



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



ESTUDO PRÉVIO DA VIABILIDADE DE EXTRAÇÃO DE COBRE A PARTIR DE MINÉRIOS OXIDADOS POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Autor: Laura de Leon Carriconde

Orientador: Prof. Dra. Aline Schilling Cassini

Porto Alegre, dezembro de 11

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Cobre	3
2.2 Modos de Ocorrência	4
2.2.1 Minerais de cobre	4
2.2.2 Jazidas de cobre	5
2.3 Métodos para obtenção do cobre	6
2.3.1 Flotação	7
2.3.2 Lixiviação	8
2.3.3 Métodos de coleta do cobre de soluções ácidas	12
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Coleta da amostra	15
3.2 Preparação das amostras	16
3.3 Ensaios	17
3.3.1 Ensaios de flotação	17
3.3.2 Ensaios de lixiviação ácida	17
4 Resultados	19
4.1 Análise Granulométrica	19
4.2 Ensaios de flotação	19
4.3 Ensaios de lixiviação	20
4.4 Viabilidade econômica	23
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	24
6 Referências	26

Agradecimentos

Tenho a agradecer principalmente à empresa Geocenter – Consultoria e Projetos Ltda, e ao seu diretor presidente geólogo Julio Gross, por disponibilizar os dados e permitir a minha participação no planejamento dos ensaios.

Agradeço a minha orientadora Aline Schilling Cassini, que, apesar do tempo curto, sempre me contagiou com seu otimismo de que tudo ia dar certo, pelos conselhos, pela ajuda e por toda energia positiva nesses meses.

Não posso deixar de agradecer à minha família que sempre me apoiou em cada escolha e principalmente ao meu pai, cuja experiência profissional me incentivou não só a fazer este trabalho, mas também a ser engenheira.

Aos colegas e amigos obrigado por estarem comigo no momento do desabafo e também da diversão e pela compreensão dos momentos importantes em que eu me fiz ausente.

Finalmente um grande obrigado a todos os professores pelos ensinamentos e pela ajuda nesta grande caminhada acadêmica que é o curso de Engenharia Química.

Resumo

O cobre é um metal amplamente utilizado há milhares de anos para as mais diversas finalidades. O interesse na extração e obtenção deste metal é evidente, assim como a necessidade de que o processo de obtenção deste metal seja viável técnica e economicamente. Na natureza, o cobre pode ser encontrado de diversas formas. Neste trabalho foram analisadas amostras de rochas provenientes da zona central do Rio Grande do Sul, mais precisamente da região de Caçapava do Sul. Após pesquisas geológicas anteriores aos experimentos realizados no presente trabalho, foi constatado que a rocha alvo deste trabalho contém significativa quantidade de minerais oxidados de cobre. Existem duas rotas principais de obtenção do cobre a partir dos minérios: flotação e lixiviação. Sendo que a flotação é mais aplicada em minérios sulfetados de cobre e a lixiviação mais aplicada aos oxidados. No presente trabalho serão discutidos principalmente minerais oxidados de cobre, mas se fará referência, também, aos minerais de cobre sulfetados. A equipe responsável pela pesquisa geológica procedeu a coleta de amostras da rocha em estudo, a partir das quais foram feitos experimentos em escala de bancada para a extração do cobre contido neste minério oxidado, com operações de flotação e lixiviação, sendo a segunda o alvo deste estudo de viabilidade técnica. Com a análise dos resultados do percentual de cobre recuperado pelo processo de lixiviação ácida, e em comparação com os valores de recuperação nas indústrias que realizam o mesmo processo, foi evidenciada, nesta fase inicial de pesquisa, a viabilidade técnica do processo de lixiviação ácida para o minério desta ocorrência.

Lista de Figuras

Figura 1.1: – Quadro de classificação de recursos minerais – Adaptado de McKelvey (no endereço eletrônico http://subsurfwiki.org/wiki/McKelvey_box , em 20/10/2011).....	2
Figura 2.1: Distribuição do uso do cobre dentre os principais segmentos demandantes Fonte: FONSECA <i>et al.</i> (2009) <i>apud</i> SILVA S.A. (2010)	4
Figura 2.2: Inter-relação Minério Disseminado / Minério Filoneano. Fonte: RIBEIRO, 19915	
Figura 2.3: Amostra de rocha apresentando minerais de cobre na forma de sulfetados e oxidados.....	6
Figura 2.4: Desenho esquemático de um sistema de lixiviação em pilhas. Fonte: CATANACH, 1976.	11
Figura 2.5: Estrutura geral de moléculas usadas na recuperação de cobre. Fonte: KODORSKY, 2002	13
Figura 2.6: Complexo Oxima/Cobre. Fonte MOORE <i>et al.</i> , 1999	14
Figura 2.7: Circuito esquemático: Lixiviação em Pilhas – Extração por solvente – Eléto-deposição.....	14
Figura 3.1: Região das principais ocorrências de cobre no estado do Rio Grande do Sul – Fonte: CPRM	15
Figura 3.2: Afloramento de minério oxidado.....	16
Figura 4.1: Distribuição Granulométrica das amostras.....	19
Figura 4.2: Curvas de lixiviação das amostras de cobre no tempo.....	21
Figura 4.3: Solubilização do cobre no tempo.....	22
Figura 4.4: Preço do cobre – Fonte London Metal Exchange < http://www.lme.com/copper_graphs.asp >	24
Figura 4.5: Preço do ácido – Extraído de Fertecon < http://www.fertecon.com/latest_market_reports/FERTECON_latest_Sulphuric_Acid_market_report.pdf >	24

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Distribuição granulométrica da amostra.....	19
Tabela 4.2: Parâmetros operacionais e metalúrgicos dos testes de flotação	20
Tabela 4.3: Percentuais de recuperação de cobre das amostras lixiviadas, em cada ensaio.	20
Tabela 4.4: Solubilização do cobre e consumo específico de H ₂ SO ₄	21
Tabela 4.5: Níveis de precisão e de engenharia concluída em relação às fases de um projeto.	23

1 Introdução

Na história, o uso do cobre é datado desde o início das civilizações. Este metal sempre teve um amplo uso por suas propriedades de alta maleabilidade e altas condutividades elétrica e térmica. Nas cidades, o cobre é utilizado principalmente nas fiações elétricas, não só nos cabos de alta tensão, mas também na grande maioria dos equipamentos eletrônicos.

A ocorrência do cobre em sua forma pura, ou cobre nativo, na natureza não é abundante, mas ligado quimicamente a sulfetos, óxidos, silicatos, carbonatos e outros metais, pode ser encontrado em quantidades apreciáveis.

Várias empresas vem desenvolvendo projetos de pesquisa mineral na região central do estado do Rio Grande do Sul, reativando estudos em antigas ocorrências já conhecidas ou buscando indícios que possam levar ao descobrimento de novas fontes de cobre ou outros metais básicos no mesmo ambiente geológico. Essas atividades de pesquisa geológica e tecnológica foram intensificadas a partir de 2004, em virtude do aumento do preço do cobre no mercado mundial.

A própria CPRM – Empresa de Pesquisa de Recursos Minerais, companhia estatal federal, está desenvolvendo um projeto de âmbito regional, denominado “Metalogenia da Bacia do Neo-proterozóico do Rio Grande do Sul”, com a seguinte justificativa:

“O fechamento das Minas do Camaquã no ano de 1996, determinou o agravamento deste quadro com o desemprego atingindo diretamente 800 pessoas e, de forma indireta, provocando a emigração de outras 5000 para piores condições de vida. A cessação deste fluxo de recursos econômico-financeiros contribuiu para o empobrecimento geral da região sem que alternativas de médio e longo prazo fossem implementadas, na área mineral, com o intuito de equilibrar esta perda. A possibilidade da existência de outros depósitos de Cu e associados, similares aos da Mina do Camaquã, em áreas que não foram objeto de pesquisa anterior, motivou a execução deste projeto...” (no endereço eletrônico <http://www.cprm.gov.br/publique/> em 10/11/2011).

A valorização de um recurso natural em decorrência do desenvolvimento de pesquisas pode ser facilmente visualizada no Quadro de McKelvey (McKelvey Box), na Figura 1.1. Esse esquema bi-dimensional combina os critérios de aumento de certeza geológica (reservas inferidas, indicadas e medidas) com os de aumento da viabilidade econômica (em função de preço, custo e tecnologias disponíveis).

	IDENTIFICADOS			NÃO IDENTIFICADOS	
	Demonstrados		Inferidos	Distritos Mineiros Conhecidos	Distritos Mineiros Não Conhecidos
	Medidos	Indicados			
Econômicos	Reservas			Recursos Hipotéticos	Recursos Especulativos
Marginalmente Econômicos	Reservas Marginais				
Sub- Econômicos	Reservas Sub-marginais				

Figura 1.1: Quadro de classificação de recursos minerais, adaptado de McKelvey (no endereço eletrônico http://subsurfwiki.org/wiki/McKelvey_box, em 20/10/2011).

Os métodos de obtenção de cobre são quase tão numerosos quanto suas formas de ocorrência na natureza. Ao longo dos anos, diversos métodos foram sendo desenvolvidos, aperfeiçoados e também substituídos por métodos mais eficientes ou mais viáveis. Os processos pirometalúrgicos foram os primeiros a serem desenvolvidos, porém o cobre obtido através deste processo não era de qualidade. Com o desenvolvimento da hidrometalurgia, novos métodos de extração como a flotação e a lixiviação foram aperfeiçoados e são capazes de atingir altos percentuais de extração, com maior viabilidade econômica.

A lixiviação dos oxidados de cobre existe há muitos anos, porém o uso desta operação se tornou muito mais expressivo com o desenvolvimento e a aplicação da extração por solvente ao final do processo, para recuperar o cobre da solução lixiviada. Isso ocorreu por volta de 1960, de acordo com KORDOSKY (2002). Tal extração por solvente só se tornou possível com a aplicação dos extratantes quelantes.

Esse estudo tem por objetivo analisar os valores da recuperação de cobre contido em amostras de minério de cobre oxidado, coletadas de uma ocorrência em Caçapava do Sul – RS (parte da chamada “Bacia do Neo-proterozóico”), pela operação de lixiviação ácida. Após o registro dos níveis de recuperação, pretende-se comprovar a viabilidade técnica de tal processo, para que então sejam realizados novos testes em escala de planta piloto.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cobre

O cobre é um metal de transição de símbolo Cu e massa atômica 63,6 u.m.a, possui uma característica coloração avermelhada e, à temperatura ambiente, se encontra no estado sólido, com ponto de fusão em 1357,77 K. Devido à sua alta densidade de carga conduz muito bem a eletricidade, sendo também um ótimo condutor térmico de alta ductibilidade e alta maleabilidade. Quando exposto ao ar atmosférico recobre-se de uma fina camada de óxido; se exposto ao ar úmido desenvolve uma camada de hidrocarbonato verde ($\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$), que, por exemplo, recobre muitos monumentos e artefatos históricos feitos deste metal. Quimicamente, o cobre pode ser facilmente atacado por ácidos quando em presença de oxigênio. Também pode ser dissolvido por hidróxido de amônio, em presença de ar, porém não é solúvel em água.

O cobre nativo foi um dos primeiros metais a ser utilizado pelo homem: existem evidências históricas que datam o uso de cobre há mais de 10.000 anos. O metal foi utilizado para fabricação de armas, armaduras, artefatos e moedas durante muitos milênios; a confecção de ligas de cobre, como o bronze, é primeiramente evidenciada em torno do ano 6000 a.C.. Acredita-se que seu nome em latim *cuprum* se origina do país Chipre, que por muito tempo foi considerado o país do cobre na antiguidade.

O cobre nativo não é comumente encontrado, principalmente após anos de exploração, ocorrendo mais na forma de minerais. Segundo RIBEIRO (2001, *apud* SILVA, 2010) os principais empregos do cobre são listados a seguir.

- Indústria elétrica e eletrônica: cabos, equipamentos e aparelhos eletrodomésticos.
- Engenharia industrial: forjamento e usinagem de peças e componentes, tubos e chapas para as mais diversas aplicações.
- Construção civil: coberturas, calhas, fechaduras, corrimões, luminárias, adornos, etc.
- Transporte: indústrias automobilística, aeronáutica, ferroviária e naval.

A Figura 2.1 mostra a distribuição do uso do cobre entre os segmentos industriais que o demandam.

O cobre, de acordo com LEPREVOST (1978) *“Depois do ferro é o elemento mais importante na indústria. O cobre é empregado em eletrotécnica como condutor elétrico, em diversos aparelhos industriais e domésticos, nas moedas, em forma de numerosas ligas entre as quais merecem destaque o bronze e o latão”*.

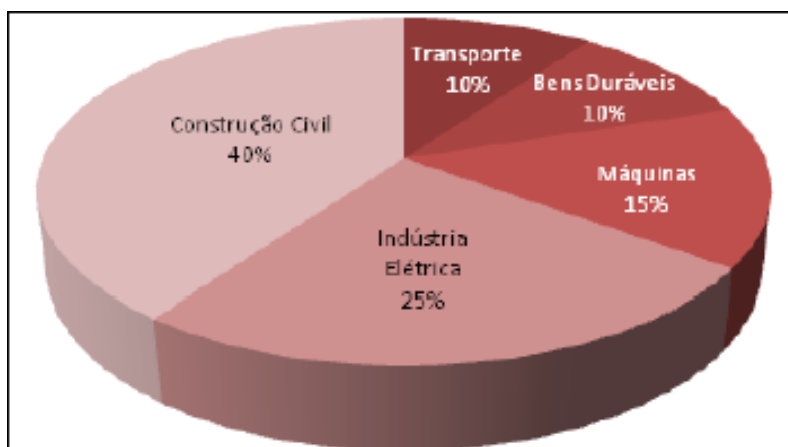


Figura 2.1: Distribuição do uso do cobre dentre os principais segmentos demandantes
Fonte: FONSECA *et al.* (2009, *apud* SILVA S.A. (2010))

2.2 Modos de Ocorrência

Na natureza, o cobre é frequentemente encontrado associado física ou quimicamente com outros materiais, principalmente na forma de minerais. Segundo GUERRA (1969), mineral é uma massa inorgânica natural, de composição química definida que pode possuir um ou mais tipos de cristalização; um ou mais minerais consolidados constituem uma rocha. Ainda de acordo com o autor uma rocha ou um mineral que seja economicamente aproveitável se define como um minério. Essa definição está intimamente associada ao rendimento econômico de determinado mineral. Se tal mineral vem a ser substituído de forma satisfatória por um material sintético mais rentável, o mesmo deixa de ser um minério. Segundo PAIONE (1998), dá-se a denominação de minério ou, genericamente, de Bem Mineral às substâncias minerais úteis, que podem ser lavradas em uma Jazida Mineral; também podem ser chamados *commodities*, procurando ressaltar a sua natureza econômica.

2.2.1 Minerais de cobre

De acordo com BERALDO (1981), existem mais de 170 minerais de cobre, dos quais somente 10 ou 15 possuem interesse industrial. Os principais minerais se dividem em dois grupos:

- sulfetados: Calcopirita (CuFeS_2), Calcocita (Cu_2S), Covellita (CuS), Bornita (Cu_5FeS_4)
- oxidados:
 - carbonatos: Azurita ($\text{Cu}_3[(\text{CO}_3)_2](\text{OH})_2$); Malaquita ($\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$);
 - óxidos cúpricos: Cuprita (Cu_2O); Tenorita (CuO);
 - silicatos: Crisocola (CuSiO_3)

A concentração de sulfetos de cobre se faz por flotação; outros métodos já utilizados no passado, tais como os métodos gravimétricos, por exemplo, deixam de ter interesse se comparados à eficiência e economicidade do processo de flotação.

O processo mais aplicável à recuperação de oxidados de cobre é a lixiviação, especialmente quando a ganga apresenta condições adequadas por ganga entende-se rochas ou minerais inaproveitáveis que acompanham um minério ou minerais úteis.

2.2.2 Jazidas de cobre

Jazida Mineral, por definição, de acordo com GUERRA (1969), é uma “*ocorrência anormal de minerais constituindo um depósito natural que existe concentrado em certos pontos da superfície do globo terrestre.*”.

Porém, a definição legal, de acordo com o Código de Mineração do Brasil (Art. 4º) é a seguinte: “*Considera-se jazida toda massa individualizada de substância mineral ou fóssil, aflorando à superfície ou existente no interior da terra, que tenha valor econômico; e mina, a jazida em lavra, ainda que suspensa.*”. Nesta última definição está colocado o conceito de importância econômica da jazida. As ocorrências de cobre objetos desse trabalho poderão, ou não, tornar-se jazidas, em consequência do resultado das pesquisas geológicas e tecnológicas realizadas na região de Caçapava do Sul.

Muitos são os modos pelos quais naturalmente se concentram os minerais nas rochas. RIBEIRO (1991) propõe para a região estudada, que o cobre, originalmente encontrado nas formações sedimentares, mobilizou-se para fraturas criadas por instabilidades geológicas, concentrando-se em filões. A Figura 2.2 mostra um exemplo de fratura preenchida com minério, ou seja, um filão.

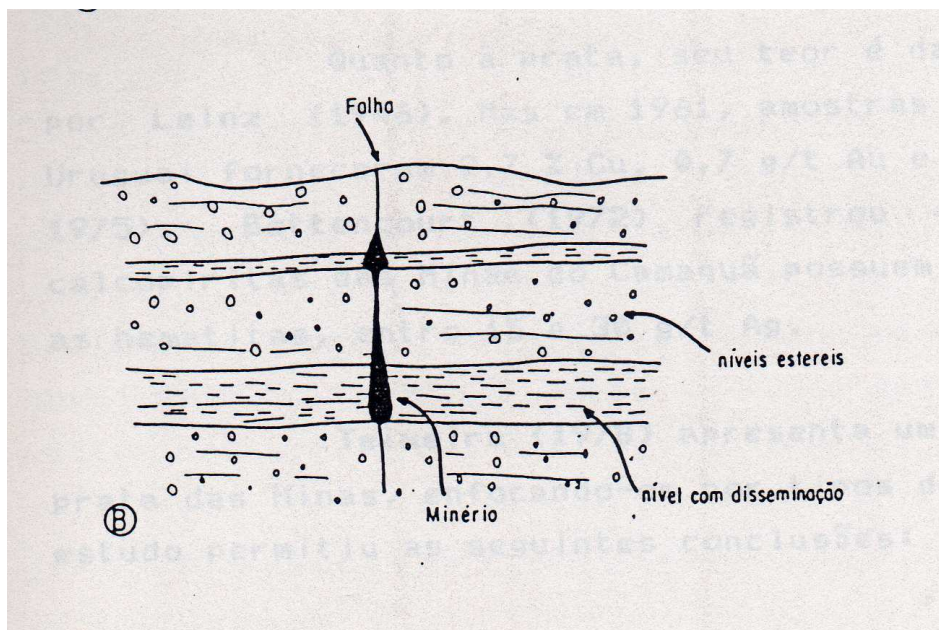


Figura 2.2: Inter-relação Minério Disseminado / Minério Filoneano. Fonte: RIBEIRO, 1991

O intenso fraturamento e as ações de intemperismo, próximos à superfície, nessa região, condicionaram a formação de zonas ricas em minerais oxidados de cobre, principalmente na forma dos minerais cuprita e malaquita. Tais oxidados foram originados pela transformação de sulfetos e cobre metálico em minerais oxidados, devido à ação do oxigênio do ar carregado pelas águas que percolam para o subsolo.

Os estudos de laboratório, discutidos neste trabalho, foram desenvolvidos sobre o minério de cobre na forma de ocorrência acima descrita. A Figura 2.3 mostra uma amostra de rocha contendo minério de cobre sulfetado (parte metálica), minério de cobre

oxidado (em verde), carbonato de cobre (em azul) e minério de ferro oxidado (cor de ferrugem).



Figura 2.3: Amostra de rocha apresentando minerais de cobre na forma de sulfetados e oxidados.

2.3 Métodos para obtenção do cobre

Os bens minerais ocorrem na crosta terrestre em diversas condições de forma e de composição e, raramente, podem ser diretamente utilizados ou aplicados, exigindo, na maioria dos casos, um tipo qualquer de tratamento ou beneficiamento.

Este tratamento pode constituir-se de operações simples, em alguns casos operações particulares ou específicas de determinado material. Em outros casos, porém, o tratamento é mais complexo e envolve operações que exigem mais elevado grau de tecnologia.

Os minérios de cobre como ocorrem na natureza, em sua maioria, não possuem teor de cobre alto o suficiente para serem aproveitados industrialmente em sua forma bruta. Necessitam, portanto, de uma concentração destes minérios, para elevar o teor relativo de cobre contido nos mesmos.

O processo de obtenção do cobre a partir de seus minerais pode ocorrer por duas grandes rotas: pirometalurgia e hidrometalurgia.

O processo pirometalúrgico consiste basicamente em uma primeira fase de concentração dos sulfetos, seguida de duas operações de fusão a altas temperaturas nas quais há um aumento gradativo da pureza do cobre obtido. Estas operações podem ser, ou não, seguidas de um refino eletrolítico que proporciona um cobre 99,9% puro. (SILVA, 2010). Embora eficaz e viável, este processo, que é o mais antigo método de obtenção do cobre, está enfrentando condições cada vez mais restritivas devido ao elevado custo de investimento, às restrições ambientais e ao fato de ser incapaz de tratar minérios com baixo teor de cobre (ANDRADE *et al.*, 1997 *apud* SILVA, 2010).

A hidrometalurgia é utilizada para processar principalmente os minérios oxidados de cobre. O processo hidrometalúrgico consiste basicamente na lixiviação e outras operações de preparação do minério e recuperação do cobre contido na solução lixiviada, como, por exemplo, através da extração por solvente (RIBEIRO, 2001, *apud* SILVA, 2010)

De acordo com NORGATE e JAHANSHAH (2010, *apud* SILVA 2010), cerca de 80% do cobre extraído no mundo é proveniente de minerais sulfetados. Estes minerais possuem características que não os permitem serem facilmente dissolvidos em meio aquoso, necessitando de processos pirometalúrgicos para sua extração e/ou de processos de beneficiamento que formam produtos intermediários oxidados, que são suscetíveis à hidrometalurgia. Usualmente, antes de qualquer das rotas de extração, os minerais sulfetados passam por uma etapa de concentração como, por exemplo, a flotação. Os restantes 20% do cobre produzido vem dos minerais oxidados. Estes, em sua maioria muito solúveis, sofrem tratamentos hidrometalúrgicos.

É importante ressaltar, entretanto, que a associação das espécies minerais é que vai determinar o detalhamento do processo. Os sulfetos, por exemplo, costumam apresentar algum grau de oxidação que, além de natural do minério na jazida, é incrementada com o manuseio durante a lavra, estocagem e beneficiamento, assim como a presença de oxidação nos minérios sulfetados podem ocasionar problemas de flotabilidade. Por outro lado, cobre na forma de sulfetos, eventualmente presentes no minério oxidado, é de difícil solubilização em solução ácida fraca. Em ambos os casos, o resultado é a recuperação menor do cobre processado em minérios mistos (BERALDO, 1981).

Métodos alternativos, como a lixiviação bacteriana de sulfetos, vêm sendo estudados há muitas décadas. Existem aplicações industriais significativas, mas surgiram novos procedimentos que dizem melhorar significativamente a lixiviação de sulfetos com a utilização de bactérias especificamente desenvolvidas para isso (GeoBiotics®). Estes métodos, inclusive, já vêm sendo aplicados industrialmente para lixiviar concentrados de cobre obtidos por flotação, e, assim, dispensando os processos pirometalúrgicos usuais (Geocoat®). Esta tecnologia foi desenvolvida para vários minérios sulfetados, inclusive auríferos (JOHANSSON, 1999).

2.3.1 Flotação

“Flotação é um processo de separação de partículas sólidas finamente moídas e que faz uso da diferença nas propriedades superficiais das mesmas.” BERALDO (1981).

Entende-se genericamente como “flotação” a flotação por espuma. Neste processo, grãos minerais imersos em meio líquido, usualmente água, são separados por um borbulhamento de ar que causa a separação das partículas pelo seu grau de hidrofobicidade. Para isso, são criadas condições favoráveis para aderência de bolhas de ar aos minerais desejados através da adição de determinados reagentes à polpa. Estes reagentes são classificados em três categorias principais: coletores, espumantes e moduladores (BERALDO, 1981).

Coletores criam uma película na superfície do material que se deseja flotar. Tal película aumenta o grau hidrofóbico do grão, facilitando a aderência das bolhas de ar.

Os espumantes são compostos orgânicos que, ao serem adsorvidos na interface líquido/ar, aumentam a resistência e estabilidade da espuma melhorando, assim, as condições de adesão dos minerais coletados às bolhas de ar.

De acordo com BERALDO (1981), moduladores ou modificadores são reagentes utilizados para aumentar a eficiência e seletividade do processo, tais como:

- reguladores de pH: que ajustam o pH da polpa no ponto mais conveniente à ação do coletor;
- depressores: são reagentes seletivamente adsorvidos por minerais que não se deseja coletar, dificultando a flotação destes;
- ativadores: são reagentes inorgânicos que possibilitam ou melhoram a ação do coletor sobre o mineral que se deseja coletar. Por exemplo, ativação dos oxidados de cobre por meio de sulfeto de sódio.

Antes que ocorra a flotação existe uma série de operações de tratamento ao minério que devem ser realizadas, são elas: britagem, moagem e peneiramento. Estas operações têm como objetivo principal reduzir o tamanho dos grãos do material que foi lavrado para atingir uma granulometria adequada e satisfatória, com a obtenção de um grau de liberação dos minerais, suficiente para o processo de flotação posterior.

Diferentemente dos minerais sulfetados, a flotação de minerais oxidados de metais não-ferrosos com os coletores usuais é difícil. Ao longo dos anos, muitos métodos foram desenvolvidos como tentativas de flotar os minerais oxidados. Porém, apenas alguns minérios responderam com relativo sucesso a tais métodos, o que ocasionou o estudo e desenvolvimento de outros processos para o seu aproveitamento, como a lixiviação.

2.3.2 Lixiviação

A lixiviação é um método hidrometalúrgico e pode ser definida como um processo de extração de uma substância presente em componentes sólidos através da sua dissolução num líquido. De modo geral, usa-se o termo para indicar qualquer processo de extração ou solubilização seletiva de constituintes químicos de uma rocha, mineral, depósito sedimentar, solo, entre outros, pela ação de um fluido percolante.

Segundo KORDOSKY (2002), em 1968 havia somente dois processos de lixiviação utilizando ácido sulfúrico diluído. O primeiro processo, a lixiviação em tanques (*vat leaching*) de minério oxidado de alto teor era complementada pela eletrodeposição do cobre diretamente da lixívia, produzindo cátodos de cobre de baixa qualidade a um custo relativamente alto. Em 1968, a disponibilidade de minérios de cobre oxidado de alto teor começou a decrescer e a utilização do processo de lixiviação em tanques começou a declinar.

O segundo processo, lixiviação em pilhas de minérios de baixo teor de óxidos e/ou sulfetos, seguido pela precipitação de cobre de baixa qualidade sobre superfície de sucatas de ferro, era praticado em minérios cujos teores de cobre eram demasiado baixo para a lixiviação em tanques. Isto incluía minério constituído de minerais oxidados ou minério com baixa quantidade de sulfetos, considerado de teor marginal, e que eventualmente deveriam ser removidos para expor o minério de mais alto teor, subjacente. O cobre recuperado pela lixiviação de minérios com baixos teores era

considerado um bônus e pouco esforço foi destinado para entender o processo de lixiviação ou para melhorar a recuperação do cobre. Embora alguns estudos fundamentais estivessem acontecendo, a lixiviação era uma arte pouco praticada e pouco se fazia para torná-la uma boa prática científica.

Naquele ano, a indústria do cobre, em sua totalidade, não acreditava que grandes quantidades de cobre de alta qualidade pudessem ser produzidas por hidrometalurgia. Mas foi também em 1968 que nas instalações da mina Rancher's Bluebird, no Arizona, EUA, iniciou-se a primeira planta de extração por solvente, com tecnologia L/SX/EW – Lixiviação / Extração por solvente / Eletrodeposição (*Leaching / Solvent Extraction / Electrowinning*), com modestas expectativas de sucesso. Esta simples idéia resultou numa tecnologia pela qual 2,2 milhões de toneladas de cátodos de cobre de alta pureza foram produzidas no ano de 2000 (KORDOSKY, 2002).

A lixiviação de minerais de cobre oxidados é usualmente feita com soluções de ácido sulfúrico, por uma combinação de questões de economia e eficiência. Dentre os minérios oxidados de cobre existem espécies que são caracterizadas pelo tempo de lixiviação do minério, por exemplo: espécies de rápida lixiviação e espécies de médio tempo de lixiviação. A Tabela 2.1 apresenta exemplos de reações químicas entre minérios de cobre e ácido sulfúrico.

Tabela 2.1: Exemplos de reações de minérios de cobre com ácido sulfúrico.

Minério	Reações Químicas
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O} + \text{CuS}$

Existem também lixiviações alcalina e sob pressão, mas não são normalmente aplicadas diretamente em minérios. Segundo SILVA (2010), no processo de lixiviação sob pressão o minério é alimentado juntamente com o solvente em uma autoclave, onde o cobre e algumas impurezas são dissolvidas. Este processo é indicado para minérios mais complexos e possui um alto custo de operação. Por condições econômicas, os processos alcalinos e sob pressão são aplicáveis, apenas, para altas concentrações de cobre, como no caso de concentrados de sulfetos desse metal.

Óxidos, carbonatos e silicatos são mais facilmente solubilizáveis em condições normais de pressão e temperatura. Sulfetos podem também ser lixiviados, porém, na maioria dos casos, esse processo é mais lento que no caso dos não sulfetos. Por esta razão, dependendo dos minerais de cobre presentes na rocha, escolhe-se, após os devidos testes indicativos, o processo mais indicado, seja ele flotação ou lixiviação (DOMIC, 1982).

Ocasionalmente, minérios suficientemente ricos em sulfetos e oxidados podem justificar uma combinação de ambas as rotas – lixiviação seguida de flotação, ou vice-versa – mas, via de regra, os minérios mistos representam uma menor eficiência de processamento.

Da mesma forma que no processo de flotação, a fragmentação do minério para o processo de lixiviação deverá ser conduzido para proporcionar uma boa exposição da superfície dos minerais para permitir, neste processo, uma melhor reação com a solução lixivante. A complexidade desta preparação dos minérios depende do método de lixiviação a ser utilizado.

De acordo com DOMIC (1982), CATANACH (1976) e VILLAS BOAS *et al.* (1980), os métodos mais convencionais para lixiviação de minérios contendo oxidados de cobre são: lixiviação em aterros (*dump leaching*), lixiviação em pilha (*heap leaching*), lixiviação em tanques (*vat leaching*), lixiviação em tanques com agitação (*agitation leaching*) e lixiviação “*in situ*” (*in situ leaching*). Cada qual tem suas vantagens em determinadas condições de aplicação.

a) Lixiviação em Aterros:

A lixiviação em aterros, em geral, é realizada sobre pilhas construídas com o material extraído diretamente da mina, sem nenhum tratamento prévio ou cominuição. Muitas vezes, as rochas apresentam uma mistura de oxidados e sulfetados de cobre que podem ser lentamente solubilizados. Uma solução de ácido sulfúrico com pH entre 1 e 2 é aspergida sobre a superfície do aterro e a lixívia é recolhida por canaletas construídas ao pé do aterro.

Um grande problema desse método é a criação de caminhos preferenciais para o escoamento da solução lixivante ao longo da pilha, fenômeno também chamado *channeling*, deixando parte do minério sem contato com a solução e, portanto, sem lixiviar.

b) Lixiviação em Pilhas:

A lixiviação em pilhas utiliza minérios britados grosseiramente, organizados em pilhas sobre um terreno impermeabilizado com argila, asfalto ou lâminas de PEAD (polietileno de alta densidade) ou PVC (policloreto de vinila). Sob as pilhas é disposta uma rede de tubos plásticos perfurados que servem de dreno para a solução percolada. Quando a taxa de extração se reduz, evidenciando baixa concentração de cobre na lixívia, novas camadas de minério podem ser sobrepostas às pilhas, podendo atingir dezenas de metros de altura.

Assim como na lixiviação em aterros, também existe o problema da criação de canais preferenciais de escoamento. Outro problema é causado pelas partículas finas resultantes da britagem, juntamente com sais de cobre e ferro que precipitam por saturação da lixívia. Tais partículas são carregadas pela percolação do líquido e se acumulam entre os grãos ou nos interstícios dos mesmos, no caso dos sais precipitados, dificultando o escoamento e prejudicando a coleta de lixívia.

Uma variação da Lixiviação em Pilhas é denominada de Lixiviação em Leito Fino, ou Processo TL. Neste processo, o minério, que é britado mais finamente antes de ser organizado em pilhas, recebe uma carga de ácido concentrado e repousa por cerca de 24 horas. Esse condicionamento proporciona intensa lixiviação inicial e aumenta a porosidade da pilha. Somente após o repouso o mesmo é organizado em pilhas de no máximo 3m de altura; deste modo, apesar do manuseio constante de material, a velocidade de lixiviação permanece alta e existe um melhor controle do fluxo. Várias

pilhas dispostas lado a lado são operadas em sequência, de forma que sempre há uma pilha sendo formada e outra descarregada. A Figura 2.4 apresenta um modelo de organização das pilhas frequentemente utilizado, a qual mostra que as pilhas são dispostas sobre uma inclinação no solo, de modo que a lixívia escorra por gravidade para a calha de coleta.

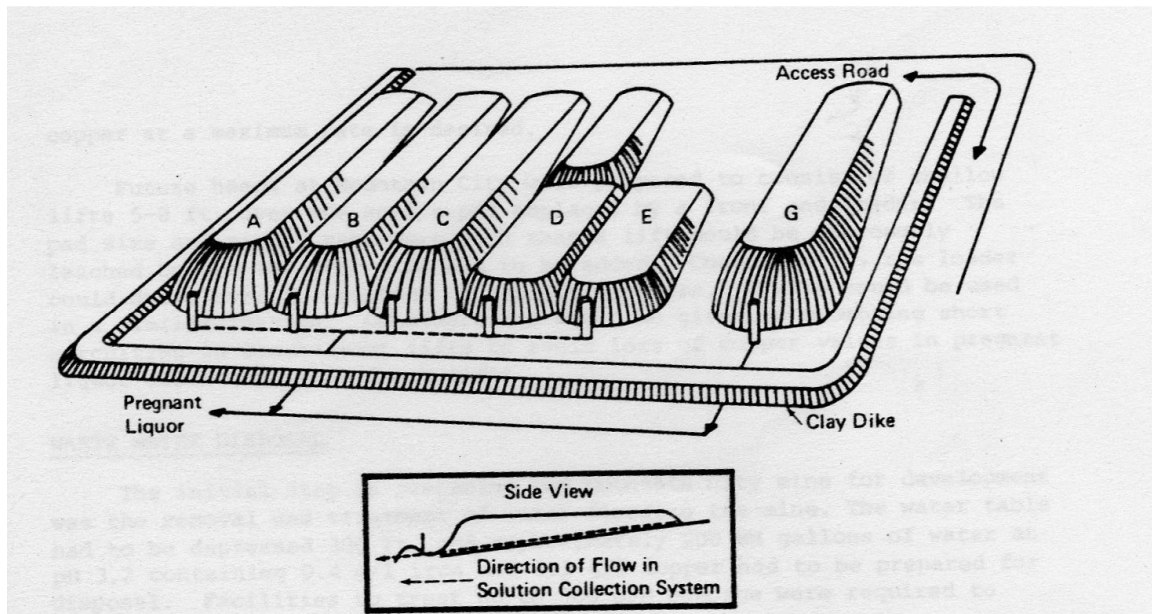


Figura 2.4: Desenho esquemático de um sistema de lixiviação em pilhas. Fonte: CATANACH, 1976.

c) Lixiviação em Tanques:

Esse método de lixiviação ocorre dentro de grandes tanques de concreto armado. A maior contribuição deste método reside no fato de que o minério fica constantemente em contato com a solução ácida lixiviante. Apesar de ser o método mais indicado para minérios mistos de oxidados e sulfetados de cobre, os altos custos deste método só se justificam se o minério possuir muito alto teor de cobre.

d) Lixiviação em Tanques com Agitação:

Este processo só é aplicável para minérios de alto teor de minérios oxidados de cobre e que possam conter também significativos teores de cobre na forma de sulfetos que podem ser posteriormente flotados.

Com o minério moído ou britado finamente é constituída uma polpa com solução de ácido sulfúrico a qual é alimentada em tanques, em geral de aço inox, onde é agitada por algumas horas. A fração sólida é separada por peneiras e decantadores para ser descartada ou reaproveitada, no caso de conter sulfetos.

Existem também tanques agitados por aeração. Estes são chamados “pachucas”.

e) Lixiviação *in situ*:

O processo *in situ* refere-se à solubilização do cobre diretamente na jazida por meio de injeção da solução de ácido sulfúrico e o recolhimento da lixívia formada, por percolação na rocha, em poços coletores.

Devido ao seu alto investimento, este método de lixiviação só é aplicável em situações especiais onde os minerais de cobre estão contidos em uma matriz rochosa de boa permeabilidade.

Estudos de caso de plantas em operação industrial realizados por CATANACH (1976) utilizando lixiviação em pilhas, registram consumos de ácido variando entre 6 e 10 kg de ácido por kg de cobre recuperado. O autor também registra que tais consumos eram satisfatórios na determinada época, e a relação de preços entre o cobre e o ácido justificava as operações. Um estudo de caso apresentado por DOMIC (1980), por sua vez, utilizando lixiviação TL, mostra um consumo de 7 kg de ácido por kg de cobre; neste caso, o autor julga tal valor insatisfatório.

De acordo com IASILLO e SCHLITT (1999), tipicamente 10 ou 20 kg de ácido sulfúrico de alta concentração por tonelada de minério bruto oxidado são suficientes para processar uma pilha de lixiviação (*heap*) por um período de aproximadamente 10 dias.

2.3.3 Métodos de coleta do cobre de soluções ácidas

Qualquer dos processos de lixiviação de cobre anteriormente descritos produz soluções contendo cobre na forma iônica – PLS (*Pregnant Leaching Solution*), em concentrações que podem variar entre 1 e 20 g/l – ou, eventualmente, mais que isso. Mas, as lixívias estão carregadas, também, de uma grande quantidade de outros íons de elementos dissolvidos da rocha durante a solubilização dos minerais de cobre, principalmente o ferro.

A aplicação do processo eletrolítico sobre lixívias impuras, mesmo que com altas concentrações de cobre, produz um cátodo de cobre de qualidade inferior. Para obtenção de cobre metálico de boa qualidade é necessário recorrer a algum processamento complementar, anterior à eletrodeposição.

1. Produção de Cobre Cimento:

Anteriormente ao desenvolvimento da extração por solvente, a cementação era o método mais utilizado para recuperação do cobre a partir de lixívias ácidas. Esse método é efetuado pelo contato da solução ácida carregada de íons cobre com o ferro na forma sólida. Isso era obtido agitando-se a lixívia em tambores rotativos carregados com sucata de ferro. Durante o processo, ocorre o deslocamento do ferro metálico (Fe^0) para a solução, enquanto os íons cúpricos se transformam em cobre metálico, se depositando sobre as peças de ferro. Essas peças revestidas de cobre cimento, como é chamado, servem de ânodo em um processo eletrolítico para completar a extração.

Tal método tem como principais desvantagens um alto consumo de ácido, devido à dissolução do Fe^0 ; o cobre produzido é impuro; o ferro em solução não pode ser recuperado e a solução efluente do processo, por sua composição química, constitui um problema ambiental.

2. Extração por Solvente – Processo SX

A extração por solvente é a captura seletiva de íons de cobre de uma fase fluida para outra fase fluida. É a coleta de íons divalentes de cobre de uma solução aquosa para uma fase orgânica contendo extratantes quelantes (extração) e, num segundo momento, uma re-extração da fase orgânica para outra fase aquosa (*stripping*). Extratantes quelantes

podem ser definidos como: “*extratantes, catiônicos líquidos que contêm na molécula um grupo complexante que coordena o cátion metálico, conferindo um elevado grau de seletividade à ação.*” (VILLAS BOAS *et al.*, 1980).

Normalmente, a fase aquosa inicial é um licor de lixívia de cobre, impura e diluída. A fase orgânica responsável pela extração seletiva tem formulações patenteadas por dois produtores, tendo os nomes comerciais de LIX® ou de Acorga®, dependendo da companhia de origem. O *stripping* é feito com um eletrólito praticamente puro e com alta acidez. Esta solução é diretamente eletrolisada, produzindo um cátodo de cobre de alta pureza.

Segundo KORDOSKY (2002), existem duas classes distintas de reagentes de extração modernos: Ketoximas e Aldoximas. Possuem, entre si, características um pouco diferente no que se refere à recuperação e à seletividade do cobre. Modernamente, utilizam-se misturas das duas classes, resultando em bons resultados nessas duas propriedades, além de outras qualidades desejáveis como estabilidade e eficiência mesmo em condições variáveis de pH, temperatura e outras variáveis que possam atuar no processo. A Figura 2.5 apresenta a estrutura química destes reagentes, assim como suas diferenças estruturais e seu nome comercial.

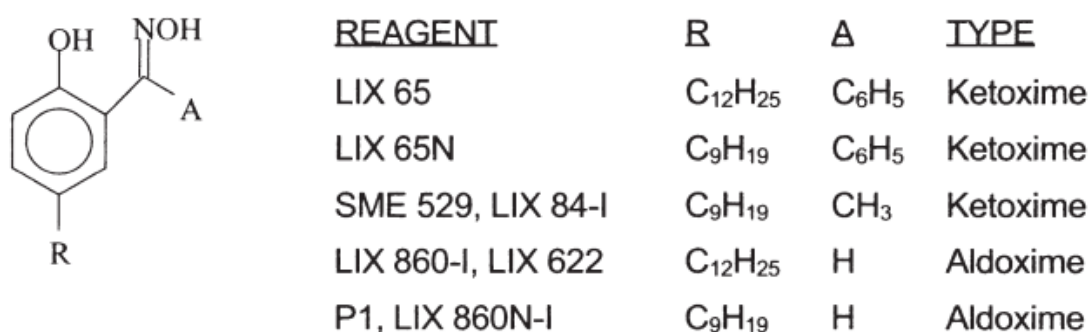


Figura 2.5: Estrutura geral de moléculas usadas na recuperação de cobre. Fonte: KODORSKY, 2002

A Figura 2.6 apresenta o complexo formado na captação do cobre por duas moléculas de oxima (ketoxima ou aldoxima), durante a extração por solvente.

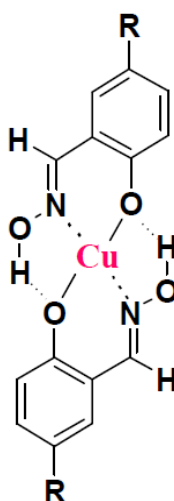


Figura 2.6: Complexo Oxima/Cobre. Fonte MOORE *et al.*, 1999

Esquemáticamente, as plantas comerciais de extração de cobre por solvente possuem o fluxo de operação mostrado na Figura 2.7, onde: (1) a pilha constituída de minério de cobre é aspergida com solução diluída de ácido sulfúrico. A percolação do ácido dissolve o cobre e a lixívia é conduzida a uma bacia de captação. (2) Tanque onde é estocada a lixívia de cobre coletada. (3) Equipamentos de mistura e decantação onde a lixívia entra em contato com o reagente de extração. Normalmente essa etapa pode se desenvolver em dois ou mais estágios. A fase orgânica carregada com o cobre segue para o passo 4, enquanto a solução aquosa tem seu teor de ácido restabelecido e retorna à pilha de minério para seguir o processo de lixiviação. (4) Nova etapa de equipamentos de mistura e decantação; nesta fase, ocorre o *stripping* e é proporcionado o contato da fase orgânica carregada com o eletrólito ácido, que contém ácido sulfúrico, responsável pela re-extração do cobre. (5) Unidade de tanques de eletro-deposição, onde o cobre é depositado em um cátodo com 99,99% de cobre.

Cu L/SX/EW Circuit

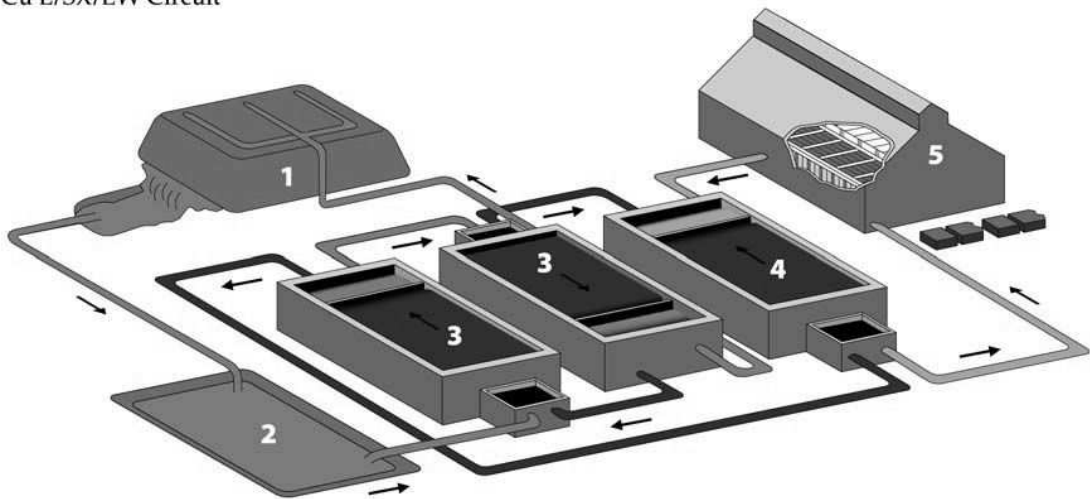


Figura 2.7: Circuito esquemático: Lixiviação em Pilhas – Extração por solvente – Eléto-deposição.

3 Materiais e Métodos

A execução dos experimentos foi realizada pelo Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM da UFRGS, conforme planejamento realizado pela empresa Geocenter – Consultoria e Projetos Ltda.

3.1 Coleta da amostra

A matéria prima para estes experimentos foi coletada de uma ocorrência em Caçapava do Sul - RS. A Figura 3.1 mostra a localização geográfica aproximada da ocorrência.

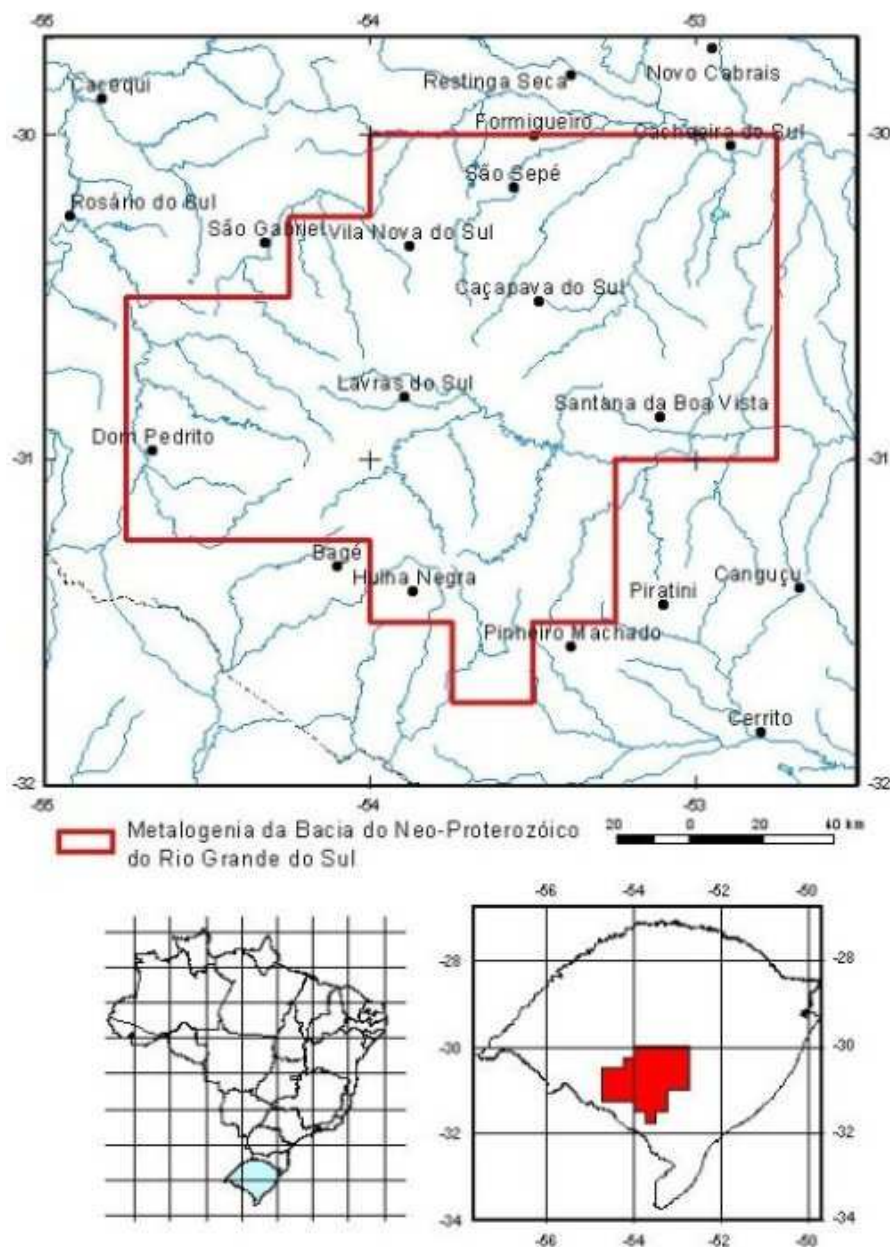


Figura 3.1: Região das principais ocorrências de cobre no estado do Rio Grande do Sul – Fonte: CPRM

A amostra para realização dos ensaios foi constituída por material proveniente de trincheiras abertas pela pesquisa geológica (com cerca de 2 m de profundidade), caracterizando-se, portanto, como material superficial. Tal camada de minério oxidado se

localiza sobre uma camada extensa e profunda de minérios sulfetados de cobre, objetos de pesquisa paralela, cujos resultados não dizem respeito à essa pesquisa. Os minerais oxidados de cobre eram, principalmente, malaquita e crisocola, sendo visíveis, entretanto, alguns sulfetos de cobre. A Figura 3.2 mostra a ocorrência de minério oxidado na superfície.



Figura 3.2: Afloramento de minério oxidado.

Com base nas dimensões dos minerais observadas a partir de análises ao microscópio, se identificou que os minerais de cobre contidos na rocha eram, quase que em sua totalidade, menores que 106 micrômetros (malha Tyler 150). Esta dimensão também pode ser chamada de malha de liberação, a partir da qual a grande maioria dos minerais de cobre estará exposta para lixiviação.

A fragmentação da amostra foi realizada para obter-se um produto aproximadamente nessa condição ou menor para que a maior superfície possível dos minerais de cobre fosse exposta. Procurou-se evitar, entretanto, a geração de partículas muito finas, pois nas condições operacionais em produção, o excesso de finos prejudica o fluxo da solução lixiviante através da pilha.

3.2 Preparação das amostras

Inicialmente, as amostras foram britadas em britador de mandíbulas, seguido por britador de rolos até que todo o material estivesse abaixo de 3 mm. O produto da britagem foi dividido em quarteador tipo Jones até a obtenção de alíquotas de aproximadamente 1 kg.

Foram conduzidos diversos procedimentos de moagem em moinho de bolas, com diferentes tempos de operação e os produtos foram peneirados em malha de 106 micrômetros. Desta forma determinou-se a curva de moagem “versus” tempo, a qual permitiu definir-se que o tempo de 40 minutos produz um material com cerca de 80% passante na malha 150 mesh Tyler, considerada, a “priori”, adequada para os processos planejados.

3.3 Ensaios

3.3.1 Ensaios de flotação

O plano de trabalho foi desenvolvido da seguinte maneira:

- com 3 alíquotas, cada uma composta por 1000 g da amostra moída, foram testadas 3 dosagens de agente sulfetizante, ativador (Na_2S), com dosagens pré-fixadas de coletor (ditiofosfato) e de espumante (MIBC). Foram, portanto, realizados 3 ensaios de flotação.

Reagentes utilizados:

- sulfeto de Sódio (Na_2S) – agente modificador de superfície para os óxidos.
- ditiofosfato de Sódio (O-diisobutil fósforo tionato de sódio) – agente coletor de sulfetos. Responsável por aumentar a aderência do grão à bolha de ar.
- metil isobutil carbinol (MIBC) – agente espumante. Responsável por aumentar a tensão superficial das bolhas, de modo que permaneçam estáveis e não estourem quando atinjam a superfície.

Para os ensaios, foi utilizada uma célula Denver, modelo LA 500.

A polpa foi constituída de 30% de sólidos em peso com água ($\text{pH} \approx 7,0$) e posta em agitação a 900 rpm na célula de flotação. Durante a agitação foram adicionados os reagentes, de acordo com a seguinte sequência:

- Na_2S (para oxidados) (mais 3 minutos de agitação)
- Coletor (mais 5 minutos de agitação)
- Espumante (mais 3 minutos de agitação)

Após a etapa de condicionamento dos reagentes, a rotação foi elevada a 1000 rpm e aberta a válvula de controle de adição de ar forçado, dando início à flotação propriamente dita, mantida pelo tempo de 10 minutos, durante os quais era coletado todo o produto flutuado.

3.3.2 Ensaios de lixiviação ácida

Uma vez determinado que o minério em pesquisa contenha suficiente quantidade de cobre lixiviável para merecer uma investigação mais apurada, alguns tipos de testes dinâmicos podem ser facilmente realizados. Esses testes são, às vezes, realizados até durante a fase de operação, para determinar se o material que está sendo lavrado é passível de ser processado.

O procedimento que foi utilizado é uma adaptação do chamado “teste de garrafa” (*bottle roll test*), pois pode ser realizado com a mistura de minério com a solução lixiviante no interior de garrafas de vidro submetidas a rotações, utilizando-se equipamentos apropriados e que produzem uma agitação suave. No caso destes ensaios, produzidos em laboratório, a agitação foi conduzida em copos tipo Becker, utilizando-se agitadores magnéticos com rotação moderada.

Tem sido demonstrado que os procedimentos no teste de garrafa proporcionam resultados que podem ser aproximadamente reproduzidos num processo industrial de agitação em tanques. No teste em garrafas os sólidos permanecem em movimentação contínua e cria-se uma interface para areação da polpa. A intensidade de agitação não deve ser considerada uma variável nesta fase de ensaios (IASILLO e SCHLITT, 1999).

O objetivo nestes ensaios era observar, preliminarmente, a sensibilidade do cobre contido no minério da zona de minerais oxidados ao processo de lixiviação ácida, sua solubilização e a quantidade de ácido consumida aproximada.

Esses dados eram necessários para a definição dos parâmetros para testes de coluna, a próxima etapa de ensaios, para definição dos critérios de projeto para a instalação do processo industrial de lixiviação.

Com os resultados dos testes buscou-se determinar:

a) qual a fração do cobre contido na amostra da região da ocorrência em pesquisa geológica, identificada como predominantemente composta de minerais de cobre oxidados (próxima à superfície), que pode ser solubilizada por lixiviação rápida em solução fraca de ácido sulfúrico.

b) qual o consumo de ácido sulfúrico aproximado por unidade de cobre solubilizado.

Os testes de solubilização do cobre contido em amostras foram realizados de acordo com o seguinte procedimento:

- preparação de 500 ml soluções de ácido sulfúrico em água em concentrações de 10, 20 e 30 g/l.
- emersão de 50 g de minério da amostra e agitação leve com agitador magnético por períodos de 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 e 30 minutos.
- amostras da solução foram retiradas ao final de cada tempo, filtradas e analisadas para cobre em solução, pelo método de absorção atômica.
- a amostra de sólidos residuais foi filtrada e lavada com água e analisadas para cobre residual.
- o consumo aproximado de ácido sulfúrico durante os ensaios foi sendo aferido pela variação de pH.

4 Resultados

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados.

4.1 Análise Granulométrica

O resultado da análise granulométrica do minério submetido aos testes de flotação e lixiviação é mostrada na Tabela 4.1 e na Figura 4.1:

Tabela 4.1: Distribuição granulométrica da amostra

Tamanho das partículas (mm)	% massa acumulada
+0,25 mm	1,43
+ 0,149 mm	10,73
+ 0,105 mm	19,23
+ 0,062 mm	30,10
+ 0,037 mm	39,83
-0,037 mm	60,17

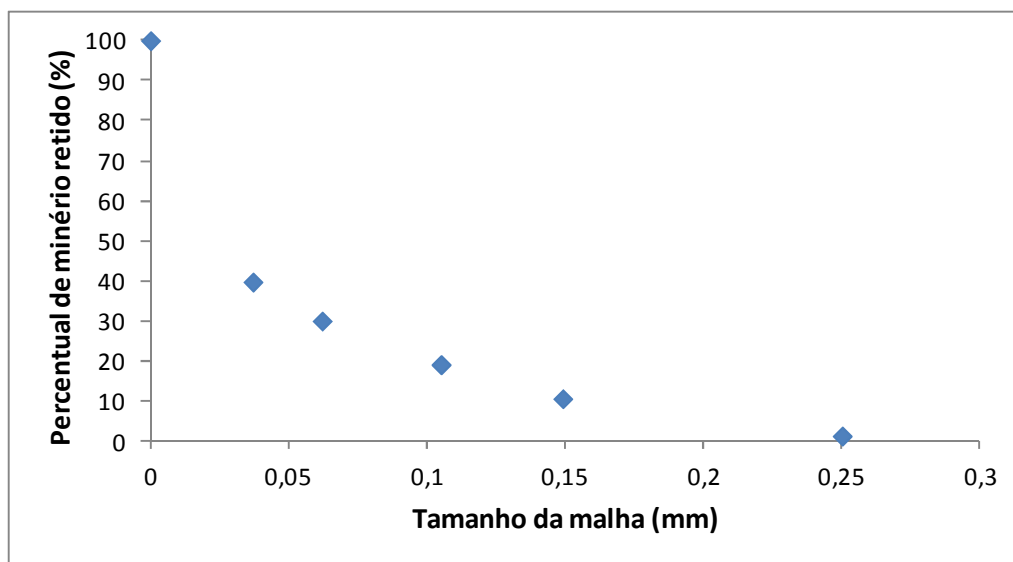


Figura 4.1: Distribuição Granulométrica das amostras.

Como discutido anteriormente, escolheu-se um tempo de moagem de 40 min que resulta em 80% do minério passante na peneira de 0,105 mm, que corresponde a 150 mesh Tyler, porém com a menor formação de finos possível.

O teor médio das amostras ensaiadas foi de 0,670% de cobre em massa.

4.2 Ensaios de flotação

As condições e resultados dos ensaios de flotação são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros operacionais e metalúrgicos dos testes de flotação.

Teste	Coletor (g/t)	Espumante (g/t)	Na ₂ S (g/t)	Teores Finais			Recuperação % Cu
				Alimentação (%Cu)	Concentrado (%Cu)	Rejeito (%Cu)	
FC 11	25	30	750	0,68	1,07	0,62	21,12
FC 12	25	30	2000	0,66	1,18	0,50	40,86
FC 13	25	30	3000	0,66	1,11	0,47	49,08

Como pode ser observado na Tabela 4.2, os testes de flotação de óxidos de cobre ativados com sulfeto de sódio mostraram baixa recuperação, mesmo com quantidades excessivas de sulfetizante (Na₂S), indicando, em princípio, ser este um processo inadequado para o minério pesquisado.

4.3 Ensaios de lixiviação

Na Tabela 4.3 são mostrados os resultados finais com relação à recuperação de cobre da sequência de 3 testes de lixiviação (LX1, LX2 e LX3), anteriores à lavagem dos sólidos residuais.

As recuperações foram calculadas a partir da seguinte equação:

$$\text{recuperação de cobre} = \frac{\text{massa de cobre alimentada} - \text{massa de cobre residual}}{\text{massa de cobre alimentada}}$$

Os teores de cobre foram determinadas por absorção atômica, os valores das massas de cobre foram calculadas pelo produto dos teores pelas respectivas massas de cada produto.

Tabela 4.3: Percentuais de recuperação de cobre das amostras lixiviadas, em cada ensaio.

	LX-1	LX-2	LX-3	L 1-3
Minutos	Recuper.	Recuper.	Recuper.	Média
0	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
0,5	14,4%	18,6%	22,7%	18,5%
1	16,9%	25,0%	23,8%	21,9%
2	22,8%	27,3%	24,3%	24,8%
4	24,1%	29,0%	36,4%	29,9%
8	38,2%	29,5%	37,3%	35,0%
16	42,3%	34,6%	48,3%	41,7%
30	50,7%	49,6%	48,8%	49,7%

Pode-se perceber na Tabela 4.3, que o valor final de recuperação de cobre das amostras após 30 minutos são muito próximos. O desenvolvimento das curvas de recuperação do cobre ao longo do tempo diferiu levemente, como apresentado na Figura 4.2, porém a tendência das curvas é muito similar. Na figura 4.2, as linhas descontínuas foram inseridas a fim de melhor visualização desta tendência.

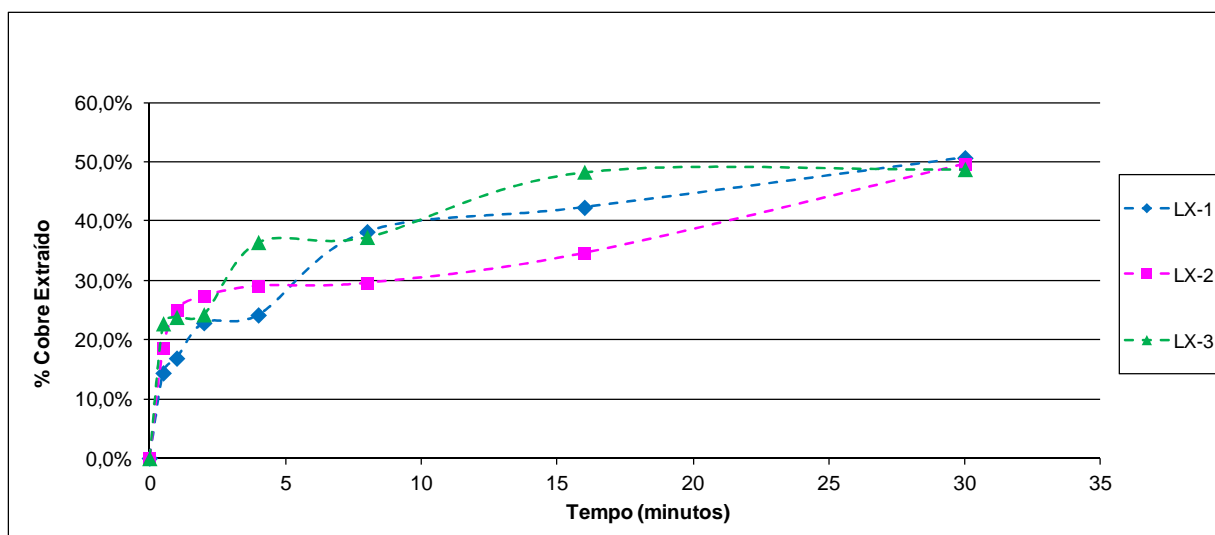


Figura 4.2: Curvas de lixiviação das amostras de cobre no tempo

Na Tabela 4.4 segue um resumo dos resultados obtidos nestes testes, após a lavagem dos sólidos residuais, e também o resultado final de consumo de ácido sulfúrico.

Tabela 4.4: Solubilização do cobre e consumo específico de H_2SO_4 .

Teste	Solução $g H_2SO_4/l$	Massa (g)	Teor Inicial Cu (%)	Teor Final Cu (%)	Cobre Extraído Após Lavagem (%)	Consumo específico de ácido $g H_2SO_4/g Cu$
LX 1	10	48,80	0,683	0,290	57,54	11,70
LX 2	20	49,00		0,216	68,37	10,10
LX 3	30	48,87		0,206	69,80	9,80

Comparando os resultados da Tabela 4.3 com os resultados da Tabela 4.4 pode ser observado que uma significativa quantidade de cobre extraído durante a lixiviação se encontra aderido aos sólidos residuais, resultando num aumento médio de 15,3% de cobre recuperado.

Os testes LX 1, LX 2 e LX 3 apresentaram resultados compatíveis e consumo específico de ácido sulfúrico na mesma ordem de grandeza. Lembrando que, neste estudo, o objetivo era obter um consumo aproximado e a ordem de grandeza deste consumo de ácido sulfúrico.

Segundo HOLMES *et al.* (1976), uma planta de lixiviação em tanques agitados quando em fase de planejamento estimava um gasto com ácido sulfúrico de aproximadamente US\$97 por tonelada de cobre extraído (considerando as conversões monetárias para cotação do ano de publicação). Porém com o funcionamento da planta piloto o gasto foi reduzido a aproximadamente US\$58 devido à mudança de escala, correspondendo a cerca de 60% do valor estimado. Tal redução no gasto indica claramente uma redução no consumo de solução ácida. Visto que os resultados do tipo de experimento realizado no presente estudo podem ser aproximados aos de um tanque por agitação, existe uma

considerável probabilidade de que o consumo de ácido em planta piloto, se utilizada a lixiviação em tanques agitados, seja reduzido em comparação com o consumo de ácido obtido neste ensaio.

A Figura 4.3 mostra a evolução da solubilização do cobre ao longo dos ensaios (média dos três ensaios realizados). O desenvolvimento da curva parece indicar uma possível continuidade do processo além do tempo de duração dos testes.

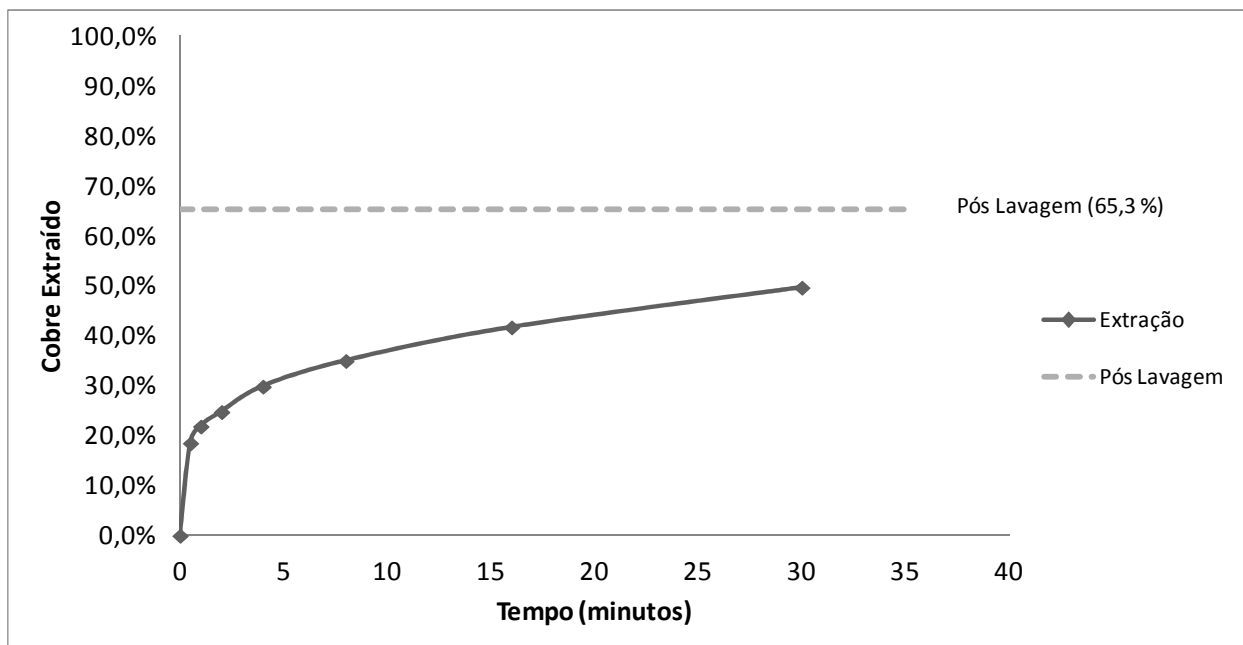


Figura 4.3: Solubilização do cobre no tempo.

Analisando a curva apresentada na Figura 4.3, pode-se perceber que há uma grande quantidade de minério que lixivia rapidamente, resultando na elevação íngreme observada no tempo de 0 a 1 minuto. Isso pode evidenciar uma quantidade apreciável de espécies de lixiviação rápida, provavelmente também influenciada pelo alto gradiente de concentração inicial entre sólido e solução; a continuidade da elevação do percentual de extração com o tempo indica também a presença de espécies de minerais oxidados de lixiviação mais lenta e de sulfetos.

Um estudo de caso descrito por HOLMES *et al.* (1976), relata o planejamento de uma planta piloto de lixiviação na qual o minério processado continha espécies com variados tempos de lixiviação necessários e, portanto, as condições de lixiviação deveriam ser otimizadas entre a máxima extração das espécies mais lentas e o alto consumo de ácido sulfúrico. A lixiviação era realizada em “pachucas”. Através de testes em escala de bancada, foram definidos tempos de extração máxima de 3 horas para uma solução primária. Após a planta piloto entrar em funcionamento foi observado que não mais que um terço deste tempo seria necessário para atingir níveis ótimos de extração e consumo de ácido.

Os resultados de tempo de lixiviação apresentados HOLMES *et al.* (1976) podem ser comparados com os resultados do presente experimento satisfatoriamente se analisarmos a tendência da curva na Figura 4.3.

Segundo os estudos de caso mostrados por DAVENPORT (2002) sobre lixiviação com solução ácida pelo método lixiviação em pilhas, a recuperação de cobre em escala de

operação pode variar entre 53% e 80%, com tempos de lixiviação que variam entre 30 e 540 dias respectivamente. Em outro estudo apresentado por CATANACH (1976) observou-se resultados com variações de 17% a 61% de cobre recuperado com tempos de lixiviação de 60 a 373 dias de operação.

Os testes realizados nesta etapa de pré-avaliação foram adequados para obterem-se informações preliminares sobre a resposta da amostra ensaiada ao processo de lixiviação com solução fraca de ácido sulfúrico. Os dados obtidos, em sua maioria, são consistentes e as discrepâncias podem ser atribuídas à pequena escala adotada para o ensaio, o que pode ter ocasionado heterogeneidade entre as alíquotas de cada teste.

Segundo RAYNOLDS (1993), os erros admitidos nesta fase de pré-viabilidade são da ordem de 25 a 30 %, como pode ser observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Níveis de precisão e de engenharia concluída em relação às fases de um projeto.

Fase do Projeto	% Engenharia Concluída	Nível de Precisão (%)
Conceitual	0	± 50
Pré-viabilidade	0 – 30	25 – 30
Viabilidade	30 +	10 – 15
Detalhamento	60	± 5

A solubilização média de todos os ensaios, após a lavagem dos resíduos, ficou em de 65,3% do cobre total presente e o consumo médio de ácido ficou em de 10,53 g de H₂SO₄ por g de cobre extraído.

4.4 Viabilidade econômica

Uma breve comparação do preço do cobre com o preço do kg do ácido evidencia uma provável viabilidade econômica já na fase de testes de bancada. A Figura 4.4 mostra a variação do preço do cobre de 2005 a 2010 em dólares por tonelada, registrando uma tendência ascendente do preço por kg do metal. O preço do ácido de acordo com alguns fornecedores fica na média de US\$130 por tonelada. A Figura 4.5 apresenta um gráfico da variação do preço do ácido em dólares por tonelada. Tomando como base um consumo de 10 kg de ácido para 1 kg de cobre recuperado, o processo se torna economicamente viável se o kg de ácido for comercializado por qualquer valor menor que US\$700.

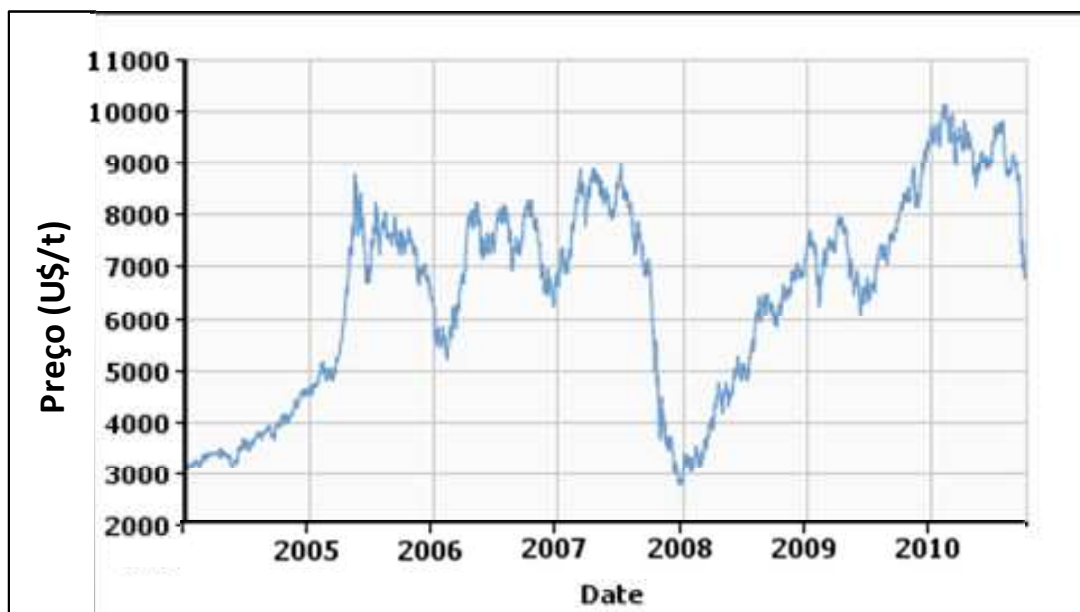


Figura 4.4: Preço do cobre – Fonte London Metal Exchange
<http://www.lme.com/copper_graphs.asp>

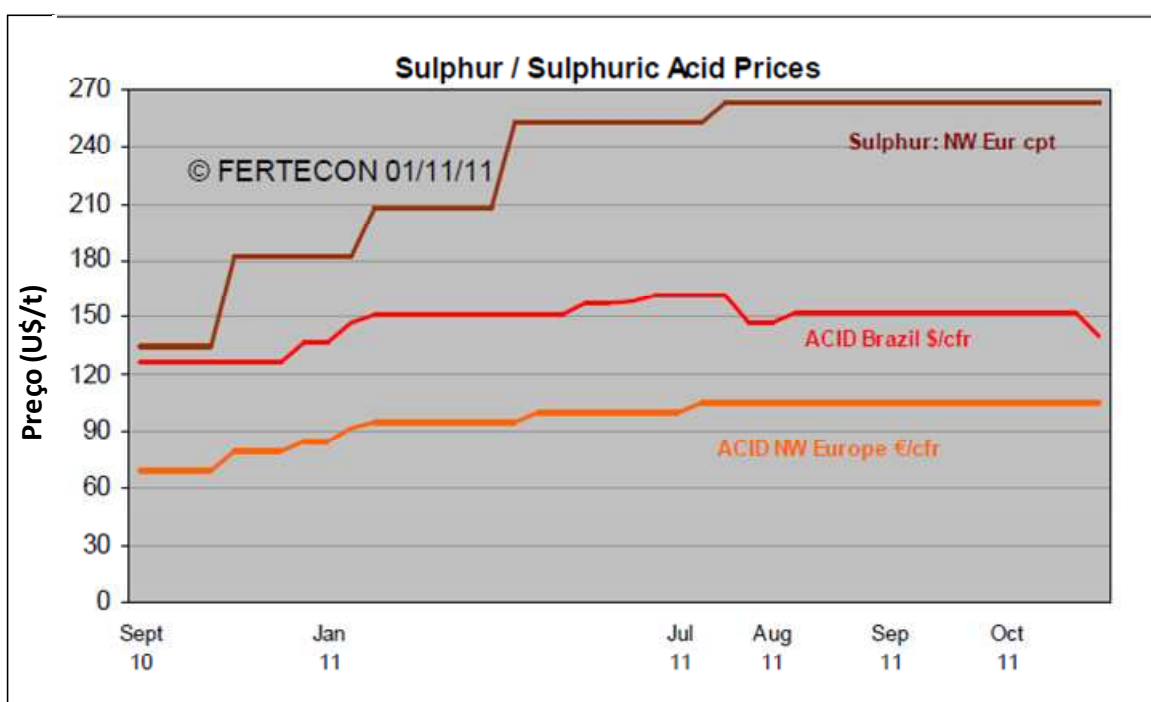


Figura 4.5: Preço do ácido – Extraído de Fertecon
<http://www.fertecon.com/latest_market_reports/FERTECON_latest_Sulphuric_Acid_market_report.pdf>

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O que se conclui a partir da análise dos resultados obtidos é que é viável tecnicamente e de interesse das empresas exploradoras seguirem a rota de pesquisa

realizando testes em planta piloto de extração do cobre a partir do minério oxidado por lixiviação ácida. Uma breve análise dos resultados dos testes de obtenção do cobre por flotação, utilizando amostras da mesma rocha, apenas confirma o que está registrado na literatura, ou seja, de que os percentuais de recuperação do cobre contido nos minérios oxidados são muito maiores quando lixiviados do que quando flotados.

Os valores de recuperação do cobre obtidos nos testes de lixiviação (em média 50%) estão na faixa dos valores de recuperação obtidos nas plantas em operação de lixiviação. Considerando que os resultados tendem a melhorar em uma operação real, pois o tempo de contato da solução lixiviante com o minério aumenta, os valores de recuperação para esse minério ainda continuarão dentro da faixa de valores aceitos e registrados na literatura.

Analisando os valores do consumo de ácido, pode-se perceber que estão no limite superior de consumo ou acima, dependendo do método de lixiviação escolhido. Porém, esse consumo tende a baixar muito em uma planta de operação, pois o ácido utilizado entra em contato com uma quantidade muito maior de minério do que no experimento, lixiviando uma quantidade superior de minérios com o mesmo volume de ácido.

A partir de uma análise de viabilidade econômica preliminar, foi possível observar que o processo sugerido também é viável economicamente.

É importante salientar que, embora os resultados sejam adequados para esta fase da pesquisa, deve ser considerada a importância de desenvolver-se um programa de testes de lixiviação em tempo mais longo, com recirculação de solução ácida, em colunas, para melhor caracterizar as condições desse processo e verificar-se a sua adequação ao minério.

6 Referências

BERALDO, J.L. **Concentração por Flotação**, exemplar pré-edição, p. 105-106, 11 e 41, 1981.

CATANACH, C.B. **Development and in place leaching of Mountain City chalcocite ore body**, *International Symposium on Copper Extraction & Refining*, 1976.

CPRM **Metalogenia da Bacia do Neo-proterozóico do Rio Grande do Sul** < <http://www.cprm.gov.br>>, Visitado em 11/11/2011.

DAVENPORT, W.G.; KING, M.; SCHLESINGER, M.; e BISWAS, A.K. **Extractive Metallurgy of Copper**, ed. 4, c. 17, 2002.

DOMIC, E.M. **Resultados Tecnico-Economicos de La Operacion Industrial Del Processo TL em Chile**, 1982.

DOMIC, E.M. e ALVAREZ, G.B. **Desarrollo y Perspectivas de La Sociedad Minera La Cascada Limitada**, 1980.

FERTECON

<http://www.fertecon.com/latest_market_reports/FERTECON_latest_Sulphuric_Acid_market_report.pdf> Visitado em: 18/11/2011.

GUERRA A.T. **Dicionário Geológico – Geomorfológico**, 3ªed, 1969.

HOLMES, J.A.; DEUCHAR, A.D.; STEWARD, L.N. e PARKER, J.D. **Design, Construction and Comissioning of the Nchanga Tailings Leach Plant**, *International Symposium on Copper Extraction & Refining*, 1976.

IASILLO, E. e SCHLITT, W.J. **Pactical Aspects Associated with Evaluation of a Copper Heap Leaching Project**, 1999.

JOHANSSON, V.S. *et al.* **Use of Geocoat Process for the Recovery of Copper from Chacopyrite**, 1999.

KODORSKY, G.A. **Copper Recovering Using Leach/Solvent Extraction/Electrowinning Technology: Forty years of innovation, 2.2 million tones of copper annually**, 2002.

KODORSKY, G.A. **Copper Solvent Extraction Reagents, Past, Present and Future**, Expomin – 2003.

LEPREVOST, A. **Minerais para a Indústria**, p 3-4 e 53-56, 1978

LONDON METAL EXCHANGE < http://www.lme.com/copper_graphs.asp> Visitado em: 18/11/2011.

MOORE, T., TOWNSON, B., MAES, C. e TINKLER, O. **Solvent Extraction of Copper from Concentrated Feed Solutions**, *Alta Copper 99*, 1999.

RAYNOLDS, M. **Cost Estimation Handbook for the Australian Mining Industry**, AUSTRALIAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, Monograph Nº 20, 1993.

RIBEIRO, M.J **Sulfeto em Sedimentos Detriticos Cambrianos do Rio Grande do Sul, Brasil**, p. 149-150, 1991.

SEWARD, G.W. **Leach, SX-EW Production of Copper - A Global View**, Zeneca – China – Symposium, 1997.

SILVA, S.A. **Uso de Buscas de Documentos de Patentes na Área de Processamento Mineral – Um estudo de caso direcionado para a construção de panoramas tecnológicos sobre processos de produção de cobre**, 2010. Dissertação de Mestrado em Propriedade Intelectual e Inovação, INPI.

VILLAS BOAS, R.C.; FERREIRA, R.C.H.; EL-NAGGAR, M.M. e BARBOSA, J.P. **Tratamento de minérios e Hidrometalurgia**, c. 4, 1980.