

# 1 Lixiviação

## 1-1 O que é?

É a dissolução do mineral do metal de valor pela água ou por uma solução aquosa do agente lixiviante.

## 1-2 Emprego

O processo de lixiviação é executado com o objetivo único de *separação*.

A lixiviação consiste, tipicamente, na remoção do metal de valor de modo a separá-lo de uma grande massa de ganga com um beneficiamento *mínimo* do minério. Contornam-se, dessa forma, os custos associados ao tratamento do minério. O procedimento segue com processos extrativos hidrometalúrgicos.

Em alguns casos, a lixiviação também é usada para a remoção de *impurezas*. Quando realizada com este objetivo, o processo é chamado de lixiviação *inversa*, ou *beneficiamento hidrometalúrgico*. O mineral do metal de valor permanece no estado sólido.

Paradoxalmente, o caso do metal alumínio – a mais importante aplicação da lixiviação – é intermediário entre os citados acima, onde o teor do minério contendo o metal de valor é elevado e a lixiviação é feita basicamente para deixar intocadas as impurezas <sup>1</sup>. O procedimento segue com processos extrativos hidrometalúrgicos.

## 1-3 Considerações gerais

A capacidade de tratar minérios com baixos teores, dispensando o seu beneficiamento, é a característica básica da lixiviação, que se fundamenta na especificidade do agente de lixiviação empregado. Idealmente, e de maneira geral, ele deve ser: (i) barato; (ii) específico – para não reagir com a massa de minerais da ganga e assim dissolver elementos indesejados; (iii) solúvel em água; e (iv) reciclável – para não elevar os custos do procedimento extrativo.

Na lixiviação, os reagentes mais comuns são (ver Tabela 1-1): ácido sulfúrico, sulfeto férrico, amônia e carbonato de amônio. O ácido sulfúrico é usado com minerais da classe dos óxidos; sal férrico oxidante é empregado no ataque a sulfetos, e as soluções amoniacais são empregadas na lixiviação de cobre *nativo* ou cobre e níquel no estado *metálico* (previamente reduzidos em alguma outra operação). Se o mineral for um sulfato – natural ou produto da *ustulação* <sup>2</sup> de um sulfeto – bastará água para dissolvê-lo. Se pudermos escolher entre ácidos ou álcalis, escolheremos ácidos para uma 'ganga ácida', e vice-versa.

Tabela 1-1. Agentes lixiviantes mais utilizados

Mineral / Metal	Reagente
Óxidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sulfatos	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sulfetos	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Cu, Ni	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>
Al(OH) <sub>3</sub>	NaOH
Au, Ag	NaCN

A concentração do agente na água varia bastante: o ácido sulfúrico, por exemplo, é usado desde a concentração de 1-5 g/L, na lixiviação em *pilhas*, até a concentração de 50 g/L, na lixiviação por *agitação* (para detalhes, ver Tabela 2).

Tabela 1-2. Métodos mais freqüentes empregados na lixiviação

Método	Diâmetro da Partícula	Taxa de conversão	Custos:	
			Capital	Operacional
Lixiviação por agitação	< 0,5 mm (-30 mesh)	90-95 % em 24 horas	alto	alto
Percolação em tanque	< 10 mm	~80 % em uma semana	alto	–
Em pilha	britado	~50 % em meses	baixo	baixo
<i>In situ</i> , sobre rejeitos	rocha fragmentada; tal qual minerada	50 % em 1 ou 2 anos	baixo	baixo

Jackson, E. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, Wiley, 1986

O emprego de bactérias na lixiviação de sulfetos é uma prática industrial moderna; a bactéria *Thiobacillus ferro-*

<sup>1</sup> O teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição típica da *bauxita* (uma mistura de minerais) de uso industrial está na faixa de 40-60%.

<sup>2</sup> Processo pirometalúrgico, será visto adiante.

*oxidans*, durante a lixiviação do sulfeto de cobre contendo ferro, oxida o  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Isso inibe a dissolução do ferro e, por consequência, multiplica a taxa de dissolução do cobre por um fator que varia entre 10 e 100 vezes.

Existem muitos métodos de lixiviação (ver Tabela 1-2); a escolha de um deles depende de diversos fatores como, por exemplo, granulometria do minério, taxa de produção, custo, composição do mineral, técnicas subsequentes necessárias. A natureza dos métodos varia desde aqueles nitidamente *industriais*, que necessitam equipamentos sofisticados e apresentam produção elevada, até as técnicas quase desprovidas de reatores, que são empregadas proximamente ou diretamente na mina, ou mesmo no solo não-minerado (*in situ*). Isso se aplica especialmente aos minérios com teores tais que o custo da mineração é proibitivo. Um estágio intermediário é aquele da lixiviação em 'pilhas' de minério (sobre uma superfície impermeável) – mas, que também podem ser de *rejeitos* acumulados por antigos empreendimentos de mineração.

## 1-4 Considerações de natureza termodinâmica

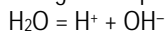
### 1-4.1 Características termodinâmicas da água

A água é o meio onde se realiza a lixiviação. O meio aquoso também é importante para uma série de outros processos e, por isso, será estudado a seguir sob o ponto de vista da termodinâmica química.

Para uma perfeita compreensão dos processos que se realizam no meio aquoso, além da fase *água líquida*, o sistema termodinâmico deve levar em consideração também a *fase gasosa*.

Além das moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ , estão presentes na água 'pura' algumas espécies iônicas (dentre elas, as principais são:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) e gases dissolvidos, especialmente o oxigênio (representado aqui por  $\text{O}_2$ ).

O seguinte equilíbrio entre a água e seus dois principais íons (dissociação da água)



é de fundamental importância. A constante  $K_w$ , denominada *produto iônico da água*, dada por

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-], \quad (1)$$

tem, à 25°C, o valor  $1 \times 10^{-14}$ . A *concentração* (estritamente falando, a *atividade*) de qualquer um desses íons na água é inversamente proporcional à do outro; ou seja, quando o primeiro existe em abundância o outro é raro, e vice-versa – mas os dois *coexistem* no meio aquoso, seja qual for a situação.

Extraindo-se o logaritmo da equação (1) e multiplicando-se o resultado por  $-1$ , chega-se à conhecida expressão

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}, \quad (2)$$

que revela a definição das entidades pH<sup>1</sup> e pOH:

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$$

e

$$\text{pOH} = -\log(a_{\text{OH}^-}).$$

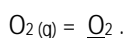
O pH é de uso mais amplo do que o pOH.

Pela adição de ácidos ou bases à água seus valores se alteram simultaneamente. Isso revela o pH como a primeira variável importante para se *atuar* sobre o sistema aquoso.

A ação do íon *acompanhante*, por exemplo,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  – no caso da adição de ácido *clorídrico* ou de hidróxido de *cálcio* – nem sempre poderia ser ignorada, mas, normalmente é o caso como, por exemplo, nos 'diagramas de Pourbaix'.

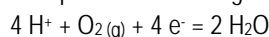
Quando a atividade dos íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  é idêntica, ( $\text{pH} = 7$ ) diz-se que a água é *neutra*; se o valor do pH é baixo, muito menor do que 7, fala-se em *ácida*; no caso contrário é dita *alcalina*.

Na fase gasosa, por sua vez, pode-se encontrar uma ou mais espécies químicas. O oxigênio – sempre presente na atmosfera terrestre – é a mais importante delas e, se dissolve em contato com a água segundo



Este equilíbrio, na prática, pode não se estabelecer, especialmente nas condições encontradas no fundo dos lagos e pântanos, longe da ação do oxigênio atmosférico, em contato com a superfície da água.

Freqüentemente, na termoquímica, sua atividade – ou 'pressão parcial' –, combinada com o pH, é apresentada sob a forma de *potencial eletroquímico* do sistema. O valor do potencial de redução (dado com relação ao do hidrogênio<sup>2</sup>),  $E_h$ , em [V], é encontrado aplicando-se ao seguinte equilíbrio (*meia-célula*):



a equação de Nernst (potencial de redução de meia-célula):

$$E_h = E_h^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{\prod \text{atividades dos produtos}}{\prod \text{atividades dos reagentes}} \right),$$

o que dá

<sup>1</sup> Do latim, *pondus Hydrogenii* (peso ou *ponderação* devida ao hidrogênio)

<sup>2</sup>  $E_h^o = 0$  [V] para a meia célula de redução  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$ .

$$E_h = E_h^o - 2,303 \cdot \frac{RT}{4F} \cdot \log \left( \frac{1}{a_{H^+}^4 \cdot p_{O_2}} \right)$$

e, finalmente <sup>1</sup>,

$$E_h = 1,229 + 0,015 \cdot \log p_{O_2} - 0,0591 \cdot \text{pH} .$$

Assim, sabendo-se a pressão parcial de oxigênio na atmosfera em equilíbrio com a água e o valor do seu pH, sabe-se também o potencial eletroquímico do sistema termodinâmico em questão (dado em [V]).

Ao lado do pH, a pressão de oxigênio é a segunda variável com a qual se pode *agir* sobre um sistema aquoso. Normalmente, a solução de lixiviação está em contato com o ar atmosférico – cujo teor de oxigênio é da ordem de ~21% em volume – mas, pode-se aumentar ou diminuir a sua pressão parcial no sistema pela modificação da fase gasosa.

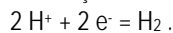
Cientificamente, contudo, torna-se impossível *eliminar* o oxigênio da fase gasosa com a simples troca da atmosfera oxidante pela de um gás inerte e desaeração da água, pois há um limite inferior ( $p_{O_2} = \sim 9E-29$  [atm]), além do qual não se pode passar. Este fato é decorrente da decomposição da água líquida em seus gases formadores, segundo:



que restabelece parcialmente a pressão de  $\text{O}_2$  no ambiente.

Por outro lado, verifica-se – pela observação da própria reação estequiométrica (3) –, que é possível estabelecer uma pressão muito baixa de oxigênio no sistema pela utilização do gás *hidrogênio*. Assim, atmosferas contendo misturas desses gases, com pressões parciais elevadas de  $\text{H}_2$ , são capazes de diminuir fortemente a pressão de equilíbrio do  $\text{O}_2$ .

Curiosamente, se por um lado essa reação permite – na prática – a redução da  $p_{O_2}$ , por outro, fornece a base teórica para a determinação do valor de  $E_h$  com *base apenas na pressão de  $\text{H}_2$* , de acordo com o equilíbrio:



A aplicação da equação de Nernst neste caso fornece

$$E_h = E_h^o - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} - 2,303 \cdot \frac{RT}{2F} \cdot \log (p_{H_2})$$

$$E_h = -0,0591 \cdot \text{pH} - 0,0296 \cdot \log p_{H_2} .$$

Assim, para um determinado estado do sistema, resulta que a determinação de  $E_h$  – seja a partir de  $p_{O_2}$  ou  $p_{H_2}$  – dará sempre o mesmo valor.

#### 1-4.2 Fases *condensadas* em equilíbrio num sistema aquoso

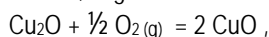
Existindo dados termodinâmicos, pode-se determinar, para um sistema aquoso Me-H-O no estado de equilíbrio termodinâmico, qual será a fase condensada *estável* – entre metal, óxidos e hidróxidos – sob uma determinada atmosfera e pH. Alternativamente, pode-se calcular a posição da *fronteira* entre os campos de estabilidade de duas ou mais fases, determinando-se os valores correspondentes de  $E_h$  em função do pH. O diagrama resultante é o já citado *diagrama de Pourbaix*, em homenagem ao seu idealizador. Linhas sobrepostas a estes campos, representando certas atividades (ou concentrações) dos íons mais abundantes, complicam um pouco a compreensão do diagrama.

É fácil verificar, por meio do embasamento teórico apresentado anteriormente, que um diagrama desse tipo também pode ser feito tomando-se como eixos os valores da  $p_{O_2}$  e do pH – embora essa última forma de representação (com a denominação genérica de *diagrama de áreas de predominância*) seja muito mais rara <sup>2</sup>.

Nos diagramas de Pourbaix também não é incomum se ver determinados minérios ‘representados’ por minerais mais simples como, por exemplo, o caso do  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  <sup>3</sup> (*escrito*, também, como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) representado pela  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Uma fase mineral colocada sob condições que não correspondem àquelas da sua estabilidade é dita *instável* e se transformará naquela *estável* se não houver limitações de natureza *cinética* ‘micro’ ou ‘macroscópica’. Fisicamente, a transformação de uma fase em outra se inicia na interface sólido-água. A transformação pode ‘estacionar’ quando as condições cinéticas se tornam adversas. Isso pode acontecer, por exemplo, quando a espessura da camada de nova fase aumenta muito, tornando-se impermeável à passagem de reagentes e produtos.

A oxidação da fase sólida  $\text{Cu}_2\text{O}$  resultando na fase  $\text{CuO}$  – mais estável nas condições ambientais de um sistema aquoso aerado –, segundo:



é um exemplo desse tipo de transformação de fase.

Para essa reação, existirá, no sistema isotérmico em *equilíbrio*, um valor único para a pressão de  $\text{O}_2$ . Assim, a *fronteira* entre essas fases será dada por uma linha reta *horizontal* no diagrama  $p_{O_2}$  – pH.

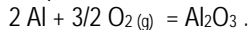
Isso também vale para um *metal* em equilíbrio com algum dos seus óxidos (entre outros compostos) como, por

<sup>1</sup> O valor do potencial padrão (redução),  $E_h^o$ , dessa reação é igual a 1,229 [V].

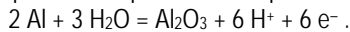
<sup>2</sup> Veja, por exemplo, Rosenqvist, T., *Extractive Metallurgy*, McGraw-Hill, 1972.

<sup>3</sup> Trihidrato de alumínio, conhecido pelo nome de *Gibbsita*.

exemplo, o equilíbrio entre a alumina e o alumínio:



A mesma linha reta horizontal, contudo, será *inclinada* no diagrama  $E_h - \text{pH}$ , uma vez que o potencial também dependerá do valor do pH da solução. Isso pode ser visto ao se aplicar a equação de Nernst à seguinte reação estequiométrica – que é equivalente àquela anterior, porém, na presença da água:



### 1-4.3 Tipos de reações estequiométricas na lixiviação

São três os tipos de reações estequiométricas citadas para explicar o processo de lixiviação (ver Tabela 1-3).

Tabela 1-3. Tipos mais comuns de reações de lixiviação

Tipo	Exemplo genérico de reação	Exemplo de composto
Solvatação de íons pela água	$\text{MeX}_{(\text{s})} = \text{Me}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{X}^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{CuSO}_4$
Ataque ácido	$\text{MeO}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} = \text{Me}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$
Ataque alcalino	$\text{Me}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} = 2 \text{MeO}_2^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$

A água é um solvente universal pela capacidade de dissolver muitas substâncias. Compostos orgânicos polares (hidrofílicos) como, por exemplo, uréia e açúcar se dissolvem facilmente (de forma molecular) na água, enquanto que compostos apolares, não. De importância para a metalurgia extrativa, contudo, são os compostos inorgânicos, que se dissolvem por solvatação de seus íons.

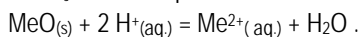
A solvatação é, assim, o primeiro dos tipos de reações de lixiviação. Ela segue os mesmos princípios termodinâmicos que regem a *crystalização* e, por conseguinte, será estudada mais adiante.

Manipulando-se o pH da solução aquosa, entretanto, pode-se interferir fortemente na concentração dos íons aquosos – o que faz aumentar o interesse pelos outros dois tipos de reações de lixiviação: *o ataque por ácidos* e *o ataque por álcalis*. As condições onde a dissolução é facilitada são aquelas consideradas ideais para se efetuar a lixiviação.

### 1-4.4 Equilíbrio entre os íons de uma solução aquosa e uma fase condensada

O objetivo da lixiviação é a obtenção de uma concentração *elevada* de íons aquosos do metal de valor na solução<sup>1</sup>. As condições para que isso ocorra podem ser determinadas com o auxílio da termodinâmica – conforme será visto a seguir.

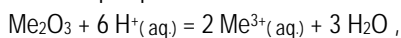
A reação de ‘ataque ácido’ a um óxido frequentemente dá como produto um cátion *bivalente*:



Admitindo-se que a fase condensada é ‘pura’, para um sistema isotérmico, pode-se inferir, pela observação da seguinte expressão (derivada da expressão da constante de equilíbrio)

$$\log(a_{\text{Me}^{2+}_{(\text{aq})}}) = \log(K) - 2\text{pH} ,$$

que o logaritmo da concentração dos íons metálicos no equilíbrio *crece* com a diminuição do valor do pH. Para cátions de outras valências, a inclinação da reta será diferente: menos inclinada para os monovalentes e mais aguda para os de valência superior. Por exemplo, para cátions *trivalentes*,

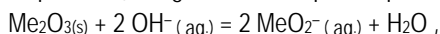


tem-se:

$$\log(a_{\text{Me}^{3+}_{(\text{aq})}}) = \frac{\log(K)}{2} - 3\text{pH} .$$

Conclui-se, para estes casos – que poderiam ser, respectivamente, aquele do  $\text{ZnO}$  e da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –, que a lixiviação deve se processar sob valores de pH *baixos* (conforme o nome ‘ataque ácido’ sugere).

Já para reações genéricas do tipo ‘ataque alcalino’ como:



justamente o contrário acontece, pois:

$$\log(a_{\text{MeO}_2^{-}_{(\text{aq})}}) = \frac{\log(K)}{2} - \text{pOH} .$$

Lembrando que:

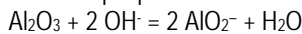
$$- \text{pOH} = \text{pH} - 14 ,$$

<sup>1</sup> Embora o ‘diagrama de Pourbaix’ também seja usado no estudo da *corrosão*, lá, o objetivo é exatamente o *oposto*!

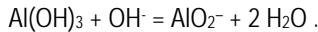
teremos, então, que:

$$\log(a_{MeO_2(aq)}) = pH + \frac{\log(K)}{2} - 14 .$$

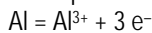
Um exemplo pode ser o da lixiviação da alumina em meio alcalino:



ou da gibbsita, neste mesmo meio:



Quando aplicamos a equação de Nernst a essas reações estequiométricas, vemos que as concentrações são independentes do valor de  $E_h$ , ou seja, podem ser vistas como linhas retas *verticais* sobre o diagrama de Pourbaix. Já outras como, por exemplo:



– independentes do pH – são linhas *horizontais* e, outras ainda, que dependem dos dois fatores – como, por exemplo, a reação:



são *inclinadas*.

A apresentação do diagrama de Pourbaix com as linhas que representam a concentração de alguns íons sobrepostas, **Figura 1-1**, é interessante para a metalurgia – seja para o estudo da *corrosão*, seja para a metalurgia *extrativa*. Vale salientar que, para a *lixiviação*, a atividade (concentração) dos íons do metal de valor na água, em equilíbrio com a fase estável, deve ser a mais *elevada* possível – exatamente o oposto do caso da *corrosão*.

### 1-5 Seletividade

O sucesso da lixiviação se baseia fortemente na sua *seletividade* – ou seja, na capacidade de extrair seletivamente o metal de valor dentre outros, impurezas. A seletividade, por sua vez, se fundamenta numa posição relativamente *favorável* entre as linhas que descrevem a concentração dos íons em função do pH; ou seja, enquanto a concentração dos íons do metal de valor deve ser elevada, o inverso deve acontecer com os íons da impureza. Assim, a lixiviação ácida da Gibbsita, é feita, atualmente, por meio do ataque por álcalis, pois desta forma o teor de ferro, que a impurifica na solução, pode ser mantido em teores baixos. Antigamente havia minérios suficientemente “puros”, de tal modo que uma dissolução ácida ainda era possível.

### 1-6 Dificuldades

Entre as principais dificuldades da lixiviação está a cinética relativamente lenta à temperatura de 25°C.

Pelo lado termodinâmico fica aparente a complexidade do processo real. Os diagramas de Pourbaix – usados normalmente no planejamento da lixiviação – mostram, comumente, apenas um equilíbrio muito simples entre os componentes do sistema (Me-O-H), enquanto que, na realidade, há a presença (i) de outros elementos (metálicos ou não) no sistema, (ii) do cátion ou ânion que formam a base ou o ácido usados para modificar o pH como, por exemplo, o Na<sup>+</sup> e o Cl<sup>-</sup> no caso do ácido clorídrico e da soda cáustica, respectivamente, e, por último, pode haver a presença (iii) de íons complexos – como, por exemplo, Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> no caso da lixiviação do ouro.

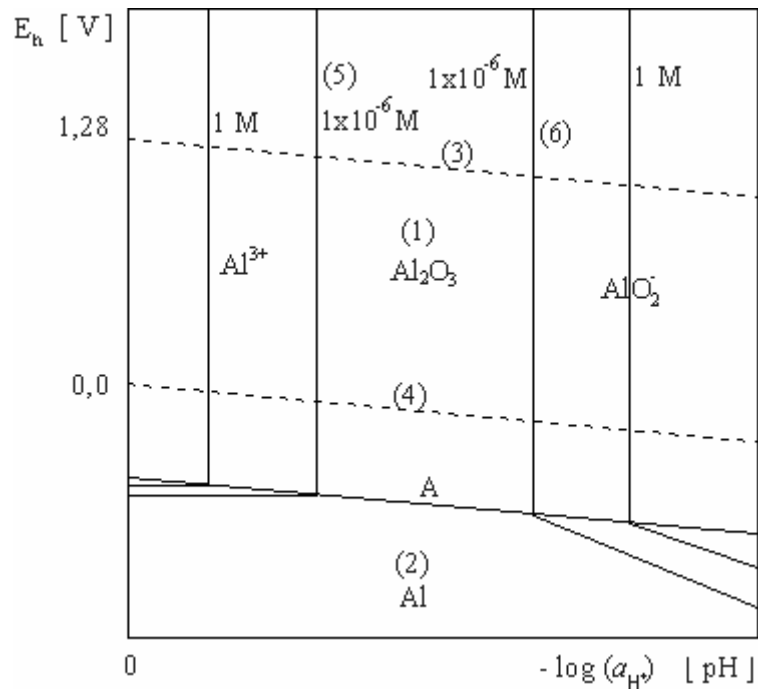
O consumo de reagentes, por outro lado, mostra que, de fato, a seletividade é apenas uma meta, pois parte desses insumos acaba sendo perdida em reações com a ganga.

### 1-7 Reatores

A lixiviação normalmente é realizada em tanques de percolação, mas pode ser executada em reatores específicos como, por exemplo, as *pachucas* (tanques afunilados, onde a agitação é proporcionada pela turbulência provocada pela injeção de ar comprimido pelo fundo). Os reatores mais sofisticados, contudo, são as *autoclaves*. Elas trabalham com temperaturas e pressões elevadas (em relação à temperatura e pressão de ebulição da água) e são, por consequência, reatores tecnicamente complexos.

De uma maneira geral, “reatores” muito simples são usados quando a lixiviação é aplicada a minérios com baixos teores do mineral do metal de valor (ou mesmo sobre rejeitos). Trata-se, neste caso, apenas de equipamentos capazes de aspergir a solução lixiviante sobre pilhas de matéria-prima montadas diretamente sobre locais adequados (com um piso impermeável) para a coleta da solução.

Por último, a lixiviação pode ser efetuada mesmo sem reator algum, *in situ*, pela injeção e aspiração direta de solução lixiviante no corpo mineral.



**Figura 1-1.** Condições reinantes num sistema contendo as fases: água e atmosfera (mistura de oxigênio e hidrogênio), e uma (ou ambas) dentre alumínio metálico e alumina (exemplo válido para o metal alumínio, mas que pode ser estendido a outros metais), dadas em termos de potencial eletroquímico e de pH; (1) região de estabilidade da alumina e (2) região de estabilidade do alumínio – a fronteira entre as duas é dada pela linha contínua (A); (3) linha (tracejada) acima da qual a pressão de oxigênio em equilíbrio com a solução é maior do que 1 [atm]; (4) linha (tracejada) abaixo da qual a pressão de hidrogênio é maior do que 1 [atm]; as outras linhas contínuas (verticais sobre a alumina, horizontais e inclinadas sobre o Al) demarcam as duas concentrações ( $1$  e  $1 \times 10^{-6}$  [M]) do cátion  $Al^{3+}$  (linha (5) e do ânion  $AlO_2^-$  (linha (6), respectivamente