



Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Recursos Naturais da Amazônia

## **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE COBRE UTILIZANDO CONTACTORES POR MEMBRANAS A PARTIR DA BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO SULFETADO**

**Paulo Roberto Ribeiro Marques**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma

Belém - PA

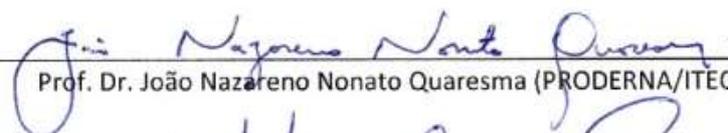
Outubro de 2017

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE COBRE  
UTILIZANDO CONTACTORES POR MEMBRANAS A PARTIR DA  
BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO SULFETADO**

Paulo Roberto Ribeiro Marques

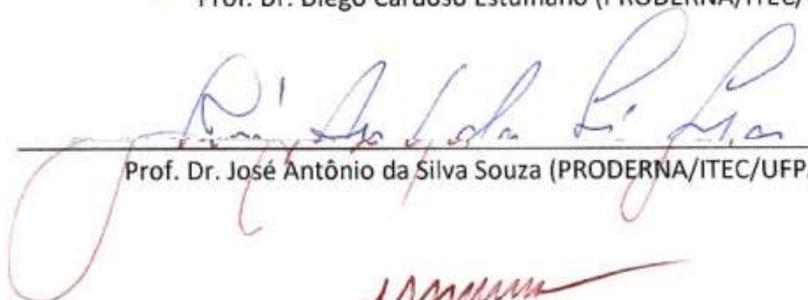
TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA  
(PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

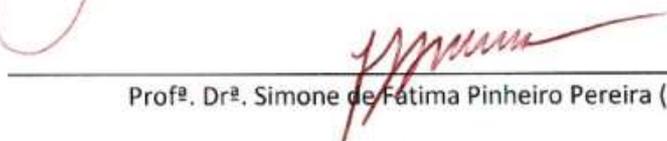
Aprovada por:

  
Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma (PRODERNA/ITEC/UFPA – ORIENTADOR)

  
Prof. Dr. Kleber Bittencourt Oliveira (FEQ/ITEC/UFPA – COORIENTADOR)

  
Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano (PRODERNA/ITEC/UFPA – EXAMINADOR)

  
Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza (PRODERNA/ITEC/UFPA – EXAMINADOR)

  
Profª. Drª. Simone de Fatima Pinheiro Pereira (ICEN/UFPA – EXAMINADORA)

  
Prof. Dr. Carlos Antonio Cabral dos Santos (DEM/UFPA – EXAMINADOR)

BELÉM-PA

Outubro/2017

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**  
**Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

M357a            Marques, Paulo Roberto Ribeiro  
                    Avaliação do Potencial da Extração Seletiva de Cobre Utilizando Contactores Por Membranas : A partir da Bolixiviação de Minério Sulfetado / Paulo Roberto Ribeiro Marques. - 2017.  
                    79 f.: il. color.  
                    Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia (PRODERNA), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.  
                    Orientação: Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma  
                    Coorientação: Prof. Dr. Kleber Bitencourt de Oliveira.  
                    1. Extração seletiva de cobre. 2. Extração por Membranas. 3. Biolixiviação. 4. Calcopirita. 5. Acidithiobacilbacilus ferrooxidans. 6. Contactor com membranas com membranas.  
                    I. Quaresma, João Nazareno Nonato, *orient.* II. Título

---

**DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha família, em especial a minha esposa Luiza aos meus amados filhos Paula, Luiz e Pedro. Aos meus netos queridos Liz, Carmem e Pedro. A meus amados pais (em memória), Tito dos Reis Marques e Raimunda Ribeiro Marques, pelo esforço e sacrifício empregado em educar todos os filhos, e que foi o grande incentivo para o término de mais esta etapa de minha vida, obter mais esta conquista e principalmente formar a pessoa e o profissional que sou hoje. Aos meus irmãos que sempre estiveram ao meu lado. A todos os meus sobrinhos queridos, sem eles o caminho trilhado seria imensamente difícil.

## AGRADECIMENTOS

A toda minha família, em especial, meus pais por todos os ensinamentos, apoio e dedicação dada aos filhos, em proporcionar, mesmo com muitos sacrifícios, uma educação decente que nos possibilitou almejar conquistas como esta, a vocês o meu eterno agradecimento.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma e o Prof. Dr. Kleber Bitencourt de Oliveira, por terem aceitado o desafio de me orientar nesta jornada, sempre com muita clareza e atenção.

Agradeço do fundo do coração a prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Denise Bevilaqua por todo o conhecimento inestimável transmitido em uma fase crucial dessa trajetória, pela acolhida no IQ/UNESP, por toda a ajuda dada, pela paciência apoio e principalmente pelos “puxões de orelha”.

Ao Prof. Dr. Emanuel Negrão de Macedo, pela sua amizade sincera demonstrada durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr Agenor Santos pela ajuda na manipulação das bactérias e pelas valiosas orientações e por colocar a nossa disposição toda a estrutura de seu laboratório.

Ao Prof. Afonso Silva Mendes, pela ajuda inestimável, fornecendo alguns reagentes e pela orientação nos momentos difíceis e pela amizade valiosa.

Aos meus amigos, funcionários do Laboratório de Engenharia Química, em especial; seu Wilson, Aluizio, Ronaldinho, seu Mario, Rafaela, Samara, Mateus, Inaldo e Ray que contribuíram diretamente para a conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Bioprocessos, em particular, Rodrigo Oliveira e Renan Baia pelo auxílio no desenvolvimento deste.

À Profa. Dr. Simone de Fatima Pinheiro Pereira pela inestimável ajuda e ao amigo Prof. Ronaldo Magno Rocha, pela força e pela auxilio em análises do ICP.

À FAPESPA pelo incentivo financeiro.

À Eletronorte , na figura do Sr Mauricio Araujo de Lima pelo auxilio nas análises de ICP.

A empresa BASF, na figura do Sr Daniel Armelim Bortoleto pela pelo fornecimento gratuito do LIX-84I, sem o qual seria impossível concluir esse estudo.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, e torceram pela concretização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFGA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

## **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE COBRE UTILIZANDO CONTACTORES POR MEMBRANAS A PARTIR DA BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO SULFETADO**

Paulo Roberto Ribeiro Marques

Outubro/2017

Orientador: Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma

Área de concentração: Transformação de Recursos Naturais

O cobre é um dos metais de maior interesse econômico. Cerca de 70% deste metal é encontrado na natureza na forma de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), entretanto com um teor relativamente baixo. Dessa forma, existe um grande interesse no desenvolvimento de alternativas para otimizar processos que visem sua extração e purificação. Este trabalho, desenvolveu um estudo experimental para extração de cobre, através da biolixiviação e comparando-a com a lixiviação ácida de um minério sulfetado, predominantemente calcopirítico para posterior extração por solvente através do processo de contactor com membrana do tipo fibra oca, com objetivo extrair cobre a partir do licor de lixiviação, apresentando dessa forma um estudo inédito, juntando a nível de laboratório, a extração de cobre de minério calcopirítico e a posterior separação do metal, utilizando um sistema de contactores de membranas. Devido à natureza refrataria da calcopirita, os resultados de solubilização do cobre foram compatíveis com os resultados encontrados na literatura. Foi utilizado LIX-84I 20% (v/v) como extrator orgânico e querosene como solvente. Observou-se ainda, que quando se trabalha com soluções reais, outros fatores influenciam na eficiência da extração, sobretudo a competitividade de outros íons presentes no meio em complexar com o extrator, evidenciando a importância do controle do pH durante o processo de extração.

**Palavras-chave:** Extração seletiva de cobre; Extração por Membranas; Biolixiviação; Calcopirita; Acidithiobacillus ferrooxidans; Contactor com membranas.

Abstract of the Thesis proposal presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

**EVALUATION OF THE POTENTIAL OF SELECTED COPPER  
EXTRACTION USING MEMBRANE CONTACTORS FROM  
BIOLIXIVIATION OF ORE SULPHIDE**

Paulo Roberto Ribeiro Marques

October/2017

Advisor: João Nazareno Nonato Quaresma

Research Area: Transformation of Natural Resources

This work studied the bioleaching of copper sulphide ore (Calcopirite) in the presence of the bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*) for its ability to oxidize ferrous iron, elemental sulfur and its reduced compounds, as well as the selective recovery of the leached metal through of the solvent extraction with hollow fiber membrane contactor using LIX 84I as an extractant. Biolixiviation assays occurred in acid media (pH =1.8) for 30 days using T&K solution as media culture of the species. The redox potential (Eh) and iron ion concentrations and other elements with time were monitored. The results show an extraction of 24.43% copper in the biotic media, 17.4% and 13% for the abiotic (T&K solution only) and control media. Solvent extraction using hollow fiber membrane contactors proved to be efficient in all experiments, reaching 85.23%, 82.39% and 81.93% at 90 minutes of operation, starting at an initial concentration of 1.34 g/L, 1.75 g/L and 2.86 g/L copper present in the control, abiotic and biotic media, respectively. None of the other ions present in both samples had an efficiency greater than 10%. Greater control of the pH in the process can minimize the effects of the complexation of the extractant with other ions in the medium, further increasing the efficiency of the process with respect to the metal of interest.

**Keywords:** Selective extraction of copper; Bioleaching; Solvent extraction; Calcopirite; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; membrane contactor.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
1.1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. MOTIVAÇÃO.....	1
1.3. OBJETIVOS.....	2
1.3.1. Objetivo Geral.....	2
1.3.2. Objetivos Específicos.....	2
1.4. CONTRIBUIÇÕES DA TESE.....	2
1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	3
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1. COBRE.....	4
2.2. PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO.....	8
2.2.1. Pirometalurgia.....	8
2.2.2. Hidrometalurgia.....	9
2.2.3. Lixiviação.....	12
2.2.4. Biolixiviação.....	13
2.2.4.1. Acidithiobacillus ferrooxidans.....	14
2.2.4.2. Mecanismos de Interação Bactéria/Substrato.....	16
2.2.4.2.1. Mecanismo Indireto.....	17
2.2.4.2.2. Mecanismo de Contato Indireto.....	17
2.2.4.2.3. Mecanismo Contato Direto.....	18
2.3. FATORES QUE AFETAM A BIOLIXIVIAÇÃO.....	18
2.3.1. Característica da Amostra Mineral.....	19
2.3.2. Disponibilidade de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).....	19
2.3.3. Disponibilidade de oxigênio (O <sub>2</sub> ).....	20
2.3.4. Temperatura.....	21
2.3.5. Nutrientes.....	21
2.3.6. Concentração celular.....	21
2.3.7. Tamanho de partícula.....	22
2.3.8. Ph.....	22
2.3.9. Potencial de oxirredução e concentração de espécies iônicas de ferro.....	24
2.4. CALCOPIRITA.....	26

2.5. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE (Solvent Extraction – SX).....	28
2.6. PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM).....	31
2.6.1. Classificação morfológica das membranas.....	33
2.6.1.1. Membranas isotrópica e anisotrópica.....	34
2.6.2. Classificação dos processos de separação por membranas.....	34
2.6.3. Membranas em módulos comerciais.....	35
2.6.3.1. Módulo do tipo placa-e-quadro.....	35
2.6.3.2. Módulo em envelope espiral.....	36
2.6.3.3. Módulo de fibra oca.....	37
2.7. CONTACTORES COM MEMBRANAS.....	39
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>42</b>
3.1. PRÉ-TRATAMENTO.....	43
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO.....	44
3.3. PROCESSO DE (BIO) LIXIVIAÇÃO.....	44
3.3.1. Meio de cultura.....	44
3.3.2. Ensaio de (bio) lixiviação.....	45
3.3.3. Linhagem Bacteriana.....	48
3.3.4. Preparo da suspensão celular.....	48
3.3.5. Determinação de ions Ferrosos.....	49
3.3.6. Determinação do Ferro Total e íons Férricos.....	50
3.3.7. Perdas por evaporação.....	50
3.4. PRECIPITAÇÃO DA LIXÍVIA.....	51
3.5. SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS UTILIZANDO CONTACTOR COM MEMBRANAS.....	52
3.5.1. Sistema de contactor com membranas.....	53
3.5.2. Testes de extração utilizando contactor com membrana.....	56
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>57</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA MINERAL.....	57
4.1.1. Determinação da Composição Química da amostra.....	57
4.1.2. Difractometria de Raio – X (DRX).....	57
4.2. RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO E BIOLIXIVIAÇÃO DO MINÉRIO.....	58
4.2.1. Dissolução de cobre.....	59
4.2.2. Meios C2 e C3.....	63

4.3. AJUSTE DE pH E PRECIPITAÇÃO NA LIXÍVIA.....	65
4.4. RESULTADOS DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE COBRE VIA CONTACTOR COM MEMBRANA.....	66
4.4.1. Análise físico-química da fase aquosa.....	66
4.4.2. Controle do pH na extração.....	67
4.4.3. Perfis de concentração e eficiências de extração.....	69
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>71</b>
5.1. CONCLUSÃO.....	71
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
REFERÊNCIAS.....	73

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Evolução da Produção Mineral Brasileira (PMB).....	6
<b>Figura 2.2.</b> Extração de cobre por meio de processamento hidrometalúrgicos.....	11
<b>Figura 2.3.</b> Rotas tecnológicas para a produção de Cobre.....	12
<b>Figura 2.4.</b> Mecanismos de atuação Bactéria/substrato.....	18
<b>Figura 2.5.</b> Esquema representativo do sistema de captação e transferência de elétrons durante a oxidação do íon ferroso, bem como transporte de prótons ( $H^+$ ) para o interior da célula de <i>A. ferrooxidans</i> : (R) rusticianina. (C) citocromo c; (A) citocromo a.....	23
<b>Figura 2.6.</b> Diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) do sistema ferro-água à 25°C.....	25
<b>Figura 2.7.</b> Estrutura cristalina da calcopirita.....	27
<b>Figura 2.8.</b> Diagrama esquemático de um sistema misturador-separador convencional.....	29
<b>Figura 2.9.</b> Estrutura básica da Hidroxi-oximina.....	30
<b>Figura 2.10.</b> Reação de complexação do cobre utilizando o LIX 84I.....	31
<b>Figura 2.11.</b> Princípio básico dos processos de membrana porosa.....	32
<b>Figura 2.12.</b> Classificação da membrana quanto a morfologias.....	33
<b>Figura 2.13.</b> Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas...	34
<b>Figura 2.14.</b> Representação esquemática de um módulo placa e quadro.....	36
<b>Figura 2.15.</b> Representação esquemática de um módulo espiral.....	37
<b>Figura 2.16.</b> Esquema de um módulo de membrana de fibras-ocas.....	38
<b>Figura 2.17.</b> Interface entre a fase apolar e a fase polar de uma membrana hidrofóbica.....	40
<b>Figura 2.18.</b> Interface entre a fase apolar e a fase polar de uma membrana hidrofílica.	40
<b>Figura 3.1.</b> Fluxograma dos processos realizados.....	42
<b>Figura 3.2.</b> a) Britador de mandíbula e; b) Moinho de bolas; c) Granulometria original do minério; d) Granulometria após cominuição.....	43
<b>Figura 3.3.</b> Phmetro e potenciometro utilizado QUIMIS 0400AS.....	45
<b>Figura 3.4.</b> (a) Ilustração de um sistema de lixiviação em coluna de bancada a; (b) imagem do sistema experimental utilizado neste trabalho.....	47
<b>Figura 3.5.</b> ICP-OES – do LAQUANAM/ICEN/UFPA.....	48

<b>Figura 3.6.</b> Espectrofotômetro/UV da marca Shimadzu (UV1800).....	49
<b>Figura 3.7.</b> Gráfico da eq. para determinação de Fe (II).....	50
<b>Figura 3.8.</b> Fotografia do módulo de contactor com membranas.....	52
<b>Figura 3.9.</b> Representação esquemática do sistema de contactor com membrana.....	53
<b>Figura 3.10.</b> Layout do sistema de contactores com membrana.....	54
<b>Figura 3.11.</b> Sistema de contactor por membranas – PRODERNA/UFPA (vista frontal e posterior).....	55
<b>Figura 4.1.</b> Difratoograma de raio-X do minério.....	58
<b>Figura 4.2.</b> Difratoograma do M.E.V da amostra antes de Biolixiviação.....	59
<b>Figura 4.3.</b> Variação das concentrações de Cu e o percentual de recuperação.....	60
<b>Figura 4.4.</b> Variação do potencial de oxirredução.....	60
<b>Figura 4.4.</b> Variação e controle do pH.....	61
<b>Figura 4.5.</b> Variação da concentração dos íons $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ durante o processo.....	62
<b>Figura 4.6.</b> Variação das concentrações de metais nos meios (a) C2 (Abiótico); (b) C3 Inoculado.....	64
<b>Figura 4.7.</b> Lixivias precipitadas antes (1) e depois (2) da filtração, para os meios: Controle (a); Abiótico (c) e Biótico (c).....	66
<b>Figura 4.8.</b> Variação do pH na extração de cobre do licor C1.....	67
<b>Figura 4.9.</b> Variação do pH na extração de cobre no meio C3.....	68
<b>Figura 4.10.</b> Variação do pH na extração de cobre no meio inoculado.....	68
<b>Figura 4.11.</b> Perfil da concentração de cobre na fase aquosa durante o processo.....	69
<b>Figura 4.12.</b> Perfil da eficiência de extração de cobre no sistema de membranas.....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Lista dos principais minerais com presença de cobre.....	4
<b>Tabela 2.2.</b> Reservas mundiais de cobre metálico em 2016 (em mil toneladas).....	5
<b>Tabela 2.3.</b> Produção mineral beneficiada no estado do Pará - 2015 e 2016 (em toneladas).....	6
<b>Tabela 2.4.</b> Exemplos de aplicação de processos hidrometalúrgico.....	10
<b>Tabela 2.5.</b> Vantagens e desvantagens do contactor com membrana.....	41
<b>Tabela 3.1.</b> Composições do meio de cultura T&K.....	45
<b>Tabela 3.2.</b> Dados iniciais da lixiviação.....	46
<b>Tabela 3.3.</b> Especificações detalhadas das fibras e do módulo.....	53
<b>Tabela 3.4.</b> Especificação dos componentes.....	54
<b>Tabela 3.5.</b> Dados de operação da linha de aquoso.....	56
<b>Tabela 4.1.</b> Composição do minério utilizado.....	57
<b>Tabela 4.2.</b> Metais presentes na lixívia em (g/l).....	62
<b>Tabela 4.3.</b> Massa (g) dos elementos extraídos no processo de biolixiviação.....	64
<b>Tabela 4.4.</b> Composição inicial da fase aquosa na extração por solvente.....	66
<b>Tabela 4.5.</b> Eficiência da extração seletiva para o cobre utilizando do LIX 84I como extrator.....	70
<b>Tabela 5.1.</b> Percentual de rendimento de alguns experimentos de biolixiviação com calcopirita.....	71

## NOMENCLATURA

### CAPÍTULO 2

$M_{(aq)}^{z+}$	íon metálica na fase aquosa
$H_{(aq)}^{+}$	íon hidrogênio na fase aquosa
$HA_{(org)}$	extratante orgânico generalizado
$MA_{z(org)}$	complexo metal-extratante na fase orgânica generalizado
Aq.	fase aquosa
Org.	fase orgânica
Eh	potencial de oxirredução
pH	potencial hidrogeniônico
RH	LIX 84I (2-hidroxi-5- nonil acetofenona oxima)
SX/ EW	Extração por solvente / Eletrólise

### CAPÍTULO 3

C1	meio acido
C2	meio abiótico
C3	meio inoculado
T&K	meio de cultura para bactéria
v/v	relação volume volume
UV	ultravioleta
MD1	modulo de extração
Q1	vazão de saída do aquoso
Q2	vazão do saída do orgânico
P1	pressão na entrada do aquoso
P2	pressão na saída do aquoso
P1	pressão na entrada do orgânico
P2	pressão na saída do orgânico
V1	válvula de pressão de linha do aquoso
V2	válvula de pressão de linha do orgânico
TQ1	tanque de armazenamento da alimentação do aquoso (metal)
TQ2	tanque de armazenamento da alimentação do extrator orgânico
B1	bomba peristáltica de sucção do tanque de alimentação do aquoso
B1	bomba peristáltica de sucção do tanque de alimentação do orgânico

# CAPÍTULO 1

## 1.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão abordados as motivações e principais objetivos do presente trabalho, o qual aborda um processo de biolixiviação em coluna e posteriormente um processo de separação de cobre utilizando contactores com membranas, bem como a extração por solventes e os parâmetros relevantes relacionados a tais processos.

## 1.2. MOTIVAÇÃO

O cobre é um metal de grande interesse da indústria metalúrgica devido à sua alta ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica e elétrica, e resistência à corrosão (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2015).

O processo hidrometalúrgico para a recuperação de cobre é geralmente aplicado à extração de minerais de baixos teores, através da operação de lixiviação, que pode ser reforçada através da promoção do crescimento de bactérias que ocorrem naturalmente e podem acelerar o processo de oxidação (WALLIS e CHLUSKI, 1999).

Os processos convencionais de extração por solvente tentam maximizar a área de contato entre duas fases para que ocorra a transferência de massa. No entanto, esses processos apresentam algumas desvantagens tais como a formação de emulsões estáveis e espumas, o que dificulta a separação de fases, e conseqüentemente a extração e/ou purificação do produto de interesse (JUANG e HUANG, 2003).

Nesse contexto, o processo de separação por membrana vem sendo uma emergente e promissora operação unitária em substituição ao processo de separação por extração por solvente (CARDOSO, 2010). Com objetivo de otimizar o processo de extração de metais, muitos estudos foram realizados investigando as aplicações de contactores com membrana, através do módulo de fibra-oca, para a extração de íons metálicos, incluindo cobre, zinco, cádmio, cromo e ouro (PABBY e SASTRE, 2001).

Uma das vantagens da aplicação de módulos de fibras ocas à extração líquido-líquido, é que esta tecnologia, assim como a extração por solvente convencional, é bastante seletiva, mas o risco de contaminação eletrolítica através do arraste do orgânico é menor, porque as duas fases não estão intimamente em contato. A minimização da contaminação por solvente

particularmente importante no contexto desta aplicação, uma vez que esta afeta negativamente a deposição de metal durante a extração eletrolítica (SOLDENHOFF; SHAMIEH; MANIS, 2005).

### 1.3. OBJETIVOS

#### 1.3.1. Objetivo Geral

Obter licores através de biolixiviação de minério sulfetado de cobre, predominantemente calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e em seguida avaliar o potencial da extração seletiva de cobre utilizando contactores por membranas.

#### 1.3.2. Objetivos Específicos

- Determinar a composição química e mineralógica (AAS, DRX e ICP-OES) do material a ser estudado;
- Realizar a biolixiviação comparando-a com lixiviação ácida do minério sulfetado de cobre com e sem a presença de meio cultura (meios controle e abiótico);
- Avaliar a extração seletiva de cobre, utilizando a técnica de extração por solventes a partir de uma mistura multicomponente (licor);
- Promover a separação do  $\text{Cu}^{2+}$  presente no licor, utilizando o extrator LIX 84I em um módulo de membrana por contactores, avaliando a sua eficiência quanto à separação do cobre obtida nesse estudo.

### 1.4. CONTRIBUIÇÕES DA TESE

Espera-se ao final da tese, obter dados experimentais reprodutíveis e representativos do processo de biolixiviação em colunas, que simula em laboratório a biolixiviação em pilhas, para a extração de cobre na forma iônica em solução levando em consideração as peculiaridades de regionais do minério sulfetado de cobre do sudeste do estado do Pará, bem com a posterior purificação dessa solução utilizando sistema de extração por contactores de membranas, essas etapas, antecedem a etapa de eletrodeposição, que não será objeto desse estudo, para a obtenção de cobre metálico. Esse estudo visa também identificar a influência

dos principais parâmetros (pH, Eh, extração de cobre pelo modulo, etc.) para ambos os processos e suas implicações, vantagens e desvantagens das metodologias abordadas, que pela simplicidade, podem contribuir imensamente no beneficiamento de um recurso natural não renovável, tão importante no ponto de vista econômico e social para o desenvolvimento regional. Dessa forma, espera-se poder provar a possível aplicação dos processos, tanto de lixiviação com a utilização de bactérias como o de separação por membranas, por meio de contactores, como um potencial alternativo ao processo de beneficiamento de minério cobre existente hoje no estado do Pará baseado na concentração do minério, bem como contribuir com a formação de uma mão de obra qualificada no que concerne a manipulação e uso de bactérias para o emprego industrial.

## 1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente Capítulo apresenta a motivação e os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

O **Capítulo 2** apresenta uma revisão bibliográfica dos temas abordados neste trabalho, começando com o cobre e a indústria mineral brasileira, abordando os variados tipos de aplicações e processos de extração, dando ênfase no processo hidrometalúrgico, abordando suas especificações, principais aplicações, vantagens e desvantagens, levando em conta a rota biohidrometalúrgica na extração de metais. Posteriormente, é feito um estudo dos processos de separação com membranas, com ênfase na tecnologia de contactores com membrana, como um processo alternativo à extração de metais, avaliando suas vantagens e desvantagens em relação a processos já consolidados na indústria e na literatura.

O **Capítulo 3** aborda as metodologias experimentais utilizadas no pré-tratamento e caracterização da amostra mineral, assim como no estudo do processo de extração de cobre, por meio de ensaios de lixiviação e posterior processo de extração por solvente usando contactores com membrana.

O **Capítulo 4** apresenta a discussão dos resultados obtidos da metodologia experimental utilizada nos processos de biolixiviação e também no processo de separação por membranas utilizando o sistema de contactores, além da comparação desses resultados.

Finalmente, no **Capítulo 5** são apresentadas as conclusões do trabalho desenvolvido e finalizado.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. COBRE

O cobre é um dos metais mais antigos utilizado pelo homem, que remonta a mais 8.000 anos A.C. Muitas civilizações antigas já utilizavam o cobre misturado a outros elementos como zinco e estanho, para produção de ligas metálicas, principalmente o bronze. No entanto, foi a partir da Revolução Industrial que houve uma expressiva mudança na produção e no consumo de cobre. Atualmente, o cobre permanece entre os principais grupos de metais comerciais, ficando em terceiro lugar, atrás apenas do ferro (aço) e alumínio, na produção e no consumo. O cobre é amplamente utilizado por causa de suas altas condutividades térmicas e elétricas, excelente resistência à corrosão e a fadiga (DAVIS, 2001).

O minério de cobre encontrado na natureza pode ter duas classificações geológicas: o oxidado, de origem mais superficial na crosta terrestre e de menor teor, e o sulfetado, que ocorre em camadas mais profundas e possui teor mais elevado (ANDRADE; CUNHA; GANDRA, 2001). A Tabela 2.1 lista os principais minerais do cobre.

**Tabela 2.1.** Lista dos principais minerais com presença de cobre.

Tipo	Minerais comuns	Fórmula Química	% de Cu
Minério primário	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	34,6
	Bornita	$\text{Cu}_2\text{FeS}_4$	63,3
Minério secundário	Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$	79,9
	Covellita	$\text{CuS}$	66,5
	Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	88,8
	Ternolita	$\text{CuO}$	79,9

Fonte. Adaptado de DAVENPORT *et al.*, 2002

De acordo com o *Mineral Commodity Summaries* (2017), publicado pelo *United States Geological Survey (USGS)*, as reservas mundiais de minério de cobre registraram, em 2016, um total de 720 milhões de toneladas, um terço das quais se localiza no Chile. A Tabela 2.2 apresenta as reservas mundiais em 2016. Embora o Brasil não conste na tabela formulada pelo

USGS, as reservas brasileiras foram estimadas, em 2015, pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 10.84 milhões de toneladas (BRASIL, 2016), o que colocaria o Brasil com cerca de 1,5% das reservas mundiais.

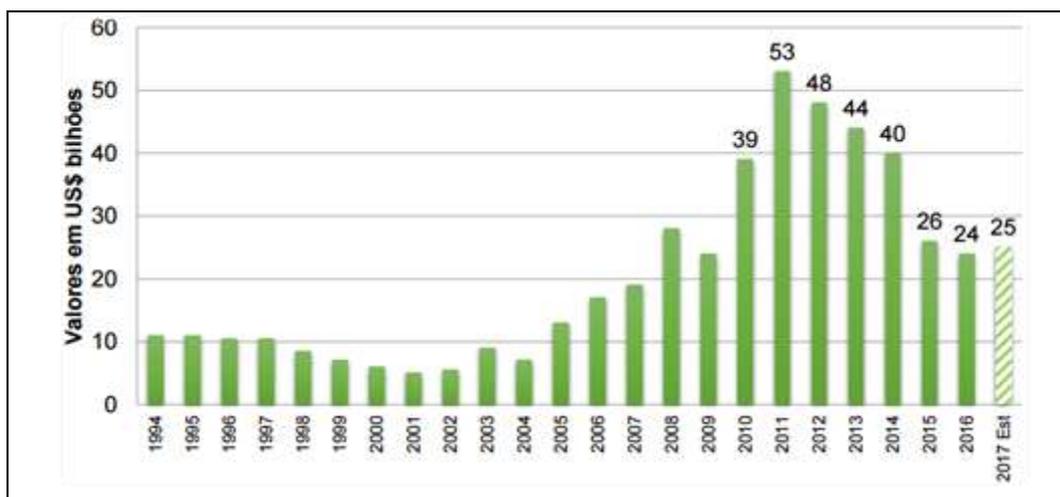
**Tabela 2.2.** Reservas mundiais de cobre metálico em 2016 (em mil toneladas).

<b>País</b>	<b>Reservas</b>	<b>%</b>
Chile	210.000	29,2
Austrália	89.000	12,4
Peru	81.000	11,3
México	46.000	6,4
Estados Unidos da América (EUA)	35.000	4,9
Rússia	30.000	4,2
China	28.000	3,9
Zâmbia	20.000	2,8
República Democrática do Congo	20.000	2,8
Canadá	11.000	1,5
Outros	150.000	20,8

Fonte: Mineral Commodity Summaries (2017).

No Brasil, as reservas de cobre são constituídas, em sua expressiva maioria, por minerais sulfetados, com ouro e prata associados. Cabe ainda destacar no estado do Pará se concentram mais de 85% das reservas e os maiores e os mais importantes depósitos econômicos de cobre do país (ROCIO *et al.*, 2012).

A indústria mineral brasileira registrou, ao longo da última década, um crescimento vigoroso graças a fatores como as profundas mudanças socioeconômicas e de infraestrutura que o país tem vivenciado, muito embora a atividade mineral tenha sofrido redução em suas expectativas em razão da crise internacional. A evolução da Produção Mineral Brasileira (PMD), é a soma de todos os bens minerais produzidos no país, e demonstra o quanto o Brasil já avançou no crescimento e diversificação da exploração de seus recursos minerais. De acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), o PMD, em 2016 foi de US\$ 24 bilhões, e a previsão para 2017 é que este valor alcance US\$ 25 bilhões, como mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Evolução da produção mineral brasileira (PMB).

Fonte: IBRAM (2016).

A produção da indústria extrativa mineral do Brasil é medida pelo Índice da Produção Mineral (IPM), que no primeiro semestre de 2016 apresentou uma retração de 3,7% quando comparado ao mesmo período do ano anterior. Os principais fatores determinantes da redução na produção mineral foram à demanda e os preços internacionais de commodities minerais (BRASIL, 2016).

Em 2016, a produção paraense de minérios foi liderada pelo minério de ferro, conforme demonstra à Tabela 3.3. No entanto, o cobre foi o minério que obteve o crescimento mais significativo, passando de 533 mil toneladas em 2015 para mais de 802 mil toneladas no ano seguinte, aumentando 50,6%, seguido do ferro que apresentou um crescimento de 14,1% (BRASIL, 2016).

**Tabela 2.3.** Produção Mineral Beneficiada no Estado do Pará - 2015 e 2016 (em Toneladas).

Mineral	2015	2016	$\Delta 15/16$
Água mineral	228.708.118	230.222.989	0,7%
Bauxita	33.240.415	32.450.740	-2,4%
Calcário	1.279.939	878.699	-31,2%
Caulim	1.424.152	1.375.785	-3,4%
Cobre	533.036	802.783	50,6%
Ferro	129.553.878	147.833.612	14,1%
Manganês	1.966970	1978851	0,6%
Níquel	83.551	55.099	-34,1%
Ouro	5.886	2.431	-58,7%

Fonte: BRASIL (2016).

O minério de cobre pode ser convertido a cobre metálico por meio de duas rotas metalúrgicas: a pirometalúrgica, que inclui a fundição e o refinamento eletrolítico, geralmente usado em minérios sulfetados; e a hidrometalúrgica, que inclui a lixiviação química ou biológica do cobre, extração por solvente (*Solvent Extraction – SX*) e a precipitação por eletrodeposição (*Eletrowinning – EW*), rota de grande economicidade no aproveitamento de minérios oxidados de baixo teor. Posteriormente, o cobre é refinado por processo de eletrólise, resultando nos catodos de alta pureza, que serão fundidos e elaborados, gerando os produtos de cobre (ROCIO *et al.*, 2012; ANDRADE; CUNHA; GANDRA, 2001).

O cobre é utilizado principalmente nas indústrias de fios, cabos elétricos, tubos, laminados e extrudado. O cobre metálico é excelente condutor de eletricidade e calor, tendo vasta aplicação em diversos setores industriais, com destaque para os de construção civil, telecomunicações, eletroeletrônica, transmissão e distribuição de energia (ANDRADE; CUNHA; GANDRA, 2001).

Cerca de 80% do cobre metálico é obtido utilizando o processo pirometalúrgico, os 20% restantes da produção primária de cobre provêm do processamento hidrometalúrgico (SCHLESINGER 2011). Entre os minerais sulfetados de cobre primário, a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) é o mais economicamente relevante em função da sua abundância, aproximadamente 80% da produção de cobre provém de recursos de calcopirita e é responsável por quase 70% dos depósitos de cobre no mundo (AL-HARAHSEH *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2016).

Geralmente, a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), é tratada por processos pirometalúrgicos, sendo uns dos principais processos industriais utilizados para extrair cobre (DAVENPORT *et al.*, 2002). No entanto, esses processos são rentáveis, apenas, para concentrados de alto grau (superiores a 20% de Cu) devido à sua seletividade limitada (SÁNCHEZ; LAPIDUS, 2017). Outro fator negativo dessa rota de processamento são os gases de combustão contendo dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), e os compostos tóxicos de metais pesados emitidos durante o processo de fundição, que causam alguns problemas ambientais (HU *et al.*, 2016). Nesse contexto, a hidrometalúrgia demonstrou ser a operação de extração de cobre mais atrativa para a indústria, tanto economicamente, como ambientalmente (FAZZINI *et al.*, 2016).

## 2.2. PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO

A concentração corresponde ao processo de enriquecimento por meios físicos do metal no minério, envolvendo etapas de britagem (primária e secundária), peneiramento, moagem e flotação. O produto resultante é um concentrado com teor de 25 a 35% de cobre contido, como é o caso da mina do sossego, no sul do Pará e em alguns casos, como em Mantos Blancos no Chile, chegando até 42% de cobre. A recuperação do cobre, no sentido mais genérico, consiste nas etapas relacionadas aos processos da indústria metalúrgica, podendo ser de dois tipos: pirometalúrgico e hidrometalúrgico. Ainda existe terceiro tipo de processo, biohidrometalúrgico, vem sendo pesquisado, e já tem alguns projetos no mundo utilizando essa rota de beneficiamento e na realidade é uma vertente do processo hidrometalúrgico.

### 2.2.1. Pirometalurgia

Os metais são matérias-primas de grande interesse econômico e industrial devido ao seu grande número de aplicações em inúmeros materiais. Tradicionalmente, a extração de metais é realizada através do processo pirometalúrgico que é baseado na oxidação do minério mediante a utilização de altas temperaturas para sua oxidação. Esse processo é denominado ustulação quando são empregados sulfetos metálicos. A Equação. 2.1 exemplifica esse processo para a calcopirita.



No processo pirometalúrgico, a fusão mática, que consiste em tratamento de uma substância mineral constituída basicamente por sulfetos metálicos, com a finalidade de se obter uma matéria prima no estado *líquido* e de separá-la em duas fases líquidas imiscíveis, é a fase intermediária do processamento do cobre, representando a interface entre a mineração/concentração e a conversão/refino. Esta corresponde às operações de processos de fusão e enriquecimento parciais e graduais de concentrados e ligas de cobre até atingirem um teor compatível às especificações da usina de conversão/refino. A usina de fusão à matte pode ser uma unidade independente, com produção de produtos intermediários (mate), ou ser integrada a uma unidade de conversão/refino, formando uma usina de fusão, conversão e refino (RIBEIRO, 2001).

O processo pirometalúrgico é o método mais tradicional utilizado no mundo, sendo aplicado principalmente para minérios sulfetados, apesar de a sua participação estar caindo - no ano de 2000, correspondeu a 84,6% da produção mundial contra 87% no ano de 1997 (ANDRADE, 2001). Os fornos de fundição tipo Flash representam uma melhoria dos processos pirometalúrgicos e atualmente respondem por 50% da produção de cobre. 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 ( $\text{SO}_2$ ) para posterior produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Existe na prática operacional duas tecnologias principais para este tipo de fornos, os fornos Flash da Outokumpu e a tecnologia Inco (SCHLESINGER *et al.*, 2011).

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 (MIHOVILOVIC, 2001).

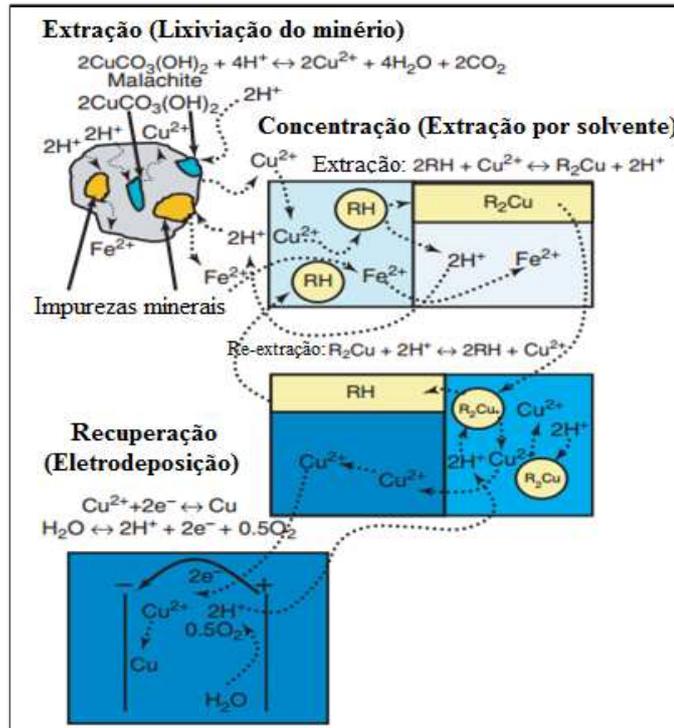
### **2.2.2. Hidrometalurgia**

A hidrometalurgia é o processo que utiliza um meio aquoso para a extração de metais, e desenvolve-se basicamente em três etapas distintas, sendo a primeira, etapa de separação seletiva de metais e envolve a dissolução ou lixiviação do mineral, posteriormente essa operação é usada em conjunto com o processo de extração por solvente (*Solvent Extraction – SX*) eletrodeposição (*Eletrowinning – EW*), processo conhecido como SW-EW. As aplicações tradicionais da hidrometalurgia incluem a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, dentre outros (WALLIS e CHLUMSKY, 1999; CIMINELLI, 2007). A Tabela 2.4 apresenta alguns processos de beneficiamento que usam rotas hidrometalúrgicas. A Figura 2.2 demonstra os mecanismos envolvendo as etapas lixiviação e extração por solvente na extração de Malaquita (carbonato de cobre).

**Tabela 2.4.** Exemplos de aplicação de processos hidrometalúrgico.

<b>Metal</b>	<b>Minério</b>	<b>Preparação</b>	<b>Lixiviação</b>	<b>Recuperação do metal</b>
Al	Bauxita	Britagem e Moagem	Sob pressão com NaOH	Precipitação do Al(OH) <sub>3</sub> . Calcinação e eletrólise.
Cu	Minério Oxidado	Britagem e Moagem Aglomeração (pré-cura ácida)	Com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em pilha	
	Baixo teor, parcialmente oxidado		Em pilha com microrganismos	Extração por solventes seguida de Eletrodeposição.
	Concentrados	Flotação	Lixiviação em autoclaves	
Au Ag	Nativo e associado a sulfetos	Britagem, Moagem, Concentração gravitacional, flotação.	Com NaCN e injeção de ar (ou O <sub>2</sub> )	Precipitação com Zn ou Adsorção em carvão ativado.
	Minérios refratários: ouro ocluso em sulfetos.	Bioxidação, ustulação ou oxidação em autoclaves.		Cementação com Zn ou eletrodeposição.
Zn	Sulfetado (ZnS)	Britagem, Moagem	Com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Precipitação do ferro e cementação de metais
	Silicatados	Flotação, ustulação do ZnS		Eletrodeposição
Ni Co	Lateritas	Britagem, Moagem, Pré-redução	Amoniacal (ou sob pressão com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - HPAL)	Precipitação como carbonatos de Ni/Co, dissolução ácida, extração por solventes e eletrodeposição

Fonte: CIMINELLI (2007).

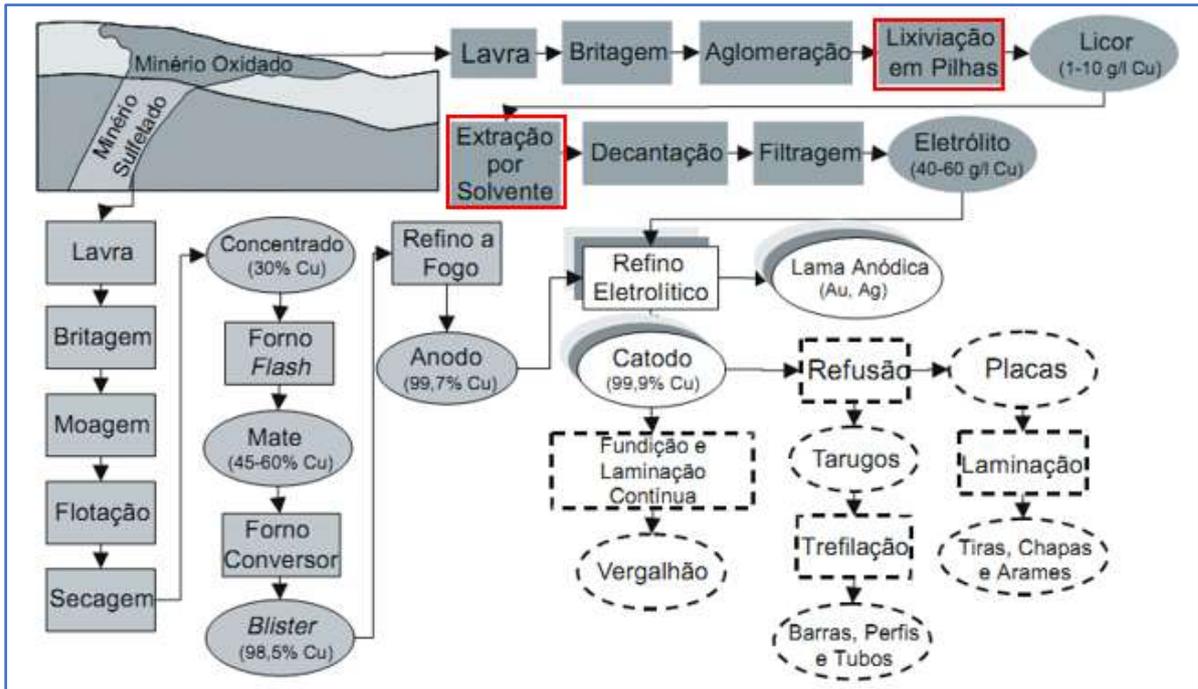


**Figura 2. 2.** Extração de cobre por meio de processamento hidrometalúrgicos.

Fonte: FREE (2013).

A hidrometalurgia é apropriada, principalmente, para a extração de cobre de minérios oxidados de baixo teor. A utilização desse processo para minérios sulfetados implica uma etapa anterior de beneficiamento do minério para a obtenção do concentrado sulfetado, o qual deve sofrer processo de ustulação para transformação em produto intermediário oxidado. Dessa forma, o processo utilizando minérios sulfetados se torna mais caro. Além disso, o processo SX-EW apresenta à dificuldade no aproveitamento dos subprodutos como o ouro e a prata, que também apresentam menores teores nos minérios oxidados (ANDRADE; CUNHA; GANDRA, 2001).

No entanto, essa rota oferece algumas vantagens em relação à rota pirometalúrgica, o que gerou um grande aumento em sua utilização a partir dos anos 1970, e é atualmente a mais utilizada em novos projetos de recuperação de cobre. Entre essas vantagens, temos: a viabilidade de processar minérios de baixos teores, maior eficiência energética, menor impacto ambiental e menores custos de capital e operacional (ROCIO *et al.*, 2012; MAHAJAN *et al.*, 2007; HU *et al.*, 2017). A Figura 2.3 apresenta um fluxograma operacional das duas principais rotas de produção de cobre, bem com os processos de transformação.



**Figura 2.3.** Rotas tecnológicas para a produção de Cobre,

Fonte: ANDRADE (2001).

### 2.2.3. Lixiviação

Muitas substâncias biológicas, compostos inorgânicos e orgânicos, são misturas de diferentes componentes em forma de um sólido. Para separar o soluto desejado ou eliminar um soluto indesejável da fase sólida, a fase sólida é colocada em contato com uma fase líquida. Este processo é chamado de lixiviação-líquido-sólido ou simplesmente de lixiviação (GEANKOPLIS, 1998).

De acordo com CIMINELLI (2007), a lixiviação consiste na dissolução seletiva de minerais contendo o metal ou metais de interesse através do contato do sólido (minério ou concentrado) com uma fase aquosa contendo ácidos, bases ou agentes complexantes, em condições variadas de pressão e temperatura. A lixiviação pode ser mediada por microrganismos, processo conhecido como biolixiviação, sendo a grande aplicação desta operação na dissolução de sulfetos. No caso dos minerais de cobre, o ácido sulfúrico é quase sempre utilizado como meio de lixiviação (SCHLESINGER, 2001).

Após a lixiviação, o cobre pode ser removido das soluções aquosas por várias técnicas, como precipitação, adsorção e extração com solvente. A extração de solventes é o método mais eficiente, pois oferece múltiplas vantagens, como a ausência de formação de lama, maior

facilidade e flexibilidade de operações, capacidade de lidar com uma ampla gama de concentrações de alimentos e escolha de solventes para controlar a seletividade da separação (GAMEIRO *et al.*, 2010).

#### 2.2.4. Biolixiviação

Devido à contínua diminuição dos recursos minerais na natureza durante as últimas décadas, e às exigências rigorosas da proteção ambiental tem aumentado o interesse no desenvolvimento de métodos que podem processar recursos de baixa concentração usando processos simples e economicamente eficientes. A biolixiviação (*Bioleaching*), como tecnologia emergente, atraiu grande atenção da indústria de mineração, oferecendo várias vantagens ambientais e (por vezes) econômicas em relação às abordagens convencionais (MUÑOZ *et al.*, 2007).

A biolixiviação é um processo biohidrometalúrgico e baseia-se na capacidade dos microrganismos (bactérias e fungos) em transformar compostos sólidos em elementos solúveis e extraíveis, que podem ser recuperados (ARJUM *et al.*, 2012). Este processo é conduzido a partir de sulfetos minerais de baixa concentração para recuperação de certos metais como: cobre, níquel, urânio e ouro. Alguns países destacam-se na aplicação desse processo: EUA, Canadá, África do Sul, Rússia, Espanha, Chile, México, Bulgária, Austrália, dentre outros (GARCIA; URENHA, 2001).

Uma das bactérias mais estudadas nesse processo é a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, por ser uma espécie que pode obter energia por duas vias a fim de suprir suas necessidades energéticas de crescimento: na principal, utiliza como substrato os íons ferrosos, e como outra opção, podem utilizar espécies inorgânicas e reduzidas de enxofre (incluindo sulfetos metálicos). Através do metabolismo oxidativo dos íons de ferro e enxofre, ocorre a produção de substâncias extracelulares que ajudam na dissolução dos sulfetos minerais solubilizando, dessa maneira, o metal contido na estrutura cristalina dos mesmos. Esse processo biológico de solubilização de sulfetos tem sido amplamente aplicado na recuperação de metais como cobre, ouro, urânio, zinco e níquel (WATLING, 2006).

A oxidação microbiana de sulfetos de cobre é fundamental para a extração de cobre a partir de concentrados de baixo grau. Os processos de biolixiviação são particularmente adequados para o tratamento de sulfetos de cobre secundários, devido a esses minerais serem altamente passíveis a solubilização por microrganismos, mas são muito ineficientes para atacar a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) (sulfeto de cobre primário), devido à natureza refratária deste mineral à

lixiviação química e biológica, resultando em baixas taxas de dissolução (RODRÍGUEZ *et al.*; 2003).

Segundo WATLING (2006), a extração econômica de cobre a partir de minérios de baixas concentrações requer métodos de processamento de baixo custo, como lixiviação *in situ*, de despejo e lixiviação em pilhas. Dentre as vantagens que a biohidrometalurgia apresenta em relação aos processos tradicionais, podem ser citados o baixo custo dos insumos (ácidos e agentes oxidantes); pois os mesmos são produzidos pela própria bactéria, reduzidos gastos energéticos, baixo investimento de capital, baixo custo operacional, reduzida mão-de-obra especializada na operação em relação aos demais processos de beneficiamento dos metais, agregando, assim, valor aos rejeitos de minérios de baixo teor, podendo ainda ser uma alternativa para jazidas de pequeno porte, longe de centros com infraestrutura (GARCIA; URENHA, 2001).

#### 2.2.4.1. *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Entre 1950 e 1951, Temple e Hinkle relataram que a drenagem ácida de mina de carvão era resultado da oxidação bacteriana de inclusões de pirita em veios de carvão betuminoso expostas ao ar e à umidade (COLMER; TEMPLE; HINKLE, 1950; TEMPLE; COLMER, 1951). Durante a mesma época, surgiram os primeiros relatórios de bactérias envolvidas na lixiviação de cobre (BRYNER *et al.*, 1954; BRYNER; ANDERSON, 1957; BRYNER; JAMESON, 1958 *apud* EHRLICH, 2001, p.128). Além disso, Bryner, Beck e seus alunos na Universidade Brigham e Young em Provo, Utah (EUA) encontraram as mesmas bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans*, em drenagem de uma mina de cobre em Bingham Canyon, Utah.

Estes mesmos autores demonstraram em experimentos de laboratório que *T. ferrooxidans* era capaz de lixiviar vários sulfetos minerais de cobre assim como a molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ). Contudo, ela somente era lixiviada na presença de pirita. Isso decorria da oxidação da pirita que gerava íon férrico, o qual precipitava molibdato, tóxico para a bactéria. Pouco tempo depois, a biolixiviação de outros sulfetos minerais como esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), pentlandita ( $\text{NiS}$ ) e galena ( $\text{PbS}$ ) foi relatada.

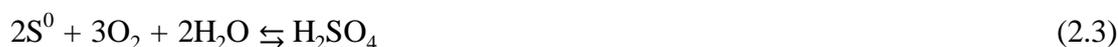
Ela foi reclassificada por KELLY e WOOD (2000) como *Acidithiobacillus ferrooxidans* e, das espécies envolvidas na biolixiviação de sulfetos minerais, é a mais estudada, conseqüentemente, a mais utilizada nos processos biohidrometalúrgicos. Ela é

quimiolitotrófica autótrofa e obtém energia através oxidação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e diversos compostos de enxofre como enxofre elementar, tiosulfato, tritionato, tetracionato e sulfato (SCHIPPERS, 2006).

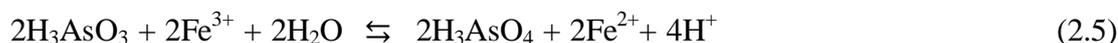
A estequiometria da reação de oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  pelo *A. ferrooxidans* pode ser vista na Equação 2.2.



Além do  $\text{Fe}^{2+}$ , a espécie oxida ainda formas reduzidas de enxofre para a produção de energia, conforme as Equações 2.3 e 2.4.



Em 1964, foi relatado que *A. ferrooxidans* detinha a capacidade de oxidar a arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). Durante esse processo, o arsenato,  $\text{As}^{5+}$ , formado é resultado da oxidação química do arsenito,  $\text{As}^{3+}$ , pelo íon férrico gerado pela bactéria de acordo com a Equação 2.5 (HOQUE; PHILIP, 2011).



Décadas depois, Eric Livsey-Goldblatt propôs que esse microrganismo poderia ser utilizado para “biobeneficiar” minérios de ouro pirítico em um processo de biooxidação que seria significativamente mais econômico do que o tratamento pirometalúrgico, baseado em testes realizados em laboratório (EHLICH, 2001).

Esse processo se provou viável economicamente e é utilizado até hoje para pré-tratamento de minérios de ouro pirítico. Nesse tipo de minério, a pirita e a arsenopirita recobrem o ouro, tornando-o inacessível a agentes lixivantes como cianeto ou tiouréia. A oxidação parcial da pirita e da arsenopirita torna o ouro disponível para a extração e, ao mesmo tempo, diminui o consumo de cianeto durante o processo (EHLICH, 2001).

Há vários relatos na literatura de que essa bactéria pode oxidar outros sulfetos minerais como calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), calcopirita, covelita ( $\text{CuS}$ ), enargita ( $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ ), pirita, marcasita ( $\text{FeS}_2$ ), stibnita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), pirrotita tetraedrita ( $\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$ ) e sulfeto de gálio ( $\text{GaS}$ ). *A. ferrooxidans* também apresenta atividade oxidante sobre diversos

sulfetos sintéticos como CdS, CoS, CuS, Cu<sub>2</sub>S, FeS, MnS, MoS<sub>2</sub>, NiS, PbS, SnS e ZnS (SCHIPPERS, 2006).

A capacidade de oxidar íons ferrosos é a principal característica dessa espécie do gênero *Acidithiobacillus*. Durante seu crescimento em compostos sulfurosos, foi observado que essa bactéria acumula depósitos estreitos de enxofre que estão predominantemente associados a sua parede celular. Esse microrganismo também cresce anaerobicamente tendo compostos de enxofre como doador de elétrons e íons Fe<sup>3+</sup> como aceptores eletrônicos (SCHIPPERS, 2006). Esta energia é utilizada para a fixação de CO<sub>2</sub> atmosférico, sua fonte de carbono.

O *Acidithiobacillus ferrooxidans* é um microrganismo não patogênico e se apresenta como bastonetes gram-negativos com dimensões médias de 0,5 a 0,6 µm de diâmetro por 1,0 a 2,0 µm de comprimento. Apresentam flagelo polar e se reproduzem através de divisão binária simples (HOLT, 1994). A espécie é considerada um microrganismo mesofílico sendo 30°C a temperatura ideal de crescimento. Porém, essa espécie ainda apresenta atividade metabólica entre 10° e 37°C. Essa bactéria é acidofílica, pois seu pH ideal para crescimento é ao redor de 1,8. Acima de pH 4,5 ou abaixo de pH 1,3, a bactéria não apresenta crescimento (SCHIPPERS, 2006).

Como *A. ferrooxidans* sobrevive em um *hábitat* com altas concentrações de íons metálicos, essa espécie é resistente a muitos metais catiônicos, embora metais sob a forma de oxiníons tendam a ser altamente tóxicos. Por exemplo, foi observada atividade metabólica dessa bactéria em altas concentrações de metais como: 800 mM de Cu<sup>2+</sup>, 1071 mM de Zn<sup>2+</sup>, 500 Mm de Cd<sup>2+</sup> e 1000 Mm de Ni<sup>2+</sup>. Este microrganismo também tolera uma quantidade alta de arsênio (84 mM de As<sup>3+</sup>)(SCHIPPERS, 2006).

Essas características têm atraído uma considerável atenção nos últimos anos, não somente pelo desafio que essas descobertas têm causado nos conhecimentos dos limites da vida microbiana, mas principalmente pelo seu potencial biotecnológico.

#### 2.2.4.2. Mecanismos de Interação Bactéria/Substrato

A primeira hipótese criada para explicar a interação entre microrganismos e sulfetos metálicos durante sua oxidação foi feita por SILVERMAN e EHRLICH (1964 *apud* WATLING, 2006, p.88). Sua hipótese evoluiu para uma complexa descrição química/eletroquímica/bioquímica as interações bacterianas com os sulfetos metálicos

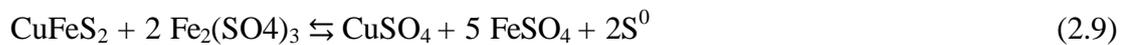
(WATLING, 2006). Existem três mecanismos pelos quais microrganismos (especificamente *A.ferrooxidans*) podem interagir com um sulfeto metálico.

#### 2.2.4.2.1. Mecanismo Indireto

A principal função de *A.ferrooxidans* nesse mecanismo é regenerar o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a partir do íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), já o íon  $\text{Fe}^{2+}$  provém da oxidação química do sulfeto metálico (MS) pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme descrito pelas Equações 2.6 e 2.7. Além de oxidar  $\text{Fe}^{2+}$ , a bactéria oxida o  $\text{S}^0$ , formado na oxidação química do sulfeto metálico, a ácido sulfúrico (Eq.2.8) (EHRlich,2001).



Segundo GARCIA JUNIOR e URENHA (2001), para a calcopirita o mecanismo indireto pode ocorrer pela Equação 2.9, a seguir:



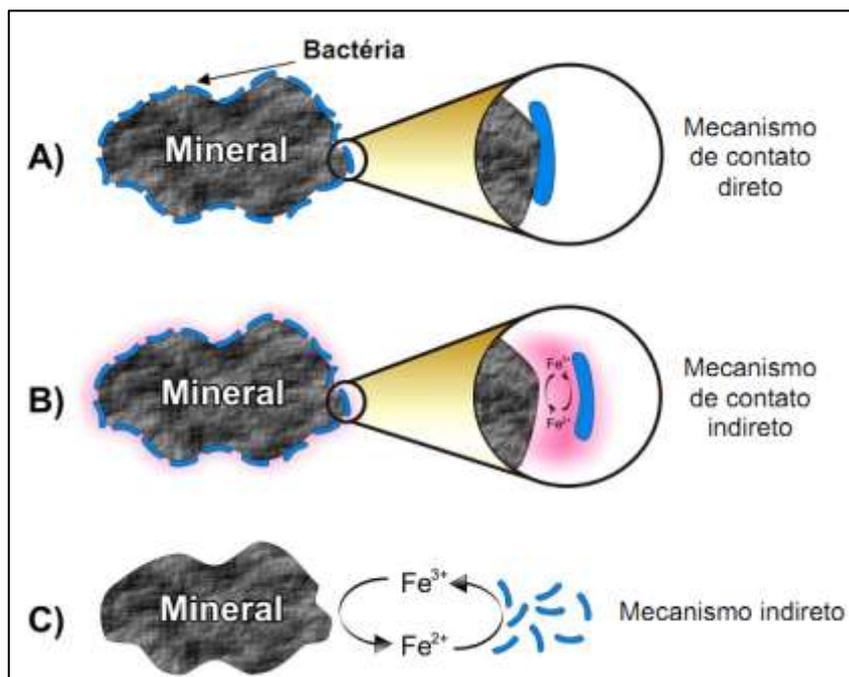
Tanto o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) quanto  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são agentes lixiviantes que promovem a dissolução dos metais presentes no sulfeto. Sendo assim, pode-se afirmar que esse microrganismo possui uma função catalítica nesse mecanismo. Esse é mecanismo presente nesse trabalho, conforme a Figura 2.4c.

#### 2.2.4.2.2. Mecanismo de Contato Indireto

Os microrganismos se aderem à superfície do sulfeto metálico e oxidam  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  no interior de um biofilme compreendido entre a bactéria e seu material exo-polimérico. Esses íons férricos gerados oxidam o sulfeto conforme Figura 2.4b (CRUNDWELL, 2003).

### 2.2.4.2.3. Mecanismo Contato Direto

As bactérias aderidas à superfície do sulfeto metálico oxidam esse último biologicamente e diretamente. Não são necessários íons férricos ou ferrosos nesse processo (WATLING, 2006). Ocorre uma oxidação enzimática com elétrons sendo transportados para uma molécula de  $O_2$ . Esses elétrons são provenientes da fração reduzida do mineral, geralmente o sulfeto Conforme Figura 2.4a (EHRlich,2001).



**Figura 2.4.** Mecanismos de atuação Bactéria/substrato.

Fonte: OLIVEIRA (2009).



## 2.3. FATORES QUE AFETAM A BIOLIXIVIAÇÃO

Independentemente do tipo de processo e da escala de trabalho (bancada, semi-piloto, piloto ou industrial), diversos fatores influenciam diretamente a biolixiviação de sulfetos minerais, sendo eles físicos, químicos e microbiológicos. A seguir, um breve comentário sobre os principais fatores.

### 2.3.1. Característica da Amostra Mineral

A dissolução de sulfetos minerais, seja por agentes químicos oxidantes ou por ação de micro-organismos, depende da natureza dos minerais, ou seja, da sua composição química e da origem do minério.

Na oxidação de misturas complexas de sulfetos minerais, as interações eletroquímicas podem exercer efeitos significativos (WATLING, 2006), pois quando dois sulfetos minerais estabelecem contato no meio de lixiviação, uma célula galvânica é formada. Dessa forma, de acordo com as associações minerais existentes na amostra, da qual se pretende extrair o metal de interesse, o sulfeto mais ativo do par irá sofrer corrosão, enquanto o outro, de menor atividade, estará catodicamente protegido (CRUZ *et al.*, 2005). LIU, LI e ZHOU (2007) demonstraram que no par constituído por calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ), a calcopirita é oxidada preferencialmente à pirita, uma vez que seu potencial de repouso é menor do que o da pirita, tornando-a menos nobre.

A contribuição da interação galvânica nos processos de biolixiviação pode variar, significativamente, dependendo de alguns fatores. Entre os mais importantes estão: a diferença entre os potenciais de repouso; a área superficial relativa entre o catodo e o anodo (um anodo menor em contato com um catodo maior facilita a dissolução anódica); a distância entre os sulfetos; tempo de duração do contato; a condutividade do mineral e do eletrólito; as propriedades do eletrólito tais como: pH, sais dissolvidos, presença ou ausência de oxigênio, de outros pares redox e de micro-organismos.

### 2.3.2. Disponibilidade de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )

O dióxido de carbono atmosférico é utilizado pelos microrganismos como fonte de carbono, cuja assimilação se dá através do ciclo de Calvin (MADIGAN, MARTINKO e PARKER, 2004). A carência de  $\text{CO}_2$  restringe o crescimento das bactérias; logo, o processo de biolixiviação pode ser afetado pela concentração de  $\text{CO}_2$  disponível, principalmente em função do aumento de salinidade que ocorre nos sistemas de biolixiviação, quando a solubilidade dos gases é diminuída.

BARRON e LUEKING (1990), estudando a influência da disponibilidade de  $\text{CO}_2$  sobre o crescimento de *A. ferrooxidans*, verificaram máximos de atividade do micro-

organismo para concentrações de CO<sub>2</sub> de 7 a 8%. No entanto, valores superiores a 8% causaram a inibição da cultura.

GÓMES, BLÁSQUEZ e BALLESTER (1998) avaliaram a biolixiviação de uma amostra de concentrado mineral contendo esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) e pirita (FeS<sub>2</sub>), com tamanho de partícula inferior a 30 µm, em experimentos conduzidos em frascos agitados com cultura mista composta por *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* e *L. ferrooxidans*. A eficiência de extração dos metais não variou com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> de 0,03 para 1% v/v. Ao final de 10 dias de processo, os autores determinaram percentuais de extração de 80% de zinco (Zn), 30% de cobre (Cu) e 20% de ferro (Fe).

WITNE e PHILLIPS (2001) obtiveram um incremento de 56% na extração de cobre a partir da biolixiviação de uma amostra Biolixiviação: complexa de minério de cobre, ao insuflar 10% de CO<sub>2</sub>, em sistema de tanque agitado.

Cabe, ainda, destacar que a simples presença de carbono orgânico pode inibir o crescimento de alguns micro-organismos autotróficos. GARCIA (1991) relatou a impossibilidade de realizar o cultivo de *A. ferrooxidans* em meio solidificado com Agar. A inibição do crescimento foi atribuída ao efeito inibitório dos açúcares. Segundo o autor, para o cultivo dessa espécie em meio de cultura solidificado, deve ser utilizada agarose, a forma purificada desse polissacarídeo.

### **2.3.3. Disponibilidade de oxigênio (O<sub>2</sub>)**

Os microrganismos oxidantes de ferro e enxofre são aeróbios; portanto, para que a biolixiviação se estabeleça, é fundamental a disponibilidade de oxigênio dissolvido na superfície do mineral, sendo a concentração de oxigênio dependente do substrato energético utilizado e da sua concentração.

A disponibilidade de oxigênio em sistemas estáticos é restrita devido à baixa difusão do ar e à limitada superfície de lixívia a ele exposta. Por essa razão, na confecção de uma pilha de biolixiviação são instaladas tubulações por onde é insuflado ar, quando da operação da pilha (KELLY, 2008).

#### **2.3.4. Temperatura**

A temperatura influencia, consideravelmente, o processo de dissolução de sulfetos minerais. Sua elevação, desde que dentro dos limites aceitáveis pelos micro-organismos, pode intensificar a extração do metal.

A dissolução dos sulfetos é favorecida pela elevação da temperatura mesmo que na ausência de micro-organismos. Na lixiviação química de concentrado de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), mediada por íons férricos, foram obtidos percentuais de extração de cobre 30, 60 e 100% para 30, 45 e 68° C, respectivamente (ROMANO *et al.*, 2001).

Convém ressaltar a importância de utilizar culturas mistas em sistemas de biolixiviação, principalmente em montes e em pilhas, onde ocorrem variações de temperatura. Dessa forma, cada uma das distintas espécies presentes poderá exercer sua atividade metabólica à medida que as condições ambientais favoráveis forem sendo estabelecidas.

#### **2.3.5. Nutrientes**

Por serem quimiotróficos, os microrganismos envolvidos nos processos de biolixiviação possuem necessidades nutricionais relativamente simples, exigindo, somente, alguns nutrientes inorgânicos, tais como nitrogênio (N), fósforo (P), traços de potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca) e cobalto (Co) (JONGLERTJUNYA, 2003). Dependendo da composição da amostra mineral, as exigências nutritivas dos micro-organismos podem ser supridas pelas impurezas presentes nos minérios e em águas de minas (PRADHAN *et al.*, 2008).

#### **2.3.6. Concentração celular**

Dada a complexidade do sistema enzimático das bactérias lixiviantes, uma vez estabelecidas as condições mínimas propícias para seu desenvolvimento, ocorrerá a propagação celular e, como consequência, a biolixiviação. Nota-se, porém, que a taxa de oxidação microbiana tanto do íon ferroso quanto do enxofre contidos nos sulfetos minerais depende, entre outros fatores, da concentração de micro-organismos presentes no sistema reacional (PRADHAN *et al.*, 2008). Deste modo, se presentes naturalmente em pequeno número, convém adotar a inoculação, a fim de obter quantidades adequadas de células e evitar

taxas reduzidas de extração do metal. Neste caso, deve ser levada em consideração a área superficial dos minerais para que o número de células seja condizente com os sítios de captação do mineral a ser oxidado.

### **2.3.7. Tamanho de partícula**

Reduzir o tamanho de partícula de uma determinada amostra mineral significa aumentar a área superficial específica, isto é, aumentar a disponibilidade de substrato energético ao ataque químico e microbiano. Logo, a extração de metais é mais eficiente quanto mais finamente dividida estiver a amostra mineral, pois um número maior de sítios de reação estará exposto para uma mesma massa total de partículas.

Por muito tempo o emprego de material finamente dividido só tinha aplicação em experimentos de laboratório ou em reatores agitados. Era, pois, a sua aplicação em pilhas de biolixiviação considerada algo impossível. No entanto, existem, atualmente, metodologias que permitem a construção de pilhas de biolixiviação com amostras minerais finamente divididos. Para tanto, é utilizado um suporte (por exemplo, minério marginal) que é recoberto com uma polpa constituída de amostra mineral e solução ácida (HARVEY, SHIELD e CROWELL, 1999; PETERSEN e DIXON, 2002; HARVEY e STANEK, 2002). Convém ressaltar que o tamanho ótimo de partícula para qualquer processo de lixiviação é determinado pelos benefícios que podem ser obtidos a partir da aceleração do processo de extração do metal. Entretanto, devem ser levados em consideração os aspectos econômicos que envolvem o Índice de Trabalho de Bond (*Bond Working Index*), que, de acordo com ALMEIDA e FIGUEIRA (2002), é o trabalho necessário e a energia consumida (em kWh/t) para reduzir a granulometria da amostra mineral, desde um tamanho inicial até uma granulometria 80% passante em peneira de 100  $\mu\text{m}$ .

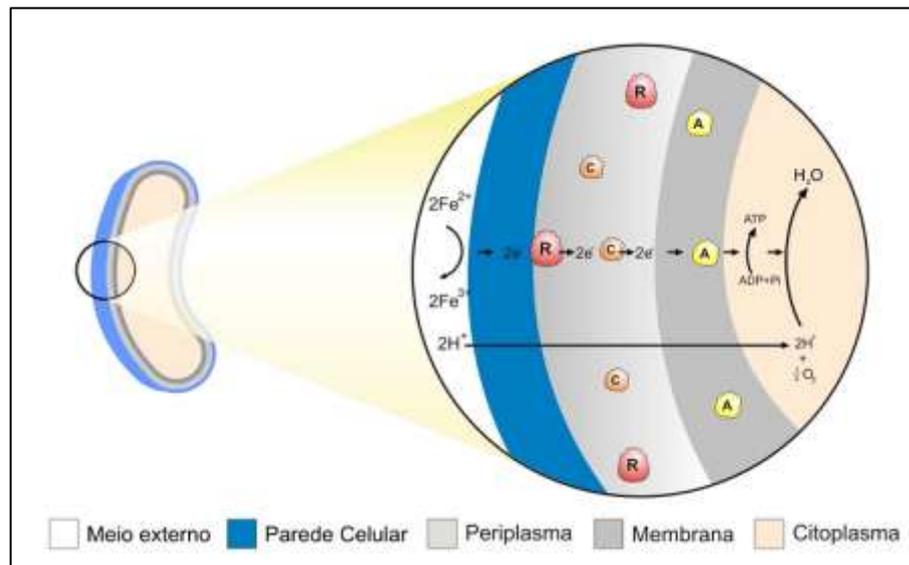
### **2.3.8. pH**

O ajuste do pH é uma condição necessária para a solubilização dos compostos metálicos, principalmente ao se trabalhar com minérios que possuam ganga associada (LEAHY e SCHARZ, 2009). Além disso, o controle desse parâmetro é condição básica para minimizar a hidrólise dos íons férricos na solução, com conseqüente precipitação de

hidróxidos ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeOOH}$ , etc.) (DAOUD e KARAMANEV, 2006) e esgotamento do íon ferroso, necessário para a manutenção do metabolismo celular.

Por serem acidófilos, os micro-organismos empregues em processos de biolixiviação são, obviamente, dependentes do ambiente ácido para sua sobrevivência. De acordo com MADIGAN, MARTINKO e PARKER (2004), os prótons alcançam o citoplasma de *A. ferrooxidans* por intermédio de enzimas específicas localizadas na membrana celular (ATPases translocadoras de prótons). Intracelularmente, eles são consumidos na redução do  $\text{O}_2$  que participa da cadeia respiratória como aceptor final de elétrons com formação de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

A Figura 2.5 mostra, de forma esquemática, o papel fundamental dos prótons no metabolismo de *A. ferrooxidans*, mais especificamente, sua participação no fluxo de elétrons captados durante a oxidação do ferro presente no ambiente extracelular.



**Figura 2.5.** Esquema representativo do sistema de captação e transferência de elétrons durante a oxidação do íon ferroso, bem como transporte de prótons ( $\text{H}^+$ ) para o interior da célula de *A. ferrooxidans*: (R) rusticianina. (C) citocromo c; (A) citocromo a.

Fonte: OLIVEIRA (2009).

Nota-se que a rusticianna (proteína periplasmática que contém cobre em sua estrutura) é o aceptor imediato de elétrons provenientes da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ . A partir do periplasma, os elétrons são transferidos ao longo de uma pequena cadeia transportadora, acarretando a redução de  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , conforme as Equações 2.10, 2.11. e 2.12





Existe a necessidade de íons  $\text{H}^+$  para redução do  $\text{O}_2$  e para estabelecer um gradiente elétrico através da membrana. Além disso, íons  $\text{H}^+$  são, também, necessários para a redução de nucleotídeos e pirimidinas (NAD e NADP), os quais são necessários para a fixação do  $\text{CO}_2$  atmosférico.

Como o pH ótimo de crescimento de *A. ferrooxidans* é 1,8 e o pH intracelular situa-se próximo da neutralidade (6,0), esse  $\Delta\text{pH}$  confere o gradiente à membrana e, conseqüentemente, o potencial elétrico requerido na formação de ATP, bem como o suprimento necessário de  $\text{H}^+$  para redução de  $\text{O}_2$  e de algumas reações necessárias para a fixação do carbono. Em suma, isso explica a natureza acidófila obrigatória de *A. ferrooxidans* e dos demais micro-organismos acidófilos envolvidos na biolixiviação, além de ressaltar a importância de realizar o monitoramento do pH e seu ajuste, a partir da adição de ácido, sempre que necessário.

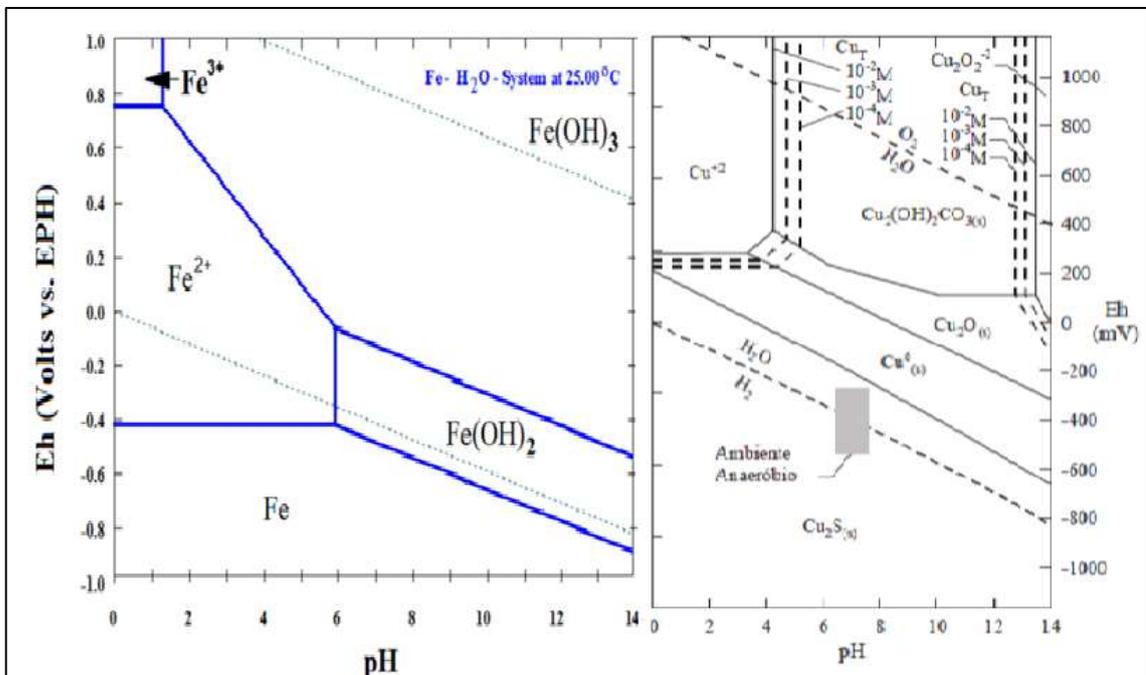
### 2.3.9. Potencial de oxirredução e concentração de espécies iônicas de ferro

O potencial de oxirredução (*Eh*) acena para a tendência de um dado elemento doar ou receber elétrons; portanto, é um parâmetro indicativo da capacidade oxidante de um eletrólito. Nos sistemas de biolixiviação, o *Eh* da solução é determinado pela relação entre as concentrações das espécies iônicas de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ). A oxidação dos íons ferrosos, indicada pela elevação do potencial de oxirredução, é um indício da dissolução dos sulfetos minerais que contém ferro e, conseqüentemente, da solubilização do metal de interesse (RAWLINGS, TRIBUTSCH e HANSFORD, 1999).

A Equação de Nernst (Eq.2.13), a qual espelha situações de equilíbrio termodinâmico entre espécies iônicas, demonstra que, nos sistemas de biolixiviação, qualquer alteração nas concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  altera o valor do potencial padrão (MERUANI e VARGAS, 2003). Portanto, por ser um sistema dinâmico, com frequentes flutuações de concentrações dessas espécies iônicas, o valor do potencial redox varia proporcionalmente a essas flutuações.

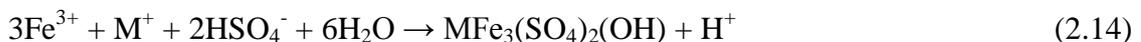
$$\text{Eh} = -0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.13)$$

Por estar intimamente relacionado com as concentrações das espécies iônicas de ferro, o *Eh* pode ser usado para definir se as condições experimentais são favoráveis à manutenção dos íons férricos no sistema reacional, como pode ser observado no diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Fe-H<sub>2</sub>O (Figura 2.6). É possível notar que a região de estabilidade do íon férrico é muito restrita, dependente de elevados valores de potencial de oxirredução em combinação com baixos valores de pH. Por esta razão, a precipitação do Fe<sup>3+</sup>, nos sistemas de biolixiviação, nas formas insolúveis supracitadas (Fe(OH)<sub>3</sub>, Fe-OOH, etc.), é um inconveniente que deve ser evitado, pois, além de dificultar o processo de extração do metal, por restringir o acesso dos micro-organismos à superfície do sulfeto mineral, pode, adicionalmente, aprisionar nutrientes, íons férricos e metais em sua estrutura



**Figura 2.6.** Diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) dos sistemas ferro-água e cobre-água à 25°C. Fonte: (OLIVEIRA, *et al.*, 2010; DA CRUZ, 2010).

Segundo DAOUD e KARAMANEV (2006); LEAHY e SCHAWRZ (2009), dentre os precipitados férricos formados durante a biolixiviação está a jarosita, um oxi-sulfato duplo de ferro, cuja formação, num sistema de biolixiviação pode ocorrer conforme a Equação 2.14, onde M pode ser .  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+H_3O^+$ .



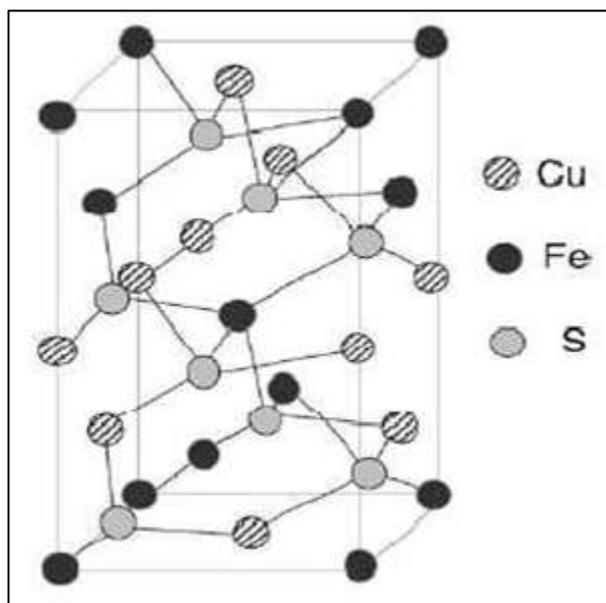
JIANG e LAWSON (2006) determinaram maior quantidade de jarosita formada em pH 2,2, em experimentos conduzidos em valores de pH variando de 1,8 a 2,2. Esse resultado já era esperado, pois, conforme observado na Figura 2.6, a elevação do pH acarreta a formação dos precipitados de ferro. DAOUD e KARAMANEV (2006) estudaram, também, a formação de jarosita durante a oxidação do íon ferroso por *A. ferrooxidans*, em função do tempo de oxidação, do pH e da temperatura. Eles concluíram que o pH é o principal parâmetro que afeta a formação de jarosita; as menores taxas de formação desse composto cristalino foram determinadas para pH de 1,6 a 1,7 a 35°C. Contudo, convém salientar que variações de temperatura influenciam, consideravelmente, a precipitação das espécies iônicas de ferro. Isto é, à medida que a temperatura se eleva, ocorre aumento na taxa de formação de jarosita, conforme afirmam KINNUNEN e PUHAKKA (2003).

#### 2.4. CALCOPIRITA

A calcopirita é a mais abundante e importante fonte de cobre disponível na crosta terrestre, porém é a mais difícil de ser lixiviada quimicamente ou por bactérias (JOHNSON *et al.*, 2008). Ela é constituída de partes aproximadamente iguais de cobre, ferro e enxofre. A fórmula química é geralmente descrita como  $\text{CuFeS}_2$ , uma vez que o cobre está principalmente no estado cuproso e o ferro no estado férrico. Ela é encontrada associada a muitos sulfetos minerais de origem magmática em rochas ígneas e em sedimentos. Também pode ocorrer em zonas secundárias de enriquecimento de muitos depósitos minerais (MISRA e FUERSTENAU, 2004). Um único cristal de calcopirita se comporta como um típico semiconductor com uma condutividade elétrica entre 8 e 20  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . É antiferromagnética com uma dureza entre 3,5 e 4,0 na escala Mohr. Está intimamente relacionada a bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), a idaíta ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$ ) e a cubanita ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ) (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY AND COMMUNITY COLLEGE SYSTEM OF NEVADA, 2004).

A estrutura cristalina da calcopirita é tetragonal, próxima à cúbica, e é aproximadamente o dobro da correspondente à esfalerita. Cada átomo metálico (Cu e Fe) está coordenado por um tetraedro de átomos de enxofre e o átomo de S por um tetraedro de dois átomos de cobre e dois átomos de ferro. Entretanto, o átomo de enxofre está levemente deslocado para o centro do tetraedro metálico, em direção à aresta Fe-Fe (MISRA e FUERSTENAU, 2004).

A Figura 2.7 ilustra a estrutura cristalina da calcopirita. No primeiro e no quinto planos, correspondentes às faces inferior e superior do prisma tetragonal, os átomos de ferro estão localizados nos ângulos retos enquanto que os átomos de cobre estão situados no centro das faces. No terceiro plano, centro do prisma, a ordem é invertida. No segundo e no quarto planos, dois átomos de cobre estão ligados a dois átomos de enxofre. Porém, há átomos de ferro sob os átomos de cobre no segundo plano e vice versa no quarto plano (CÓRDOBA *et al.*, 2008).



**Figura 2.7.** Estrutura cristalina da calcopirita.  
Fonte: CÓRDOBA (2008).

A distância interatômica de Cu-S é de 230,2 pm enquanto que para Fe-S, ela é igual a 225,7 pm. Uma das principais propriedades desse sulfeto é a sua alta refratariedade, consequência da sua energia de formação de rede cristalina que é de aproximadamente 17000 kJ.mol<sup>-1</sup>. A ligação é essencialmente covalente com o átomos se alternando entre dois estados iônicos, Cu<sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup>, S<sub>2</sub><sup>2-</sup> e Cu<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>. É sugerido que a resistência da calcopirita ao ataque bacteriano se deva principalmente a esses dois estados iônicos. A primeira espécie é mais resistente do que a segunda à ação de microrganismos (MISRA e FUERSTENAU, 2004).

A camada de enxofre que se forma na superfície da calcopirita é passivadora e altamente protetora, diminuindo a velocidade das reações de lixiviação e, conseqüentemente, a sua dissolução. Segundo a literatura esta camada pode ser constituída de polissulfetos de cobre (CuSn) (HACKL *et al.*, 1995).

Análises de XPS revelaram a existência de enxofre em três estados diferentes ( $S^{2-}$ ,  $S^0$  e  $S^{6+}$ ) quando os experimentos foram realizados sob uma combinação de lixiviações química e bacteriana (BALAZ *et al.*, 1996). Outros pesquisadores afirmam que o enxofre é elementar (ANTONIJEVIC *et al.*, 1994). Também é afirmado que as propriedades do enxofre variam com as condições experimentais. Quando foi monitorado por alguns dias, o enxofre alterou sua coloração, tornando-se mais claro, devido a sua transformação para a fase rômica (BIEGLER; SWIFT, 1979). Entretanto, não há consenso quanto à natureza do enxofre associado à camada passivadora formada durante a lixiviação da calcopirita.

A extração de metais de sulfetos metálicos pode ser realizada por processos oxidativos, em geral, a lixiviação da calcopirita em solução ácida contendo íons férricos procede de acordo com a Equação 2.9. Com o íon férrico como agente oxidante, nesta reação, o sulfeto metálico é oxidado a enxofre elementar (GARCIA JUNIOR; URENHA, 2001).

A solução ácida, na presença de oxigênio e bactéria, também pode promover a oxidação da calcopirita de acordo com a Equação 2.11 (GARCIA JUNIOR; URENHA, 2001).



A biohidrometalurgia é aplicada em diversos países em desenvolvimento, como o Brasil. Levando em consideração todas as desvantagens apresentadas pelo método pirometalúrgico convencional de dissolução da calcopirita, tanto ambientais quanto econômicas, e as dificuldades em lixiviá-la, é de extrema importância que os países em desenvolvimento que lançam mão dessa técnica invistam em pesquisa e otimização dos processos já existentes (ACEVEDO, 2002).

## 2.5. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE (*Solvent Extraction – SX*)

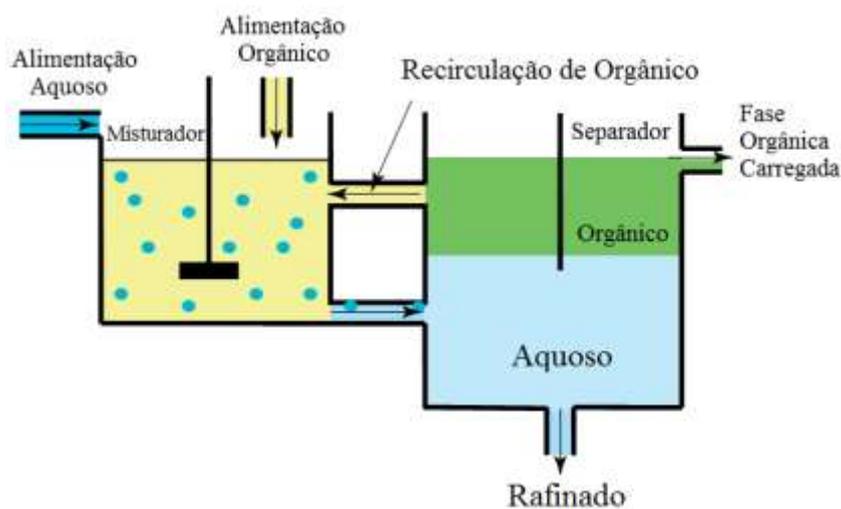
A extração por solvente é amplamente utilizada em indústrias para purificação de uma variedade de elementos e produtos químicos. A tecnologia SX tem diversas aplicações, como em produtos farmacêuticos, na agricultura, na industrial, em produtos químicos, petroquímicos, indústria alimentar, na purificação de metais de base e no refino de metais preciosos. Por muitos anos, o cobre e o urânio foram as únicas aplicações de SX ao tratamento de minérios. No entanto, o desenvolvimento de extratores estáveis com excelente seletividade em íons de metal, juntamente com avanços na engenharia, nas tecnologias de extração e com a crescente demanda por produtos de alta pureza, levou à inclusão de SX em

diversos diagramas de fluxo para o tratamento hidrometalúrgico de metais preciosos e de base. (SOLE, 2008).

A extração por solvente é um processo de separação que utiliza de solventes orgânicos para a recuperação e/ou purificação de metais. Esta operação envolve a transferência de massa para separar um ou mais componentes de uma mistura de líquidos, através do contato direto com outro líquido imiscível à mistura. Nesta operação a solução contendo metais solúveis (fase aquosa), sofre o processo de extração por um solvente orgânico (fase orgânica) (MIHOVILOVIC, 2001).

Especificamente na hidrometalurgia, a extração mediante solvente orgânico consiste em um processo químico, em que as espécies metálicas dissolvidas na fase aquosa reagem com o solvente orgânico para formar um complexo organometálico. Dessa maneira as espécies metálicas deixam a fase aquosa e migram para a fase orgânica, formando duas fases, onde o solvente com o metal agregado é conhecido como extrato e a solução residual é conhecida como fase aquosa (MIHOVILOVIC, 2001). A Figura 2.8 mostra um diagrama esquemático de um sistema misturador-separador convencional utilizado em extração por solvente.

Metais em solução aquosa, geralmente existem como íons hidratados, antes de o metal ser extraído por um solvente orgânico, as moléculas de água devem ser substituídas e qualquer carga iônica reduzida ou eliminada. Isto pode ser conseguido de diferentes maneiras utilizando três tipos de extratores: ácido, base, e de solvatação, que extraem metais (COX, 2008).

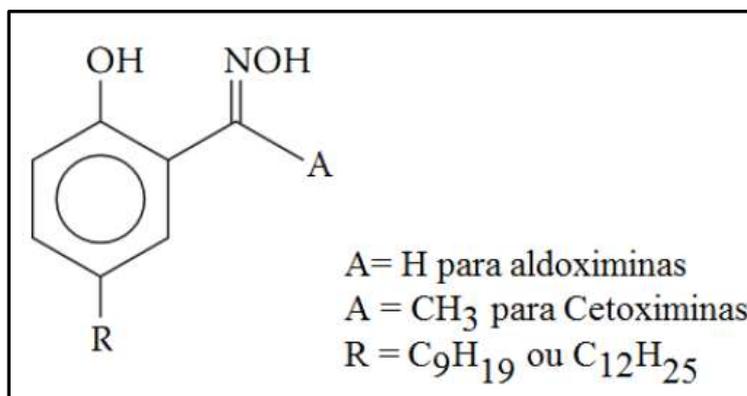


**Figura 2.8.** Diagrama esquemático de um sistema misturador-separador convencional.

Fonte: Adaptado de FREE (2013).

Extratores ácidos incluem reagentes simples: tais como ácidos carboxílicos e ácidos de organo-fósforo, bem como ácidos quelantes. Estes últimos, frequentemente são derivados de reagentes analíticos tal como  $\beta$ -dicetonas, 8-hidroxiquinolina, e hidroxi-oximas. A extração ocorre através de uma mudança da acidez da solução. Assim, o aumento do pH da solução aumenta a extração e a diminuição do pH reduz a extração (COX, 2008).

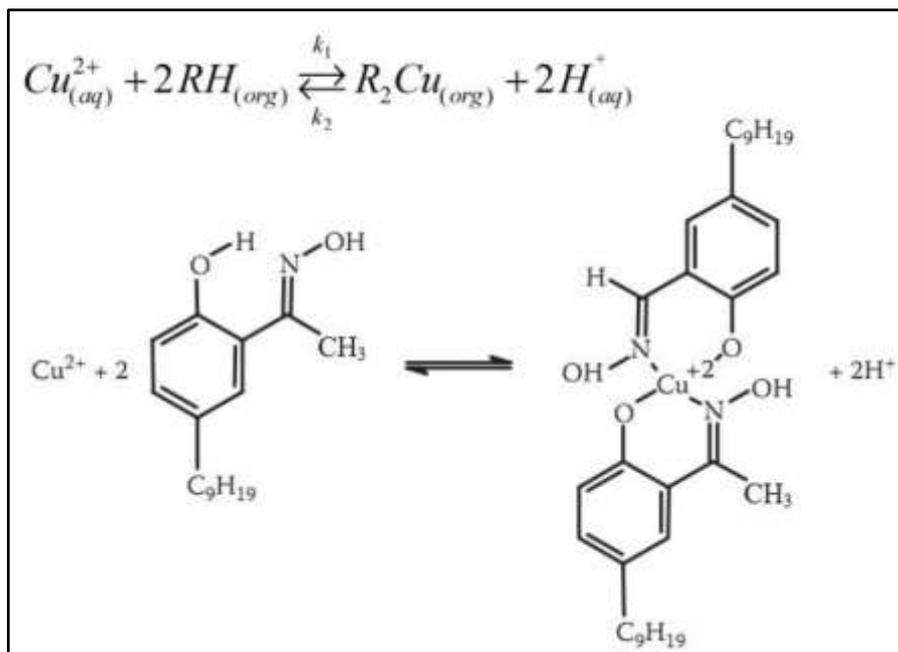
No processo de extração com solvente do cobre, são utilizados extratores bem estabelecidos como as hidroxi-oximas ou  $\beta$ -dicetonas. Estes são comercializados como LIX. A interação formada entre o cobre e o extrator é chamada de quelação. O uso de tais extratores orgânicos na recuperação de cobre é bem comum em processos industriais (GAMEIRO *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2013). A Figura 2.9 mostra a estrutura básica de uma hidroxi-oximina.



**Figura 2.9.** Estrutura básica da Hidroxi-oximina.

Fonte: SOLE (2008).

Na quelação do cobre, duas moléculas ligantes complexam com cada íon metálico, liberando dois íons hidrogênios, tornando a solução de alimentação mais ácida com o passar do tempo. Dessa forma, o pH é um parâmetro importante no controle da posição de equilíbrio desta reação (SOLE, 2008; OLIVEIRA, 2013). A Figura 2.10 mostra a reação de complexação do cobre utilizando o LIX 84I (2-hidroxi-5- nonil acetofenona oxima).



**Figura 2.10.** Reação de complexação do cobre utilizando o LIX 84I.

Fonte: SOLE (2008)

Uma vez que a reação de complexação dos íons cobre com as moléculas do extrator esteja em equilíbrio, o cobre pode ser re-extraído da fase orgânica e concentrado em outra fase aquosa, invertendo assim a reação, colocando-se a fase orgânica carregada em contato com um ácido forte. (SOLE, 2008; OLIVEIRA, 2013).

O uso de extratores orgânico é bastante estudado na literatura, como por exemplo PAHIGRAHI *et al.*, (2009) que estudou a extração seletiva de cobre a partir de um licor de lixiviação de sulfato utilizando o extrator LIX 64I e LIX 622N, usando querosene como solvente.

REDDY, PARK e MOHOPATRA (2007) investigaram a extração e recuperação por solvente de cobre de licores de lixiviação de sulfato de matriz sintética de Cu-Ni-Co-Fe usando extratores à base de oximas, tais como LIX 84 e LIX 973N diluídas em querosene.

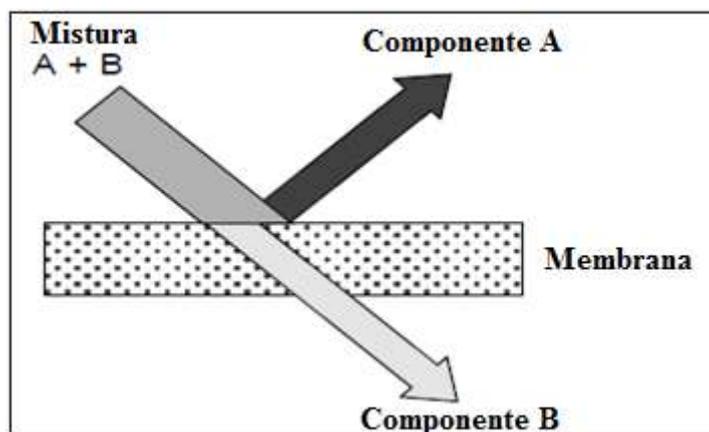
## 2.6. PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

A tecnologia de membrana é atualmente uma parte estabelecida de vários processos industriais. Bem conhecida é a sua relevância na indústria alimentar, na fabricação de produtos lácteos, bem como na indústria automotiva para a recuperação de eletro-banhos de pintura. A indústria química é o campo onde mais cresce a aplicação de membranas, onde

frequentemente se necessita cada vez mais de materiais para membranas com excepcional estabilidade (NUNES e PEINEMANN, 2006).

Em um processo de separação por membrana, a corrente de alimentação é constituída por uma mistura de dois ou mais componentes que é parcialmente separada através de uma barreira semipermeável (membrana) através da qual algumas espécies se movem mais rapidamente do que outras espécies (SEADER; HENLEY; COPER, 2011).

Segundo HARBERT *et al.*, (2006), uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte dos componentes presentes nas fases (Figura 2.11). A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. Este conceito é a base de todas as membranas tradicionais, tais como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, pervaporação e separação de gases (CRISCUOLI, 2009).



**Figura 2.11.** Princípio básico dos processos de membrana porosa.

Fonte: CUI; JIANG; FIELD (2010).

Os processos de separação de membrana podem ser utilizados para uma vasta gama de aplicações e podem muitas vezes oferecer vantagens significativas em relação à separação convencional, uma vez que a separação é baseada num mecanismo físico e nenhuma alteração química, biológica ou térmica do componente está envolvida (CUI; JIANG; FIELD, 2010). As vantagens mais importantes dos processos de membrana são suas capacidades únicas de separação e capacidade de adaptação em condições diversificadas, incluindo escalabilidade fácil (PABBY, 2008).

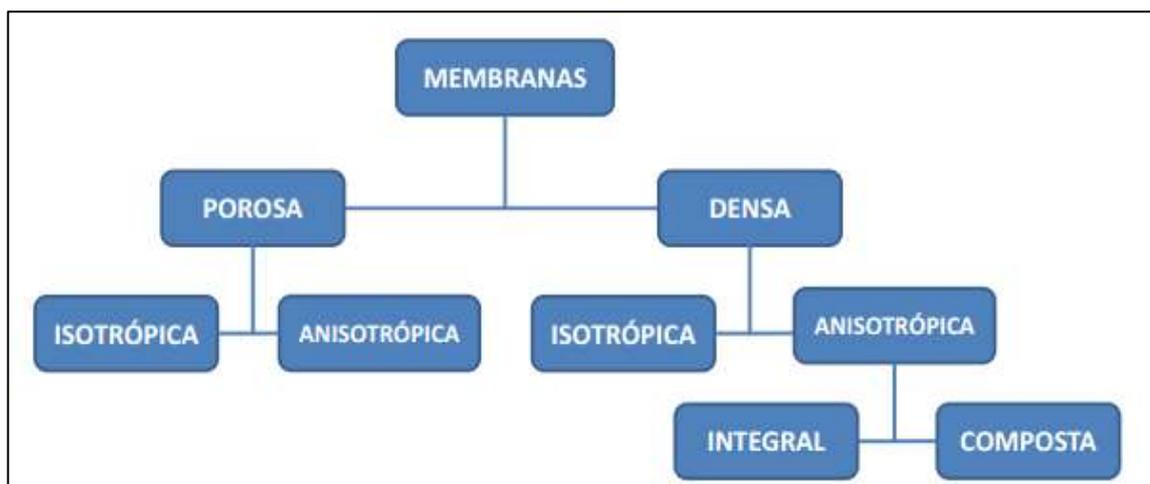
De acordo com HARBERT *et al.*, (2006), para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessário à existência de uma força motriz agindo sobre a

mesma. Os processos comerciais de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membrana são, em sua maioria, atérmicos, os gradientes de potencial químico podem ser expressos, apenas, em termos do gradiente de pressão e concentração (ou pressão parcial).

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define, também, a sua capacidade seletiva (HARBERT *et al.*, 2006).

### 2.6.1. Classificação morfológica das membranas

Do ponto de vista morfológico as membranas podem ser divididas em duas grandes categorias: densas e porosas. As membranas densas são aquelas que não apresentam poros em quantidades significativas em sua estrutura e o transporte das espécies de interesse se faz por uma etapa de dissolução e outra etapa de difusão simples através da membrana. Por outro lado, as membranas porosas são aquelas que apresentam números significativos de poros em sua estrutura e o transporte do permeado através deste tipo de membrana se faz através desses poros. Tanto as membranas porosas como as membranas densas podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas (HARBET, 2006; OLIVEIRA, 2013). A Figura 2.12 mostra a classificação das membranas quanto à morfologia.



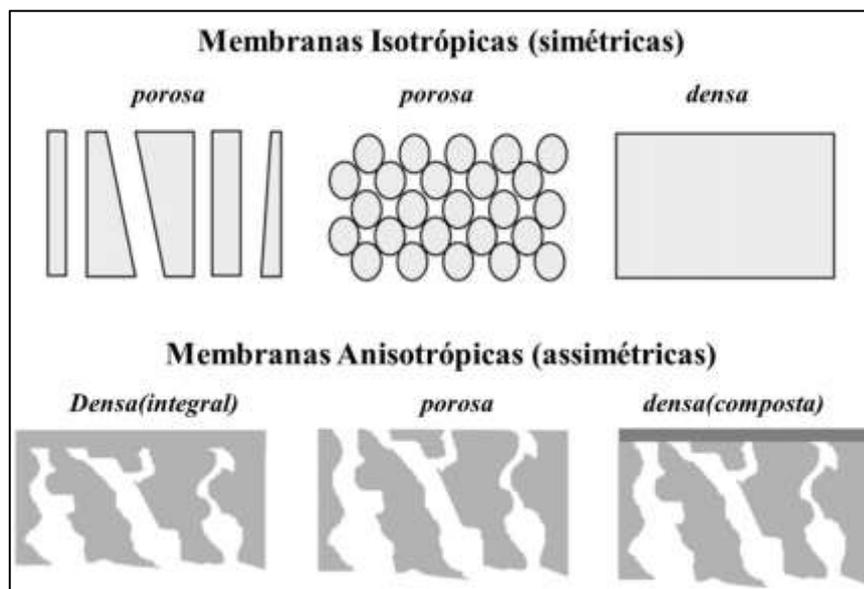
**Figura 2.12.** Classificação da membrana quanto a morfologias.

Fonte: OLIVEIRA (2013).

### 2.6.1.1. Membranas isotrópica e anisotrópica

Membranas isotrópicas têm composição uniforme ou com variação da densidade média, ao longo da secção transversal pequena ou desprezível em sua estrutura, podendo ser densa ou porosa, como mostrado na Figura 2.13. Membranas isotrópicas porosas são usadas em microfiltração e ultrafiltração, também frequentemente usadas em contactores por membranas (SUSANTO e ULBRICHT, 2009; HARBERT *et al.*, 2006; BAKER, 2004).

Membrana anisotrópica tem composição não uniforme, variando suas características ao longo de suas dimensões (comprimento e/ou largura). Essas membranas podem possuir uma camada externa fina porosa ou densa, suportada mecanicamente por uma subestrutura porosa espessa, de acordo com a Figura 2.13. Quando a camada fina é constituída do mesmo material da subestrutura porosa, é dita integral e quando a composição é diferente, é sub classificada como composta (SUSANTO; ULBRICHT, 2009). As vantagens dos fluxos superiores proporcionados pelas membranas anisotrópicas são tão grandes que quase todos os processos comerciais utilizam tais membranas (BAKER, 2004).



**Figura 2.13.** Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas

Fonte: Adaptado de HARBERT, *et al.*, (2006).

### 2.6.2. Classificação dos processos de separação por membranas

Segundo GEANKOPLIS (1998) os processos de separação por membrana podem ser classificados da seguinte forma:

- i. **Difusão gasosa em sólido poroso:** Neste caso, uma fase gasosa está em ambos os lados da membrana, que é um sólido micro poroso (membrana porosa). A velocidade de difusão molecular das numerosas moléculas de gás depende do tamanho dos poros e do peso molecular dos gases;
- ii. **Permeação de gás através de uma membrana:** Neste processo, a membrana geralmente é um polímero como borracha, poliamida ou outro, e não é um sólido poroso. O gás soluto primeiro se dissolve na membrana e logo se difunde no sólido até a outra fase gasosa. A separação de uma mistura gasosa ocorre porque cada tipo de molécula de difunde com velocidade diferente através da membrana;
- iii. **Permeação de um líquido ou diálise:** Nesse caso, os solutos pequenos de uma fase líquida se difundem facilmente devido as diferenças de concentração através de uma membrana porosa até a segunda fase líquida (ou fase gasosa). A passagem das moléculas grandes através da membrana é mais difícil;
- iv. **Osmose inversa:** A membrana que impede a passagem do soluto de baixo peso molecular é colocada entre uma solução soluto-solvente e um solvente puro. O solvente se difunde na solução por osmose imposta por uma diferença de pressão;
- v. **Ultrafiltração:** Neste processo se utiliza a pressão para obter uma separação de moléculas mediante uma membrana polimérica semipermeável. A membrana distingue os diferentes tamanhos moleculares, formas e estruturas químicas e separa os solutos de peso molecular relativamente alto.

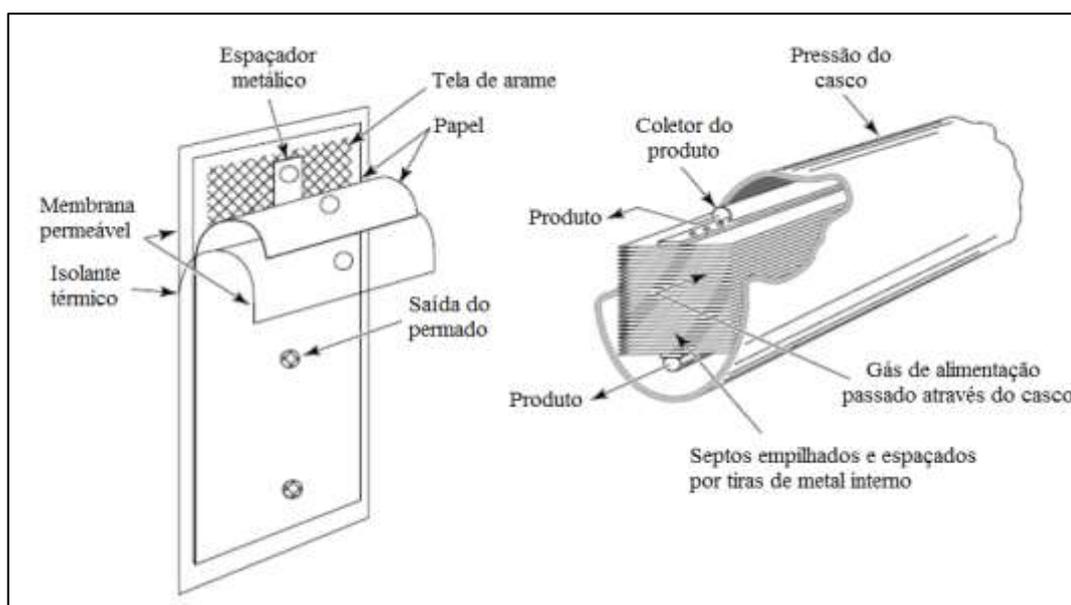
### 2.6.3. Membranas em módulos comerciais

O módulo é o elemento básico de um sistema de membrana. É no módulo que estão todas as estruturas necessárias para viabilizar a separação de um PSM. A exigência da utilização de um módulo é que seja facilmente removido e substituído. A escolha do módulo se dá a partir da geometria da membrana. As membranas podem ser planas ou cilíndricas e os módulos podem ser do tipo placa e quadro e espiral, para membranas planas, e do tipo fibra oca ou tubular, para membranas cilíndricas (OLIVEIRA, 2013).

#### 2.6.3.1. Módulo do tipo placa-e-quadro

No caso do módulo do tipo de placa-e-quadro, o projeto é similar à configuração de filtros convencionais. As membranas estão dispostas paralelamente com suportes e

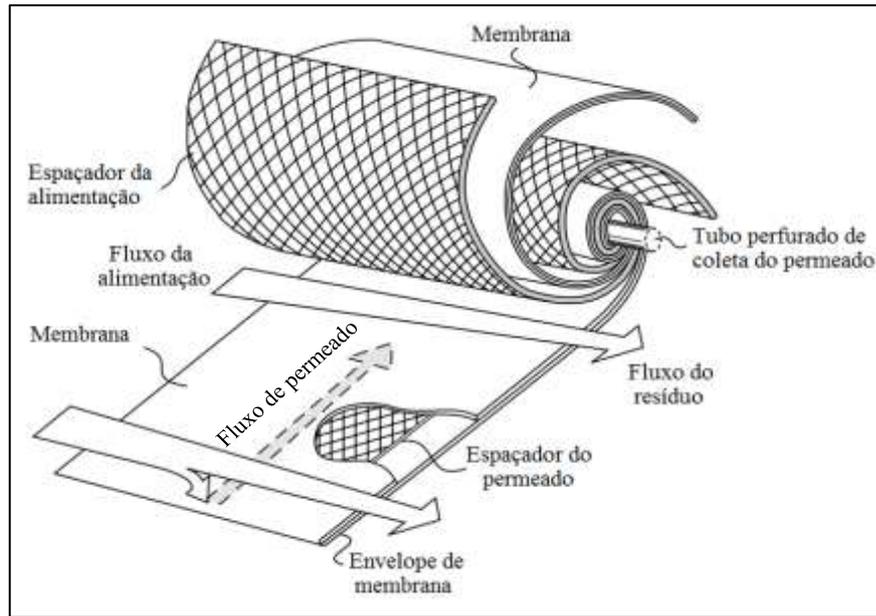
espaçadores intermediando. O suporte fornece a resistência mecânica à membrana, quando submetida a diferenças de pressão elevadas, sendo bastante usados em pervaporação. A alimentação ocorre simultaneamente em todas as membranas, e o concentrado é retirado pelo duto central, conforme descrito pela Figura 2.14. Se um módulo apresentar falha, este poderá ser facilmente removido. Entretanto, apresentam um alto custo de investimento (OLIVEIRA, 2013).



**Figura 2.14.** . Representação esquemática de um módulo placa e quadro. Fonte: Adaptado de BAKER (2004).

### 2.6.3.2. Módulo em envelope espiral

Consiste de uma membrana grande enrolada frouxamente como um envelope na forma de um rolo. A corrente de alimentação fica fora do envelope e os produtos são arrastados para o interior através de um tubo central (Figura 2.15). Esse tipo de módulo é a dominante entre as membranas do tipo osmose reversa (CARDOSO, 2010).

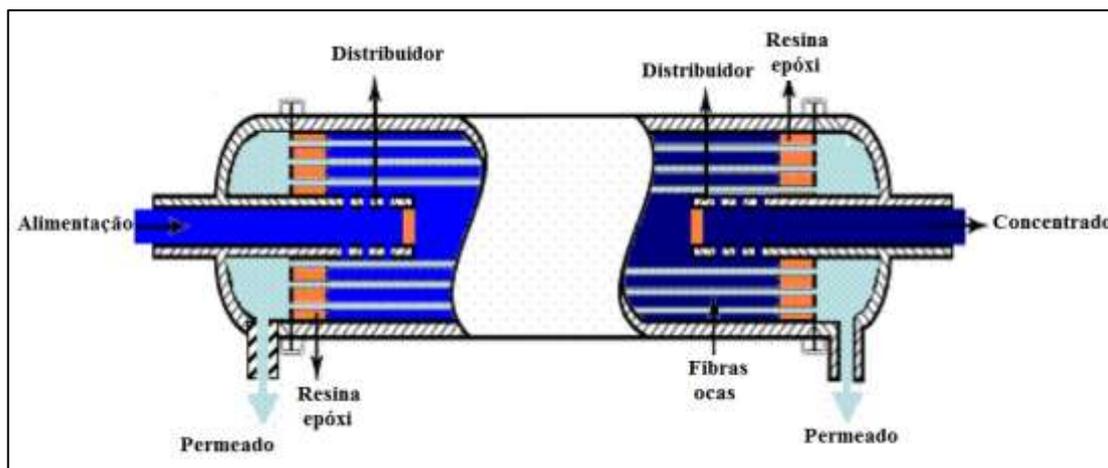


**Figura 2.15.** Representação esquemática de um módulo espiral  
 . Fonte: Adaptado de BAKER (2004).

### 2.6.3.3. Módulo de fibra oca

Uma vantagem importante das membranas de fibras ocas é que os módulos de membrana são compactos e com áreas superficiais muito elevadas. No entanto, esta vantagem é compensada geralmente pelos fluxos inferiores nas membranas de fibra oca em comparação com as membranas de folha plana feita a partir dos mesmos materiais (BAKER, 2004).

A Figura 2.16 mostra o módulo de fibra oca. Os módulos de fibra oca são aplicados para permeação de gás, os módulos se assemelham a um trocador de calor casco-tubo. A alimentação é pressurizada e entra no lado do casco em uma extremidade. Enquanto que flui sobre as fibras em direção à outra extremidade, permeando através das paredes das fibras para os canais de núcleo de fibra. Tipicamente, as fibras são seladas em uma extremidade e encaixadas em uma folha de tubo com a resina epóxi, na outra extremidade (SEADER; HENLEY; COPER, 2011).



**Figura 2.16.** Esquema de um módulo de membrana de fibras-ocas

Fonte: OLIVEIRA (2013).

O diâmetro das fibras ocas varia ao longo de uma ampla gama, de 50 a 3000  $\mu\text{m}$ . As fibras podem ser feitas com uma estrutura densa uniformemente, mas de preferência são formadas como uma estrutura micro porosa que tem uma camada densa seletiva do lado de fora ou no interior da superfície (BAKER, 2004).

Nesse tipo de membrana a separação se desenvolve pelo escoamento de um fluido que contém a espécie de interesse em fibras tubulares compactadas num módulo tubular. A solução e alimentação escoam ao longo do comprimento do módulo e a espécie de interesse presente nessa solução de alimentação permeia através das fibras presentes no módulo. O permeado atravessa as fibras, enquanto que a solução de saída no módulo é uma solução empobrecida na espécie removida pelas fibras-ocas presentes no módulo e é chamada de solução retida (CARDOSO, 2010).

Módulos de membrana de fibra oca prometem uma transferência de massa mais rápida do que é comumente possível em equipamentos convencionais. Por exemplo, a massa transferida por volume de equipamento é cerca de trinta vezes mais rápida para absorção de gás em fibras ocas do que em torres compactadas (PABBY, 2008).

Os módulos de fibra oca são muito estudados para extração seletiva de metais, como, por exemplo: LIN e JUANG (2001) estudaram a extração de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de soluções de sulfato através de uma membrana de fibra oca contendo veículos LIX - 64N dissolvidos em querosene.

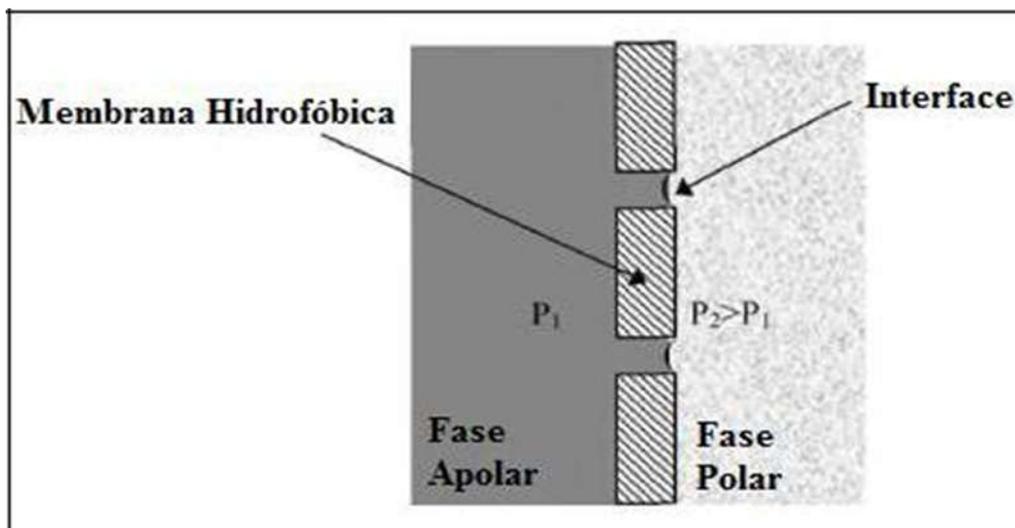
ROUT e SARANGI (2014) realizaram um estudo comparativo entre a técnica de extração com solvente e a técnica com membrana de fibra oca foi para a extração de Vanádio de uma solução aquosa de cloreto. O LIX 84I foi utilizado como veículo / agente de extração.

## 2.7. CONTACTORES COM MEMBRANAS

O termo contactor por membrana é utilizado para identificar sistemas de membrana que são empregados para manter em contato duas fases. Ao contrário da ideia mais tradicional das membranas como para a realização de separações graças à sua seletividade, os contactores por membrana não oferecem qualquer seletividade para uma determinada espécie em relação à outra, mas simplesmente atuar como uma barreira entre as fases envolvidas, permitindo o seu contato em uma área interfacial bem definida. Sendo as duas fases separadas pela membrana, não há nenhuma mistura delas e os fenômenos de dispersão não ocorrem. As espécies são transferidas de uma fase para a outra apenas por difusão (CRISCUOLI, 2009; REED; SEMMENS; CUSSLER, 1995).

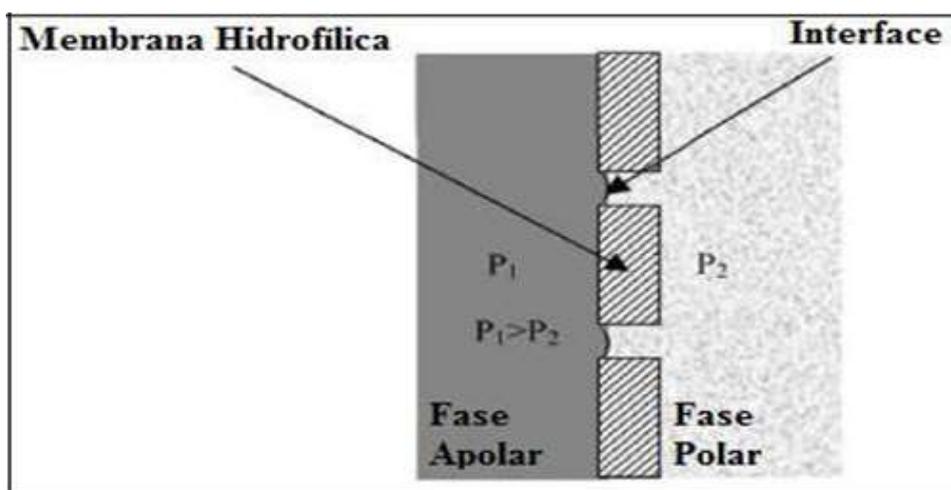
As membranas são geralmente microporosas e simétricas e podem ser hidrofóbicas ou hidrofílicas. No caso de materiais hidrofóbicos, a membrana pode ser umedecidas pela fase apolar (por exemplo, compostos orgânicos apolares) ou preenchidas com gás, enquanto a fase aquosa (polar) não pode penetrar nos poros. Para evitar a mistura das duas fases, é importante controlar cuidadosamente a pressão de operação, conforme descrito na Figura 2.17 (DRIOLI; CRISCUOLI; CURCIO, 2006).

Em primeiro lugar, a pressão da fase aquosa/polar (P2) deve ser igual ou superior à pressão da fase orgânica/apolar (P1). Isso permite eliminar qualquer possibilidade de dispersão como gotas de uma fase para a outra fase. Entretanto, o caráter hidrofóbico do material não é, de fato, uma garantia para manter os poros da fase aquosa/polar (P2) livres da fase orgânica/apolar (P1). Se um valor crítico de pressão, chamado geralmente a pressão de ruptura é superior, a membrana perde seu caráter hidrofóbico e a fase aquosa/polar (P2) penetra nos poros da membrana (DRIOLI; CRISCUOLI; CURCIO, 2006).



**Figura 2.17.** Interface entre a fase apolar e a fase polar de uma membrana hidrofóbica. Fonte: Adaptado de DRIOLI, CRISCUOLI, CURCIO, 2006.

No caso de materiais hidrofílicos, a fase aquosa (polar) tem afinidade com o material e umedece os poros da membrana enquanto que a fase orgânica (apolar) é bloqueada na entrada dos poros (Figura 2.18). Nesta configuração, a interface é estabelecida na entrada do poro no lado apolar, para evitar a dispersão entre fases, a pressão da fase apolar deve ser igual a ou superior à pressão da fase polar (DRIOLI; CRISCUOLI; CURCIO, 2006). A Tabela 2.5 apresenta as vantagens e desvantagens de contactores com membrana.



**Figura 2. 18.** Interface entre a fase apolar e a fase polar de uma membrana hidrofílica. Fonte: Adaptado de DRIOLI, CRISCUOLI, CURCIO, 2006.

**Tabela 2.5.** Vantagens e desvantagens do contactor com membrana.

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Área interfacial bem definida e constante.	Resistência adicional oferecida pela membrana.
Alta área interfacial em pequenos volumes.	Vida útil limitada.
Tamanho e peso reduzido (sistema compacto).	Risco de incrustação.
Não há dispersão entre as fases.	Necessidade de pré-tratamento antes do processo.
Não há necessidade de trabalhar com líquidos de diferentes densidades.	Pressões de operação limitada.
Não ocorre inundação, carregamento, formação de espuma.	Canalização e by-pass de fluidos.
Podem realizar operações de reação e separação simultaneamente.	
Sistema flexível, fácil de operar e automatizar.	
Não há necessidade de separação de fase ao final do processo.	

Fonte: Adaptado de DRIOLI, CRISCUOLI, CURCIO (2006).

### **CAPÍTULO 3**

#### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo aborda as metodologias experimentais utilizadas no pré-tratamento e caracterização da amostra mineral, assim como no estudo do processo de extração de cobre, por meio de ensaios de lixiviação e posterior processo de extração por solvente usando contactores com membrana.

Para melhor entendimento da metodologia e de todas as etapas envolvidas, a Figura 3.1 descreve um fluxograma das operações realizadas neste trabalho, sendo detalhadas nos subtópicos seguintes.



**Figura 3.1.** Fluxograma dos processos realizados

### 3.1. PRÉ-TRATAMENTO

Para este trabalho foi utilizada uma amostra mineral proveniente de uma mina de cobre, localizada no município de Canaã dos Carajás, sudeste do estado do Pará. O minério, primeiramente foi submetido a uma operação de britagem primaria, ainda na mina, chegando a usina de materiais com tamanho médio de 8x6 cm.



**Figura 3.2.** a) Britador de mandíbula e; b) Moinho de bolas; c) Granulometria original do minério; d) Granulometria após cominuição.

Para realização das análises e dos testes experimentais foi necessário reduzir essa faixa granulométrica (Figura 3.2.a,b). A etapa de cominação do minério foi realizada na usina de materiais da Faculdade de Engenharia Química (FEQ/ITEC/UFPA). Primeiramente o minério foi processado em britador de mandíbula (Briterpa – 1020), em seguida, em moinho de bolas (Cimaq) e em seguida peneirada (Figura 3.2a,b), obtendo-se uma granulometria na faixa de 1,25 mm (14 mesh) a 6,25 mm (3 mesh) (Figura 3.2.c,d).

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO

Após o pré-tratamento do minério, foi coletado uma fração de cada massa retida, pulverizada e quarteada, para que fosse obtida uma amostra representativa, no intuito de se obter uma composição média do minério. Inicialmente foi realizado um ataque ácido na amostra utilizando água régia e ácido nítrico, além de fusão alcalino-oxidante e fluorização. Posteriormente o licor obtido foi analisado por Espectrometria de Absorção Atômica-(FAAS) e Combustão. Com essas análises foi possível descobrir a quantidade de metais de interesse e teor de enxofre presentes no minério. Para determinar as fases cristalinas presente na amostra mineral foram realizadas as análises de Difratometria de Raio – X (DRX).

## 3.3. PROCESSO DE (BIO) LIXIVIAÇÃO

Foi realizado um estudo utilizando dois meios de lixiviação, sendo: i) lixiviação ácida com ácido sulfúrico; ii) lixiviação ácida com adição de nutrientes para o desenvolvimento de possíveis bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferroxidans* nativas presentes no mineral; iii) Biolixiviação onde foi realizado um repique de uma cepa de bactérias *A. ferroxidans*. Esse estudo foi realizado com objetivo de verificar a influência da bactéria como catalizadora da reação de dissolução de cobre e qual meio teve a maior eficiência de dissolução de metais presentes no mineral estudado.

### 3.3.1. Meio de cultura

Para o repique da linhagem bacteriana *Acidithiobacillus ferroxidans* – LR, foi utilizado o meio de cultura T&K desenvolvido por TUOVINEN e KELLY (1973). Esse meio de cultura foi usado como meio abiótico, que consistiu em adicioná-lo ao meio ácido para facilitar um possível crescimento microbiano espontâneo durante essa lixiviação. A solução A, contendo os sais minerais, e a solução B contendo o sulfato ferroso como fonte de energia, e pH=1,8 corrigido com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a Figura 3.3 mostra o phmetro da marca Quimes modelo 0400AS utilizado nesse estudo. A Tabela 3.1, apresenta as composições da solução A e B do meio de cultura T&K utilizadas no experimento.



**Figura 3.3.** Phmetro e potenciometro utilizado QUIMIS 0400AS

**Tabela 3.1.** Composições do meio de cultura T&K.

Solução A		Solução B	
Reagente	Concentração (g/L)	Reagente	Concentração (g/L)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,625	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	166,5
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,625	-	-
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,625	-	-

Fonte: TUOVINEN e KELLY (1973).

### 3.3.2. Ensaio de (bio) lixiviação

Os testes experimentais foram realizados em colunas de lixiviação de acrílico transparente, possuindo 80 cm de altura e 9,0 cm de diâmetro interno, como mostra a Figura 3.5. O experimento foi realizado em uma coluna de lixiviação, onde após cada experimento, a coluna era rigorosamente limpa, sendo que essa limpeza consistia primeiramente em uma lavagem com água e sabão, depois um enxague com ácido muriático, e depois um enxague com água destilada. Em cada experimento executado, a coluna foi carregada com 1,50 kg de minério, com a granulometria variável na faixa de 1,25 a 6,25 mm, baseados nos trabalhos de TOUVINEN e AHONE (1995), onde afirmam que as taxas de lixiviação de cobre e níquel são duplicadas quando o diâmetro da partícula foi diminuído de 5-10 mm para 1,68-5 mm. A distribuição do minério na coluna se deu da seguinte forma: na região superior e inferior da coluna foram distribuídos igualmente e uniformemente 70% da massa, na granulometria de 3 a 6,25mm, e os 30% restantes, com granulometria 1,25 a 2,8mm foi distribuída no centro, conforme descrito na Figura 3.4.

Os volumes iniciais das soluções de ácido sulfúrico utilizada nas lixiviações neste estudo foram de 3L com pH inicial na faixa de 1,9 a 2,0, faixa essa dentro dos limites do estabelecidos pelo diagrama de fases do sistema Fe-H<sub>2</sub>O, visto na seção 2.3.9 para todos os meios, sendo que o meio abiótico e o meio biótico foi acrescido 10% (v/v) com o meio de cultura T&K. A vazão de gotejamento, fornecida pela bomba peristáltica, foi da ordem de 2,77 L/h, a vazão mínima fornecida pela mesma, o mais próximo da relação de 20 L/h por m<sup>2</sup> de área transversal de uma coluna para lixiviação cilíndrica. Os ensaios de lixiviação ocorreram durante 30 dias, com um acréscimo inicial de 2 dias para ambientação ( Yamane *et al.*, 2011), com o objetivo de otimizar a extração de metal, nesse caso o cobre. As condições experimentais para esse estudo estão descritas a seguir:

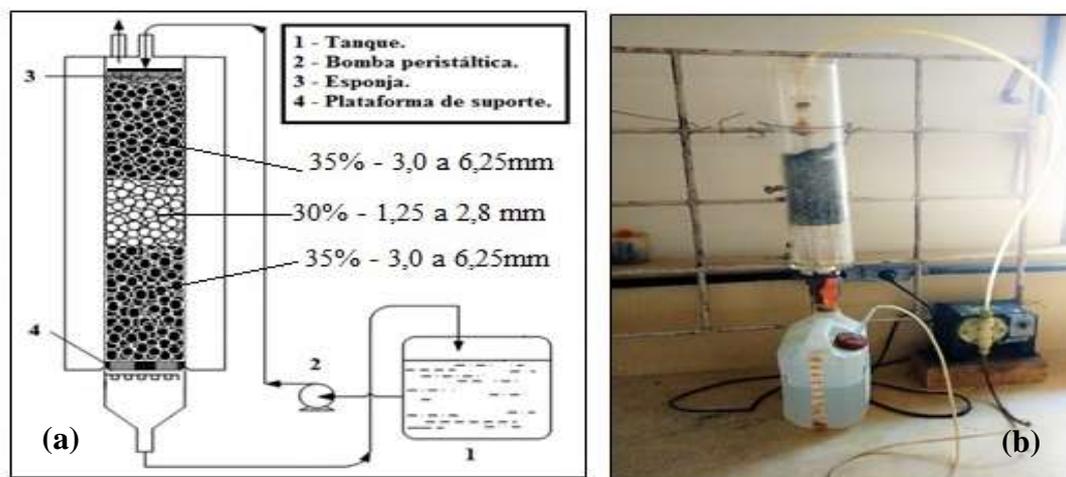
- **Licor ácido (C1):** O minério foi lixiviado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com pH inicial igual a 2,0. Chamado de meio de controle, tem como função principal mensurar a capacidade do ácido sulfúrico lixiviar o minério sulfetado de cobre( calcopirita);
- **Licor abiótico (C2):** Condição com adição do meio de cultura T&K à solução de lixiviação, foi utilizado as soluções A e B nas proporções de 10% (v/v) visando o crescimento espontâneo das bactérias presentes no minério.
- **Licor inoculado (C3):** Condição com adição do meio de cultura T&K inoculado com bactérias Acidithiobacillus Ferroxidans à solução de lixiviação nas proporções de 10% (v/v) visando catalisar o processo de dissolução do cobre contido no minério sulfetado objeto desse estudo.

**Tabela 3.1.** Dados iniciais da lixiviação

	<b>Licor C1</b>	<b>Licores C2/C3</b>
Massa de minério (kg)	1,5	1,5
Vol. Lixivia (L)	3	3
Vazão (L/h)	2,77	2,77
pH	2	1,9
T (°C)	25	25

O suprimento de oxigênio foi fornecido na coluna pela parte inferior, ou seja , de baixo para cima, por uma bomba de aquário, da marca BOYU/JAD Compressor de ar 1s U-

2800 - 110V/AC - FREQ:50/60Hz - POTÊNCIA1.2W - PRESSÃO:0.009Mpa -  
UTPUT:2L/min



**Figura 3.4.** (a) Ilustração de um sistema de lixiviação em coluna de bancada. Fonte: Adaptado de YANG *et al.*, (2013).; (b) Imagem do sistema experimental utilizado neste trabalho.

Durante os ensaios realizados nesse estudo, o pH e Eh de todos os meios foram monitorados, sendo que, quando necessário o pH foi ajustado com ácido sulfúrico concentrado, para valores próximos a 1,8. Para cada meio de extração era coletada uma alíquota de 5 mL de amostra (lixívia) que foi diluída em 5 mL de ácido nítrico 2% (1:1) para determinação dos metais presentes nas amostras.

A análise da concentração dos metais presentes nas amostras das lixivias obtidas durante e após o experimento foi realizada no Laboratório de Química Analítica da Eletronorte (Centrais Elétricas do Norte do Brasil) e também no Laboratório de química Analítica e Ambiental /LAQUANAM/ICEN/UFPA por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), conforme Figura 3.5.



**Figura 3.5.** ICP-OES – do LAQUANAM/ICEN/UFPA.

### **3.3.3. Linhagem Bacteriana**

Para a realização dos ensaios foi utilizada a linhagem bacteriana *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR isolada de licor de lixiviação estática de minério de urânio proveniente da mina de Lagoa Real-Bahia (GARCIA JUNIOR, 1991), cedida pelo Laboratório de Biohidrometalurgia do IQ/UNESP – Araraquara/SP. Essa linhagem foi a escolhida porque, dentre todas as linhagens conhecidas dessa bactéria, é a mais estudada. Para manutenção periódica (repiques) de *A. ferrooxidans* LR foi utilizado o meio T&K (TUOVINEN; KELLY, 1973) conforme comentado anteriormente.

Para o preparo do meio de cultura, as soluções A e B foram aciduladas com  $H_2SO_4$  concentrado até pH 1,8. A solução de sais (solução A) foi esterilizada em autoclave, a uma temperatura de  $120^\circ C$ , durante 20 min. A solução de sulfato ferroso (solução B) foi esterilizada em membrana de acetato de celulose com  $0,45\ \mu m$  de diâmetro de poro. A finalização do preparo do meio de cultura consistiu na mistura das soluções A e B em uma proporção de 4:1, respectivamente.

### **3.3.4. Preparo da suspensão celular**

Para realização do experimento, a cultura de *A. ferrooxidans* LR foi obtida através de inóculo (10% (v/v)) da cultura estoque, no nosso caso, como o volume da lixivia era de 3,0 l, preparou-se um volume de 300ml do em meio T&K completo e incubada a  $30^\circ C$  e 150 rpm

em mesa agitadora durante 48h , sendo então retirado e imediatamente adicionado a lixívia na coluna.. Devemos ressaltar que todo o material, insumo ou reagente que entrou em contacto com a cepa de bactérias, foi autoclavado e esterilizado.

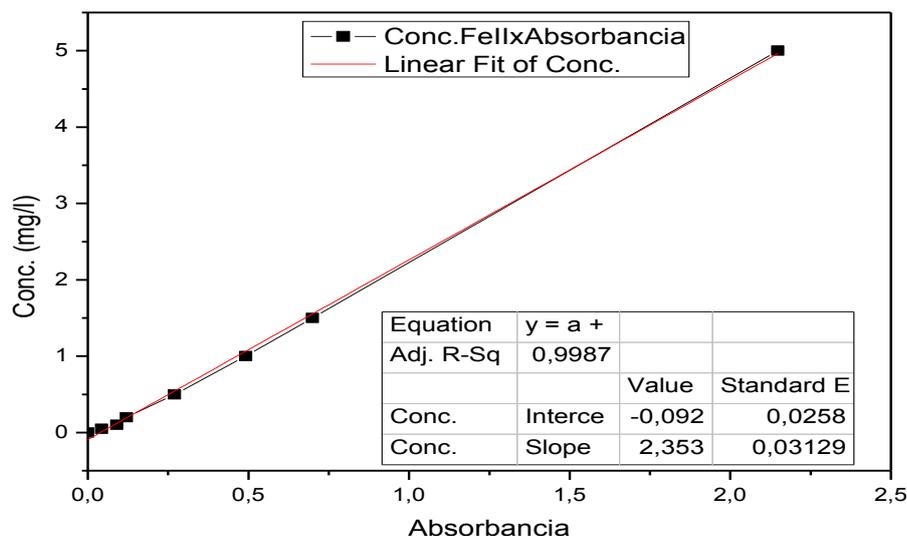
### 3.3.5. Determinação de ions Ferrosos

Este é um método colorimétrico para determinação da concentração de ions ferrosos a partir da medida de absorbância do complexo  $\text{Fe}^{2+}$ . Para realização do método, utiliza-se uma solução de fenantrolina monohidratada 2g/l, solução tampão ácido acético/acetado de sódio e solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (70 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) em meio ácido para a construção da curva padrão.

A determinação do  $\text{Fe}^{2+}$  na lixívia foi obtida pelo método colorimétrico descrito acima, analisadas com um espectrofotômetro/UV/VIS da marca Shimadzu (UV1800) (Figura 3.6), com o comprimento de onda ( $\lambda = 510 \text{ nm}$ ). A equação foi obtida, plotando-se concentração como função da absorbância, a equação obtida teve um coeficiente de correlação da ordem de 0,9987 (Figura 3.7). Para a obtenção da curva padrão, foram utilizados balões volumétricos de 10mL, contendo 2mL de solução padrão de ácido acético/acetado de sódio e 4mL de uma solução de fenotrolina monohidratada (2g/L).



**Figura 3.6.** Espectrofotômetro/UV da marca Shimadzu (UV1800).



**Figura 3.7.** Gráfico da eq. para determinação de Fe (II).

### 3.3.6. Determinação do Ferro Total e íons Férricos

A determinação do Ferro Total foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES), fabricante VARIAN (Vista-PRO). Já a determinação de íons férricos foi feita por diferença, a partir da determinação de íons ferrosos e ferro total.

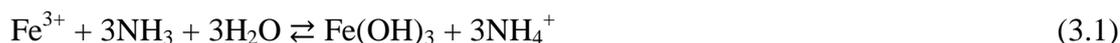
### 3.3.7. Perdas por evaporação

Com o objetivo de mensurar a perda de lixívia pela evaporação natural no período dos experimentos, foi utilizado um recipiente igual ao utilizado no experimento e com o mesmo volume de lixívia, sendo determinado que a perda por evaporação no período do foi de 87mL, sendo então constatado que a perda maior no experimento, ocorreu por vazamento nas tubulações e conexões utilizadas no sistema.

Durante todo o período de duração dos experimentos foi realizado o monitoramento do potencial de oxirredução, monitoramento e ajuste do pH da lixívia através da adição de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M, além das amostragens para determinação das concentrações dos metais de interesse, a partir das quais foram determinados os percentuais de extração de cobre.

### 3.4. PRECIPITAÇÃO DA LIXÍVIA

Sabe-se que alguns íons são precipitados na presença de sais de amônio, formando hidróxidos, de acordo com a concentração destes e pH do meio, como é o caso do Fe (III) hidratado e Mg(II), de acordo com as reação (3.1).



No caso do Mg(II), a adição de sais de amônio resulta num aumento da concentração de íons  $\text{NH}_4^+$  que ocasiona um deslocamento do equilíbrio da dissociação da amônia no sentido da formação de amônia não dissociada, favorecendo a formação de um precipitado amorfo branco gelatinoso de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , de acordo com as reações (3.2) e (3.3), respectivamente.



Com o intuito de remover o excesso de ferro presente na amostra, bem como ajustar o pH para faixa ótima de extração para o cobre, foi realizada uma precipitação do licor na saída da lixiviação). Baseado nos estudos de OLIVEIRA (2013) que investigou a influência do pH na extração de cobre utilizando LIX 84I como extrator tendo o querosene como solvente. O pH ótimo de operação em relação ao desempenho do extrator mostrou estar na faixa de 4. Dessa forma, para cada meio de lixiviação, foi utilizado 1000 mL de solução, que apresentaram o pH inferior a 4, sendo necessário a correção, utilizando uma solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (30% v/v).

Durante a correção do pH, observou-se, nos dois meios de estudo, à precipitação de minerais presentes na solução. Para remoção desses minerais foi realizado uma filtração a vácuo, utilizando filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . Foram coletadas amostras antes e depois desta etapa para posterior análise.

### 3.5. SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS UTILIZANDO CONTACTOR COM MEMBRANAS

Para execução dos procedimentos experimentais foram necessários os seguintes insumos e reagentes: Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) P.A., 97%; Hidróxido de Amônio ( $NH_4OH$ ) P.A., 30%; Querosene desodorizado grau técnico; LIX-84I (2-hidroxi-5 nonilacetofenona), 98%, BASF.

Os testes no sistema de contactor com membranas foram utilizados módulos comerciais com membranas microporosas (*FiberFlo®*, *Minntech Co. EUA*), conforme mostra a fotografia exposta na Figura 3.8.



**Figura 3.8.** Fotografia do módulo de contactor com membranas.

Fonte: OLIVEIRA (2013)

A parte externa do módulo é composta de Policarbonato, possuindo para o lúmen da membrana e para o casco uma entrada uma saída. As membranas microporosas são compostas de Polietersulfona (PES) e diâmetro médio de poros de aproximadamente  $0,03 \mu m$ . Entre o lúmen o casco do módulo existe uma vedação a base de resinas epoxídicas, a fim de não haver mistura entre as fases. As especificações detalhadas das fibras e do módulo estão descritas na Tabela 3.3.

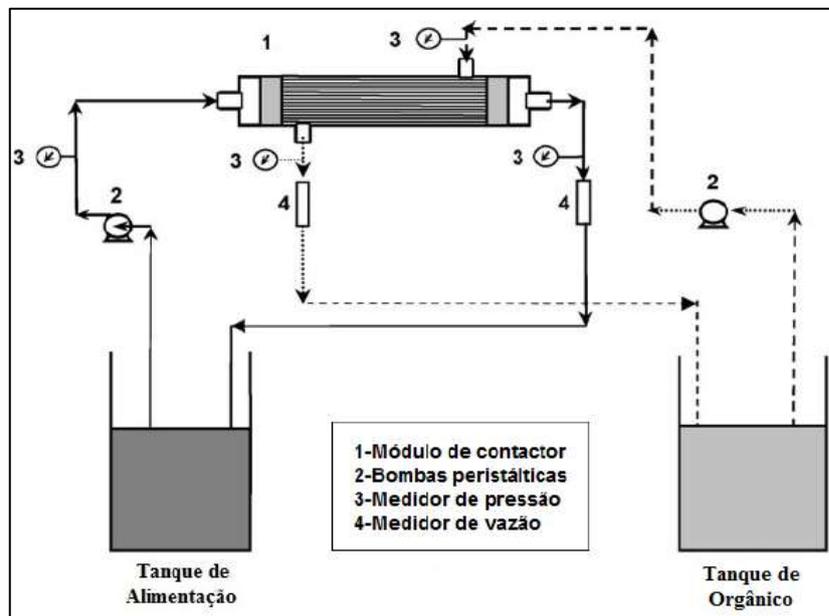
**Tabela 3.3.** Especificações detalhadas das fibras e do módulo.

Fibras		Módulo	
Diâmetro externo	300 $\mu\text{m}$	Comprimento útil	10 cm
Diâmetro interno	240 $\mu\text{m}$	Número de fibras	$\approx 2200$
Material	Polietersulfona (PES)	Área útil	0,2 m <sup>2</sup>
Tamanho de poros	0,03 $\mu\text{m}$	Densidade de empacotamento	7976 (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
Porosidade	30%	Diâmetro hidráulico (casco)	1,61 cm
Tortuosidade	2,6 T	Material	Policarbonato

Fonte: OLIVEIRA (2013).

### 3.5.1. Sistema de contactor com membranas

O protótipo consiste em um sistema contínuo de extração e re-extração de metais em meio aquoso utilizando membranas poliméricas do tipo fibra-oca como meio contactor conforme mostra a representação esquemática descrita na Figura 3.9. Nesse trabalho foi estudada apenas a etapa de extração dos metais.

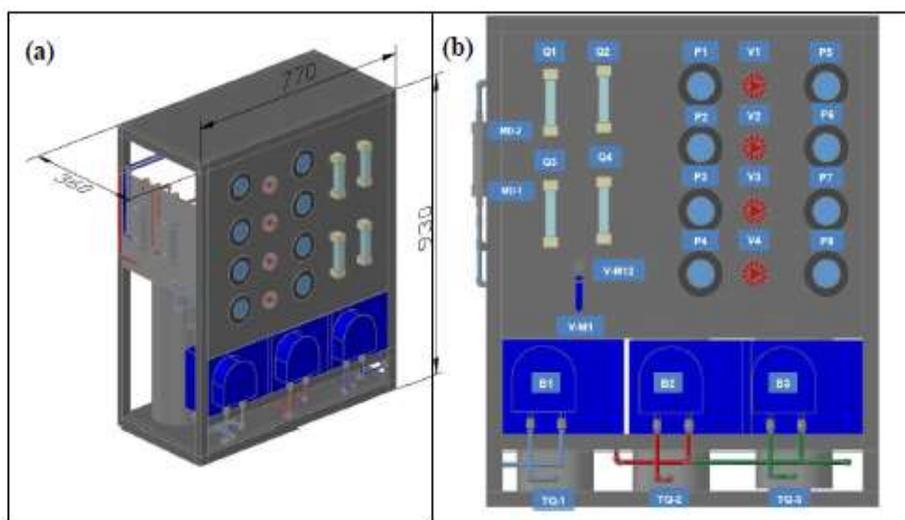


**Figura 3.9.** Representação esquemática do sistema de contactor com membrana.

Fonte: (LOTHONGKUM *et al.*, 2009).

A Figura 3.10. apresenta um *layout* do projeto do sistema de contactores com membranas e a Tabela 3.4 contém a nomenclatura, bem como as especificações dos componentes utilizados na confecção do sistema.

O sistema é composto 4 (quatro) rotâmetros (Aplittech 1900) na faixa de 3-35 L/h para a medição das vazões de entrada e saída das fases aquosa e orgânica, 8 (oito) manômetros de 0-0,5 bar em inox para controle das pressões de entrada e saída dos módulos de extração e re-extração, 4 (quatro) válvulas gaveta, em inox, para controle de vazão e ajuste de pressão de diferentes correntes do processo, 3 (três) bombas peristálticas (Provitec AWG 5900) com vazão regulável eletronicamente entre 5 e 25 L/h, além de 3 (três) barriletes de 5 litros em PVC para armazenamento das soluções de alimentação, orgânico e re-extração.



**Figura 3.10.** Layout do sistema de contactores com membrana  
 Fonte: OLIVEIRA (2013).

**Tabela 3.4.** Especificação dos componentes

Código	Descrição
MD-1	Módulo de extração
Q1	Vazão de saída do aquoso
Q2	Vazão de saída do orgânico
P1	Pressão de entrada do aquoso
P2	Pressão de saída do aquoso
P3	Pressão de entrada do orgânico
P4	Pressão de saída do orgânico

V1	Válvula de ajuste de pressão de linha de aquoso
V2	Válvula de ajuste de pressão de linha de orgânico
TQ-1	Tanque de armazenamento da alimentação (metal)
TQ-2	Tanque de armazenamento do extrator orgânico
B1	Bomba peristáltica de sucção do tanque de alimentação
B2	Bomba peristáltica de sucção do tanque de orgânico

A determinação dos parâmetros e da faixa de operação para os testes no sistema de contactor com membranas foram realizados de acordo com os estudos realizados por OLIVEIRA (2013). No entanto, neste trabalho, estudou-se apenas a etapa de extração dos metais.



**Figura 3.11.** Sistema de contactor por membranas - PRODERNA/UFPA (vista frontal e posterior).

A Figura 3.11 mostra a vista posterior e a vista frontal do equipamento, sistema de filtração por membranas, utilizado nesse estudo, destacando-se na vista frontal os mostradores, rotômetros e registros. Na vista posterior, observamos as conexões e os recipientes das soluções aquosas e orgânicas.

### 3.5.2. Testes de extração utilizando contactor com membrana

Na extração de cobre utilizando o contactor com membrana para ambos os licores, ácido e abiótico, foi preparado 1000 mL de uma solução orgânica contendo 20% (v/v) do extrator LIX84I diluído em querosene e aferidos e homogeneizados em balão volumétrico.

Para o início da operação de extração, no TQ-1 foi adicionado 1000 mL de lixívia (fase aquosa), e no TQ-2 foi adicionado 1000 mL de solução de extração (fase orgânica). O módulo de extração é alimentado por duas soluções que escoam em contracorrente. A primeira é a fase aquosa que passa no interior da fibra. A fase orgânica, com extrator LIX 84I, escoar por fora da fibra. A vazão da linha de aquoso e orgânico foi mantida em 4,16 cm<sup>3</sup>/s. A pressão de operação da linha de aquoso foi mantida em 0,30 bar, e na linha de orgânico foi mantida em 0,1 bar. Os testes experimentais foram realizados em um período de 90 minutos à temperatura ambiente (25 °C). A Tabela 3.5 apresenta os dados de operação da linha de aquoso.

**Tabela 3.5.** Dados de operação da linha de aquoso

Parâmetro	Licor C1	Licor C2	Licor C3
Conc. de Cu (g/L)	1,01	0,84	2,8866
Conc. LIX84I (%v/v)	20	20	20
Querosene (%v/v)	80	80	80
Vazão (cm <sup>3</sup> /s)	4,16	4,16	4,16
pH	4	4,1	4,0
Pressão (bar)	0,30	0,30	0,30
T (°C)	25	25	25

Como o controle do pH da fase aquosa é um fator determinante para a extração seletiva de cobre, a cada 5 minutos, a linha de orgânico era desligada, e o pH era medido com pHmetro Digital Portátil (Kasvi – K39-0014PA), e se necessário, corrigido para 4, com hidróxido de amônio (30%) ou com ácido sulfúrico (97%).

Para determinação da concentração de metais, a cada 5 minutos foram coletados 2 mL de solução da linha de aquoso. Para as análises, as amostras foram diluídas na proporção (1:10). Primeiramente, em tubos de polipropileno de 50 mL do tipo Falcon, A amostra de 2 mL da solução aquosa coletada foram adicionadas 18 mL de ácido nítrico HNO<sub>3</sub>(2%v/v).

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA MINERAL

##### 4.1.1. Determinação da Composição Química da amostra

Conforme descrito no item 3.2, após o devido pré-tratamento, a amostra foi submetida a análise para determinação da sua composição química por Espectrometria de absorção atômica (FAAS). A Tabela 4.1 demonstra as quantidades de metais de interesse presentes no minério utilizado.

**Tabela 4.1.** .Composição do minério utilizado.

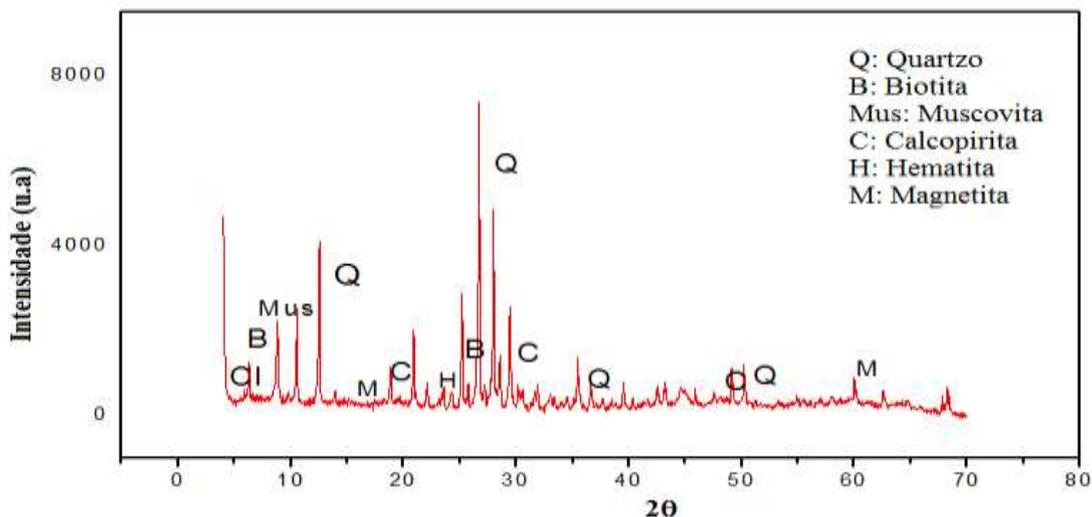
<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados (%)</b>
Ferro (Fe)	8,55
Alumínio (Al)	4,97
Cobre (Cu)	1,447
Enxofre (S)	0,760
Titânio (Ti)	0,409
Carbono (C)	0,235
Níquel (Ni)	0,055
Cobalto (Co)	0,010
Arsênio (As)	< L.D.
Ouro (Au)	< L.D.
Prata (Ag)	< L.D.

L.D. = Limite de Detecção do Método.

##### 4.1.2 Difractometria de Raio – X (DRX)

As amostras de minério foram caracterizadas, primeiramente por difração de raios-X (DRX), cujo difratograma é mostrado na Figura 4.1. Observa-se a presença da calcopirita no minério utilizado. Há também a predominância de picos característicos de quartzo na amostra,

além da presença de outros minerais, como a biotita, muscovita hematita e magnetita. Esses picos são semelhantes aos obtidos por OLIVEIRA *et al.*, 2015.



**Figura 4.1.** Difratograma de raio-X do minério

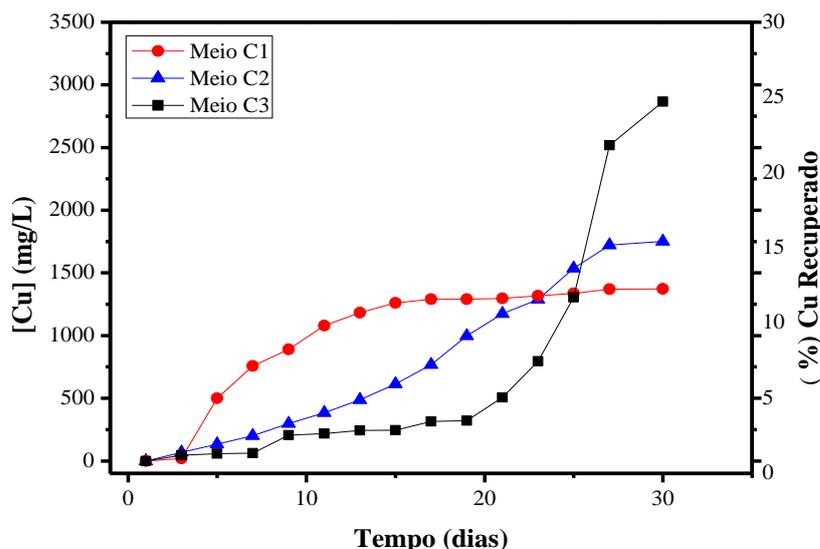
#### 4.2. RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO E BIOLIXIVIAÇÃO DO MINÉRIO

Para os ensaios de lixiviação, foram avaliadas a influência das seguintes condições de operação no processo de dissolução do metal e interesse, nesse caso o cobre. i) meio C1, contendo 3 litros de solução aquosa com um rigoroso controle de pH, objetivando medir a influência e a capacidade de dissolução do minério; ii) meio C2, contendo 3 litros de solução aquosa, também com rigoroso controle de pH, foi adicionado 10% (v/v) do meio de cultura T&K, objetivando um possível crescimento microbiano natural; iii) no meio C3, contendo 3 litros de solução aquosa e pH controlado, foi adicionado o meio de cultura T&K inoculado com as bactérias *A.ferrooxidans*, o objetivo da adição das referidas bactérias é promover uma biocatalise, com isso acelerando o processo de dissolução do cobre metálico contido no minério. As variáveis importantes e que foram acompanhadas diariamente nesse estudo, foram: pH, Eh e concentração de ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) e a concentração de cobre nos licores.

Os licores obtidos nos ensaios de lixiviação e biolixiviação foram analisados por espectrometria de emissão ótica por plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES) VARIAN (Vista-PRO), para avaliação quanto a eficiência do processo de dissolução de cobre durante o experimento de biolixiviação.

#### 4.2.1. Dissolução de cobre

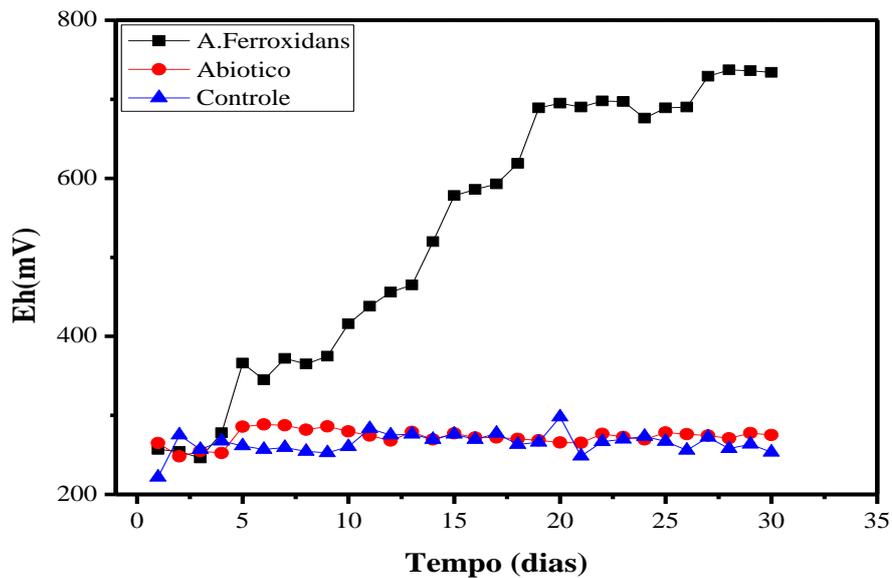
A Figura 4.2 mostra a variação da concentração de cobre presente nos licores oriundos das corridas realizadas no presente estudo. Observa-se que o melhor desempenho foi obtido quando utilizamos *A.ferrooxidans* (Licor C3), a qual funcionou como um catalisador na dissolução do Cobre em relação aos outros meios, Controle (Licor C1) e Abiótico (Licor C2).



**Figura 4.2.** Variação das concentrações de Cu e o percentual de recuperação

Ainda em relação ao gráfico da Figura 4.2, percebe-se que o inicialmente o meio inoculado com a *A.ferrooxidans* (C3) passou por uma fase de latência, seguido de um crescimento exponencial iniciado por volta do 18º dia, alcançando um percentual de extração de cobre em torno de 24,5% ao término de trinta dias. O meio Abiótico (C2) teve uma extração de 17,4%, o tempo de duração do experimento (30 dias) não foi suficiente para que ocorresse o crescimento das bactérias possivelmente presentes na amostra mineral, tendo em vista seu estado de latência inicial. Já o controle (C1) apresentou uma extração em torno de 13% de cobre, provavelmente em função da presença de óxidos presentes na amostra em pequena quantidade, não detectados na análise de DRX.

A Figura 4.3 mostra o potencial de oxirredução, onde se observa claramente o aumento gradativo, um indicativo de intensa atividade iônica do meio C3, e é um indicativo de atividade bacteriana, por outro lado, experimentalmente (THIRD *et al.*, 2002) mostrou que a dissolução de calcopirita foi inibida por potenciais redox > 420 mV, o que certamente contribuiu para o baixo rendimento dos outros dois experimentos.

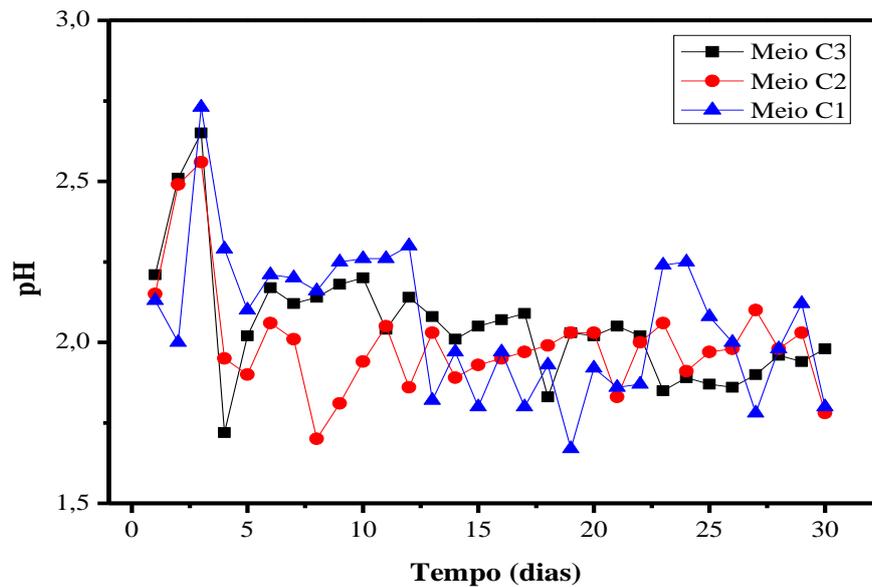


**Figura**

### 4.3. Variação do potencial de oxirredução.

A Figura 4.4 mostra a variação e correção do pH realizada durante o período do experimento. Para a correção de pH, foi utilizado ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 5M. Observa-se que houve um aumento do pH em todos os três meios durante os primeiros dias de operação, isso provavelmente se deveu ao curto período de ambientação do minério ao meio, dois dias, o que ocasionou um maior consumo de ácido sulfúrico pelo minério. Para o meio C3 nota-se que após o 20º dia houve uma menor variação do pH, isso pode ser devido a pela liberação de enxofre elementar ( $S^0$ ) no meio pela ação direta da bactéria, o enxofre elementar no meio aquoso forma ácido sulfúrico contribuindo para o menor consumo de ácido.

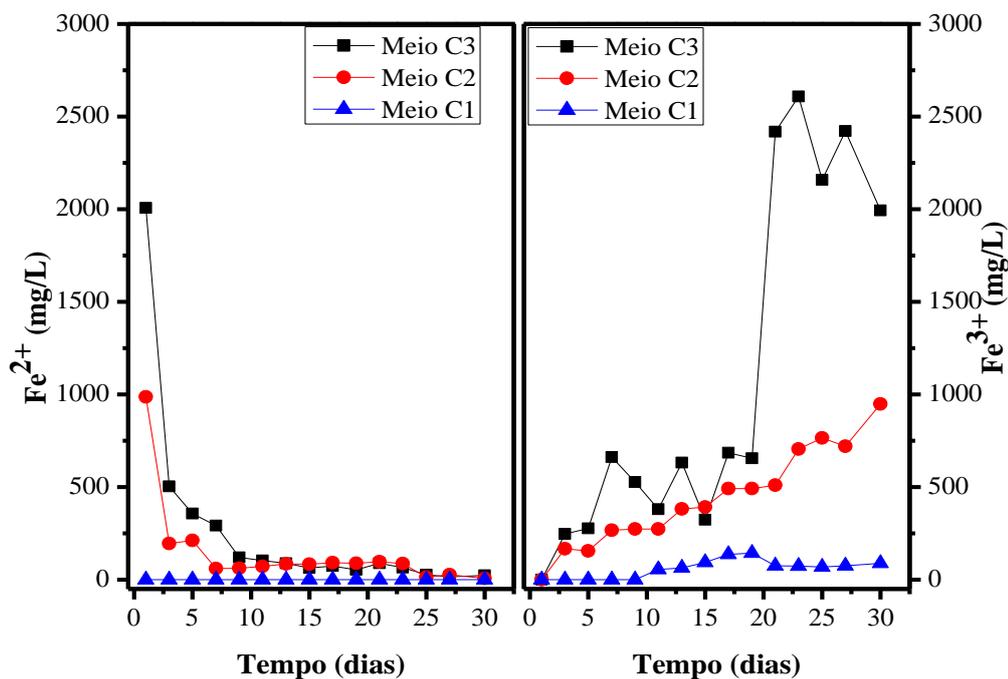
O pH variou de 1,75 a 2,75, valores de pH maiores que 2,0 favorecem a formação de compostos complexos com o  $Fe^{3+}$ , o que prejudica o rendimento da dissolução do cobre, haja vista que o íon férrico ataca a calcopirita liberando o cobre, ferro e o enxofre em solução.



**Figura 4.4.** Variação e controle do pH.

Em sistemas em que pode ocorrer a biolixiviação pela presença *Acidithiobacillus ferroxidans*, a elevação ou diminuição dos valores de pH em sistemas pode indicar respectivamente, o consumo ácido pela amostra mineral ou a geração do mesmo através de reações bacterianas de oxidação de sulfeto (BEVILAQUA, 1999).

A Figura 4.5, mostra a atividade dos íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) e férrico ( $Fe^{3+}$ ) em todos os meios no presente estudo, a atividade iônica é um indicativo positivo no que diz respeito a atividade bacteriana, nesse caso, atividade da *A.ferroxidans*. *A. ferrooxidans* obtém facilmente energia da oxidação de  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$  (FU *et.al.*, 2014)



**Figura 4.5.** Variação da concentração dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> durante o processo

A Tabela 4.2 mostra a concentração de metais que foram dissolvidos juntamente com o cobre (ICP-OES) nos três meios lixiviantes, C1, C2 e C3, utilizados nesse estudo para lixiviar e biolixiviar em coluna, 1,5 kg de minério sulfetado de cobre.

**Tabela 4.2.** Metais presentes na lixívia em (g/L).

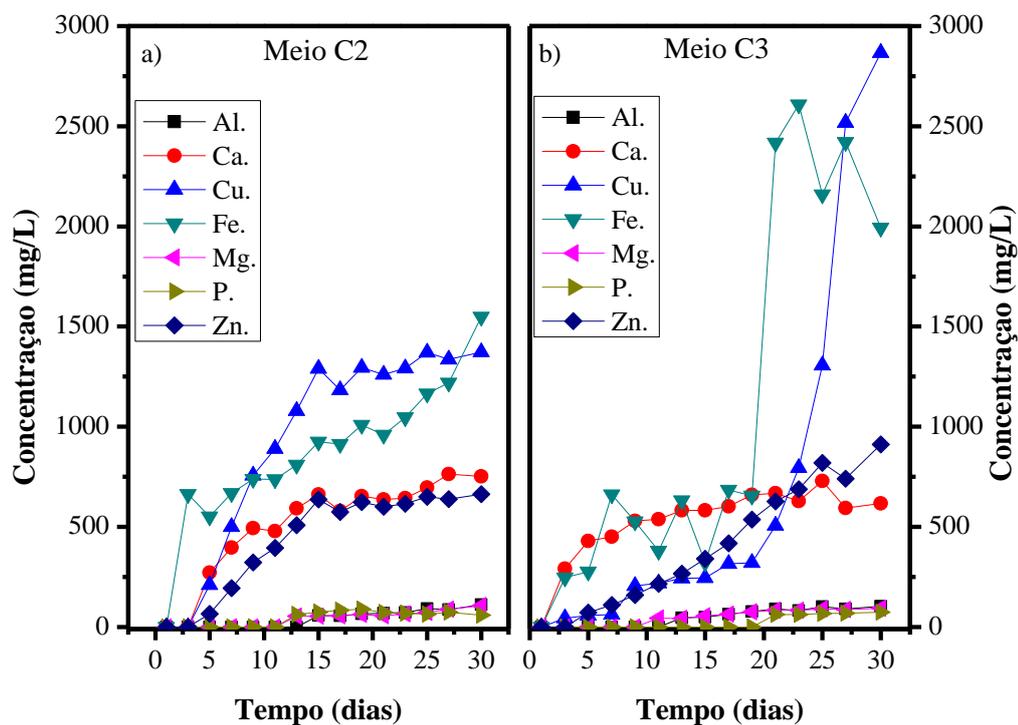
Mineral	Meios		
	C3	C2	C1
Ferro (Fe)	1,9935	1,544	0,0743
Cobre (Cu)	2,866	1,3182	1,7525
Cálcio (Ca)	2,8025	0,6316	0,7091
Zinco (Zn)	0,6133	0,9127	0,6497
Alumínio (Al)	0,7517	0,1296	0,1135
Magnésio (Mg)	0,3733	0,1175	0,1034
Fósforo (P)	0,2851	0,0853	0,0808

A baixa eficiência de extração de cobre obtidas no experimento está de acordo com os valores encontrados na literatura, e pode ser explicado pela característica refratária da calcopirita, o que dificulta a solubilização desse minério através do ataque químico ou biológico (RODRÍGUEZ *et al.*, 2003).

Segundo os estudos de BRIERLEY e BRIERLEY (2013) os problemas constantes da lixiviação da calcopirita em uma solução a temperatura ambiente é a passivação do mineral. A natureza da camada de passivação é desconhecida, no entanto, existem três hipóteses: formação de uma camada de enxofre, formação de polissulfetos de cobre e precipitação de compostos de ferro que ocluem a calcopirita. A passivação faz com que a lixiviação diminua substancialmente ou cesse completamente.

#### **4.2.2. Meios C2 e C3**

Nos ensaios de biolixiviação que foram realizados nesse estudo, as análises de ICP-OES, também apontaram a presença de outros metais, conforme Figura 4.6. O Ferro (Fe), Cálcio (Ca) e Zinco (Zn) predominam. No meio C2 (abiótico), o aumento da concentração de ferro ocorreu devido à adição do meio de cultura T&K, a forma predominante foi íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Vale ressaltar que a concentração de cobre, na forma  $\text{Cu}^{2+}$ , foi crescente até aproximadamente o 15º dia, após esse não houve variação significativa da concentração desse metal no licor obtido no meio C2, tal estagnação foi devido a ausência das bactérias. Comportamento diferente foi observado no meio C3 (inoculado), onde houve um aumento contínuo na concentração de cobre, isso devido a ação catalizadora exercida pelas bactérias. Com relação à concentração do ferro, observa-se um aumento em ambos os licores, com tendências opostas, no meio C2 observamos um crescimento enquanto no meio C3 uma tendência a se manter constante.



**Figura 4.6.** Variação das concentrações de metais nos meios (a) C2 (Abiótico); (b) C3 Inoculado.

A Tabela 4.3 apresenta o quantitativo de alguns metais extraídos no processo de biolixiviação com relação a quantidade inicial na amostra mineral, levando-se em consideração os volumes finais recuperados. Os volumes finais dos meios C1, C2 e C3, foram da ordem de 2,15; 2,15 e 1,85 litros respectivamente.

**Tabela 4.3.** Massa (g) dos elementos extraídos no processo de biolixiviação.

Elemento	Massa Inicial	Meio C1		Meio C2		Meio C3	
		Massa Final	% Extraído	Massa Final	% Extraído	Massa Final	% Extraído
Fe	276,75	0,15977	0,058	3,3208	1,20	3,688	1,33
Cu	21,705	3,769	17,36	2,834	13,06	5,302	24,43
Zn	3,45	1,96	56,81	1,42	41,16	1,66	48,11
Al	74,55	0,223	0,3	0,240	0,32	0,192	0,26

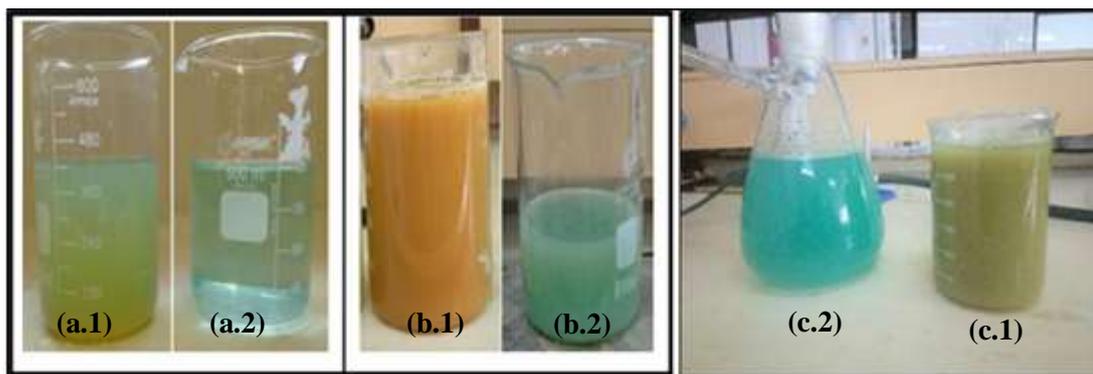
Como foram adicionados 1,66 g/L de Ferro através da solução do meio T&K nos meios C2 e C3, esses valores deveriam ser deduzidos da concentração final de Ferro na Tabela 4.3 para o cálculo real da extração do mesmo. No entanto, observa-se que os valores obtidos nas análises foram inferior aos valores acrescentados, levando a crer que possivelmente o Ferro presente nas soluções dos meios C2 e C3 foram impregnados na fase sólida no interior da coluna. Este fato contribui para se presumir que a adição de nutrientes por meio da solução T&K, sobretudo o Ferro, não se mostrou eficiente no crescimento bacteriano espontâneo no minério do meio C2 e ainda inibiu a dissolução do cobre, caso contrário, haveria um aumento da concentração de Ferro total na lixívia acompanhado de um aumento no potencial de oxirredução do meio. Isto pode ter ocorrido basicamente por dois motivos: i) As bactérias nativas presentes não encontraram as condições favoráveis necessárias para o seu crescimento; ii) O tempo de duração do experimento (30 dias) não foi suficiente para que ocorra o crescimento espontâneo das bactérias presentes no meio, tendo em vista seu estado de latência inicial.

Além disso, a baixa eficiência obtida no meio C2, pode ser explicado pela variação do potencial mostrado na Figura 4.3. Pode-se observar que o mesmo ficou abaixo do 300mv o que indica que não houve troca iônica entre os íons férrico e ferroso sendo isso demonstrado no resultado da dissolução de cobre, chegando a uma extração, em 30 dias, de 17,4%, inferior a obtida no meio C3 (inoculado).

Como não houve o crescimento bacteriano espontâneo, a presença de íons férricos no meio aquoso (lixivante) dificultou interação dos íons  $H^+$  com o ferro presente na fase sólida (minério) dificultando a dissolução dos íons cobre na fase aquosa, resultando numa menor extração do mesmo no meio.

#### 4.3. AJUSTE DE pH E PRECIPITAÇÃO NA LIXÍVIA

Conforme já mencionado no item 3.4, no intuito de se extrair o cobre presente na lixívia através do processo de contactor com membranas, corrigiu-se o pH para faixa ótima de extração (pH=4), conforme descrito na literatura. O ajuste do pH, para todos os licores, teve como consequência a precipitação de alguns metais, mas principalmente o Ferro, conforme mostra a Figura 4.7, após isso, as amostras foram filtradas à vácuo.



**Figura 4.7.** Lixivias precipitadas antes (1) e depois (2) da filtração, para os meios: Controle (a); Abiótico (b) e Biótico (c).

#### 4.4. RESULTADOS DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE COBRE VIA CONTACTOR COM MEMBRANA

##### 4.4.1. Análise físico-química da fase aquosa

A Tabela 4.4 mostra as composições dos licores (fase aquosa) utilizadas nos testes experimentais com o contactor com membranas. Observa-se que houve uma redução das concentrações de vários metais presentes nas soluções obtidas na etapa de biolixiviação, vale ressaltar que não foi detectado a presença de ferro e alumínio em nenhum dos licores, isso foi conseguido somente com o ajuste do pH.

**Tabela 4.4.** Composição inicial da fase aquosa na extração por solvente

Elemento	Concentração das espécies nos meios (g/L)		
	Controle	Abiótico	Biótico
Ferro	N.D	N.D	ND
Cobre	1,7524	1,3477	2,86673
Fosforo	0,0664	0,1480	0,28509
Zinco	0,8176	0,55	0,61339
Alumínio	ND	0,70077	0,7517
Magnésio	0,15894	0,15713	0,37337

\*N.D – não detectado pelo equipamento.

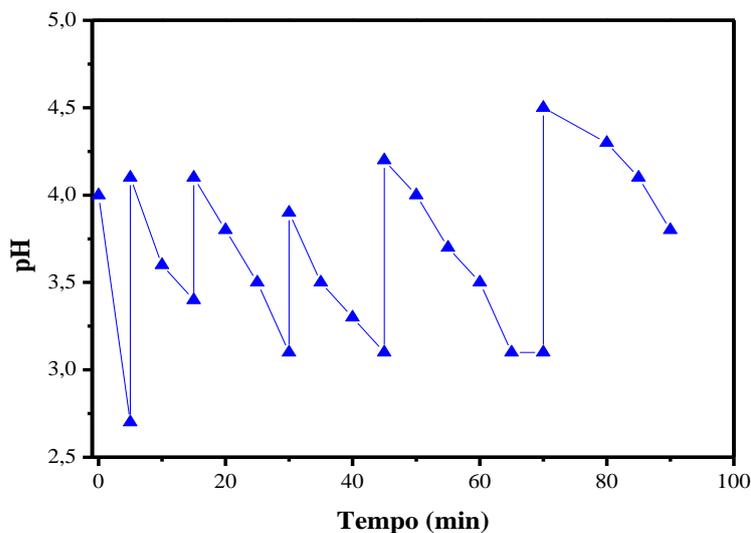
Observa-se, comparando os valores das concentrações nos licores finais obtidos na lixiviação para todos os meios utilizados nesse estudo (Tabela 4.3), com os valores iniciais de

concentração na etapa de extração por solvente (Tabela 4.5), que não houve uma grande diferença nas concentrações dos metais presentes na amostra, principalmente o cobre. Isto demonstra que a etapa de ajuste do pH não afetou muito a concentração desse metal de interesse

#### 4.4.2. Controle do pH na extração

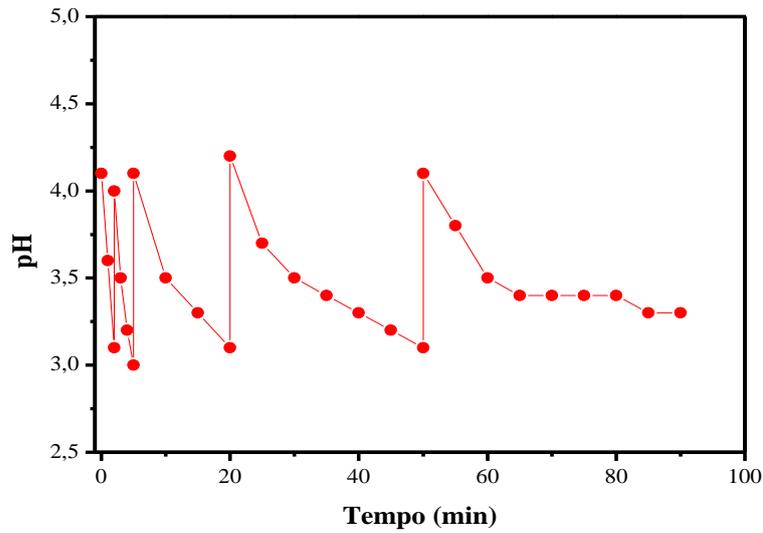
Durante o experimento foi realizada a correção do pH para os licores, observou-se que a medida que as correções eram feitas, o mesmo continuava a decair.

Para o licor C1 (Figura 4.8), durante os 5 primeiros minutos a houve uma grande diminuição do pH , a diminuição drástica dessa variável ocasiona a inversão do sentido da reação de extração pelo princípio de Le chatelier , a solução corretiva foi a diminuição do tempo para 2 minutos. A correção do pH era realizado com uma solução de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) . Nota-se que a partir de 70 minutos houve uma redução da variação do pH.



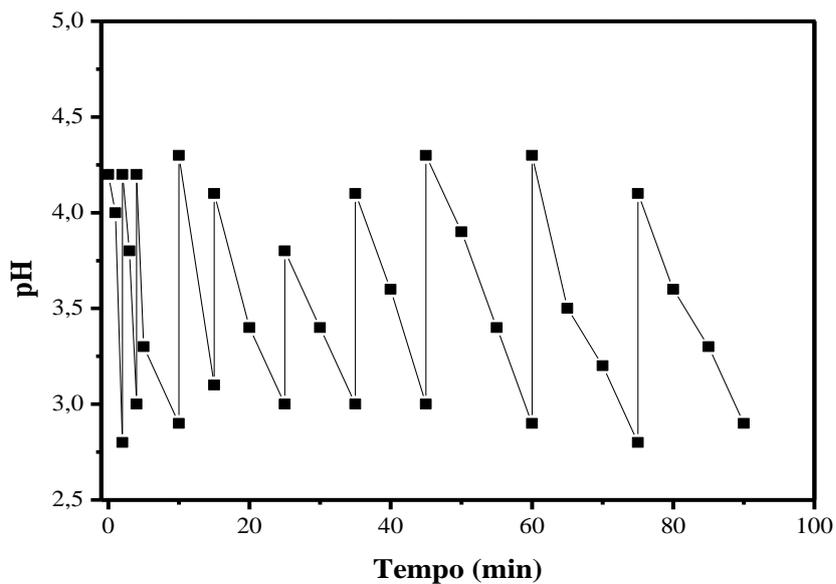
**Figura 4.8.** Variação do pH na extração de cobre do licor C1.

Para o licor C2 (Figura 4.9), nos primeiros 5 minutos, o pH foi monitorado e ajustado a cada minuto. Esse procedimento foi adotado devido à grande variação do pH observada na extração utilizado a lixívia do meio ácido. Nota-se que depois de 60 minutos não houve variação significativa do pH, que se manteve estável, demonstrando a redução da reação de extração, além do que a solução , inicialmente com uma coloração azulada, passou a incolor.



**Figura 4.9.** Variação do pH na extração de cobre no meio C3.

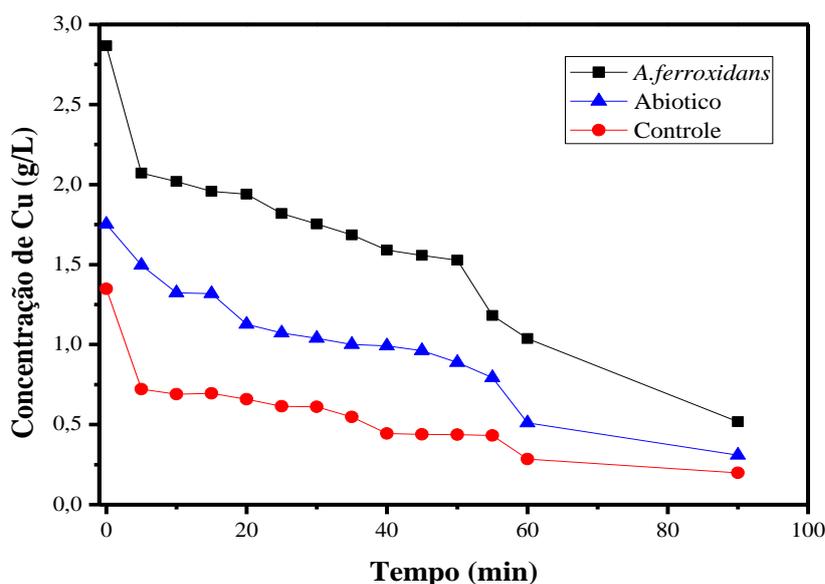
Para o licor C3 (Figura 4.10), nos primeiros 10 minutos, o pH foi monitorado e ajustado a cada minuto. Esse procedimento também foi adotado devido à grande variação, observado na extração utilizado o licor C3. Vale salientar que a concentração de cobre no licor C3 era muito maior do que nos outros licores. A extração foi interrompida ao atingir os 90 minutos, tempo igual às outras extrações realizadas nesse estudo.



**Figura 4.10.** Variação do pH na extração de cobre no meio inoculado.

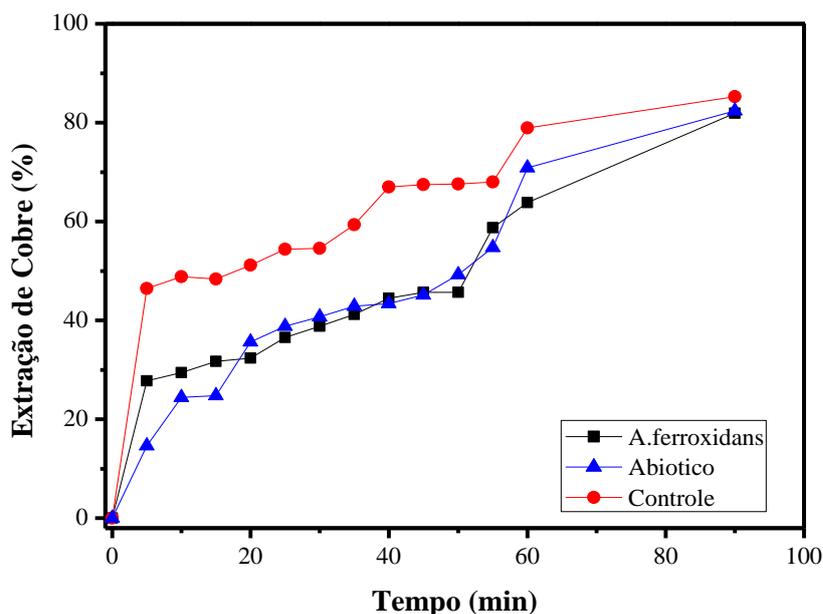
#### 4.4.3. Perfis de concentração e eficiências de extração

Para os testes realizados utilizando o contactor com membrana, a Figura 4.11, mostra a diminuição da concentração de cobre nos licores, na fase aquosa, oriundos das lixiviações no tempo de 90 minutos. A concentração inicial de cobre no licor C2, foi da ordem de 1,35 g/L, a menor concentração de todos os licores, sendo que as concentrações iniciais de cobre nos licores C1 (controle) e C3 (A. ferroxidans) foram da ordem de 30 e 113% maiores.



**Figura 4.11.** Perfil da concentração de cobre na fase aquosa durante o processo.

A Figura 4.11, mostra a eficiência do sistema de membranas, na extração de cobre ao final de 90 minutos de operação. A maior eficiência foi do meio abiótico e da ordem de 85,23%, sendo que aproximadamente 51% do metal presente no meio aquoso foi extraído nos 20 primeiros minutos e, estabilizando após 90 minutos. Isso é evidenciado quando se observa o comportamento estável do pH após este período, ou seja, embora ainda houve aproximadamente 309 ppm de cobre presente no meio, não seria possível sua extração sem que que ocorresse a adição de extrator no meio, pois o mesmo já havia saturado em função da complexação concorrente com outros íons presentes, o mesmo pôde ser observado no meio ácido.



**Figura 4.12.** Perfil da eficiência de extração de cobre no sistema de membranas

Em relação à extração seletiva do cobre em relação aos outros íons presente no meio aquoso, conforme mostra a Tabela 4.5, embora o meio ácido tenha tido uma eficiência menor de extração em relação ao cobre em comparação com o meio abiótico e biótico, no entanto, este apresentou um grau de extração maior em relação ao cobre e os outros íons presentes no meio, pelo fato da maior disponibilidade de LIX 84I, uma vez que as concentrações dos íons presentes na fase aquosa eram menores no meio C1 pela sua baixa extração na fase de lixiviação, por se tratar do meio C1 (Controle).

**Tabela 4.5.** Eficiência da extração seletiva para o cobre utilizando do LIX 84I como extrator.

Elementos	Extração (%)		
	Meio C1	Meio C2	Meio C3
Cobre	85,23	82,39	81,93
Fosforo	4,41	3,33	5,14
Zinco	2,61	1,67	1,49
Magnésio	1,12	2,59	2,37
Calcio	4,95	7,25	6,79

## CAPÍTULO 5

### 5.1. CONCLUSÃO

As análises demonstraram que o material estudado se tratava predominantemente de minério sulfetado de cobre com presença de calcopirita com teor de aproximadamente 1,44% do metal de interesse, cobre, a ser extraído.

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que, por se tratar de minério sulfetado, calcopirita, com extrações de 13,60%, 17,40% e 24,43% para os licores C1, C2 e C3, respectivamente, com eficiência semelhante aos obtidos em outros trabalhos descritos na literatura sob condições de operação semelhantes, conforme Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Percentual de rendimento de alguns experimentos de biolixiviação com calcopirita.

Autores/Revista	Dias	% Cu
Abhilash <i>et al.</i> ,/ R. Esc. Minas, Ouro Preto, 66 (2013) 245-250	35	29,68
Y. Dong <i>et al.</i> ,/ Hydrometallurgy 140 (2013) 42–47	48	18
Y. Yang <i>et al.</i> , / Hydrometallurgy 131–132 (2013) 93–98	105	14,87
WANG Jun <i>et al.</i> , /J. Cent. South Univ. 21 (2014) 728–734	55	37
Fu <i>et al.</i> , African Journal of Biotechnology. 13( 2014) 664-672	48	14,5

Esperava-se uma maior extração de cobre no meio C2 em função do possível crescimento bacteriano espontâneo, mas infelizmente isso não ocorreu possivelmente por se necessitar de um tempo superior a 30 (trinta) dias para que isso ocorresse.

Ao se comparar os resultados obtidos neste trabalho, na etapa de extração de cobre utilizando o sistema de contactor com membranas, com os resultados obtidos com OLIVEIRA (2013), sob condições operacionais muito semelhantes, no entanto, utilizando uma solução sintética do metal, sem a presença de outros íons no meio, observa-se que o mesmo obteve o mesmo obteve uma extração de aproximadamente 100% de cobre após 80 minutos de operação, enquanto que este trabalho, em sua melhor condição, obteve 85,23% de extração em 90 minutos de reação.

Isto, por sua vez, evidencia que quando se trabalha com soluções reais, outros fatores influenciam na eficiência da extração, sobretudo a competitividade de outros íons presentes

no meio em complexar com o extrator, o que torna claro a importância do controle do pH durante o processo de extração e, conseqüentemente, a importância de se realizarem mais estudos nessa área para se entender melhor todos os fenômenos envolvidos no processo.

## 5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros que podem ser feitos, com o objetivo de promover a continuação e o desenvolvimento da pesquisa na área da biolixiviação e separação por contactores de membranas propõe-se:

- O desenvolvimento de um banco de bactérias, promovendo a autossuficiência do grupo de pesquisa, visando não só a utilização industrial, mas também o seu uso na área ambiental;
- O uso de consorcio de bactérias e a variação de temperatura nos estudos de biolixiviação;
- Modelar matematicamente o processo de biolixiviação;
- A variação do percentual do extrator LIX84I para correlacionar 100% de extração dos metais nos licores com a quantidade do extrator na solução orgânica;
- Testar outros materiais na confecção do modulo de contactor de membranas;
- Realização de mais estudos experimentais no sistema de contactor com membranas, a fim de analisar o efeito de outros parâmetros relevantes no processo como velocidade de escoamento, concentrações do metal, extratante e solução de *strip*, assim como a influência de outros metais presentes em solução ou mesmo efluentes reais da indústria;

## REFERÊNCIAS

AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S.; AL-HARAHSEH, A. Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of CuCl<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy*, v. 91, p. 89 – 97. 2008.

AHONE, L ; TOUVINEN, O.H. Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors. *Hydrometallurgy* 37 ( 1995 ) 1-21.

ARJUM, F.; SHAHID, M.; AKCIL, ATA. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale. *Hydrometallurgy*, v. 117-118, p. 1-12, 2012.

ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; GANDRA, G. T. O Cobre Brasileiro em Ascensão no Cenário Mundial. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, v. 13, p. 65-94, 2001.

BAKER, R. W. Membrane technology and applications. 2 ed. Inglaterra: John Wiley and Sons Ltda, p. 545, 2004.

BEVILAQUA, D. Solubilização da calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) e da bornita (Cu<sub>2</sub>FeS<sub>4</sub>) por *Thiobacillus ferrooxidans*. 1999. 91 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Informe Mineral 1º /2016. Sumário Mineral, jan./jun. 2016. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe\\_mineral\\_2\\_2016](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe_mineral_2_2016)>. Acesso em: 28 fev. 2017.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Informe Mineral do estado do Pará 2016. Sumário Mineral, 2016. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe\\_mineral\\_0\\_2016](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe_mineral_0_2016)>. Acesso em: 28 fev. 2017.

BRIERLEY, C. L.; BRIERLEY, J. A. Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 97, n. 17, p. 7543-7552, 2013.

BRYNER, I.C. ; JAMESON, A.K. 1958. Microorganisms in leaching sulfide minerals. *Applied Microbiology*, 6: 281-287.

CARDOSO, S. A técnica da transformada integral na modelagem e simulação de processos de separação de metais por membranas difusivas poliméricas. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. 2010.

CIMINELLI, V. S. T. Hidrometalurgia. In LUZ, F. A. B.; MATOS, G. M. M.; CASTILHO, Z. C. Tendências tecnológicas Brasil 2015: Geociências e tecnologia mineral. Parte II, cap. 4. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 157-176, 2007.

CRISCUOLI, A. Basics in membrane contactors. In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. *Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations*. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2009, pp. 449-46.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION Inc. History of copper. Disponível em: <<https://www.copper.org/education/history/>>. Acesso em: 03 mar. 2017.

COX, M. Hollow Fiber Membrane-Based Separation Technology: Performance and Design Perspectives. In: AGUILAR, M.; CORTINA, J. L. (eds), *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, chapter 1, CRC, 1st. ed., USA. 2008.

CUI, Z. F.; JIANG, Y.; FIELD, R.W. Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. In: CUI, Z.F.; MURALIDHARA, H.S. *Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*. 5. Ed. Elsevier B.H cap.1, p. 1 – 18. 2010.

DA CRUZ, H.F.M.M. Estudo da Resistência à Corrosão de Absorvedores em Sistemas Solares Térmicos Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto. 2010.

DAVIS, J. R. Copper and copper alloys, In: DAVIS, J. R. *ASM. Specialty handbook* ed. ASM International, p. 1-652, 2001.

DAVENPORT, W.G.; KING, M.; SCHLESINGER, M.; BISWAS, A.K. Extractive Metallurgy of Copper. Pergamon, Oxford. 4<sup>a</sup> ed. 2002.

DRIOLI, E.; CRISCUOLI, A.; CURCIO, E. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. Elsevier B.V., vol.11, pp 1-502. 2006

FAZZINI, R. A. B.; PÉREZ, A.; GAUTIER, V.; JORDAN, H. PARADA, P. Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: Advantages and drawbacks. **Hydrometallurgy**, 2016.

FREE, M. Hydrometallurgy: fundamentals and applications. 1 ed., New Jersey. John Wiley & Sons, 2013.

FU, K; LIN, H; LUO, D; JIANG, W; ZENG, P. Comparison of bioleaching of copper sulphides by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. African Journal of Biotechnology. Vol. 13(5), pp. 664-672, 29 January, 2014 .

GAMEIRO, M. L. F., MACHADO, R. M., ISMAEL, M. R. C., REIS, T. A.; CARVALHO, J. M. R. Copper extraction from ammoniacal medium in a pulsed sieve-plate column with LIX 84-I. Journal of Hazardous Materials, v. 183, p. 165 -175. 2010.

GARCIA JUNIOR, O.; URENHA, L. C. Lixiviação bacteriana de minérios. In: LIMA, U. A. Biotecnologia industrial. São Paulo: Edgard Blucher, v. 3, cap. 22, p. 485-512. 2001.

GEANKOPLIS, C. J. Procesos de transporte y operaciones unitárias. 3<sup>a</sup> ed. CECSA.México: 1998.

HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. Rio de Janeiro: Editora Epapers, 2006.

HU, J.; TIAN, G.; ZI, F.; HU, X. Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 1 – 8. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Informações sobre a economia mineral brasileira-2015. [Brasília, DF], 2015. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005957.pdf>>. Acesso em: 01 de março de 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Produção mineral brasileira: série histórica 2016. [Brasília, DF], 2016. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006386.pdf>. Acesso em: 01 de março 2017.

JUANG, R. S.; HUANG, H. L.; 135 Mechanistic analysis of solvent extraction of heavy metals in membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, v. 213, p. 125-135, 2003.

KAIBIN, FU; HAI, LIN; DEQIANG, LUO; WUFEI, JIANG; PING, ZENG; Comparison of bioleaching of copper sulphides by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 13(5), pp. 664-672, 29 January, 2014.

KELLY, D.P.; WOOD, A.P. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Microbiology Research*, 2000- [ijms.microbiologyresearch.org](http://www.ijms.microbiologyresearch.org).

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Mass-transfer in hollow-fiber modules for extraction and back-extraction of copper (II) with LIX64N carriers. *Journal of Membrane Science*, v.188, p. 251–262, 2001.

LOTHONGKUM, A.W; KHEMGLAD, A; USOMBOON, N; PANCHAROEN, U. Selective Recovery of Nickel Ions From Wastewater of Stainless Steel Industry Via HFSLM. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 476, Issues 1–2, 12 May 2009, Pages 940-949

MAHAJAN, V.; MISRA, M.; ZHONG, K.; FUERSTENAU, C. Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide - glycol system. *Minerals Engineering*, v. 20, p. 670–674, 2007.

MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2017. Disponível em <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf> Acesso em 01 de março de 2017.

MIHOVILOVIC, D. E. M. Hidrometalurgia Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. 1 ed. Santiago: Andros Impresores Ltda, 2001.

MUÑOZ, J. A.; DREISINGER, D. B.; COOPER, W. C.; YOUNG, S. K. Silver catalyzed bioleaching of low-grade copper ores. Part III: Column reactors. *Hydrometallurgy*, v. 88, p. 35 – 51, 2007.

NETO, W.A.R; Biolixiviação de minério de cobre da mina de Sossego,PA - ompanhia Vale do Rio Doce. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. Membrane Technology in the Chemical Industry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2ª edição, p. 340, 2006.

OLIVEIRA, D.R.; NERES, M.R.; GALVÃO, R.O.; SOUSA, D.M.; COSTA, D.S.5, BRAGA, P.F.A. Flotação de Minério de Cobre da Mina do Sossego Com Uso de Óleo de Palma Como Auxiliar de Coletor. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Poços de Caldas-MG, 18 a 22 de Outubro 2015.

OLIVEIRA, L. E. L. Identificação e isolamento de bactérias envolvidas na formação de drenagem ácida mineira na região de Jacobina (Bahia) e o seu uso na biolixiviação de cobre. Dissertação apresentada (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Ciências da Saúde da Universidade. Federal da Bahia – Salvador, 2014

OLIVEIRA, K. O. Estudo da extração de cobre utilizando contactores por membranas como alternativa ao processo convencional de extração por solvente. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2013.

OLIVEIRA, D. M.; SÉRVULO, E. F. C.; SOBRAL, L. G. S.; PEIXOTO, G. H. C.. Biolixiviação: utilização de microorganismos na extração de metais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. (Série Tecnologia Ambiental, 53). 40p. (Série Tecnologia Ambiental, n.53).

PABBY, A. K.; SASTRE, A. M. Hollow Fiber Membrane-Based Separation Technology: Performance and Design Perspective. In: AGUILAR, M., CORTINA, J. L. (eds), **Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials**, chapter 4, CRC, 1st. ed., USA. 2008.

PABBY, A. K.; SASTRE, A. M. Developments in Dispersion-Free Membrane-Based Extraction–Separation Processes. In: SENGUPTA, A. K; MARCUS, Y. Ion Exchange and Solvent Extraction, chapter 8, Marcel & Dekker, New York, v. 14, pp. 331 – 463, 2002.

PAM MEMBRANAS SELETIVAS. Especificações técnicas – membranas de microfiltração, Disponível em: < <http://www.pam-membranas.com.br>>, Acessado em: 22/02/2017.

PANIGRAHI, S. PAHI, P. K.; SARANGI, K.; NATHSARMA, K. C. A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N. *Separation and Purification Technology*, v. 70, p. 58–62, 2009.

PORTER, M. C. *Handbook of Industrial Membrane Technology*. Noyes Publications, New York, 1990.

REED, B. W.; SEMMENS, M. J.; CUSSLER, E. L. Membrane Contactors. In: NOBLE, R. D., STERN, S. A. (eds), *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, chapter 10, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B. V. 1995.

REDDY, B. R.; PARK, K. H.; MOHAPATRA, D. Process development for the separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu–Ni–Co–Fe matte using LIX 84 and LIX 973N. *Hydrometallurgy*, v. 87, p. 51–57, 2007.

RIBEIRO, J. A. S; Cobre . *Balço Mineral Brasileiro 2001*. DNPM.

ROUT, O. C.; SARANGI, K. Separation of vanadium using both hollow fiber membrane and solvent extraction technique – A comparative study. *Separation and Purification Technology*, v. 122. p. 270–277, 2014.

ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S L.; CARDOSO, J. G. R. Perspectivas atuais da indústria do cobre no brasil. *Rio de Janeiro: BNDS setorial*, v. 36, p. 397-428, 2012.

RODRÍGUEZ, Y.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. New information on the chalcopirite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*, v. 71, p. 47 – 56, 2003.

SÁNCHEZ, A. R.; LAPIDUS, G. T. Study of chalcopirite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*, v. 169, p. 192-200, 2017.

SEADER, J. D.; HANLEY, E. J.; COPER, D. K. *Separation Process Principles: chemical and biochemical operations*. In: *Membrane Separations*, Jonh Wiley & Sons, United States of America, 3 ed. 2011.

SCHIPPERS, A; NERETIN, L.N . Quantification of microbial communities in near-surface and deeply buried marine sediments on the Peru continental margin using real-time PCR. *Environmental Microbiology*, Vol.8, 7July 2006 -Pages 1251–1260

SCHLESINGER, M. E.; KING, M. J.; SOLE, K. C.; DAVENPOR, W. G. *Extractive Metallurgy of Copper*, Elsevier B.V, 5st ed., Amsterdam, The Netherlands. 2011.

SOLE, K., C. Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification of Metals: Process Design and Selected Applications. IN: AGUILAR, M.; CORTINA, J. L. (eds), *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, chapter 5, CRC, 1st. ed., USA. 2008.

SOLDENHOFF, K.; SHAMIEH, M.; MANIS, A. Liquid–liquid extraction of cobalt with hollow fiber contactor. *Journal of Membrane Science*. V. 252, p. 183–194, 2005

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M.; *Polymeric Membranes for Molecular Separations*. In: DRIOLI, E. GIORNO, L. *Membrane operations: Innovative separations and transformations*. Alemanha: Wiley-VCH, 2009.

TEMPLE, K.L.; HINKLE, M.E; COLMER, A.R; An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. - *Journal of bacteriology*, 1950.

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

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison with carbon-14 dioxidefixation and iron oxidation as measures of growth. *Archiv fuer Mikrobiologie*, v. 88, n. 4, p. 285-298, 1973.

YAMANE, L.H; ESPINOSA, D.C.R; TENÓRIO, J.A.S. Biolixiviação de cobre de sucata eletrônica. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 64(3), 327-333, jul. set. | 2011.

YANG, Y.; DIAO, M.; LIU, K.; QIAN, L.; NGUYEN, A. V.; QIU, G. Column bioleaching of low-grade copper ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile *Acidiphilium* sp. *Hydrometallurgy*, v. 131 – 132, p 93 – 98, 2013.

WALLIS, T. L.; CHLUMSKY, G. F. Economic considerations is SX / EW operations. In: JER-GENSEN, G. V (ed), Copper leaching, solvent extraction, and electrowinning technology”, Society for Mining, Metallurgy and Exploration. vol. 2, pp. 89-91, Littleton, CO. 1999.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - a review. Hydrometallurgy, v. 84, p. 81–108, 2006.