MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPG3M

TESE DE DOUTORADO

PRÉ-TRATAMENTO POR MICRO-ONDAS DE UM MINÉRIO DE SULFETO DE ZINCO: EXPOSIÇÃO MINERAL, REORGANIZAÇÃO TEXTURAL E DESEMPENHO DE BIOLIXIVIAÇÃO.

Raulim de Oliveira Galvão

Porto Alegre, RS
2026

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPG3M

PRÉ-TRATAMENTO POR MICRO-ONDAS DE UM MINÉRIO DE SULFETO DE ZINCO: EXPOSIÇÃO MINERAL, REORGANIZAÇÃO TEXTURAL E DESEMPENHO DE BIOLIXIVIAÇÃO.

Raulim de Oliveira Galvão

Engenheiro de Minas/Engenheiro Ambiental

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia**.**

Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum (Orientador)
Dr. Versiane Albis Leão (Coorientador)

Porto Alegre, RS
2026

Raulim de Oliveira Galvão

PRÉ-TRATAMENTO POR MICRO-ONDAS DE UM MINÉRIO DE SULFETO DE ZINCO: EXPOSIÇÃO MINERAL, REORGANIZAÇÃO TEXTURAL E DESEMPENHO DE BIOLIXIVIAÇÃO.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de Tecnologia Mineral e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador, Coorientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aprovado em 12 de agosto de 2026

Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum (UFRGS) - Orientador

Dr. Versiane Albis Leão (UFOP) - Coorientador

Dra. Daniela Gomes Horta (UNIFAL-MG) - Avaliadora externa

Dr. Denilson da Silva Costa (UNIFESSPA) - Avaliador externo

Dr. Weslei Monteiro Ambrós (UFRGS) - Avaliador interno

Porto Alegre, RS
2026

Esta tese foi desenvolvida em caráter interinstitucional, envolvendo diferentes laboratórios e instituições de pesquisa no Brasil. Os ensaios de aquecimento por micro-ondas foram realizados no laboratório do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas, Campus Poços de Caldas (ICT-UNIFAL), especificadamente no Centro de Estudos e Aplicação de Materiais para Remediação Ambiental (CEMARA). As atividades de preparação de amostras foram conduzidas no Laboratório de Tratamento de Minérios da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), bem como nos laboratórios de Microscopia Ótica, Difratometria de Raios X e Fluorescência de Raios X do mesmo departamento. Os experimentos de biolixiviação foram realizados no Laboratório de Biohidrometalurgia e Tratamento de Efluentes da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no NANOLAB - Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da UFOP. As análises mineralógicas avançadas, incluindo Difração de Raios X (DRX) e *Mineral Liberation Analysis* (MLA), foram conduzidas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo (USP). Ensaios de concentração por suscetibilidade magnética foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais (LTM), também da Universidade de São Paulo (USP).

A realização deste estudo contou com financiamento das agências de fomento brasileiras Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). O autor recebeu bolsa de estudos da CAPES e do CNPq durante o desenvolvimento da pesquisa.

Dedico ao meu Avô, Edival Alves
de Oliveira (*in memorian*).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é resultado de uma trajetória longa, coletiva e interinstitucional, construída com o apoio de muitas pessoas que contribuíram de forma decisiva para sua realização.

Agradeço, primeiramente, ao Prof. Irineu, pelo incentivo desde 2019, quando fui apresentado a ele pela colega Sílvia França (CETEM-RJ) durante o ENTMME, em Belo Horizonte. Sua confiança na proposta inicial, bem como o apoio constante em contatos institucionais e encaminhamentos, foram fundamentais para viabilizar etapas importantes da pesquisa.

Ao Prof. Versiane (UFOP), expresso minha sincera gratidão por ter aceitado a coorientação e por disponibilizar a infraestrutura necessária para os ensaios de biolixiviação. Sua postura científica rigorosa e sua disponibilidade foram determinantes para o desenvolvimento experimental. Ao Prof. Maurício Bergmann (USP-SP), agradeço a concessão das amostras de minério de zinco, essenciais para a execução deste estudo.

Ao Prof. Carlos Alberto (DEMIN/UFOP), agradeço o apoio na preparação das amostras e pelas valiosas conversas e orientações ao longo do processo. Ao amigo Flávio Martins, registro meu reconhecimento pelas instruções fundamentais na condução dos ensaios de biolixiviação. Estendo também meu agradecimento aos colegas do Laboratório de Metalurgia Extrativa, Rodrigo, Matheus, Renata e Natália, pelo apoio técnico e pelo ambiente colaborativo.

À Daniela Gomes Horta e ao Guilherme José (UNIFAL-MG), agradeço pela generosidade, pelo apoio técnico e pelo suporte na realização dos ensaios de aquecimento por micro-ondas, conduzidos no Centro de Estudos e Aplicação de Materiais para Remediação Ambiental (CEMARA), etapa fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. À Maira Lima (UFRJ), sou grato pelas contribuições relacionadas à microtomografia de raios X e pelos aprendizados decorrentes das discussões técnicas.

À equipe do Laboratório de Caracterização da USP, registro meu agradecimento coletivo, na pessoa da Profa. Carina Ulsen, pelo apoio técnico, pela realização dos ensaios de MLA e pelo ambiente de acolhimento e excelência científica proporcionado ao longo desta pesquisa.

Por fim, agradeço à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro por meio da concessão de bolsa, fundamental para a realização desta tese

RESUMO

O esgotamento dos depósitos de maior concentração metálica tem impulsionado a busca por alternativas sustentáveis para o processamento de minérios de baixo teor. Este estudo investigou a aplicação da energia de micro-ondas como pré-tratamento em um minério polimetálico de zinco e chumbo proveniente do estado de Mato Grosso, Brasil, avaliado em quatro classes granulométricas (-2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm), com o objetivo de avaliar os efeitos do tratamento sobre as características microestruturais e a biolixiviação. O aquecimento seletivo decorrente das diferentes propriedades dielétricas das fases minerais pode gerar tensões termomecânicas, microfissuras e modificações nas interfaces minerais, aumentando a acessibilidade dos sulfetos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS), área superficial específica BET e análise de liberação mineral (MLA), antes e após o tratamento por micro-ondas (1400 W, 5 min). Os ensaios de biolixiviação foram conduzidos com *Acidithiobacillus ferrooxidans* em frascos Erlenmeyer de 250 mL, sob agitação de 180 rpm, 34 °C, 2% de sólidos (m/v), pH 1,8 e concentração inicial de Fe^{2+} de 5 $g.L^{-1}$. Os resultados indicaram aumento expressivo da liberação da esfalerita por área nas frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm, sem alterações expressivas na liberação por perímetro e sem redução mensurável no tamanho dos grãos dos sulfetos, apesar das variações no tamanho das partículas. Na fração -2,38 +1,41 mm, o tratamento reduziu os contatos esfalerita-galena e aumentou as associações com pirrotita e calcopirita, evidenciando uma reorganização das interfaces sulfetadas. Na fração -1,41 +0,500 mm, observou-se aumento das associações com galena e minerais de ganga, acompanhado de redução dos contatos com pirrotita. Nas frações mais finas, as modificações foram menos pronunciadas. Diferença significativa na extração de Zn entre as amostras tratadas e não tratadas foi observada apenas na fração -2,38 +1,41 mm, na qual o aumento da acessibilidade mineral e a reorganização das interfaces sulfetadas podem ter contribuído para o melhor desempenho da biolixiviação. Nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, nas quais a esfalerita já apresentava maior exposição, o tratamento não promoveu ganho significativo na extração de Zn. Os resultados demonstram, portanto, que a resposta ao pré-tratamento por micro-ondas é dependente da granulometria e do estado inicial de exposição mineral, apresentando maior potencial nas frações mais grossas, especialmente em -2,38 +1,41 mm, na qual as modificações microtexturais coincidiram com o maior incremento na extração de Zn.

Palavras-chave: Esfalerita; Microfissuração; Liberação mineral; Caracterização mineralógica; *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

ABSTRACT

The depletion of high-grade metal deposits has driven the search for sustainable alternatives for processing low-grade ores. This study investigated the application of microwave energy as a pretreatment for a polymetallic zinc-lead ore from the state of Mato Grosso, Brazil, evaluated in four particle-size fractions (-2.38 +1.41 mm, -1.41 +0.500 mm, -0.500 +0.149 mm, and -0.149 mm), with the aim of assessing the effects of the treatment on microstructural characteristics and bioleaching. Selective heating resulting from differences in the dielectric properties of the mineral phases may generate thermomechanical stresses, microcracks, and modifications of mineral interfaces, thereby increasing sulfide accessibility. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), BET specific surface area analysis, and mineral liberation analysis (MLA), before and after microwave treatment (1400 W, 5 min). Bioleaching tests were conducted with *Acidithiobacillus ferrooxidans* in 250 mL Erlenmeyer flasks under agitation at 180 rpm, 34 °C, 2% solids (w/v), pH 1.8, and an initial Fe^{2+} concentration of 5 $g.L^{-1}$. The results indicated a marked increase in area-based sphalerite liberation in the -2.38 +1.41 mm and -1.41 +0.500 mm fractions, with no significant changes in perimeter-based liberation and no measurable reduction in sulfide grain size, despite variations in particle size. In the -2.38 +1.41 mm fraction, microwave treatment reduced sphalerite-galena contacts and increased associations with pyrrhotite and chalcopyrite, indicating a reorganization of sulfide interfaces. In the -1.41 +0.500 mm fraction, increased associations with galena and gangue minerals were observed, accompanied by a reduction in contacts with pyrrhotite. In the finer fractions, these modifications were less pronounced. A significant difference in Zn extraction between treated and untreated samples was observed only in the -2.38 +1.41 mm fraction, in which increased mineral accessibility and reorganization of sulfide interfaces may have contributed to the improved bioleaching performance. In the -0.500 +0.149 mm and -0.149 mm fractions, where sphalerite already exhibited greater exposure, microwave treatment did not result in a significant improvement in Zn extraction. Overall, the results therefore demonstrate that the response to microwave pretreatment is dependent on particle size and the initial degree of mineral exposure, with greater potential in the coarser fractions, particularly in the -2.38 + 1.41 mm fraction, in which the microtextural modifications coincided with the greatest increase in Zn extraction.

Keywords: Sphalerite; Microcracking; Mineral liberation; Mineral characterization; *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Classificação dos grãos minerais de acordo com sua acessibilidade a soluções de lixiviação (a-e) 30

Figura 2: Esquema das interações galvânicas entre pirita (FeS_2), calcopirita ($CuFeS_2$) e esfalerita (ZnS) em meio ácido. A esfalerita atua como ânodo e se dissolve, enquanto os sulfetos mais nobres concentram as reações catódicas (O_2/Fe^{3+}). 32

Figura 3: (a) Variação dos componentes real (ε′) e imaginário (ε″) da permissividade dielétrica em função da frequência, evidenciando os diferentes mecanismos de polarização (iônica, dipolar, atômica e eletrônica) ao longo das faixas de micro-ondas (MW), infravermelho (IR), visível (V) e ultravioleta (UV). Fonte: Adaptado de El Khaled *et al*. (2018). (b) Realinhamento de um dipolo sob a ação de um campo eletromagnético alternado, ilustrando a rotação dipolar e a dissipação de energia associada ao aquecimento dielétrico 39

Figura 4: Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície. 54

Figura 5: Modos de aquisição do *Mineral Liberation Analyzer* (MLA), classificados em BSE, raios X e BSE + raios X, permitindo diferentes níveis de detalhe e modos de aquisições na caracterização mineral. 57

Figura 6: Exemplo do método GXMAP, aplicado às amostras de minério sulfetado. 58

Figura 7: Esquema de partícula poliminerálica com grãos de minerais minério (preto) em matriz de ganga (branco) 60

Figura 8: Diferença entre liberação por volume (área) e liberação por superfície. 61

Figura 9: Exemplos esquemáticos de travamento mineral (*locking*) da calcopirita (Cp). As partículas ilustram diferentes configurações texturais e padrões de exposição perimetral da Cp em contato com quartzo (Qz), bornita (Bn) e fundo (Bg), evidenciando variações no grau de superfície livre e intercrescimento. 65

Figura 10: Esquema conceitual do uso do MLA para distinguir mecanismos de fratura por métricas fase-específicas. No topo, partícula composta (fases 1–3) com interfaces L_1–L_3. À esquerda, fratura transgranular atravessa o grão 1, gerando nova superfície (NS) (L_4): PSFS ↑ e PSSA ↑, enquanto PSLS ≈ constante. À direita, fratura intergranular ocorre ao longo do limite de fases, separando os grãos: PSFS ↑, PSSA ≈ constante e PSLS ↓. 67

Figura 11: Exemplos ilustrativos de partículas com diferentes valores de fator de forma ($FF = 4\pi A/P^2$), variando de 1,00 (círculo perfeito) a 0,60, evidenciando aumento progressivo da irregularidade do contorno. À medida

que o valor do fator de forma diminui, observa-se ampliação relativa do perímetro em relação à área projetada, indicando maior angularidade, presença de reentrâncias e complexidade geométrica. Para comparação, são apresentados também um quadrado (FF = 0,785) e um triângulo isósceles (FF ≈ 0,54), demonstrando como diferentes geometrias influenciam o índice de circularidade. 69

Figura 12: Fluxograma geral do procedimento experimental adotado neste estudo, abrangendo as etapas de preparação do minério, tratamento por micro-ondas, caracterização químico-mineralógica e morfológica e ensaios de biolixiviação. A amostra ROM (30 kg; *top size* = 40 mm) foi submetida às seguintes etapas: **(1)** britador de mandíbulas para britagem primária; **(2)** britador de rolos para britagem secundária; **(3)** quarteador tipo Jones para homogeneização e redução da massa amostral; **(4)** conjunto de peneiras para classificação granulométrica nas frações -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm; **(5)** sistema de aquecimento por micro-ondas utilizado no tratamento térmico das amostras; **(6)** separação magnética no isodinâmico Frantz; **(7)** difração de raios-X; **(8)** microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) com sistema acoplado MLA; **(9)** analisador de área superficial específica (BET); **(10)** espectrômetro ICP-OES para análise química das soluções; e **(11)** incubadora *shaker* orbital utilizada nos experimentos de biolixiviação. As frações granulométricas não tratadas (TQ) e tratadas (MW/1400 W) foram posteriormente avaliadas quanto ao comportamento biohidrometalúrgico. 71

Figura 13: Curva de distribuição granulométrica do material cominuído, indicando as quatro frações utilizadas nos ensaios: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm. 73

Figura 14: Difratograma das amostras de minério após separação magnética em Frantz de uma amostra da fração -1,41 mm +0,500 mm nas amperagens de 0; 0,2; 0,4 e 0,6A. Símbolos: ▲ quartzo ★pirrotita ■clorita ●flogopita ♦ galena ▼esfalerita. 83

Figura 15: Distribuição de tamanho equivalente do *bulk* de minerais sulfetados comparando as amostras TQ e aquecidas no micro-ondas a 1400 W nas faixas granulométricas: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm. 86

Figura 16: Distribuição de tamanho equivalente dos grãos de esfalerita comparando as amostras TQ e aquecidas no micro-ondas a 1400 W nas faixas granulométricas: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm. 86

Figura 17: Distribuição acumulada do diâmetro equivalente das partículas por faixa granulométrica. Nota-se deslocamento das curvas nas faixas mais grossas para menores tamanhos nas amostras tratadas, sugerindo quebra parcial de partículas mistas. 87

Figura 18: Mapa mineralógico (MLA–GXMAP) de um subconjunto de partículas selecionado por EC_Diameter dentro da classe granulométrica representativa e restrito a partículas com presença de esfalerita (*esfalerita_Wt% > 0*). À esquerda, mosaico de miniaturas de todas as partículas do subconjunto (mesmo esquema de cores) ordenadas por grau de exposição da esfalerita; à direita, duas partículas extremas do grupo (maior e menor EC_Diameter) em alta resolução para evidenciar a composição, a morfologia interna e as interfaces mineralógicas..... 88

Figura 19: Mapa mineralógico (MLA-GXMAP) de um subconjunto de partículas por EC_Diameter na classe analisada e com presença de esfalerita (*esfalerita_Wt% > 0*). À esquerda, mosaico de miniaturas ordenadas por grau de exposição da esfalerita; à direita, duas partículas representativas: uma quase monominerálica em esfalerita e outra mista dominada por pirrotita com galena. 89

Figura 20: Distribuição modal em massa (%) dos principais grupos minerais (sulfetos, quartzo, clorita, mica, feldspato, outros silicatos e outros) para as quatro frações granulométricas (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm), comparando amostras sem tratamento térmico (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W. 90

Figura 21: Curvas acumuladas de liberação da esfalerita em função da fração de área exposta, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas faixas granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm. 96

Figura 22: Curvas acumuladas de liberação da esfalerita em função do perímetro exposto, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas mesmas classes granulométricas. 96

Figura 23: Imagens MLA das partículas com maior área de esfalerita nas frações: (a) -2,38 +1,41 mm, (b) -1,41 +0,500 mm, (c) -0,500 +0,149 mm. e (d) -0,149 mm. 97

Figura 24: Comparação da distribuição percentual da esfalerita nas categorias livre, mista binária e mista ternária para as quatro frações granulométricas: -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, nas amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas (1400 W). 98

Figura 25: Curvas acumuladas de liberação da galena em função da fração de área exposta, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas faixas granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm. 101

Figura 26: Curvas acumuladas de liberação da galena em função do perímetro exposto, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas mesmas classes granulométricas**.** 101

Figura 27: Imagem MLA com seleção das partículas de maior conteúdo de galena, evidenciando o intercrescimento da galena no interior de grãos de esfalerita 102

Figura 28: Curvas acumuladas de liberação do bulk de sulfetos em função da fração de área exposta, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas faixas granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm. 104

Figura 29: Curvas acumuladas de liberação bulk de sulfetos em função do perímetro exposto, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas mesmas classes granulométricas. 104

Figura 30: PSSA e PSLS em função do tamanho de partícula (escala logarítmica) para sulfetos medidos por MLA (GXMAP): (a) esfalerita, (b) galena, (c) pirrotita e (d) calcopirita. 112

Figura 31: Variação percentual das métricas de superfície por fase mineral após o pré-tratamento por micro-ondas (1400 W, 5 min) em relação à condição sem aquecimento (TQ), para quatro frações granulométricas: (a) -2,38 +1,41 mm; (b) -1,41 +0,500 mm; (c) -0,500 +0,149 mm; (d) -0,149 mm. 113

Figura 32: Imagens MEV/BSE (com sobreposição de mapas EDS) de amostras TQ (a) e 1400 W (b). As colunas correspondem às classes granulométricas (em mm): (i) -2,38 +1,41 (ii) -1,41 +0,500 (iii) -0,500 + 0,149 e (iv) -0,149. Setas: microfissuras inter/transgranulares. Símbolos: ▲ quartzo, ★ Pirrotita, ♦ galena, ▼ esfalerita. Observa-se maior densidade de microfissuras nas amostra 1400 W, sobretudo nas interfaces esfalerita–galena e esfalerita–pirrotita 114

Figura 33: Extração de zinco (%) para os sistemas de biolixiviação nas diferentes granulometrias estudadas e para o sistema de controle químico (abiótico). Condições experimentais: 180 min^{-1}, 10% de inóculo (v/v), 34 °C; 2% sólidos; pH 1,8 e Fe^{2+} (5 $g.L^{-1}$). 120

Figura 34: Evolução do potencial de oxirredução (Eh) para os experimentos de biolixiviação nas diferentes frações granulométricas estudadas e para o sistema de controle químico (abiótico). 122

Figura 35: (a–b) MEV/BSE do resíduo da fração -2,38 +1,41 mm após biolixiviação, mostrando partículas de esfalerita com recobrimentos por produtos de oxidação; detalhe ampliado evidencia morfologia rugosa e precipitados finos aderidos. (c) DRX confirmando plumbojarosita (★) e fases de ganga: quartzo (▲), clorita (■) e flogopita (●), compatíveis com precipitação de Pb e Fe em meio ácido-oxidante..... 125

Figura 36: MEV/BSE de partícula de esfalerita (meio biótico) com pontos EDS e mapeamento químico: o núcleo (Ponto 01) é rico em Zn e S (esfalerita), enquanto a borda (Ponto 02) mostra enriquecimento em S; os mapas S Kα1 e Zn Kα1 confirmam capa superficial de Sº recobrindo o mineral, coerente com passivação por bioxidação..... 126

Figura 37: MEV/BSE (meio biótico, amostra tratada por micro-ondas) com quatro pontos EDS: (Ponto 01) S + Fe, indicando sulfeto de Fe fino associado a Sº; (Ponto 02) camada superficial rica em Sº; (Ponto 03) matriz rica em Si (quartzo); (Ponto 04) Si, Al, Mg e Fe, compatível com micas/clorita. O Sº aparece como película mais contínua e homogênea após o tratamento térmico..... 127

Figura 38: MEV/BSE (meio abiótico) com três pontos EDS: (Ponto 01) Zn + S (esfalerita); (Ponto 02) Si + O (quartzo); (Ponto 03) Si, Al, K e Fe (micas). Ausência de recobrimentos secundários marcantes indica mínima alteração mineral no sistema sem microrganismos. 128

Figura 39: Concentração de Pb no licor ao longo da biolixiviação para as frações -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, nas condições sem tratamento (TQ) e com micro-ondas (MW/1400 W). Observa-se pico inicial seguido de decréscimo e estabilização, compatível com precipitação de $PbSO_4$/jarositas e passivação superficial..... 129

Figura 40: Concentração de Fe no licor para as mesmas frações e condições da **Figura 39**. A redução progressiva do Fe dissolvido acompanha a coprecipitação com jarositas e o aprisionamento em fases secundárias ricas em Fe, consonante com o DRX (**Figura 35**c)..... 130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dielétricas de minerais formadores de rocha em diferentes frequências. 44

Tabela 2: Classificação de alguns minerais quanto à temperatura máxima alcançada realizados em amostras pulverizadas com granulometria inferior a 200 mesh, pesando 50,0 g por lote. As amostras foram submetidas a uma potência constante de 500 W, sob frequência industrial padrão de 2450 MHz e com tempo de exposição fixo de 4 minutos. 47

Tabela 3: Classificação do grau de travamento da calcopirita (Cp) nas partículas ilustradas. 65

Tabela 4: Análise química elementar por ICP por faixa granulométrica utilizada nos experimentos. 80

Tabela 5: Distribuição modal (%) dos sulfetos normalizados e em parênteses o número de partículas identificadas pelo MLA nas diferentes frações granulométricas (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm) para as amostras sem tratamento térmico (TQ). 92

Tabela 6: Distribuição modal (%) dos sulfetos normalizados e em parênteses o número de partículas identificadas pelo MLA nas diferentes frações granulométricas (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm) para as amostras com tratamento térmico (1400 W). 92

Tabela 7: Variação percentual das associações mineralógicas da esfalerita nas amostras tratadas por micro-ondas (1400 W) em relação às amostras sem tratamento (TQ) para as frações granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm. Valores positivos indicam aumento da associação após o tratamento, enquanto valores negativos indicam redução. 93

Tabela 8: Distribuição percentual da esfalerita encapsulada em partículas binárias (PB) e ternárias ou mais complexas (PT+), com os principais minerais acompanhantes (quartzo, filossilicatos, galena, pirrotita e calcopirita), para amostras sem tratamento (TQ) e tratadas com micro-ondas a 1400 W. Os dados estão organizados por faixa granulométrica: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm. 106

Tabela 9: Distribuição percentual da galena encapsulada em partículas binárias (PB) e ternárias ou mais complexas (PT+), com os principais minerais acompanhantes (quartzo, filossilicatos, outros silicatos, pirrotita, esfalerita e calcopirita), para amostras sem tratamento (TQ) e tratadas com micro-ondas a 1400 W. Os dados estão organizados por faixa granulométrica: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm. 107

Tabela 10: Área superficial específica por adsorção de nitrogênio. 111

Tabela 11: Comparação da mediana do fator de forma ($FF = 4\pi A/P^2$) entre as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas (1400 W) em diferentes frações granulométricas. São apresentados os valores de mediana, número de partículas analisadas (N) e p-valor obtido pelo teste não paramétrico de Mann–Whitney ($\alpha = 0,05$) e teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov. Diferenças estatisticamente significativas são indicadas por (*). 116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer–Emmett–Teller

BSE - Backscattered Electrons (Elétrons Retroespalhados)

DRX - Difração de Raios X

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersão de Energia)

Eh - Potencial de oxirredução

EPS - Extracellular Polymeric Substances (substâncias poliméricas extracelulares)

HPGR - High Pressure Grinding Rolls (prensa de rolos de alta pressão)

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)

LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MLA - Mineral Liberation Analysis (Análise de Liberação Mineral)

MW - Microwave (Micro-ondas)

pH - Potencial hidrogeniônico

PSD - Particle Size Distribution (Distribuição de Tamanho de Partículas)

PSFS - Phase Specific Free Surface (Superfície Livre Específica da Fase)

PSLS - Phase Specific Locked Surface (Superfície Travada Específica da Fase)

PSSA - Phase Specific Surface Area (Área Superficial Específica da Fase)

QEMSCAN - Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy

qPCR - Quantitative Polymerase Chain Reaction (Reação em Cadeia da Polimerase Quantitativa)

ROM - Run of Mine (Minério tal qual extraído)

TQ - Amostra Tal Qual (Não Tratada)

USP - Universidade de São Paulo

SISGEN -Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado

Sumário

1. INTRODUÇÃO **20**

1.1 OBJETIVOS 23

1.1.1 **Objetivo Geral** 23

1.1.2 **Objetivos específicos** 23

2. REFERENCIAL TEÓRICO **24**

2.1 BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS SULFETADOS DE ZINCO 24

2.1.1 Biolixiviação de partículas grosseiras **28**

2.1.2 Cinética de biolixiviação para frações granulométricas grossas **34**

2.2 INTERAÇÕES DA ENERGIA DE MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL ... 37

2.2.1 Fundamentos do aquecimento de sólidos por micro-ondas **37**

2.2.2 Aquecimento volumétrico por micro-ondas e alterações texturais e morfológicas **46**

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e análise automatizada (MLA) **53**

3 METODOLOGIA **71**

3.1 PREPARAÇÃO E AMOSTRAGEM 72

3.1.1 Caracterização mineralógica **73**

3.1.2 Análise química **74**

3.2 PROCESSAMENTO POR MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA 74

3.3 CULTIVO DE MICRO-ORGANISMOS E ENSAIOS DE BIOLIXIVIAÇÃO 78

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO **80**

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO MINERALÓGICA DA AMOSTRA 80

4.2 PRÉ-TRATAMENTO POR MICRO-ONDAS E ANÁLISES POR MLA 84

4.2.1 Tamanho de partícula e tamanho de grão **84**

4.2.2 Análise modal **89**

4.2.3 Associações mineralógicas **92**

4.2.4 Liberação mineral por área e por superfície da esfalerita **94**

4.2.5 Liberação mineral por área e por superfície da galena **99**

4.2.6 Liberação mineral por área e por superfície *bulk* sulfetos **103**

4.2.7 *Locking* **105**

4.2.8 Microfissuras **108**

4.2.9 Fator de forma das partículas **115**

4.3 BIOLIXIVIAÇÃO 117
4.3.1 Biolixiviação 117
4.3.2 Potencial redox (*Eh*) 120
4.3.3 Caracterização dos resíduos da biolixiviação 122
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 131
REFERÊNCIAS 133

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento das reservas minerais de alto teor tem pressionado a indústria de mineração a adotar alternativas mais sustentáveis, como o aproveitamento de minérios marginais e rejeitos. Diante da crescente demanda por metais, especialmente no contexto da transição energética, o setor - historicamente central para o desenvolvimento tecnológico - precisa investir em tecnologias inovadoras que ampliem a eficiência do uso dos recursos minerais e viabilizem o processamento de minérios de baixo teor com menor impacto ambiental (Abbadi; Mucsi, 2024). A biolixiviação desponta nesse cenário como uma rota de menor impacto ambiental e custo reduzido, com a vantagem de operar em materiais de granulometria grossa e demandar menor consumo de reagentes químicos (Garcia Jr.; Urenha, 2001). Apesar disso, sua aplicação em minérios sulfetados enfrenta desafios significativos, principalmente pela lenta cinética de dissolução em partículas grossas, onde a superfície ativa do mineral de interesse encontra-se encapsulada ou parcialmente isolada pela ganga (Chen *et al*., 2020; Free, 2013).

A indisponibilidade de superfície reativa torna a presença de poros e microfissuras um fator crítico, pois facilita tanto a penetração de soluções lixiviantes quanto adesão de micro-organismos oxidantes às superfícies ativas (Fernandes *et al.*, 2014; Sobral; Oliveira, 2013b). Nesse contexto, o uso de tecnologias capazes de induzir microfissuras ou ampliar a liberação por área ou perímetro exposto ganha relevância como estratégia de intensificação da biolixiviação. Entre elas, destaca-se o aquecimento por micro-ondas, que explora a resposta dielétrica diferencial dos minerais para promover aquecimento localizado, resultando em tensões térmicas internas e microfissuras inter e intragranulares (Lu *et al.*, 2020, 2016). O efeito direto é o enfraquecimento seletivo da estrutura mineral, com aumento da porosidade e da superfície específica, mesmo em partículas de maior granulometria (Kingman; Vorster; Rowson, 2000; Yin; Chen, 2021).

A literatura mostra que esse mecanismo pode favorecer a dissolução seletiva de minerais metálicos, reduzir o consumo energético da cominuição, além de ampliar a recuperação metalúrgica em frações grossas, superando limitações impostas por rotas convencionais de cominuição (Bai *et al*., 2022; Charikinya; Bradshaw; Becker, 2015; Charikinya; Bradshaw,

2017; Farahat; Elmahdy; Hirajima, 2017). Também há evidências de que micro-organismos como *Acidithiobacillus ferrooxidans* se aderem preferencialmente a áreas estruturalmente fragilizadas ou recém formadas, reforçando o potencial sinérgico entre microfissuras e biolixiviação (Johnson; Hallberg, 2016). Além do mais, trabalhos recentes demonstram que a exposição de sulfetos devido a microfissuras é determinante para a cinética de biolixiviação (Ghorbani *et al.*, 2012; Zhong *et al.*, 2023) e que os efeitos benéficos tendem a ser dependentes da granulometria do minério (Tavares, 2005; Yin; Chen, 2021).

Estudos aplicados em minérios polimetálicos têm demonstrado que o aquecimento por micro-ondas pode melhorar a recuperação metalúrgica (Bai *et al.*, 2022; Charikinya; Bradshaw, 2017; Farahat; Elmahdy; Hirajima, 2017). Olubambi *et al*. (2007) demonstraram que microfissuras tendem a se formar sempre que minerais sulfetados fortemente absorventes - como pirita, galena e esfalerita estão aprisionados em uma matriz silicatada pouco absorvente, gerando contrastes térmicos capazes de induzir tensões e microfraturamento. Entretanto, embora esse mecanismo já seja reconhecido, a maioria dos estudos documenta seus efeitos apenas de forma indireta, por meio de aumentos de recuperação metalúrgica, sem quantificar o desenvolvimento das microfissuras nem avaliar como o aquecimento reorganiza as interfaces minerais. Essa lacuna é relevante porque o aquecimento por micro-ondas pode não apenas gerar microfissuras, mas a partir destas alterar a textura mineral, suprimindo determinados pares galvânicos e reforçando outros, com impactos diretos sobre a hierarquia eletroquímica entre sulfetos. É justamente essa interação entre microfissuração, redistribuição das interfaces minerais e resposta galvânica - e seus reflexos na biolixiviação - que o presente trabalho se propõe a investigar de forma sistemática e quantitativa.

Avanços em técnicas de caracterização de minérios, como a análise mineralógica automatizada por MLA (do inglês, *Mineral Liberation Analyzer*), permitem quantificar a densidade e a distribuição dessas microfissuras, bem como avaliar o grau de contato, a complexidade textural e a morfologia dos grãos minerais (Ghorbani *et al.,* 2013b). Essa técnica fundamenta-se na integração de imagens de elétrons retroespalhados (BSE), que fornecem contraste composicional com elevada resolução espacial, e análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), responsáveis pela identificação mineralógica, possibilitando a segmentação e a quantificação estatística das fases presentes (Fandrich *et al.*,

2007). O MLA viabiliza a correlação entre alterações microestruturais e desempenho metalúrgico por meio de parâmetros quantitativos, como mineralogia modal, distribuição de tamanho de partículas e grãos, graus de liberação por área e perímetro, índices de associação mineral e análise *locking* dos grãos (Antoniassi *et al.*, 2020), além de métricas de superfície específicas de fase (PSSA, *phase specific surface área*; PSFS, *phase specific free surface*; e PSLS, *phase specific locked surface*) (Leißner *et al.*, 2016), essenciais para a interpretação dos mecanismos dominantes de geração de microfissuras e da acessibilidade efetiva dos minerais aos processos de biolixiviação.

Diante disso, o presente estudo busca avançar em duas frentes complementares: (1) quantificar, por meio de MLA e BET, o desenvolvimento de microfissuras, a exposição mineral por área e perímetro, bem como a reorganização das interfaces mineralógicas em quatro faixas granulométricas (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm) após o aquecimento por micro-ondas; e (2) avaliar como esses efeitos texturais - incluindo eventuais rearranjos galvânicos decorrentes da redistribuição dos contatos entre sulfetos - influenciam a biolixiviação da esfalerita por *Acidithiobacillus ferrooxidans.*

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos foram organizados em objetivo geral e objetivos específicos, de modo a refletir a abordagem experimental e analítica adotada na pesquisa.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar, de forma integrada, os efeitos do pré-tratamento por micro-ondas sobre a microestrutura, a exposição mineral e a reorganização das interfaces mineralógicas de um minério polimetálico contendo, principalmente, esfalerita, galena e calcopirita, e sua influência sobre o desempenho da biolixiviação da esfalerita em diferentes frações granulométricas.

1.1.2 Objetivos específicos

Caracterizar a mineralogia, a textura e a composição química do minério, identificando as fases sulfetadas e as de ganga, além de suas associações mineralógicas;

Avaliar as modificações microestruturais promovidas pelo pré-tratamento por micro-ondas, considerando a ocorrência de microfissuras, a área superficial específica e as métricas texturais de superfície (PSSA, PSLS e PSFS);

Determinar o efeito do pré-tratamento sobre a exposição e a liberação da esfalerita e dos demais sulfetos, por área e perímetro, em diferentes frações granulométricas;

Avaliar a reorganização das associações e interfaces entre as fases minerais após o pré-tratamento por micro-ondas e discutir suas possíveis implicações sobre as interações eletroquímicas entre os sulfetos;

Avaliar o efeito do pré-tratamento por micro-ondas sobre a extração de Zn durante a biolixiviação em diferentes frações granulométricas;

Caracterizar os resíduos sólidos da biolixiviação, identificando produtos secundários e avaliando suas possíveis implicações sobre a passivação das superfícies de minerais sulfetados.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIOLIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS SULFETADOS DE ZINCO

A lixiviação bacteriana, ou biolixiviação, é uma abordagem inovadora e sustentável da metalurgia extrativa, que utiliza micro-organismos para solubilizar e recuperar metais a partir de minérios de baixo teor, concentrados de minérios ou resíduos industriais (Free, 2024; Kaksonen *et al.*, 2018). A oxidação biológica de minerais sulfetados é conduzida por bactérias e arqueias acidófilas, como *Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans* e espécies do gênero *Sulfolobus*, que catalisam reações redox em ambientes ácidos e aeróbicos (Rawlings, 1997), promovendo a solubilização de minerais como esfalerita (ZnS) (Haghshenas *et al.*, 2009), pirita (FeS_2) (Karavaiko *et al.*, 1994), pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$) (Janzen; Nicholson; Scharer, 2000), galena (PbS) (Jiang *et al.*, 2008) entre outros sulfetos. Esses micro-organismos são classificados conforme sua temperatura ótima de crescimento em mesófilos (25°-45°C), termófilos moderados (45°-80°C) e termófilos extremos (>80°C) (Garcia Jr.; Urenha, 2001).

A literatura especializada tem destacado a biolixiviação da esfalerita como uma alternativa tecnicamente viável e ambientalmente favorável para a extração de zinco, especialmente em comparação com a rota convencional de ustulação-lixiviação-eletrólise (Harvey; Van Der Merwe; Afewu, 2002). de Souza; Pina; Leão, (2007) demonstraram que a combinação entre biolixiviação e lixiviação química pode alcançar recuperações de Zn comparáveis às técnicas tradicionais, porém com menor impacto ambiental. Em experimentos contínuos, os autores obtiveram extrações da ordem de 30% em 70 horas na etapa biológica, empregando micro-organismos tolerantes a elevadas concentrações de Fe^{3+} e Zn^{2+}; subsequentemente, a lixiviação química sob alta acidez elevou a recuperação total de zinco para cerca de 96%, evidenciando a eficiência de rotas híbridas.

O processo de biolixiviação ocorre, essencialmente, por dois mecanismos: dissolução por ataque direto e indireto. No mecanismo direto, os micro-organismos aderem à superfície do mineral por meio da excreção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e promovem a oxidação dos sulfetos por reações enzimáticas localizadas. No mecanismo indireto, amplamente reconhecido como dominante na dissolução da esfalerita, a oxidação ocorre sem contato físico direto, sendo mediada por íons férricos (Fe^{3+}) regenerados biologicamente a partir da oxidação

de Fe^{2+} em solução (Brandl, 2001; Free, 2024; Rivadeneira, 2011). Nesse ciclo redox, o Fe^{3+} atua como agente oxidante do sulfeto metálico, sendo reduzido a Fe^{2+}, que é novamente oxidado pelos micro-organismos, mantendo o processo ativo.

Fowler; Crundwell, (1998), ao investigarem a biolixiviação de um concentrado de esfalerita sob controle rigoroso do potencial redox, demonstraram que a dissolução ocorreu predominantemente por lixiviação indireta, mediada por Fe^{3+} em solução, sem evidências de ataque direto significativo. Os autores destacaram que o papel central dos micro-organismos reside na regeneração contínua do Fe^{3+}. Entretanto, Ghorbani *et al*. (2012) observaram que, em minérios de granulometria mais fina ou com elevada densidade de fissuras e irregularidades superficiais, o mecanismo direto pode contribuir de forma relevante nos estágios iniciais do processo, sobretudo pela maior fixação microbiana em superfícies contendo sulfetos de ferro. Resultados de qPCR (do inglês, *Quantitative Polymerase Chain Reaction*) indicaram que a abundância de células aderidas aumenta à medida que o tamanho das partículas diminui, evidenciando que a densidade de sítios preferenciais de adesão influencia a cinética de biolixiviação.

Do ponto de vista reacional, a dissolução da esfalerita pode ser iniciada pela ação de íons hidrogênio sobre o sulfeto (**Eq. 1**) (Sampson *et al*., 2005, Lizama *et al*., 2003 apud Haghshenas *et al.*, 2009), enquanto a pirita, um constituinte comum em depósitos de sulfetos metálicos, é oxidada pelo oxigênio dissolvido, produzindo sulfato ferroso e ácido sulfúrico (**Eq. 2**). O Fe^{2+} gerado é biologicamente oxidado para Fe^{3+} (**Eq. 3**), que passa a atuar como oxidante forte de sulfetos metálicos, incluindo a esfalerita (**Eq. 4**), tornando a lixiviação indireta o mecanismo dominante à medida que o processo avança (Haghshenas *et al.*, 2009; Pina *et al.*, 2005; Shrihari *et al.*, 1995).

$$H^+ + ¼\ O_2 + ½\ ZnS \rightarrow ½\ Zn^{2+} + ½\ H_2O + ½\ S^0 \qquad \textbf{Eq. 1}$$

$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad \textbf{Eq. 2}$$

$$2FeSO_4 + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad \textbf{Eq. 3}$$

$$\frac{1}{2}ZnS + Fe^{3+} \rightarrow \frac{1}{2}Zn^{2+} + Fe^{2+} + \frac{1}{2}S^o \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Após a pirita, a pirrotita é o sulfeto de ferro mais comum na natureza e apresenta elevada susceptibilidade à oxidação. Em razão dessas características, a pirrotita pode desempenhar papel relevante no sistema, atuando como fase anódica preferencial em interações galvânicas e contribuindo para a geração de Fe^{2+} e acidez por meio de sua oxidação, tanto na presença de oxigênio (**Eq. 5**) quanto por mecanismos indiretos mediados por espécies férricas Fe^{3+} (**Eq. 6**) (Belzile *et al.*, 2004). As reações associadas incluem oxidação completa, parcial e formação de enxofre elementar, fornecendo ao sistema um aporte contínuo de espécies redutoras e oxidantes (**Eq. 7**) (Janzen; Nicholson; Scharer, 2000). A importância desses sulfetos de ferro para a biolixiviação é reforçada por Rodríguez *et al.,* (2003), ao demonstrarem que a fixação microbiana inicial sobre fases piríticas e a subsequente liberação de Fe^{2+} são determinantes para acelerar a dissolução da esfalerita, uma vez que alimentam a regeneração de Fe^{3+}, principal agente oxidante no mecanismo indireto de lixiviação do ZnS.

$$Fe_{1-x}S + (2 - 0{,}5x)O_{2+}xH_2O \rightarrow (1 - x)Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2xH^+ \qquad \textbf{Eq. 5}$$

$$Fe_{1-x}S + (8 - 0{,}5X)Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow (9 - 3x)Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ \qquad \textbf{Eq. 6}$$

$$Fe_{1-x}S + 0{,}5(1 - X)O_2 + 2(1 - x)H^+ \rightarrow (1 - x)Fe^{2+} + S^0 + (1 - x)H_2O \qquad \textbf{Eq. 7}$$

A formação de enxofre elementar durante a oxidação do ZnS pode resultar na passivação da superfície mineral, dificultando a difusão do agente oxidante. Assim, a oxidação biológica do S^0 a sulfato (**Eq. 8**) é fundamental para evitar a formação dessa barreira e, simultaneamente, contribuir para a manutenção do pH ácido necessário à atividade microbiana (Garcia Jr.; Urenha, 2001).

$$3S^o + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad \textbf{Eq. 8}$$

Nos sistemas polimetálicos de minérios de zinco, a galena, um outro sulfeto associado e comum nos depósitos, também pode participar das reações de biolixiviação. Entretanto, sua dissolução ocorre de forma significativamente mais lenta quando comparada à esfalerita. A oxidação da galena pode ocorrer tanto por oxigênio dissolvido quanto por íons férricos, resultando na liberação de Pb^{2+} e formação de enxofre elementar (**Eq. 9**). Em meios sulfáticos, o chumbo liberado tende a precipitar como sulfato de chumbo (anglesita), (Jiang *et al.*, 2008) formando uma camada relativamente estável sobre a superfície mineral (**Eq. 10**), que pode atuar

como barreira difusional e limitar a continuidade do processo de dissolução de outros minerais (Da Silva; Lastra; Budden, 2003). Assim, embora a galena possa sofrer oxidação em ambientes biohidrometalúrgicos, sua contribuição para a liberação de metais em solução é geralmente restrita pela formação dessas camadas passivantes.

$$PbS + 2Fe^{3+} \rightarrow Pb^{2+} + 2Fe^{2+} + S^0 \quad \textbf{Eq. 9}$$

$$Pb^{2+} + {SO_4}^{2-} \rightarrow PbSO_4(s) \quad \textbf{Eq. 10}$$

A eficiência da biolixiviação da esfalerita é fortemente condicionada por parâmetros físico-químicos, incluindo pH, temperatura, disponibilidade de oxigênio, densidade de polpa e concentração inicial de Fe^{2+} (Christopher Nnaemeka *et al.*, 2025). No entanto, variações nos parâmetros operacionais são esparsamente relatados em trabalhos e isso se deve principalmente, às diferentes cepas de *Acidithiobacillus ferrooxidans* utilizadas nos estudos. Dessa forma, a adaptação prévia das cepas às condições experimentais é fundamental para otimizar a atividade microbiana e garantir a reprodutibilidade dos ensaios (Haghshenas *et al.*, 2012). Pina *et al*. (2005) investigaram a influência da adição de Fe^{2+} e Fe^{3+} na biolixiviação da esfalerita (48,13% Zn) com *Acidithiobacillus ferrooxidans* a 34ºC, observando que concentrações de Fe^{2+} superiores a 2 $g.L^{-1}$ elevaram a extração de zinco para mais de 70% em condições de pH 1,75 e 1% de sólidos. Em contrapartida, a ausência de Fe^{2+} resultou em uma dissolução mais lenta, reduzindo a extração para menos de 60%. O pH da suspensão também demonstrou ser um fator crítico, com o maior rendimento de extração ocorrendo em valores entre 1,70 e 2,00. Níveis abaixo de 1,50 não foram recomendados, pois comprometem o metabolismo dos micro-organismos, enquanto valores superiores a 2,00 favoreceram a formação da jarosita, reduzindo a disponibilidade do oxidante em solução e, consequentemente, a eficiência da biolixiviação.

Esses resultados são consistentes com Picazo-Rodríguez *et al*. (2020) e Rodríguez *et al*. (2003), que destacam que a lixiviação da esfalerita é inicialmente consumidora de ácido, com tendência à elevação do pH ao longo do processo. Esses parâmetros são relevantes porque podem favorecer a precipitação de jarositas, grupo de sulfatos férricos secundários de fórmula geral $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$, formados em sistemas ácidos contendo Fe^{3+} e SO_4^{2-}, nos quais o sítio A pode ser ocupado por diferentes cátions (Cruells; Roca, 2022). A formação e a estabilidade dessas fases são fortemente condicionadas pelas condições de Eh e pH do sistema, podendo ser

interpretadas por meio de diagramas de Pourbaix (Eh-pH), que delimitam os campos de estabilidade termodinâmica das espécies dissolvidas e das fases minerais. Em condições oxidantes e ácidas características da biolixiviação de sulfetos, a oxidação microbiana de Fe^{2+} fornece Fe^{3+} e a oxidação das espécies de enxofre disponibiliza sulfato, criando condições favoráveis à precipitação de fases jarosíticas (Daoud; Karamanev, 2006; Forray *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2017). A precipitação sobre as superfícies minerais pode formar recobrimentos secundários e dificultar o contato entre o mineral e as espécies oxidantes, contribuindo para limitações à transferência de massa e à dissolução. Dessa forma, o controle do pH deve conciliar condições adequadas à atividade microbiana com a redução da precipitação de fases férricas secundárias, constituindo um parâmetro importante para a dissolução do ZnS (Rivadeneira, 2011).

Schippers *et al.* (2019) empregando uma cultura mista de *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, verificaram que a máxima eficiência de extração foi alcançada em pH 1,8, temperatura de 30 °C e com adição de Fe^{2+} (2 $g.L^{-1}$), condições sob as quais o potencial redox ultrapassou 550 mV e se manteve elevado ao longo do ensaio. De modo complementar, Haghshenas *et al.* (2012) demonstraram que a eficiência da biolixiviação da esfalerita por *Acidithiobacillus ferrooxidans* é controlada principalmente por variáveis físico-químicas como pH, densidade de polpa, temperatura e concentração inicial de Fe^{2+}. Usando RSM (do inglês *Response Surface Methodology*) e CCD (do inglês *Central Composite Design*), os autores observaram que o pH ótimo situou-se entre 1,7 e 2,0, faixa na qual a extração de Zn foi maximizada. A densidade de polpa exerceu forte efeito inibitório em valores mais altos, sendo a condição ideal em torno de 4% (m/v). A temperatura ótima foi de aproximadamente 34 °C. Já a concentração inicial de Fe^{2+} em torno de 5,5 $g.L^{-1}$ favoreceu a oxidação bacteriana e elevou a recuperação de Zn para valores acima de 16 $g.L^{-1}$. Além disso, verificaram-se interações significativas entre pH e temperatura, e entre pH e densidade de polpa, reforçando que a otimização deve considerar a combinação desses parâmetros.

2.1.1 Biolixiviação de partículas grosseiras

A granulometria exerce influência direta sobre a biodissolução de minérios sulfetados, principalmente por controlar a relação área superficial/volume e, consequentemente, a acessibilidade dos reagentes às superfícies reativas dos minerais de interesse (Christopher

Nnaemeka *et al.*, 2025). Schippers *et al*. (2019), ao compararem a biolixiviação em frascos agitados (50-160 µm; 2,5% de sólidos) e em colunas (1-10 mm; 28% de sólidos), observaram semelhantes recuperações de Zn, apesar das diferenças expressivas de granulometria e densidade de polpa. Esse resultado indica que a taxa global de extração não depende apenas da área geométrica exposta, mas da acessibilidade efetiva das superfícies minerais, a qual é condicionada pela conectividade interna da partícula.

Em partículas finas, a menor dimensão reduz as distâncias de transporte e aumenta a probabilidade de exposição direta dos grãos de esfalerita ao meio lixiviante. Por essa razão, muitos estudos laboratoriais empregam granulometrias relativamente finas. Haghshenas *et al*., (2009), por exemplo, avaliaram partículas na faixa de 38-150 µm; Sundramurthy *et al.,* (2020) empregaram nos ensaios de biolixiviação partículas com tamanho médio de aproximadamente 300 µm; enquanto Pina *et al*., (2005) utilizaram concentrado de esfalerita 100% passante em 45 µm, condições que favorecem maior acessibilidade do mineral ao meio reacional.

Em contraste, com o aumento do tamanho das partículas, o grau de liberação tende a diminuir, aumentando a ocorrência de grãos parcialmente expostos ou encapsulados em partículas compostas. Em granulometrias milimétricas, essa condição pode aumentar a quantidade de material associado entre a esfalerita e a superfície externa da partícula, restringindo sua acessibilidade ao meio lixiviante e tornando a textura e o grau de liberação fatores particularmente relevantes para a biodissolução. Nesses casos, o controle cinético passa a depender fortemente do transporte através da rede de poros e microfissuras. Embora modelos clássicos, como o de núcleo não reagido, assumam a progressão contínua de uma frente reacional da superfície para o interior, em sistemas poliminerálicos essa evolução depende da conectividade hidráulica interna (Ghorbani *et al.*, 2011a). Ghorbani, Yousef *et al*., (2013a), por tomografia de raios X, demonstraram que a frente de lixiviação pode se interromper antes de atingir o núcleo, preservando zonas não reagidas. Além disso, reações paralelas envolvendo minerais de ganga podem consumir Fe^{3+}, H^{+} e O_2, alterando o balanço redox local e reduzindo a disponibilidade efetiva do agente oxidante (Natarajan, 2018a).

A evolução dessa conectividade hidráulica pode modificar esse cenário ao longo do tempo. Ram *et al*., (2020) observaram aumento progressivo da porosidade interna em minério de esfalerita associado a ganga aluminosilicata, favorecendo a penetração do lixiviante.

Resultados obtidos pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) corroboram que produtos submetidos à prensagem em rolos de alta pressão (HPGR, do inglês *High-Pressure Grinding Rolls*) apresentam maior área superficial específica e volume de poros em comparação aos produtos obtidos por britagem convencional (Han *et al.*, 2012), indicando maior potencial de acessibilidade reacional.

Nesse contexto, Ghorbani *et al*. (2011) propuseram uma classificação textural de minerais disseminados em partículas grossas, baseada no grau de acessibilidade da solução às superfícies destes minerais (**Figura 1),** evidenciando que a geometria de encapsulamento e a conectividade de microfissuras são determinantes na cinética global de extração. Em cenários de baixa acessibilidade (categorias d e e), a dissolução depende criticamente da evolução estrutural da partícula, isto é, da geração e propagação de microfissuras capazes de conectar o interior ao meio reacional. Em situações de maior exposição superficial ou subsuperficial (categorias a e b), o controle tende a deslocar-se para mecanismos de reação superficial ou para difusão através da camada de produto formada. Já na categoria c, a taxa de dissolução é inicialmente condicionada pela presença de minerais mais reativos ou competitivos, sendo a extração do metal de interesse favorecida apenas após a depleção dessas fases concorrentes.

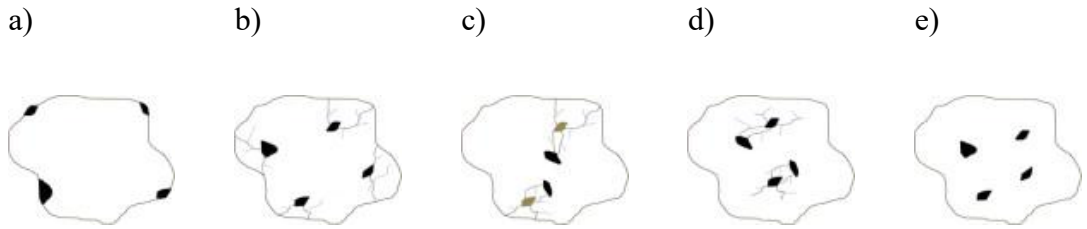


Figura 1: Classificação dos grãos minerais de acordo com sua acessibilidade a soluções de lixiviação (a-e)

Fonte: Adaptado de Ghorbani *et al*. (2011)

Entretanto, em frações grossas, a acessibilidade não é o único fator relevante. O aumento da granulometria eleva a probabilidade de contatos físicos contínuos entre diferentes sulfetos dentro da mesma partícula. Estudos de QEMSCAN® realizados por Ghorbani, Yousef *et al*.

(2013a, 2013b) mostraram que a esfalerita em partículas >5 mm apresenta maior associação com outros sulfetos, enquanto a fração <1 mm ocorre mais frequentemente associada à ganga. Esses autores observaram que a bioextração de Zn foi governada principalmente por dois fatores: (i) interações galvânicas entre pirita e esfalerita, com a pirita atuando como cátodo e a esfalerita como ânodo e (ii) o grau de encapsulamento residual da esfalerita em minerais de ganga. Em minérios multissulfetados contendo esfalerita, pirita e calcopirita, esses contatos estabelecem continuidade elétrica entre fases com diferentes potenciais de repouso (potenciais de circuito aberto), possibilitando a formação de microcélulas galvânicas (Natarajan, 2018b). A relevância desses potenciais pode ser discutida à luz dos valores medidos em meio ácido (pH 4, 25 °C, vs. SHE): pirita ~ 0,66 V; marcassita ~ 0,63 V; calcopirita ~ 0,56 V; esfalerita ~ 0,46 V; covelita ~ 0,45 V; bornita ~ 0,42 V; galena ~ 0,40 V; argentita ~ 0,28 V; estibnita ~0,12 V; molibdenita ~ 0,11 V (Kocabağ, 1985). Esses valores permitem organizar os sulfetos em uma série galvânica segundo sua nobreza relativa. Minerais com potenciais mais positivos comportam-se como cátodos preferenciais, enquanto aqueles com potenciais mais negativos atuam como ânodos.

Assim, em um sistema ternário FeS_2-$CuFeS_2$-ZnS, como ilustrado na **Figura 2,** a pirita (0,66 V) tende a concentrar as reações catódicas; a esfalerita (0,46 V), mais ativa, comporta-se como ânodo; e a calcopirita (0,56 V), com potencial intermediário, pode atuar como cátodo quando em contato com a esfalerita, ou como ânodo relativo quando acoplada à pirita. Quando ZnS está eletricamente conectado a FeS_2 e/ou $CuFeS_2$, ocorre dissolução anódica da esfalerita ($ZnS \rightarrow Zn^{2+} + S^0 + 2e^-$), enquanto os elétrons liberados são consumidos nas superfícies mais nobres por reações catódicas envolvendo O_2 dissolvido ou íons férricos ($½O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$; $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) (Natarajan, 2018b).

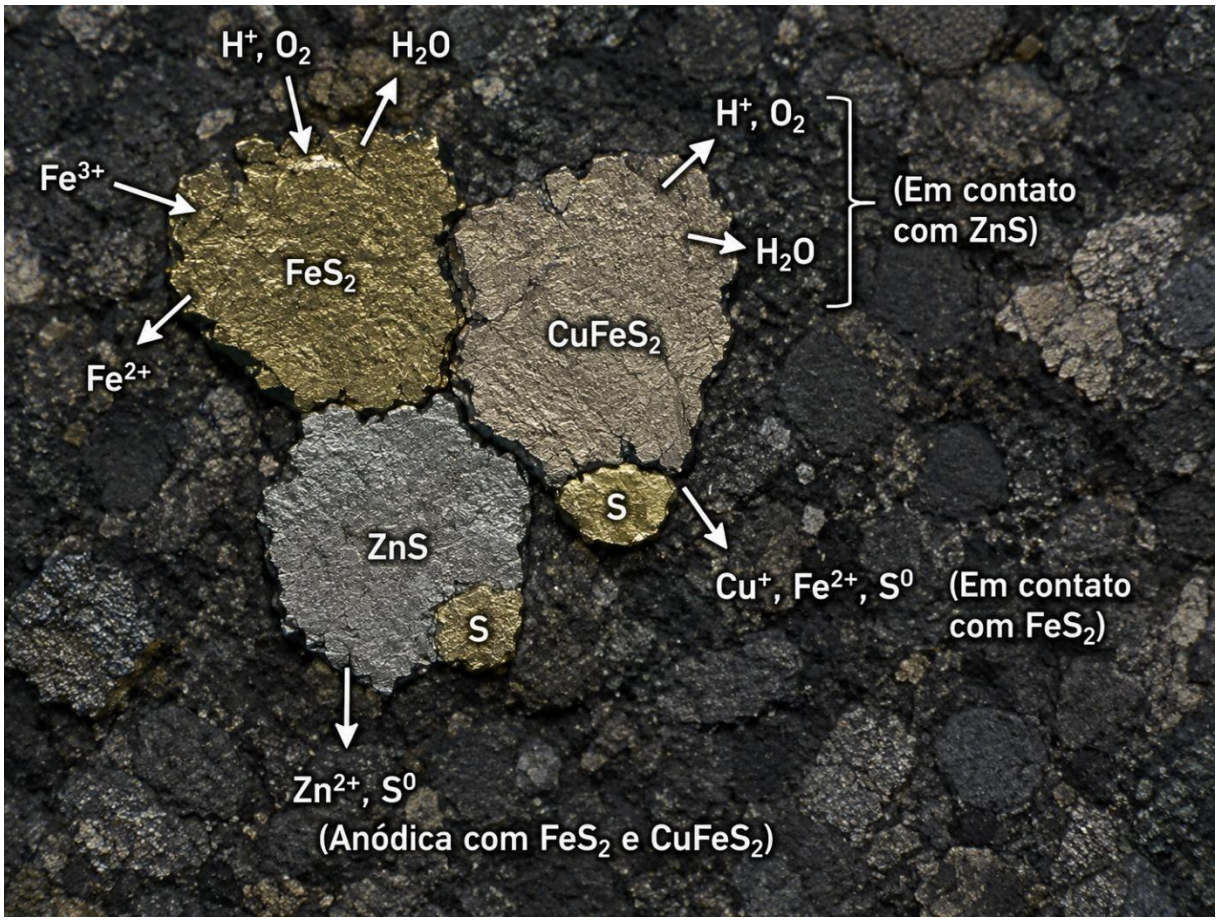


Figura 2: Esquema das interações galvânicas entre pirita (FeS_2), calcopirita ($CuFeS_2$) e esfalerita (ZnS) em meio ácido. A esfalerita atua como ânodo e se dissolve, enquanto os sulfetos mais nobres concentram as reações catódicas (O_2/Fe^{3+}).

Fonte: Adaptado de Natarajan, (2018b).

Cabe destacar que a tendência de polarização galvânica entre minerais sulfetados não deve ser inferida exclusivamente a partir de potenciais padrão de eletrodo. Em sistemas minerais reais, o comportamento eletroquímico depende dos potenciais das fases nas condições específicas do meio e pode ser influenciado pela composição mineralógica, pH, condições redox e transformações superficiais dos sulfetos. Assim, as séries eletroquímicas devem ser utilizadas como referência para indicar tendências relativas de nobreza e reatividade, e não como uma previsão absoluta do comportamento galvânico durante a biolixiviação(Yelloji Rao; Natarajan, 1989).

A intensidade das interações galvânicas, por sua vez, depende de fatores como a granulometria e o grau de liberação, a distância entre as fases minerais, a razão entre as áreas anódica e catódica, a condutividade dos minerais e do eletrólito, a formação de filmes resistivos, como S^0, jarosita, e as condições da polpa, incluindo pH, concentração de sólidos e disponibilidade de Fe^{3+} e O_2 (Natarajan, 2018b). Nessas condições, o sistema opera sob potencial misto (E_{mixed}), e a taxa da dissolução anódica passa a depender da diferença de potencial efetivamente estabelecida entre as fases e da densidade de corrente desenvolvida no contato mineral.

Assim, partículas mais grossas podem apresentar comportamento aparentemente paradoxal: embora estejam sujeitas a maiores limitações difusionais, a maior conectividade entre fases sulfetadas pode favorecer interações galvânicas locais e, consequentemente, influenciar a dissolução da esfalerita. A cinética global resulta, portanto, do balanço entre limitações de transporte, acessibilidade mineral e possíveis efeitos eletroquímicos associados aos contatos sulfeto-sulfeto. Além da granulometria e das associações minerais, variáveis físico-químicas controlam as reações na interface mineral-solução e a atividade microbiana. O pH, a disponibilidade de Fe^{2+} e Eh regulam a regeneração de Fe^{3+} e, consequentemente, a eficiência do processo (Christopher Nnaemeka *et al.*, 2025). Ghorbani *et al*. (2012) demonstraram que valores de Eh próximos a 700 mV podem ser mantidos mesmo em partículas milimétricas, desde que haja atividade biooxidativa suficiente.

Nesse contexto, a recuperação metalúrgica deve ser interpretada de forma integrada, considerando granulometria, microestrutura, acessibilidade mineral e características das interfaces sulfetadas. Microfissuras geradas por diferentes métodos de cominuição (Ghorbani, Y. *et al.*, 2013; Kodali *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2017) ou por técnicas alternativas, como eletrocominuição (Bru *et al.*, 2020) e micro-ondas (Bai *et al*., 2022; Charikinya; Bradshaw; Becker, 2015; Wang; Forssberg; Svensson, 2017), podem aumentar a acessibilidade da solução às superfícies reativas. Contudo, seus efeitos dependem da faixa granulométrica (Yin; Chen, 2021). Tavares, (2005) ressalta que, em frações muito finas (<0,5 mm), a influência adicional das microfissuras tende a se tornar menos significativa. Em partículas grossas, entretanto, essas estruturas podem favorecer a penetração do eletrólito e modificar a conectividade e as interfaces entre sulfetos, criando condições potencialmente favoráveis a interações eletroquímicas locais.

A magnitude e a contribuição efetiva dessas interações, entretanto, dependem das condições particulares de cada sistema e requerem medidas eletroquímicas específicas para sua confirmação.

Adicionalmente, a colonização microbiana tende a ocorrer preferencialmente em imperfeições estruturais, como microtrincas, fraturas e interfaces minerais, que funcionam como sítios energeticamente favoráveis à adesão. (Harneit *et al.*, 2006; Shrihari *et al.*, 1995). Tributsch; Rojas-Chapana, (2004) destacam a seletividade das bactérias acidófilas por superfícies sulfetadas e, particularmente, por superfícies de fratura. De forma consistente, , Ghorbani *et al*. (2012) observaram maior densidade celular em partículas menores e maior colonização em produtos de HPGR comparados à britagem cônica, evidenciando que a microtextura influencia tanto a adesão quanto a dinâmica celular no sistema.

2.1.2 Cinética de biolixiviação para frações granulométricas grossas

A biolixiviação da esfalerita é geralmente compreendida, do ponto de vista cinético, como um processo predominantemente químico, no qual a etapa controladora corresponde à dissolução seletiva do mineral pela ação oxidante dos íons Fe^{3+} (Rodríguez *et al.*, 2003a), conforme destacado na seção anterior. Entretanto, em partículas de maior diâmetro, a elevada heterogeneidade física, química e mineralógica presente em uma única partícula impõe limitações à aplicação direta dos modelos cinéticos clássicos de dissolução, como os baseados em reação superficial ou encolhimento do núcleo (Ghorbani *et al.*, 2011a). Nesses sistemas, a acessibilidade do reagente ao mineral de interesse não é homogênea e depende fortemente da distribuição espacial dos grãos sulfetados, que podem se apresentar parcial ou totalmente enclausurados pela ganga. Free, (2013) destaca que, nessas condições, a descrição cinética adequada exige modelos combinados capazes de incorporar explicitamente a geometria interna e a variabilidade textural das partículas, conforme ilustrado na **Figura 1**.

Nesse contexto, a liberação mineral pode ser descrita por meio de uma abordagem geométrica-probabilística, baseada na relação entre o raio da partícula hospedeira (R^*_{hrp}) e o raio do grão ou fase mineral de interesse (R^*_{vmp}). Esse formalismo permite classificar as partículas em três categorias fundamentais: totalmente liberadas, parcialmente expostas e completamente enclausuradas. As **Equações 11 a 14** descrevem, respectivamente, as frações de partículas

liberadas ($P_{liberadas}$), parcialmente expostas ($P_{parciamente\ expostas}$) e enclausuradas ($P_{enclausurada}$). Quando integradas a distribuições granulométricas reais obtidas experimentalmente, essas expressões possibilitam uma estimativa mais realista da acessibilidade mineral em sistemas heterogêneos (Free, 2013). O uso do asterisco ($*$) indica que os parâmetros são normalizados em função das características granulométricas do sistema, sendo prática comum empregar valores representativos como o D80, definido como o diâmetro abaixo do qual se encontram 80% das partículas da amostra.

A fração de partículas completamente liberadas ($P_{liberadas}$) pode ser estimada a partir da seguinte expressão, aplicada a distribuições populacionais de partículas:

$$P_{liberadas} = \exp\left(\frac{-\sqrt{R^*_{vmp}R^*_{hrp}}}{R^*_{vmp}}\right)\left(1-\exp\left(\frac{-\sqrt{R^*_{vmp}R^*_{hrp}}}{R^*_{vmp}}\right)\right)\cdots, \text{para } R_{vmp} \geq R_{hrp} \quad \textbf{Eq. 11}$$

A fração de partículas parcialmente expostas é descrita por:

$$P_{parciamente\ expostas=}\ [1-P_{liberdas}]\left[1-\left(\frac{R^*_{hrp}-R^*_{vmp}}{R^*_{hrp}}\right)^3\right]\cdots, \text{para } R*_{hrp} > R*_{vmp} \quad \textbf{Eq. 12}$$

ou, em casos inversos,

$$P_{parciamente\ expostas=}[1-P_{liberadas}]\ldots, \text{para } R*_{hrp} < R*_{vmp} \quad \textbf{Eq. 13}$$

A fração de partículas completamente enclausuradas é, por sua vez, estimada por:

$$P_{enclausurada=}\ [1-P_{liberadas}]\left[\left(\frac{R^*_{hrp}-R^*_{vmp}}{R^*_{hrp}}\right)^3\right]\cdots, \text{para } R*_{hrp} > R*_{vmp} \quad \textbf{Eq. 14}$$

Para as partículas liberadas ou parcialmente expostas, a cinética de biodissolução pode ser modelada pela fração mineral reagida (α), conforme **Eqs. 15 e 16** (Free, 2013).

$$t(R_{vmp})_{liberada} = k_{lib}R_{vmp}[1-(1-\alpha)^y] \quad \textbf{Eq. 15}$$

em que k_{lib} é a constante da reação em s/cm; e o expoente y varia conforme o regime de controle que pode ser igual a 1/3, 1/2 ou 2/3.

Para partículas parcialmente expostas, Free (2013) propõe a introdução de um fator de correção geométrica, resultando em:

$$t(R_{vmp})_{parcialmente\ exposta} \approx \left[\frac{4\pi}{\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{2/3}}\right] k_{lib} R_{vmp}[1-(1-\alpha)^{y}] \qquad \textbf{Eq. 16}$$

Diferentes regimes de controle predominam em função dos diversos níveis de liberação das partículas. No caso de reação química na superfície, a conversão segue o termo $1-(1-\alpha)^{1/3}$; sob controle difusional, o ajuste clássico é dado por $1-\frac{2\alpha}{3}-(1-\alpha)^{2/3}$, representando a difusão através de uma camada de produto formada na superfície mineral (Free, 2013). A **Eq. 16**, ao incorporar um fator geométrico, torna o modelo mais representativo da realidade de partículas polimineralícas parcialmente expostas, superando limitações do modelo clássico do núcleo não reagido, originalmente desenvolvido para sistemas homogêneos e finamente cominuídos

A necessidade dessa ampliação é evidenciada por estudos como os de Porcaro; Martins; Leão, (2015) e Ghorbani, Yousef *et al*. (2013a). No primeiro caso, ao investigarem a lixiviação da calcopirita em partículas finas ($d_{50} \approx 9{,}5$ μm), observaram bom ajuste a um modelo difusional; contudo, a elevada energia de ativação obtida (≈104 kJ/mol) indicou controle químico, revelando uma aparente contradição. Esse resultado demonstra que, mesmo em partículas consideradas finas, a heterogeneidade estrutural e mineralógica pode impor resistências difusionais relevantes, comprometendo a interpretação cinética clássica.

De forma complementar, Ghorbani, Yousef *et al*. (2013a) propuseram um modelo cinético estendido para descrever a extração metalúrgica global $X(t)$, integrando dois regimes distintos em função do parâmetro φ, que expressa a eficiência do método da preparação mineral em promover acessibilidade interna à solução lixiviante (**Eq. 17**).

$$X(t) = \begin{cases} \alpha\left[1-\left(1+(\varphi-1)\frac{Kt}{\alpha}\right)^{\frac{1}{1-\varphi}}\right]+\beta t, & se\ t \le \frac{\alpha}{K(1-\varphi)},\ \varphi<1 \\ \alpha+\beta t & se\ t > \frac{\alpha}{K(1-\varphi)},\ \varphi<1 \\ ou\ contínuo\ para\ todo\ t, & \varphi>1 \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 17}$$

Quando $\varphi < 1$, o modelo prevê duas etapas: (i) uma etapa inicial, válida até o tempo crítico $t_c \leq \frac{\alpha}{K(1-\varphi)}$, associada à lixiviação da fração prontamente acessível (α), controlada por acessibilidade proporcionada por microfissuras e exposição direta; e (ii) uma fase subsequente, mais lenta, governada por mecanismos difusionais internos, descrita pelo termo linear (βt). Essa transição reflete a exaustão progressiva das regiões mais acessíveis da partícula e o início da lixiviação das zonas internas, de difícil acesso. Por outro lado, quando $\varphi > 1$, a acessibilidade interna permanece elevada durante todo o processo, e a conversão é descrita exclusivamente pela equação da primeira fase, caracterizando um regime de extração contínuo e mais eficiente.

No modelo, o parâmetro α está diretamente relacionado ao volume da zona trincada da partícula, expresso pela razão $(\frac{P_d}{R})^3$, em que P_d é a profundidade efetiva de penetração dos reagentes pelas microfissuras e R o raio da partícula. Quanto maior for P_d, maior a fração do volume acessível ao ataque químico, aumentando consequentemente a fração prontamente lixiviável α. O parâmetro K é inversamente proporcional ao raio da partícula, refletindo o efeito do tamanho na taxa de lixiviação. O parâmetro φ, por sua vez, quantifica a eficiência do método de preparação mineral, enquanto β r representa a taxa residual de lixiviação em regiões pouco acessíveis, geralmente de pequena magnitude, evidenciando as limitações impostas pela heterogeneidade interna das partículas grosseiras.

2.2 INTERAÇÕES DA ENERGIA DE MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

2.2.1 Fundamentos do aquecimento de sólidos por micro-ondas

Antes de discutir as aplicações da tecnologia de micro-ondas no desenvolvimento de microfissuras e na liberação mineral por área ou por superfície, é fundamental compreender os princípios físicos que sustentam esse processo. O eletromagnetismo constitui a base teórica que descreve a interação entre campos elétricos e materiais dielétricos, determinando a forma como a energia é absorvida e convertida em calor. No contexto do aquecimento assistido por micro-ondas, utiliza-se energia eletromagnética propagada na forma de ondas de alta frequência, cujos comprimentos de onda variam entre 1 mm e 1 m, e as frequências estão compreendidas no intervalo de 300 MHz a 300 GHz. Para aplicações industriais, destacam-se as frequências

padronizadas de 915 MHz e 2,45 GHz, equivalentes a comprimentos de onda de 33,5 cm e 12,2 cm, respectivamente (El Khaled *et al.*, 2018).

A compreensão desses fundamentos permite avançar para a descrição mais detalhada do fenômeno central: a resposta dielétrica dos materiais à ação de campos eletromagnéticos alternados. Durante a interação com micro-ondas, ocorre a indução de polarização dielétrica no material, caracterizada pelo vetor de polarização elétrica $\vec{P}$. Esse vetor contribui para a densidade de fluxo elétrico $\vec{D}$, definida por $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$, em que $\vec{E}$ é o campo elétrico aplicado e ε_0 é a permissividade do vácuo (Pozar, 2012 p. 10). A polarização $\vec{P}$ é proporcional ao campo elétrico e à suscetibilidade elétrica do material, expressa como $\vec{P} = \varepsilon_0\chi_e\vec{E}$. Como os valores absolutos da permissividade ε são baixos (em F/m), é usual trabalhar com a forma relativa, definida por $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r = 1 + \chi_e$ (Metaxas, A C; Meredith, 1983 p. 6). Substituindo essas relações, chega-se à expressão $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \varepsilon_0\chi_e\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E}.(1 + \chi_e) = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E}$, a qual resume a resposta dielétrica linear de materiais isotrópicos. Nessa formulação, $\vec{D}$ é dado em C/m², $\vec{E}$ em V/m, $\vec{P}$ em C/m², ε_0 é 8,8542x10^{-12} F/m, ε_r é a permissividade ou constante dielétrica relativa do material, ε é a permissividade ou constante dielétrica absoluta do material e χ_e sua suscetibilidade elétrica.

Contudo, ao considerar a dependência em frequência da permissividade relativa (ε_r) - especialmente sob excitação em micro-ondas - a "constante" dielétrica deixa de ser puramente real e passa a ser tratada como grandeza complexa, refletindo simultaneamente armazenamento e dissipação de energia no material. Assim, escreve-se $|\varepsilon_r| = (\varepsilon' - j\varepsilon'')$, em que ε' (parte real) está associada à capacidade de armazenamento de energia elétrica (polarização dos dipolos, tipicamente mais elevada em baixas frequências), enquanto ε'' (parte imaginária) quantifica as perdas, isto é, a conversão da radiação eletromagnética em calor. O termo $j = \sqrt{-1}$ denota a unidade imaginária (Pozar, 2012 p. 10).

Em materiais reais, esse caráter duplo implica que parte da energia do campo é conservada e parte é dissipada como calor por mecanismos intrínsecos de perda. A **Figura 3** (a) ilustra, de forma esquemática, a variação de ε' e ε'' com a frequência. Entre os tipos de polarização dielétrica, o mecanismo dominante na faixa de micro-ondas é a polarização por

orientação (dipolar): o campo elétrico alternado fornece energia para que moléculas polares tentem se realinhar, mas, como a oscilação em 2,45 GHz (~2,4 × 10^9 s^{-1}) é extremamente rápida, os dipolos não acompanham instantaneamente a inversão do campo, gerando defasagem, atrito molecular e aquecimento (Galema, 1997 apud Al-Harahsheh; Kingman, 2004). A **Figura 3** (b) exemplifica esse fenômeno, mostrando dipolos oscilando continuamente em resposta ao campo aplicado e dissipando energia por fricção interna.

De modo geral, na faixa de micro-ondas os dipolos elétricos sofrem torques do campo alternado e tentam acompanhá-lo; como a resposta não é instantânea, surge uma defasagem entre o campo aplicado $\vec{E}$ e a polarização $\vec{P}$. É nessa defasagem que parte da energia eletromagnética se converte em calor (perdas dielétricas).

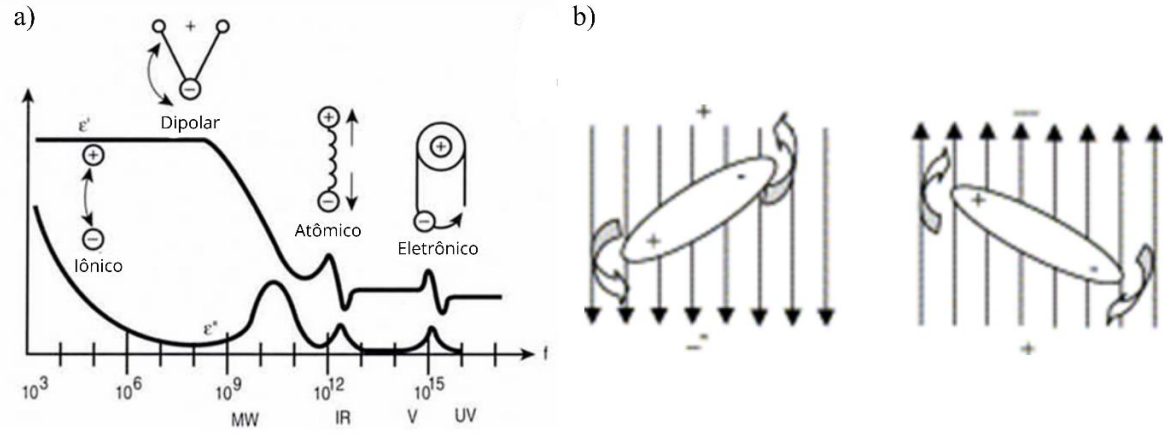


Figura 3: (a) Variação dos componentes real (ε′) e imaginário (ε″) da permissividade dielétrica em função da frequência, evidenciando os diferentes mecanismos de polarização (iônica, dipolar, atômica e eletrônica) ao longo das faixas de micro-ondas (MW), infravermelho (IR), visível (V) e ultravioleta (UV). Fonte: Adaptado de El Khaled *et al*. (2018). (b) Realinhamento de um dipolo sob a ação de um campo eletromagnético alternado, ilustrando a rotação dipolar e a dissipação de energia associada ao aquecimento dielétrico

Fonte: Al-Harahsheh; Kingman, (2004).

Esse comportamento é classicamente descrito pelo modelo de Debye, no qual a permissividade complexa $|\varepsilon_r(\omega)| = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$ varia com a frequência (El Khaled *et al.*, 2018) segundo:

$$\varepsilon'_{Debye} = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{(1+\omega^2\tau^2)} \quad \textbf{Eq. 18}$$

$$\varepsilon''_{Debye} = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(1+\omega^2\tau^2)} \quad \textbf{Eq. 19}$$

em que ε_0 e ε_∞ são, respectivamente, as constantes dielétricas de baixa (patamar inicial, antes do primeiro decaimento associado à relaxação dipolar) e de alta frequência (patamar que a curva atinge após todas as relaxações), ω é a frequência angular e τ é o tempo de relaxação, isto é, o intervalo característico do "vai-e-vem" de alinhamento/desalinhamento dos dipolos sob campo alternado. Quando o campo elétrico oscila em frequência muito baixa em relação ao tempo de relaxação ($\omega \to 0$), $\varepsilon' \approx \varepsilon_0$ e $\varepsilon'' \approx 0$. Isso implica que, em baixas frequências, a rotação dos dipolos permite quase total conservação de energia, já que o dipolo pode permanecer em fase com $\vec{E}$. Em altas frequências ($\omega\tau \to \infty$), $\varepsilon' \approx \varepsilon_\infty$ e $\varepsilon'' \approx 0$; nesse caso, as oscilações de $\vec{E}$ são tão rápidas que os dipolos não conseguem se reorientar, atingindo-se o limite inferior da constante dielétrica ε_∞. Quando $\omega\tau = 1$ (faixa intermediária de frequências em que há máximo defasamento entre polarização e rotação, ou seja, a constante de tempo do campo iguala o tempo de relaxação), a defasagem é máxima e a dissipação atinge o pico (El Khaled *et al.*, 2018; Jackson, 1990):

$$\varepsilon''_{máx} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{2} \quad \textbf{Eq. 20}$$

Nos sólidos, a reorientação dos dipolos não ocorre de forma livre, pois os momentos dipolares encontram-se em estados de equilíbrio separados por uma barreira de energia de ativação U_a. A inversão de orientação corresponde a um salto termicamente ativado, descrito pela cinética de Arrhenius ou pelo modelo de estado de transição (Jackson, 1990; Roger Meredith, 1998). Nesse caso, a taxa de salto é:

$$\nu = \nu_0 e^{-U_a/(\kappa_B T)} \quad \textbf{Eq. 21}$$

de modo que o tempo de relaxação é dado por:

$$\tau = {}^1\!/_\nu = \frac{e^{U_a/(\kappa_B T)}}{\nu_0} \quad \textbf{Eq. 22}$$

O termo τ incorpora (i) correção de campo local (Clausius–Mossotti) - por isso aparecem os fatores $(\varepsilon'_0 + 2)$ e $(\varepsilon'_\infty + 2)$ - e (ii) um termo geométrico/estatístico, ligado ao raio efetivo do dipolo πr^2 e à frequência de tentativa ν_0 (número de "tentativas" por segundo) (El Khaled *et al.*, 2018). Assim, obtém-se:

$$\tau = \frac{e^{U_a/(\kappa_B T)}(\varepsilon_0+2)}{\nu_0(\varepsilon_\infty+2)}\pi r^2 \qquad \textbf{Eq. 23}$$

com κ_B a constante de Boltzmann.

A eficiência do aquecimento por micro-ondas é convenientemente expressa pelo fator de dissipação dielétrica, a tangente de perdas, $\tan(\delta) = {\varepsilon''}/{\varepsilon'}$ (Metaxas, A. C.; Meredith, 1983 p. 21). Esse parâmetro indica o quanto um material converte energia eletromagnética em calor e, por isso, é decisivo para selecionar minerais em pré-tratamentos térmicos seletivos. À luz desse critério, observa-se um contraste marcante entre grupos mineralógicos (**Tabela 1**, em Zheng *et al*. (2020): óxidos metálicos como magnetita, ilmenita e hematita apresentam ε' e ε'' elevados e respondem intensamente ao aquecimento; sulfetos como pirita, galena e calcopirita também exibem desempenho alto (tipicamente $\tan(\delta) > 0{,}01$), adequando-se a aplicações de fragmentação seletiva. Em contrapartida, muitos silicatos têm baixas perdas (por exemplo, quartzo e ortoclásio, com $\tan(\delta) < 0{,}001$), ao passo que micas, piroxênios e anfibólios ocupam uma faixa intermediária, permitindo aquecimento diferencial em matrizes poliminerálicas. Carbonatos como a calcita, por sua vez, costumam apresentar resposta dielétrica limitada sob micro-ondas.

Outro parâmetro-chave é a profundidade de penetração D_p, definida como a distância ao longo da qual o fluxo de potência decai para *1/E* (≈37%) do valor na superfície. Esse parâmetro depende da permissividade dielétrica real (ε') e da permissividade imaginária (ε'') do material e da frequência (f) (Chen *et al.*, 2024). A fórmula geral de cálculo é:

$$D_p = \frac{1}{2\omega\sqrt{\frac{\mu_0\varepsilon_0\varepsilon'}{2}}\sqrt{\left[\sqrt{1+(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'})^2}-1\right]}} \qquad \textbf{Eq. 24}$$

Substituindo $\tan(\delta) = {\varepsilon''}/{\varepsilon'}$ em que $\tan(\delta)$ representa a tangente de perdas, ε_0 =8,854×10^{-12} F/m é a permissividade elétrica no vácuo e μ_0=4π×10^{-7} H/m é a permeabilidade magnética do vácuo, a equação pode ser simplificada para:

$$D_p = \frac{0{,}013770706}{\sqrt{\left[\sqrt{1+(\tan(\delta))^2}-1\right]}} \qquad \textbf{Eq. 25}$$

Em termos práticos, a profundidade de penetração (D_p) diminui com o aumento da frequência e/ou da componente de perdas dielétricas (ε''). Assim, materiais de altas perdas absorvem energia mais próximo da superfície, promovendo aquecimento raso, enquanto materiais de baixas perdas permitem maior penetração da energia, favorecendo o aquecimento volumétrico. Essas relações têm implicações diretas na escala de processo: quando D_pé muito menor que a dimensão da amostra, prevalecem gradientes térmicos acentuados e o aquecimento torna-se não uniforme; por outro lado, quando D_p é da mesma ordem de grandeza do tamanho das partículas, obtém-se um regime de aquecimento mais homogêneo e volumétrico (Chen *et al.*, 2024). A análise de D_p em minerais condutivos também pode ser expressa pela relação $\tan(\delta) = \frac{\omega\varepsilon''+\sigma}{\omega\varepsilon'}$, em que σ é a condutividade elétrica (Pozar, 2012). De acordo com Lin *et al*. (2022) a condutividade elétrica dos minerais apresenta relação inversa com a profundidade de penetração (D_p) das micro-ondas: minerais mais condutivos exibem menores profundidades, resultando em aquecimento predominantemente superficial. Entre os minerais analisados, a pirrotita apresenta a maior condutividade (resistividade < 10 Ω·cm), seguida por pirita e calcopirita (condutividade intermediária, resistividade da ordem de centenas de Ω·cm) e por magnetita e galena (condutividade ainda menor, resistividade de milhares de Ω·cm). Já a hematita e a esfalerita se destacam por apresentarem condutividade extremamente baixa (resistividade > 10^6 Ω·cm), o que resulta em profundidades de penetração elevadas - da ordem de 60 a 80 mm. Assim, enquanto minerais condutivos como pirrotita, pirita e calcopirita apresentam D_p<0,5 mm a 2,45 GHz e D_p<1 mm a 915 MHz, os minerais pouco condutivos, como hematita e esfalerita, possibilitam aquecimento distribuído em todo o volume. Além disso, a frequência exerce papel determinante: em 915 MHz, o D_p é de 1 a 2,5 vezes superior ao de 2,45 GHz. Resultados recentes de Fang *et al*. (2024) confirmam esse comportamento em minérios sulfetados de Cu-Ni: enquanto o minério apresentou $D_p \approx$ 20,6 mm a 2,45 GHz devido

à presença de ganga dielétrica (silicatos), os sulfetos individuais - calcopirita, pirita e pirrotita - exibiram D_p em torno de 15 mm, evidenciando que a heterogeneidade mineralógica e a presença de fases transparentes às micro-ondas controlam diretamente a profundidade efetiva de aquecimento.

Por fim, além de ε', ε'', f e D_p, o desempenho térmico sob micro-ondas é modulado por propriedades termo-físicas (condutividade térmica, calor específico, densidade aparente), variáveis operacionais (potência aplicada, geometria da cavidade) e características do material (tamanho de partícula e composição) (Trigos *et al.*, 2022). Considerar o conjunto desses fatores é essencial para dimensionar processos industriais assistidos por micro-ondas com eficiência e seletividade.

Tabela 1: Propriedades dielétricas de minerais formadores de rocha em diferentes frequências.

Grupo mineral	Minerais	Frequência (GHz)	ε'	ε''
Silicatos	Labradorita (plagioclásio)	2,45[1]	6,01	0,09
	Plagioclásio	9,37[2]	6,34	0,139
	Albita (plagioclásio)	0,001[3]	5,8	0,041
	Ortoclásio	9,37[2]	4,75	0,044
		2,45[2]	2,55	0,02
		0,3-1[1]	4,34	0,0002
		0,001[3]	5,30-6,10	0,065-0,221
	Quartzo	0,3-1[4]	2,82	0,02
		0,3-1[1]	3,89	0,0005
		9,37[2]	4,3	0,003
	Salita (piroxênio)	2,45[1]	7,18	0,17
	Augita (piroxênio)	9,37[2]	7,91	0,45
		0,001[3]	8,5	0,306
	Diopsídio (piroxênio)	0,001[3]	7,9	0,202
	Richterite (anfibólio)	2,45[1]	7,37	0,026
	Hornblenda (anfibólio)	0,001[3]	8,0-10,30	0,116-0,889
	Biotita (mica)	0,001[3]	6,3	0,016
		0,3-1[1]	5,9	0,0002
	Moscovita (mica)	2,45[1]	8,69	0,091
		-	5,4	0,002
		0,001[3]	7,3	0,204
	Flogopita (mica)	2,45[1]	9,77	0,14
	Olivina	0,001[3]	7,10-7,30	0,031-0,288
		9,37[2]	8,05	0,058

Carbonatos	Almandina (granada)	0,001[3]	11,5	0,11
	Calcita	0,3-1[1]	8,87	0,005
		0,001[3]	4,0-8,8	0,063-0,076
Óxidos	Hematita	2,45[1]	18,3	2,23
		0,001[3]	25	-
	Magnetita	2,45[1]	61,9	10,7
		2,45[4]	14,5	2,5
	Ilmenita	2,45[1]	23,6	11,2
		9,37[2]	54,3	32,58
		2,45[4]	3,75	0,24
	Goetita	2,45[1]	13,6	0,24
	Galena	2,45[1]	11,1	1,41
		2,45[4]	6,75	0,12
Sulfetos		0,001[3]	205	-
	Calcopirita	0,3-1[1]	10,3	2,28
		2,45[4]	4,75	0,26
	Pirita	2,45[4]	8,25	1

[1]Guia de ondas em curto-circuito; [2]Cavidade ressonante; [3]Método dos três terminais; [4]Sonda coaxial

Fonte: Adaptado de Zheng *et al*. (2020)

2.2.2 Aquecimento volumétrico por micro-ondas e alterações texturais e morfológicas

Embora o tópico anterior tenha abordado os fundamentos teóricos das interações entre a energia de micro-ondas e as fases minerais presentes, um dos aspectos mais relevantes do ponto de vista experimental e de aplicação prática é a classificação dos minerais com base em sua taxa de aquecimento sob radiação micro-ondas. Essa abordagem permite correlacionar diretamente as propriedades térmicas observadas com o desempenho potencial dos minerais em processos assistidos por micro-ondas, como o potencial de geração de microfissuras e a cominuição seletiva. A classificação de minerais pela taxa de aquecimento em micro-ondas (**Tabela 2**) ganha poder explicativo quando a relacionamos às suas propriedades dielétricas dependentes de frequência e temperatura (**Tabela 1** de ε′ e ε″). Em micro-ondas, a potência dissipada por unidade de volume mineral ($W.m^{-3}$) está em função, em primeira ordem de, $P_{abs} \propto \omega, \varepsilon_0, \varepsilon'', E_0^2$; logo, quanto maior o fator de perdas $\tan(\delta) = {\varepsilon''}/{\varepsilon'}$, maior a conversão de campo em calor (Roger Meredith, 1998 p. 22). Essa relação explica por que sulfetos e certos óxidos na **Tabela 2**aquecem rapidamente e atingem temperaturas elevadas. Por exemplo, em aproximadamente 2,45 GHz, a magnetita apresenta ε′ ≈ 61,9 e ε″ ≈ 10,7 [tan(δ) ≈ 0,17], enquanto a ilmenita apresenta ε′ ≈ 23,6 e ε″ ≈ 11,2 [tan(δ) ≈ 0,47]. A hematita e a galena apresentam tan(δ) ≈ 0,12 e ≈ 0,13, respectivamente (Zheng *et al.*, 2020).

Esses parâmetros justificam o pico de temperatura de 700-1000, atingido em poucos minutos, observado por Liu; Xu; Hua (1990). Os resultados de Liu; Xu; Hua (1990) evidenciam que a resposta dos minerais ao aquecimento por micro-ondas está diretamente associada às suas propriedades dielétricas. Minerais com ε'' e $\tan(\delta)$ muito baixos, como o rutilo (TiO_2) e a estibnita (Sb_2S_3), praticamente não absorvem energia, permanecendo próximos à temperatura ambiente (25 °C) após a ação de micro-ondas. Carbonatos e silicatos hidratados, como smithsonita ($ZnCO_3$, > 48 °C), limonita ($mFeO_2 \cdot nH_2O$, > 130 °C), óxido de antimônio (Sb_2O_3, > 150 °C), molibdenato de chumbo ($PbMoO_4$, > 150 °C), siderita ($FeCO_3$, > 160 °C), esfalerita (ZnS, > 160 °C), carbonato de chumbo ($PbCO_3$ > 180 °C) e serpentina ($Mg(Si_4O_{10})(OH)_3$, > 200 °C), apresentam tan(δ) moderadas ou baixas, o que limita a absorção de energia e resulta em aquecimento relativamente discreto. Já os sulfetos metálicos, caracterizados por maior condutividade elétrica e fatores de perdas elevados, aquecem intensamente: a pirrotita ($Fe_{1-x}S$, > 380 °C), a calcopirita ($CuFeS_2$, > 400 °C), a pentlandita ($(FeNi)_{1-x}S_8$, > 440 °C) e a

molibdenita (MoS_2, > 510 °C) alcançam temperaturas elevadas em poucos minutos. Entre eles, a galena (PbS, > 650 °C), a bornita (Cu_5FeS_4, > 700 °C), a pirrotita de níquel ($(FeNi)_{1-x}S$, > 800 °C) e a jamesonita ($Pb_4FeSb_6S_{14}$, > 850 °C) apresentam comportamento ainda mais intenso, reflexo provável de elevados valores de ε''. Os óxidos semicondutores também demonstram forte interação com o campo eletromagnético: a magnetita (Fe_3O_4, > 700 °C), a cassiterita (SnO_2, > 900 °C), a hematita (Fe_2O_3, > 980 °C), a titanomagnetita ($xTiO_2 \cdot yFe_3O_4$, > 1000 °C) e a ilmenita ($FeTiO_3$, > 1030 °C).

Tabela 2: Classificação de alguns minerais quanto à temperatura máxima alcançada realizados em amostras pulverizadas com granulometria inferior a 200 mesh, pesando 50,0 g por lote. As amostras foram submetidas a uma potência constante de 500 W, sob frequência industrial padrão de 2450 MHz e com tempo de exposição fixo de 4 minutos.

Mineral	Composição Química	Temperatura (°C)
Rutilo	TiO_2	25
Estibnita	Sb_2S_3	25
Smithsonita	$ZnCO_3$	> 48
Limonita	$mFeO_2 \cdot nH_2O$	> 130
Óxido de antimônio	Sb_2O_3	> 150
Molibdenato de chumbo	$PbMoO_4$	> 150
Siderita	$FeCO_3$	> 160
Esfalerita	ZnS	> 160
Carbonato de chumbo	$PbCO_3$	> 180
Serpentina	$Mg(Si_4O_{10})(OH)_3$	> 200
Pirrotita	$Fe_{(1-x)}S$	> 380
Calcopirita	$CuFeS_2$	> 400
Pentlandita	$(FeNi)_{(1-x)}S_8$	> 440
Molibdenita	MoS_2	> 510
Galena	PbS	> 650
Bornita	Cu_5FeS_4	> 700
Magnetita	Fe_3O_4	> 700
Pirrotita de níquel	$(FeNi)_{(1-x)}S$	> 800
Hidrato de cobalto	$CoO \cdot nH_2O$	> 800
Jamesonita	$Pb_2Sb_2S_5ZnS$	> 850
Cassiterita	SnO_2	> 900
Hematita	Fe_2O_3	> 980
Titanomagnetita	$xTiO_2 \cdot yFe_3O_4$	> 1000
Ilmenita	$FeTiO_3$	> 1030

Fonte: Adaptado de Liu; Xu; Hua (1990).

Corroborando esses achados, Kingman; Rowson, (1998) relataram que minerais como galena, pirita, magnetita e calcopirita atingem temperaturas superiores a 900 °C em poucos minutos sob radiação de micro-ondas de 2,45 GHz e potências de até 1 kW. Especificamente, a magnetita alcançou 1258 °C, a galena 956 °C, a pirita 1019 °C e a calcopirita 920 °C em até 7 minutos, enquanto minerais dielétricos como quartzo (SiO_2) e ortoclásio ($KAlSi_3O_8$) permaneceram praticamente inertes, com máximos de apenas 79 °C e 67 °C, respectivamente. De maneira análoga, esse contraste é explicado pelas propriedades dielétricas: magnetita ($\varepsilon' \approx 61{,}9$, $\varepsilon'' \approx 10{,}7$, $\tan(\delta) \approx 0{,}17$), hematita ($\varepsilon' \approx 18{,}3$, $\varepsilon'' \approx 2{,}23$, $\tan(\delta) \approx 0{,}12$), ilmenita ($\varepsilon'' \approx 11{,}2$ a 2,45 GHz e até 32,6 a 9,37 GHz, $\tan(\delta) \approx 0{,}6$) e galena ($\varepsilon'' \approx 1{,}41$, $\tan(\delta) \approx 0{,}13$) apresentam fatores de perdas significativamente maiores do que quartzo ($\varepsilon'' \approx 0{,}003 - 0{,}02$) e ortoclásio ($\varepsilon'' \approx 0{,}02 - 0{,}044$), justificando sua rápida conversão de energia eletromagnética em calor.

Embora a maioria dos sulfetos metálicos demonstre resposta térmica intensa, a esfalerita (ZnS) pura destaca-se como um absorvedor pobre de micro-ondas. Ensaios de Walkiewicz; Kazonich; McGill, (1988) mostraram que ela atingiu apenas 88 °C após 7 minutos de exposição, valor compatível com sua baixa tangente de perdas ($\varepsilon' \approx 3$, $\varepsilon'' \approx 0{,}05$, $\tan(\delta) \approx 0{,}01$) (He *et al.*, 2017), semelhante a quartzo e ortoclásio. Entretanto, variações composicionais podem alterar esse quadro: a substituição isomórfica de Zn^{2+} por Fe^{2+} ou Mn^{2+} aumenta a densidade eletrônica e a polarizabilidade, elevando ε'' e, portanto, a eficiência dielétrica (Haque, 1999). Charikinya; Bradshaw; Becker, (2015) confirmaram que esfaleritas ricas em ferro e manganês apresentam aquecimento mais eficiente, e estudos do U.S. Bureau of Mines (McGill; Walkiewicz; Smyres, 1988) relataram temperaturas acima de 1200 °C em amostras de esfalerita aquecida no intervalo de 6 min. Esse estudo clássico mostrou que minerais com alta suscetibilidade dielétrica, como pirita, galena, magnetita e esfaleritas ricas em ferro, atingem temperaturas superiores a 900–1200 °C em curtos intervalos sob potências de 0,5-5 kW a 2,45 GHz.

No entanto, as alterações texturais e morfológicas nas partículas de minério, foco desta subseção, não dependem apenas da absorção dielétrica de determinados minerais, mas também de fatores termomecânicos, como coesão, ângulo de fricção, resistência ao cisalhamento, coeficiente de dilatação térmica, calor específico e condutividade térmica, que controlam o grau

de incompatibilidade entre fases vizinhas. Quando gradientes térmicos localizados se combinam com diferenças de resposta mecânica, intensificam-se as tensões internas, favorecendo a nucleação e a propagação de microfissuras. Nesse sentido, Jones *et al*. (2005), ao modelarem um sistema pirrotita-calcita, demonstraram que o fraturamento por micro-ondas resulta da interação sinérgica entre propriedades eletromagnéticas e mecânicas: a pirrotita, fortemente absorvente, aquece e expande rapidamente, enquanto a calcita permanece praticamente inerte, gerando tensões intergranulares capazes de exceder a resistência da matriz. Esse estudo evidencia que a heterogeneidade textural e o contraste termomecânico são fatores decisivos para o desenvolvimento de fissuras, reforçando que a resposta ao aquecimento dielétrico deve ser avaliada em conjunto com parâmetros estruturais e de resistência dos minerais constituintes.

Corroborando essa perspectiva, Lu *et al*. (2020) demonstraram que o fraturamento induzido por micro-ondas decorre da interação sinérgica entre propriedades eletromagnéticas e mecânicas, sendo a heterogeneidade textural um fator crítico. Em seus experimentos comparativos, observaram que o gabro de Anshan (plagioclásio, piroxênio e quartzo), apesar de ter atingido temperaturas elevadas a ponto de fundir após a irradiação, gerou poucas fraturas devido ao baixo coeficiente de expansão volumétrica dos minerais constituintes, resultando em mínima incompatibilidade termomecânica. O granito de Beishan (quartzo, plagioclásio e feldspato alcalino), por sua vez, apresentou aquecimento limitado e praticamente nenhuma fratura, pois seus minerais são pouco responsivos ao campo de micro-ondas e possuem baixa expansão térmica. Em contraste, o basalto de Chifeng, contendo minerais sensíveis às micro-ondas (piroxênio) associados a fases de alta expansão térmica (olivina), apresentou fraturamento intenso, com fissuras inter e transgranulares.

Resultados de Kingman; Vorster; Rowson, (2000) reforçam essa interpretação ao demonstrarem que a eficiência da moagem assistida por micro-ondas está associada não apenas à presença de minerais fortemente absorventes, mas também à textura e ao grau de disseminação das fases. Em amostras de mineralogia simples, com bons absorvedores em matriz transparente, observou-se maior redução do *Work Index* após o tratamento, devido à expansão diferencial entre fases promover fraturamento intergranular. Já em minérios com absorvedores finamente disseminados, como em alguns auríferos refratários, os benefícios

foram limitados, confirmando que a textura mineralógica é tão determinante quanto os parâmetros dielétricos para a eficácia do processo. Esse comportamento é consistente com modelos termomecânicos de aquecimento por micro-ondas, que indicam que o aquecimento seletivo de minerais sulfetados em matrizes de ganga gera fortes gradientes térmicos nas interfaces mineral-ganga, resultando em tensões de tração capazes de superar a resistência mecânica da rocha hospedeira e induzir fraturas localizadas ao longo dos contornos de grão (Salsman *et al.*, 1996). Tais modelos também indicam que a magnitude dessas tensões tende a diminuir à medida que o tamanho das partículas minerais se reduz, uma vez que a diferença de temperatura entre fases e o desenvolvimento de gradientes térmicos tornam-se menos pronunciados em granulometrias menores.

Essas conclusões são corroboradas por Charikinya; Bradshaw; Becker, (2015), que, ao estudarem o minério de esfalerita do depósito de Gamsberg, verificaram que o tratamento por micro-ondas aumentou em mais de 500% o volume de fissuras em partículas grossas. As trincas, tanto de contorno quanto transgranulares, refletiram não apenas a resposta dielétrica de sulfetos absorventes como pirita, esfalerita rica em ferro e pirrotita, mas principalmente o contraste textural com a matriz ganga silicatada transparente, cujo arranjo mineralógico favoreceu a formação de gradientes térmicos e a concentração de tensões.

De forma sintética, a literatura converge para a compreensão de que o fraturamento induzido por micro-ondas resulta da interação entre as propriedades eletromagnéticas, térmicas, mecânicas e texturais das fases minerais (Batchelor *et al.*, 2015). Enquanto os parâmetros dielétricos (ε', ε'' e tan δ) condicionam a absorção e a dissipação da energia eletromagnética na forma de calor, propriedades como coeficiente de expansão térmica, calor específico e condutividade térmica influenciam a magnitude e a distribuição dos gradientes térmicos desenvolvidos entre fases adjacentes. Em minérios multifásicos, a resposta diferenciada ao aquecimento pode produzir tensões termomecânicas nas interfaces minerais e favorecer a nucleação e a propagação de microfissuras (Batchelor *et al.*, 2015; Kingman; Vorster; Rowson, 2000). Dessa forma, a textura do minério, o tamanho dos grãos, o grau de disseminação e as associações entre fases absorvedoras e não absorvedoras constituem fatores determinantes da resposta ao tratamento por micro-ondas (Batchelor *et al.*, 2015).

A formação dessas microfissuras pode produzir consequências relevantes para as etapas subsequentes de processamento. Além da redução da resistência mecânica e do potencial de diminuição da energia requerida na cominuição (Kingman; Vorster; Rowson, 2000), a abertura de interfaces e a geração de novas superfícies podem aumentar a acessibilidade das fases minerais ao meio lixiviante (Ghorbani *et al.*, 2011b; Ghorbani, Yousef *et al.*, 2013a). Nesse sentido, o benefício do tratamento por micro-ondas não deve ser interpretado exclusivamente a partir da fragmentação macroscópica das partículas, uma vez que alterações microtexturais podem ocorrer mesmo quando não são observadas mudanças expressivas na granulometria. Esse aspecto é particularmente importante para processos hidrometalúrgicos, nos quais a exposição das fases de interesse e a acessibilidade dos reagentes às superfícies minerais influenciam diretamente a dissolução.

Além das modificações físicas e microtexturais, condições mais intensas de tratamento por micro-ondas podem promover transformações mineralógicas capazes de modificar a reatividade das fases. Waters *et al*., (2007), por exemplo, relataram transformações envolvendo pirita e pirrotita durante o tratamento por micro-ondas, enquanto Wang *et al*., (2021) observaram alterações no estado de oxidação do urânio, com conversão de U(IV) para U(VI). Esses resultados demonstram que a contribuição da energia de micro-ondas para processos hidrometalúrgicos pode envolver mecanismos distintos, desde a geração de defeitos e fissuras até transformações químicas e mineralógicas, dependendo da composição do minério e das condições de irradiação.

No caso específico da esfalerita, Al-Harahsheh; Kingman, (2007) investigaram a influência das micro-ondas sobre sua lixiviação em solução ácida de cloreto férrico. Os autores compararam o comportamento da dissolução sob aquecimento convencional e por micro-ondas e verificaram que a utilização de micro-ondas favoreceu a recuperação de Zn, com efeito particularmente pronunciado em determinadas condições de operação. A análise cinética indicou controle predominantemente químico da reação, com energia de ativação de 44,8 kJ mol^{-1}. O estudo demonstra, portanto, que a interação entre a energia de micro-ondas e o sistema lixiviante pode alterar a cinética de dissolução da esfalerita, evidenciando o potencial dessa tecnologia para a intensificação de processos hidrometalúrgicos.

Resultados igualmente relevantes foram apresentados por Krishnan; Mohanty; Sharma, (2007) para um concentrado sulfetado de Zn produzido a partir dos rejeitos de Rampura-Agucha. Os autores avaliaram o efeito da irradiação por micro-ondas sobre a lixiviação do Zn e observaram dissolução superior a 90% após poucos minutos de tratamento, alcançando aproximadamente 96% em condições específicas. Em comparação, a lixiviação convencional apresentou desempenho consideravelmente inferior nas condições avaliadas. O estudo também indicou comportamento seletivo na dissolução do Zn em relação ao Fe, demonstrando que a aplicação de micro-ondas pode modificar significativamente a resposta de concentrados sulfetados contendo esfalerita durante a lixiviação.

Mais recentemente, Kenzhaliyev *et al*., (2025) demonstraram que o tratamento por micro-ondas também pode favorecer a lixiviação de Zn por meio de transformações mineralógicas. Ao estudarem materiais secundários provenientes de resíduos do processamento mineral contendo zinco, os autores identificaram alterações de fase durante o tratamento, incluindo transformação de ZnS em formas mais suscetíveis à dissolução ácida, contribuindo para o aumento da recuperação subsequente de Zn. Esse comportamento evidencia que os mecanismos responsáveis pela intensificação da lixiviação podem variar de acordo com a severidade do tratamento e a natureza mineralógica do material: em algumas condições predominam alterações físicas e microtexturais, enquanto, em outras, transformações mineralógicas podem assumir papel relevante.

Particularmente relevante para a abordagem adotada nesta tese são os trabalhos de Olubambi *et al*., (2007) e Olubambi, (2009) que investigaram a aplicação de micro-ondas em minério complexo de sulfetos de baixo teor e sua resposta subsequente à biolixiviação. O tratamento foi realizado a 1100 W por 5 min, condição próxima, em termos de tempo de exposição, daquela empregada no presente trabalho. Os autores observaram desenvolvimento de fissuras e defeitos nas partículas após o tratamento e atribuíram essas alterações à resposta diferenciada das fases minerais ao aquecimento. Os resultados mostraram que o efeito do micro-ondas sobre o processamento subsequente estava relacionado às características mineralógicas e texturais do minério, reforçando a importância das associações entre as diferentes fases sulfetadas e a matriz mineral.

Cabe destacar que o aumento da extração metálica após o tratamento por micro-ondas não implica, necessariamente, transformação química ou mineralógica das fases de interesse. Em minérios sulfetados, o aumento da dissolução pode ocorrer mesmo na ausência de mudanças mineralógicas significativas, em decorrência da geração de fissuras e do consequente aumento da acessibilidade do meio lixiviante às fases minerais (Olubambi *et al.*, 2007). A magnitude dessas modificações é condicionada pelas condições de exposição às micro-ondas e pelas características intrínsecas do minério, incluindo mineralogia, tamanho dos grãos, associações minerais e propriedades termomecânicas das fases constituintes (Batchelor *et al.*, 2015). Em condições de tratamento capazes de promover transformações de fase, alterações mineralógicas e químicas podem, adicionalmente, modificar a reatividade e a susceptibilidade dos minerais à lixiviação (Kenzhaliyev *et al.*, 2025). Dessa forma, o mecanismo responsável pelo aumento da extração deve ser interpretado considerando conjuntamente as condições de tratamento e as características mineralógicas, texturais e microestruturais do minério.

Em conjunto, esses estudos demonstram que a associação entre micro-ondas e biolixiviação/lixiviação de sulfetos constitui uma estratégia potencial para aumentar a acessibilidade e a reatividade das fases minerais. Entretanto, a magnitude desse benefício não é uniforme, sendo condicionada pela granulometria, mineralogia, textura, associações minerais, propriedades termomecânicas e condições de exposição às micro-ondas.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e análise automatizada (MLA)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consolidou-se como técnica central na caracterização mineralógica por oferecer imagens de alta definição, com ampliações de até centenas de milhares de vezes e resolução nanométrica. A imagem forma-se pela interação, em alto vácuo, de um feixe de elétrons com a amostra, gerando múltiplos sinais: elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), elétrons Auger, elétrons absorvidos, raios X característicos e, em condições específicas, catodoluminescência (**Figura 4**) (Reed, 2005).

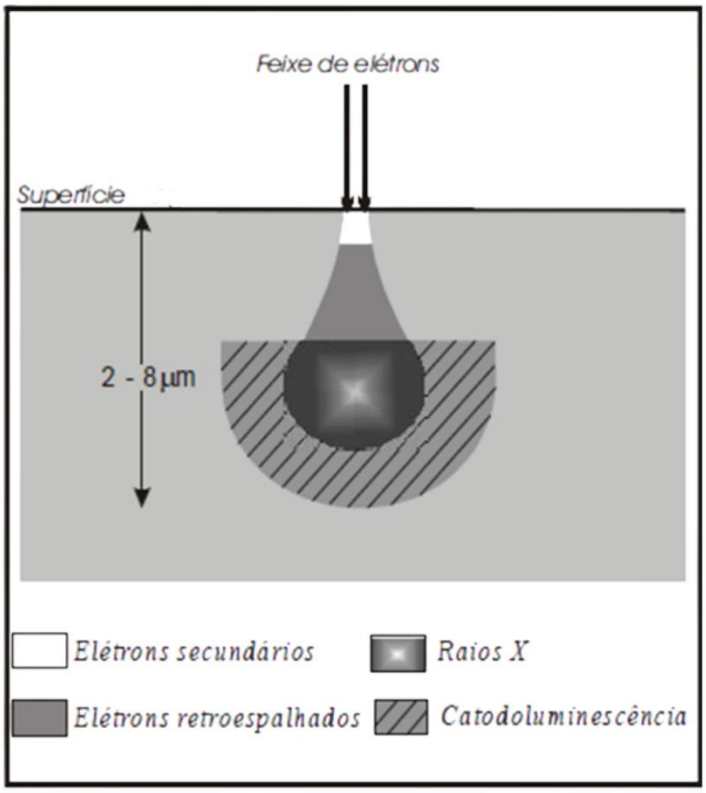


Figura 4: Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície.

Fonte: Adaptado de Duarte *et al*. (2003)

Nas micrografias de MEV, o contraste em tons de cinza decorre sobretudo de dois sinais: (i) elétrons secundários (SE), emitidos nos primeiros nanômetros da superfície, que fornecem alto detalhe topográfico (relevo, bordas, microfissuras) porém baixo contraste composicional; e (ii) elétrons retroespalhados (BSE), gerados em regiões mais profundas do volume de interação em "pêra", cuja intensidade cresce com o número atômico médio ($\bar{Z}$), domínios ricos em elementos pesados aparecem mais claros, e aqueles ricos em elementos leves, mais escuros. A combinação de SE e BSE integra informação morfológica e composicional em escala micrométrica e pode ser ampliada pelo acoplamento do MEV a um espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDS), que permite identificar qualitativamente e estimar semiquantitativamente a composição elementar a partir dos raios X característicos gerados na interação feixe-amostra. Em condições usuais, o limite de detecção situa-se em ~1% em massa, variando com tempo de contagem, corrente e tensão de aceleração, além da geometria/janela

do detector; entre as vantagens do EDS destacam-se perfis lineares (*line scans*) e mapas químicos para investigar zonação e quantificar a distribuição espacial de elementos (Goldstein *et al*., 2003).

Avanços recentes, notadamente o MEV com fonte de emissão por campo (MEV-FEG), elevaram o brilho e a colimação do feixe, reduziram a dispersão energética e viabilizaram operar em baixas tensões (≈1–5 kV), limitando o volume de interação e melhorando a definição de detalhes em materiais isolantes, filmes finos e partículas ultrafinas (Goldstein *et al*., 2003). Essa evolução impulsionou sistemas de análise mineral automatizada, como o *Mineral Liberation Analyzer* (MLA), que integram imagens BSE de alta nitidez ao EDS para segmentar, classificar e quantificar milhares de partículas com robustez estatística, capacidade crucial para determinar mineralogia modal, associações e grau de liberação, parâmetros basilares no planejamento de rotas de processamento. No cenário brasileiro, o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT/USP) tem consolidado o uso combinado de MEV-FEG e mineralogia automatizada (MLA) em diferentes commodities minerais, com ênfase em protocolos robustos de preparação de amostras e integração BSE+EDS para quantificação de mineralogia modal, associações e grau de liberação.

O fluxo analítico inicia-se na preparação de seções polidas (embutimento em epóxi, corte, polimento e recobrimento com carbono) e na aquisição de imagens BSE (do inglês *backscattered electrons*); em seguida, algoritmos de segmentação por contraste de cinza - relacionado ao número atômico médio (AAN, do inglês *average atomic number*) - delimitam fases e grãos. Sobre cada segmento, adquirem-se espectros EDS (do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) em modos adequados à complexidade textural (pontual, varredura em linha ou grade), equilibrando resolução e tempo disponível para análise. Os espectros são então confrontados com bibliotecas minerais para classificação automática com regras que podem ser manualmente ajustáveis. A combinação de informações morfológicas (BSE) e composicionais (EDS) fornece identificação mineral acurada e estatisticamente robusta, essencial para quantificações subsequentes (associação, liberação e balanços de fase). Os resultados são processados no módulo *DataView* (mapas codificados por cor, histogramas, tabelas e gráficos), incluindo mineralogia modal, graus de liberação por área e por perímetro, distribuições de

tamanho e associações, além da PSSA (*phase-specific surface area*) e da proporção de superfície livre (Fandrich *et al.*, 2007).

No contexto da aquisição por EDS, a escolha entre três abordagens define como se integram morfologia (BSE) e composição (EDS) para segmentação e identificação de fases, equilibrando velocidade analítica, resolução espacial e robustez de classificação. As estratégias usuais são: (i) análise pontual, que obtém um único espectro no centro do domínio/grão e privilegia rapidez e seletividade química; (ii) análise por área, que varre todo o grão para gerar um espectro médio, indicada quando a segmentação por BSE é insuficiente ou quando minerais apresentam números atômicos médios (AAN) semelhantes; e (iii) mapeamento por raios X, que adquire múltiplos espectros em malha sobre o domínio para resolver texturas finas e fronteiras de fases minerais complexas (Fandrich *et al.*, 2007). Essas estratégias de aquisição ancoram os diferentes modos operacionais do MLA, cuja seleção deve considerar o objetivo analítico (mineralogia modal, liberação, busca de fases raras) e a complexidade textural da amostra.

A **Figura 5** sintetiza os modos de aquisição disponíveis no MLA e mostra como combinações entre sinais BSE e EDS podem ser ajustadas ao nível de detalhe requerido. Em termos gerais, os procedimentos se organizam em três grupos: (i) métodos baseados apenas em BSE (contraste composicional por AAN); (ii) métodos baseados apenas em raios X (mineralogia modal); e (iii) métodos híbridos BSE+EDS, que integram morfologia e composição e cobrem a maior parte das aplicações em estudos de processamento mineral.

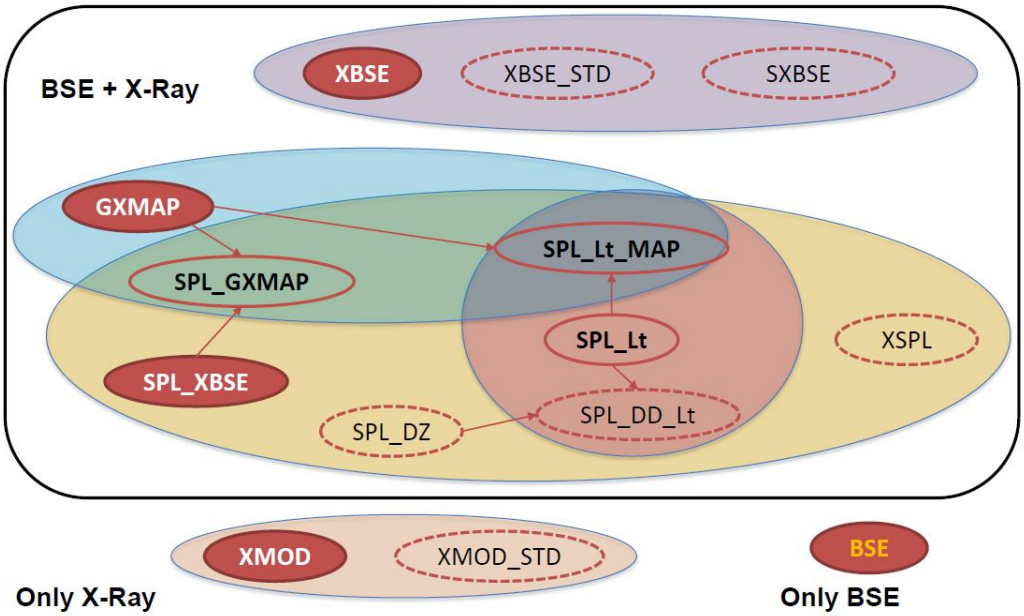


Figura 5: Modos de aquisição do *Mineral Liberation Analyzer* (MLA), classificados em BSE, raios X e BSE + raios X, permitindo diferentes níveis de detalhe e modos de aquisições na caracterização mineral.

Fonte: Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da USP, (2025).

O XBSE (*Extended BSE Liberation Analysis*) é o modo quase padrão para materiais granulares: cada domínio segmentado por nível de cinza em BSE é analisado por um único ponto espectral EDS no centroide, o que torna a medição rápida e permite extrair a gama completa de resultados do software (mineralogia modal, forma e tamanho de partículas, associações, *locking* e liberação). Contudo, quando há minerais com valores de cinza BSE semelhantes, situação frequente em sistemas sulfetados complexos, o XBSE pode perder poder discriminatório, sendo recomendável o GXMAP.

O GXMAP (*Grain-based X-ray Mapping*) combina as etapas de aquisição e segmentação BSE com mapeamento EDS seletivo. Podem ser definidos gatilhos personalizados por nível de cinza BSE ou por padrão espectral para realizar mapeamento detalhado apenas em fases ou grãos de interesse; as demais fases são analisadas por ponto único, como no XBSE. Esse modo apresenta vantagem clara quando há sobreposição de níveis de cinza entre minerais, mantendo também a extração completa dos resultados do MLA, porém com maior robustez na

resolução de microtexturas e fronteiras complexas (Fandrich *et al.*, 2007). A **Figura 6** ilustra o procedimento aplicado, evidenciando como o GXMAP segmenta os grãos minerais a partir do contraste BSE e realiza o mapeamento químico via espectroscopia EDS (Fandrich *et al.*, 2007). O feixe de elétrons varre sistematicamente a área de cada fase, coletando múltiplos espectros que possibilitam a classificação mineral pixel a pixel. A imagem gerada classifica cada fase mineral e serve como base para o cálculo do grau de liberação, análise modal, identificação de associações mineralógicas e avaliação de alterações estruturais decorrentes do aquecimento dielétrico.

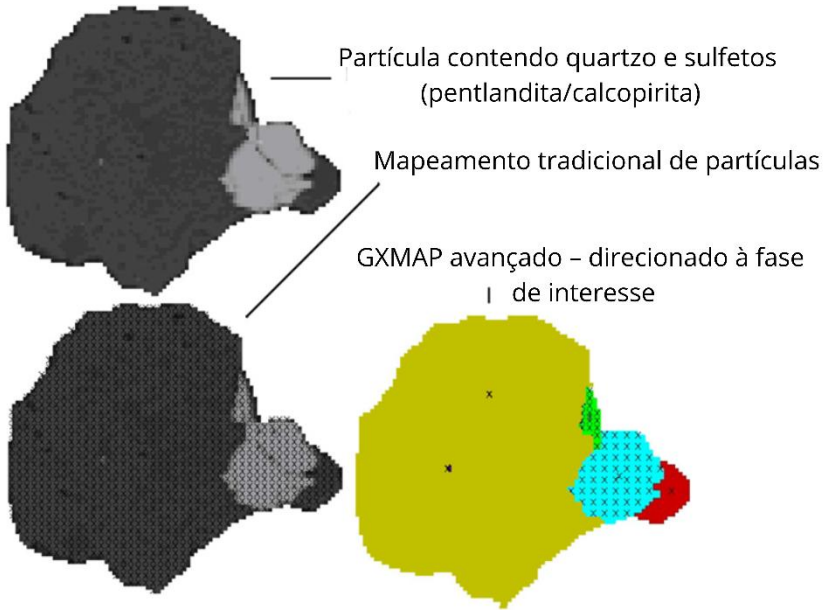


Figura 6: Exemplo do método GXMAP, aplicado às amostras de minério sulfetado.

Fonte: Fandrich *et al*. (2007)

O XMOD (*X-ray Modal Analysis*) é um método de contagem pontual análogo à contagem em microscopia óptica. Utiliza a imagem BSE apenas para discriminar partículas do fundo e coleta um espectro EDS por ponto de contagem, permitindo a análise de centenas de milhares de pontos em poucos minutos. Entretanto, fornece exclusivamente mineralogia modal da amostra, não sendo possível calcular forma e tamanho de partículas, associações, *locking* ou liberação (Fandrich *et al.*, 2007).

O BSE (modo somente BSE) adquire apenas imagens de elétrons retroespalhados, sem coleta de espectros EDS. A discriminação mineral é viável apenas quando há contraste suficiente de níveis de cinza e estes podem ser associados inequivocamente a minerais específicos (Fandrich *et al.*, 2007).

Para fases raras ou esparsas (<1% em massa), o SPL (*Sparse Phase Liberation*) opera como modo de busca seletiva por meio de gatilhos baseados em níveis de cinza BSE ou critérios espectrais. Apenas partículas que contenham os minerais-alvo são analisadas, podendo-se utilizar ponto único (SPL_XBSE) ou mapeamento (SPL_GXMAP). Como apenas parte da amostra é examinada, o SPL não fornece informação modal global, embora produza resultados detalhados semelhantes aos modos XBSE e GXMAP para as fases selecionadas. O SPLDZ (*Schouwstra dual-zoom*) complementa essa lógica ao combinar varredura inicial em baixo aumento com recaptura em maior aumento, equilibrando cobertura estatística e resolução (Fandrich *et al.*, 2007).

O SXBSE é uma variação especializada do XBSE destinada a casos particulares, como minerais de estequiometria variável (ex.: esfalerita). Nesse modo, aplicam-se gatilhos espectrais para aquisição de espectros de longa contagem (superiores a 1.000.000 de contagens), com tempos de aquisição da ordem de dezenas de segundos por ponto, permitindo quantificação elementar mais precisa. Embora mais demorado, possibilita extrair a gama completa de resultados do MLA com maior acurácia química (Fandrich *et al.*, 2007).

Por fim, os modos RPS e XSPL utilizam gatilhos elementares para localizar minerais de interesse em baixas concentrações. O RPS tradicional exige intervenção manual após a detecção das partículas-alvo, enquanto o XSPL automatiza essa lógica, combinando recursos de SPL e GXMAP com classificação elementar baseada em padrões. Assim como o SPL, trata-se de um modo seletivo, não fornecendo mineralogia modal global, mas oferecendo elevada eficiência para identificação de fases traço (Fandrich *et al.*, 2007).

Para além da escolha do modo de aquisição no MLA, a etapa decisiva consiste em traduzir a informação microtextural em métricas geométricas operacionalmente úteis ao desenho de rotas de processamento. Todos os relatórios fundamentais fornecidos pelo *dataview* do software MLA - Associações Minerais, Liberação Mineral, Travamento Mineral (*locking*) e

Fase PSSA - derivam de um mesmo princípio algorítmico: a contagem sistemática de pixels que compõem área e perímetro dos grãos, permitindo quantificar composição interna, exposição externa, interfaces minerais e geração de nova superfície.

Em termos conceituais, a liberação expressa a distribuição volumétrica do mineral de interesse em partículas individuais, permitindo estimar o potencial de concentração ou recuperação. Para compreender essa definição, é necessário distinguir outros dois conceitos fundamentais: grão e partícula. Um grão corresponde a um domínio mineral individual, enquanto uma partícula pode conter um ou mais grãos minerais. Assim, uma única partícula pode ser composta por múltiplos grãos de diferentes fases, configurando distintos graus de intercrescimento (**Figura 7**).

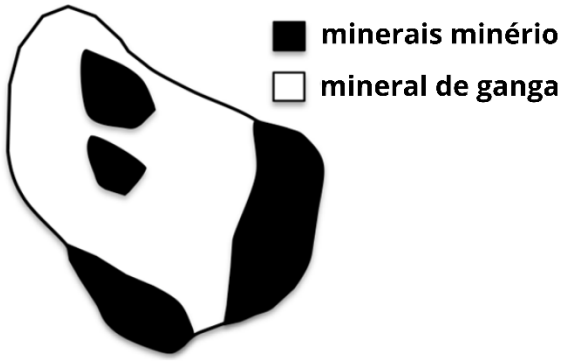


Figura 7: Esquema de partícula poliminerálica com grãos de minerais minério (preto) em matriz de ganga (branco)

Na mineralogia de processos, o grau de liberação é geralmente calculado a partir da análise de seções bidimensionais representativas de partículas contendo o mineral de interesse (MOI - *mineral of interest*). Tradicionalmente, essa liberação é definida com base na porcentagem de área ocupada pelo mineral na partícula, sendo as partículas classificadas em intervalos graduais (por exemplo, 100%, 75%, 50%, 25% ou classes <30%, 30–60% e >60%). No relatório de Liberação Mineral do MLA, essa abordagem corresponde à liberação por volume (ou composição da partícula), expressa matematicamente como:

$$Lib_{volume} = \frac{A_{MOI}}{A_{partícula}} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 26}$$

onde A_{MOI} representa a área ocupada pelo mineral de interesse na seção analisada e $A_{partícula}$ a área total da partícula.

Entretanto, a porcentagem de área interna, isoladamente, pode não ser suficiente para prever o comportamento metalúrgico da partícula. Um grão pode ser classificado como 90% liberado sob o critério composicional, mas não apresentar qualquer área superficial livre, isto é, não interceptar o perímetro externo da partícula. Nesse contexto, surge a segunda métrica fundamental: a liberação por área de superfície (*free surface*), que considera exclusivamente a fração do perímetro externo ocupada pelo mineral:

$$Lib_{superfície} = \frac{P_{MOI}}{P_{partícula}} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 27}$$

Onde P_{MOI}, é o comprimento do perímetro externo ocupado pela fase de interesse e $P_{partícula}$ o perímetro total da partícula.

A **Figura 8** ilustra de forma esquemática a diferença conceitual entre essas duas abordagens. Observa-se que o grão azul-escuro, localizado no interior da partícula, não intercepta o perímetro externo. Assim, sob o critério de liberação por área de superfície, esse grão é classificado como 0% liberado, pois não apresenta qualquer exposição ao meio reacional. Entretanto, ao se adotar o critério de liberação por volume, esse mesmo grão contribui para o cálculo da liberação proporcionalmente à sua área interna em relação à área total da partícula, resultando em um valor aproximado entre 5-10%.



Figura 8: Diferença entre liberação por volume (área) e liberação por superfície.

Fonte: Manual de instruções do TIMA da Tescan (2026).

Essa distinção é fundamental para a interpretação metalúrgica. A liberação por superfície indica a fração efetivamente exposta ao meio reacional e, portanto, tende a apresentar

relação mais direta com a cinética de dissolução na biolixiviação. Entretanto, o aumento da liberação por volume não deve ser interpretado apenas como maior proporção interna da fase mineral, podendo também indicar redução da espessura das camadas adjacentes e evolução de poros internos. Estudos sobre lixiviação de partículas grandes de minérios sulfetados de zinco demonstram que a dissolução da ganga, especialmente aluminosilicatos sob maior concentração de ácido, promove expansão de poros e aumento da acessibilidade da solução ao interior da partícula (Ram *et al.*, 2020). Assim, mesmo que a exposição superficial imediata não aumente significativamente, modificações volumétricas internas podem favorecer o transporte de reagentes e influenciar a cinética global do processo.

O **Quadro 1** sistematiza didaticamente essa distinção ao classificar as partículas segundo dois critérios complementares: fração de superfície livre externa e grau de intercrescimento (*locking*). No eixo vertical, as partículas são organizadas conforme o percentual de superfície externa ocupada pelo mineral de interesse (representado em preto), variando de 0% a 100%, o que reflete diretamente o nível de acessibilidade reacional. No eixo horizontal, são ilustrados diferentes padrões de intercrescimento entre minério e ganga, evidenciando distintas configurações texturais internas. Observa-se que partículas com teor volumétrico semelhante podem apresentar níveis significativamente diferentes de exposição superficial, demonstrando que dominância composicional não implica, necessariamente, maior acessibilidade reacional (Tomanec; Blagojev, 2020).

Quadro 1: Esquema ilustrativo da classificação do grau de liberação mineral a partir da área de superfície livre (% externa) e das características de *locking* (intercrescimento) em partículas minerais. À esquerda, os diferentes níveis de superfície livre (100%, 75%, 50%, 25% e 0%) indicam a proporção da fase mineral exposta externamente. Na parte superior, os graus de liberação convencional (100%, 75%, 50% e 25%) representam o volume interno ocupado pelo mineral de interesse. As imagens centrais exemplificam combinações possíveis: partículas totalmente livres, parcialmente liberadas ou totalmente bloqueadas por ganga.

Liberação mineral das partículas classificada pela área de superfície livre (%)	Partículas livres e intercrescidas simuladas, classificadas pela área de superfície livre externa (%)	Características de bloqueio (*locking*) de partículas com minério e ganga. Grau de liberação mineral das partículas classificado em 100%, 75%, 50% e 25%			
		100%	75%	50%	25%
	100% de área de superfície livre das partículas mineralizadas *(superfície externa totalmente exposta)*				
	75% de área de superfície livre das partículas mineralizadas *(maior parte da superfície externa exposta)*				
	50% de área de superfície livre das partículas mineralizadas *(exposição parcial equilibrada)*				
	25% de área de superfície livre das partículas mineralizadas *(exposição externa limitada)*				
	0% de área de superfície livre das partículas mineralizadas *(partículas completamente enclausuradas)*				

Fonte: Tomanec; Blagojev, (2020)

Complementarmente, o relatório de Travamento Mineral (*locking*) redistribui a massa do mineral de interesse conforme a proporção das fases presentes no perímetro externo da partícula, incluindo uma categoria específica de “superfície livre”. Diferentemente do relatório de associações, que é sensível ao comprimento de contato entre as fases minerais, o *locking* considera exclusivamente a distribuição das fases ao longo do perímetro externo, isto é, a interface potencialmente acessível ao meio reacional. Como ilustrado na **Figura 9**, diferentes configurações texturais podem apresentar proporções volumétricas semelhantes de calcopirita (Cp), mas distintos padrões de exposição e intercrescimento com quartzo (Qz), bornita (Bn) e fundo (Bg). A variação na ocupação do perímetro externo altera diretamente a classificação de travamento, independentemente do teor interno da fase. Observa-se que partículas 1-3 representam casos de exposição completa, enquanto as partículas 4 e 6 ilustram enclausuramento total. As partículas 5, 7, 8 e 9 demonstram situações intermediárias, nas quais a superfície externa é compartilhada entre minério e diferentes fases de ganga. Essa gradação evidencia que o *locking* fornece informação adicional sobre confinamento geométrico, não capturada exclusivamente pela liberação volumétrica.

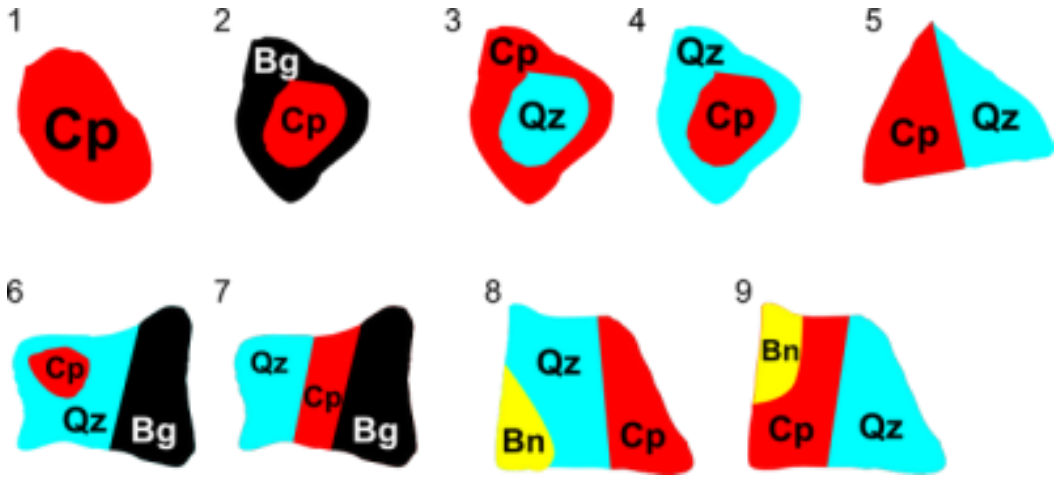


Figura 9: Exemplos esquemáticos de travamento mineral (*locking*) da calcopirita (Cp). As partículas ilustram diferentes configurações texturais e padrões de exposição perimetral da Cp em contato com quartzo (Qz), bornita (Bn) e fundo (Bg), evidenciando variações no grau de superfície livre e intercrescimento.

Fonte: Manual de instruções do TIMA da Tescan (2026).

Tabela 3: Classificação do grau de travamento da calcopirita (Cp) nas partículas ilustradas.

Partícula #	**Mineral *locking***
1	100 % superfície livre
2	100 % superfície livre (superfície da partícula é somente Cp)
3	100 % superfície livre
4	100 % travada em Qz
5	50 % superfície livre, 50 % travada em Qz
6	100 % travada em Qz (superfície da partícula é somente Qz)
7	50 % superfície livre, 50 % travada em Qz
8	40 % superfície livre, 30 % travada em Qz, 20 % travada em Bn
9	30 % superfície livre, 50 % travada em Qz, 20 % travada em Bn

Fonte: Manual de instruções do TIMA da Tescan (2026).

Além da quantificação estática da exposição mineral, o MLA permite inferir o mecanismo de fragmentação a partir de métricas geométricas fase-específicas, calculadas diretamente sobre a seção bidimensional analisada. Inicialmente, determina-se o PSSA (*phase-*

specific surface area), definido como a razão entre o perímetro total da fase mineral e sua área na seção (perímetro/área), funcionando como uma medida bidimensional da superfície total da fase normalizada. No procedimento computacional, o perímetro é estimado pelo número de pixels localizados no limite do grão multiplicado pelo espaçamento entre pixels, enquanto a área corresponde ao número total de pixels que compõem o grão multiplicado pelo quadrado do espaçamento entre pixels. Dessa forma, o PSSA expressa a densidade de superfície da fase por unidade de área projetada, sendo sensível tanto à geração de nova superfície por fratura quanto à complexidade morfológica do contorno mineral.

A partir do PSSA, a superfície total da fase é particionada em duas componentes complementares: PSFS (*phase-specific free surface*), correspondente à fração do perímetro da fase que coincide com o contorno externo da partícula (superfície livre), e PSLS (*phase-specific locked surface*), que representa a fração do perímetro em contato com outras fases minerais (superfície travada). Essas três métricas fase-específicas, (i) PSSA, (ii) PSFS e (iii) PSLS, obedecem ao balanço geométrico simples:

$$PSSA = PSFS + PSLS \quad \textbf{Eq. 28}$$

Na prática, o PSLS pode ser obtido diretamente a partir do PSSA e do percentual de superfície livre reportado pelo *DataView*, segundo:

$$PSLS = PSSA \times [1 - \%free\ surface] \quad \textbf{Eq. 29}$$

A leitura do mecanismo de fratura decorre da comparação entre alimentação e produto. Se houver aumento de PSSA ($\Delta PSSA > 0$), houve geração de nova superfície mineral, assinatura típica de fratura transgranular, que cliva o interior do grão mineral. Já a redução de PSLS ($\Delta PSLS < 0$) indica conversão de interfaces internas em superfície livre, característica de fratura intergranular, associada ao destacamento ao longo dos contatos entre fases (Leißner *et al.*, 2016). Como o PSFS incorpora simultaneamente ambos os efeitos, aplica-se a identidade:

$$\Delta PSFS = \Delta PSSA + \Delta PSLS \quad \textbf{Eq. 30}$$

Disso resulta uma partição didática: a contribuição relativa de fratura transgranular pode ser estimada por $|\Delta PSSA/\Delta PSFS|$ e a de fratura intergranular por $|\Delta PSLS/\Delta PSFS|$, desde que

alimentação e produto sejam amostras representativas, medidas na mesma resolução e sob as mesmas condições analíticas (Leißner *et al.*, 2016). A **Figura 10** resume a lógica: à esquerda (regime transgranular), PSSA e PSFS aumentam enquanto o PSLS tende a permanecer estável; à direita (regime intergranular), o PSFS aumenta por destravamento de interfaces, com PSSA aproximadamente constante e PSLS em queda. Assim, enquanto a liberação por área indica a proporção volumétrica (ou composicional) do mineral na partícula e a liberação por perímetro reflete sua acessibilidade externa, o *locking* expressa o grau de confinamento geométrico, e o PSSA quantifica a nova superfície gerada pela fragmentação. Em sistemas bio-hidrometalúrgicos, a cinética não depende apenas do teor liberado, mas da superfície efetivamente exposta e da conectividade interfacial. Dessa forma, o MLA supera a caracterização modal tradicional e fornece base geométrica objetiva para interpretar fratura, textura e reatividade mineral.

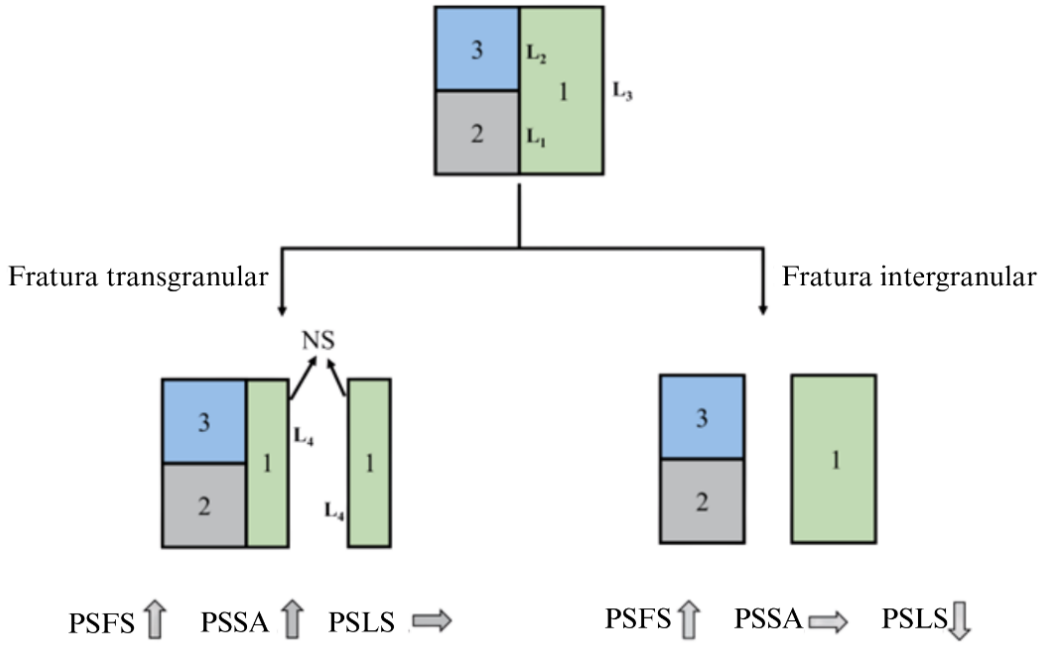


Figura 10: Esquema conceitual do uso do MLA para distinguir mecanismos de fratura por métricas fase-específicas. No topo, partícula composta (fases 1–3) com interfaces L_1–L_3. À esquerda, fratura transgranular atravessa o grão 1, gerando nova superfície (NS) (L_4): PSFS ↑ e

PSSA ↑, enquanto PSLS ≈ constante. À direita, fratura intergranular ocorre ao longo do limite de fases, separando os grãos: PSFS ↑, PSSA ≈ constante e PSLS ↓.

Fonte: Leißner *et al*. (2016).

Complementarmente às métricas fase-específicas, o fator de forma (*form factor*) constitui uma ferramenta valiosa de descrição geométrica global da partícula, derivado da razão entre área projetada e perímetro externo, sendo comumente expresso como :

$$FF = \frac{4\pi A}{P^2} \qquad \textbf{Eq. 31}$$

onde A corresponde à área bidimensional projetada da partícula e P ao seu perímetro externo.

Essa formulação é matematicamente equivalente ao índice de "arredondamento percentual" proposto por Cox, (1927), que demonstrou que a razão $\frac{4\pi A}{P^2}$ assume valor unitário para um círculo e valores progressivamente menores para formas mais irregulares, representando a proporção da área da figura em relação à área de um círculo com o mesmo perímetro. Assim, o fator de forma varia entre 0 e 1, sendo igual a 1 apenas para uma partícula perfeitamente circular e diminuindo à medida que o contorno se torna mais angular ou complexo, conforme ilustrado na **Figura 11**.

Do ponto de vista geométrico, reduções no fator de forma indicam aumento relativo do perímetro em relação à área, o que implica maior densidade de irregularidades, presença de arestas, reentrâncias e microdescontinuidades no contorno externo. Diferentemente da liberação volumétrica ou da fração de superfície livre, que quantificam distribuição composicional e exposição mineral específica, o fator de forma captura a complexidade morfológica global da partícula. Em termos mecanísticos, essa métrica é particularmente sensível a regimes de fratura dominados por *chipping* e por fratura intergranular parcial, nos quais ocorre remoção seletiva de bordas e cantos ou abertura preferencial ao longo de interfaces minerais, sem necessariamente promover fragmentação catastrófica do grão (Semsari Parapari; Parian; Rosenkranz, 2020). Nesses casos, a partícula mantém parte significativa de seu volume original, mas apresenta incremento expressivo da complexidade superficial, o que pode alterar

substancialmente sua área reativa efetiva e seu comportamento cinético em sistemas biohidrometalúrgicos.

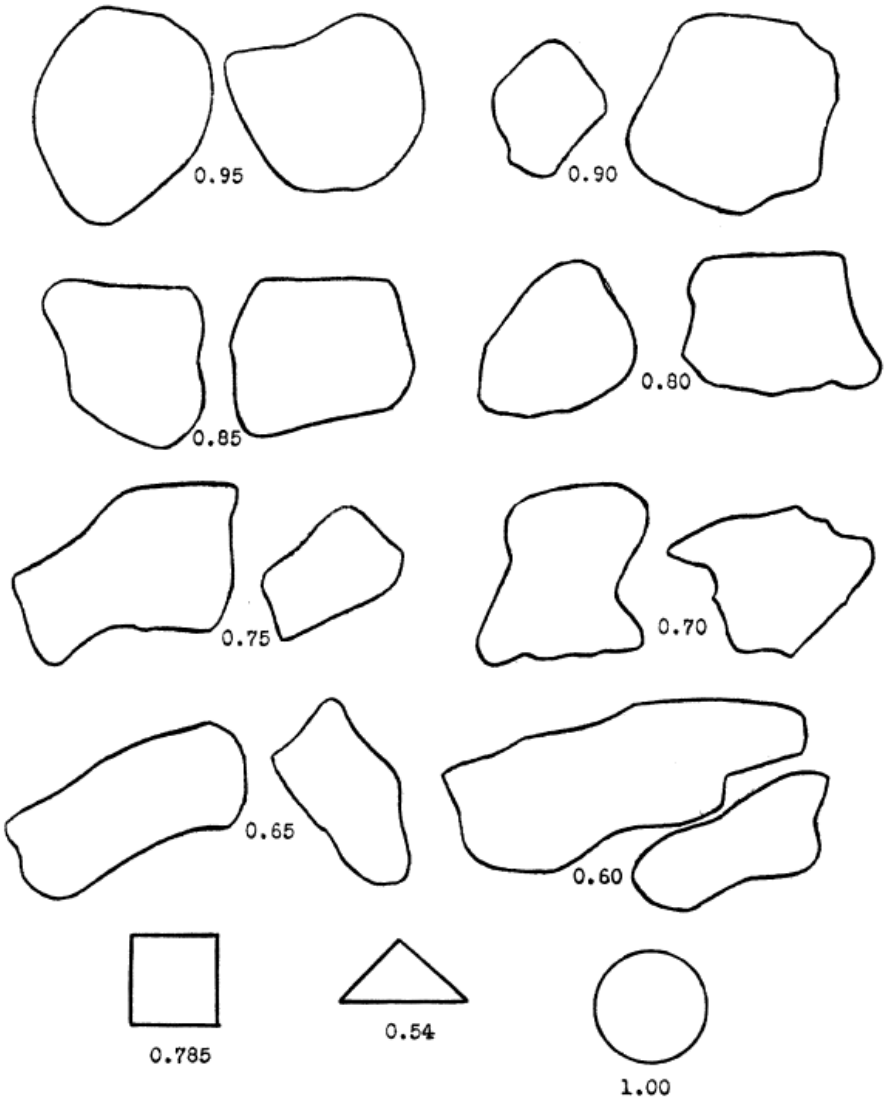


Figura 11: Exemplos ilustrativos de partículas com diferentes valores de fator de forma (FF = $4\pi A/P^2$), variando de 1,00 (círculo perfeito) a 0,60, evidenciando aumento progressivo da irregularidade do contorno. À medida que o valor do fator de forma diminui, observa-se ampliação relativa do perímetro em relação à área projetada, indicando maior angularidade, presença de reentrâncias e complexidade geométrica. Para comparação, são apresentados

também um quadrado (FF = 0,785) e um triângulo isósceles (FF ≈ 0,54), demonstrando como diferentes geometrias influenciam o índice de circularidade.

Fonte: Cox, (1927).

3 METODOLOGIA

A metodologia experimental foi estruturada em quatro etapas principais: preparação do minério, tratamento térmico por micro-ondas, caracterização químico-mineralógica e morfológica e ensaios de biolixiviação. O fluxograma geral do procedimento experimental é apresentado na **Figura 12**.

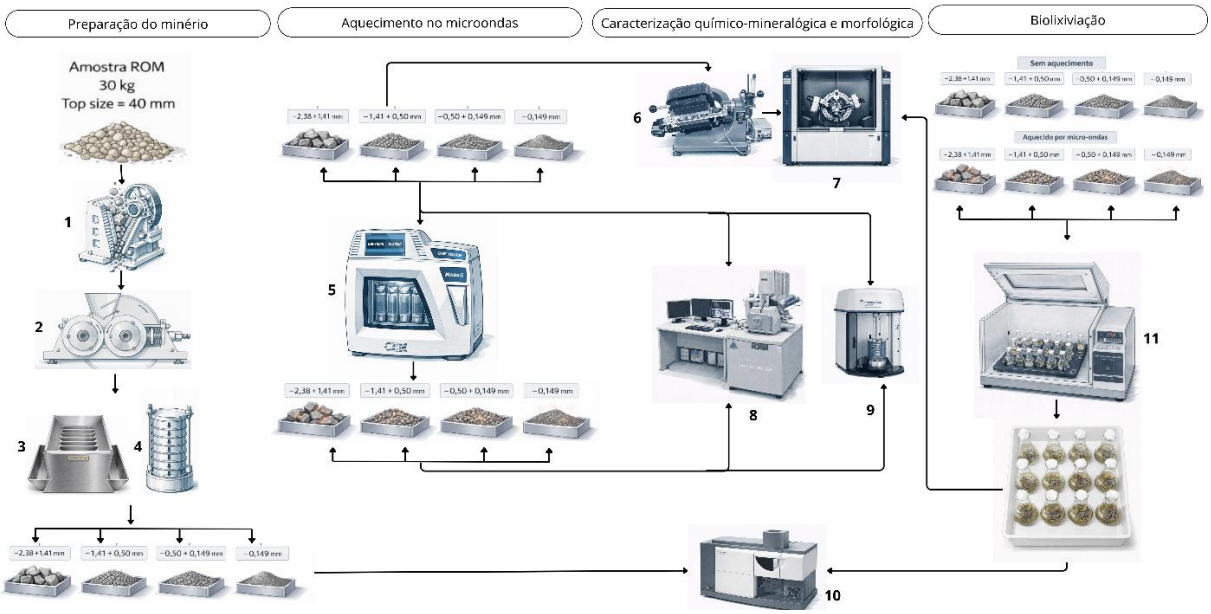


Figura 12: Fluxograma geral do procedimento experimental adotado neste estudo, abrangendo as etapas de preparação do minério, tratamento por micro-ondas, caracterização químico-mineralógica e morfológica e ensaios de biolixiviação. A amostra ROM (30 kg; *top size* = 40 mm) foi submetida às seguintes etapas: **(1)** britador de mandíbulas para britagem primária; **(2)** britador de rolos para britagem secundária; **(3)** quarteador tipo Jones para homogeneização e redução da massa amostral; **(4)** conjunto de peneiras para classificação granulométrica nas frações -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm; **(5)** sistema de aquecimento por micro-ondas utilizado no tratamento térmico das amostras; **(6)** separação magnética no isodinâmico Frantz; **(7)** difração de raios-X; **(8)** microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) com sistema acoplado MLA; **(9)** analisador de área superficial específica (BET); **(10)** espectrômetro ICP-OES para análise química das soluções; e **(11)** incubadora *shaker* orbital utilizada nos experimentos de biolixiviação. As frações

granulométricas não tratadas (TQ) e tratadas (MW/1400 W) foram posteriormente avaliadas quanto ao comportamento biohidrometalúrgico.

3.1 PREPARAÇÃO E AMOSTRAGEM

Uma amostra de minério sulfetado do tipo ROM (*Run of Mine*), com massa aproximada de 30 kg e *top size* de 40 mm, proveniente de uma mina localizada no norte do estado de Mato Grosso, foi disponibilizada para o desenvolvimento deste estudo. A amostra era proveniente de material anteriormente utilizado em estudos de caracterização e beneficiamento mineral, não tendo a coleta primária em campo sido realizada no âmbito desta pesquisa. Dessa forma, os procedimentos empregados na seleção dos incrementos e na composição da amostra original na frente de lavra não foram acompanhados diretamente pelo autor. Após o recebimento, o material foi submetido à cominuição em circuito aberto, utilizando um britador de mandíbulas com abertura de 1" (25,4 mm) seguido por um britador de rolos com abertura de 0,5" (12,7 mm). O produto da britagem foi homogeneizado e quarteado, resultando na distribuição granulométrica apresentada na **Figura 13**. Devido à natureza da amostra, proveniente de britagem primária e secundária, observam-se valores elevados para os parâmetros granulométricos: D80 de 1,94 mm e D50 de 1,17 mm, além de baixa proporção de frações finas (<0,1 mm).

A classificação granulométrica foi realizada a seco, em peneirador vibratório, utilizando um conjunto de peneiras da série Tyler, dispostas em ordem decrescente de abertura, com coletor na base. Após o peneiramento, as massas retidas entre peneiras consecutivas e o material passante na peneira de 0,149 mm foram recuperados e acondicionados separadamente, originando as quatro classes granulométricas estudadas: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm. Cada fração foi individualmente homogeneizada e submetida à redução de massa em divisor rotativo de amostras tipo carrossel, de modo a distribuir sucessivamente o material entre os recipientes coletores e obter alíquotas representativas de cada classe granulométrica. As alíquotas obtidas foram destinadas às etapas subsequentes de caracterização mineralógica, análise química e tratamento por micro-ondas.

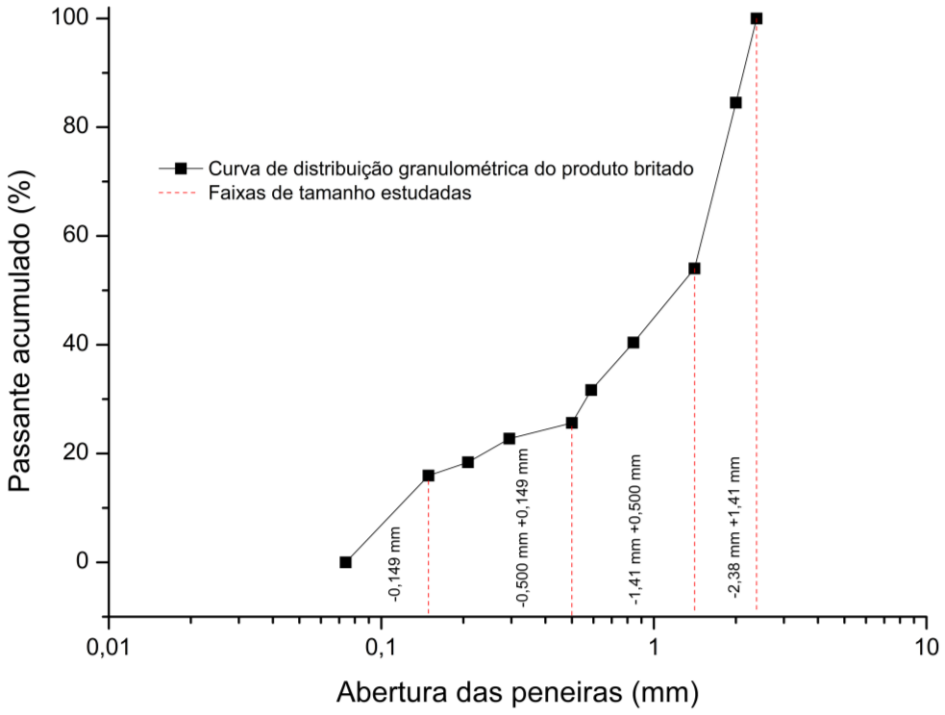


Figura 13: Curva de distribuição granulométrica do material cominuído, indicando as quatro frações utilizadas nos ensaios: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm.

3.1.1 Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica por DRX precedida de separação magnética foi realizada utilizando alíquotas da fração granulométrica -1,41 +0,500 mm, selecionada por apresentar granulometria adequada às condições operacionais do separador magnético utilizado. Dessa forma, essa fração foi empregada especificamente para a identificação das principais fases minerais presentes no minério, não sendo considerada isoladamente como representativa da distribuição mineralógica quantitativa das demais classes granulométricas. A amostra foi submetida à separação magnética em separador de barreira magnética Frantz LB-1, operado sucessivamente com correntes de 0,0; 0,2; 0,4 e 0,6 A. A separação magnética teve como objetivo promover o fracionamento e a concentração das fases minerais de acordo com suas diferentes susceptibilidades magnéticas, aumentando a representatividade relativa de fases minoritárias e, consequentemente, facilitando sua identificação por Difração de Raios X (DRX). Os produtos magnéticos obtidos em cada etapa, bem como o produto não magnético

final, foram coletados separadamente, pulverizados a seco em moinho planetário utilizando recipiente de moagem em aço-cromo e preparados para análise por DRX pela técnica de montagem manual em *back-loading*.

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Empyrean (Malvern Panalytical), equipado com radiação Cu-Kα (λ = 1,5406 Å) e detector X'Celerator PSD, operando na faixa de 2θ entre 2,5° e 70°, com passo de 0,02°. A identificação das fases minerais foi realizada utilizando o software HighScore Plus (Malvern Panalytical), com base em padrões de referência da base de dados Crystallography Open Database (COD).

3.1.2 Análise química

A análise química das amostras sólidas foi realizada mediante digestão de 0,25 g de cada fração granulométrica em mistura ácida composta por água régia (HNO_3 + HCl) e HF. As concentrações de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb e Zn foram determinadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), utilizando equipamento Agilent 725. Para a quantificação, foi empregada curva de calibração multielementar, constituída por branco analítico e padrões nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 mg L^{-1}.

3.2 PROCESSAMENTO POR MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Foram utilizadas amostras de 60 g de cada fração granulométrica para os ensaios de aquecimento por micro-ondas, conduzidos no sistema MARS 6™ (CEM Corporation), equipado com dois magnetrons de 1 kW e operando à frequência de 2450 MHz. As amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro contendo agitadores magnéticos e posicionadas na região central da cavidade de aquecimento. A temperatura das amostras não foi monitorada durante a irradiação, em razão da indisponibilidade de sensores compatíveis com o sistema. O tratamento por micro-ondas foi realizado à potência de 1400 W, durante 5 min. A seleção desses parâmetros considerou a influência da potência e do tempo de exposição sobre a resposta dos minérios ao tratamento por micro-ondas, conforme reportado na literatura (Kingman; Vorster; Rowson, 2000; Olubambi, 2009; Olubambi *et al.*, 2007).

Para avaliar os efeitos do tratamento por micro-ondas, foi realizada a caracterização mineralógica avançada das quatro frações granulométricas, tanto nas amostras sem tratamento (TQ) quanto nas submetidas ao tratamento por micro-ondas (1400 W por 5 min), por meio do sistema automatizado *Mineral Liberation Analyzer* (MLA; JKTech, FEI-Thermo Fisher Scientific), acoplado a um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo Quanta 650 FEG (FEI-Thermo Fisher Scientific), equipado com sistema de espectroscopia por dispersão de energia Bruker Esprit (EDS). Os parâmetros obtidos e utilizados na avaliação dos efeitos do tratamento por micro-ondas compreenderam o tamanho de partícula e o tamanho de grão, a composição mineralógica modal, as associações mineralógicas, a liberação mineral por área e por superfície, o *locking* e o fator de forma das partículas. Complementarmente, a ocorrência de microfissuras foi avaliada por meio das imagens de elétrons retroespalhados (BSE). A definição, o significado e a forma de determinação de cada um desses parâmetros são apresentados na **Quadro 2**.

Quadro 2: Parâmetros empregados na caracterização mineralógica, microtextural e morfológica das amostras por MLA.

Parâmetro	O que representa	Forma de determinação
Tamanho de partícula	Dimensão das partículas constituídas por uma ou mais fases minerais	Determinado a partir da segmentação das partículas nas imagens BSE e expresso pelo diâmetro equivalente circular (ECD)
Tamanho de grão	Dimensão individual dos domínios de uma determinada fase mineral dentro das partículas	Determinado após identificação e segmentação das fases minerais pelo MLA, também expresso pelo ECD
Análise modal	Proporção das diferentes fases minerais presentes na amostra	Calculada a partir das áreas atribuídas a cada fase mineral identificada por BSE/EDS, sendo os resultados expressos como abundância mineral
Associações mineralógicas	Relações de contato entre uma fase mineral de interesse e as demais fases presentes nas partículas	Determinadas a partir dos contatos interfaciais identificados entre fases minerais adjacentes; utilizadas, neste estudo, principalmente para avaliar as associações da

		esfalerita com galena, pirrotita e calcopirita
Liberação mineral por área	Proporção da área de uma fase mineral em relação à área total da partícula que a contém	Calculada a partir da razão entre a área da fase de interesse e a área total da partícula, permitindo classificar seu grau de liberação
Liberação/exposição por superfície	Parcela do perímetro da fase mineral diretamente exposta à superfície externa da partícula	Determinada pela relação entre o perímetro exposto da fase de interesse e seu perímetro total
Locking	Parcela da superfície/perímetro da fase mineral que permanece em contato com outras fases	Determinada a partir dos contatos internos da fase de interesse com minerais adjacentes, representando o grau de aprisionamento mineral
Microfissuras	Descontinuidades presentes nas partículas e/ou nas interfaces entre fases minerais	PSSA = quanto perímetro existe por área da fase; PSFS = quanto desse perímetro está livre/exposto; PSLS = quanto está preso/em contato com outros minerais.
Fator de forma	Grau de regularidade da geometria da partícula, relacionado à relação entre área e perímetro	Calculado a partir dos parâmetros geométricos extraídos das imagens segmentadas; valores menores indicam partículas relativamente mais irregulares.

Fonte: Adaptado do Manual de instruções do TIMA da Tescan (2026).

Inicialmente, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas em divisor rotativo de amostras (*rotary sample splitter*), visando à obtenção de alíquotas representativas para a preparação das seções destinadas ao MLA. As frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm foram preparadas na forma de seções transversais, mediante embutimento em resina epóxi, corte transversal e reembutimento, enquanto as frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm foram preparadas na forma de monocamadas, visando minimizar a sobreposição das partículas. Após o embutimento, as seções foram submetidas ao desbaste sequencial com lixas de granulometria 220 e 1200, seguido de polimento em etapas sucessivas com abrasivos de 9 ou 6 µm, 3 µm e 1 µm, até a obtenção de uma superfície plana e adequada à análise automatizada por MLA. Após a preparação, todas as seções foram recobertas com carbono para assegurar a condutividade elétrica necessária às análises por MEV-EDS.

O microscópio foi operado com distância de trabalho de 14 mm, tensão de aceleração de 20 kV e spot size 6. A aquisição automatizada dos dados foi realizada no modo GXMAP, empregando tamanho de pixel de 1,4 μm. Esse modo combina imagens de elétrons retroespalhados (BSE) com mapeamento químico baseado em EDS, permitindo melhor discriminação de fases minerais com contraste semelhante em BSE e número atômico médio próximo (Fandrich *et al.,* 2007). Os mapas mineralógicos obtidos foram processados no software MLA DataView para determinação quantitativa da mineralogia modal, distribuição granulométrica dos grãos, associações mineralógicas, morfologia de partículas e liberação mineral.

A liberação mineral foi avaliada por meio de abordagens complementares disponibilizadas pelo sistema MLA: (i) liberação por composição (*composition-based liberation*), baseada na proporção de cada fase mineral presente na partícula; e (ii) liberação por perímetro (*perimeter-based liberation*), baseada na proporção do perímetro da fase mineral exposto na superfície da partícula em relação ao seu perímetro total identificado na seção polida.

A caracterização morfológica complementar foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS) em seções polidas obtidas antes e após os ensaios de biolixiviação. As análises tiveram caráter predominantemente qualitativo, sendo utilizadas para identificação de microfissuras, alterações texturais, produtos de reação e modificações nas interfaces minerais induzidas pelo tratamento por micro-ondas e pela ação microbiana.

A área superficial específica foi determinada por adsorção física de nitrogênio (N_2), utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) em analisador Quantachrome NOVA 1200e. Antes das análises, as amostras foram submetidas à desgaseificação sob vácuo para remoção de umidade e espécies adsorvidas, sendo posteriormente obtidas isotermas de adsorção para o cálculo da área superficial específica.

3.3 CULTIVO DE MICRO-ORGANISMOS E ENSAIOS DE BIOLIXIVIAÇÃO

As linhagens de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Código de registro SISGEN AA84667) utilizadas nos ensaios foram previamente isoladas da Mina Morro Agudo (MG) e mantidas sob cultivo contínuo por mais de quatro anos em meio aeróbio seletivo contendo íons ferro (Fe^{2+}) e sulfeto de zinco (ZnS), conforme o procedimento descrito por Daman *et al*., (2002) e posteriormente empregado por de Souza; Pina; Leão, (2007). Os cultivos foram realizados à temperatura constante de 34 °C (307 K), utilizando meio Norris, composto por $(NH_4)_2SO_4$ (0,2 $g.L^{-1}$), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,4 $g.L^{-1}$), K_2HPO_4 (0,1 $g.L^{-1}$), preparados em água destilada, com $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ utilizado como substrato energético para o crescimento bacteriano. O pH do meio foi mantido entre 1,8 e 2,0, mediante ajuste com H_2SO_4 (98%) ou NaOH 2,5 mol/L. Essa composição e as condições de cultivo seguem aquelas descritas por de Souza; Pina; Leão, (2007).

Os ensaios de biolixiviação foram conduzidos em triplicata, em frascos Erlenmeyer de 250 mL, acondicionados em incubadora com agitação orbital New Brunswick Scientific, modelo C25KC Incubator Shaker (Classic Series), mantida a 34 °C e 180 rpm. A biomassa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* foi adicionada como inóculo na proporção de 10% (v/v) em relação ao volume total , sendo os ensaios conduzidos com densidade de polpa de 2% (m/v), pH mantido em aproximadamente 1,8 mediante ajustes periódicos e concentração inicial de Fe^{2+} de 5 $g.L^{-1}$. As perdas de água por evaporação foram controladas por pesagem periódica dos frascos, sendo a massa perdida reposta com água destilada até o restabelecimento da massa inicial do sistema, minimizando alterações de volume, densidade de polpa e concentração das espécies dissolvidas ao longo dos ensaios. Não foram realizadas contagens celulares durante os experimentos; portanto, a concentração bacteriana, expressa em células $m.L^{-1}$, não foi determinada no início, durante ou ao final da biolixiviação. A atividade do sistema biológico foi acompanhada indiretamente pela evolução do pH e do potencial de oxirredução (Eh), juntamente com a solubilização dos metais ao longo do experimento.

O potencial de oxirredução (Eh) foi monitorado ao longo dos ensaios utilizando o equipamento Digimed DM20. As concentrações de Fe, Pb e Zn nos licores provenientes dos ensaios de biolixiviação foram determinadas por Espectrometria de Emissão Óptica com

Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), utilizando equipamento Agilent 725. Para a quantificação, foram empregadas curvas de calibração específicas, constituídas por branco analítico e cinco padrões. Para o Fe, determinado no comprimento de onda de 259,940 nm, foram utilizadas concentrações de 0, 10, 20, 40, 80 e 100 $mg \cdot L^{-1}$; para o Pb, em 261,417 nm, concentrações de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 $mg \cdot L^{-1}$; e para o Zn, em 334,502 nm, concentrações de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 $mg \cdot L^{-1}$.

A extração de Zn durante a biolixiviação foi calculada de acordo com a **Equação 32**.

$$Extração_{Zn(\%)} = \left(\frac{M_{sol} - M_o}{M_T}\right) * 100 \qquad \textbf{Eq. 32}$$

em que M_{sol} representa a concentração de Zn solubilizado no licor no tempo t; M_o é a concentração de Zn presente na solução no tempo zero; M_T é a concentração total de Zn disponível para biolixiviação na amostra de minério.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO MINERALÓGICA DA AMOSTRA

A análise química por ICP, apresentada na **Tabela 4**, revelou variações na composição química entre as diferentes faixas granulométricas do minério. Os teores de ferro e enxofre aumentaram progressivamente nas frações mais finas, passando de 23,37% de Fe e 5,55% de S na fração -2,38 +1,41 mm para 29,90% de Fe e 8,89% de S na fração -0,149 mm. Esses elementos são particularmente relevantes para a biolixiviação, uma vez que espécies reduzidas de ferro e enxofre podem atuar como substratos energéticos para Acidithiobacillus ferrooxidans (Valdés *et al.*, 2008). Além disso, o Zn apresentou enriquecimento nas frações mais finas. Esse aspecto é relevante para a interpretação da biolixiviação, pois o maior teor de Zn ocorre nessas frações em conjunto com o menor tamanho das partículas e com o maior grau de exposição inicial da esfalerita, conforme será demonstrado pelas análises de MLA (Seção 4.2). Essa combinação proporciona maior acessibilidade do ZnS ao meio lixiviante e deve, portanto, ser considerada na comparação do desempenho de extração entre as diferentes classes granulométricas.

Tabela 4: Análise química elementar por ICP por faixa granulométrica utilizada nos experimentos.

Amostra	Porcentagem composicional dos elementos (%)								
	Zn	Fe	Pb	Cu	S	Ca	Mg	Al	Li
-2,38 +1,41 mm	2,58	23,37	0,58	0,22	5,55	0,85	10,37	7,09	0,95
-1,41 +0,500 mm	3,07	25,16	0,71	0,32	5,75	1,34	12,19	8,59	0,58
-0,500 +0,149 mm	5,18	29,36	1,30	0,33	9,77	1,36	12,15	8,23	0,58
-0,149 mm	4,87	29,90	1,15	0,32	8,89	1,66	11,42	9,41	0,41

Complementarmente, o difratograma de raios X apresentado na **Figura 14**, obtido exclusivamente da fração -1,41 +0,500 mm após separação magnética (ímã de mão e campos de 0 A a 0,6 A no separador Frantz), confirma a presença predominante das fases mineralógicas inferidas. O único mineral portador de zinco identificado por DRX foi a esfalerita (▼), cujos

picos apresentaram distribuição estável nas subfrações magnéticas, sugerindo ampla disseminação no minério e provável associação com clorita, mineral com suscetibilidade magnética intermediária, que pode ter contribuído para sua recuperação parcial em frações magnetizadas. Dentre os minerais de ferro bio-oxidáveis, picos com forte intensidade para a difração da pirrotita (★) também foram observados nas subfrações magnéticas, corroborando os teores elevados de Fe observados na análise química. Já a galena (♦), embora com picos de menor intensidade e maior dificuldade de indexação - compatíveis com sua menor proporção volumétrica - foi também detectada no difratograma, confirmando sua presença como mineral portador de chumbo na amostra analisada.

Além disso, os picos de quartzo (▲) aparecem com alta intensidade na fração não magnética, refletindo sua ampla ocorrência como mineral de ganga e seu comportamento não responsivo à separação magnética. Minerais filossilicáticos, como flogopita (●) e clorita (■), também constituem a maior parte da ganga e contribuem para os teores de magnésio (Mg) e alumínio (Al) observados nas análises químicas. Embora exerçam papel secundário na resposta térmica ao micro-ondas, esses minerais podem reduzir a acessibilidade da esfalerita, especialmente quando recobrem ou encapsulam os grãos de sulfeto, atuando como barreiras físicas ao ataque químico ou biológico durante os processos de biolixiviação. Importante, também ressaltar a presença mais concentrada de galena (♦), pirita (★) e esfalerita (▼) favorece a formação de pares galvânicos e microambientes eletroquímicos que influenciam diretamente a eficiência do processo bioxidativo.

Embora o teor de cobre seja baixo em todas as frações (0,22 a 0,33%), nenhum pico de calcopirita ($CuFeS_2$) foi identificado com intensidade significativa nos difratogramas, possivelmente em razão da baixa abundância dessa fase, de sua ocorrência finamente disseminada e/ou da sobreposição de seus picos com os de fases mais abundantes. Com o objetivo de complementar a caracterização mineralógica por DRX e avaliar quantitativamente a distribuição e as associações das fases sulfetadas, foi realizada análise mineralógica automatizada por FEG-MLA nas quatro frações granulométricas, tanto nas amostras sem tratamento (TQ) quanto após o tratamento por micro-ondas (1400 W). Os resultados dessa caracterização, apresentados posteriormente na Seção 4.2, confirmaram a presença de calcopirita em baixa proporção e sua ocorrência em diferentes associações com outros sulfetos,

particularmente pirrotita e esfalerita, contribuindo para explicar sua baixa expressão nos difratogramas.

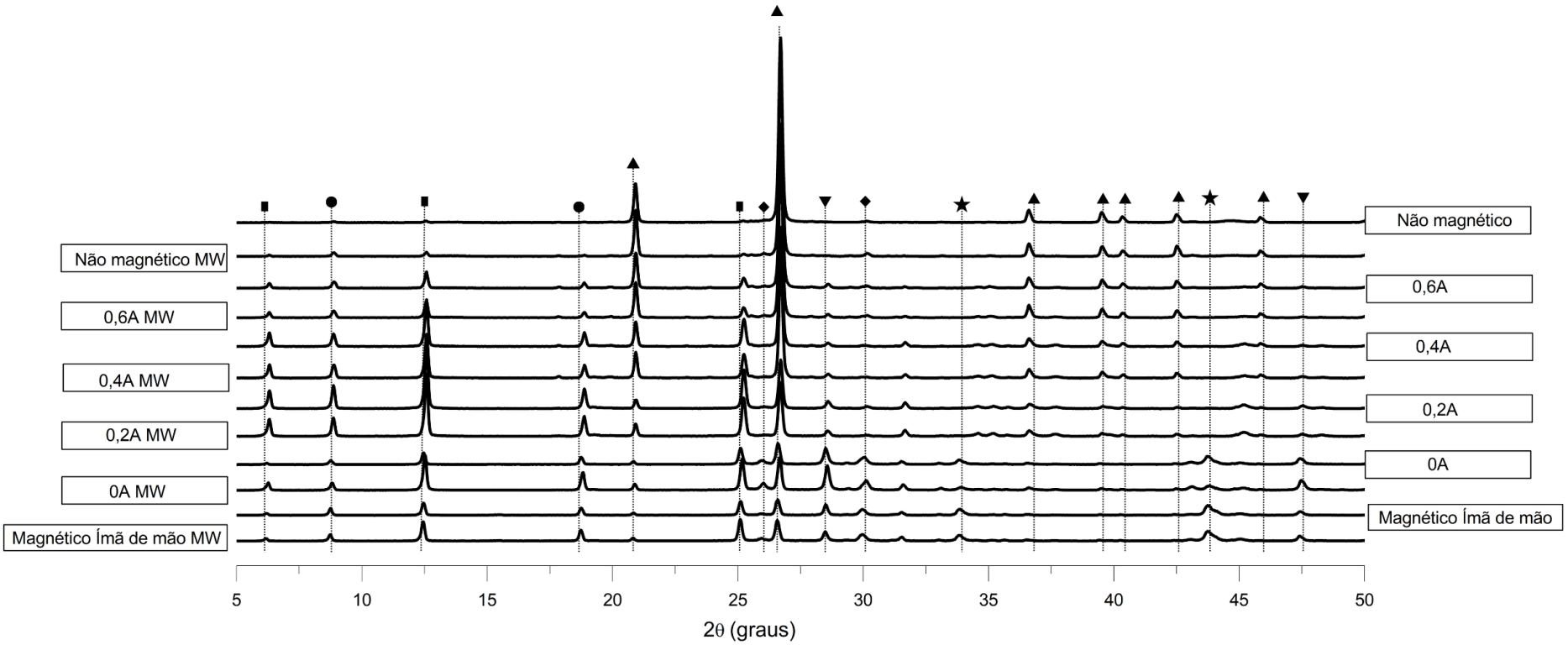


Figura 14: Difratograma das amostras de minério após separação magnética em Frantz de uma amostra da fração -1,41 mm +0,500 mm nas amperagens de 0; 0,2; 0,4 e 0,6A. Símbolos: ▲ quartzo ★pirrotita ■clorita ●flogopita ♦ galena ▼esfalerita.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO POR MICRO-ONDAS E ANÁLISES POR MLA

Os resultados discutidos a seguir abrangem as alterações observadas no tamanho das partículas e dos grãos, nos índices de liberação mineral por área e por superfície, na análise modal, no grau de *locking*, nas associações mineralógicas, bem como nas principais propriedades morfológicas das partículas e nas novas interações mineralógicas decorrentes do aquecimento dielétrico.

4.2.1 Tamanho de partícula e tamanho de grão

A fragmentação promovida pelo tratamento por micro-ondas (1400 W/5 min) foi avaliada por peneiramento em série Tyler, utilizando as mesmas malhas empregadas na classificação granulométrica inicial (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm). A redução em cada classe granulométrica foi estimada pela comparação entre a massa inicialmente presente na fração e a massa nela retida após o tratamento e o novo peneiramento. Com base nesse balanço mássico, registrou-se redução de aproximadamente 10% nas frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm e de aproximadamente 3% nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm. Esse comportamento é compatível com a ocorrência de fragmentação térmica localizada associada ao aquecimento diferencial entre fases minerais, capaz de gerar tensões e favorecer a nucleação e propagação de microfissuras, particularmente nas partículas de maior tamanho (Al-Harahsheh; Kingman; Bradshaw, 2006; Kingman *et al.*, 2004).

Figura 15, Figura 16 e Figura 17 apresentam os gráficos de distribuição granulométrica acumulada em três níveis de análise: diâmetro equivalente de grãos *bulk* de minerais sulfetados (**Figura 15**), diâmetro equivalente de grãos de esfalerita **(Figura 16**) e diâmetro equivalente de partículas (**Figura 17**). Em todos os casos, comparam-se as amostras tratadas por micro-ondas (1400 W, linhas vermelhas tracejadas) com amostras não tratadas (TQ, linhas pretas contínuas), nas quatro faixas granulométricas. As curvas representam o percentual acumulado em massa abaixo de um determinado diâmetro equivalente *log-log*.

O deslocamento das curvas após o tratamento por micro-ondas é evidente para a distribuição do tamanho de partículas nas frações mais grossas (-2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500

mm), indicando a fragmentação parcial das partículas e a consequente geração de material de menor tamanho. Nas frações mais finas (-0,500 +0,149 mm e -0,149 mm), por outro lado, as curvas das amostras tratadas por micro-ondas e TQ permanecem praticamente sobrepostas, indicando efeito pouco expressivo do tratamento sobre a distribuição do tamanho das partículas.

Quando analisado o tamanho dos grãos minerais, entretanto, o efeito é mais sutil. As distribuições de diâmetro equivalente dos grãos de sulfetos (**Figura 15**) e dos grãos de esfalerita (**Figura 16**) apresentam apenas pequenas variações entre as condições TQ e micro-ondas, mesmo nas frações grossas em que a redução do tamanho das partículas é mais evidente. Esse contraste entre a redução do tamanho das partículas e a manutenção relativa do tamanho dos grãos minerais sugere que a fragmentação ocorreu preferencialmente ao longo de interfaces entre grãos e zonas de fraqueza, caracterizando maior contribuição da fratura intergranular, em vez da ruptura transgranular dos próprios grãos minerais.

O comportamento observado apresenta diferenças em relação ao reportado por Olubambi *et al*. (2007), que verificaram maior redução do tamanho das partículas com o aumento da intensidade do tratamento por micro-ondas. Em tempo constante de 5 min, o aumento da potência promoveu maior geração de partículas de menor tamanho, sendo posteriormente selecionada pelos autores a condição de 1100 W por 5 min. Além da alteração da distribuição granulométrica global, os autores observaram, por análise química das diferentes classes de tamanho, redistribuição de Zn, Pb, Fe e Cu após o tratamento, interpretada como evidência de respostas distintas de quebra dos minerais constituintes. No presente estudo, embora tenha sido empregada potência superior (1400 W) pelo mesmo tempo de exposição (5 min), a alteração da distribuição do tamanho das partículas foi evidente apenas nas frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm, enquanto nas frações mais finas o efeito foi pouco expressivo. Essa diferença pode estar associada às particularidades mineralógicas e texturais dos minérios, uma vez que a resposta à fragmentação induzida por micro-ondas depende da natureza, abundância, tamanho e distribuição das fases absorventes e de suas relações com a matriz (Batchelor *et al.*, 2015).

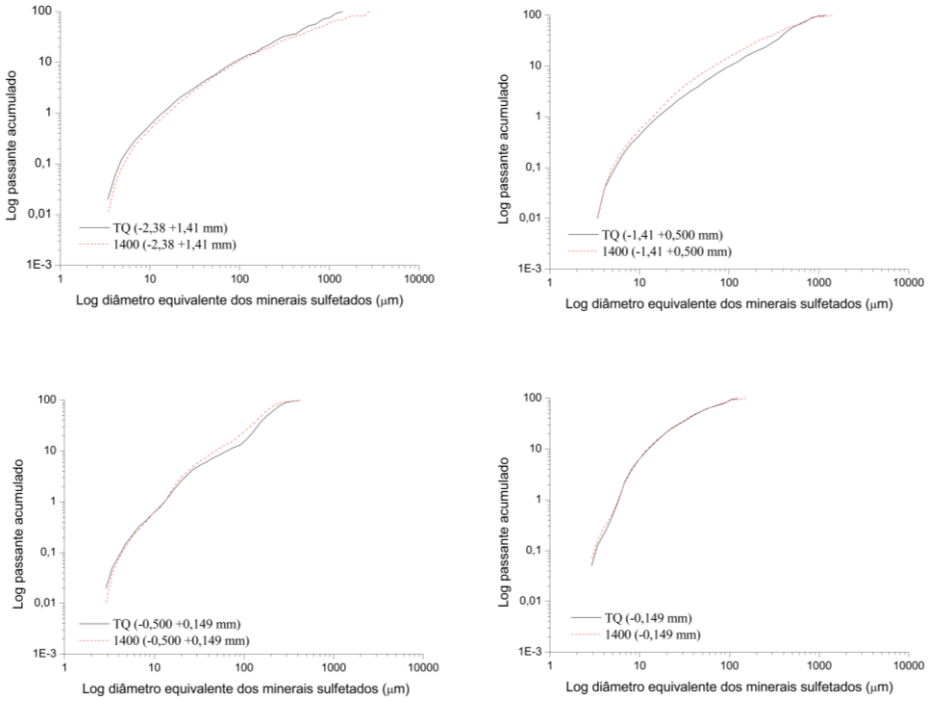


Figura 15: Distribuição de tamanho equivalente do *bulk* de minerais sulfetados comparando as amostras TQ e aquecidas no micro-ondas a 1400 W nas faixas granulométricas: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm.

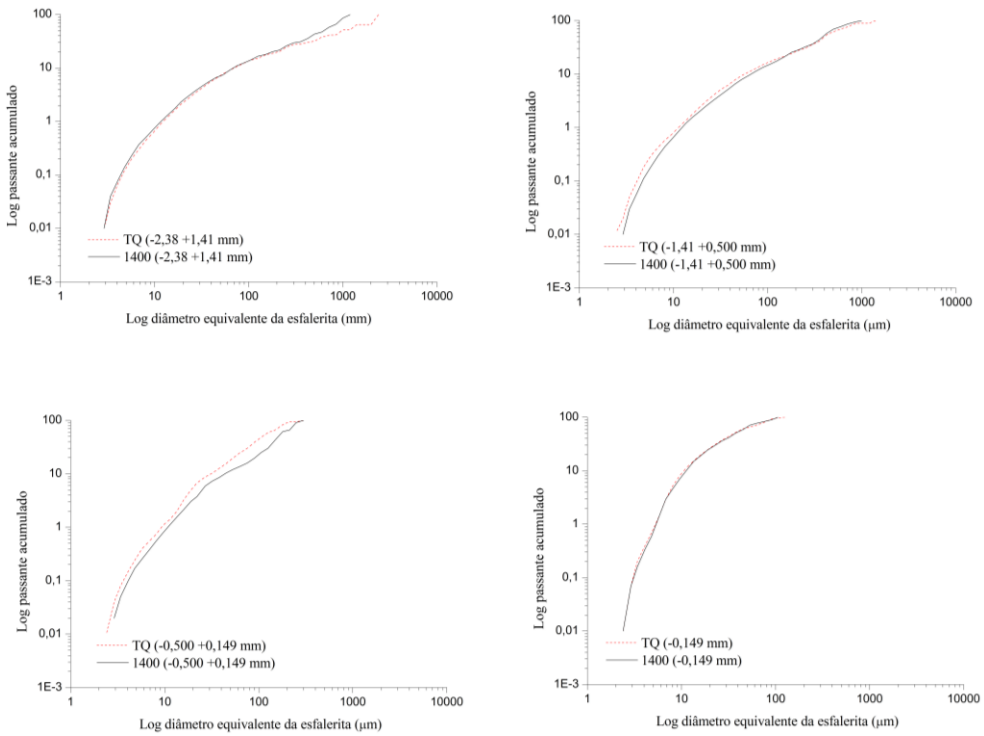


Figura 16: Distribuição de tamanho equivalente dos grãos de esfalerita comparando as amostras TQ e aquecidas no micro-ondas a 1400 W nas faixas granulométricas: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm

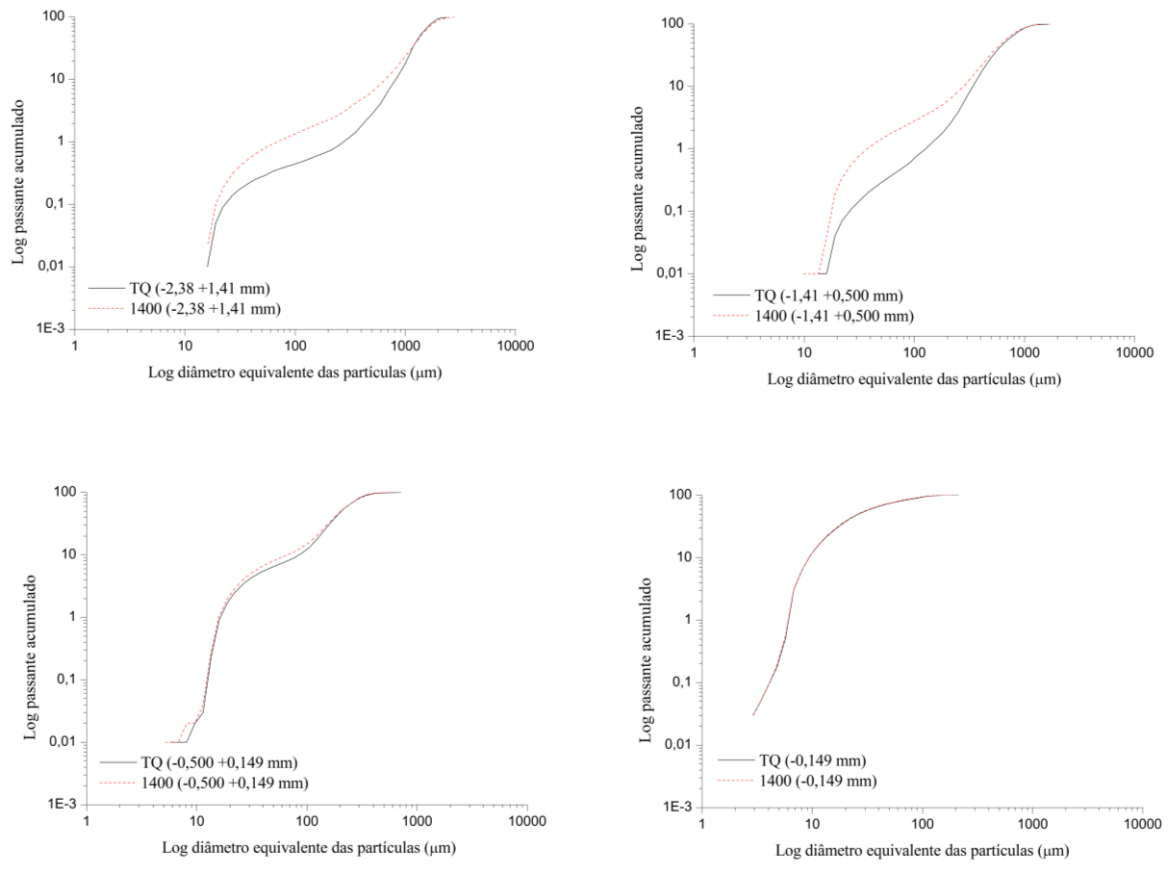


Figura 17: Distribuição acumulada do diâmetro equivalente das partículas por faixa granulométrica. Nota-se deslocamento das curvas nas faixas mais grossas para menores tamanhos nas amostras tratadas, sugerindo quebra parcial de partículas mistas.

Em continuidade à análise morfológica, a relação entre o tamanho da partícula e o tamanho do grão mineral constitui uma propriedade física relevante para a interpretação da liberação, exposição e associação mineralógica (Ghorbani *et al.,* 2011a). Mesmo dentro de uma mesma classe granulométrica definida por peneiramento, as análises por MLA evidenciaram variabilidade no tamanho e na composição das partículas, refletindo a heterogeneidade textural do minério. **Figura 18** e **Figura 19** apresentam os mapas gerais das partículas contendo esfalerita nas frações -2,38 +1,41 mm e -0,500 +0,149 mm, respectivamente, e foram incluídas com o objetivo de demonstrar visualmente essa heterogeneidade dentro da fração de tamanho. Os mapas evidenciam que partículas pertencentes a uma mesma classe granulométrica apresentam ampla variação de tamanho, composição e configuração das associações minerais,

incluindo diferenças na proporção e na distribuição espacial da esfalerita e das demais fases associadas. Dessa forma, a classificação granulométrica por peneiramento, isoladamente, não representa toda a variabilidade textural existente dentro de cada fração. Para ilustrar essa variabilidade em maior detalhe, foram selecionadas, em cada classe, duas partículas representando os extremos de tamanho, a maior e a menor partícula contendo esfalerita, permitindo comparar suas características mineralógicas e texturais.

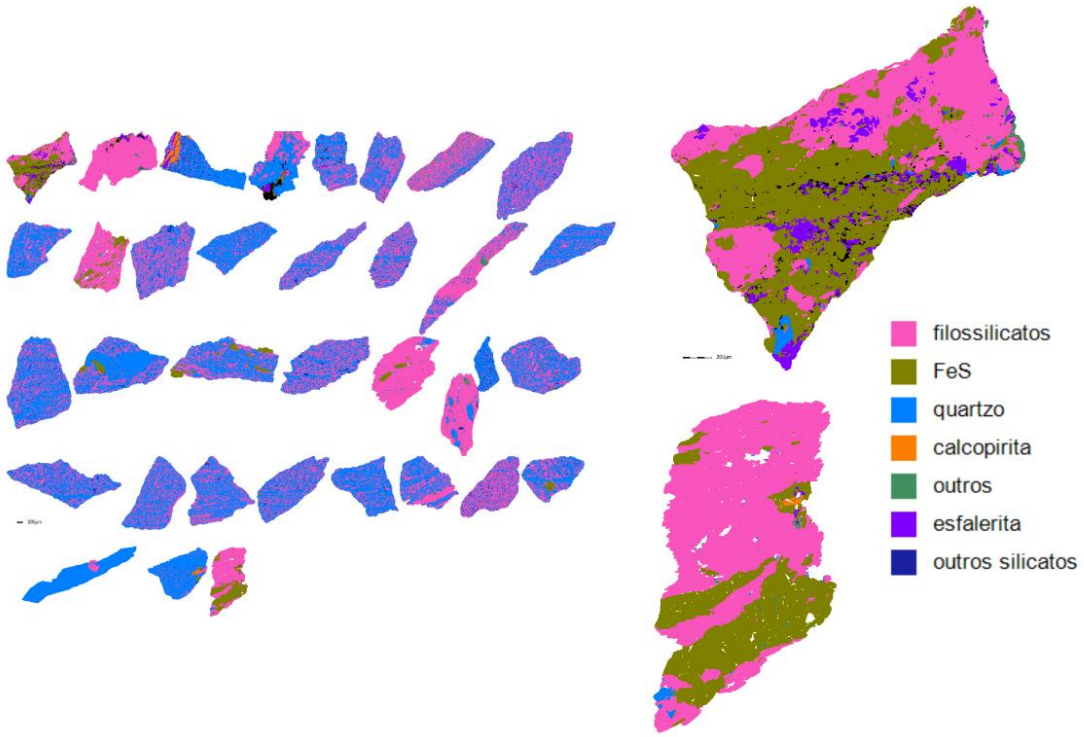


Figura 18: Mapa mineralógico (MLA–GXMAP) de um subconjunto de partículas selecionado por EC_Diameter dentro da classe granulométrica representativa e restrito a partículas com presença de esfalerita (*esfalerita_Wt% > 0*). À esquerda, mosaico de miniaturas de todas as partículas do subconjunto (mesmo esquema de cores) ordenadas por grau de exposição da esfalerita; à direita, duas partículas extremas do grupo (maior e menor EC_Diameter) em alta resolução para evidenciar a composição, a morfologia interna e as interfaces mineralógicas.

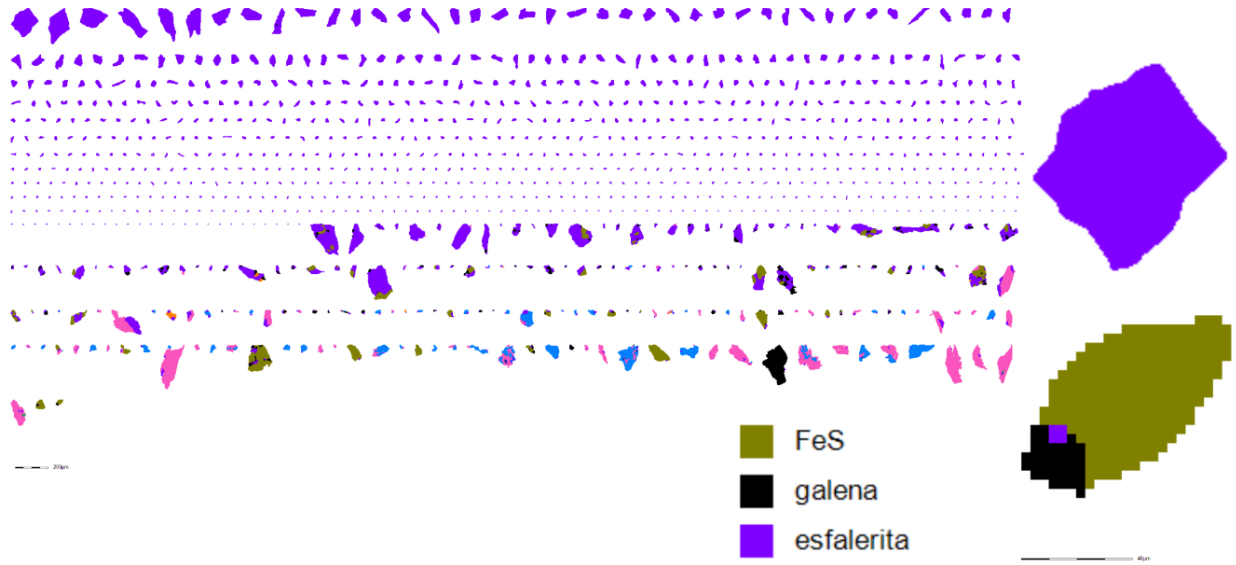


Figura 19: Mapa mineralógico (MLA-GXMAP) de um subconjunto de partículas por EC_Diameter na classe analisada e com presença de esfalerita (*esfalerita_Wt% > 0*). À esquerda, mosaico de miniaturas ordenadas por grau de exposição da esfalerita; à direita, duas partículas representativas: uma quase monominerálica em esfalerita e outra mista dominada por pirrotita com galena.

4.2.2 Análise modal

A **Figura 20** apresenta a distribuição modal, em porcentagem mássica, dos principais grupos minerais nas quatro frações granulométricas, comparando as amostras sem tratamento térmico (TQ) e aquelas submetidas ao aquecimento por micro-ondas a 1400 W. Em todas as granulometrias, a ganga é constituída predominantemente por quartzo (51-58%) e clorita (25-30%), com menores proporções de mica (8-11%) e outros silicatos (<1%). O teor total de sulfetos aumenta com a diminuição da granulometria, passando de aproximadamente 4,0% na fração TQ -2,38 +1,41 mm para 8,5% na fração TQ -0,149 mm, tendência igualmente observada nas amostras tratadas. Esses resultados corroboram a caracterização mineralógica previamente obtida por DRX, que identificou o predomínio das fases de ganga e a ocorrência das principais fases sulfetadas, e são consistentes com a análise química por ICP-OES das diferentes frações granulométricas, que mostrou aumento dos teores de Fe e S nas frações mais finas, em concordância com o enriquecimento relativo dos sulfetos com a diminuição do tamanho das partículas.

Após o tratamento por micro-ondas, observa-se um aumento na proporção mássica total de sulfetos na fração -2,38 +1,41 mm, passando de 4,0% na amostra TQ para 5,7% na amostra tratada a 1400 W. Na fração -1,41 +0,500 mm, os valores permaneceram próximos (6,3% e 6,0%, respectivamente), assim como nas frações -0,500 +0,149 mm (7,9% e 7,6%) e -0,149 mm (8,5% e 8,1%). Desse modo, à exceção da fração mais grossa, as diferenças na proporção modal de sulfetos entre as condições TQ e 1400 W foram discretas. Em relação aos minerais de ganga, o quartzo permaneceu como a fase predominante, variando entre 51 e 58%, enquanto a clorita apresentou tendência de aumento com a diminuição do tamanho das partículas, passando de aproximadamente 25% nas frações grossas para 29-30% nas mais finas. A mica apresentou comportamento inverso, com redução de aproximadamente 11% na fração -2,38 +1,41 mm para 8,3-8,4% na fração -0,149 mm. De modo geral, as proporções modais das principais fases minerais apresentaram pequenas diferenças entre as amostras TQ e tratadas dentro de uma mesma classe granulométrica, particularmente nas frações -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm.

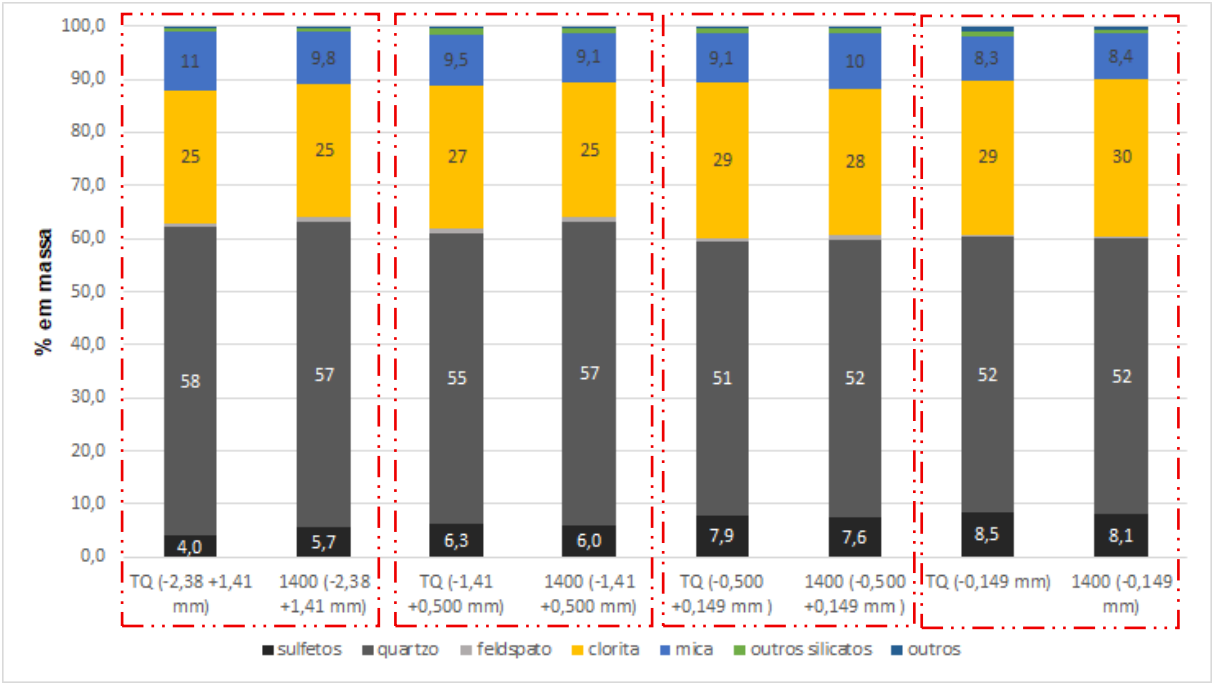


Figura 20: Distribuição modal em massa (%) dos principais grupos minerais (sulfetos, quartzo, clorita, mica, feldspato, outros silicatos e outros) para as quatro frações granulométricas (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm), comparando amostras sem tratamento térmico (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W.

As análises modais dos sulfetos, apresentadas na **Tabela 5** e na **Tabela 6** mostram que a pirrotita é o sulfeto predominante em todas as frações granulométricas, seguida pela esfalerita, enquanto galena e calcopirita ocorrem em menores proporções. Após o tratamento por micro-ondas a 1400 W, a participação relativa da esfalerita aumentou nas frações -2,38 +1,41 mm (36% para 39%) e -1,41 +0,500 mm (38% para 43%), enquanto nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm foram observadas pequenas variações, de 33% para 30% e de 31% para 33%, respectivamente. A pirrotita permaneceu predominante, apresentando variações relativamente discretas entre as condições TQ e 1400 W, enquanto galena e calcopirita exibiram respostas distintas entre as classes granulométricas.

A variação no número de partículas identificadas pelo MLA não acompanhou necessariamente a tendência da proporção modal. Para a esfalerita, na fração -2,38 +1,41 mm, a proporção modal aumentou de 36% para 39%, enquanto a contagem passou de 250 para 498 partículas; na fração -1,41 +0,500 mm, a proporção aumentou de 38% para 43%, enquanto a contagem passou de 538 para 1257. Essa diferença também é evidente para a pirrotita na fração -1,41 +0,500 mm, cuja proporção modal diminuiu de 47% para 44%, apesar do aumento da contagem de 670 para 1450 partículas. Essa ausência de correspondência direta decorre da natureza distinta das duas métricas: a análise modal expressa a proporção relativa de cada fase mineral, enquanto a contagem representa o número de partículas nas quais essa fase foi identificada. No caso da esfalerita, o aumento expressivo da contagem não foi acompanhado por redução relevante do tamanho de seus grãos, conforme demonstrado pelas distribuições de diâmetro equivalente. Esse resultado indica que o aumento do número de partículas contendo esfalerita não decorreu da fragmentação dos próprios grãos desse mineral, sendo mais compatível com a fragmentação de partículas compostas e a abertura de interfaces minerais. Dessa forma, os grãos de esfalerita passaram a ocorrer em um número maior de partículas, sem redução expressiva de suas dimensões.

Esse comportamento difere parcialmente daquele reportado por Olubambi *et al.* (2007) para um minério sulfetado complexo tratado a 1100 W por 5 min. Os autores observaram redução dos teores de Zn nas classes de 150 e 106 µm e enriquecimento relativo nas classes de 75 µm e menores, interpretando essa redistribuição elementar como indicativa de maior resposta à quebra da esfalerita ferrífera. Embora as classes granulométricas avaliadas naquele

estudo sejam substancialmente mais finas que as empregadas no presente trabalho, a comparação evidencia que a resposta da esfalerita ao tratamento por micro-ondas depende das características mineralógicas e texturais do minério. No presente estudo, o efeito observado nas frações grossas ocorreu predominantemente no nível das partículas e de suas interfaces, sem redução correspondente do tamanho dos grãos de esfalerita.

Tabela 5: Distribuição modal (%) dos sulfetos normalizados e em parênteses o número de partículas identificadas pelo MLA nas diferentes frações granulométricas (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm) para as amostras sem tratamento térmico (TQ).

Mineral	TQ (-2,38 +1,41 mm)	TQ (-1,41 +0,500 mm)	TQ (-0,500 +0,149 mm)	TQ (-0,149 mm)
esfalerita	36 **(250)**	38 **(538)**	33 **(412)**	31 **(989)**
galena	12 **(140)**	10 **(289)**	5,5 **(162)**	9,7 **(267)**
calcopirita	6,6 **(127)**	5,2 **(255)**	2,4 **(85)**	5,1 **(133)**
pirrotita	46 **(403)**	47 **(670)**	59 **(541)**	54 **(1030)**

Tabela 6: Distribuição modal (%) dos sulfetos normalizados e em parênteses o número de partículas identificadas pelo MLA nas diferentes frações granulométricas (-2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; -0,149 mm) para as amostras com tratamento térmico (1400 W).

Mineral	1400 (-2,38 +1,41 mm)	1400 (-1,41 +0,500 mm)	1400 (-0,500 +0,149 mm)	1400 (-0,149 mm)
esfalerita	39 **(498)**	43 **(1257)**	30 **(422)**	33 **(1364)**
galena	10 **(236)**	9,6 **(600)**	10 **(205)**	6,1 **(342)**
calcopirita	2,6 **(192)**	3,9 **(328)**	3,0 **(110)**	2,7 **(159)**
pirrotita	48 **(709)**	44 **(1450)**	57 **(520)**	59 **(1444)**

4.2.3 Associações mineralógicas

A **Tabela 7** apresenta a comparação percentual das associações mineralógicas da esfalerita entre as amostras tratadas por micro-ondas (1400 W) e as amostras sem tratamento (TQ) para as quatro frações granulométricas analisadas. Os dados expressam a variação relativa das associações binárias e ternárias, permitindo identificar quais contatos foram favorecidos ou reduzidos pelo tratamento térmico e como essas mudanças podem ter influenciado o desempenho da biolixiviação.

Na fração -2,38 +1,41 mm, o tratamento reduziu de forma expressiva a associação binária esfalerita-galena (-81%), ao mesmo tempo em que promoveu um aumento considerável das associações com pirrotita (+1343%) e calcopirita (+248%), sugerindo uma redistribuição dos contatos minerais e maior exposição das interfaces sulfetadas. Para a fração -1,41 +0,500 mm, o aquecimento resultou em aumento marcante da associação binária com galena (+202%) e com minerais de ganga, como mica (+419%) e outros silicatos (+3132%), além de reduzir o contato com pirrotita (-78%). Nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, o efeito do tratamento foi menos uniforme. Observou-se aumento de contatos binários da esfalerita com galena (+158% na fração 0,500 +0,149 mm) e calcopirita (+1221% na fração -0,149 mm), enquanto associações com feldspato e outros silicatos apresentaram redução em algumas combinações.

Tabela 7: Variação percentual das associações mineralógicas da esfalerita nas amostras tratadas por micro-ondas (1400 W) em relação às amostras sem tratamento (TQ) para as frações granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm. Valores positivos indicam aumento da associação após o tratamento, enquanto valores negativos indicam redução.

esfalerita	-2,38 +1,41 mm	-1,41 +0,500 mm	-0,500 +0,149 mm	-0,149 mm
Distribuição binária				
galena	-81%	202%	158%	-21%
calcopirita	248%	0%	19%	1221%
pirrotita	1343%	-78%	41%	9%
quartzo	7%	304%	-91%	354%
feldspato	0%	0%	-100%	-94%
clorita	-3%	37%	1%	55%
mica	-81%	419%	-41%	69%
outros silicatos	0%	3132%	-93%	37%
outros	-100%	-100%	-100%	0%
Distribuição ternária ou >				
galena	-3%	-21%	-66%	265%
calcopirita	-100%	91%	-99%	-100%
pirrotita	79%	16%	-10%	211%
quartzo	-14%	-23%	28%	97%
feldspato	0%	875%	-90%	66%
clorita	-42%	-47%	7%	20%
mica	108%	-37%	36%	118%
outros silicatos	1072%	83%	2374%	0%

outros	823%	-72%	538%	0%

4.2.4 Liberação mineral por área e por superfície da esfalerita

Figura 21 e Figura 22 apresentam as curvas acumuladas de liberação da esfalerita em função, respectivamente, da fração de área e do perímetro expostos nas partículas, comparando as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W nas quatro classes granulométricas.

Nas frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm, o deslocamento das curvas após o tratamento por micro-ondas indica aumento da ocorrência de esfalerita em partículas nas quais esse mineral representa maior fração da área analisada. Esse resultado é particularmente relevante quando comparado às distribuições de tamanho de grão apresentadas anteriormente. Apesar do aumento da liberação nas frações grossas, não foi observada redução expressiva do tamanho dos grãos de esfalerita após o tratamento por micro-ondas. Dessa forma, o aumento de sua liberação por área não pode ser atribuído à fragmentação generalizada dos próprios grãos de esfalerita. O comportamento observado é mais compatível com a fragmentação de partículas compostas e a abertura de interfaces entre a esfalerita e as fases associadas.

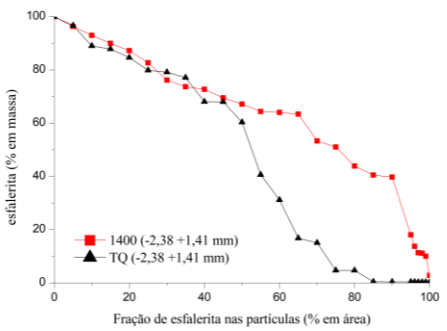
Nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, por outro lado, as curvas TQ e 1400 W apresentam maior proximidade ou deslocamento da condição tratada para menores níveis de liberação por área em parte das distribuições, indicando que o ganho observado nas frações grossas não se repetiu sistematicamente nas granulometrias mais finas.

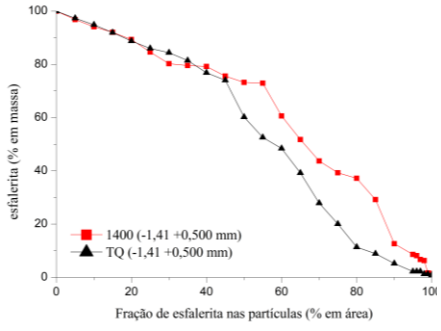
Essa diferença pode ser compreendida considerando a condição textural inicial das partículas, ilustrada na **Figura 23**, que apresenta imagens MLA das quatro classes granulométricas das amostras sem tratamento por micro-ondas (TQ), selecionadas segundo o critério de maior liberação da esfalerita por área. Na fração -2,38 +1,41 mm, mesmo entre as partículas com elevada participação de esfalerita, permanecem evidentes partículas compostas e associações mais complexas com outras fases minerais. Com a redução da granulometria, observa-se maior ocorrência de partículas nas quais a esfalerita representa elevada fração da área analisada e menor complexidade aparente das associações. Desse modo, o grau de

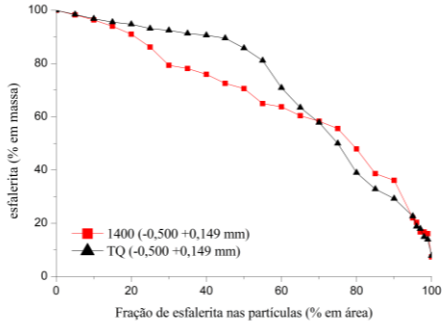
liberação inicial da esfalerita já difere entre as classes granulométricas, contribuindo para a resposta diferenciada ao tratamento por micro-ondas. Essa interpretação é consistente com Batchelor *et al*., (2015), que demonstraram que a resposta de minérios ao tratamento por micro-ondas é fortemente condicionada por características texturais, incluindo o tamanho e a distribuição dos grãos das fases absorventes, seu grau de disseminação e suas associações com a matriz mineral.

A **Figura 24** complementa essa análise ao apresentar a distribuição da esfalerita entre as categorias livre, mista binária e mista ternária ou mais complexa. Nas frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm, a proporção de esfalerita livre aumentou, respectivamente, de 0,4% para 2,4% e de 2,3% para 8,6% após o tratamento por micro-ondas. Na fração -1,41 +0,500 mm, esse aumento foi acompanhado pela redução da participação das partículas ternárias ou mais complexas, de 78% para 63%, e pelo aumento das binárias, de 20% para 29%. Nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, o comportamento foi distinto. Na primeira, a proporção de esfalerita livre permaneceu praticamente inalterada (23% para 22%), enquanto as partículas binárias passaram de 31% para 48% e as ternárias ou mais complexas de 46% para 30%. Na fração -0,149 mm, a proporção livre diminuiu de 74% para 61%, enquanto as categorias binária e ternária ou mais complexa aumentaram de 20% para 24% e de 5,4% para 15%, respectivamente.

Em conjunto, os resultados evidenciam uma resposta dependente da granulometria. Nas frações grossas, o aumento da proporção de esfalerita livre, associado ao maior grau de liberação e à ausência de redução expressiva do tamanho de seus grãos, é compatível com a fragmentação de partículas compostas e a abertura de interfaces minerais. Nas frações mais finas, por outro lado, não foi observado ganho sistemático de liberação após o tratamento.







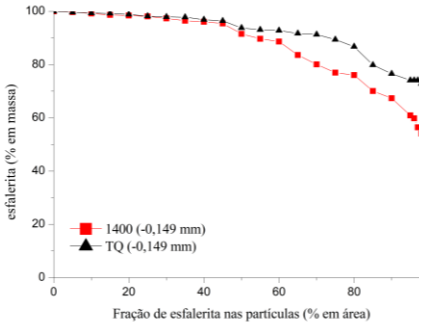
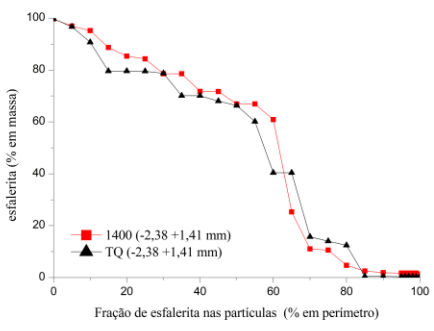
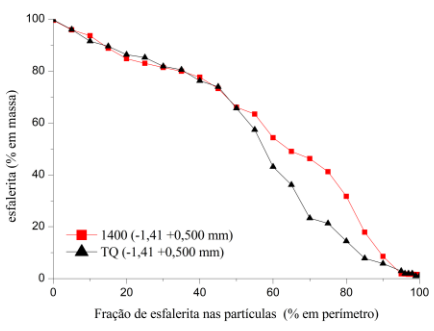
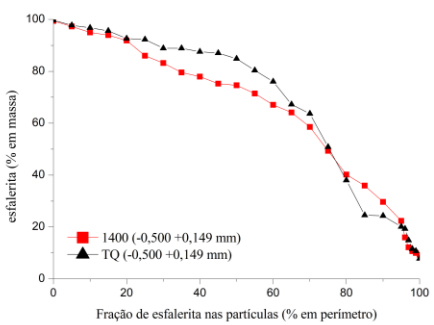


Figura 21: Curvas acumuladas de liberação da esfalerita em função da fração de área exposta, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas faixas granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm.







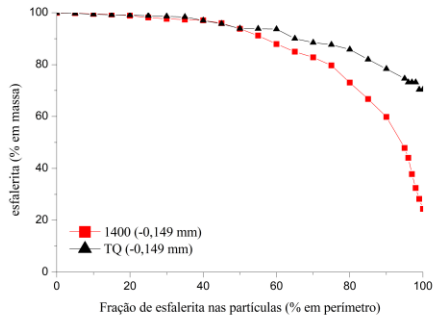


Figura 22: Curvas acumuladas de liberação da esfalerita em função do perímetro exposto, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas mesmas classes granulométricas.

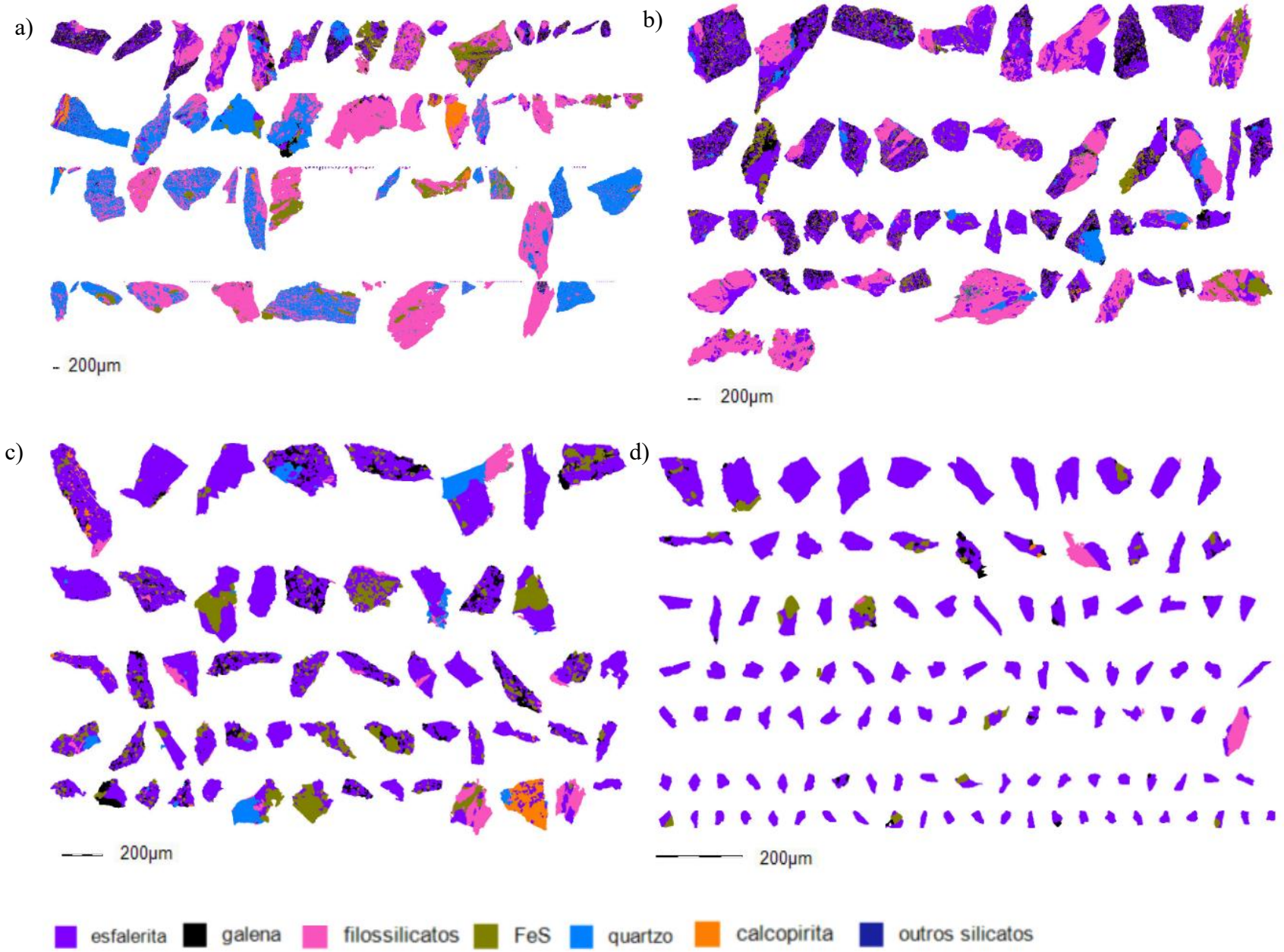


Figura 23: Imagens MLA das partículas com maior área de esfalerita nas frações: (a) -2,38 +1,41 mm, (b) -1,41 +0,500 mm, (c) -0,500 +0,149 mm. e (d) -0,149 mm.

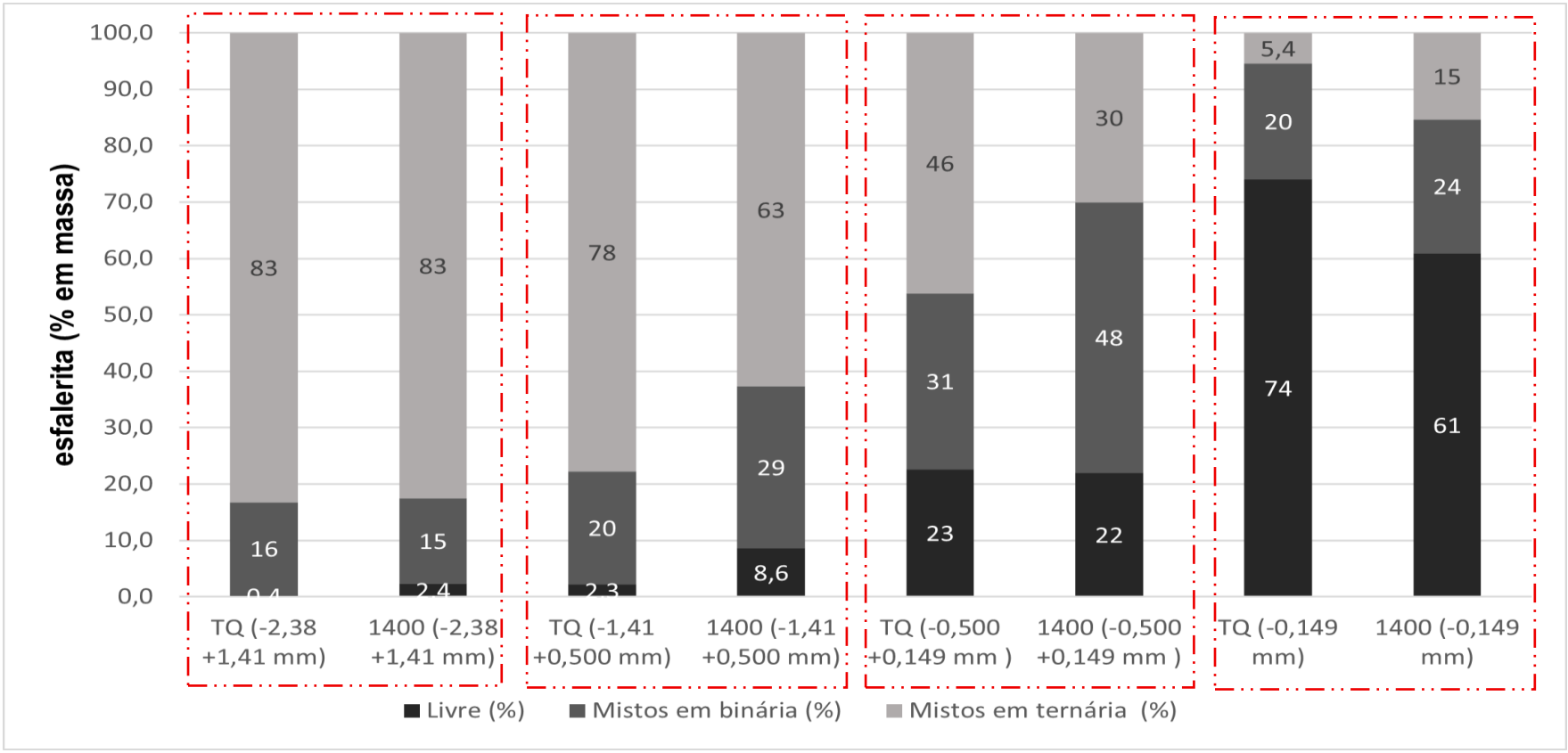


Figura 24: Comparação da distribuição percentual da esfalerita nas categorias livre, mista binária e mista ternária para as quatro frações granulométricas: -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, nas amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas (1400 W).

4.2.5 Liberação mineral por área e por superfície da galena

Figura 25 e **Figura 26** apresentam as curvas acumuladas de liberação da galena em função, respectivamente, da fração de área e do perímetro nas partículas, comparando as condições TQ e 1400 W. Os resultados evidenciam uma resposta dependente da granulometria.

Na fração -2,38 +1,41 mm, o tratamento por micro-ondas deslocou a distribuição por área para menores valores, enquanto a distribuição por perímetro apresentou diferenças mais discretas entre as condições. Comportamento semelhante foi observado na fração -1,41 +0,500 mm, na qual a condição tratada apresentou menor liberação por área, mas diferenças relativamente pequenas na distribuição por perímetro. Assim, nas duas frações mais grossas, não se observa ganho consistente de liberação da galena após o tratamento.

Na fração -0,500 +0,149 mm, as curvas da condição 1400 W apresentam deslocamento para maiores valores de liberação por área e de exposição pelo perímetro em relação à condição TQ, com separação mais pronunciada entre as curvas a partir de aproximadamente 20-30% de participação da galena nas partículas. Na fração -0,149 mm, por outro lado, as curvas da condição tratada encontram-se abaixo das curvas TQ em grande parte das distribuições, tanto por área quanto por perímetro. A amostra TQ já apresenta elevada participação de galena nas classes de maior liberação, enquanto o tratamento desloca parte da distribuição para valores inferiores. Portanto, o efeito positivo observado na fração -0,500 +0,149 mm não se estende à granulometria mais fina.

A **Figura 27** complementa esses resultados ao apresentar imagens MLA de partículas selecionadas com elevado conteúdo de galena. Observa-se sua ocorrência frequente em partículas compostas e em associação com outras fases sulfetadas, particularmente a esfalerita. Essa configuração textural pode contribuir para a resposta diferenciada da galena ao tratamento por micro-ondas, uma vez que a eficiência da geração de tensões térmicas depende das propriedades das fases adjacentes, do tamanho dos grãos e de sua distribuição e associação na matriz mineral (Batchelor *et al.*, 2015). Nesse contexto, a associação frequente galena–esfalerita pode estabelecer condições de aquecimento diferencial distintas daquelas existentes em interfaces entre sulfetos e minerais de ganga, contribuindo para que a resposta da galena não seja uniforme entre as diferentes classes granulométricas. A distribuição quantitativa dessas

associações e o grau de *locking* são apresentados na subseção seguinte. Em conjunto, os resultados mostram que a resposta da galena ao tratamento por micro-ondas foi menos uniforme que a observada para a esfalerita.

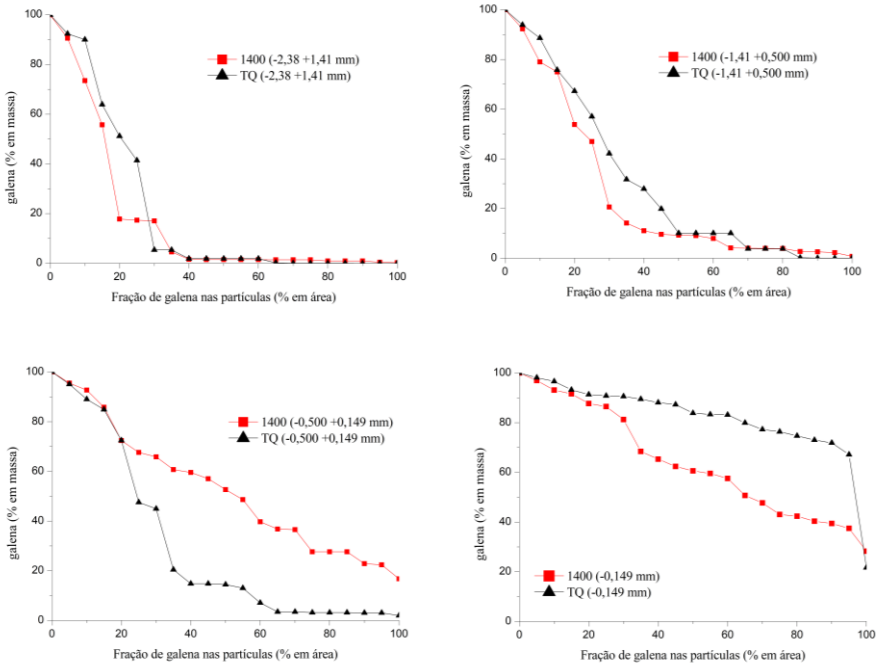


Figura 25: Curvas acumuladas de liberação da galena em função da fração de área liberada, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas faixas granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm.

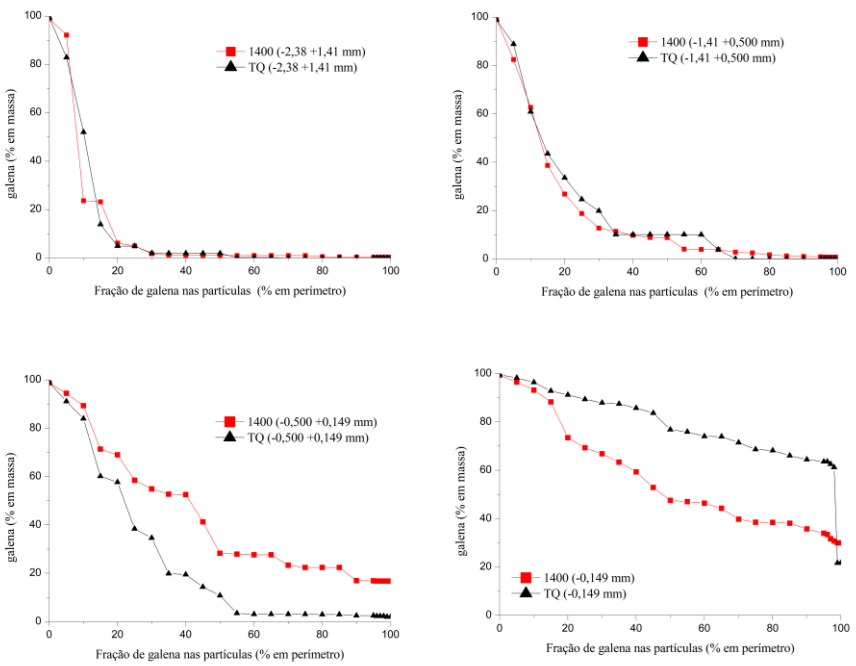


Figura 26: Curvas acumuladas de liberação da galena em função do perímetro exposto, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas mesmas classes granulométricas.

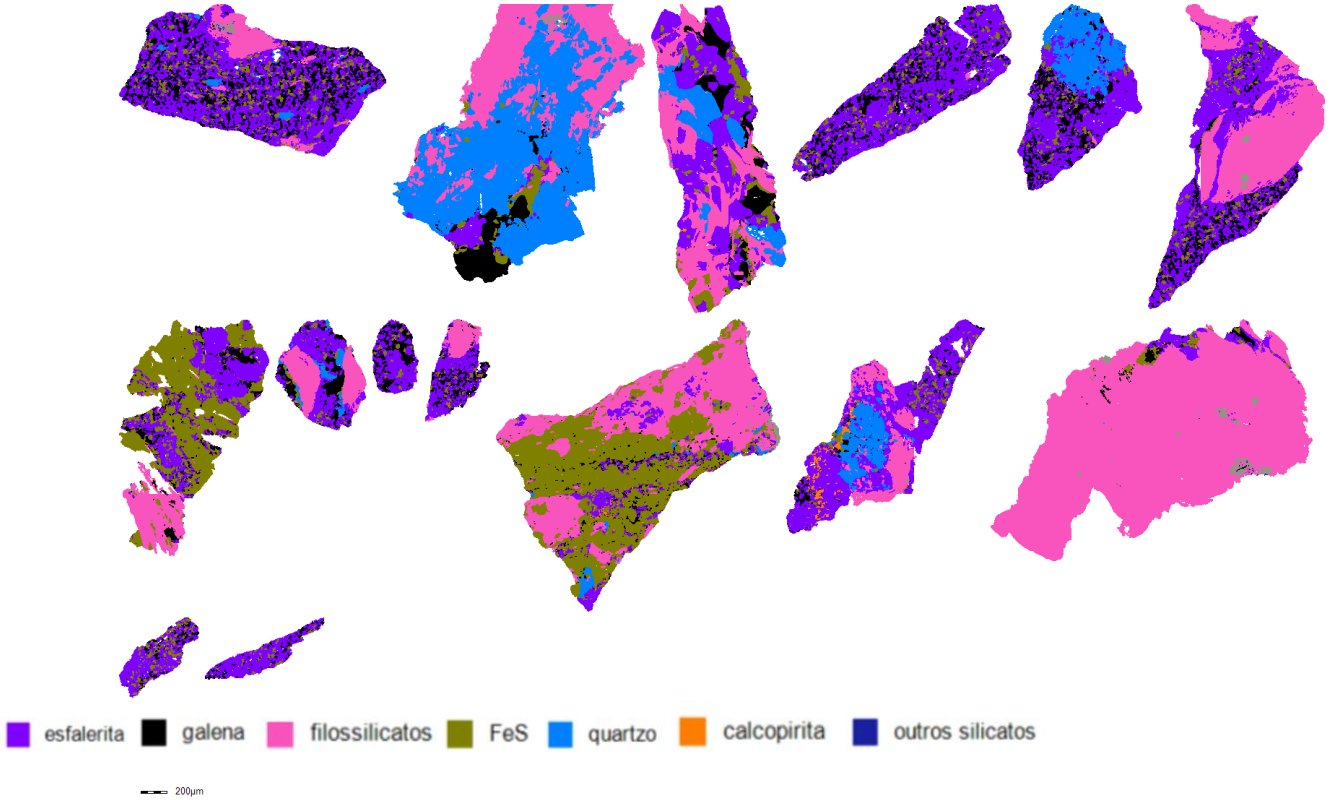


Figura 27: Imagem MLA com seleção das partículas de maior conteúdo de galena, evidenciando o intercrescimento da galena no interior de grãos de esfalerita

4.2.6 Liberação mineral por área e por superfície *bulk* sulfetos

Por fim, **Figura 28** e **Figura 29**, referentes ao conjunto de sulfetos (*bulk*), integram as diferentes respostas observadas para as fases sulfetadas. Na fração -2,38 +1,41 mm, o tratamento por micro-ondas promoveu deslocamento das distribuições para maiores níveis de liberação por área e exposição pelo perímetro. Com a redução da granulometria, entretanto, as diferenças entre TQ e 1400 W tornam-se menos pronunciadas, evidenciando que a resposta global dos sulfetos depende tanto da classe granulométrica quanto do comportamento individual das fases que compõem o *bulk*. Nas frações grossas, essa tendência acompanha principalmente a resposta favorável da esfalerita, enquanto a galena apresentou comportamento mais variável entre as granulometrias, com aumento de liberação mais evidente na fração -0,500 +0,149 mm.

Em conjunto, os resultados demonstram que o efeito do tratamento por micro-ondas sobre a liberação não foi uniforme entre os sulfetos nem entre as classes granulométricas, sendo mais pronunciado para a esfalerita nas frações grossas. Essa dependência da mineralogia e da textura encontra respaldo na literatura. Kingman; Vorster; Rowson, (2000) demonstraram que a resposta à fragmentação assistida por micro-ondas é fortemente condicionada pela mineralogia do minério, enquanto Batchelor *et al*., (2015), ao avaliarem diferentes minérios metálicos, verificaram que características como abundância, tamanho e distribuição dos grãos das fases absorventes e suas associações com a matriz controlam o desenvolvimento de tensões e a resposta à fragmentação. Em minério sulfetado complexo, Olubambi *et al.* (2007) também observaram resposta diferenciada dos constituintes após o tratamento por micro-ondas, com redistribuição distinta de Zn, Pb, Fe e Cu entre as classes granulométricas, interpretada pelos autores como resultado de diferentes respostas dos minerais à fragmentação. Esses estudos são consistentes com os resultados obtidos no presente trabalho, nos quais a resposta global do *bulk* resulta da contribuição diferenciada das fases sulfetadas e de suas configurações texturais.

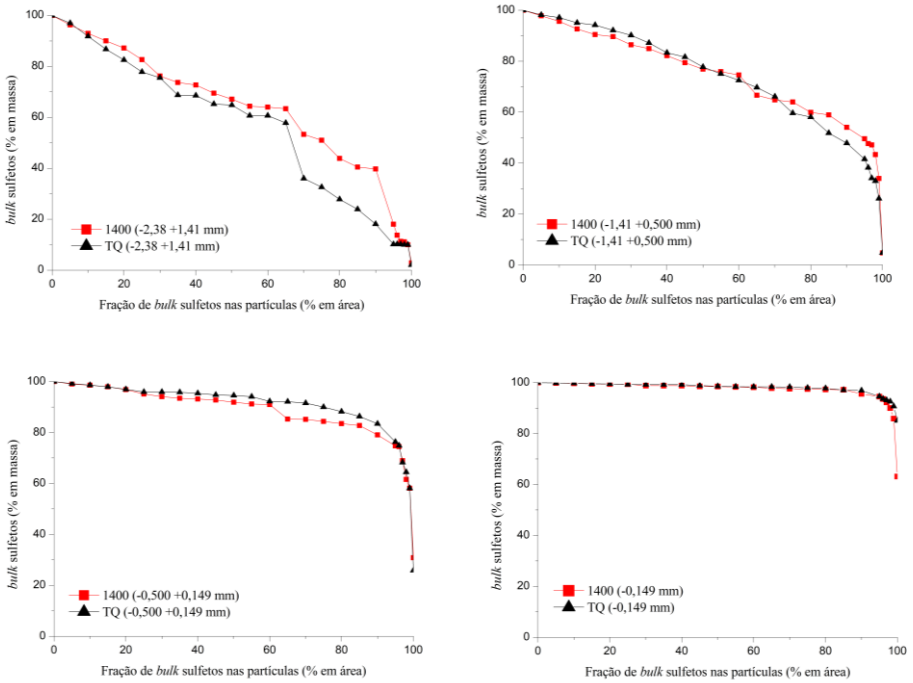


Figura 28: Curvas acumuladas de liberação do bulk de sulfetos em função da fração de área exposta, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas faixas granulométricas -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm.

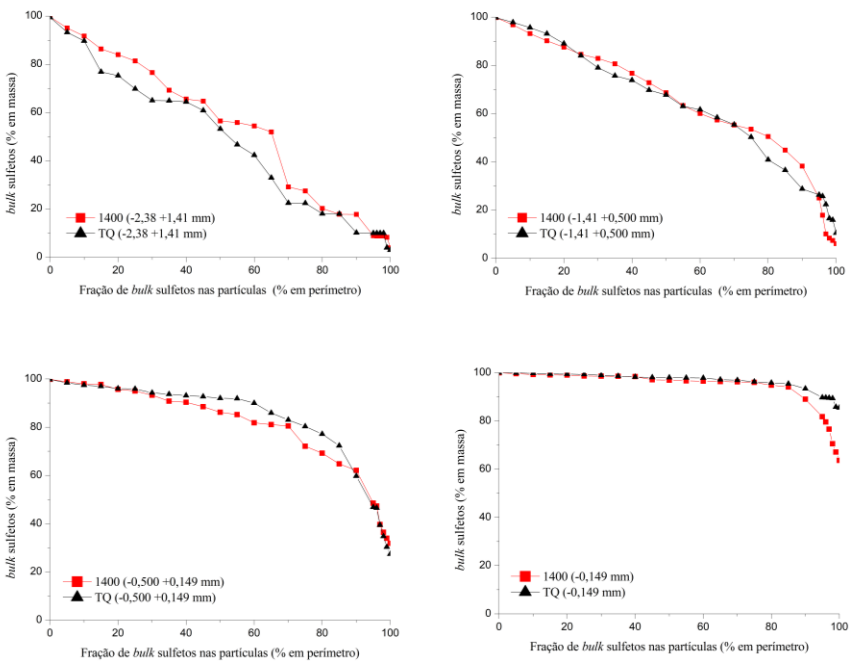


Figura 29: Curvas acumuladas de liberação bulk de sulfetos em função do perímetro exposto, para as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas a 1400 W, nas mesmas classes granulométricas.

4.2.7 *Locking*

A **Tabela 8** apresenta os resultados da análise de mineral *locking*, expressos pela proporção em peso da esfalerita presente em partículas binárias (PB) e em partículas ternárias ou mais complexas (PT+), nas quatro classes granulométricas, para as condições sem tratamento (TQ) e após o tratamento por micro-ondas (1400 W). Para essa análise, considerou-se a proporção em peso da esfalerita em intercrescimento com cada uma das fases minerais identificadas nas partículas.

Na fração -2,38 +1,41 mm, a associação binária da esfalerita com a galena diminuiu de 1,75% para 0,34%, enquanto a associação ternária ou mais complexa com a pirrotita aumentou de 13,47% para 24,53%. Na fração -1,41 +0,500 mm, observou-se comportamento distinto, com aumento da associação binária esfalerita-galena, de 4,79% para 14,48%, e redução da associação ternária ou mais complexa com filossilicatos, de 20,33% para 10,98%. Essas alterações foram acompanhadas por um aumento expressivo do número de partículas contendo esfalerita após o tratamento, que passou de 250 para 498 partículas na fração -2,38 +1,41 mm e de 538 para 1257 partículas na fração -1,41 +0,500 mm **(Tabelas 5 e 6)**. Considerando que esse aumento não foi acompanhado por redução expressiva do tamanho dos grãos de esfalerita, os resultados são compatíveis com a fragmentação de partículas compostas e a consequente redistribuição das configurações de associação desse mineral.

Na fração -0,500 +0,149 mm, a associação binária da esfalerita com galena aumentou de 8,88% para 22,92% e com pirrotita de 12,37% para 17,46%, enquanto as associações ternárias ou mais complexas diminuíram, respectivamente, de 20,96% para 7,11% e de 13,27% para 11,95%. Na fração -0,149 mm, as associações binárias apresentaram variações menores, passando de 6,32% para 5,01% com a galena e de 11,76% para 12,85% com a pirrotita. Em contrapartida, as associações ternárias ou mais complexas aumentaram de 1,92% para 7,02% para a galena e de 2,03% para 6,31% para a pirrotita.

Nas frações mais finas, essas alterações no *locking* não foram acompanhadas por ganho sistemático de liberação da esfalerita, conforme demonstrado pelas curvas de liberação por área e exposição pelo perímetro (**Figura 21 e Figura 22**) e pela distribuição entre partículas livres, binárias e ternárias ou mais complexas (**Figura 24**). Na fração -0,500 +0,149 mm, a proporção

de esfalerita livre permaneceu praticamente inalterada (23% para 22%), enquanto na fração -0,149 mm diminuiu de 74% para 61%. Assim, embora o tratamento por micro-ondas tenha modificado a distribuição das associações minerais nessas granulometrias, essas mudanças não se traduziram em aumento consistente da liberação da esfalerita.

Tabela 8: Distribuição percentual da esfalerita encapsulada em partículas binárias (PB) e ternárias ou mais complexas (PT+), com os principais minerais acompanhantes (quartzo, filossilicatos, galena, pirrotita e calcopirita), para amostras sem tratamento (TQ) e tratadas com micro-ondas a 1400 W. Os dados estão organizados por faixa granulométrica: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm.

	-2,38 +1,41 mm			
esfalerita	TQ		1400	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
quartzo	0.05	11.19	0.06	9.58
filossilicatos	14.79	25.33	14.03	17.43
galena	1.75	31.86	0.34	30.80
pirrotita	0.05	13.47	0.78	24.53
calcopirita	0.01	1.11	0.03	0.00
	-1,41 +0,500 mm			
quartzo	0.35	6.53	1.37	4.97
filossilicatos	10.00	20.33	13.02	10.98
galena	4.79	31.19	14.48	24.56
pirrotita	6.60	17.61	1.44	19.85
calcopirita	0.00	0.15	0.00	0.29
	-0,500 +0,149 mm			
quartzo	2.85	4.05	0.25	5.17
filossilicatos	6.53	3.23	5.59	4.66
galena	8.88	20.96	22.92	7.11
pirrotita	12.37	13.27	17.46	11.95
calcopirita	1.80	3.32	2.14	0.05
	-0,149 mm			
quartzo	0.31	0.14	1.42	0.28
filossilicatos	2.83	0.06	3.11	1.45
galena	6.32	1.92	5.01	7.02
pirrotita	11.76	2.03	12.85	6.31
calcopirita	0.11	0.30	1.47	0.00

Analogamente, a **Tabela 9** apresenta os resultados de mineral *locking* da galena. Na fração -2,38 +1,41 mm, predominam as associações ternárias ou mais complexas (PT+) com a esfalerita, com valores semelhantes entre TQ (50,57%) e 1400 W (51,03%), enquanto a associação PT+ com pirrotita aumentou de 9,07% para 21,50%. Na fração -1,41 +0,500 mm, a associação PT+ com esfalerita diminuiu de 58,17% para 50,97%, assim como a associação binária (PB), de 17,89% para 6,98%. Essas alterações não foram acompanhadas por ganho consistente de liberação (**Figura 25** e **Figura 26**).

Na fração -0,500 +0,149 mm, a associação binária galena-esfalerita aumentou de 13,53% para 31,66%, enquanto a PT+ diminuiu de 56,44% para 15,58%. Essa redução das associações mais complexas coincide com o aumento da liberação por área e da exposição pelo perímetro observado após o tratamento (**Figura 25** e **Figura 26**). Na fração -0,149 mm, ocorreu comportamento oposto, com aumento das associações da galena com esfalerita tanto em PB (13,91% para 21,10%) quanto em PT+ (3,18% para 23,80%). Esse comportamento é consistente com a menor liberação por área e exposição pelo perímetro da condição tratada (**Figura 25** e **Figura 26**). Em conjunto, os resultados mostram que a resposta do ganho de liberação foi mais evidente na fração -0,500 +0,149 mm, coincidindo com a redução das associações complexas galena-esfalerita, enquanto nas demais frações as alterações no *locking* não resultaram em aumento consistente de liberação.

Tabela 9: Distribuição percentual da galena encapsulada em partículas binárias (PB) e ternárias ou mais complexas (PT+), com os principais minerais acompanhantes (quartzo, filossilicatos, outros silicatos, pirrotita, esfalerita e calcopirita), para amostras sem tratamento (TQ) e tratadas com micro-ondas a 1400 W. Os dados estão organizados por faixa granulométrica: -2,38 +1,41 mm; -1,41 +0,500 mm; -0,500 +0,149 mm; e -0,149 mm.

	-2,38 +1,41 mm			
galena	TQ		1400	
	PB (%)	PT (+) (%)	PB (%)	PT (+) (%)
quartzo	0.06	14.56	0.17	8.75
filossilicatos	2.08	18.22	3.14	13.65
Outros silicatos	0	0	0	0
pirrotita	1.69	9.07	0.64	21.5
esfalerita	3.74	50.57	0.48	51.03
calcopirita	0	0.01	0.11	0.04

		-1,41 +0,500 mm		
quartzo	0.32	2.65	0.75	3.53
filossilicatos	0.16	6.95	0.69	7.29
Outros silicatos	0	0.02	0	0.05
pirrotita	1.16	12.62	2.38	21.7
esfalerita	17.89	58.17	6.98	50.97
calcopirita	0	0.01	0	3.4
		-0,500 +0,149 mm		
quartzo	0.41	1.57	0.4	2.61
filossilicatos	0.74	1.73	0.92	3.61
Outros silicatos	0.23	0.03	0	0
pirrotita	5.92	16.15	6	16.74
esfalerita	13.53	56.44	31.66	15.58
calcopirita	0.02	0.2	0.01	0.01
		-0,149 mm		
quartzo	4.09	0.18	2.1	0.57
filossilicatos	1.53	0.15	4.84	0.23
Outros silicatos	0.08	0.01	0	0.01
pirrotita	7.23	2.24	2.94	6.89
esfalerita	13.91	3.18	21.1	23.8
calcopirita	0.15	0.06	0	0.03

4.2.8 Microfissuras

Ao comparar os parâmetros de superfície específica mineral na **Figura 30 (a-d**), observa-se nitidamente o efeito do tamanho de partícula. Em todos os sulfetos (esfalerita, galena, pirrotita e calcopirita), o PSSA apresenta tendência de aumentar nas classes mais finas, o que é compatível com a geração de "nova superfície" durante a cominuição. Em contraste, o PSLS mostra tendência oposta: diminui com a redução do tamanho de partícula, indicando perda de área de fronteira bloqueada, isto é, redução de contatos mineral-ganga "*locking* surface" à medida que a granulometria diminui.

Dentro do formalismo de Leißner *et al.* (2016), esse padrão combinado - PSSA aumenta e PSLS diminui - é típico de um regime em que a cominuição promove destravamento/liberação por fratura intergranular (queda de PSLS = perda de fronteira travada), enquanto, simultaneamente, cria superfície adicional por fratura aleatória/transgranular e subdivisão (aumento de PSSA). Ou seja, conforme o minério fica mais fino, parte relevante das interfaces travadas é convertida em superfície livre (reduzindo PSLS), ao mesmo tempo em que o

perímetro total do mineral medido aumenta por geração de novas faces/fraturas (aumentando PSSA).

A interpretação das variações de PSSA e PSLS entre as condições TQ e 1400 W/5 min, apresentada na **Figura 31 (a-d**), deve, entretanto, ser realizada com cautela. As análises de MLA foram conduzidas em alíquotas representativas distintas de cada condição experimental, e não nas mesmas partículas caracterizadas antes e após o tratamento por micro-ondas. Consequentemente, as diferenças observadas entre TQ e 1400 W refletem variações entre populações representativas de partículas e podem incorporar, além dos efeitos do tratamento, a heterogeneidade mineralógica e textural inerente ao minério e à amostragem. Dessa forma, o formalismo de Leißner *et al.* (2016) é utilizado neste trabalho como uma base interpretativa para identificar padrões populacionais compatíveis com diferentes mecanismos de fratura, e não como evidência direta da evolução das mesmas partículas individuais durante a irradiação.

Considerando essa limitação, as variações de PSSA e PSLS apresentadas na **Figura 31 (a-d**), quando analisadas em conjunto com as microfissuras observadas diretamente nas micrografias MEV/BSE (**Figura 32**) e com os resultados de área superficial específica BET (**Tabela 10)**, indicam uma resposta dependente da granulometria. Na fração -2,38 +1,41 mm, as alterações de PSSA e PSLS foram discretas para a maioria dos minerais, enquanto a calcopirita apresentou aumento simultâneo dessas métricas, indicando maior desenvolvimento de interfaces sem liberação completa da fase. As micrografias da **Figura 32** evidenciam a presença de fissuras atravessando grãos sulfetados e interfaces minerais, enquanto o aumento de 97% da área superficial específica BET nessa fração confirma a geração de superfície adicional. Em conjunto, essas observações são compatíveis com a ocorrência de microfissuração após o tratamento por micro-ondas.

Na fração -1,41 +0,500 mm, as diferenças entre as condições tornam-se mais pronunciadas: calcopirita e pirrotita apresentam ΔPSSA e ΔPSLS positivos, enquanto a esfalerita exibe resposta mais discreta. Esse padrão, associado ao aumento de BET (+51%), é compatível com a ocorrência de microfissuração e modificações localizadas das interfaces minerais, sem evidência de liberação completa generalizada. Na fração -0,500 +0,149 mm, a galena apresenta ΔPSSA e ΔPSLS negativos, padrão que pode estar associado à redução de

superfícies bloqueadas, enquanto pirrotita e esfalerita apresentam valores positivos, sugerindo geração adicional de superfícies. O incremento moderado de BET (+33%) é consistente com a ocorrência de modificações texturais nessa fração. Por fim, na fração -0,149 mm, observa-se forte aumento de ΔPSLS para os sulfetos, especialmente para a calcopirita, acompanhado por variações mais moderadas de ΔPSSA. Esse comportamento sugere uma reorganização mais complexa das associações e interfaces minerais, não permitindo atribuir diretamente um mecanismo específico de fratura apenas com base nessas métricas. O aumento de BET (+30%) indica, entretanto, que o tratamento promoveu aumento da superfície acessível, possivelmente associado à microfissuração, rugosidade superficial e/ou porosidade interna.

À luz desse quadro, o aparente "paradoxo" entre o aumento da liberação por área da esfalerita, notadamente nas frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm, e as pequenas variações de PSFS não deve ser interpretado como uma inconsistência, mas como resultado de métricas que capturam dimensões distintas da exposição mineral. A liberação por área determinada pelo MLA é uma medida classificatória e cumulativa, pois expressa a proporção da área do mineral contida em partículas pertencentes a determinadas classes de pureza. Assim, microfissuras e/ou aberturas localizadas de interfaces podem romper contatos críticos com minerais adjacentes e promover a redistribuição das partículas para classes de maior liberação, mesmo que a geometria do contorno mineral exposto apresente alterações relativamente pequenas. O PSFS, por sua vez, é uma métrica geométrica relacionada à superfície livre da fase mineral e tende a responder mais diretamente à criação de novos contornos efetivamente expostos. Consequentemente, modificações localizadas das interfaces podem aumentar a liberação por área sem produzir aumento proporcional do PSFS. Além disso, a exposição de grãos relativamente grosseiros de esfalerita envolve menor razão perímetro/área, o que pode atenuar as variações médias dessa métrica.

Considerando o mecanismo proposto por Lin *et al*. (2022), o comportamento observado estar relacionado ao tamanho relativo dos grãos e à disponibilidade de interfaces para acomodação das tensões geradas durante a irradiação por micro-ondas. Nas frações -2,38 +1,41 mm e -1,41 +0,500 mm, as diferenças de expansão térmica entre fases minerais podem favorecer o desenvolvimento de tensões internas e a formação de microfissuras, contribuindo para o aumento da área superficial específica e da exposição mineral. À medida que o tamanho

das partículas diminui, como nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, a maior liberação previamente promovida pela cominuição e as alterações na distribuição das interfaces minerais podem reduzir o potencial de ganho adicional de exposição pelo tratamento por micro-ondas. Considerando que as comparações entre TQ e 1400 W foram realizadas a partir de alíquotas representativas distintas, essas interpretações devem ser consideradas tendências consistentes com os mecanismos descritos na literatura e com o conjunto de evidências obtidas por MLA, BET e MEV/BSE, e não como demonstração direta da trajetória de fraturamento das mesmas partículas.

Tabela 10: Área superficial específica por adsorção de nitrogênio.

	Área superficial (m^2/g)	
	TQ	Micro-ondas 1400 W/5mins
-2,38 +1,41 mm	0,366	0,722
-1,41 +0,500 mm	0,543	0,817
-0,500 +0,149 mm	0,758	1,008
-0,149 mm	1,233	1,601

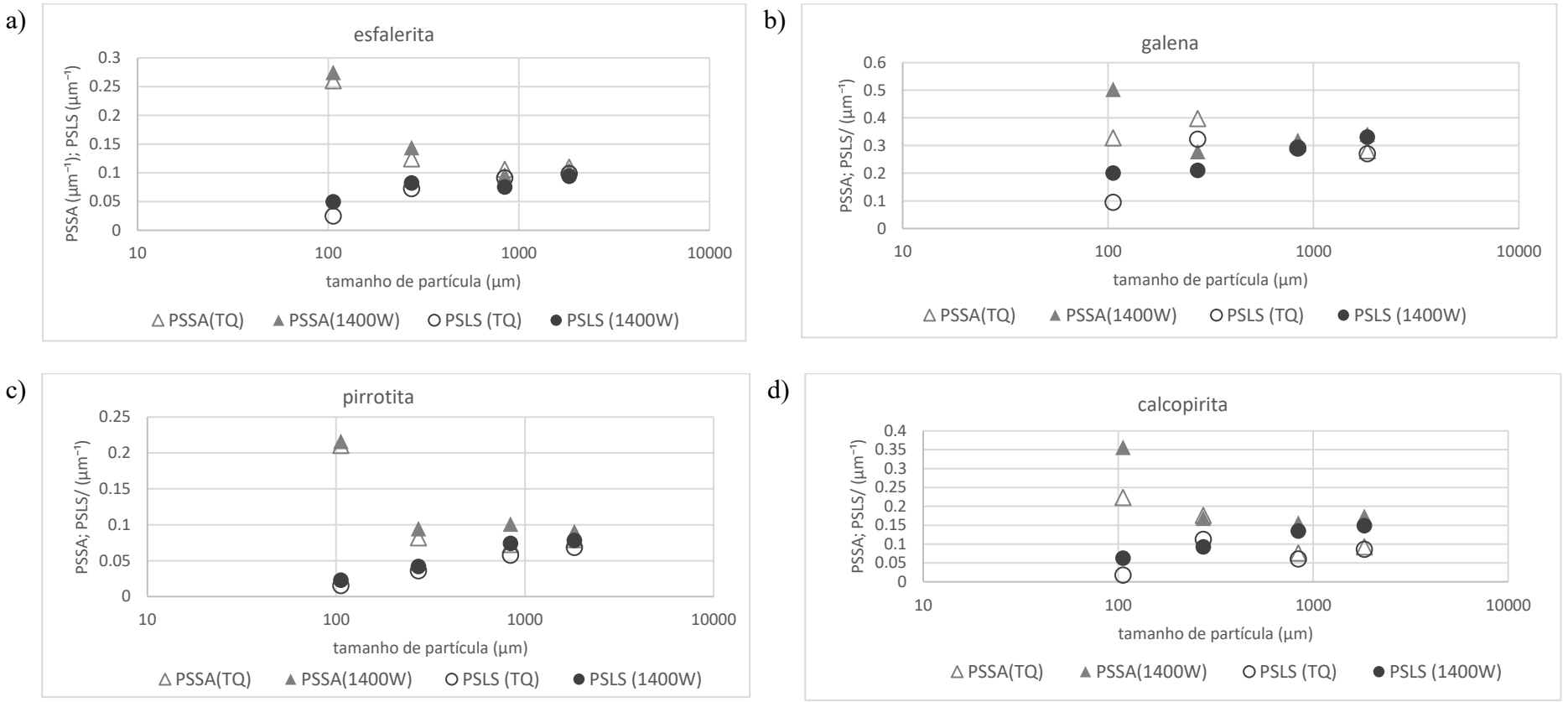


Figura 30: PSSA e PSLS em função do tamanho de partícula (escala logarítmica) para sulfetos medidos por MLA (GXMAP): (a) esfalerita, (b) galena, (c) pirrotita e (d) calcopirita.

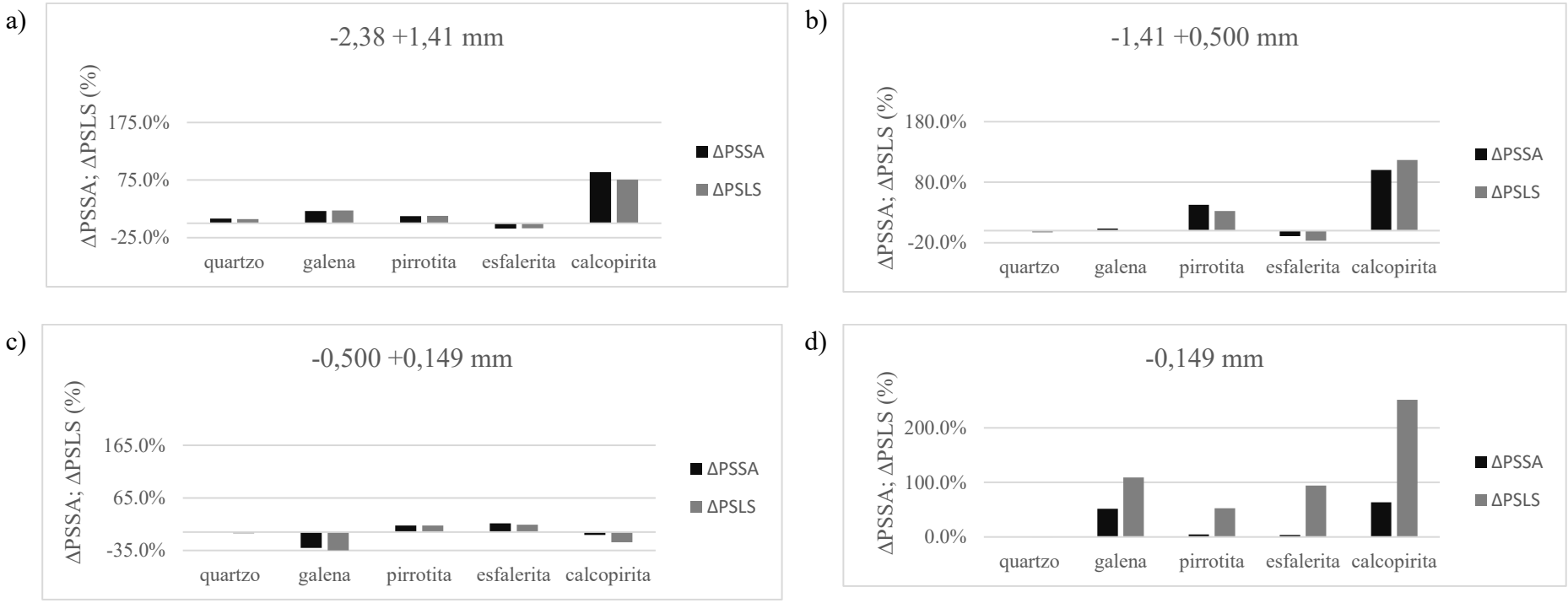


Figura 31: Variação percentual das métricas de superfície por fase mineral após o pré-tratamento por micro-ondas (1400 W, 5 min) em relação à condição sem aquecimento (TQ), para quatro frações granulométricas: (a) -2,38 +1,41 mm; (b) -1,41 +0,500 mm; (c) -0,500 +0,149 mm; (d) -0,149 mm.

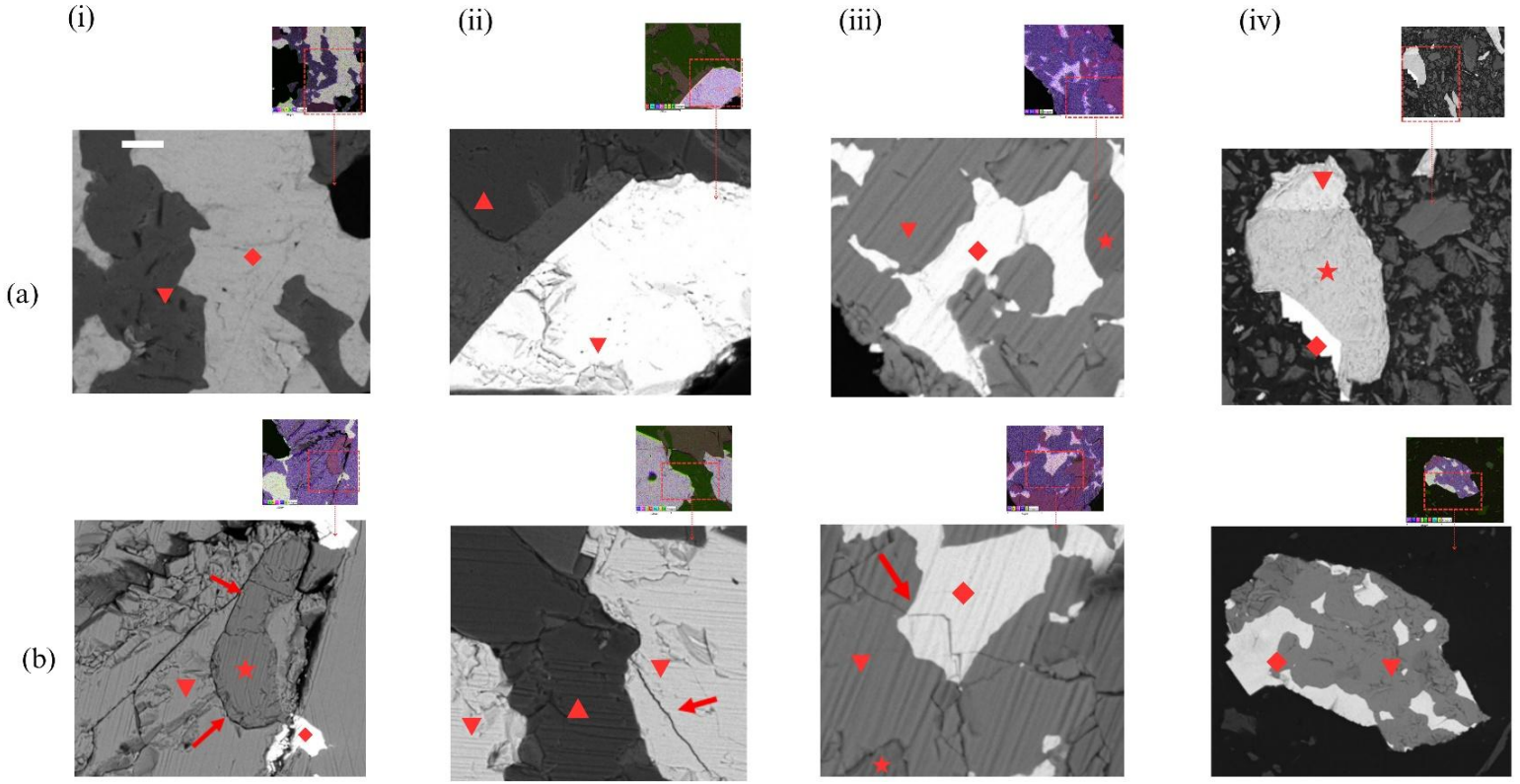


Figura 32: Imagens MEV/BSE (com sobreposição de mapas EDS) de amostras TQ (a) e 1400 W (b). As colunas correspondem às classes granulométricas (em mm): (i) -2,38 +1,41 (ii) -1,41 +0,500 (iii) -0,500 + 0,149 e (iv) -0,149. Setas: microfissuras inter/transgranulares. Símbolos: ▲ quartzo, ★ Pirrotita, ♦ galena, ▼ esfalerita. Observa-se maior densidade de microfissuras nas amostra 1400 W, sobretudo nas interfaces esfalerita–galena e esfalerita–pirrotita

4.2.9 Fator de forma das partículas

Conforme apresentado na **Tabela 11,** o teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov indicou que os dados de fator de forma não seguem distribuição normal em todas as frações granulométricas ($p < 0,010$), justificando a aplicação do teste não paramétrico de Mann–Whitney para comparação entre as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas (1400 W). Os resultados indicaram que o tratamento promoveu alteração morfologicamente significativa apenas na fração -2,38 +1,41 mm. Nessa fração, observou-se redução da mediana do fator de forma de 0,27 (TQ) para 0,23 (1400 W), com diferença estimada de 0,03 (IC95%: 0,01–0,05; $p = 0,001$), evidenciando modificação estatisticamente robusta do contorno das partículas após o aquecimento. Nas frações -1,41 +0,500 mm ($p = 0,846$), -0,500 +0,149 mm ($p = 0,183$) e -0,149 mm ($p = 0,903$), as diferenças não foram estatisticamente significativas, indicando que a resposta morfológica ao tratamento por micro-ondas é fortemente dependente da granulometria, com efeitos mais pronunciados nas partículas mais grossas.

Do ponto de vista geométrico, conforme a **Eq. 29**, a redução do fator de forma indica aumento relativo do perímetro em relação à área projetada, refletindo maior irregularidade do contorno das partículas, associada ao desenvolvimento de arestas, reentrâncias e microdescontinuidades. Esse comportamento é consistente com um regime de fratura dominado por *chipping* e abertura intergranular parcial, caracterizado pela remoção seletiva de bordas e cantos sem fragmentação catastrófica do grão (Semsari Parapari; Parian; Rosenkranz, 2020). Evidências experimentais foram reportadas por Charikinya; Bradshaw; Becker, (2015b), que identificaram fissuras superficiais e internas induzidas por micro-ondas em partículas grossas de minério de esfalerita por meio de XCT, QEMSCAN e MEV. De acordo com os autores, as fraturas propagam-se preferencialmente ao longo de interfaces entre fases com diferentes propriedades dielétricas, indicando que gradientes térmicos localizados favorecem a nucleação de microfissuras. Esses resultados corroboram a interpretação de que a alteração morfológica observada na fração granulométrica mais grossa está associada ao desenvolvimento desse tipo de microfissuração, induzida por tensões térmicas diferenciais. Essa modificação morfológica observada pode contribuir para ampliação da área reativa efetiva e maior exposição de interfaces sulfeto-ganga, estabelecendo um elo coerente entre alteração geométrica, incremento da liberação superficial e intensificação da resposta cinética na biolixiviação.

Por outro lado, a ausência de diferenças estatisticamente significativas nas frações -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm sugere que, nessas granulometrias, a morfologia das partículas já se encontra fortemente condicionada pelos processos prévios de cominuição mecânica, reduzindo a capacidade do tratamento por micro-ondas de produzir alterações adicionais detectáveis no contorno global das partículas. Esse comportamento também foi observado em estudos de fragmentação assistida por micro-ondas, nos quais os efeitos de microfissuração tendem a ser mais pronunciados em partículas de maior dimensão, enquanto partículas finas apresentam menor suscetibilidade à geração adicional de fraturas térmicas (Salsman *et al.*, 1996).

Tabela 11: Comparação da mediana do fator de forma ($FF = 4\pi A/P^2$) entre as amostras sem tratamento (TQ) e tratadas por micro-ondas (1400 W) em diferentes frações granulométricas. São apresentados os valores de mediana, número de partículas analisadas (N) e p-valor obtido pelo teste não paramétrico de Mann–Whitney ($\alpha = 0,05$) e teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov. Diferenças estatisticamente significativas são indicadas por (*).

	TQ	1400 W
	-2,38 +1,41 mm	
Mediana	0,27	0,23
N	605	1184
P-*valor* (Mann–Whitney)	0,001*	
P-*valor* (Kolmogorov-Smirnov)	<0,010	<0,010
	-1,41 +0,500 mm	
Mediana	0,31	0,31
N	1118	2647
P-*valor* (Mann–Whitney)	0,846	
P-*valor* (Kolmogorov-Smirnov)	<0,010	<0,010
	-0,500 +0,149 mm	
Mediana	0,28	0,27
N	965	966
P-*valor* (Mann–Whitney)	0,183	
P-*valor* (Kolmogorov-Smirnov)	<0,010	<0,010
	-0,149 mm	
Mediana	0,130	0,125
N	2268	3010
P-*valor* (Mann–Whitney)	0,903	
P-*valor* (Kolmogorov-Smirnov)	<0,010	<0,010

4.3 BIOLIXIVIAÇÃO

4.3.1 Biolixiviação

A **Figura 33** evidencia que a extração de Zn ao longo dos 24 dias foi dependente da granulometria e da presença do componente biológico. A cinética de dissolução, expressa pela inclinação das curvas de extração (Pina *et al.*, 2005), foi sistematicamente superior nos ensaios bióticos, atingindo valores próximos de 30% na fração -0,149 mm. Nos experimentos abióticos, por outro lado, a extração permaneceu abaixo de 7%, tanto nas amostras sem tratamento (TQ) quanto naquelas submetidas ao tratamento por micro-ondas (1400 W), evidenciando a contribuição determinante da atividade microbiana para a dissolução da esfalerita (Jiang *et al.*, 2012; Pina *et al.*, 2005). As diferenças observadas entre as classes granulométricas indicam, entretanto, que a resposta da biolixiviação também foi condicionada pelas características físicas e mineralógicas das partículas.

Na fração -2,38 +1,41 mm, o pré-tratamento por micro-ondas proporcionou o maior incremento na extração de Zn. Essa resposta coincide com o aumento da liberação por área e da exposição pelo perímetro da esfalerita **(Figura 21** e **Figura 22)**, com o aumento da proporção de esfalerita livre **(Figura 24)** e com as alterações de suas associações minerais **(Tabela 7)**. O aumento da liberação por área indica maior participação da esfalerita na seção das partículas e menor contribuição relativa das fases associadas, sugerindo redução das barreiras minerais que separam parte desse mineral da superfície externa. Outras evidências físicas reforçam essa interpretação. Na mesma fração, a redução significativa do fator de forma das partículas, de 0,27 para 0,23 ($p = 0,001$), evidencia aumento da irregularidade do contorno após o tratamento. Esse comportamento ocorre juntamente com as microfissuras observadas diretamente nas imagens MEV/BSE (**Figura 32**) e com o aumento de aproximadamente 97% da área superficial específica BET (**Tabela 10**). Considerados em conjunto, esses resultados indicam que o tratamento promoveu modificações microtexturais capazes de aumentar a superfície disponível e a acessibilidade física da esfalerita ao meio lixiviante. A influência da geração de poros e do aumento da conectividade interna sobre a infiltração da solução e a dissolução de partículas sulfetadas de maior tamanho também foi demonstrada por Ram *et al*. (2020).

As alterações das associações minerais também podem contribuir para essa resposta. Na fração -2,38 +1,41 mm, a **Tabela 7** mostra redução da associação binária esfalerita-galena e mudanças nas associações com pirrotita e outros sulfetos após o tratamento. Essas modificações podem apresentar implicações eletroquímicas, uma vez que o contato físico entre sulfetos com diferentes comportamentos eletroquímicos pode alterar localmente suas taxas de dissolução (Kocabağ, 1985). Entretanto, como não foram realizadas medidas eletroquímicas específicas neste estudo, a direção e a intensidade dessas possíveis interações galvânicas não podem ser determinadas a partir das associações mineralógicas isoladamente. A participação da pirrotita também pode influenciar a dinâmica redox do sistema devido à sua elevada reatividade e à possibilidade de oxidação por O_2 e Fe^{3+}, com geração de Fe^{2+}, posteriormente reoxidável biologicamente a Fe^{3+} (Belzile *et al.*, 2004; Janzen; Nicholson; Scharer, 2000). O ciclo Fe^{2+}/Fe^{3+} constitui uma importante via oxidante em sistemas biolixiviantes de sulfetos (Rodríguez *et al*., 2003). Em frações grossas, normalmente mais limitadas pelo encapsulamento e pela menor acessibilidade mineral, a microfissuração induzida por micro-ondas pode aumentar a exposição das superfícies reativas e facilitar o acesso da solução, contribuindo para a maior extração observada. Esse comportamento é consistente com Charikinya; Bradshaw, (2017), que reportaram ganhos superiores a 10% na recuperação de Zn após o pré-tratamento por micro-ondas.

Na fração -1,41 +0,500 mm, entretanto, o aumento da liberação da esfalerita após o tratamento (**Figura 21** e **Figura 22**) e de sua proporção livre (**Figura 24**) não resultou em incremento correspondente da extração de Zn (**Figura 33**). A análise de *locking* **(Tabela 8)** mostrou, nessa granulometria, aumento da associação binária esfalerita-galena, indicando que parte da esfalerita permaneceu em partículas associadas a outras fases sulfetadas. Esse resultado demonstra que o aumento da liberação por si só não foi suficiente para determinar a resposta da biolixiviação, indicando a participação de outros controles mineralógicos, químicos e interfaciais. A evolução das concentrações de Pb em solução **(Figura 39)** fornece informações complementares sobre o comportamento das fases sulfetadas durante a biolixiviação. O Pb apresentou concentrações relativamente elevadas desde os primeiros dias e permaneceu detectável ao longo do ensaio, indicando mobilização significativa das fases portadoras desse elemento, predominantemente representadas pela galena. Esse comportamento sugere que a galena apresentou elevada reatividade nas condições experimentais, coexistindo com a

dissolução mais gradual da esfalerita. Considerando a frequente associação galena-esfalerita evidenciada pelas análises de *locking* **(Tabelas 8 e 9)**, a dissolução da galena pode ainda modificar progressivamente as interfaces dessas partículas e, consequentemente, a acessibilidade da esfalerita ao meio lixiviante. Entretanto, após a mobilização inicial, observa-se redução das concentrações de Pb, indicando que sua concentração em solução não depende apenas da dissolução da galena. Em meio ácido contendo sulfato, o Pb liberado pode precipitar como fases secundárias pouco solúveis, contribuindo para sua remoção da solução (Da Silva; Lastra; Budden, 2003; Jiang *et al.*, 2008).

Nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, o efeito adicional do tratamento por micro-ondas sobre a extração de Zn foi menos pronunciado. Nessas granulometrias, a esfalerita já apresentava maior grau de liberação antes do tratamento (**Figura 21, Figura 22 e Figura 24**) e o micro-ondas não proporcionou ganho sistemático dessas métricas. Dessa forma, diferentemente da fração mais grossa, a acessibilidade física inicial da esfalerita já era elevada, reduzindo o benefício adicional proporcionado pelas modificações microtexturais. Esse comportamento é consistente com Ghorbani *et al*. (2011), que discutem que, quando os grãos já se encontram suficientemente expostos ao meio lixiviante, a fragmentação adicional tende a proporcionar ganhos menores de dissolução.

Em conjunto, os resultados demonstram que o benefício do pré-tratamento por micro-ondas para a biolixiviação da esfalerita foi mais evidente quando a acessibilidade mineral constituía uma limitação inicial, como observado na fração -2,38 +1,41 mm. À medida que a granulometria diminuiu e a esfalerita passou a apresentar maior liberação inicial, o efeito adicional do tratamento tornou-se menos pronunciado. Nessas condições, fatores químicos, redox, microbiológicos e relacionados à formação de produtos secundários tendem a assumir maior importância no controle da dissolução do Zn.

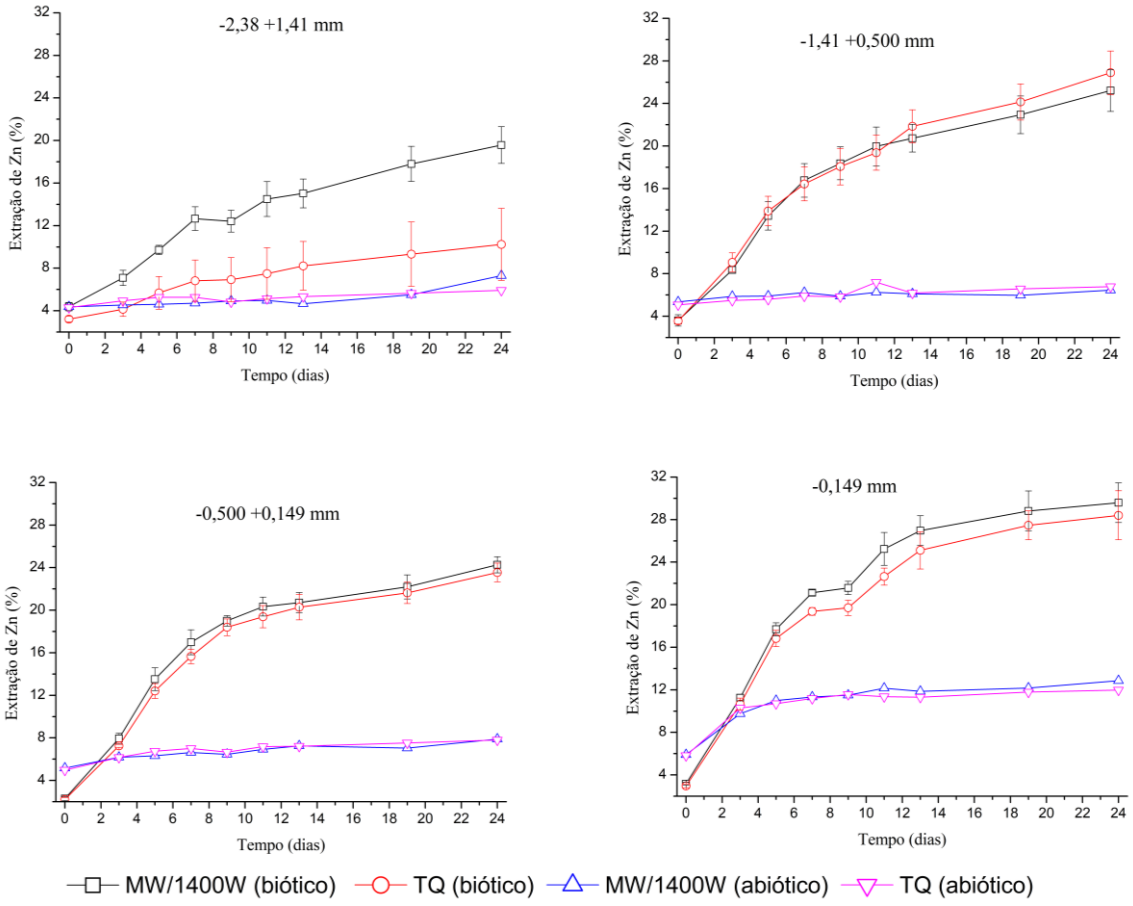


Figura 33: Extração de zinco (%) para os sistemas de biolixiviação nas diferentes granulometrias estudadas e para o sistema de controle químico (abiótico). Condições experimentais: 180 min^{-1}, 10% de inóculo (v/v), 34 °C; 2% sólidos; pH 1,8 e Fe^{2+} (5 $g.L^{-1}$).

4.3.2 Potencial redox (*Eh*)

A **Figura 34** permite interpretar o potencial de oxirredução (*Eh*) como um indicador do regime redox que governa o mecanismo de dissolução dos sulfetos ao longo da biolixiviação. Evidências eletroquímicas apoiam essa leitura: em ensaios de voltametria cíclica com escória de fundição de zinco, Jiang *et al*. (2012) observaram que reações anódicas associadas à oxidação de sulfetos de ferro ocorrem em ampla faixa de potencial (0- 600 mV), enquanto a oxidação de ZnS passa a se manifestar em potenciais mais elevados (acima de 500 mV), sugerindo que o aumento do poder oxidante do meio favorece a oxidação do ZnS. À luz desse enquadramento, nos ensaios bióticos deste estudo, o *Eh* elevou-se rapidamente nos primeiros 3 dias e, em seguida, estabilizou-se em torno de 650 mV, praticamente sem sensibilidade ao

tamanho de partícula ou ao pré-tratamento por micro-ondas. Esse comportamento indica que o estado redox foi predominantemente controlado pela biooxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} catalisada por *Acidithiobacillus ferrooxidans*, que ao elevar a razão $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$, manteve o meio em condição oxidante persistente (Pina *et al.*, 2005; Ponce *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2021). Em termos gerais, o platô em altos valores de *Eh* sugere que o sistema atingiu rapidamente um "*set point*" redox controlado biologicamente; a adição relativamente elevada de Fe^{2+} em todos os ensaios forneceu substrato para oxidação bacteriana rápida e estabilização do par Fe^{3+}/Fe^{2+}, de modo que a disponibilidade de Fe^{3+}, e sua regeneração contínua, sustentaram a via indireta de oxidação da esfalerita.

Nos experimentos abióticos, por contraste, a permanência do *Eh* em níveis baixos (380-400 mV) ao longo de todo o período, sem diferenças relevantes entre amostras tratadas e não tratadas, reforça que a ausência de catalisadores biológicos limitou a geração/regeneração de Fe^{3+}, reduzindo o poder oxidante do licor e, por consequência, a dissolução da esfalerita. Essa assinatura redox é coerente com a baixa extração de Zn observada nos controles abióticos e com a literatura que atribui ao componente biológico papel decisivo na manutenção de condições oxidantes para a biolixiviação de ZnS (Jiang *et al.*, 2012). Adicionalmente, a ausência de flutuações significativas, associadas à liberação de Fe^{2+} durante a dissolução de sulfetos de ferro e à sua oxidação subsequente, é compatível com a adição inicial elevada de Fe^{2+} (5 $g.L^{-1}$), que tamponou as variações transitórias no par Fe^{3+}/Fe^{2+}, contribuindo para a estabilização do *Eh* ao longo do ensaio (Sundramurthy *et al.*, 2020).

A ausência de diferenças expressivas no perfil de Eh entre as amostras tratadas e não tratadas por micro-ondas constitui um resultado relevante para a interpretação do mecanismo de intensificação da biolixiviação. Embora o pré-tratamento tenha modificado a exposição da esfalerita e as interfaces entre fases sulfetadas, essas alterações não produziram mudanças mensuráveis no potencial redox global da solução. Isso indica que o aumento da extração de Zn observado na fração -2,38 +1,41 mm não decorreu de uma alteração macroscópica do poder oxidante do meio, mas, principalmente, de modificações locais na acessibilidade mineral e, potencialmente, nas interações eletroquímicas estabelecidas nas interfaces sulfetadas. Assim, o Eh medido na solução representa o estado redox global do sistema, predominantemente

controlado pelo par Fe^{3+}/Fe^{2+} e pela atividade bacteriana, não excluindo a ocorrência de fenômenos eletroquímicos localizados nas superfícies e contatos entre os minerais.

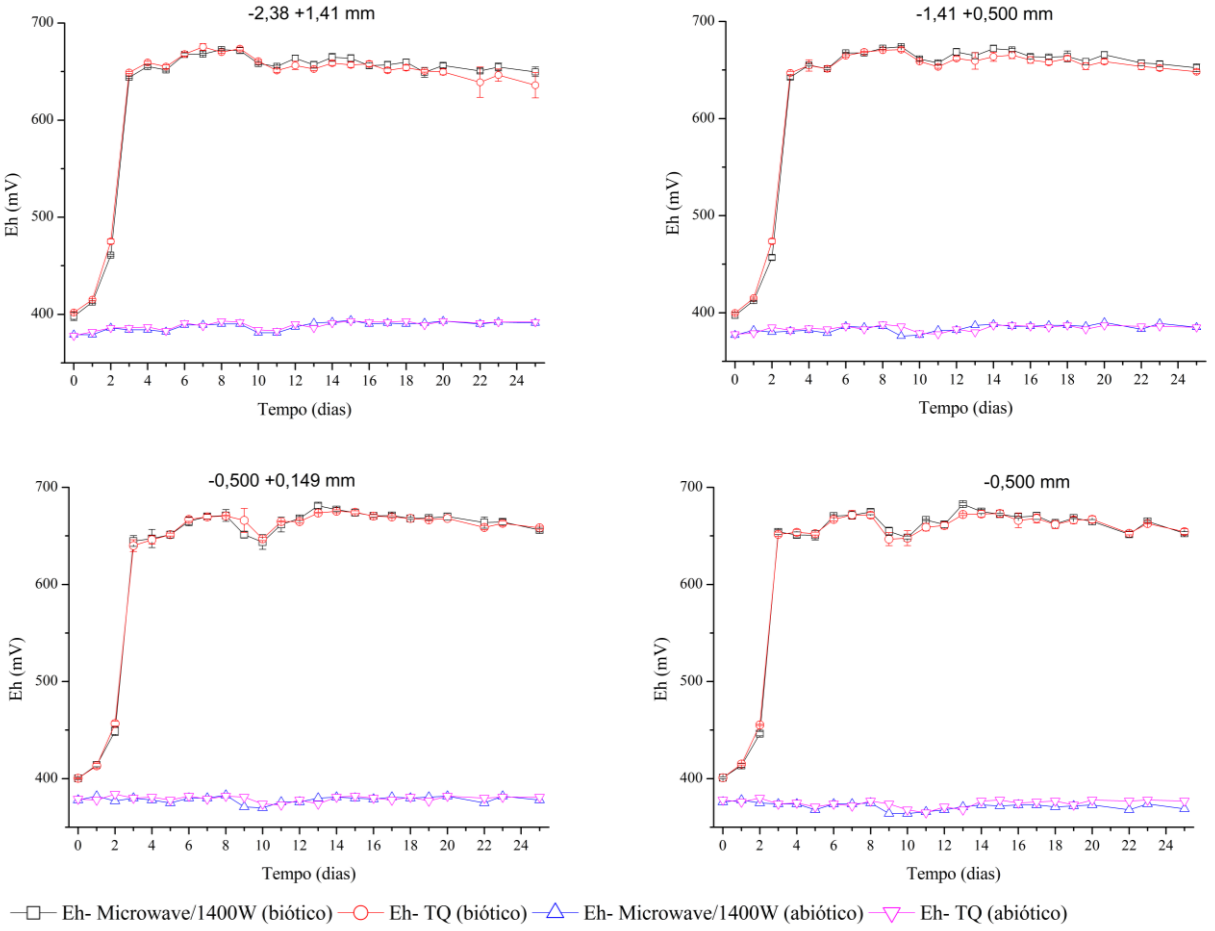


Figura 34: Evolução do potencial de oxirredução (Eh) para os experimentos de biolixiviação nas diferentes frações granulométricas estudadas e para o sistema de controle químico (abiótico).

4.3.3 Caracterização dos resíduos da biolixiviação

Em todos os resíduos provenientes dos ensaios bióticos observou-se coloração amarelada, indicativa da formação de fases secundárias contendo Pb, associada à presença recorrente de enxofre elementar (S^0). Na fração -2,38 +1,41 mm, as micrografias de MEV/BSE (**Figura 35 a–b**) revelam superfícies de esfalerita extensamente recobertas por produtos de biooxidação. A difração de raios X confirmou que esses recobrimentos correspondem predominantemente à plumbojarosita [$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$], associada a minerais de ganga

como quartzo, clorita e flogopita (**Figura 35 c**). A ocorrência dessa fase é coerente com o regime geoquímico imposto durante a biolixiviação, pH fortemente ácido (1,6-2,0) e Eh elevado (630-670 mV), que, conforme diagramas Eh-pH para os sistemas Pb-Fe-S-O-H_2O, posiciona o sistema no domínio de estabilidade da plumbojarosita, favorecendo a rápida reincorporação de Pb^{2+} e Fe^{3+} em fases jarosíticas termodinamicamente estáveis (Forray *et al.*, 2010). Esse comportamento explica o papel dessas fases como um dreno geoquímico de Pb e Fe no sistema, em concordância com as curvas do licor, que exibem picos iniciais de Pb (6 mg L^{-1}) e Fe (2,5 mg L^{-1}), seguidos por queda e estabilização ao longo dos ensaios (**Figura 39 e Figura 40**, respectivamente).

Em paralelo, as análises por MEV/EDS e mapas elementares (**Figura 36**) evidenciam núcleos ricos em Zn e S (esfalerita) com enriquecimento em enxofre nas bordas, compatível com filmes de S^0; imagens adicionais de MEV/EDS em diferentes campos e partículas (**Figuras 36 e 37)** reforçam a presença desse recobrimento de enxofre elementar e sua associação com a interface mineral. Esse resultado é compatível com os campos de estabilidade previstos no diagrama Eh–pH do sistema FeS-H_2O (Zhao *et al.*, 2017), nos quais, em meio ácido e potenciais redox elevados, a precipitação/persistência de S^0 é esperada e pode se manter como fase estável ou metaestável quando limitações cinéticas restringem sua oxidação completa a sulfato (Ahmadi; Ranjbar; Schaffie, 2022).

À primeira vista, a presença de S^0 pode parecer contraintuitiva, dado que *Acidithiobacillus ferrooxidans* oxida espécies reduzidas de enxofre (Fowler; Crundwell, 1999); contudo, como apresentado por Schippers, (2004), o acúmulo de S^0 pode ocorrer quando a taxa de geração do intermediário na superfície (especialmente via oxidação indireta mediada por Fe^{3+}) supera sua taxa de consumo biológico nas condições do ensaio. No presente caso, a adição inicial relativamente elevada de Fe^{2+} (5 $g.L^{-1}$) favoreceu a oxidação preferencial do ferro (Ponce *et al.*, 2012), reforçada pela adaptação prévia do inóculo em meio contendo apenas Fe^{2+}; assim, com Eh > 620 mV e tempo ainda insuficiente para conversão total de S^0 em sulfato, o regime redox estabelecido favoreceu a estabilização do enxofre elementar como filme superficial mesmo em sistema biótico.

A formação concomitante de plumbojarosita e enxofre elementar (S^0) indica que, embora a dissolução dos sulfetos tenha sido favorecida pelas condições oxidantes do sistema, a superfície mineral passou a ser parcialmente recoberta por produtos secundários, que podem dificultar a transferência de massa. Assim, a cinética da biolixiviação pode refletir o balanço entre a geração de novas superfícies reativas pelo pré-tratamento por micro-ondas e sua progressiva passivação durante a biooxidação.

Em complemento, no meio abiótico, a esfalerita preserva majoritariamente sua textura original, sem evidências relevantes de oxidação superficial (**Figura 38**), o que confirma que a formação e a morfologia dos filmes de enxofre elementar (S^0) observados estão diretamente associadas ao regime redox imposto pela atividade microbiana e à dinâmica Fe^{2+}/Fe^{3+} característica dos sistemas biooxidantes, e não a processos puramente químicos em ausência de microrganismos

.

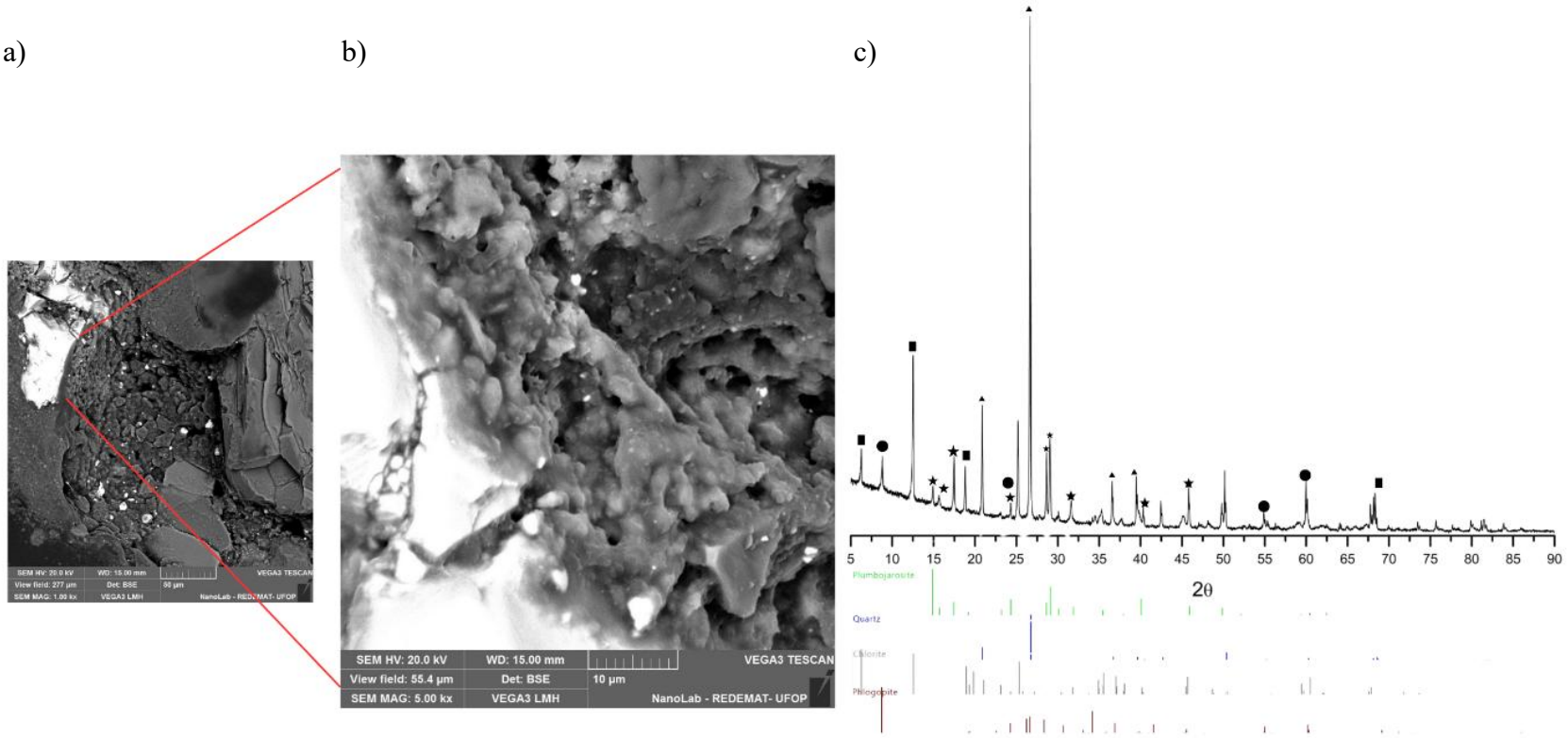


Figura 35: (a–b) MEV/BSE do resíduo da fração -2,38 +1,41 mm após biolixiviação, mostrando partículas de esfalerita com recobrimentos por produtos de oxidação; detalhe ampliado evidencia morfologia rugosa e precipitados finos aderidos. (c) DRX confirmando plumbojarosita (★) e fases de ganga: quartzo (▲), clorita (■) e flogopita (●), compatíveis com precipitação de Pb e Fe em meio ácido-oxidante.

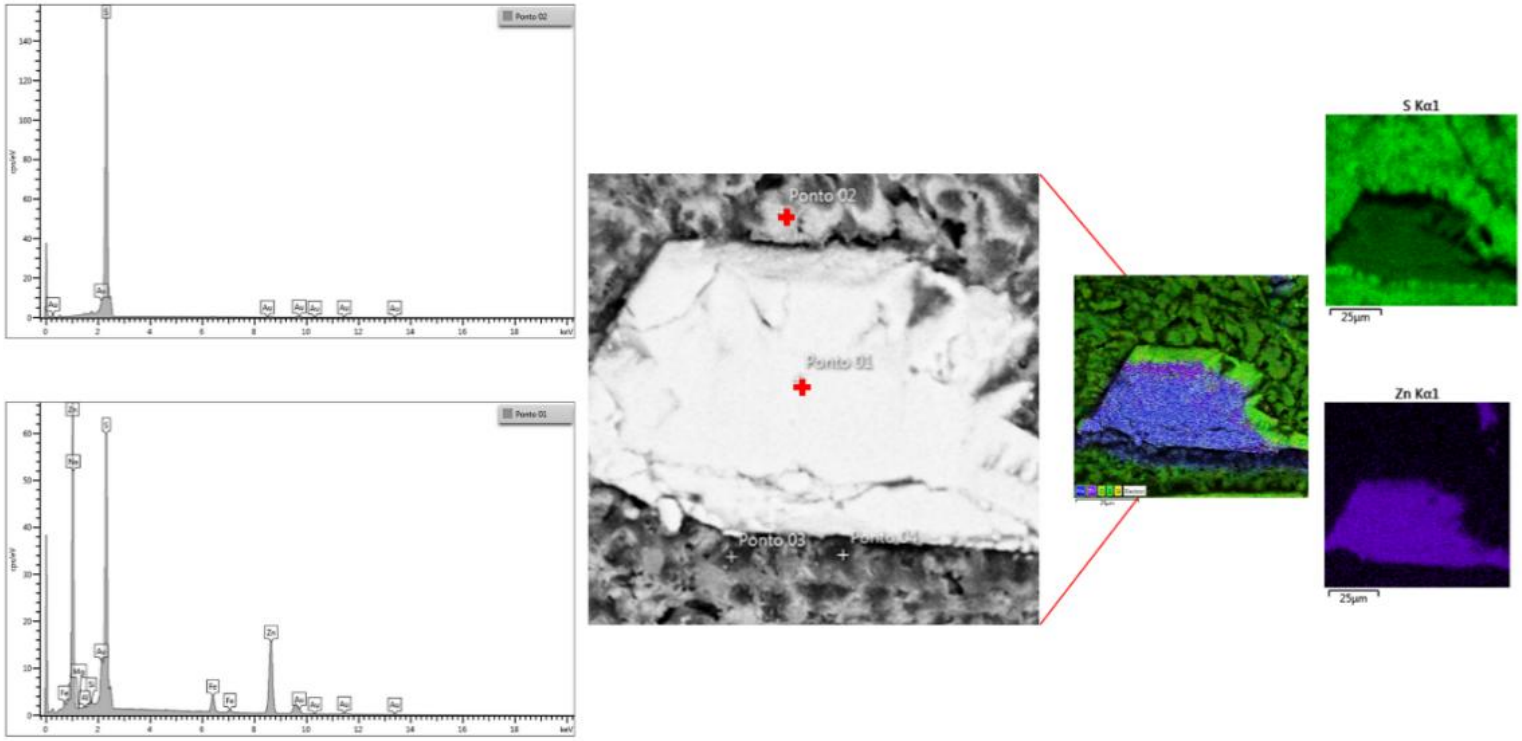


Figura 36: MEV/BSE de partícula de esfalerita (meio biótico) com pontos EDS e mapeamento químico: o núcleo (Ponto 01) é rico em Zn e S (esfalerita), enquanto a borda (Ponto 02) mostra enriquecimento em S; os mapas S Kα1 e Zn Kα1 confirmam capa superficial de S^0 recobrindo o mineral, coerente com passivação por bioxidação.

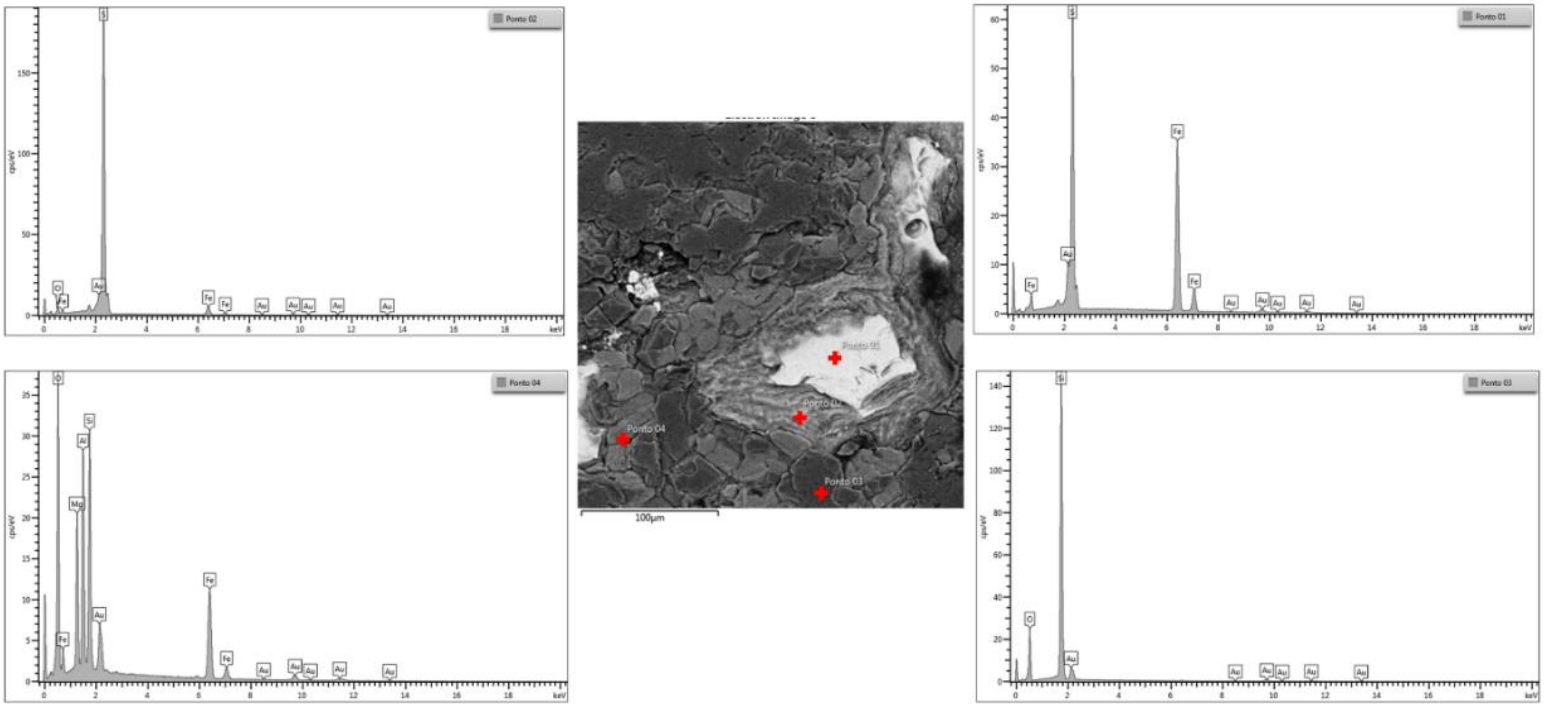


Figura 37: MEV/BSE (meio biótico, amostra tratada por micro-ondas) com quatro pontos EDS: (Ponto 01) S + Fe, indicando sulfeto de Fe fino associado a S^0; (Ponto 02) camada superficial rica em S^0; (Ponto 03) matriz rica em Si (quartzo); (Ponto 04) Si, Al, Mg e Fe, compatível com micas/clorita. O S^0 aparece como película mais contínua e homogênea após o tratamento térmico.

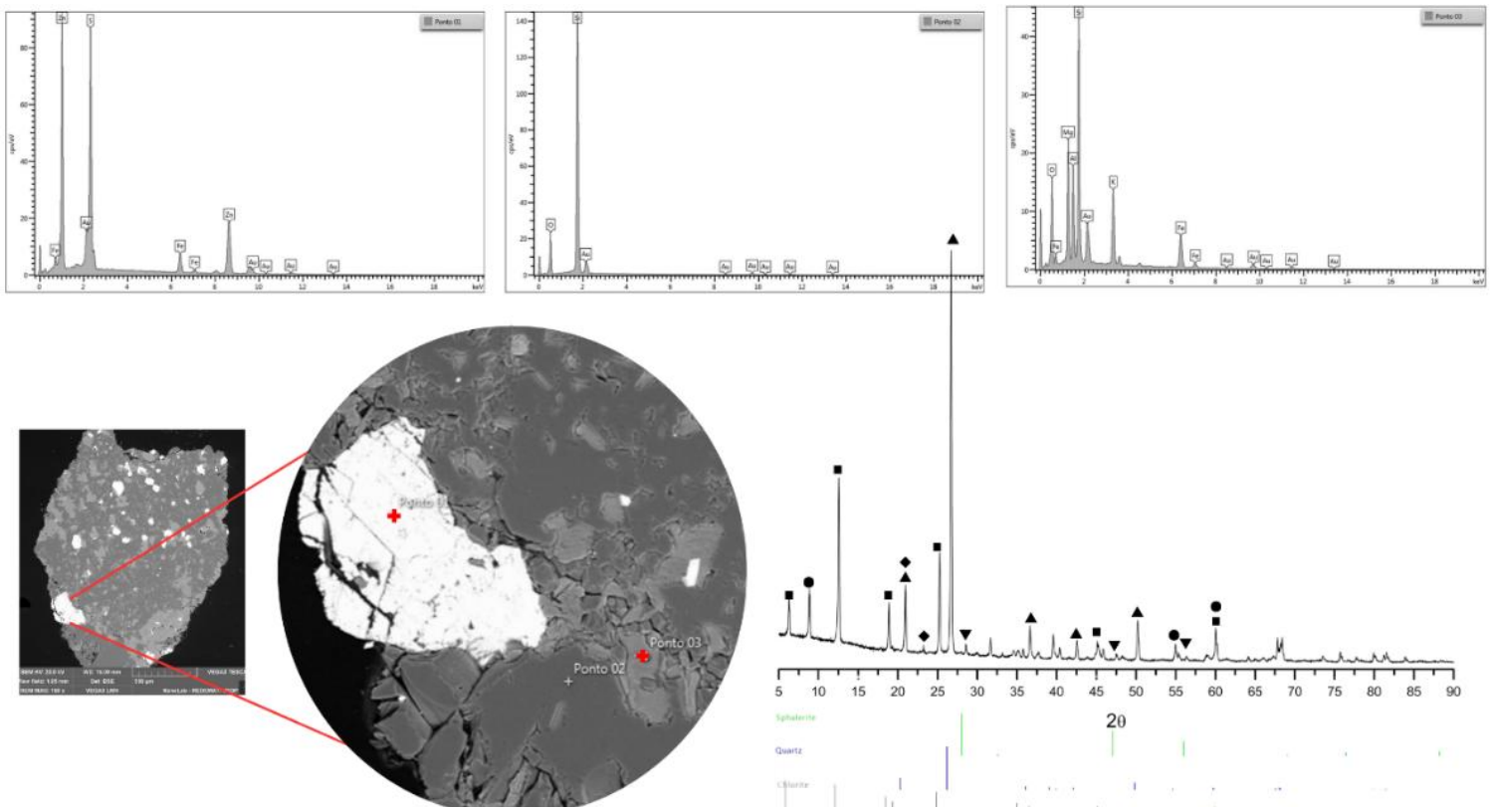


Figura 38: MEV/BSE (meio abiótico) com três pontos EDS: (Ponto 01) Zn + S (esfalerita); (Ponto 02) Si + O (quartzo); (Ponto 03) Si, Al, K e Fe (micas). Ausência de recobrimentos secundários marcantes indica mínima alteração mineral no sistema sem microrganismos.

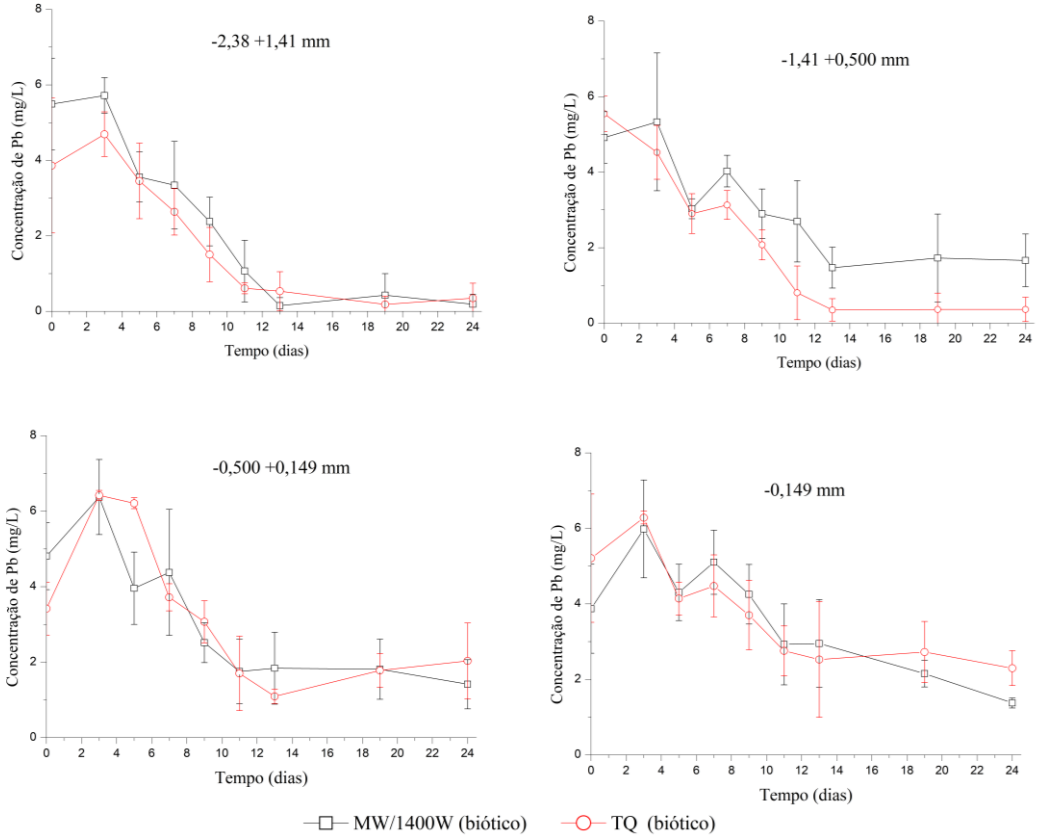


Figura 39: Concentração de Pb no licor ao longo da biolixiviação para as frações -2,38 +1,41 mm, -1,41 +0,500 mm, -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, nas condições sem tratamento (TQ) e com micro-ondas (MW/1400 W). Observa-se pico inicial seguido de decréscimo e estabilização, compatível com precipitação de $PbSO_4$/jarositas e passivação superficial

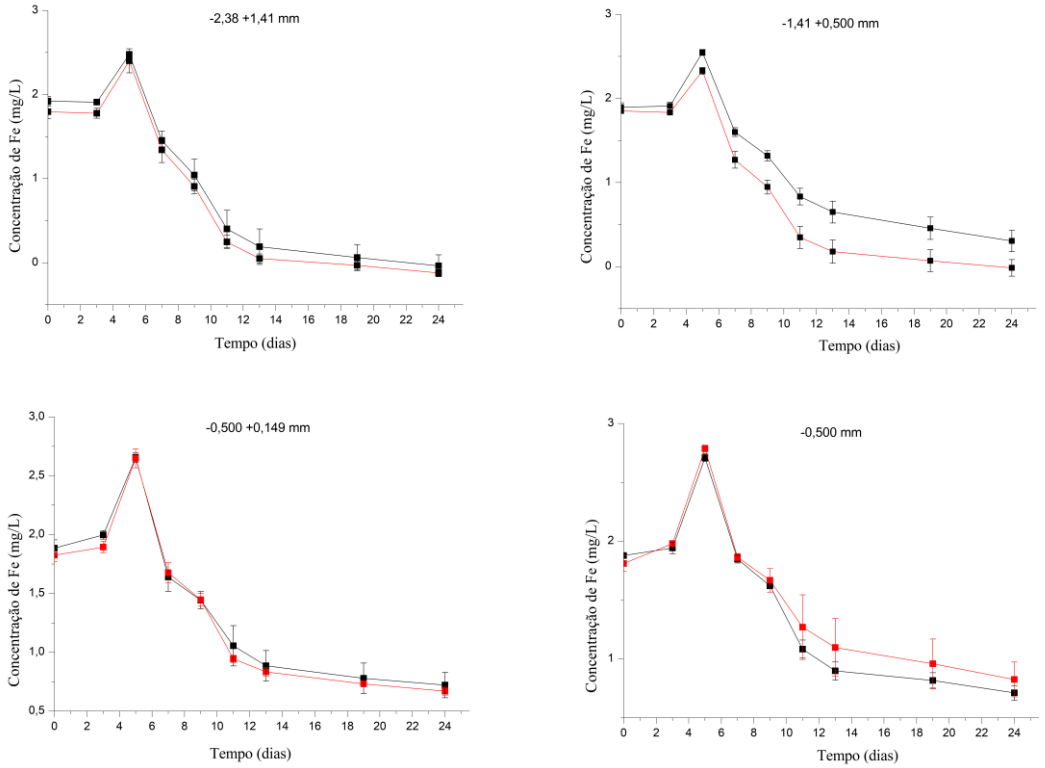


Figura 40: Concentração de Fe no licor para as mesmas frações e condições da **Figura 39**. A redução progressiva do Fe dissolvido acompanha a coprecipitação com jarositas e o aprisionamento em fases secundárias ricas em Fe, consonante com o DRX (**Figura 35** c).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo investigou o efeito do pré-tratamento por micro-ondas na biolixiviação de um minério polimetálico contendo esfalerita, galena e calcopirita, buscando compreender como modificações microestruturais induzidas pelo aquecimento seletivo podem influenciar a dissolução dos sulfetos. Os resultados demonstraram que o pré-tratamento por micro-ondas atua predominantemente como um modificador da microestrutura mineral, especialmente na fração grossa, promovendo alterações na exposição dos minerais e na configuração de suas interfaces.

O tratamento por micro-ondas (1400 W por 5 min) promoveu microfissuração seletiva associada ao contraste das propriedades dielétricas entre sulfetos e minerais de ganga, aumentando a área superficial específica, a irregularidade das partículas e a exposição da esfalerita, sem provocar fragmentação expressiva dos grãos. As análises por MLA, BET e MEV/BSE mostraram que essas modificações ocorreram principalmente nas frações grossas pela abertura de interfaces e geração de novas superfícies reativas, aumentando a acessibilidade do meio lixiviante aos sulfetos.

Os resultados também evidenciaram que o aumento da liberação por área, isoladamente, não foi suficiente para explicar o desempenho da biolixiviação. A resposta do sistema mostrou-se dependente da granulometria e da reorganização das associações minerais promovidas pelo tratamento. Na fração -2,38 +1,41 mm, o aumento da liberação da esfalerita foi acompanhado por modificações nas interfaces com pirrotita, calcopirita e galena, compatíveis com maior acessibilidade reacional e com possíveis alterações nas interações eletroquímicas locais descritas na literatura para sistemas sulfetados.

Na fração -1,41 +0,500 mm, por outro lado, embora tenha ocorrido incremento de liberação mineral por área e perímetro, verificou-se uma reorganização distinta das interfaces minerais, acompanhada por maior concentração de Pb dissolvido e pela formação de fases secundárias contendo Pb, especialmente plumbojarosita, além da possível formação de anglesita. Esses processos podem ter contribuído para a passivação parcial das superfícies e para a redução da eficiência da dissolução da esfalerita, demonstrando que a acessibilidade física não constitui, isoladamente, o principal fator controlador da biolixiviação.

Nas frações -0,500 +0,149 mm e -0,149 mm, o pré-tratamento apresentou efeito pouco expressivo, indicando que, quando a esfalerita já se encontra amplamente liberada, a geração adicional de microfissuras produz benefícios limitados. Nessas condições, fatores químicos, redox, microbiológicos e associados à formação de produtos secundários passam a exercer maior influência sobre a cinética global de dissolução.

Do ponto de vista geoquímico, os resultados evidenciaram a formação de plumbojarosita e enxofre elementar (S0), compatíveis com o regime Eh-pH estabelecido durante a biolixiviação. A coexistência dessas fases indica que a dissolução dos sulfetos ocorreu simultaneamente à formação de produtos secundários, capazes de modificar a transferência de massa e influenciar a evolução cinética do processo.

A principal contribuição desta tese consiste em demonstrar que a eficiência do pré-tratamento por micro-ondas não depende exclusivamente do aumento da área superficial do minério, mas da interação entre microestrutura, acessibilidade mineral, configuração das interfaces sulfetadas e evolução das fases secundárias durante a biooxidação. Esses resultados ampliam a compreensão dos mecanismos envolvidos na atuação do micro-ondas em sistemas biohidrometalúrgicos e indicam que sua aplicação apresenta maior potencial em granulometrias relativamente grossas, nas quais a acessibilidade física ainda constitui uma limitação importante ao processo.

REFERÊNCIAS

ABBADI, Alaa; MUCSI, Gábor. A review on complex utilization of mine tailings: Recovery of rare earth elements and residue valorization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [*s. l.*], vol. 12, nº 3, p. 113118, 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334372401248X?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 12 dez. 2025.

AHMADI, Ali; RANJBAR, Mohammad; SCHAFFIE, Mahin. Acid bioleaching of select sphalerite samples of variable Zn- and Fe-contents. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 212, p. 105897, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.022. Acesso em: 8 fev. 2026.

AL-HARAHSHEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching—a review. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 73, nº 3–4, p. 189–203, 2004. Disponível em: Acesso em: 22 fev. 2023.

AL-HARAHSHEH, Mohammad; KINGMAN, Sam. The influence of microwaves on the leaching of sphalerite in ferric chloride. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [*s. l.*], vol. 46, nº 10, p. 883–888, 2007. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270107002176?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 30 ago. 2026.

AL-HARAHSHEH, M.; KINGMAN, S.; BRADSHAW, S. The reality of non-thermal effects in microwave assisted leaching systems?. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 84, nº 1–2, p. 1–13, 2006. Disponível em: Acesso em: 8 ago. 2023.

ANTONIASSI, Juliana Lívi *et al.* Process mineralogy of rare earths from deeply weathered alkali-carbonatite deposits in Brazil. **Journal of Materials Research and Technology**, [*s. l.*], vol. 9, nº 4, p. 8842–8853, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420313983?via%3Dihub. Acesso em: 12 dez. 2025.

BAI, Yunlong *et al.* Effect of microwave pretreatment on chalcopyrite dissolution in acid solution. **Journal of Materials Research and Technology**, [*s. l.*], vol. 16, p. 471–481, 2022. Disponível em: Acesso em: 1 maio 2023.

BATCHELOR, A. R. *et al.* Deriving the ideal ore texture for microwave treatment of metalliferous ores. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 84, p. 116–129, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687515301035. Acesso em: 19 maio 2025.

BELZILE, Nelson *et al.* A review on pyrrhotite oxidation. **Journal of Geochemical Exploration**, [*s. l.*], vol. 84, nº 2, p. 65–76, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1080/01463376709368825. Acesso em: 13 mar. 2026.

BRANDL, Helmut. Chapter 8. Microbial Leaching of Metals. 2001. **Anais [...]**. [*S. l.*]: [*s. d.*], 2001.

BRU, Kathy *et al.* Comparative laboratory study of conventional and Electric Pulse Fragmentation (EPF) technologies on the performances of the comminution and concentration steps for the beneficiation of a scheelite skarn ore. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 150, p. 106302, 2020. Disponível em: Acesso em: 9 abr. 2022.

CHARIKINYA, E.; BRADSHAW, S. M. An experimental study of the effect of microwave treatment on long term bioleaching of coarse, massive zinc sulphide ore particles. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 173, p. 106–114, 2017. Disponível em: Acesso em: 1 maio 2023.

CHARIKINYA, E.; BRADSHAW, S.; BECKER, M. Characterising and quantifying microwave induced damage in coarse sphalerite ore particles. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 82, p. 14–24, 2015a. Disponível em: Acesso em: 13 ago. 2023.

CHARIKINYA, E.; BRADSHAW, S.; BECKER, M. Characterising and quantifying microwave induced damage in coarse sphalerite ore particles. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 82, p. 14–24, 2015b. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687515300443. Acesso em: 27 maio 2025.

CHEN, Jin *et al.* Microwave Treatment of Minerals and Ores: Heating Behaviors, Applications, and Future Directions. **Minerals**, [*s. l.*], vol. 14, nº 3, p. 219, 2024.

CHEN, Jinghe *et al.* The influence of micro-cracks on copper extraction by bioleaching. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 191, p. 105243, 2020. Disponível em: Acesso em: 12 set. 2022.

CHRISTOPHER NNAEMEKA, Igwilo *et al.* Examining the efficiency of microbe-assisted metal extraction: A review of bio-hydrometallurgical leaching techniques. **Hybrid Advances**, [*s. l.*], vol. 9, p. 100407, 2025. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2773207X25000314?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 13 set. 2025.

COX, E P. A Method of Assigning Numerical and Percentage Values to the Degree of Roundness of Sand Grains. **Journal of Paleontology**, [*s. l.*], vol. 1, nº 3, p. 179–183, 1927. Disponível em: http://www.jstor.org/stable/1298056.

CRUELLS, Montserrat; ROCA, Antoni. Jarosites: Formation, Structure, Reactivity and Environmental. **Metals**, [*s. l.*], vol. 12, nº 5, p. 802, 2022.

DA SILVA, G.; LASTRA, M. R.; BUDDEN, J. R. Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 16, nº 3, p. 199–203, 2003. Disponível em: Acesso em: 2 dez. 2022.

DAMAN, D. *et al.* Biooxidação de esfalerita brasileira por Acidithiobacills sp. **ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA**, [*s. l.*], vol. 19, p. 76–82, 2002.

DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe2+ oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 19, nº 9, p. 960–967, 2006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687505004139. Acesso em: 5 dez. 2025.

DE SOUZA, Adelson D.; PINA, Pablo S.; LEÃO, Versiane Albis. Bioleaching and chemical leaching as an integrated process in the zinc industry. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 20, nº 6, p. 591–599, 2007. Disponível em: Acesso em: 29 jun. 2022.

DUARTE, LAUREN DA CUNHA *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, [*s. l.*], vol. 30, nº 2, p. 3, 2003.

EL KHALED, D. *et al.* Microwave dielectric heating: Applications on metals processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [*s. l.*], vol. 82, p. 2880–2892, 2018. Disponível em: Acesso em: 9 ago. 2023.

FANDRICH, Rolf *et al.* Modern SEM-based mineral liberation analysis. **International Journal of Mineral Processing**, [*s. l.*], vol. 84, nº 1–4, p. 310–320, 2007. Disponível em: Acesso em: 1 jul. 2024.

FANG, Xiaolei *et al.* Microwave Treatment of Copper–Nickel Sulfide Ore for Promotion of Grinding and Flotation. **Metals**, [*s. l.*], vol. 14, nº 5, p. 565, 2024.

FARAHAT, Mohsen; ELMAHDY, Ahmed M.; HIRAJIMA, Tsuyoshi. Influence of microwave radiation on the magnetic properties of molybdenite and arsenopyrite. **Powder Technology**, [*s. l.*], vol. 315, p. 276–281, 2017. Disponível em: Acesso em: 1 maio 2023.

FERNANDES, André Luiz Ventura *et al.* Influência das Distintas Formas de Processamento Mineral na Biolixiviação de Metais de Base. **Série Tecnologia Ambiental (CETEM/MCT)**, Rio de Janeiro, 2014.

FORRAY, F. L. *et al.* Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [*s. l.*], vol. 74, nº 1, p. 215–224, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja01269a023. Acesso em: 6 fev. 2026.

FOWLER, T. A.; CRUNDWELL, F. K. Leaching of Zinc Sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans* : Bacterial Oxidation of the Sulfur Product Layer Increases the Rate of Zinc

Sulfide Dissolution at High Concentrations of Ferrous Ions. **Applied and Environmental Microbiology**, [*s. l.*], vol. 65, nº 12, p. 5285–5292, 1999.

FOWLER, T A; CRUNDWELL, F K. Leaching of Zinc Sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments with a Controlled Redox Potential Indicate No Direct Bacterial Mechanism. **Applied and Environmental Microbiology**, [*s. l.*], vol. 64, nº 10, p. 3570–3575, 1998. Disponível em: https://journals.asm.org/doi/abs/10.1128/AEM.64.10.3570-3575.1998.

FREE, Michael L. **Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-Tms, 2013.

FREE, Michael L. Principles of Biohydrometallurgy. **Treatise on Process Metallurgy**, [*s. l.*], p. 507–514, 2024. Disponível em: Acesso em: 2 fev. 2025.

GARCIA JR., Oswaldo; URENHA, Luiz Carlos. Lixiviação bacteriana de minérios. *In*: LIMA, Urgel de Almeida *et al.* (orgs.). **Biotecnologia industrial - Processos fermentativos e enzimáticos**. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2001. vol. 3, p. 485–512.

GHORBANI, Yousef *et al.* An experimental study of the long-term bioleaching of large sphalerite ore particles in a circulating fluid fixed-bed reactor. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 129–130, p. 161–171, 2012. Disponível em: Acesso em: 5 dez. 2022.

GHORBANI, Yousef *et al.* Investigation and modelling of the progression of zinc leaching from large sphalerite ore particles. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 131–132, p. 8–23, 2013a. Disponível em: Acesso em: 12 set. 2022.

GHORBANI, Y. *et al.* Investigation of particles with high crack density produced by HPGR and its effect on the redistribution of the particle size fraction in heaps. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 43–44, p. 44–51, 2013. Disponível em: Acesso em: 21 mar. 2021.

GHORBANI, Yousef *et al.* Investigation of the effect of mineralogy as rate-limiting factors in large particle leaching. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 52, p. 38–51, 2013b. Disponível em: Acesso em: 19 jul. 2022.

GHORBANI, Yousef *et al.* Large particle effects in chemical/biochemical heap leach processes – A review. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 24, nº 11, p. 1172–1184, 2011a. Disponível em: Acesso em: 9 ago. 2022.

GHORBANI, Yousef *et al.* Use of X-ray computed tomography to investigate crack distribution and mineral dissemination in sphalerite ore particles. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 24, nº 12, p. 1249–1257, 2011b. Disponível em: Acesso em: 18 jul. 2022.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* Electron beam–specimen interactions. *In*: SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS. 3. ed. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003a. p. 61–97.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* Special Topics in Electron Beam X-Ray Microanalysis. *In*: SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS. 3. ed. [*S. l.*]: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003b. p. 453–511.

HAGHSHENAS, D. Fatmehsari *et al.* Kinetics of sphalerite bioleaching by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 99, nº 3–4, p. 202–208, 2009. Disponível em: Acesso em: 8 jan. 2023.

HAGHSHENAS, Davoud F. *et al.* Optimization of physicochemical parameters for bioleaching of sphalerite by Acidithiobacillus ferrooxidans using shaking bioreactors. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 111–112, nº 1, p. 22–28, 2012. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

HAN, Yuexin *et al.* Comparison of low-grade hematite product characteristics in a high pressure grinding roller and jaw crusher. **Minerals and Metallurgical Processing**, [*s. l.*], vol. 29, p. 75–80, 2012.

HAQUE, Kazi E. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review. **International Journal of Mineral Processing**, [*s. l.*], vol. 57, nº 1, p. 1–24, 1999. Disponível em: Acesso em: 12 ago. 2023.

HARNEIT, K. *et al.* Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans and Leptospirillum ferrooxidans. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 83, nº 1–4, p. 245–254, 2006. Disponível em: Acesso em: 2 dez. 2022.

HARVEY, T. J.; VAN DER MERWE, Willem; AFEWU, Kodjo. The application of the GeoBiotics GEOCOAT® biooxidation technology for the treatment of sphalerite at Kumba resources' Rosh Pinah mine. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 15, nº 11, p. 823–829, 2002. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687502001322. Acesso em: 9 set. 2025.

HE, Guangjun *et al.* **Dielectric properties of zinc sulfide concentrate during the roasting at microwave frequencies**. [*S. l.*]: [*s. d.*], 2017.

JACKSON, Mitchell L. **Modeling the Microwave Frequency Permittivity of Thermoplastic Composite Materials**. 1990. Master's thesis - Virginia Polytechnic Institute and State University, [*s. l.*], 1990. Disponível em: https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/6eb76f41-1d19-4147-9369-92243e4e9205/content. Acesso em: 19 set. 2025.

JANZEN, Michael P; NICHOLSON, Ronald V; SCHARER, Jeno M. Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [*s. l.*], vol. 64, nº 9, p. 1511–1522, 2000. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799004214.

JIANG, Lei *et al.* Bio-oxidation of galena particles by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Particuology**, [*s. l.*], vol. 6, nº 2, p. 99–105, 2008. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674200108000321.

JIANG, Kai Qi *et al.* Effect of moderately thermophilic bacteria on metal extraction and electrochemical characteristics for zinc smelting slag in bioleaching system. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [*s. l.*], vol. 22, nº 12, p. 3120–3125, 2012. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100363261161580X. Acesso em: 5 fev. 2026.

JOHNSON, D. Barrie; HALLBERG, Kevin B. Techniques for Detecting and Identifying Acidophilic Mineral-Oxidizing Microorganisms. *In*: RAWLINGS, Douglas E.; JOHNSON, D. Barrie (orgs.). **Biomining**. [*S. l.*]: Springer, 2016. p. 237–261.

JONES, D.A. *et al.* Understanding microwave assisted breakage. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 18, nº 7, p. 659–669, 2005.

KAKSONEN, Anna H. *et al.* Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterisation. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 180, p. 7–25, 2018. Disponível em: Acesso em: 6 ago. 2022.

KARAVAIKO, G. I. *et al.* Bacterial pyrite oxidation: Influence of morphological, physical and chemical properties. **Fuel Processing Technology**, [*s. l.*], vol. 40, nº 2–3, p. 151–165, 1994. Disponível em: Acesso em: 4 out. 2022.

KENZHALIYEV, Bagdaulet *et al.* Investigation of Phase Transformations in Technogenic Raw Materials Under Microwave Treatment for Enhanced Zinc Leaching. **Processes**, [*s. l.*], vol. 13, nº 4, p. 1099, 2025.

KINGMAN, S. W. *et al.* An investigation into the influence of microwave treatment on mineral ore comminution. **Powder Technology**, [*s. l.*], vol. 146, nº 3, p. 176–184, 2004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591004003195?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 4 dez. 2025.

KINGMAN, S. W.; ROWSON, N. A. Microwave treatment of minerals-a review. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 11, nº 11, p. 1081–1087, 1998. Disponível em: Acesso em: 21 abr. 2023.

KINGMAN, S. W.; VORSTER, W.; ROWSON, N. A. The influence of mineralogy on microwave assisted grinding. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 13, nº 3, p. 313–327, 2000. Disponível em: Acesso em: 6 ago. 2024.

KOCABAĞ, Duran. The effect of grinding media and galvanic interactions upon the flotation of sulfide minerals. **Complex Sulfides, Process Symposium**, [*s. l.*], vol. 5, 1985.

KODALI, Phanindra *et al.* Particle damage and exposure analysis in HPGR crushing of selected copper ores for column leaching. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 24, nº 13, p. 1478–1487, 2011. Disponível em: Acesso em: 9 nov. 2022.

KRISHNAN, K. Hari; MOHANTY, D. B.; SHARMA, K. D. The effect of microwave irradiations on the leaching of zinc from bulk sulphide concentrates produced from Rampura–Agucha tailings. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 89, nº 3–4, p. 332–336, 2007. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X07001740?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 30 ago. 2026.

LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA (LCT) DA USP. **Análise de imagens automatizada**. São Paulo: [*s. d.*], 2025.

LEISSNER, Thomas *et al.* Investigation of mineral liberation by transgranular and intergranular fracture after milling. 2016. **Anais [...]**. [*S. l.*]: [*s. d.*], 2016.

LIN, Feng *et al.* Microwave response characteristics and influencing factors of ores based on dielectric properties of synthetic samples. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, [*s. l.*], vol. 14, nº 2, p. 315–328, 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674775521001104. Acesso em: 20 maio 2025.

LIU, Chunpeng; XU, Yousheng; HUA, Yixin. Application of Microwave Radiation to Extractive Metallurgy. **J. Mater. Sci. Technol.**, [*s. l.*], vol. 6, nº 2, p. 121–124, 1990. Disponível em: https://www.jmst.org/CN/abstract/article_15524.shtml. Acesso em: 26 maio 2025.

LU, G.-M. *et al.* Review of theoretical and experimental studies on mechanical rock fragmentation using microwave-assisted approach. **Yantu Gongcheng Xuebao/Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, [*s. l.*], vol. 38, nº 8, p. 1497–1506, 2016.

LU, Gaoming *et al.* The influence of minerals on the mechanism of microwave-induced fracturing of rocks. **Journal of Applied Geophysics**, [*s. l.*], vol. 180, p. 104123, 2020. Disponível em: Acesso em: 5 ago. 2023.

MCGILL, S L; WALKIEWICZ, J W; SMYRES, G A. The Effects of Power Level on the Microwave Heating of Selected Chemicals and Minerals. **MRS Online Proceedings Library**, [*s. l.*], vol. 124, nº 1, p. 247–252, 1988. Disponível em: https://doi.org/10.1557/PROC-124-247.

METAXAS, A C; MEREDITH, R J. Dielectric loss. *In*: INDUSTRIAL MICROWAVE HEATING. London: The Institution of Engineering and Technology, 1983. p. 5–25.

METAXAS, A. C.; MEREDITH, R. J. Microwave interaction with dielectric materials. *In*: INDUSTRIAL MICROWAVE HEATING. Stevenage, UK: Peter Peregrinus Ltd., 1983. vol. 4, p. 27–66.

NATARAJAN, K.A. Bioleaching of Zinc, Nickel, and Cobalt. *In*: BIOTECHNOLOGY OF METALS. [*S. l.*]: Elsevier, 2018a. p. 151–177.

NATARAJAN, K.A. Electrochemical Concepts in Biohydrometallurgy. *In*: BIOTECHNOLOGY OF METALS. [*S. l.*]: Elsevier, 2018b. p. 211–242.

OLUBAMBI, P. A. *et al.* Influence of microwave heating on the processing and dissolution behaviour of low-grade complex sulphide ores. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 89, nº 1–2, p. 127–135, 2007. Disponível em: Acesso em: 3 mar. 2023.

OLUBAMBI, P. A. Influence of microwave pretreatment on the bioleaching behaviour of low-grade complex sulphide ores. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 95, nº 1–2, p. 159–165, 2009. Disponível em: Acesso em: 2 dez. 2022.

PICAZO-RODRÍGUEZ, Nallely G. *et al.* Direct Acid Leaching of Sphalerite: An Approach Comparative and Kinetics Analysis. **Minerals**, [*s. l.*], vol. 10, nº 4, p. 359, 2020.

PINA, P. S. *et al.* The effect of ferrous and ferric iron on sphalerite bioleaching with Acidithiobacillus sp. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 18, nº 5, p. 549–551, 2005. Disponível em: Acesso em: 20 nov. 2022.

PONCE, José Sandoval *et al.* Acidithiobacillus ferrooxidans oxidizes ferrous iron before sulfur likely through transcriptional regulation by the global redox responding RegBA signal transducing system. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 127–128, p. 187–194, 2012. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X12001776?via%3Dihub. Acesso em: 5 dez. 2025.

PORCARO, Rodrigo Rangel; MARTINS, Flávio Luiz; LEÃO, Versiane Albis. APLICAÇÃO DO MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO À LIXIVIAÇÃO DA CALCOPIRITA PELO ÍON Fe. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [*s. l.*], vol. 12, nº 1, p. 43–49, 2015.

POZAR, David M. **Microwave engineering**. 4. ed.ed. [*S. l.*]: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

RAM, Rahul *et al.* Study of the leaching and pore evolution in large particles of a sulfide ore. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 192, p. 105261, 2020. Disponível em: Acesso em: 12 set. 2022.

RAWLINGS, Douglas E. Mesophilic, Autotrophic Bioleaching Bacteria: Description, Physiology and Role Introduction to Microorganisms. *In*: RAWLINGS, Douglas E. (org.). **Biomining: theory, microbes, and industrial processes**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1997. p. 229–245.

REED, S. J. B. Scanning electron microscopy. *In*: ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY IN GEOLOGY. [*S. l.*]: Cambridge University Press, 2005. p. 41–75.

RIVADENEIRA, Juan. Challenges in praticting the bioleaching process. *In*: SOBRAL, Luis Gonzaga Santos; OLIVEIRA, Débora Monteiro; SOUZA, Carlos Eduardo Gomes (orgs.). **Biohydrometallutgical Processes**. Rio de Janeiro: CETEM (MCT), 2011. p. 17–38.

RODRÍGUEZ, Y. *et al.* New information on the sphalerite bioleaching mechanism at low and high temperature. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 71, nº 1–2, p. 57–66, 2003a. Disponível em: Acesso em: 16 fev. 2025.

RODRÍGUEZ, Y. *et al.* New information on the sphalerite bioleaching mechanism at low and high temperature. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 71, nº 1–2, p. 57–66, 2003b. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X03001749. Acesso em: 5 dez. 2025.

ROGER MEREDITH. Microwave interaction with dieletric materials. *In*: ENGINEERS' HANDBOOK OF INDUSTRIAL MICROWAVE HEATING. London: The institution of electrical Engineers, 1998. p. 19–50.

SALSMAN, J. B. *et al.* Short-pulse microwave treatment of disseminated sulfide ores. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 9, nº 1, p. 43–54, 1996. Disponível em: https://doi.org/10.1007/bf03403451. Acesso em: 6 mar. 2026.

SCHIPPERS, Axel. Biogeochemistry of metal sulfide oxidation in mining environments, sediments, and soils. *In*: SULFUR BIOGEOCHEMISTRY - PAST AND PRESENT. [*S. l.*]: Geological Society of America, 2004.

SCHIPPERS, Axel *et al.* Sphalerite bioleaching comparison in shake flasks and percolators. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 132, p. 251–257, 2019. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

SEMSARI PARAPARI, Parisa; PARIAN, Mehdi; ROSENKRANZ, Jan. Breakage process of mineral processing comminution machines – An approach to liberation. **Advanced Powder Technology**, [*s. l.*], vol. 31, nº 9, p. 3669–3685, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1080/15567036.2010.514591. Acesso em: 8 fev. 2026.

SHRIHARI *et al.* Dissolution of particles of pyrite mineral by direct attachment of Thiobacillus ferrooxidans. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 38, nº 2, p. 175–187, 1995. Disponível em: Acesso em: 11 set. 2022.

SOBRAL, Luis; OLIVEIRA, Débora. Control and optimization in the bio-extraction of metals from primary ores before the new mineral processing techniques. **IFAC Proceedings Volumes**, [*s. l.*], vol. 46, nº 16, p. 59–64, 2013a. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S147466701631285X.

SOBRAL, Luis; OLIVEIRA, Débora. Control and optimization in the bio-extraction of metals from primary ores before the new mineral processing techniques. **IFAC Proceedings Volumes**, [*s. l.*], vol. 46, nº 16, p. 59–64, 2013b. Disponível em: Acesso em: 29 mar. 2022.

SUNDRAMURTHY, Venkatesa Prabhu *et al.* Bioleaching of Zn from sphalerite using Leptospirillum ferriphilum isolate: effect of temperature and kinetic aspects. **Applied Biological Chemistry**, [*s. l.*], vol. 63, nº 1, p. 44, 2020.

TAVARES, L. M. Particle weakening in high-pressure roll grinding. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 18, nº 7, p. 651–657, 2005. Disponível em: Acesso em: 9 nov. 2022.

TOMANEC, Rudolf; BLAGOJEV, Marina. Quantifying Mineral Liberation – A Conventional and New Automatic Sophisticated Techniques Approach. **Inżynieria Mineralna**, [*s. l.*], vol. 2, nº 1, 2020.

TRIBUTSCH, H; ROJAS-CHAPANA, J. Comparative study on pit formation and interfacial chemistry induced by Leptospirillum and Acidithiobacillus ferrooxidans during FeS2 leaching. 2004, Zografou,. (M Tsezos, A Hatzikioseyian, & E Remoudaki, Orgs.)**Biohydrometallurgy; a sustainable technology in evolution**. Zografou,: National Technical University of Athens, 2004. p. 1047–1055.

TRIGOS, Laura *et al.* Natural factors related to the differential heating of aggregates exposed to microwaves. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], vol. 314, p. 125654, 2022. Disponível em: Acesso em: 9 ago. 2023.

VALDÉS, Jorge *et al.* Acidithiobacillus ferrooxidans metabolism: from genome sequence to industrial applications. **BMC Genomics**, [*s. l.*], vol. 9, nº 1, p. 597, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1186/1471-2164-9-597.

WALKIEWICZ, J W; KAZONICH, G; MCGILL, S L. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. **Minerals & Metallurgical Processing**, [*s. l.*], vol. 5, nº 1, p. 39–42, 1988. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF03449501.

WANG, Xuegang *et al.* Improvement of uranium bioleaching from uranium embedded in granite using microwave pretreatment. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [*s. l.*], vol. 329, nº 2, p. 913 – 922, 2021. Disponível em: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85111515997&doi=10.1007%2fs10967-021-07833-6&partnerID=40&md5=098dac3e5a54cb25a38dfc9c44912934.

WANG, Y.; FORSSBERG, E.; SVENSSON, M. Microwave assisted comminution and liberation of minerals. *In*: MINERAL PROCESSING ON THE VERGE OF THE 21ST CENTURY. [*S. l.*]: Routledge, 2017. p. 3–9.

WATERS, K. E. *et al.* Characterising the effect of microwave radiation on the magnetic properties of pyrite. **Separation and Purification Technology**, [*s. l.*], vol. 56, nº 1, p. 9–17, 2007. Disponível em: Acesso em: 30 abr. 2023.

YELLOJI RAO, M. K.; NATARAJAN, K. A. Electrochemical effects of mineral-mineral interactions on the flotation of chalcopyrite and sphalerite. **International Journal of Mineral Processing**, [*s. l.*], vol. 27, nº 3–4, p. 279–293, 1989. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301751689900690?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 20 jul. 2026.

YIN, Wanzhong *et al.* Comparison of sample properties and leaching characteristics of gold ore from jaw crusher and HPGR. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], vol. 111, p. 140–147, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687517301553.

YIN, Wanzhong; CHEN, Keqiang. Effect of the particle size and microstructure characteristics of the sample from HPGR on column bioleaching of agglomerated copper ore. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 200, p. 105563, 2021. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X21000128.

ZHAO, Kaile *et al.* Study on the jarosite mediated by bioleaching of pyrrhotite using Acidthiobacillus ferrooxidans. **Bioscience Journal**, [*s. l.*], vol. 33, nº 3, p. 721–729, 2017.

ZHENG, Y. L. *et al.* Dielectric properties of hard rock minerals and implications for microwave-assisted rock fracturing. **Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources**, [*s. l.*], vol. 6, nº 1, p. 22, 2020.

ZHONG, Wen *et al.* Understanding the mechanism of microcrack-enhanced bioleaching of copper. **Hydrometallurgy**, [*s. l.*], vol. 218, p. 106045, 2023. Disponível em: Acesso em: 1 jul. 2024.

ZHOU, Zhongkun *et al.* Potential application of a knowledgebase of iron metabolism of Acidithiobacillus ferrooxidans as an alternative platform. **Electronic Journal of Biotechnology**, [*s. l.*], vol. 52, p. 45–51, 2021. Disponível em: Acesso em: 17 abr. 2024.