

## CAPÍTULO 4

### HIDROMETALURGIA

*Virginia S.T. Ciminelli\**

#### 1. INTRODUÇÃO: DEFINIÇÕES E ESCOPO1

##### 1.1 Hidrometalurgia

O termo Hidrometalurgia designa processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação metal-ganga envolve reações de dissolução do mineral-minério (mineral(is) contendo os metais de interesse) em meio aquoso. As aplicações tradicionais da Hidrometalurgia incluem a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, dentre outros.

Um fluxograma genérico de processo hidrometalúrgico é mostrado na Figura 1.



**Figura 1** - Etapas principais de um fluxograma hidrometalúrgico

\* Profa. Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal de Minas Gerais

<sup>1</sup> Adaptado e complementado de Ciminelli, Salum, Rúbio, Peres (2006).

A primeira etapa, preparação, ajusta as propriedades físico-químicas do sólido, tais como a granulometria, composição, teor, natureza química e porosidade, para a etapa seguinte (lixiviação). A preparação envolve operações clássicas de tratamento de minérios (cominuição, classificação, concentração e separação sólido-líquido). Em alguns casos, entretanto, a preparação para a lixiviação requer modificações químicas do minério ou concentrado. Nesses casos são utilizados processos pirometalúrgicos, tais como: ustulação (na oxidação de ZnS em ZnO ou na oxidação de minérios refratários de ouro<sup>2</sup>), de redução (lateritas de Ni no processo de lixiviação amoniaca), hidrometalúrgicos (oxidação sob pressão de minérios refratários de ouro) e biohidrometalúrgicos (biooxidação de minérios refratários de ouro). Nos processos biohidrometalúrgicos, as reações são mediadas por microrganismos, guardadas as condições operacionais necessárias para a atuação eficaz desses microrganismos (*i.e.*, potencial redox, pH, temperatura, concentração de oxigênio e nutrientes). Nos exemplos anteriores, o pré-tratamento do minério facilitará a extração do metal, seja, por exemplo, pela obtenção de uma nova fase de mais pronta dissolução ou pela criação de acesso (porosidade) para os reagentes na matriz sólida que contém o metal a ser lixiviado. A seletividade, em alguns casos, é também melhorada.

Após a preparação do minério, tem-se a etapa de lixiviação. Esta e a recuperação do metal, constituem as etapas mais características do fluxograma hidrometalúrgico. 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 (frequentemente o ácido sulfúrico), bases (como hidróxidos de amônio e sódio) ou agentes complexantes (como o cianeto de sódio e o hidróxido de amônio), em condições variadas de pressão e temperatura (usualmente de 25 a 250 °C). A lixiviação pode ser mediada por microrganismos (biolixiviação), sendo a grande aplicação desta na dissolução de sulfetos.

As operações de lixiviação podem ser classificadas em dois grandes grupos: leito estático e tanques agitados. O primeiro inclui a lixiviação *in situ*, em pilhas (de rejeito, estéril ou minério) ou em tanques estáticos (*vat leaching*). Esta última, em desuso, foi utilizada até a última década na mina de cobre de Chuquicamata, Chile. O segundo grupo compreende a lixiviação em tanques agitados - abertos ou sob pressão. Seguem-se a essa etapa, as operações de separação sólido-líquido (ciclonação, espessamento e filtração) para a obtenção da fase aquosa ou licor (contendo o metal de interesse). A eficiência desta etapa é determinante para a minimização das perdas de metal solúvel na polpa, que constituirá o rejeito, e de consumo de água nova no processo. Por outro

---

<sup>2</sup> Minérios de ouro são considerados refratários quando apresentam uma recuperação do metal inferior a 80% em condições convencionais de lixiviação. Quando a refratariedade se deve à presença de ouro fino (ocluso ou em solução sólida), em uma matriz de sulfetos (como a pirita e a arsenopirita), é introduzida uma etapa de oxidação anterior à cianetação. A oxidação transformará os sulfetos em óxidos/hidróxidos de ferro porosos (devido à diferença de volume molar), criando acesso para os agentes lixiviantes até o metal.

lado, as características dos sólidos a serem descartados também serão determinantes nos custos de disposição do rejeito e no risco potencial de impactos ambientais.

A etapa de tratamento do licor produzido na lixiviação visa à purificação da solução (através da separação de elementos provenientes da dissolução da ganga e que podem afetar a etapa posterior de recuperação do metal) e à concentração da solução contendo o metal dissolvido até os níveis adequados à etapa seguinte de recuperação. Eventualmente esta etapa pode levar à obtenção de subprodutos. O tratamento do licor envolve processos tais como: precipitação, adsorção em carvão ativado ou em resinas poliméricas de troca iônica e extração por solventes - SX. É importante destacar que os processos utilizados nessa etapa podem ser aplicados ao tratamento de efluentes, visando à concentração e à remoção de contaminantes.

A última etapa do fluxograma hidrometalúrgico tem como objetivo a recuperação do metal. Este pode ser obtido na forma de sal ou hidróxido metálico (como  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuSO}_4$ ), através de processos de precipitação/cristalização ou na forma metálica. No segundo caso, utiliza reações de redução em fase aquosa, como a cementação (redução via oxidação de um metal menos nobre), a redução por hidrogênio ou a eletrorrecuperação, que, por sua vez, é o principal processo utilizado na produção de metais de elevada pureza diretamente de soluções aquosas. O processo envolve a aplicação de uma diferença de potencial entre cátodos-ânodos imersos em solução aquosa e é usado na obtenção de cobre, zinco, níquel, ouro, dentre outros. Para metais de potencial redox muito negativo, como o alumínio, a eletrorrecuperação é realizada em banho de sais fundidos.

As principais aplicações de processos hidrometalúrgicos no Brasil são representadas pela extração de minérios de ouro (processo convencional, tal como na RPM Kinross, em Paracatu, e refratários – ouro em pirita e arsenopirita - como nas usinas da Anglo Gold Ashanti e São Bento); níquel (lateritas, Votorantim Metais – VM, em Niquelândia); zinco (minérios silicatados e sulfetados, VM em Três Marias e Juiz de Fora) e alumínio (processos Bayer e Hall-Heroult, diversas usinas).

A Tabelas 1 destaca as principais etapas desses processos. Em menor escala, os processos hidrometalúrgicos também são usados na extração de minério de urânio e na produção de óxidos de terras-raras. Embora não designadas como tal, a produção de ácido fosfórico através da lixiviação da apatita com ácido sulfúrico e a lixiviação *in situ* de NaCl (Braskem-Maceió) também poderiam ser incluídas dentre as aplicações de processos fundamentalmente hidrometalúrgicos.

As perspectivas de ampliação das aplicações da Hidrometalurgia são bastante promissoras, diante dos grandes investimentos previstos para o país, em especial para o cobre e níquel. Os projetos da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) para o cobre, utilizando rotas bio e hidrometalúrgicas, pretendem transformar o Brasil em um dos grandes produtores mundiais do metal. A escala de produção desses metais, as características comple-

xas dos minérios e a opção por rotas hidrometalúrgicas, algumas ainda não consolidadas em escala industrial, criam vários desafios, inúmeras oportunidades e, como consequência, condições reais para uma mudança de patamar na importância da Hidrometalurgia no país.

**Tabela 1** - Exemplos de aplicação de processos hidrometalúrgicos

Metal	Minério	Preparação	Lixiviação	Tratamento do Licor/ Recuperação do Metal
Al	Bauxito	Britagem e Moagem	Sob pressão com soda, NaOH	Precipitação do $Al(OH)_3$ Calcinação, Eletrolise em Banhos de Sais Fundidos
Cu	Minérios oxidados	Britagem e Moagem Aglomeração (pré-cura ácida)	Com $H_2SO_4$ , em pilhas	-
	Baixo teor, parcialmente oxidado	-	Em pilhas com microrganismos	Extração por Solventes seguida de Eletrorecuperação
	Concentrados	Flotação	Lixiviação em Autoclaves	-
Au, Ag	Nativo e associado a sulfetos	Britagem, Moagem, Concentração gravítica, Flotação	Com NaCN e injeção de ar (ou $O_2$ )	Precipitação com Zn ou Adsorção em Carvão Ativado
	Minérios refratários: ouro oculto em sulfetos	Bioxidação, ustulação ou oxidação em autoclaves	-	Cementação com Zn ou Eletrorecuperação.
Zn	Sulfetado( $ZnS$ ) <sup>*</sup>	Britagem, Moagem	Com $H_2SO_4$	Precipitação do ferro e cementação de metais como Cu, Cd, Ni com Zn.
	Silicatados	Flotação, <sup>*</sup> Ustulação do $ZnS$	-	Eletrorecuperação
Ni, Co	Lateritas	Britagem, Moagem, Pré-redução	Amoniacal- Caron (ou sob pressão com $H_2SO_4$ HPAL)	Precipitação como carbonatos de Ni/Co, Dissolução ácida, Extração por Solventes, Eletrorecuperação

## 1.2 Aspectos ambientais

Os processos de produção de metais geram resíduos sólidos e efluentes aquosos que, em função de sua natureza, composição e disposição podem impactar, em maior ou menor grau, os recursos hídricos da região. A composição de efluentes aquosos, provenientes da extração hidrometalúrgica de metais não-ferrosos e nobres (Cu, Ni, Zn, Au), distingue-se daquela observada na mineração de ferro. Pela escala de produção, o processamento de minérios de ferro envolve geralmente a utilização de grandes volumes

de água de processo. Entretanto, a contaminação química, por exemplo, por reagentes empregados nas operações de flotação é atenuada pela forte adsorção de espécies solúveis nos minerais da polpa. Esses minerais, predominantemente óxidos de ferro e silicatos (sendo o quartzo o mais abundante), também apresentam baixa solubilidade em água, fato que contribui para atenuar a contaminação. Além disso, a grande capacidade de co-precipitação e de adsorção dos óxidos de ferro favorece a "limpeza" da fase aquosa. A geoquímica do arsênio no Quadrilátero Ferrífero – MG é um bom exemplo dessa propriedade dos oxi-hidróxidos de ferro.

Os minérios de metais não-ferrosos e preciosos apresentam uma mineralogia mais complexa e menos inerte em soluções aquosas aeradas, o que resulta em um maior potencial de geração de contaminantes. Os constituintes metálicos desses minérios são, em geral, mais tóxicos do que aqueles presentes nos minérios de ferro. Isto implica no re-enquadramento das emissões para limites mais rigorosos de descarte, bem como considerar um maior impacto ambiental associado às pilhas de estéril e rejeitos. Além disso, a extração hidrometalúrgica envolve a utilização de uma série de reagentes, muitas vezes tóxicos e em concentrações elevadas. Conseqüentemente, o tratamento dos efluentes visando tanto à recuperação de reagentes e metais como ao seu enquadramento às condições de descarte torna-se mandatório. A presença freqüente de sulfetos nos minérios submetidos aos processos hidrometalúrgicos cria ainda a possibilidade de geração de drenagem ácida.

A drenagem ácida de rocha (*acid rock drainage* - ARD) ou drenagem ácida de mina (*acid mine drainage* – AMD) é um dos principais problemas ambientais ligados à extração de minérios contendo sulfetos. A drenagem ácida resulta da oxidação natural de minerais portadores de enxofre, quando expostos à ação combinada da água e do oxigênio, em geral na presença de bactérias. A ARD ou AMD é caracterizada pela elevada acidez e altas concentrações de metais como Al, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn, oxianions (sulfato, arsenato, arsenito) e compostos residuais orgânicos (no caso de carvão). O ácido sulfúrico é gerado, principalmente, pela oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e da pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ).

A intensidade e a duração da AMD são funções complexas da natureza dos depósitos geológicos, da sua mineralogia, da hidrologia da região e do intemperismo a que os minerais são expostos, podendo durar séculos até que a fonte de enxofre seja esgotada. O grande impacto ambiental associado aos processos de drenagem ácida está mais relacionado às elevadas concentrações dos metais e ânions dissolvidos do que propriamente ao pH ácido do licor gerado. Esses íons são liberados em solução por diversos mecanismos. O processo é geralmente iniciado através da oxidação química dos sulfetos metálicos (*i.e.*  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  e  $\text{FeAsS}$ ) pelo oxigênio, até que sejam criadas condições para a ação de microrganismos que irão catalisar a reação de formação de íons férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e ácido sulfúrico. Esses dois produtos constituem uma solução ácida, e suficientemente oxidante, capaz de lixiviar sulfetos. A eventual mobilização do íon férrico para

regiões de menor acidez e a sua conseqüente precipitação na forma de hidróxido elevam ainda mais a acidez do meio (Capanema e Ciminelli, 2003). Rochas e pilhas de rejeito geradoras de ácido ocorrem freqüentemente em muitas minas de metais comuns (Cu, Zn, Ni), ouro e carvão. A identificação incorreta ou o gerenciamento inapropriado de minas com potencial de geração ácida podem implicar em sérias conseqüências ambientais.

Os contaminantes gerados nos processos hidrometalúrgicos ou nos processos de geração de drenagem ácida podem se apresentar na forma de sólidos em suspensão, material coloidal ou na forma de espécies (cátions, ânions ou moléculas neutras) dissolvidas a partir do minério ou incorporadas pela adição de reagentes. A remoção dos particulados requer operações como peneiramento (gradeamento), espessamento, filtração ou flotação, na presença ou não de agentes químicos que possam auxiliar na separação sólido/líquido (S/L). Estes incluem modificadores de pH, agentes coagulantes (íons inorgânicos de carga elevada), tensoativos e agentes floculantes (compostos orgânicos).

O método convencional de remoção das espécies dissolvidas na fase aquosa é a precipitação-sedimentação, seguida do espessamento do lodo formado. Além da precipitação, outras tecnologias já consolidadas em outros setores industriais bem como técnicas emergentes vêm sendo testadas para o tratamento de efluentes. Estas incluem resinas poliméricas de troca iônica, compósitos, diversos materiais funcionalizados, eletrólise, processos envolvendo membranas, flotação não-convencional, processos envolvendo fotólise, biorremediação e fitorremediação. Dentre esses, a adsorção em materiais disponíveis no local merece destaque como opção para utilização em processos de remediação.

Técnicas não convencionais de flotação têm sido desenvolvidas e aplicadas no tratamento de diversos tipos de efluentes, da indústria mineral ou não, na UFRGS (Ciminelli *et al.*, 2006-a). A primeira provável aplicação da biorremediação (*wetland* construído) no tratamento de AMD ocorreu na mina de Esperança, do grupo Anglo Gold Ashanti, em Nova Lima, MG e ainda se encontra em operação. A seleção do processo foi resultado de um projeto PADCT envolvendo a empresa, a UFMG e a UFOP. Solos ricos em óxidos de ferro e alumínio são utilizados como barreiras de contenção de migração de arsênio de barragens de rejeitos. A identificação desses solos envolveu estudos realizados no CETEM e na UFMG, e o sucesso da aplicação motiva a sua utilização na ampliação da usina (Esper *et al.*, 2005). Além desses exemplos de aplicação, os diversos trabalhos desenvolvidos pelos grupos de Bio e Hidrometalurgia do país, nos últimos anos, apontam para o crescimento da aplicação dessas técnicas emergentes.

## 2. TENDÊNCIAS E GARGALOS TECNOLÓGICOS

A seguir são apresentados alguns aspectos selecionados como tendências e gargalos tecnológicos. Estes são apresentados de acordo com as etapas de processo destacadas

nos parágrafos anteriores (preparação, lixiviação, tratamento do licor e recuperação do metal), acrescidos dos tópicos referentes a questões ambientais e à formação de pessoal.

## 2.1 Fluxograma hidrometalúrgico

A tendência mais evidente no futuro da extração mineral é a necessidade de tratamento de minérios cada vez mais complexos e de mais baixos teores. Por um lado, esses fatores são exatamente aqueles que caracterizam o nicho de aplicação da Hidrometalurgia e a grande mola propulsora do seu crescimento em relação aos processos pirometalúrgicos convencionais. Por outro lado, esses fatores pressionam no sentido da otimização de circuitos industriais, de forma a se manter uma relação favorável custos/preço das *commodities* minerais. Nesse contexto, destacam-se melhorias advindas da modelagem e do controle de processos, do desenvolvimento de equipamentos e reagentes. A necessidade de desenvolvimento de sensores adequados às condições variadas e mais extremas das várias etapas de processo fica evidente. A tendência à melhoria e adaptação de processos existentes tem sido mais marcante do que a existência de grandes *breakthroughs* em termos de processo. A área de processos, pelas suas características intrínsecas, não é intensiva em inovações. Entretanto, não se deve ignorar os avanços importantes advindos do desenvolvimento dos processos hidrotérmicos, processos *carbon in pulp-CIP/carbon in leach* – CIL e dos reagentes aplicados à extração por solventes de cobre, em particular, à base de oximas.

Do ponto de vista dos estudos de natureza mais fundamental, os trabalhos de pesquisa em hidrometalurgia têm utilizado técnicas avançadas de análises de superfícies, eletroquímicas e outras, o que tem permitido grandes avanços no entendimento dos mecanismos das reações.

### 2.1.1 Preparação

Como as operações de tratamento de minérios encontram-se fora do escopo do tema do documento, apenas alguns comentários mais abrangentes relacionados a essa etapa do fluxograma hidrometalúrgico serão apresentados. A etapa de preparação é em geral onerosa, especialmente pelo elevado consumo e baixa eficiência energética da cominuição e pelos custos advindos da inclusão de processos como a oxidação sob pressão, us-tulação, dentre outros. Dentro da perspectiva de tratamento de minérios de mais baixos teores podem-se antever avanços visando a:

- A redução dos volumes tratados na britagem e moagem mais finas, através de etapas de pré-concentração dos sólidos.
- A redução de consumo energético na cominuição.
- A melhoria de circuitos industriais (redução de custos e aumento da recuperação metálica) a partir da análise mais abrangente das interfaces concentração/lixiviação e cominuição/lixiviação (Laplante e Staunton, 2003).

- O aumento da eficiência da etapa de concentração, reduzindo as perdas e os volumes a serem tratados nas etapas posteriores.

A oxidação sob pressão será discutida no tópico seguinte, juntamente com a lixiviação sob pressão.

### **2.1.2 Lixiviação**

As melhorias e avanços na lixiviação também decorrem da necessidade de se adaptar os processos a minérios mais complexos, de baixos teores e, ao mesmo tempo, a exigências ambientais cada vez mais rigorosas. Por um lado, os baixos teores apontam para a aplicação da lixiviação em pilhas e até *in situ*. Por outro lado, a complexidade e a difícil solubilização de alguns minérios levam à utilização de condições para favorecer a cinética da lixiviação: altas temperaturas e pressão; biolixiviação com microrganismos mesófilos e termófilos, de forma consorciada; utilização de reagentes mais agressivos; aplicação de técnicas visando a "ativação" do sólido.

A experiência advinda do tratamento de minérios refratários de ouro criou condições favoráveis para a aplicação dos processos de oxidação/lixiviação sob pressão na extração de outros metais, como Cu, Ni, Co e PGM - *platinum group metals*. Como principal resultado, tem-se ampliado a participação da Hidrometalurgia na extração de metais a partir de sulfetos de minérios primários, antes preferencialmente tratados por processos pirometalúrgicos.

As pesquisas sobre a biolixiviação com microrganismos termófilos também têm recebido grandes investimentos de recursos (Clark *et. al.*, 2005), mas a tecnologia ainda não se encontra consolidada e competitiva em relação às rotas tradicionais. Alternativas testadas no sentido de se aumentar a velocidade da dissolução de sulfetos minerais incluem a chamada ativação mecânica – transformações químicas e físico-químicas produzidas pela aplicação de energia mecânica (Achimovicava e Balaz, 2005). As aplicações de ultra-som e microondas também têm sido investigadas.

Portanto os avanços visam, de forma genérica:

- Favorecer a velocidade de dissolução de minérios de difícil solubilização.
- Aumentar a recuperação dos metais de interesse.
- Reduzir os custos, de forma a possibilitar o aproveitamento de depósitos de menores teores.
- Aumentar a seletividade na extração de minérios complexos e polimetálicos.

De forma a ampliar a análise, alguns exemplos de desenvolvimentos e de gargalos tecnológicos dos processos de lixiviação em pilhas e em autoclaves são indicados a seguir.



A lixiviação em pilhas, restrita por vários anos a minérios de ouro e cobre, é testada para a extração de outros metais. Dentre alguns desafios destacam-se:

- A biolixiviação de minérios polimetálicos de Ni, Zn, Co e Cu (Kinnunen *et al.*, 2005).
- A biolixiviação de minérios refratários de ouro e de calcopirita.
- A modelagem detalhada do processo.
- O desenvolvimento de sensores, de forma a propiciar o melhor controle e modelagem do processo.
- O aumento da recuperação do metal na lixiviação de minérios de baixo teor.

Os processos de oxidação/lixiviação sob pressão abrangem uma ampla faixa de condições de operação, que promovem a oxidação total ou parcial do enxofre presente nos sulfetos (Dreisinger, 2005; Milbourne *et al.*, 2005). Dentre estes, podem ser citados os processos: (i) Phelps Dodge (200 - 230°C, 30 - 40 atm), (ii) CESL (140 - 150°C, 12g/L Cl), (iii) Anglo American/UBC (150°C, 10-20 micra e surfatantes), (iv) Activox (90 -110°C, moagem fina, 10 - 12 atm) e (v) Albion (85 - 90°C e moagem fina, 10 - 15 micra).

Alguns avanços nos processos de oxidação/lixiviação sob pressão são indicados abaixo:

- Utilização de catalisadores derivados de nitrato e aplicação na extração de Au, Ag, Cu (Anderson, 2003). Os catalisadores nitrogenados (*Nitrogen Species Catalysed* – NSC, ~ 2 g/L) podem ser usados no processo de oxidação parcial ou total dos sulfetos.
- Utilização de baixas concentrações de íons cloreto, uma solução para o problema advindo da presença de cloro em alguns minérios. O processo *Platso*<sup>TM</sup>, já aplicado para a extração de PGM – *platinum group metals*, foi proposto para extração de minérios de ouro (autoclave com 5-10g/L de NaCl) (Ferron *et al.*, 2003). Do ponto de vista de mecanismos, Nicol e Liu (2003) demonstram que a velocidade da reação catódica de Fe(III)/Fe(II) na oxidação sob pressão da pirita aurífera é favorecida pela presença de baixas concentrações do íon cloreto.
- Utilização de surfatantes para a dispersão de S (enxofre elementar) líquido no processo de oxidação total (Dreisinger, 2003).
- Desenvolvimento de sensores adequados a medidas de variáveis de processo em alta temperatura. Para a medida de pH, foi desenvolvido um eletrodo baseado em sistema de fluxo através de um sensor de ítrio-estabilizado em zirconia (YSZ) (Papangelakis *et al.*, 2003).

A aplicação da lixiviação em sistema cloreto para lateritas de Ni-Co, sulfetos de Zn, Pb, Cu, Ni e outros metais é investigada como uma alternativa às elevadas temperaturas dos processos descritos anteriormente. Como exemplo, foram testados sistemas contendo: (i) oxidantes mistos Fe(III)/Cu(II)/O<sub>2</sub>, (ii) soluções contendo HCl/NaCl (HCl 0,5 mol/L + NaCl) (*HydroCopper*<sup>TM</sup> para concentrados de cobre). Novos sensores de potencial redox

(Eh) foram desenvolvidos para atuar em condições de temperaturas mais elevadas e na presença de íons cloreto, que dissolveriam o eletrodo tradicional de ouro (Von Bonsdorff *et al.*, 2005).

Biolixiviação de minérios contendo calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) – A biolixiviação de minérios primários de cobre ainda não se estabeleceu como processo industrial e aparece como um dos grandes desafios da área de biohidrometalurgia. A lixiviação lenta da calcopirita com os microrganismos mesófilos, utilizados na biolixiviação convencional, impulsiona diversas investigações, desde aquelas de caráter mais fundamental até outras voltadas à aplicação industrial (unidade semipiloto em operação no CETEM). Do ponto de vista de mecanismo, a cinética lenta da reação é correlacionada ao controle por difusão em estado sólido na camada de produto. Estudos eletroquímicos indicando o potencial misto na região de "passivação" (densidade de corrente baixa) antes do potencial crítico (Lázaro e Nicol, 2003), estudos de espectroscopia Raman da camada de produto (Parker *et al.*, 2003) e modelagem cinética (Bertini e Duby, 2003) corroboram a hipótese de difusão na camada de produto. Dentre as experiências para aplicação industrial, destaca-se o projeto BHP- Billiton- Codelco usando o processo BioCOP, que utiliza microrganismos termófilos em reatores com agitação, tendo sido testado em escala piloto (2000 tpa) para concentrados de cobre na usina de Chuquicamata, Chile. O desenvolvimento de processo levou ao projeto de um sistema de agitação que atendesse a maior fragilidade dos microrganismos termófilos e, ao mesmo tempo, garantisse uma adequada transferência de massa e distribuição de oxigênio (Clark *et al.*, 2005). A planta piloto foi desativada ao final de 2005.

Lixiviação de Ouro - A busca de lixiviantes alternativos para ouro e para a lixiviação de minérios de ouro-cobre motivou diversos estudos, em particular no sistema tiosulfato-amônia (mais de oito trabalhos no congresso internacional de Hidrometalurgia, em 2003). Mas, apesar dos avanços no entendimento dos mecanismos das reações, o consumo de tiosulfato e a dificuldade de recuperação do metal tornam o processo ainda inviável. Novas propostas envolvem a eliminação de amônia, o uso de catalisadores, o uso de ligantes para evitar a degradação de tiosulfato, a utilização de tiocianato e de soluções clorídricas. Apesar do grande número de investigações, o cianeto permanece como o lixivante universal para o ouro.

### **2.1.3 Purificação do licor e tratamento de efluentes aquosos**

Conforme indicado anteriormente, as etapas de purificação do licor e de tratamento de efluentes aquosos têm em comum a remoção de espécies dissolvidas da fase aquosa e, por esse motivo, a discussão será feita conjuntamente.

Minérios complexos e de baixo teor exigem o desempenho pleno da etapa de purificação do licor, seja com relação à separação de impurezas ou à concentração da solução. O método convencional de remoção das espécies dissolvidas na fase aquosa é

a precipitação-sedimentação, seguida de espessamento do lodo formado. A precipitação de cátions metálicos presentes em soluções aquosas é usualmente realizada a partir da elevação do pH, que promove a precipitação dos oxi-hidróxidos metálicos, enquanto ânions são precipitados na forma de sais. Além de agentes flocculantes poliméricos, para auxiliar a separação sólido/líquido, também são utilizados sais inorgânicos (coagulantes). Apesar de sua ampla aplicação, a precipitação (sais ou hidróxidos) apresenta, do ponto de vista técnico, limitações que podem comprometer a eficiência da separação (Ciminelli *et al.*, 2006-a).

Destaca-se que efluentes com fluxos da ordem de 0,2 a 2 m<sup>3</sup>/s e contendo íons metálicos em concentrações da ordem de 1 a 2 mg/L não são geralmente passíveis de serem tratados por coagulação-sedimentação, por problemas cinéticos e de escala. Isto constitui um dos maiores desafios para a indústria de mineração moderna (Rubio e Tessele, 2004). Além disso, os grandes volumes gerados e a elevada porcentagem de água no lodo formado criam a necessidade de grandes áreas de disposição e, como consequência, maiores custos.

Dentre as tendências e os desafios no tratamento de licor e de efluentes via precipitação destacam-se:

- A recuperação de subprodutos e o reaproveitamento de resíduos gerados, com agregação de valor (Ciminelli *et al.*, 2006-b).
- A redução de volumes de resíduos produzidos e das áreas de disposição.
- O controle de tamanho, fase e morfologia dos precipitados através do controle da cinética de precipitação (Caldeira *et al.*, 2005).
- A remoção de ânions (cianetos, cromatos, sulfetos e fluoretos) e em especial de sulfatos.
- A remoção de elementos-traço de grandes volumes de fase aquosa.

Quando o objetivo é concentrar a espécie dissolvida (metal ou impureza), são utilizados processos que envolvem a extração desta espécie em uma fase (líquida ou sólida) imiscível na fase aquosa. A extração por solventes - SX é um processo plenamente consolidado, seja para o tratamento de soluções complexas, seja para operações em larga escala. Com a primeira aplicação em Rancher's Bluebird, em 1969, o processo hoje domina cerca de 20-25% da produção mundial de cobre (Ramachandran, 2003). Como ilustração da escala de produção, em 2002, a usina de Morenci (Phelps Dodge) produziu 374.400 t Cu/ano (Ramachandran, 2003). Do ponto de vista de reagentes, os processos comerciais de extração de cobre estão baseados no uso do reagente Acorga's (nonilsalicilaldoxima modificada), que, em 1980, veio substituir a ketoxima. O processo de SX foi também adaptado para tratar licores provenientes da lixiviação sob pressão de concentrados de cobre. Nesse caso, a etapa de SX requer a utilização de soluções orgânicas mais concentradas (de cerca de 7% v/v para 25% v/v de extratante) e maiores

temperaturas, em face do aumento da viscosidade do orgânico. Além da sua aplicação na extração de minérios de cobre, a extração por solventes é utilizada na separação Co-Ni, na separação de terras-raras (Morais e Ciminelli, 2004) e em muitas outras. Novas possibilidades de separação Ni/Co foram criadas com os extratantes CYANEX 301 (ácido ditiofosfínico) (Maes *et al.*, 2003).

No contexto de tratamento de efluentes, os extratantes sólidos são preferencialmente utilizados aos extratantes em fase líquida, tendo em vista as maiores restrições aos sólidos em suspensão desses últimos. A aplicação de resinas poliméricas de troca-iônica (IX) tem se ampliado (Diniz *et al.*, 2002, Leão e Ciminelli, 2000). Ao mesmo tempo, aumenta o número de sorventes feitos sob medida através de funcionalização de argilominerais, sílica, ferritas, dentre outros. A magnetização dos sorventes (IXR, carvão ativado, dentre outros) é proposta como uma forma de facilitar a separação de soluções e ampliar sua aplicação em sistemas de polpas. Do ponto de vista de tratamento de efluentes, a utilização de sorventes disponíveis na região a ser remediada constitui um fato a ser destacado.

Alguns dos principais desafios e tendências para a área de purificação do licor através da utilização de extratantes líquidos ou sólidos são indicados a seguir:

- Aplicações mais diversificadas da SX.
- Novos reagentes e modificadores que permitam aumentar a eficiência dos processos de SX e diminuir o tamanho das usinas (Ramachandran, 2003).
- Recuperação de subprodutos.
- Resinas poliméricas mais resistentes em condições abrasivas (Munoz *et al.*, 2003).
- Sorventes sólidos de elevada capacidade de sorção e de fácil separação da polpa.
- Combinação de técnicas espectroscópicas avançadas e de modelagem molecular nos estudos de mecanismo de reações de adsorção (Ladeira *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2006).

De forma mais específica, pode ser citada a separação de Co-Ni na lixiviação ácida de lateritas para operações em grande escala.

#### **2.1.4 Recuperação do metal**

A eletrorecuperação permite a obtenção de cátodos de elevada pureza diretamente, a partir de soluções aquosas contendo o metal, e constitui o mais importante processo na recuperação dos principais metais produzidos através de processos hidrometalúrgicos (*i.e.* Cu, Ni, Au, Co, Zn). O consumo de energia pode ser significativo e constitui uma parcela importante do preço de venda (12% Cu; 23% Zn, segundo Nicol, 2005).

Portanto, as tendências e gargalos tecnológicos na área de eletrorrecuperação refletem esse cenário e apontam para:

- Redução do consumo específico de energia.
- Utilização de maiores densidades de corrente.
- Construção de unidades mais compactas.

E, de forma particular:

- Minimização da corrosão do ânodo de Pb, de forma a elevar sua vida útil
- Substituição do ânodo de Pb, devido à elevada sobretensão de O<sub>2</sub> por anodos DSA™ (*Dimensionally Stable anodes*).

Os processos de cementação e de redução por Hidrogênio não serão comentados, tendo em vista as aplicações específicas de ambos. A utilização de processos aquosos para a obtenção de materiais (óxidos e sais) de elevada pureza é um tema relativamente pouco explorado pelos hidrometalurgistas e mereceria uma maior atenção pelas possibilidades e interesse gerados (Dias e Ciminelli, 2003).

## 2.2 Aspectos Ambientais

Além dos aspectos já discutidos na seção 2.1.3, para os processos de precipitação e de extração por solvente ou sorvente, vale salientar alguns referentes aos processos de biorremediação. A área de biorremediação mostra-se bastante promissora e ativa, com uma série de aplicações voltadas ao tratamento de efluentes e à recomposição de áreas degradadas. Estas incluem: (i) a utilização de "wetlands" para o tratamento de ARD; (ii) o tratamento de áreas contaminadas com metais pesados e óleos; (iii) a precipitação de sulfetos metálicos. Chamam a atenção os trabalhos recentes envolvendo a utilização de bactérias sulfato redutoras (SRB – *Sulphate reducing bacteria*) para a recuperação/redução de metais. O desenvolvimento de biosensores para a avaliação de contaminação *in situ* aparece também como uma das tendências na área de biohidrometalurgia (IBS – 2001 e 2005).

No tema biosorção, os estudos ainda focam predominantemente a determinação das capacidades adsorptivas de uma série de materiais e resíduos industriais, incluindo-se todo ativado, resíduos de processos fermentativos, resíduos agrícolas e biopolímeros.

Ênfase também é dada ao modelamento de sistemas mono e multicomponentes (IBS – 2005). Entretanto, o desenvolvimento da área mostra-se bastante aquém das expectativas iniciais. Os estudos de biosorção estão restritos a sistemas bastante simples e, portanto, pouco realistas do ponto de vista industrial. Os biosorventes são, em geral, pouco seletivos, o que compromete o carregamento das espécies de interesse, em relação aos cátions e ânions que predominam na fase aquosa. A identificação de materiais mais seletivos é certamente necessária (Teixeira e Ciminelli, 2005). Após mais

de duas décadas de estudos, espera-se ainda pela consolidação de aplicações industriais.

Do ponto de vista de fundamentos, a biologia molecular tem tido participação crescente no estudo dos processos biohidrometalúrgicos em vista do desenvolvimento e disponibilidade das técnicas e ferramentas que possibilitam sua aplicação, como as técnicas de análises de superfícies, eletroquímicas e de modelamento molecular. Mesmo assim, os mecanismos das reações dos sulfetos mais comuns, como as piritas, ainda são motivo de controvérsias e estudos.

### 2.3 Formação de Pessoal

É interessante a análise feita por Ian Ritchie (2003) no contexto australiano. O título é provocador: A metalurgia extrativa está em extinção? Fazendo uma analogia com a biologia, o autor indica os seguintes fatores favoráveis ao processo de extinção: (i) imagem abominada pela sociedade, (ii) baixos níveis de geração (da espécie), (iii) falta de atrativos da atividade profissional (salários, locais remotos, com a conseqüente redução de alunos), (iv) pouca adaptação do sistema educacional e das empresas à nova realidade e (v) perda do *habitat* (oportunidades de emprego). O autor conclui que, sem uma articulação adequada das universidades, centros de pesquisa e indústria, certamente, um número crítico de espécies - a partir do qual a extinção torna-se inevitável - será atingido.

É importante destacar que isto ocorre na Austrália, a despeito do peso da sua indústria mineral e de uma forte base científico-tecnológica estabelecida ao longo dos anos com o apoio do governo e empresas. A busca compartilhada (governo, academia e indústria) de soluções para a falta de pessoal para atender à demanda da indústria na Austrália é posteriormente mostrada por Nicol (2005-a) e segue algumas direções indicadas por Ritchie (2003). Dentre as várias iniciativas, chama a atenção o estabelecimento de programas cooperativos, em nível nacional, de graduação e de pós-graduação. Estes permitem tirar proveito das competências, hoje em número bastante restrito, em diferentes universidades. Apesar de todas as iniciativas, a tendência ao desaparecimento dos cursos de metalurgia extrativa permanece. As causas para esse encolhimento bem como algumas soluções, na visão crítica de pessoas de empresa, são apresentadas por Mooiman *et al.* (2005).

A análise de Ian Ritchie pode ser estendida à realidade de diversos países, sejam mais desenvolvidos ou não, incluindo-se o Brasil. Complementando os argumentos anteriores, outros fatores que podem ser destacados como ameaças à "espécie" seriam: (i) pequena oportunidade de crescimento na carreira; (ii) baixo índice de inovação do setor; (iii) nível relativamente baixo dos selecionados no vestibular, com a conseqüente diminuição do nível dos cursos e dos graduados. Esses fatores, aliados à aposentadoria de pessoal mais experiente e ao fato de a maior parte dos grupos terem migrado para a

área ambiental, resultam em risco de falta de pessoal (em número e qualificação) para atender ao crescimento da indústria também no Brasil.

A autora concorda com as avaliações de Ritchie (2003) e Nicol (2005-a) para o contexto australiano e sugere, nessa oportunidade, a participação ativa do setor industrial juntamente com a academia e centros de pesquisa na busca das soluções. Infelizmente, os investimentos na área mineral mostram que esta não tem sido considerada prioritária nas políticas de ciência, tecnologia e educação superior do Brasil.

### **3. AGENDA DE PRIORIDADES – BRASIL 2015**

O aspecto mais evidente no futuro da extração mineral é a necessidade de tratamento de minérios cada vez mais complexos e de mais baixos teores. Por um lado, esses fatores caracterizam o nicho de aplicação da área e uma vantagem competitiva em relação aos processos pirometalúrgicos convencionais. Por outro lado, esses fatores pressionam no sentido da melhoria dos circuitos industriais, de forma a se manter uma relação favorável custos/preço das *commodities* minerais. Dentro desse contexto, algumas tendências para as diversas etapas de processo são indicadas a seguir.

#### **3.1 Etapa de preparação**

- Melhoria de circuitos industriais (redução de custos e aumento da recuperação metálica) a partir da análise mais abrangente das interfaces: concentração/lixiviação e cominuição/lixiviação.
- Aumento da eficiência da etapa de concentração, reduzindo as perdas e os volumes a serem tratados nas etapas posteriores, inclusive com a redução dos volumes tratados e do conseqüente consumo energético na cominuição.

#### **3.2 Etapa de lixiviação**

Os avanços visam, de forma genérica:

- Reduzir os custos e aumentar a recuperação metálica, de forma a possibilitar o aproveitamento de depósitos de menores teores.
- Favorecer a velocidade de dissolução de minérios de difícil solubilização.

Dessa forma, as tendências apontam para a utilização mais ampla da lixiviação em pilhas e sob pressão.

#### **3.3 Etapa de purificação**

Minérios complexos e de baixo teor exigem o desempenho pleno da etapa de purificação do licor, seja com relação à separação de impurezas ou à concentração da solução. Dentre as tendências, tem-se:

- Ajustes de tamanho, fase e morfologia dos precipitados através do controle da cinética de precipitação.
- Aplicações mais diversificadas do processo de extração por solventes – SX e de sorventes sólidos.
- Desenvolvimento de novos reagentes e modificadores que permitam aumentar a eficiência dos processos de SX e diminuir o tamanho das usinas.
- Desenvolvimento de resinas poliméricas mais resistentes a condições abrasivas (polpas).

#### **3.4 Etapa de recuperação do metal (eletrorrecação)**

- Redução do consumo específico de energia e dos custos.
- Utilização de maiores densidades de corrente.
- Construção de unidades mais compactas.

#### **3.5 Tratamento de efluentes**

- Recuperação de subprodutos e reaproveitamento de resíduos gerados no processo visando a redução das emissões e das áreas de disposição.
- Desenvolvimento de sorventes sólidos de elevada capacidade de sorção e de fácil separação da polpa.
- Remoção de elementos-traços, ânions em especial, de grandes volumes de fase aquosa.
- Aplicação de processos de biorremediação.

Dentre os países que hoje se distinguem como grandes produtores de metais, via processos Bio- e Hidrometalúrgicos, bem como grandes exportadores de tecnologia têm-se a Austrália e o Canadá. Estes desempenhos são resultados de programas de investimentos de longo prazo envolvendo indústrias, governo e instituições de ensino e pesquisa. No Brasil, os novos projetos da área mineral, em geral, utilizam consultorias provenientes desses dois países. Vários projetos são totalmente desenvolvidos em laboratórios do exterior. Ao procurar-se fortalecer a área de Hidrometalurgia, ambiciona-se contribuir no sentido de que o crescimento do país, na produção de metais não-ferrosos, venha acompanhado do seu crescimento como gerador e exportador de tecnologia. Esse esforço passa certamente pela identificação criteriosa de prioridades e das competências e vantagens competitivas e complementares das Instituições e, a partir dessa análise, da seleção de nichos de oportunidade para o estabelecimento de excelência. Finalmente, uma condição imprescindível de sucesso, geralmente negligenciada, é de que metas ambiciosas em PD&I devem vir acompanhadas de fontes garantidas de investimento de longo prazo.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Achimovicova, M. e Balaz, P. (2005), *Hydrometallurgy*, 77 (1-2), p.3-7.
- Anderson, C. G.(2003), *In: Young, C. et al.(eds), Hydrometallurgy 2003*, Anais, TMS, Warrendale, PA, USA, p.75- 87.
- Bertini e Duby (2003), *In: Young, C. et al.(eds), Hydrometallurgy 2003*, Anais, TMS, Warrendale, PA, USA, P.431- 445.
- Baláz, P. et al. (2005), *Hydrometallurgy*, 77 (1-2), p.9-17.
- Caldeira, C. L.; Ciminelli, V. S. T., Dias, A., Osseo-Asare, K. (2003), *Internal Journal of Mineral Processing*, 72, p.373-386.
- Caldeira, C.L.; Ciminelli, V.S.T.; Batista, I.S.; Vasconcelos, O.M.S.R.; Moura, W. (2005), *In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Anais, UFRN, Natal, RN, 20 a 24 de novembro de 2005, v.2, p. 93-99.
- Capanema L.X.L., Ciminelli V.S.T. (2003), *REM: R. Esc. Minas*, Ouro Preto, 56(3), p.201-206.
- Ciminelli, V. S. T., Salum, M.J.G., Rubio, J., Peres, A.E.C. (2006-a), *Água e mineração*, organizado por Aldo da Cunha Rebouças, Benedito Braga e José Galizia Tundisi, *Águas Doces no Brasil*, 3ª. ed, São Paulo, Escrituras Editora e Distribuidora de Livros Ltda., p.433-458.
- Ciminelli, V.S.T., Dias, A., Braga, H.C. (2006-B), *Hydrometallurgy (no prelo)*.
- Clark, M., Batty, J., Van Buuren, C., Dew, D., Eamon, M. (2005), *In: Harrison, S.T.L. et al. (eds), 16<sup>th</sup> Internal. Biohydrometallurgy Symposium*, Cape Town, SA, P.XVII – XXIV.
- Dias, A. E Ciminelli, V. S. T. (2003), *Chemistry of Materials*, 15(6), p.1344-1352.
- Diniz, C. V., Doyle, F. M.; Ciminelli, V. S. T. (2002), *Separation Science and Technology*, 37(14), p. 3169-3185.
- Dreisinger, D. (2005) *In: Harrison, S.T.L. et al.(eds), 16<sup>th</sup> Internal. Biohydrometallurgy Symposium*, Cape Town, SA, p.xli-li.
- Esper, J. A. M. M.; Ciminelli, V.S.T.; Amaral, R. D.(2005), *In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Anais..., UFRN, Natal, RN, v.2, p. 48-55.
- Ferron, C.J., Fleming, C., Dreisinger, D., O’kane, T. (2003), *In: Young, C. et al.(eds), Hydrometallurgy 2003*, Anais...,TMS, Warrendale, PA, USA, p.89 -104.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T. (2000), *Water Research* , v. 34, (1), P. 196-204.
- Guimarães, A.M.F.; Ciminelli, V.S.T.; Vasconcelos, W.L. (2005), *In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Anais..., UFRN, Natal, RN, v.1, p. 617-624.
- Kinnunen, P.H.M. et al. (2005), *In: Harrison, S.T.L. et al. (eds), 16<sup>th</sup> Internal. Biohydrometallurgy Symposium*, Cape Town, SA, p.245-53.
- Ladeira, A.C.Q.; Ciminelli, V.S.T; Alves, M.C.M.; Duarte, H.A. (2001), *Geochim. and Cosmochim. Acta.*, 65 (8), p.1211-1217.
- Lázaro e Nicol, (2003), *In: Young, C. et al. (eds), Hydrometallurgy 2003*, Anais..., TMS, Warrendale, PA, USA, P.405-417.
- Laplante, A.R. Staunton, W. (2003), *In: Young, C. et al.(eds), Hydrometallurgy 2003*, Anais...,TMS, Warrendale, PA, USA, P.65-74.

- Leão, V. A. E Ciminelli, V.S.T. (2000), Application of Ion-exchange Resins in Gold Hydrometallurgy. *Solvent Extraction And Ion Exchange*, 18 (3), P.567-582.
- IBS -2005 - 16<sup>th</sup> *Internal. Biohydrometallurgy Symposium*, Harrison, S.T.L. et al. (eds.) Cape Town, SA, P.XVII – XXIV.
- Mooimana, M.B., Sole, K.C., Kinneberg, D.J. (2005) *Hydrometallurgy*, 79, p.80-88.
- Milbourne, J., Tominson, M., Gormly, L. (2003), In: Young, C. et al. (eds.), *Hydrometallurgy 2003*, TMS, Anais..., Warrendale, PA, USA, p. 617-30.
- Morais, C. A. E Ciminelli, V. S. T. (2004), *Hydrometallurgy*, 73, p.237-244.
- Morais, C. A. E Ciminelli, V. S. T. (2001), *Hydrometallurgy*, 60 (3), p. 247-53.
- Munoz, G.A., Duyvesteyn, S., Miller, J.D. (2003), In: Young, C. et al. (eds.), *Hydrometallurgy 2003*, Anais..., TMS, Warrendale, PA, USA, p. 701-10.
- Nicol, M.J. e Liu, J. Q. (2003), In: Young, C. et al. (eds.), *Hydrometallurgy 2003*, Anais..., TMS, Warrendale, PA, USA, P. 591- 601.
- Nicol, M.J. (2005-a), *Hydrometallurgy*, 79, p. 23-30.
- Nicol, M.J. (2005-B), *Eletrorefining and eletrowinning*, Notas de aulas, curso oferecido na UFMG em abril de 2005.
- Oliveira, A.F., Ladeira, A.C.Q., Ciminelli, V.S.T.; Heine, T.; Duarte, H.A. (2006), *Journal of Molecular Structure – Theochem* (no prelo).
- Papangelakis (2003) In: Young, C. et al. (eds.), *Hydrometallurgy 2003*, Anais..., TMS, Warrendale, PA, USA, p. 645-54.
- Parker, G., Woods, R., Hope, G. (2003), In: Young, C. Et Al. (eds.), *Hydrometallurgy 2003*, Anais..., TMS, Warrendale, PA, USA, P.447-60.
- Ramachandran, V. (2003), *JOM*, july, p.23.
- Rubio e Tessele (2004), *apud Ciminelli et al.* (2006-a).
- Von Bonsdorff, R. et al. (2005), *Hydrometallurgy*, 77 (1-2), p. 155-161.
- Ritchie, I. (2003), In: Young, C. et al. (eds.), *Hydrometallurgy 2003*, Anais... TMS, Warrendale, PA, USA, p.3-15.
- Teixeira, M. C.; Ciminelli, V. S. T. (2005), *Environmental Science & Technology*, 39(3), p. 895-900.