMBOR, J. L. e BLOWES D. W. *Short Course on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine – Wastes*, Mineralogical association of Canada, Waterloo, v. 22, p. 189 – 191, 1994.

LEVENSPIEL O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, traduzida da 2ª Edição, Editorial Reverte, Barcelona, p. 393 – 405, 1990.

LIMA, U. A., *et al.* *Biotecnologia Industrial*, 1ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, vol. III, p. 485 - 512, 2001.

PALENCIA I. *et al.* *Treatment of Secondary Copper Sulphides (chalcocite and Covellite) by the BRISA Process*, *Hydrometallurgy*, v. 66, p. 85 – 93, 2002.

PINA P. S. *Estudo da Biolixiviação e da Lixiviação Química de um Concentrado de Sulfeto de Zinco*. Ouro Preto, 2006, tese (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto – MG, 2006.

RAWLINGS D.E. e JOHNSON B.D. *Bio mining*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007

SAKAGUCHI H. *et al.* *Microbiological Oxidation of Synthetic Chalcocite and Covellite by Thiobacillus Ferrooxidans*, *Applied and Environmental Microbiology*, v. 31 p. 7 – 10, 1976.

SOHN H. Y. e WADSWORTH M. E., *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, Salt Lake City, p. 11 – 14 e 133 – 186, 1979.

WADSWORTH M. E., *Principles of Hydrometallurgy, Department of Mining and Fuels Engineering, University of Utah*, Salt Lake City, p. 30-36, 1973.

ANEXOS

ANEXO A

A.1. Método de leitura de Fe^{2+} , técnica do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

A.1.1. Preparação

- Solução de dicromato de potássio

1 equivalente grama de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 49,3 \text{ g}$

Dessecar primeiramente o sal em estufa com a temperatura de 70°C durante pelo menos 6 horas. Pesar a massa desejada e preparar a solução em água destilada com a normalidade desejada.

- Indicador difenilamina em pó

Difenilamina = 1 g

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 10 \text{ g}$

Triturar os dois pós em gral de porcelana e manter em frasco bem fechado e protegido da luz.

- Solução sulfofosfórica (mistura ácida)

$\text{H}_3\text{PO}_4 = 150 \text{ mL}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 150 \text{ mL}$

Água destilada = 700 mL

Adicionar primeiramente uma parte da água e a seguir os dois componentes lentamente, agitando e resfriando sempre, sob água corrente ou banho de gelo. Esperar completo resfriamento, adicionar o restante de água, aferindo o volume do balão.

A.1.2. Leitura de Fe²⁺

Duas alíquotas de 2 mL são colhidas e transferidas para erlenmeyers de 500 mL. A cada erlenmeyer são adicionadas aproximadamente 10 mL de água destilada (fria), logo 10 mL de solução sulfosfórica concentrada e uma pitada do indicador difenilamina sólido ou 8 gotas do mesmo indicador sob a forma líquida.

O ferro ferroso das alíquotas é titulado contra solução volumétrica de dicromato de potássio de concentração conhecida (VOGEL, 1960).

Cada mililitro de K₂Cr₂O₇ 1,0N equivale a 55 mg de Fe²⁺.

VOGEL, A. L. *Química Analítica Cuantitativa – teoría y práctica. Volumen I Volumetría e Gravimetría*. Versão: Miguel Catalano e Elsiades Catalano. 2ª Edição. Buenos Aires: Editorial Kapelusz, 1960

A.2. Método de leitura de Li⁺, método de absorção atômica

A.2.1. Preparação

Solução de sulfato de lítio monohidratado

1 mol de LiSO₄.H₂O = 127,95g

Dessecar primeiramente o sal em estufa com a temperatura de 70°C durante pelo menos 6 horas. Pesar a massa desejada e preparar a solução em água destilada com a concentração desejada.

A.2.2. Leitura de Li⁺

No percurso dos ensaios alíquotas de 2mL de amostra foram tomadas do reator em intervalos de tempo regulares as quais foram levadas a um volume final de 25mL para possibilitar a correção volumétrica das leituras de cobre a partir da medição das concentrações de Li⁺ e Cu²⁺ pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

ANEXO B

Difratogramas de raios X das amostras correspondentes às seguintes granulometrias $-210\mu\text{m} +148\mu\text{m}$, $-105\mu\text{m} +75\mu\text{m}$ e $-52\mu\text{m} +44\mu\text{m}$

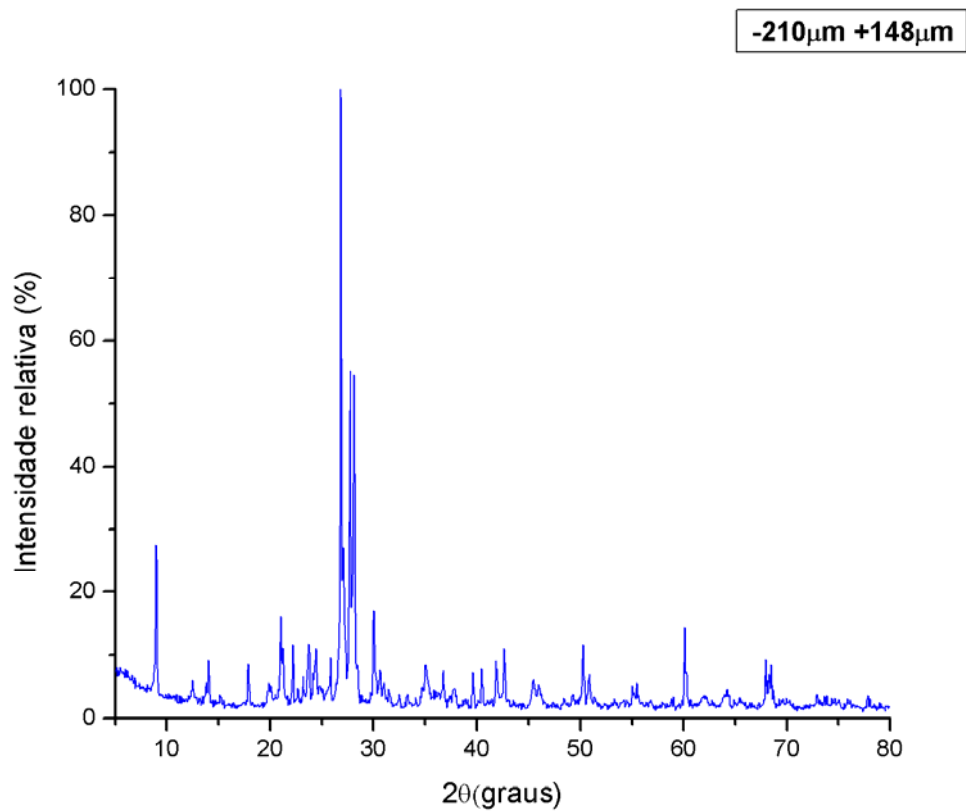


FIGURA B.1 - Difratograma de raios X para a amostra $-210\mu\text{m} +148\mu\text{m}$

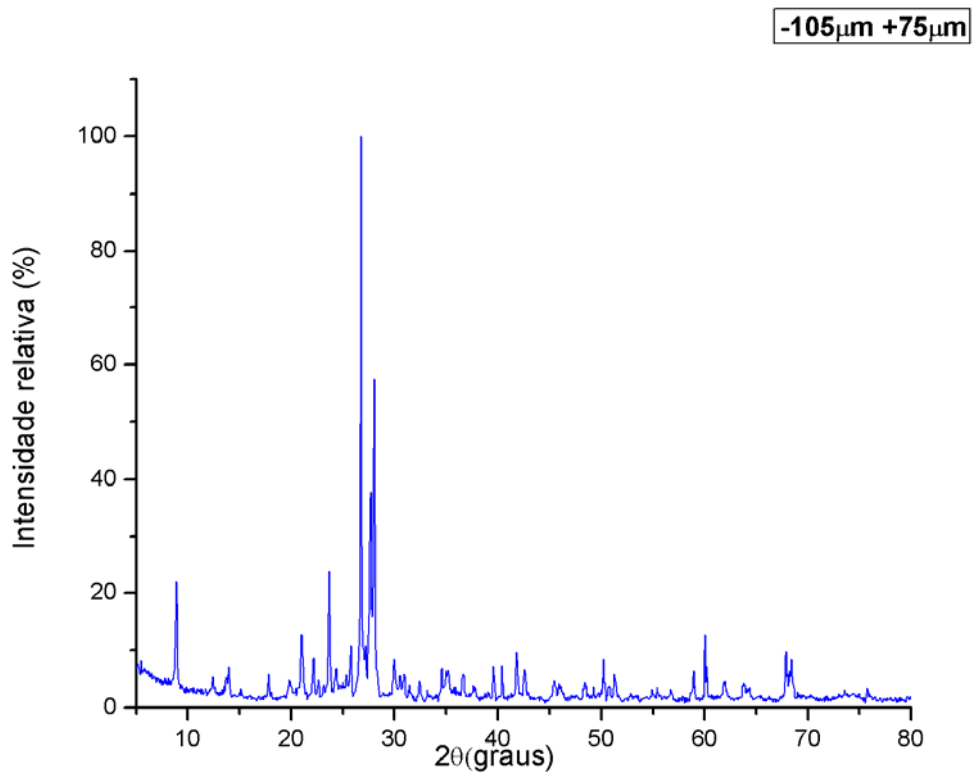


FIGURA B.2 - Difratoograma de raios X para a amostra -105µm +75µm

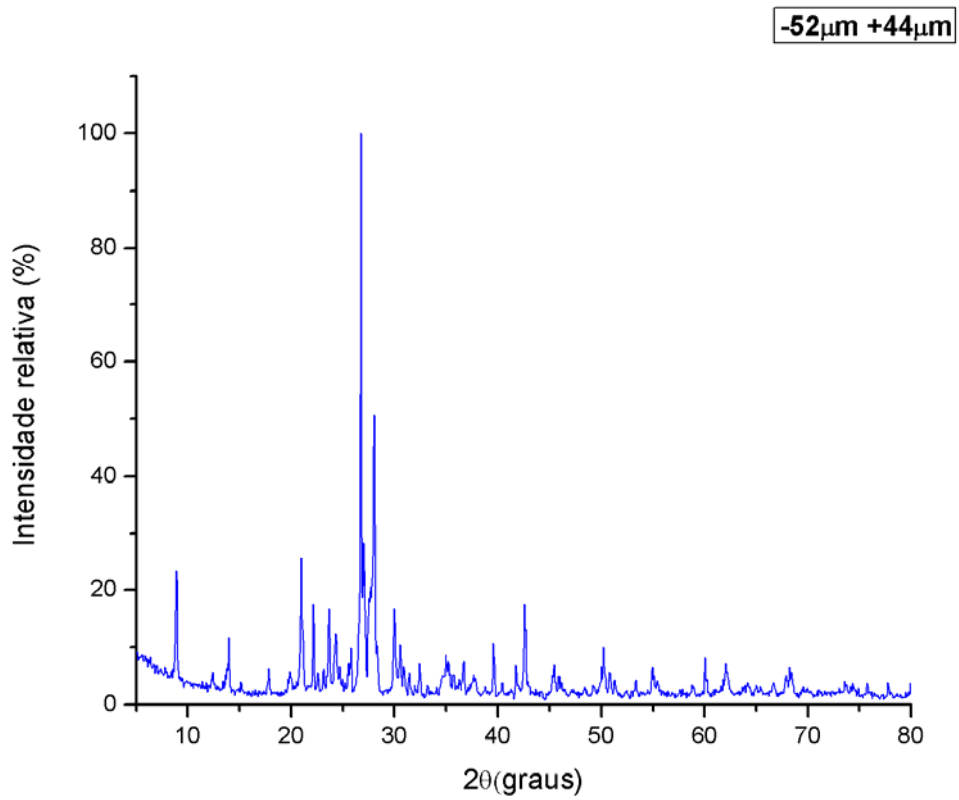


FIGURA B.3 - Difratoograma de raios X para a amostra -52µm +44µm

ANEXO C

C.1. Processo de adaptação bacteriana ao novo substrato (sulfeto secundário de cobre).

Foi feito o processo de adaptação da cultura bacteriana ao novo substrato (sulfeto secundário de cobre), com as frações granulométricas de cobre não usadas na pesquisa (-44 μ m, -75 μ m +52 μ m e -148 μ m +105 μ m). A metodologia é a mesma descrita no capítulo 4.

i. Primeira Cultura, 1%*m/v*

TABELA C.1

Dia 1	pH	Eh
Todas as granulometrias	1,82	599
Dia 2		
-44 μ m	1,83	599
-75 μ m +52 μ m	1,83	599
-148 μ m +105 μ m	1,84	596
Dia 3		
-44 μ m	1,95	602
-75 μ m +52 μ m	1,96	597
-148 μ m +105 μ m	1,98	402
Dia 4		
-44 μ m	1,97	651
-75 μ m +52 μ m	1,93	633
-148 μ m +105 μ m	1,95	646
Dia 5		
-44 μ m	1,72	846
-75 μ m +52 μ m	1,61	844
-148 μ m +105 μ m	1,70	864

O aumento do Eh é proporcional à quantidade Fe²⁺ oxidado. Para potenciais redox que por volta dos 800mV pode-se repicar as culturas (processo de tomar amostras de uma cultura bacteriana na sua fase exponencial para logo levar ela a um novo meio de

cultura) pois esse potencial representa a oxidação quase completa de Fe^{2+} . Segundo a TABELA B.1 a cultura atingiu sua fase exponencial no quinto dia.

ii. Segunda cultura, 2 %m/v

TABELA C.2

Dia 1 (12:40 horas)	pH	Eh
-44 μm	1,77	565
-75 μm +52 μm	1,78	574
-148 μm +105 μm	1,81	573
Dia 1 (16:00 horas)		
-44 μm	2,27	663
-75 μm +52 μm	2,30	656
-148 μm +105 μm	3,37	643
Dia 2 (12:00 horas)		
-44 μm	1,95	681
-75 μm +52 μm	1,87	670
-148 μm +105 μm	1,92	654
Dia 2 (15:00 horas)		
-44 μm	1,95	657
-75 μm +52 μm	1,88	681
-148 μm +105 μm	2,06	705
Dia 3 (18:00 horas)		
-44 μm	2,00	477
-75 μm +52 μm	1,91	498
-148 μm +105 μm	1,86	741
Dia 4		
-44 μm	1,92	547
-75 μm +52 μm	1,83	836
-148 μm +105 μm	1,87	848

iii. Terceira cultura, 5 %m/v

TABELA C.3

Dia 1 (11:0 horas)	pH	Eh
-44 μ m	1,75	567
-75 μ m +52 μ m	1,75	523
-148 μ m +105 μ m	1,88	429
Dia 1 (15:00 horas)		
-44 μ m	1,88	544
-75 μ m +52 μ m	1,89	522
-148 μ m +105 μ m	1,87	532
Dia 1 (17:00 horas)		
-44 μ m	1,86	566
-75 μ m +52 μ m	1,86	558
-148 μ m +105 μ m	1,80	531
Dia 2 (09:00 horas)		
-44 μ m	1,83	624
-75 μ m +52 μ m	1,80	626
-148 μ m +105 μ m	1,86	594
Dia 2 (12:00 horas)		
-44 μ m	1,85	637
-75 μ m +52 μ m	1,84	634
-148 μ m +105 μ m	1,85	594
Dia 2 (16:00)		
-44 μ m	1,80	648
-75 μ m +52 μ m	1,81	651
-148 μ m +105 μ m	1,83	598
Dia 3 (09:00)		
-44 μ m	1,81	742
-75 μ m +52 μ m	1,84	715
-148 μ m +105 μ m	1,84	614
Dia 3 (12:00)		
-44 μ m	1,80	765
-75 μ m +52 μ m	1,83	730
-148 μ m +105 μ m	1,84	616

A TABELA mostra, que uma cultura adaptada atinge valores altos de Eh em três dias.

ANEXO D

TABELA D.1 - Relação $Fe^{2+}/Cu_{\text{Extraído}}$ para diferentes concentrações iniciais de Fe^{3+}

Tempo (min)	Concentrações iniciais de Fe^{3+} (g.L ⁻¹)				
	1	2	4	16	20
5	2,4957	2,2445	2,5022	1,8068	2,3109
10	2,3368	2,2376	2,8923	1,9902	2,4040
15	2,7663	2,3031	2,1550	2,1162	2,5267
30	2,5549	2,4191	2,4034	2,0759	2,4540
60	2,8260	2,5058	2,6275	2,3903	2,7885
90	2,6085	2,4514	2,4217	2,5490	2,7886
120	2,7094	2,4119	2,4128	2,5848	2,6548
180	2,5558	2,3892	2,3956	2,6684	2,6016
240	2,9447	2,2723	2,5364	2,5213	2,2733

Media	2,4641
Variância	0,0546
Desvio padrão	0,2336

TABELA D.2 Relação $Fe^{2+}/Cu_{\text{Extraído}}$ para diferentes temperaturas

Tempo (min)	Temperatura (°C)			
	30	50	60	70
5	2,5055	2,3726	2,0705	2,5022
10	2,6108	2,3071	2,2954	2,8923
15	2,9024	2,3271	2,5733	2,1550
30	2,4891	2,4847	1,8984	2,4034
60	2,0689	2,4131	2,4324	2,6275
90	2,5847	2,6691	2,4329	2,4217
120	2,6335	2,5207	2,5901	2,4128
180	2,0516	2,2084	2,5734	2,3956
240	2,3079	2,4382	2,4366	2,5364

Media	2,4318
Variância	0,0459
Desvio padrão	0,2144

TABELA D.3 Relação Fe²⁺/Cu_{Extraído} para diferentes concentrações de H₂SO₄

Tempo (min)	Concentrações de H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)				
	0,1	0,25	0,5	0,75	1
5	2,4482	2,5022	2,3665	2,3891	2,2988
10	2,4204	2,8923	2,4015	2,3707	2,3632
15	2,4405	2,1550	2,4311	2,7736	2,3624
30	2,6387	2,4034	2,3904	2,2414	2,2365
60	2,7453	2,6275	2,3828	2,3929	2,2420
90	2,8688	2,4217	2,6508	2,3429	2,3048
120	2,8038	2,4128	2,5338	2,6530	2,4663
180	2,6684	2,3956	2,2232	2,5308	2,2843
240	2,5835	2,5364	2,1806	2,5066	2,3042

Media	2,4575
Variância	0,0325
Desvio padrão	0,1802

TABELA D.3 Relação Fe²⁺/Cu_{Extraído} para diferentes porcentagens de sólido na polpa

Tempo (min)	Porcentagem de sólidos na polpa (%m/v)				
	1	3	5	7	10
5	2,5022	2,2378	1,8261	1,8363	1,6602
10	2,8923	2,1502	1,9491	1,9299	1,7224
15	2,1550	1,7051	1,8890	1,9902	1,7212
30	2,4034	2,0414	1,9014	1,9099	1,7151
60	2,6275	2,1639	1,9566	1,9341	1,8226
90	2,4217	2,0955	1,8322	1,9789	1,7846
120	2,4128	2,1202	2,0672	2,1167	1,7273
180	2,3956	2,1587	2,0350	2,0319	1,7577
240	2,5364	2,2057	1,9479	1,9964	1,9190

Media	2,0485
Variância	0,0755
Desvio padrão	0,2748

TABELA D.5 Relação $Fe^{2+}/Cu_{\text{Extraído}}$ para granulometrias diferentes

Tempo (min)	Granulometria (μm)		
	-52 +44	-105 +75	-210 +148
5	2,5022	2,2378	1,8261
10	2,8923	2,1502	1,9491
15	2,1550	1,7051	1,8890
30	2,4034	2,0414	1,9014
60	2,6275	2,1639	1,9566
90	2,4217	2,0955	1,8322
120	2,4128	2,1202	2,0672
180	2,3956	2,1587	2,0350
240	2,5364	2,2057	1,9479

Media	2,3824
Variância	0,026484202
Desvio padrão	0,162739674

TABELA D.6 leituras das concentrações de Fe^{2+} durante as provas bacterianas

Variável	Concentração de ferro (II) ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
	dia 1	dia 2	dia 3	dia 5	dia 7	dia 9	dia 11	dia 14
B1(1% m/v)	935,48	153,58						
B1(3% m/v)	753,97	809,82	349,06					
B1(5% m/v)	1019,26	837,75	670,2					
B1(7% m/v)	977,37	851,71	767,93					
B1(10% m/v)	1117	893,6	837,75	13,96				
B2(-210 +148 μm)	935,48	153,5875						
B2(-105 +75 μm)	935,48	390,95						
B2(-52 +44 μm)	907,56	530,575						
B3(1g. L⁻¹)	265,28	55,85						
B3(2g.L⁻¹)	614,35	69,81						
B3(4g.L⁻¹)	935,48	153,58						
B3(6g.L⁻¹)	1340,4	656,23						
B3(10g.L⁻¹)	1675,5	823,78						
Br	991,33	949,45	907,56	907,56	879,63	837,75	809,82	767,93

B1, B2 e B3 referem-se aos porcentagens de sólidos na polpa, granulometria e concentrações iniciais de Fe^{2+} respectivamente.
 (*) é o nível da variável
 Br é o ensaio de controle