



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUANA CARDOSO GRANGEIRO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO PARA O
TRATAMENTO DE UM MINÉRIO DE OURO DE UMA MINA
DO ESTADO DO AMAPÁ**

BELÉM - PA
ABRIL 2016

LUANA CARDOSO GRANGEIRO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO PARA O TRATAMENTO DE
UM MINÉRIO DE OURO DE UMA MINA DO ESTADO DO AMAPÁ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Pará (ufpa) como parte dos requisitos para à obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo.

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Bevilaqua

BELÉM - PA
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Grangeiro, Luana Cardoso, 1988-

Avaliação do potencial biotecnológico para o
tratamento de um minério de ouro de uma mina do estado
do Amapá / Luana Cardoso Grangeiro. - 2016.

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo;

Coorientadora: Denise Bevilaqua.

Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Belém, 2016.

1. Engenharia bioquímica. 2. Minérios-
extração. I. Título.

CDD 22. ed. 660.63

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO PARA O TRATAMENTO DE
UM MINÉRIO DE OURO DE UMA MINA DO ESTADO DO AMAPÁ**

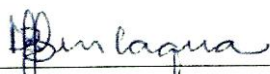
LUANA CARDOSO GRANGEIRO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPGEQ) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ (UFPA) COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

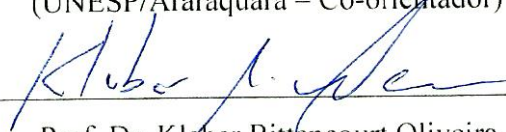
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



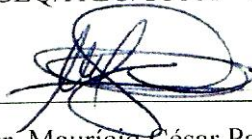
Profª. Drª. Denise Bevilaqua
(UNESP/Araraquara – Co-orientador)



Prof. Dr. Kleber Bittencourt Oliveira
(FEQ/ITEC/UFPA- Membro)



Profª. Drª. Marlice Cruz Martelli
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)



Dr. Mauricio César Palmieri
(UNESP/Araraquara - Membro Externo)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial, aos meus heróis Marcos W. Freires Grangeiro e Lucidete F. Cardoso Grangeiro os quais sempre me incentivaram a concluir esta jornada. Sem hesitar, estas duas pessoas, permaneceram ao meu lado em todos os momentos desta caminhada, sempre com muita paciência, muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, por ser meu conselheiro, o meu melhor amigo e por me ajudar a concluir este trabalho com amor, dignidade, humildade e segurança. A Ele a honra e a glória.

Aos meus pais, meus heróis! Obrigada pelo apoio em todos os momentos, por me ensinar que a família é o maior patrimônio que eu posso ter e que tudo tem que ser feito com amor, pois sem amor não adianta ter o conhecimento do mundo inteiro, nada eu poderia fazer. Obrigada por tudo! Como diz o nosso lema: Estamos juntos, tenha fé!

Aos meus amados irmãos Maykson e Luciana, pela amizade, pelas brincadeiras e pelo respeito de sempre! Amo demais vocês e sinto muita saudade! Meus irmãos ursos!

Ao meu lindo namorado, Thiago Vinicius e a também a sua família, por todo amor, carinho, apoio e respeito! Por perguntarem sempre se eu já estava rica com tanto ouro!

Ao meu orientador Prof. Dr. Emanuel por todo conhecimento, paciência e indispensável colaboração.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Denise Bevilaqua pela oportunidade de desenvolver este trabalho mesmo diante de tantas dificuldades. Obrigada pela amizade, por me aceitar como aluna e me ensinar com paciência e carinho, não só sobre biolixiviação, mas sobre a vida! Sinto-me privilegiada pela oportunidade de conhecê-la e por ter dividido momentos tão especiais!

Aos meus amigos irmãos Juan e Renata Guerrero pelo ensino, motivação, carinho e atenção. Não tenho palavras para agradecer tudo o que fizeram por mim! Obrigada pelas conversas, consolos, sorrisos, passeios, limonada suíça, brincadeiras com Theozinho! Vocês são presentes de Deus na minha vida!

As gatinhas lindas do Laboratório de Biohidrometalurgia: Josiane, Laize, Milena e Raquel. Vocês tornaram meus dias maravilhosos e o trabalho mais agradável! Engordamos, sorrimos, saímos muito, ensinamos, aprendemos! Obrigada pela cumplicidade no trabalho e por sempre podermos contar umas com as outras. Construímos uma linda amizade!

Aos membros e ex-membros do grupo de pesquisa Débora Viegas, Samir, Sikandar, Rodolfo, Ariane, Ayme e Letícia pelos churrascos, pela amizade, por todos os momentos alegres e divertidos dentro e fora do laboratório. Levarei cada um dentro do coração.

Ao Maurício e Selma Palmieri pela amizade, ajuda, orientação e disposição em fazer parte deste trabalho. Sou grata por tudo o que fizeram por mim!

Ao querido Waldenir Menezes (Wal) por não medir esforços em me ajudar durante os experimentos, pelo exemplo de alegria, humildade e amizade. Obrigada por me permitir conhecer a sua família e a sua casa!

Ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X realizadas pelo Ricardo José Giagio.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFPA pela oportunidade de fazer parte deste programa, principalmente a coordenadora Prof.^a Dr^a. Cristiane Costa pela amizade e ajuda de sempre.

Ao Prof. Dr. Kleber Oliveira juntamente com o Laboratório de Bioprocessos da UFPA pela colaboração neste trabalho e pela amizade.

Aos amigos queridos da UFPA Fabio Pontes, Marcilene Paiva, Cintya Cordovil, Melina Murata, Marília Leal, Elza, Alessandra Pereira, Joyce Lima, Fernanda Veiga pelo apoio todos os amigos da turma do mestrado apoio e carinho de sempre.

Aos meus queridos familiares (tios, tias, avós, primos e primas), colegas e amigos como um todo que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado. Obrigada do fundo do coração!

RESUMO

A bioxidação é um dos pré-tratamentos utilizados antes da cianetação convencional para promover a solubilização de metais como cobre, ferro através da ação oxidante de micro-organismos nos sulfetos metálicos. Esta técnica consolidada é utilizada antes do processo de cianetação para reduzir o consumo de cianeto livre e tornar o ouro acessível aos processos posteriores de recuperação, elevando significativamente a extração deste metal. Desta forma, o presente trabalho consiste em estudar a melhor rota biotecnológica para o pré-tratamento de um minério aurífero e o efeito destes tratamento na avaliação do consumo de cianeto durante a cianetação. Para este fim, testes de bioxidação foram conduzidos em escala de laboratório utilizando um minério aurífero (90g/ton Au) proveniente de uma mina situada no Estado do Amapá, Brasil. As culturas bacterianas utilizadas nos testes biológicos de 20 dias foram *Acidithiobacillus ferrooxidans*, linhagem LR e *Acidithiobacillus thiooxidans*, linhagem FG01. Os produtos do processo de bioxidação foram submetidos a ensaios de cianetação para testes de avaliação de consumo de cianeto e recuperação de ouro. Os estudos experimentais realizados mostraram que após 24h de cianetação da amostra mineral sem tratamento a recuperação de ouro foi de 93% (32 mg/L) com o consumo de NaCN de 2,86 kg.t⁻¹, enquanto a melhor extração entre as amostras bioxidadas foi a do biorreator R2 de condição oxidante com 87% (30 mg/L) de ouro, e com consumo de 2,64 kg.t⁻¹ de NaCN. Os resultados obtidos mostram a viabilidade da técnica de bioxidação antes da cianetação para a redução no consumo de cianeto.

Palavras-chave: Minério aurífero, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, Bioxidação, Cianetação.

ABSTRACT

One of the most commonly used pre-treatments prior conventional cyanidation is the biooxidation. This technical is a biological process capable of promote solubilization of metals such as copper, iron through the oxidative action of microorganisms in metal sulfides and it is applied as a pretreatment in the cyanidation process to reduce free cyanide consumption making this a feasible and economic process. Thus, the aim of this work was to study the best biotechnology route for the pretreatment of the gold ore in order to reduce cyanide consumption during the convencional cyanidation and increasing the gold recovery. For this purpose, biological tests has been investigated at laboratory scale on a gold ore sample coming from Estado do Amapá, Brazil (90 g/ton). Bacterial cultures utilised in the biological tests of 20 days consisted of *Acidithiobacillus ferrooxidans*-LRe *Acidithiobacillus thiooxidans*-LR. The biooxidated samples were submitted to cyanidation tests for gold recovery and tests of consumption of cyanide. Experimental studies demonstrate that after 24h leaching time by direct cyanidation, the gold recovery was 93% (32 mg/L) with a cyanide consumption of 2,84 kg.t⁻¹, while the best gold extraction between biooxidated samples was from bioreactor R2 with 87% (30 mg/L), and the cyanide consumption of 2,64 kg.t⁻¹. Experimental results have shown the technical feasibility of the biooxidative prior to convencional leaching for for reducing the consumption of reagent cyanide.

Keywords: Gold ore, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, Biooxidation, Cyanidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Imagem representativa de uma pepita de ouro. Fonte: LUMEP, 2010.....	23
Figura 2	Imagem representativa: A) um minério de arsenopirita, B) um minério de calcopirita. Ambos contêm ouro. Fonte: CHEMWIKI, 2015.....	24
Figura 3	Cotação do ouro no cenário internacional. Fonte: SILVA, 2012.....	27
Figura 4	Mapa representativo dos principais depósitos minerais do Brasil, as cidades destacadas apresentam distritos auríferos. Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro de Mineração (2015).....	29
Figura 5	Mapa representativo da distribuição de reservas de ouro na região Amazônica, com destaque para os Estados do Pará e do Amapá. Fonte: MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2015.....	32
Figura 6	Mapa representativo dos distritos mineiros do Estado do Amapá. Fonte: Adaptado de Oliveira (2010).....	35
Figura 7	Mapa representativo dos garimpos ativos e inativos nos anos de 2008 e 2009 no Estado do Amapá. Fonte: Adaptado de Oliveira (2010).....	38
Figura 8	Fluxograma representativo do processo geral de cianetação. Fonte: CIMINELLI e GOMES, 2002.....	42
Figura 9	Representação do diagrama de distribuição de espécies para o sistema HCN/CN ⁻ . Fonte: Adaptado de Ciminelli e Gomes, (2002).....	44
Figura 10	Mecanismos propostos para a biolixiviação. (A) Mecanismo de contato direto; (B) Mecanismo de contato indireto; e (C) Mecanismo indireto. Fonte: OLIVEIRA, 2014.....	54
Figura 11	Imagem representativa (A) Imagem de <i>At. ferrooxidans</i> e (B) Imagem de <i>At. ferrooxidans</i> por microscopia eletrônica de varredura em calcopirita. Fonte: SANTOS, 2014.....	55
Figura 12	Imagem da bactéria <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> . Fonte: AMERICA, 2015.....	57
Figura 13	Fluxograma dos pré-tratamentos mais usuais. Fonte: Adaptado de Barbosa (2002).....	59
Figura 14	Fluxograma simplificado do processo BIOX [®] patenteado por Gold	

	<i>Fields</i> para bioxidação de um minério refratário de ouro na mina de ouro Fairview, África do Sul. Fonte: Adaptado de Kaksonem <i>et al</i> (2014).....	60
Figura 15	Esquema simplificado da oxidação da pirita (FeS_2) pela bactéria <i>At. ferrooxidans</i> para produzir energia (ATP) e fixar o CO_2 atmosférico. Fonte: GARCIA JR. e URENHAS, 2001.....	61
Figura 16	Esquema simplificado da oxidação biológica da arsenopirita (FeAsS) pela bactéria <i>At. ferrooxidans</i> seguido do processo de cianetação para solubilizar o ouro e então recuperá-lo utilizando carvão ativado. Fonte: GARCIA JR. e URENHAS, 2001.....	63
Figura 17	A: Representação do local geográfico da mina. B: Minério aurífero proveniente do Garimpo Divisão. Fonte: Autor.....	65
Figura 18	Ilustração da amostragem em forma de pilha longitudinal piramidal. Fonte: Adaptado de Góes <i>et al.</i> (2004).....	67
Figura 19	Quarteamento realizado na amostra de Minério aurífero proveniente do Garimpo Divisão. A) Formação da pilha cônica, B) Formação da pilha longitudinal piramidal, C) Separação e quarteamento das amostras coletadas. Fonte: Autor.....	67
Figura 20	Representação do sistema experimental do processo de Bioxidação em biorreator. 1) Agitador mecânico de hélice dupla; 2A) Biorreator de condição abiótica (R1); 2B) Biorreator de condição oxidante (R2); 2C) Biorreator de condição ácida (R3); 3) Sistema de aeração ar oxigênio. Fonte: Autor.....	71
Figura 21	Representação da filtração do produto biooxidado após secagem em estufa. Fonte: Autor.....	72
Figura 22	Esquema do fluxograma do processo combinado de bioxidação e cianetação para extração de ouro um minério do Estado do Amapá Fonte: Autor.....	73
Figura 23	Representação do experimento para calcular a densidade aparente da amostra com o auxílio partir do picnômetro. 1) Picnômetro vazio, 2) Picnômetro com a amostra, 3) Picnômetro com a amostra e água, 4) Picnômetro com água Fonte: Autor.....	75

Figura 24	Imagem da titulação de cianeto de sódio com nitrato de prata para determinar o consumo de cianeto no processo de cianetação. Fonte: Autor.....	76
Figura 25	Ilustração e imagem do sistema experimental utilizado no processo de cianetação. Fonte: Autor.....	78
Figura 26	Representação dos resíduos: A) líquido e B) sólido do processo de cianetação. Fonte: Autor.....	77
Figura 27	Difratograma de raios X da amostra de minério de ouro utilizada nos experimentos de bioxidação. Símbolos: Q, quartzo. A barra lateral indica a intensidade dos picos e o número acima da identificação do pico indica a distancia “d” (em Ångstrons) característica da fase cristalina. Fonte: Autor.....	81
Figura 28	Variação do pH, Eh e porcentagem de extração de cobre no experimento de bioxidação no biorreator sem tratamento (R1) em função do tempo. Fonte: Autor.....	85
Figura 29	Variação do pH, Eh e porcentagem de extração de cobre no experimento de bioxidação no biorreator de condição oxidante (R2) em função do tempo. Fonte: Autor.....	88
Figura 30	Variação do pH, Eh e porcentagem de extração de cobre no experimento de bioxidação no biorreator de condição ácida (R3) em função do tempo. Fonte: Autor.....	90
Figura 31	Variação da concentração de íons H^+ em função do tempo, para a condição ácida. Fonte: Autor.....	91
Figura 32	Variação da porcentagem de ouro extraído e variação da massa de NaCN consumida em função do tempo de cianetação, para quatro amostras distintas: amostra original sem tratamento (★), produto da bioxidação R1 (▲), produto da bioxidação R2 (■) e produto da bioxidação R3 (●). Fonte: Autor.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos tipos de minerais de ouro. Fonte: Adaptado de Marsden e House, 2006.....	24
Tabela 2	Representação dos principais países produtores de ouro no período de 2013 a 2014. Fonte: MINERAL COMMODITIES SUMMARIES, 2014.....	26
Tabela 3	Detalhamento da balança mineral dos produtos de origem mineral exportados no Brasil no período de 2012 a 2014. Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro de Mineração (2015).....	31
Tabela 4	Detalhamento da balança mineral e comercial do Estado do Pará em 2013 e 2014. Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro de Mineração (2015).....	34
Tabela 5	Classificação dos micro-organismos encontrados em ambientes ácidos de minas, com sua afiliação filogenética e classificação quanto à temperatura de crescimento. Fonte: Adaptado de Johnson e Hallberg (2003).....	52
Tabela 6	Composição da Solução A. Fonte: Autor.....	68
Tabela 7	Composição da solução B. Fonte: Autor.....	69
Tabela 8	Composição da Solução do meio 9K. Fonte: Autor.....	69
Tabela 9	Resultados obtidos pelo Fire Assay. Fonte: Autor.....	82
Tabela 10	Resultados obtidos pela Fluorescência de Raios X. Fonte: Autor.....	82
Tabela 11	Resultados obtidos pela Digestão Multiácida da amostra. Fonte: Autor	83
Tabela 12	Resultados obtidos para o consumo de NaOH e NaCN durante o processo de cianetação com a amostra mineral sem tratamento e com os produtos provenientes da biooxidação. Fonte: Autor.....	94

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	19
1.2 OBJETIVOS.....	20
1.2.1 Objetivo Geral.....	20
1.2.2 Objetivos Específicos.....	20
1.3 SÍNTESE DO TRABALHO.....	20

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1 OURO.....	22
2.2 OURO E O CENÁRIO MUNDIAL.....	25
2.3 OURO E O CENÁRIO BRASILEIRO.....	28
2.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE OURO.....	39
2.5 CIANETAÇÃO.....	41
2.6 BIOLIXIVIAÇÃO.....	47
2.7 MECANISMOS ENVOLVIDOS NA BIOLIXIVIAÇÃO.....	52
2.8 A BACTÉRIA <i>ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS</i>	54
2.9 A BACTÉRIA <i>ACIDITHIOBACILLUS THIOOXIDANS</i>	56
2.10 BIOXIDAÇÃO DE MINÉRIOS DE OURO.....	58

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
3.1 LINHAGEM BACTERIANA.....	64
3.2 AMOSTRA MINERAL.....	64
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SÓLIDA.....	66
3.3.1 Quarteamento.....	66
3.3.2 Difração de raios X (DRX).....	68
3.4 MEIO DE CULTURA.....	68
3.5 ENSAIO DE BIOXIDAÇÃO DO MINÉRIO DE OURO, NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE <i>ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS</i> E	

<i>ACIDITHIOBACILLUS THIOOXIDANS</i>	70
3.6 PROCESSO DE CIANETAÇÃO (PINHEIRO, 2000 - ADAPTADO).....	73
3.6.1 Cálculo da densidade aparente da amostra.....	74
3.6.2 Determinação do Consumo de cianeto.....	75
3.6.3 Padronização da solução de nitrato de prata.....	76
3.6.4 Processo de cianetação.....	77
3.7 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	79
3.7.1 Medidas de pH e potencial de óxido-redução (Eh).....	79
3.7.3 Determinação de cobre total.....	79
3.7.4 Determinação de ouro total.....	79
CAPÍTULO IV	
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1 CARACTERIZAÇÕES DA AMOSTRA.....	80
4.2 ENSAIO DE BIOXIDAÇÃO DO MINÉRIO DE OURO, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <i>ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS</i> E <i>ACIDITHIOBACILLUS THIOOXIDANS</i>	83
4.2.1 Biorreator R1 – Condição sem tratamento (condição abiótica).....	83
4.2.2 Biorreator R2 – Condição oxidante.....	85
4.2.3 Biorreator R3 – Condição ácida.....	88
4.3 CIANETAÇÃO.....	92
CAPÍTULO V	
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

O ouro é um metal de grande importância na ciência, na economia e no desenvolvimento de novas tecnologias para a melhoria da qualidade de vida do homem. De acordo com o Conselho Mundial de Ouro (*World Gold Council - WGC*) em março de 2016, o qual trata das estatísticas financeiras internacionais sobre reservas de ouro, os Estados Unidos é o país que apresenta a maior quantidade de reserva de ouro (73%) a nível mundial, seguido de Alemanha (67%), Itália(65%) e França (62%), estes valores representam a participação percentual de posse de ouro considerando o total das reservas externas, conforme calculado pelo Conselho Mundial de Ouro. O Brasil aparece neste contexto ocupando a 42ª posição com 67,2 toneladas de ouro, o qual representa 0,7% das reservas (WGC, 2016)

A expectativa é que o Brasil alcance a condição positiva de produção de ouro em 2016, já que apresentou variações negativas no 1º semestre de 2015 com uma queda de produção de 7,46% (IBRAM, 2015). Isto é justificado por fatores econômicos e operacionais os quais contribuíram negativamente no desempenho das empresas produtoras de bens minerais de ouro, como por exemplos problemas operacionais na manutenção das minas/usinas; e também por fatores ambientais como a poluição atmosférica ocasionada por processos pirometalúrgicos os quais queimam amostras auríferas sulfetadas e liberam na atmosfera dióxido de enxofre (SO₂), como a contaminação de rios e lagos com mercúrio utilizado na exploração de ouro em forma de garimpagem nos séculos passados e ainda o esgotamento dos depósitos de fácil extração de ouro e minérios auríferos com alto teor. Assim, faz-se necessário uma maior dedicação em estudos sobre processos de obtenção desse metal e sua recuperação.

A extração de ouro a partir de minérios é uma prática exercida há séculos. Na literatura, a mineração do ouro geralmente é realizada de duas formas: garimpagem e mineração industrial. A garimpagem é considerada a primeira técnica de extração de ouro utilizada, principalmente no século XVI, com o período histórico das grandes expedições a península ibérica por parte de portugueses e espanhóis. A extração de ouro em forma de garimpo é uma atividade manual rústica a qual envolve seis a oitos homens chamados de garimpeiros os quais utilizam instrumentos como bateia para extrair ouro através de processos de separação gravítica e amalgamação com mercúrio (CAHETÉ, 1995).

No Brasil, com a corrida de ouro em Serra pelada no sudoeste do Estado do Pará, as atividades garimpeiras tornaram-se intensas e na década de 80 mais de um milhão de garimpeiros trabalhavam na Amazônia produzindo cerca de 100 toneladas de ouro por ano. Esta intensa atividade de extração destacou o Brasil como principal produtor de ouro na época, entretanto, com a corrida pelo metal precioso ocorreu a exaustão dos depósitos de fácil extração de ouro, os rios e lagos próximos dos garimpos foram contaminados com mercúrio e muitos garimpeiros sofreram intoxicação com o mercúrio. Devido a estes fatores, muitos garimpos foram desativados e a maioria dos garimpeiros emigrou para países vizinhos como a Venezuela e Suriname. Assim, como alternativa a técnica de garimpagem surgiu a lixiviação com cianeto (VEIGA *et al*, 2002).

A lixiviação com cianeto chamada de cianetação tem sido a técnica universalmente mais utilizada desde sua primeira patente a mais de 100 anos atrás. Esta técnica ainda permanece como a principal tecnologia de processamento de minérios auríferos, representando mais de 85% do ouro extraído no mundo. É considerada, relativamente, uma tecnologia simples para tratar uma enorme variedade de minérios auríferos sejam eles sulfetados ou oxidados. Envolve sais de cianeto como cianeto de sódio (NaCN) os quais disponibilizam para o sistema de lixiviação o cianeto e por sua vez este é capaz de formar um complexo solúvel estável com ouro chamado ciano-complexo (MARSDEN e HOUSE, 2006).

O processo de recuperação de ouro de fontes de minérios oxidados tem se esgotado e com isso os rejeitos de minas e de minérios refratários tornam-se umas das principais fontes deste metal precioso. Deste modo, as melhorias nos processos de recuperação de ouro por meio da cianetação são necessárias para superar as dificuldades técnicas que os minérios apresentam bem como o alto consumo de cianeto e incapacidade de libertar o ouro por cianetação direta (UBALDINI *et al.*, 1997); (REES e VAN DEVENTER, 1999).

A lixiviação de ouro utilizando cianeto apresenta algumas limitações devido aos minérios sulfetados apresentarem partículas muito finas de ouro e outros metais preciosos presos em uma rede cristalina, o que pode dificultar o processo de cianetação, pois estas frações podem ser perdidas na forma de espécies intermediárias, isto é, o cianeto pode formar complexos com ferro, na forma $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, com o níquel e zinco nas formas de $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ respectivamente, e também com a prata na forma $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, e outros complexos como íons sulfetos, tiosulfatos e arsenatos (REES e VAN DEVENTER, 1999). A formação destes complexos é devido ao consumo de oxigênio durante a dissolução de ouro na presença

do cianeto resultando no consumo de cianeto livre durante este processo. Ainda, estas espécies citadas tendem a precipitar o ouro já oxidado, e o consumo de cianeto pode ser alto devido as reações do cianeto com o cobre e outros minerais de cobre (UBALDINI *et al.*, 2000).

Os métodos tradicionais de pré-tratamento de minérios auríferos como a ustulação, lixiviação sob pressão, lixiviação com tiouréia, água-régia, ácido nítrico entre outros apresentam algumas desvantagens econômicas e ambientais. Como exemplo, podemos citar a ustulação, que consiste em oxidar substâncias, como o enxofre, de minérios por meio de aquecimento em mufla o que apresenta alto consumo de energia e libera gases poluentes contendo arsênio e enxofre na atmosfera. A lixiviação sob pressão e a lixiviação com ácido nítrico são métodos que requerem altas temperaturas, altas pressões e materiais resistentes a corrosão gerando, assim, altos custos para o processo. Desta forma, uma alternativa interessante para o pré-tratamento de minérios contendo ouro é a oxidação biológica ou processo de biolixiviação (UBALDINI, 2000); (UBALDINI, 1997).

Os estudos de biolixiviação há muitos anos tem sido aplicado para recuperação de cobre, urânio, zinco, entre outros metais. E nos últimos 30 anos têm sido aplicados na recuperação de ouro antes do processo de cianetação, ou seja, como um pré-tratamento para aumentar o rendimento de extração do metal precioso. Quando este processo é aplicado a minérios auríferos sulfetados ou não sulfetados chama-se de biooxidação (ATTIA E EL-ZEKI, 1989).

A aplicação de bactérias no tratamento de minérios auríferos é uma das áreas de maior desenvolvimento na biohidrometalurgia. O interesse no desenvolvimento de técnicas biológicas utilizadas na extração de metais preciosos tem aumentado por apresentarem vantagens significativas em relação às técnicas tradicionais, como a redução das emissões de gases para a atmosfera, a simplicidade de operação, consumo de energia e reagentes, processo realizado a temperaturas altas acima de 45°C e ambiente (27-30 °C), baixo custo e, principalmente, aplicabilidade em minérios refratários ou em recursos minerais que não podem ser tratados por meio de técnicas de extração convencionais por apresentar baixa recuperação do metal de interesse (KARIMI, 2010); (UBALDINI, 2000).

A lixiviação microbiana do metal ou biolixiviação é baseada na capacidade de um grupo especial de bactérias acidófilas e quimiolitotróficas em oxidarem minerais sulfetados. É considerado um processo biológico que envolve a ação de micro-organismos capazes de utilizar minérios como fonte de energia para o seu crescimento e metabolismo. O resultado da

atividade destes micro-organismos é a solubilização de metais e a produção de ácido. Os micro-organismos mais utilizados neste processo são bactérias capazes de suportar condições extremas de pH, altas concentração de metais e também temperatura como as do gênero *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus* e *Sulfobacillus*. Elas conseguem sobreviver neste tipo de ambiente pois utilizam o minério como nutriente para o seu metabolismo. Nos minerais que contem ouro, elas catalisam a oxidação das matrizes sulfetadas tornando o ouro acessível para o processo de dissolução durante a cianetação (BOON *et al.*, 1995).

A *Acidithiobacillus ferrooxidans* é considerada a espécie acidófila mais importante na biolixiviação de metais e na dissolução oxidativa dos sulfetos minerais. Esta bactéria tem a capacidade de obter energia para seu crescimento através da oxidação de íons ferrosos, além das formas reduzidas de enxofre e sulfetos metálicos insolúveis. Ela utiliza a energia obtida da oxidação dos íons ferrosos para o seu crescimento metabólico e assimila gás carbônico para formar biomassa (BEVILAQUA *et al.*, 2003)(NAPGAL *et al.*, 1997).

Outra bactéria utilizada em processos de biolixiviação é *Acidithiobacillus thiooxidans*. Este micro-organismo extremamente acidófilo apresenta um grande valor para a biomineração devido a sua vantagem em produzir quantidades consideráveis de ácido através da sua capacidade de oxidar enxofre elementar e seus compostos reduzidos (MARRERO *et al.*, 2015).

Os processos de recuperação de ouro podem apresentar problemáticas devido ao tamanho das partículas, ao baixo conteúdo e a forma de ocorrência ou a natureza do ouro no minério. Além disso, quando se trata da aplicação de biooxidação como pré-tratamento, alguns fatores podem ser limitantes do processo, como o pH, quantidade de elementos sulfetados no minério contendo ouro, os tipos de bactérias mais adequadas para o tratamento, entre outros parâmetros que requer atenção e maior estudo antes de serem escolhidos e aplicados. Por isso, o conhecimento das características mineralógicas do minério, a dimensão e liberação da partícula, teor do minério, solubilidade em cianeto, são algumas das características de fundamental importância para o desenvolvimento da melhor rota de extração e concentração do ouro e que devem ser levadas em conta na escolha do processo de extração. Desta forma, quase sempre é necessária a utilização de técnicas analíticas complementares como microscopia eletrônica, difração de raios X e digestão ácida, para entender a fundo as fases minerais da amostra em estudo, proporcionando assim a escolha da melhor rota de processamento economicamente viável. Vale ressaltar que é preciso avaliar se, com a maior

recuperação alcançada, os lucros obtidos serão maiores que os custos de extração e recuperação metálica (MÁSQUEZ *et al.*, 2006).

No Brasil, infelizmente, existem poucos trabalhos sobre biomineração do ouro e, principalmente sobre biomineração de minérios auríferos da região Amazônica. Dentro deste contexto, este trabalho pretende contribuir para o conhecimento e divulgação desta técnica aplicando a um minério aurífero da região Norte.

1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O processo industrial mais difundido de extração de ouro de minerais é o processo de cianetação. Este método de extração consiste na lixiviação de ouro da maioria de seus minérios e pode ser realizado em reatores, tanques, colunas ou pilhas, por meio de soluções diluídas de sais de cianeto como o cianeto de sódio (NaCN) menores de 0,3% em meio alcalino. O processo de cianetação fundamenta-se na formação de um complexo ouro-cianeto altamente estável, e posteriormente o metal precioso pode ser recuperado por processos de adsorção em carvão (CIP) ou cementação com pó de zinco (Merrill Crowe Process) (PINHEIRO, 2000).

No entanto, o método de cianetação além de tóxico e letal ao ser humano quando ingerido na concentração de 50-200 mg de cianeto, apresenta dificuldades na extração de ouro de certos tipos de minerais conhecidos como refratários. Estes minerais podem apresentar o ouro ligado a matrizes de espécies sulfetados como a pirita (FeS), arsenopirita (FeAsS) ou estibinita (Sb₂S₃), ouro associado a teluretos, e ainda ouro em material carbonáceo, este último afeta a recuperação de ouro pois a existência de material carbonáceo adsorve o complexo ouro-cianeto e compete com o carvão ativado durante o processo de recuperação. Dessa forma, uma das principais alternativas para a extração do metal precioso destes minérios encontra-se na necessidade de um pré-tratamento como a bioxidação para liberar o ouro para posterior cianetação e ainda reduzir elementos como cobre e ferro presentes na amostra mineral que consomem muito cianeto tornando o processo menos rentável (CIMINELLI, 1995)

No caso deste trabalho, a amostra mineral é um minério aurífero ao qual escolheu-se aplicar a consolidada técnica de bioxidação como pré-tratamento em biorreator afim de realizar um estudo comparativo entre três pré-tratamentos para verificar a avaliação do consumo de cianeto durante o processo de cianetação. Assim, será possível determinar se a

utilização do tratamento biotecnológico pode ou não reduzir o consumo de cianeto tornando o processo de recuperação de ouro mais eficiente e seguro.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O principal objetivo do presente trabalho é investigar o efeito de três rotas biotecnológicas como tratamentos de um minério de ouro proveniente da mina Divisão situado na divisa do Estado do Amapá com a Guiana Inglesa, utilizando a combinação de um processo biohidrometalúrgico (biooxidação) com o processo hidrometalúrgico tradicional (cianetação) para avaliar o consumo de cianeto durante o processo de cianetação.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Partindo-se da discussão levantada neste capítulo são definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização química e mineralógica do material;
- Analisar a capacidade de solubilização de cobre pelos sistemas dispostos na presença e ausência de bactérias;
- Avaliar a redução de cianeto durante a cianetação da amostra mineral e dos resíduos provenientes da biooxidação possibilitando assim um melhor rendimento no processo de extração de ouro.

1.3 SÍNTESE DO TRABALHO

O presente capítulo apresenta a motivação, a justificativa e os objetivos deste trabalho e as contribuições do mesmo para a comunidade científica interessada no assunto.

O capítulo 2 é dedicado a uma revisão das principais características do ouro, suas aplicações e processos de extração e recuperação. É dada também uma atenção aos tipos de processos de extração de ouro já estabelecidos na literatura, abordando suas especificações, principais aplicações, vantagens e desvantagens, além das contribuições na literatura que abordaram estas tecnologias. São feitos comentários sobre: a importância do ouro na

sociedade; o cenário mundial de metais preciosos bem como o cenário brasileiro e principalmente a região amazônica; a aplicação de processos hidrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos na recuperação do metal precioso; e como o processo biológico pode auxiliar processos convencionais como a cianetação, o qual é um assunto de interesse principalmente na indústria de biomineração de metais preciosos.

O capítulo 3 trata dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas no estudo do processo de recuperação de ouro por meio de ensaios de biooxidação em biorreatores seguidos do processo de extração de ouro por cianetação em reator.

O capítulo 4 apresenta a discussão dos resultados obtidos da metodologia experimental utilizada na etapa de tratamento biotecnológico por biooxidação em biorreator para posterior realização do processo de cianetação, além da comparação desses resultados com os encontrados na literatura.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e as sugestões de atividades que podem ser realizadas em trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 OURO

O metal ouro é um elemento químico de símbolo “Au”, número atômico 79 que está situado no grupo onze da tabela periódica e apresenta massa atômica 197 u. Na natureza, o ouro é produzido a partir da colisão de duas estrelas de nêutrons. Ele é um elemento nativo, com dureza entre 2 ½ e 3 na escala de Mohs, peso específico de 19.3 g/cm³, brilho metálico e superfície de fratura rugosa (PELLANTE, 2000).

A palavra ouro é derivada da palavra em latim aurum que significa “brilhante ao amanhecer.” O uso do ouro remonta tempos antigos, antes de 3400 aC. Historicamente, este metal sempre representou riqueza e poder na sociedade. Estudos relatam que antigamente, nas grandes praças comerciais da Europa, os exércitos agregavam grandes contingentes de tropas mercenárias que eram pagas com ouro. Na Espanha, a expectativa dos reis espanhóis ao saberem da notícia de descoberta de terras no ocidente (Américas) era que nestas terras tinham ouro. No México, a cobiça dos exploradores aumentou quando ocorreu a descoberta de ouro na região. De formas diferentes, o ouro tinha a sua importância na antiguidade, por exemplo, entre astecas e incas o metal apresentava importância religiosa, enquanto para os europeus era puramente econômica (ROJAS e MARTINS, 2010); (SAYED, 2012).

Ainda na antiguidade, o ouro, por ser maleável, era trabalhado e moldado em formas decorativas. Este metal era símbolo de riqueza e luxúria, um exemplo está no túmulo de Tutancâmon, descoberto em 1922 pelo arqueólogo Howard Carter Inglês, este túmulo é coberto de figuras e objetos funerários de ouro, o que representava na época um verdadeiro tesouro (ROENICK, 2013).

O ouro ocorre principalmente no estado elementar em de forma de pepita (Figura 1), e finamente disseminado em minerais (Figura 2) formadores de rochas, como carbonatos, silicatos, sulfetos, teluretos e óxidos (KONDOS *et al.*, 1995). É o mais maleável e o mais dúctil dos metais, permitindo obter até 2.000 metros de fio com apenas um grama de metal. É ótimo condutor de calor e eletricidade. Ele é solúvel em água régia (mistura de ácido nítrico e

ácido clorídrico) e em solução contendo cianetos. A sua pureza é medida em quilates, por exemplo na forma pura apresenta 24 quilates, o que o torna mole demais para ser usado em joalherias. Por isso, o ouro é misturado com um ou mais metais como, por exemplo, a prata e o cobre, garantindo, assim, a durabilidade e o brilho à joia (ROJAS, 2009).

Quando este metal é encontrado na natureza associado a outros minerais, eles apresentam cinco classificações diferentes as quais podem ser vistas na Tabela 1. As duas principais classificações são: ouro associado a quartzo e outros silicatos (ouro em minérios não sulfetados) e ouro associado a sulfetos (ouro em minérios sulfetados) (MARSDEN e HOUSE, 2006).

De forma geral, por apresentar características como ductilidade e maleabilidade, este metal precioso é bastante utilizado na fabricação de joias, indústrias de alta tecnologia e aplicações médicas e odontológicas devido as suas propriedades físicas e químicas únicas. Durante as últimas quatro décadas, quantidades consideráveis de ouro têm sido utilizadas como componentes eletrônicos, em circuitos elétricos nos microprocessadores e indústrias elétricas, tendo em conta a sua excelente condutividade elétrica, baixa resistência elétrica de contato para a inserção de conexões e excelente resistência à corrosão. No entanto, a sua maior importância está na sua utilização como reserva monetária das nações mundiais (ROJAS e MARTINS, 2010).



Figura 1. Imagem representativa de uma pepita de ouro. Fonte: LUMEPA, 2010

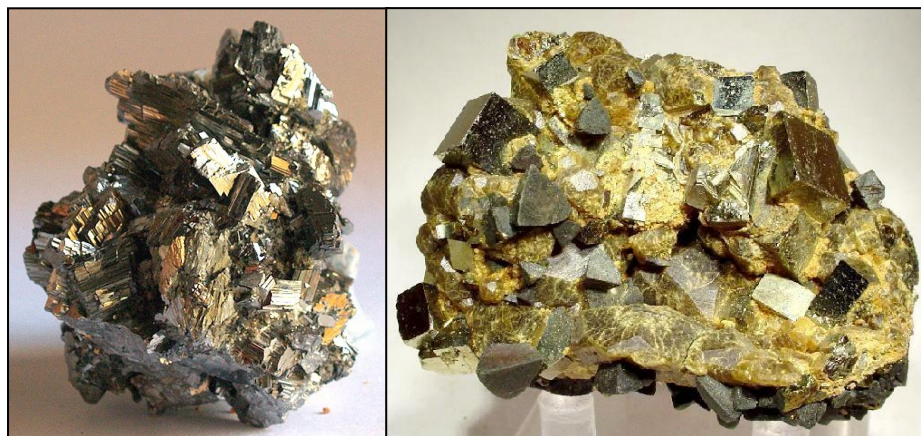


Figura 2. Imagem representativa: A) um minério de arsenopirita, B) um minério de calcopirita.

Ambos contem ouro. Fonte: CHEMWIKI, 2015

Tabela1. Classificação dos tipos de minerais de ouro.

Classificação	Descrição
Ouro Nativo (minerais não sulfetados)	Ouro associado a minerais de ganga (quartzo e outros silicatos). Possui formato arredondado, conhecido como <i>nugget</i> .
<i>Electrum</i>	Ouro associado a prata formando uma liga metálica com coloração amarelo pálido. Também conhecido como ouro branco. É produzido artificialmente.
Teluretos de ouro	Ouro associado a teluretos formando compostos complexos como a silvanita $((Au,Ag)_2Te_4)$ e calaverita $(AuTe_2)$. Coloração entre tons branco, cinza e preto.
Outros minerais de ouro	Ouro associado ao bismuto como o mineral maldonita (Au_2Bi) . Possui coloração entre cobre e vermelho. É pouco solúvel em soluções contendo cianeto.
Ouro com sulfetos (minerais sulfetados)	Ouro associados a minerais sulfetados conhecido como mineral refratário. Ouro encontra-se em quantidades de partículas ultrafinas presentes dentro de grãos de sulfeto. Exemplo: Arsenopirita e Pirita.

Fonte: Adaptado de Marsden e House (2006)

Quando se trata de processos para extrair este metal, as características do depósito do minério, juntamente com suas associações minerais, irão determinar os métodos de extração e concentração do ouro. Marsden e House (2006) afirmam que cada depósito mineral é único devido à alguns fatores como:

- Modo mineralógico de ocorrência do ouro;
- Distribuição do grão de ouro;
- Tipo de mineral de ganga e mineral hospedeiro;
- Distribuição granulométrica dos grãos do mineral de ganga e mineral hospedeiro;
- Associações minerais;
- Variações dos itens citados acima dentro de um depósito e com o tempo.

2.2 OURO E O CENÁRIO MUNDIAL

A indústria mineral no mundo inteiro conta com uma série de variáveis que devem ser compatíveis para que haja ambientes de investimentos para sua viabilidade. Ela é cíclica, de intensivo capital, com praticamente ausência de opções de escoamento, apresenta dispêndio intensivo de capital e não define seus preços de comercialização, além de apresentar elevados riscos ambientais e sociais. Dentro deste contexto, os cinco países que apresentam as maiores economias mundiais ligadas a indústria mineral são Rússia, Estados Unidos, Brasil, China e Índia. Periféricamente há ainda Canadá, Austrália e Indonésia (SILVA, 2012).

De acordo com diversas pesquisas, quando se trata da indústria mineral aurífera, a qual ao longo do século 19 provocou grande mobilidade populacional e expansão de fronteiras econômicas em países como os Estados Unidos, Austrália e no continente africano, os principais produtores mundiais de ouro (Tabela 2) são a China, Austrália, Rússia e Estados Unidos. Também são produtores a África do Sul, Peru e México. De acordo com os dados da Mineral Commodities Summaries, a China se destacou em 2014 como o maior país produtor de ouro com uma produção de 450 t, e alcançou o mesmo posto em 2013 quando produziu 430 t, de fato, a produção mineral da China consolidou o país como líder mundial na mineração de ouro. Neste cenário, o Brasil ainda aparece em uma posição mais baixa com uma produção de ouro 70-71 t/ano, porém com grande potencial para aumentar essa performance.

Tabela 2. Representação dos principais países produtores de ouro no período de 2013 a 2014.

País	Produção de Ouro (t)	
	2013	2014
China	430	450
Austrália	265	270
Rússia	230	245
Estados Unidos	230	211
África do Sul	160	150
Peru	151	150
Canadá	124	60
Uzbequistão	98	102
México Uzbequistão	98	92
Gana	90	90
Brasil	71	70
Indonésia	61	65
Papua-Nova Guiné	57	60
Chile	51	

Fonte: Adaptado de Mineral Commodities Summaries (2014)

O ouro é considerado um símbolo de riqueza material. O preço do ouro no mercado internacional sempre está atrelado, historicamente, às variáveis destoantes de outros metais, como os fatores políticos determinando, com exclusividade, seus preços. Ele é medido internacionalmente em onça troy sendo que 1 (uma) onça troy equivale a 31,1034768 gramas de ouro. Dados históricos mostram que em 1934, os Estados Unidos fixaram o preço da onça em US\$ 35, permanecendo este valor até 1965. A partir daí, fatos políticos e monetários ocorridos no mundo, fizeram com que houvesse dois reajustes no preço oficial deste metal, passando para US\$ 38 e US\$ 43 a onça, respectivamente nos anos de 1971 e 1973. No início dos anos 70, a abertura das principais bolsas de valores hoje conhecidas nos maiores centros de comercialização (Londres, Zurique, Nova York, Hong Kong etc.) passaram a ditar a cotação do metal, baseando-se na lei da oferta e demanda (SILVA, 2012).

Nos últimos 10 anos, o preço do ouro (Figura 3) variou de forma assustadora, subindo de aproximadamente 250 dólares americanos por onça troy para até 1.200 dólares.

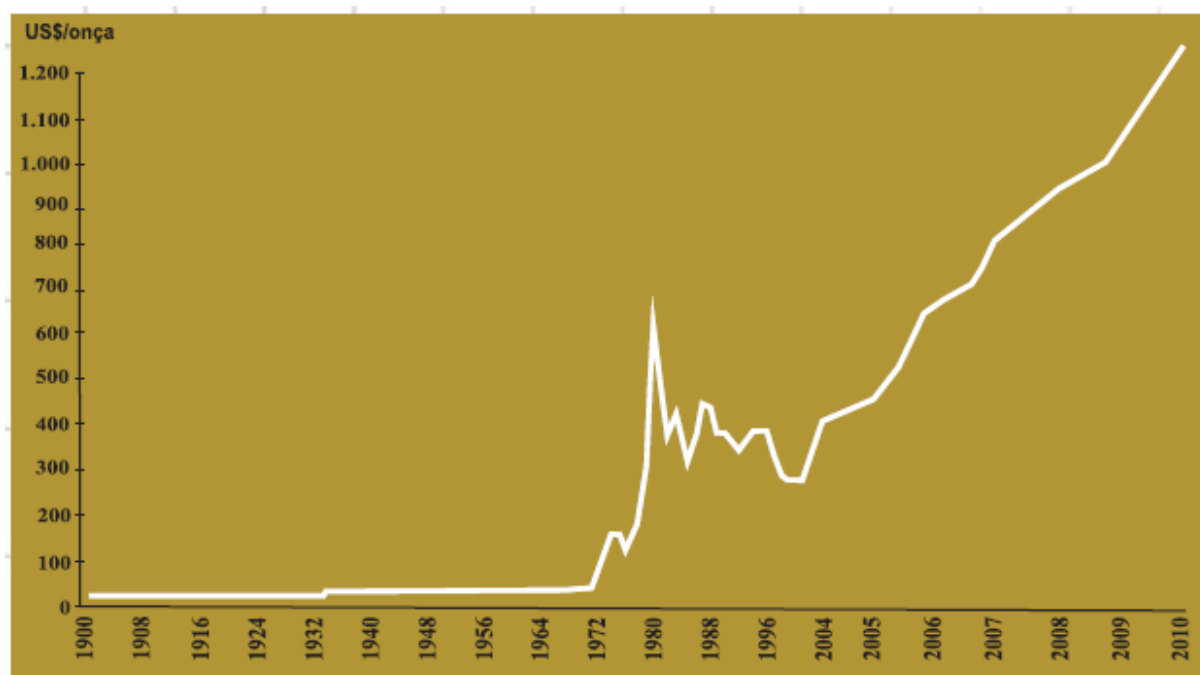


Figura 3. Cotação do ouro no cenário internacional. Fonte: SILVA, 2012

Sobre a extração de ouro no mundo, George (2010) afirma que a extração mundial de ouro em 2009 foi 6,5 % maior do que a de 2008 (de 2.290 t em 2008 para 2.450 t em 2009). Segundo, Klapwijk (2010) 165.600 t de ouro foi o valor estimado para as extrações ocorridas até 2009, onde: 28.900 t estão em posse dos bancos centrais, 29.600 t foram aplicados em investimentos privados, 83.700 t foram destinadas a fabricação de joias; 19.800 t concentram-se em outros produtos; e as 3.600 t restantes não foram contabilizadas em nenhuma das áreas citadas.

Em 2009, seguindo a tendência dos últimos nove anos, a produção mineral americana de ouro caiu. A extração diminuiu para 223.000 kg, 4 % menor do que em 2008. Contudo, o valor da produção aumentou para US\$7 bilhões, um aumento de 7 % em comparação com 2008 (GEORGE, 2010).

Indiscutivelmente, a demanda por ouro é amplamente dispersa em todo o mundo, assim como os processos de recuperação e extração deste metal.

2.3 OURO E O CENÁRIO BRASILEIRO

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (2015), o Brasil é detentor de um território com extensão continental e de notável diversidade geológica propícia à existência de jazidas de vários minerais (Figura 4), algumas de classe mundial, o que permitiu a sua posição de destaque no cenário global, tanto em reservas quanto em produção mineral, tendo atingido no ano de 2014 o valor de US\$ 40 bilhões, o que representou cerca de 5% do PIB Industrial do país. O país tem a mineração como um dos pilares da sua sustentação econômica. No comércio Exterior, a indústria extrativa mineral contribuiu com mais de US\$ 34 bilhões em exportações de minérios, mas o destaque não foi do ouro e sim do minério de ferro responsável por US\$ 25,8 bilhões deste valor.

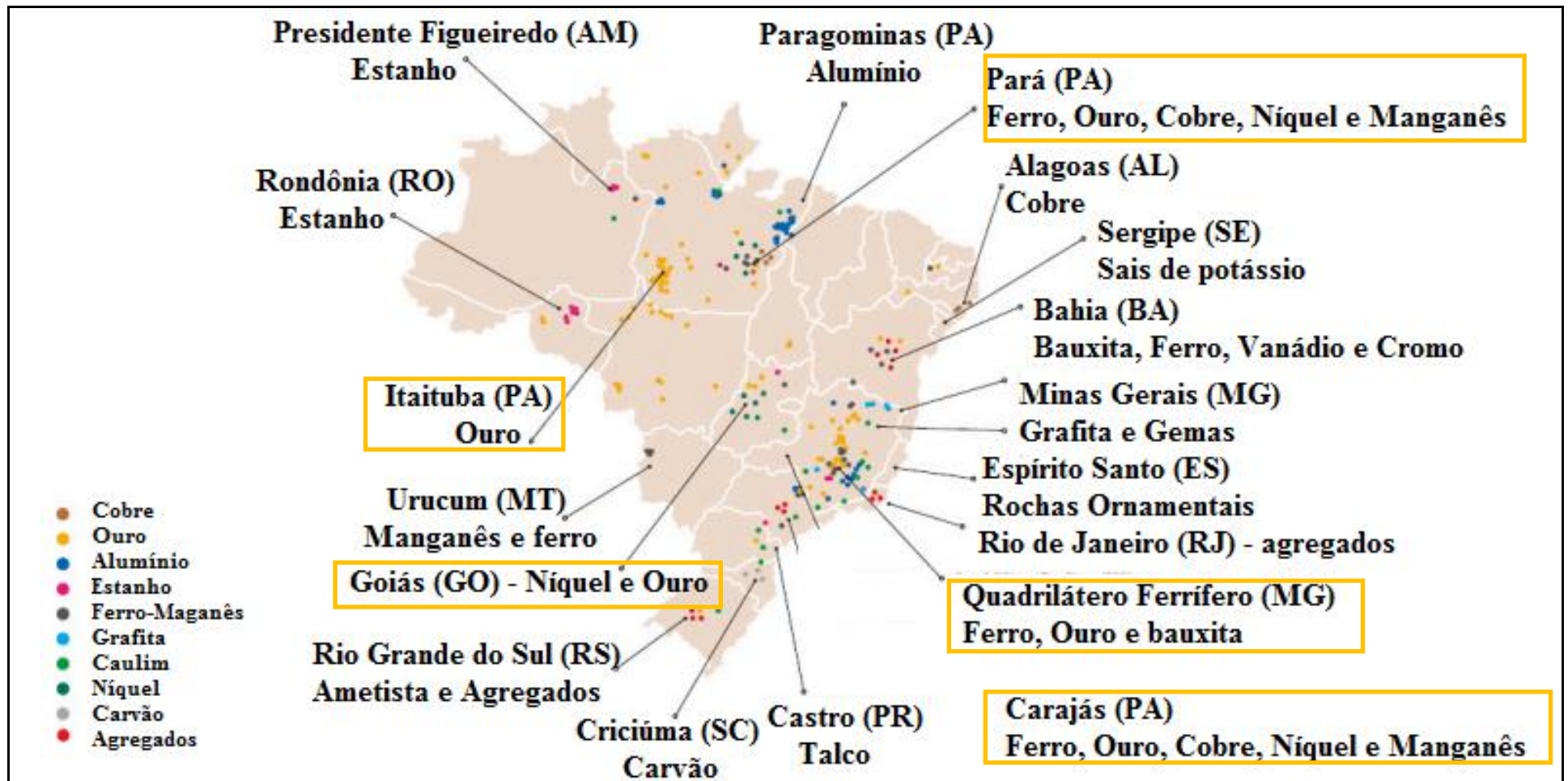


Figura 4. Mapa representativo dos principais depósitos minerais do Brasil, as cidades destacadas apresentam depósitos auríferos. Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro de Mineração (2015).

Em relação à situação aurífera brasileira, conforme o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), o Brasil já ocupou a posição de maior produtor mundial de ouro ao longo do século 18, declinando nos séculos seguintes em função do esgotamento dos depósitos aluviais e problemas técnicos na exploração de jazidas subterrâneas. A descoberta de novas jazidas pontuais, como a de Serra Pelada, no Pará, provocou uma nova corrida do ouro, até o esgotamento dos veios existentes. No Brasil e em outros países a produção divide-se entre a indústria extrativa e a produção artesanal, levada adiante por garimpeiros (DNPM, 2015).

Em estudos realizados pelo IBRAM (2013), o Brasil já chegou a corresponder a 4,5% do negócio global de ouro na década de 80. No cenário mais atual, a sua produção mundial está em torno de 2,55%, vale ressaltar que 63,3% da produção brasileira gira em torno de minério de ferro, enquanto o ouro corresponde a 4,3% dos negócios no país.

No Brasil, a produção de ouro cresceu cerca de 10 % no ano de 2008 (60 t – 2009, 54 t – 2008). Fato que ocorreu devido ao crescimento de 88 % na produção de ouro da mina da empresa Kinross em Paracatu. Outra empresa de mineração que também obteve aumento na produção de ouro foi a Anglo Gold Ashanti Mineração, que produziu 10.200 kg de ouro, cerca de 3 % a mais do que em 2008 (GEORGE, 2010); (KINROSS, 2010).

Dentro deste contexto, o Brasil, por sua diversidade mineral e privilegiada extensão continental, ocupa posição de destaque pela reconhecida vantagem comparativa de suas jazidas e minas de classe internacional. Graças a esses fatores, o país posiciona-se competitivamente no mercado internacional de commodities minerais, disputando com Austrália, Canadá, Estados Unidos, Rússia, China e África do Sul espaços e nichos de grandes reservas minerais. É nesse ambiente que o Brasil se projeta com as províncias minerais de Carajás, Mapuera (Pitinga), Estanífera de Rondônia, Quadrilátero Ferrífero, etc (IBRAM, 2013).

No detalhamento da balança comercial de exportações no período de 2012 a 2014 (Tabela 3), é possível observar que o ouro está entre os principais produtos minerais exportados quando se trata do cenário nacional ocupando a posição de 2º lugar acima até mesmo do cobre e da bauxita.

Tabela 3. Detalhamento da balança mineral dos produtos de origem mineral exportados no Brasil no período de 2012 a 2014.

Produtos de Origem Mineral	2012	2013	2014
Ferro	30.989,3	32.491,5	25.819,1
Ouro	2.664,0	2.668,1	2.322,7
Ferronióbio	1.811,1	1.606,4	1.735,5
Cobre	1.510,6	1.826,0	1.805,3
Pedras Nat. e Revest. Ornamentais	1.060,4	1.302,1	1.276,8
Bauxita/Minério de Alumínio	325,2	340,0	272,4
Manganês	201,1	262,5	229,5
Caulim	236,3	224,8	209,9
Outros	501,8	436,3	584,3
Totais	39.299,7	41.157,6	34.255,4

Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro de Mineração (2015)

*Valores em milhões de US\$ FOB²

De acordo com Veiga *et al.* (2002), o ouro está intimamente ligado a história brasileira. Na mineração nacional se destacam quatro grandes ciclos do ouro: o primeiro, de 1500 a 1700, o segundo entre 1700 e 1800, o terceiro de 1800 a 1900, e o último de 1980 até os dias atuais, e a maioria deles definidos na Amazônia.

Monteiro (2005) afirma que no período em que se assistiu a corrosão da base de sustentação do regime militar e sua queda, ocorreu grande uma elevação no preço do ouro no mercado mundial, impulsionando a valorização deste metal na Amazônia com destaque para dois Estados: Pará e o Amapá. Na Figura 5, é possível ver as reservas de ouro nos Estados do Pará e do Amapá. A dinâmica pela busca de ouro em nestes estados foi marcada, principalmente, pelo choque entre empresas mineradoras e garimpeiros.

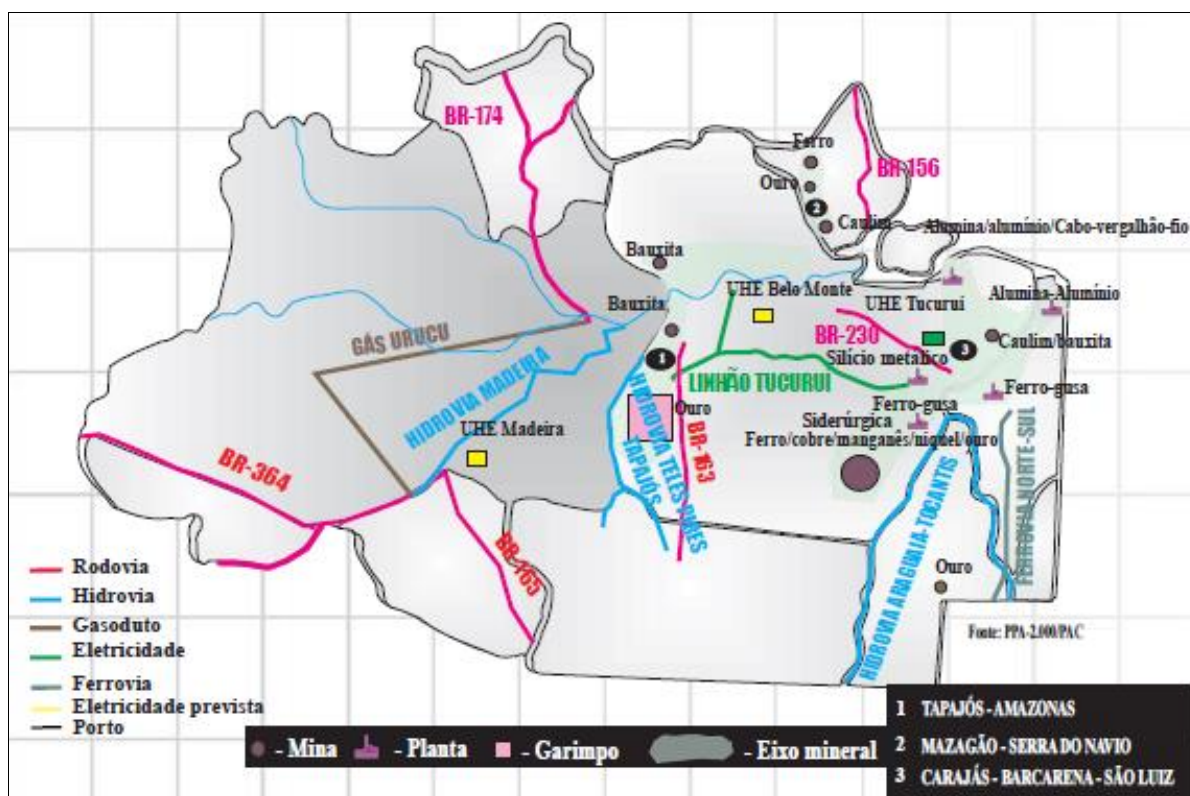


Figura 5. Mapa representativo da distribuição de reservas de ouro na região Amazônica, com destaque para os Estados do Pará e do Amapá. Fonte: MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2015.

A corrida de ouro na Amazônia foi intensificada pela descoberta de Serra Pelada no Estado do Pará, em janeiro de 1980, com a notícia de que haviam encontrado ouro nesta região, houve grande corrida de pessoas para o local chegando a reunir mais de 5 mil pessoas atrás de ouro. A partir da Serra Pelada, os garimpeiros se espalharam pela Amazônia e chegaram a produzir cerca de 100t de ouro por ano (VEIGA *et al.*, 2002).

Várias mineradoras de ouro surgiram no início da exploração de ouro na região Amazônica. Em 1982, a mineradora Novo Astro (MNA) adquiriu direitos minerários de áreas de garimpo no Estado do Amapá, conflitando com mais de 1000 garimpeiros na região. Em seguida a mineradora transferiu seus direitos minerários para a Cooperativa de Mineração dos Garimpeiros do Lourenço (Coogal). Na década de 90, ainda no Amapá, outra mineradora chamada Mineração Água Boa iniciou sua exploração em uma mina situada na cidade de Mazagão e encerrou suas atividades depois de 5 anos (MONTEIRO, 2005).

O Pará é tradicionalmente um produtor de ouro de origem garimpeira, tendo como principal ícone o Tapajós. Na década de 80, a Serra Pelada apresentou grande produção, mas depois arrefeceu e somente a região de Colossus permaneceu explorando ouro e outros metais. Na década de 90, em Carajás, uma empresa mineradora explorou ouro com o projeto Igarapé Bahia, e atualmente a mineradora produz o metal ouro como subproduto do cobre em suas minas na região. Outra região produtora é o Tapajós, que funciona desde 1958 com a sua maior produção em torno de 208,6 toneladas de ouro. Entretanto, grande parte do ouro extraído em terras paraenses sempre foi comercializada de maneira informal, principalmente até o final da década de 80 (SILVA, 2012).

O Estado do Pará ganhou notoriedade nacional e internacional, na segunda metade do século passado, graças à sua extraordinária produção de ouro. Recentemente, foram divulgados dados de que este estado é o detentor de alguns dos mais importantes distritos auríferos do país e está iniciando o segundo ciclo do ouro, este com uma importância econômica provavelmente muito superior ao primeiro. Neste novo cenário o ouro será produzido através da mineração industrial e não mais pela atividade extrativa manual (garimpagem). Em Belém, o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), vinculado ao Ministério de Minas e Energia, dispõe de números que confirmam a nova corrida ao ouro no Estado do Pará em alguns municípios, entre eles está Altamira, Eldorado dos Carajás, Marabá e Parauapebas (CAHÉTE, 1995)

O saldo do setor mineral brasileiro tem grande contribuição de um estado da região Amazônica: o Estado do Pará, com cerca de 37% de contribuição. É possível ver o detalhamento da balança mineral e comercial no cenário regional paraense na Tabela 4, o qual apresenta ouro na lista dos bens minerais exportador pelo Estado do Pará, mesmo em pouca quantidade. Ainda é possível confirmar o destaque deste Estado na mineração nacional com os dados de exportação de cobre em 2014 que representou 75,7% das exportações do metal no país juntamente com 29% de exportações do minério de ferro (IBRAM, 2015).

Tabela 4. Detalhamento da balança mineral e comercial do Estado do Pará em 2013 e 2014.

Bens Minerais/Ano	2013	2014
Exportações Brasileiras	240.033,6	225.100,9
Exportações PA	15.852,1	14.259,5
Brasil Exportações de Bens Minerais Primários	41.157,6	34.255,4
PA Exportações de Bens Minerais Primários	11.922,8	9.482,8
Minério de Ferro	9.862,9	7.466,6
Cobre	1.338,8	1.366,6
Alumínio	240,3	224,1
Caulim	221,7	206,7
Manganês	210,8	176,2
Ouro em barras	41,4	37,8
Outros	6,9	4,8

Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro de Mineração (2015).

*Valores em milhões de US\$ FOB

A mineração é uma das principais atividades econômicas do Estado do Amapá, tendo desempenhado um importante papel no processo de desenvolvimento deste território. Além de ostentar o título de estado mais preservado do país, o Amapá abriga recursos naturais minerais importantes em seu subsolo. Pouco mais de 71 % de seu território está assentado em terrenos geológicos antigos de grande geodiversidade, onde aproximadamente entre 7% a 21%³ são potenciais hospedeiros de depósitos minerais importantes, como o de manganês em Serra do Navio, ouro em Lourenço, ferro e ouro em Amapari, cromo, ferro e ouro no Vila Nova, além de outros menos conhecidos. Diante desta potencialidade mineralógica, o governo brasileiro desde 1972 tem financiado diversas campanhas de pesquisa e mapeamento geológico, porém, o nível de conhecimento ainda é incipiente, devido a escala dos mapeamentos realizados. Os principais distritos mineiros deste estado podem ser visto na Figura 6.

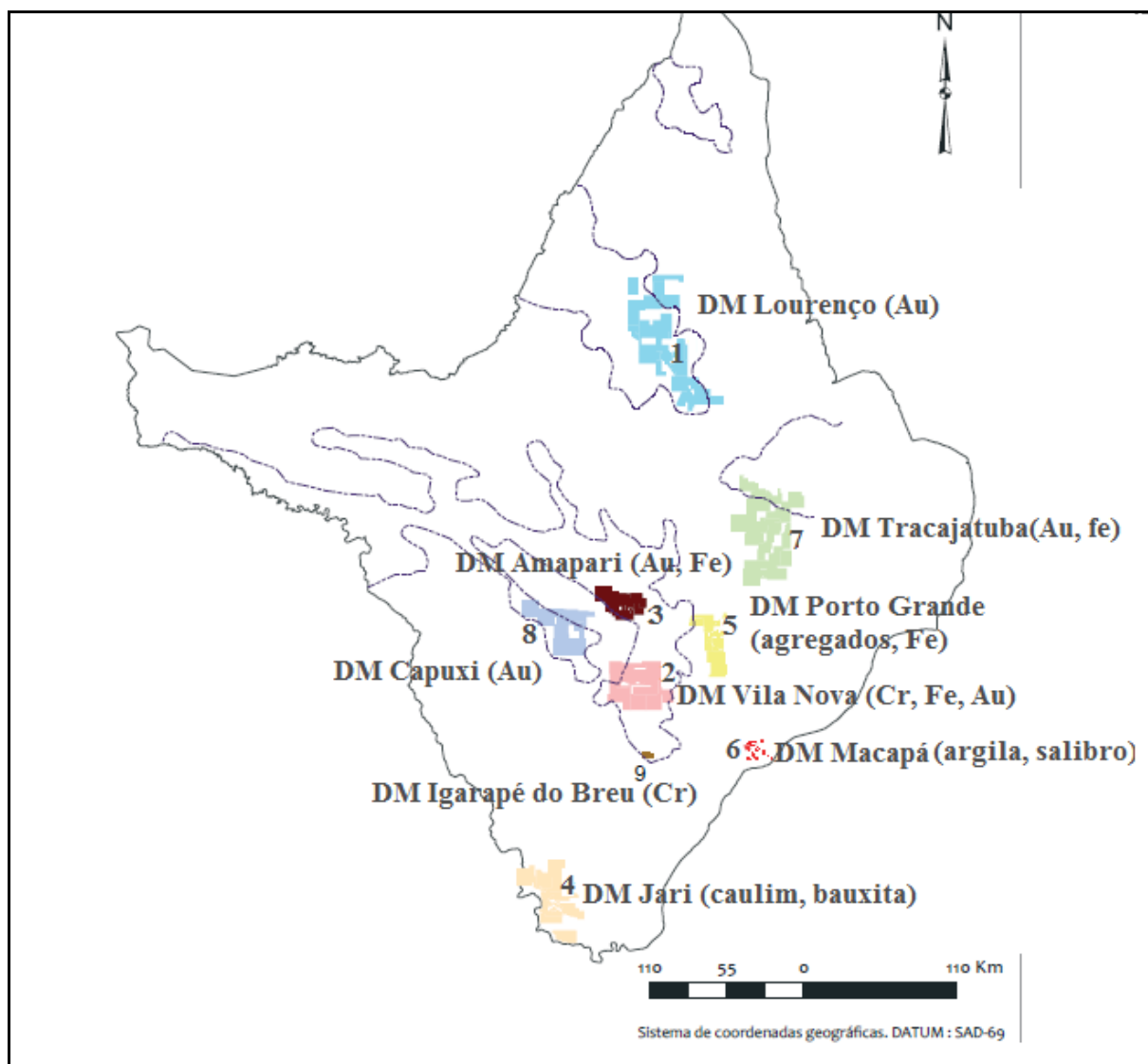


Figura 6. Mapa representativo dos distritos mineiros do Estado do Amapá. Fonte: Adaptado de Oliveira (2010).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a comercialização de minérios no estado amapaense atingiu, em 2008, valor líquido de aproximadamente R\$ 400 milhões, sendo advinda principalmente de minerais de ouro e ferro (GONÇALVES, 2009). Neste contexto, alguns municípios amapaenses surgiram devido à forte influência das atividades de mineração que existiam ou existem em suas regiões, como é o caso de Serra do Navio, Pedra Branca do Amapari e Calçoene (SIMÕES, 2009).

No Estado do Amapá, a extração de ouro na forma de garimpo iniciou com a descoberta de ouro no distrito de Lourenço mais precisamente no município de Calçoene. Diversos estudos relatam a existência de reservas de ouro no município de Mazagão e ainda na região de divisa entre o Estado do Amapá e a Guiana Francesa. Neste contexto, a

mineração no Estado do Amapá pode ser dividida em dois momentos: um primeiro onde predomina a extração artesanal de ouro e um segundo com a entrada da indústria extrativa mineral. Ao longo desta história, a mineração experimentou períodos de altos e baixos, ainda sim, esteve e continua desempenhando papel importante no contexto socioeconômico amapaense (OLIVEIRA, 2010)

Durante décadas o território amapaense foi disputado pelo Brasil e pela Guiana Francesa, e esta disputa tornou-se acirrada, principalmente, na década de 80 com as descobertas de ouro em regiões próximas ao Oiapoque (região de fronteira entre os dois países). Ainda nesta década, a garimpagem de ouro secundário foi intensa na região, principalmente nos locais conhecidos como “Mineiro” (principal), “Mandiocal”, Bananal e Buracão (SIMÕES, 2009).

Existem vários estudos sobre a geologia do território amapaense. A mineralização é do tipo hidrotermal, disseminada em quartzitos, formação ferrífera bandada e actinolita-xistos, com o metal ouro associado aos seguintes sulfetos: pirita, pirrotita e calcopirita. A reserva estimada era pouco superior a 6,8 ton de Au. Dados da Beadell Resources (2009) destacam que a mineralização de ouro nesta região também está associada a veios de quartzo de 1,4 m a 13 m de largura; hospedados em sericita-quartzito alterado que se estende por 1600 metros, com teor variando de 1,6 a 3,8 g/t de Au (CARVALHO *et al.*, 1994).

Faraco *et al.* (2005) destacam que a mineralização aurífera do distrito mineiro de Amapari está hospedada em metavulcano-sedimentos (fácies anfi bolito) em zona de contato com um biotita sienogranito (Granito Amapari). Estudos no prospecto Campo Taperebá revelaram que a intrusão na sequência vulcano-sedimentar provocou a formação de escarnitos e hornfels. Estes últimos, preferencialmente utilizados para a disseminação de sulfetos com ouro associado, sobretudo, nas formações ferríferas bandadas (BIF's) escarnitizadas. Há também a ocorrência secundária em BIF's saprolitizados presentes no manto de enriquecimento supergênico com espessuras de 40 a 100 m e com teor de corte de 0,4 g/ton de Au. No final de 2005 a empresa Mineração Pedra Branca do Amapari - MPBA iniciou processo de lavra do material oxidado superficial com teor médio do minério de 2,20 gramas/tonelada (TAVARES *et al.*, 2005).

De acordo com Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), o estudo da exploração de ouro no Amapá apresenta algumas dificuldades pois a maioria das reservas e jazidas de ouro encontram-se em áreas bloqueadas como unidades de conservação (PARNA do Tumucumaque, RDS Iratapuru, etc.), terras indígenas (Waiãpi e Uaçá) e na Reserva

Nacional do Cobre e Associados - RENCA. Assim, é necessário o requerimento de processos de pesquisas para o minério de ouro, os quais muitas vezes são indeferidos ou deferidos após anos (SIMÕES, 2009).

A intensa extração de ouro no território amapaense utilizando a garimpagem gerou alguns impactos como desmatamentos e queimadas; alteração nos aspectos qualitativos e no regime hidrológico dos cursos de água; queima de mercúrio metálico ao ar livre; desencadeamento dos processos erosivos; mortalidade e fuga de animais; e ainda, a contaminação de corpos de água superficiais e subsuperficiais durante a lavra, beneficiamento e disposição do minério e mesmo após o encerramento das atividades através da geração de drenagens contaminadas. Isto propiciou a extração de ouro utilizando a cianetação (POLETO, 2010).

O Amapá experimentou a corrida do ouro, tanto com a garimpagem como com a extração industrial, estas atividades contribuíram com formação socioeconômica e possibilitaram avanços econômicos e estruturais ao Estado. No século atual, a atividade garimpeira ainda ocorre em diversas localidades do Estado do Amapá como no distrito de Lourenço no município de Calçoene, no garimpo do Gaivota em Porto Grande e no rio Cupixi em Pedra Branca do Amapari, porém muitos garimpos também foram desativados como é possível observar na Figura 7 (SILVA, 2014).

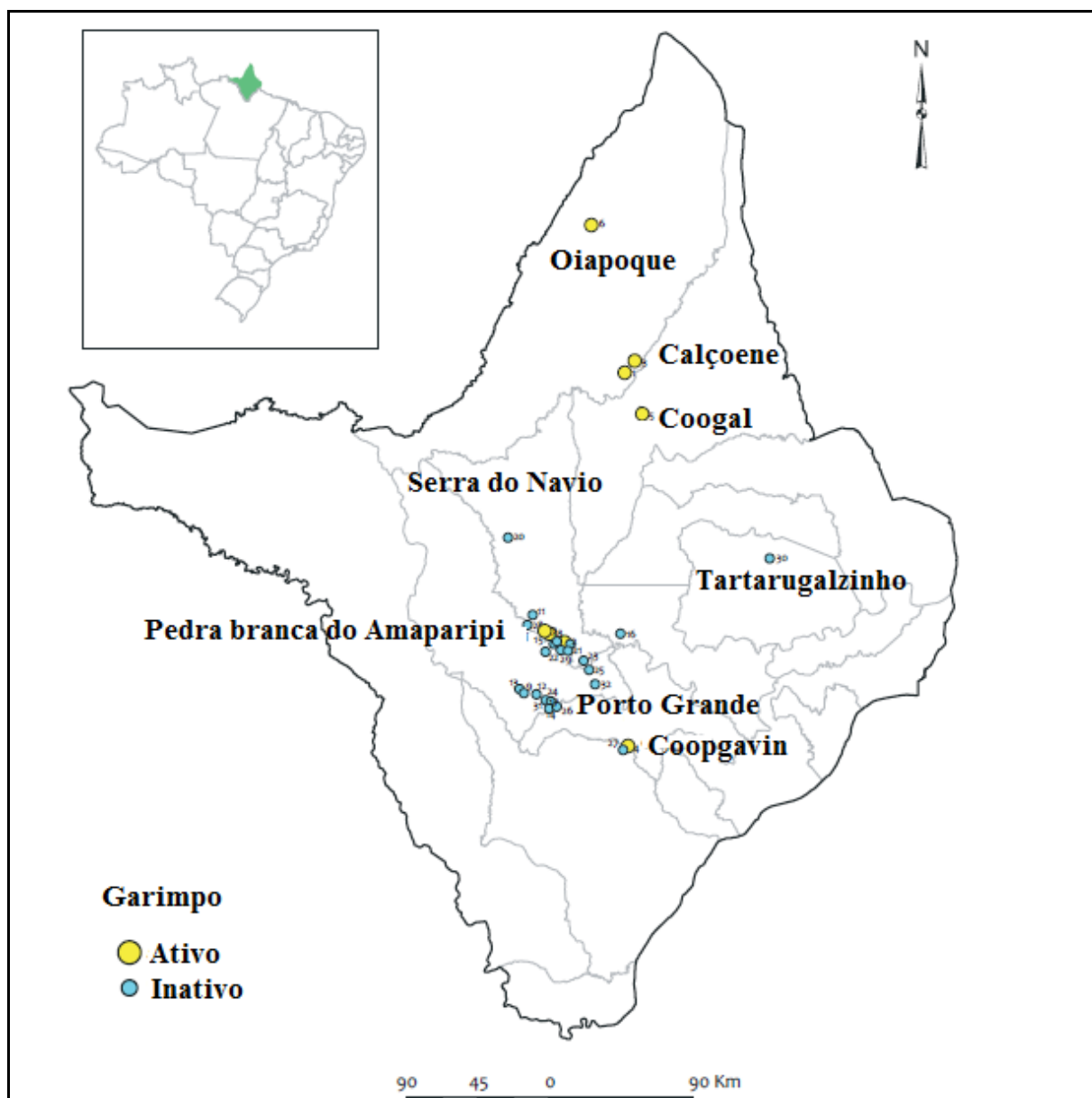


Figura 7. Mapa representativo dos garimpos ativos e inativos nos anos de 2008 e 2009 no Estado do Amapá. Fonte: Adaptado de Oliveira (2010).

Neste cenário, o objetivo do Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM – 2030) do governo federal é o incremento na produção de commodities da indústria de base mineral brasileira para atender ao consumo interno e às exportações de minérios como ferro, cobre e ouro. No caso do ouro o objetivo é que até 2030 se produza anualmente 200 toneladas deste metal.

2.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE OURO

A rota de processo escolhida para a extração do ouro depende da mineralogia do minério, entre outros fatores concorrentes. A escolha do melhor método de extração está baseada no conhecimento da formação do depósito e de quais são os outros minerais associados. Assim, de acordo com as características do minério, tais como teor, solubilidade em cianeto, dimensão e grau de liberação da partícula, a melhor rota deverá ser escolhida (ROENIK, 2013).

Lins (2004) afirma que as partículas livres de ouro de tamanho maiores que 200 μm podem ser recuperadas, de forma eficiente, por métodos gravimétricos. Quando o ouro está associado a sulfetos, o processamento mais comum inclui a cominuição do minério e subsequente liberação, seguida de uma etapa de flotação antes da cianetação. Com os minérios de natureza refratária é comum o emprego de ustulação ou lixiviação à pressão ou bacteriana antes da cianetação (CIMINELLI e GOMES, 2002).

No processo de recuperação, metais brutos são convertidos em metais preciosos por dissolução repetida, filtração, concentração e redução. Metais preciosos em bruto são submetidos ao processo de refinamento para melhorar o seu grau de pureza para mais de 99,9%. No caso de fontes secundárias de ouro como os minérios auríferos, há uma série de tecnologias de controle para a recuperação de ouro a partir destas fontes secundárias, como o processo de cominuição, classificação e concentração (SYED, 2012).

Os processos Pirometalúrgicos tornaram-se métodos convencionais para recuperar o ouro de minérios e fontes secundários desde há três décadas. Como exemplo destes processos estão a incineração, fundição em um forno a arco de plasma ou de altos-fornos, sinterização, fusão e reações em fase gasosa a temperaturas elevadas. Nestes processos, as fontes minerais contendo o ouro são concentradas em etapas anteriores como a flotação e em seguida são queimadas num forno de alta temperatura. Com o calor alguns minerais são removidos ou volatilizados, ou ainda podem ser convertidos em escórias (SYED, 2012).

O primeiro relato de um método Hidrometalúrgico utilizado na recuperação de ouro veio com a utilização de reações envolvendo metais inferiores em ouro, onde algumas dessas reações envolviam soluções aquosas. De acordo com Habashi (2005), as aplicações de processos Hidrometalúrgicos ocorrem desde o período de alquimistas quando a transmutação dos metais em ouro era sua ocupação principal. Estes processos consistem de uma série de lixívia ácidas ou cáusticas usadas para lixiviar material contendo ouro. As soluções são então

sujeitas a separação e procedimentos de purificação tais como precipitação de impurezas, extração por solvente, adsorção e troca iônica para isolar e concentrar os metais de interesse. Consequentemente, as soluções são tratadas por cementação, redução química ou cristalização para a recuperação de ouro (SAYED, 2012).

A Biohidrometalurgia tem apresentado grande potencial como uma tecnologia importante utilizada na recuperação de ouro. A compreensão dos processos bioquímicos envolvidos nos tratamentos de metais tem sido objeto de investigações crescentes durante os últimos 20 anos. A principal área da biohidrometalurgia utilizadas para a recuperação de ouro é biooxidação. A Biooxidação tem sido aplicada com sucesso na recuperação de ouro a partir sulfetos metálicos, que são os principais minerais associados com o ouro, e esta técnica utiliza reações assistidas por bactérias para melhorar a recuperação do metal precioso. A extração de ouro tem sido beneficiada em proporções significativas por este caminho (SAYED, 2012).

Existem várias técnicas aplicáveis a processos de recuperação de ouro, dentre as quais as principais industrialmente são (ROENIK, 2013); (CIMINELLI e GOMES, 2002); (CHAVES e LEAL FILHO, 2004):

- Concentração gravítica: processo onde as partículas de diferentes densidades, formas e tamanhos são separadas através da ação de forças da gravidade ou forças centrífugas. Equipamentos como o Jiggle, hidrociclone, concentrador espiral, concentrador centrífugo, mesa vibratória, caixa *sluice*, separam o ouro de outros minerais. A separação gravítica pode gerar o concentrado final, que segue para a fundição, ou gerar um concentrado que ainda passará por outra rota de extração (LINS, 2004).
- Flotação: processo onde as partículas são separadas através da geração de bolhas de ar e pela hidrofobicidade e/ou hidrofilicidade das partículas na polpa. A maioria das espécies minerais tem afinidade pela fase líquida apresentando, assim, o comportamento hidrofílico. Entretanto, é possível alterar esse comportamento com a adição de substâncias específicas na polpa; é a chamada hidrofobicidade seletiva. A espécie mineral onde a hidrofobicidade seletiva é aplicada se junta às bolhas de ar, em um caminho ascendente, enquanto as outras seguem em um caminho descendente junto à fase líquida, produzindo um concentrado da flotação. Em geral, os sulfetos são exemplos de espécies minerais facilmente flotados com o uso de coletores e se constituem a fração principal dos concentrados de flotação.

- Cianetação: processo convencional mais utilizado na extração e recuperação de ouro e é realizado em duas etapas distintas. Na etapa da extração, o ouro é solubilizado pela solução contendo cianeto; na etapa de recuperação, o ouro dissolvido na solução de cianeto é recuperado através da precipitação ou cementação com zinco (processo Merrill-Crowe) ou através da adsorção no carvão ativado. Os dois processos mais utilizados na extração de ouro por cianetação são: pilhas de lixiviação (*heap leach*) e cuba/tanque de lixiviação (*vat/tank leach*). Os três processos mais utilizados na recuperação do ouro através do carvão ativado são: carvão em polpa (CIP), carvão em lixiviação (CIL) e carvão em coluna (CIC). Estes processos que envolvem carvão ativado apresentam três etapas básicas, são elas: i) carregamento onde ocorre a adsorção do ciano complexo $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ nos poros do carvão; ii) eluição a qual é a etapa dessorção do metal precioso, obtendo-se um licor mais concentrado do que a solução original proveniente da cianetação; e iii) produção na qual o metal precioso é extraído do licor rico através de eletrólise ou cementação com zinco (LOTTERMOSER, 2010); (ROENIK, 2013).

2.5 CIANETAÇÃO

Antes de se conhecer o processo de cianetação, a extração de ouro era realizada basicamente pelo uso da garimpagem. Esta atividade de extração de ouro manual utiliza a separação gravítica e processos complementares tais como a cominuição, a classificação e a amalgamação juntamente com o mercúrio. Esta técnica rústica baseia-se em três características do metal: densidade, hidrofobicidade natural e capacidade de ser incorporado ao mercúrio (CIMINELLI e GOMES, 2002).

Com o esgotamento dos minérios de mais fácil lavra e extração, os mineradores encontraram dificuldades pra extrair ouro fino e ouro associado a sulfetos, já que para estes as técnicas de separação e amalgamação não se mostravam eficientes. Assim, em 1887, Jonh S. MacArthur, Robert Forrest juntamente com William Forrest obtiveram a patente inglesa relativa ao uso de cianeto de potássio (KCN) para a dissolução de ouro.

A cianetação é um processo Hidrometalúrgico e teve as primeiras aplicações comerciais em 1889 em uma mina australiana situada em Nova Zelândia, e em 1890 na África

do Sul. Na América, a primeira utilização ocorreu em Utah, nos Estados Unidos com a instalação de uma unidade industrial (MULLEN, 1998); (CIMINELLI e GOMES, 2002).

A maioria do ouro é extraído por esta técnica de lixiviação alcalina com cianeto. O fluxograma geral deste processo (Figura 8) mostra que processo inicia com a cominuição do minério para reduzir a granulometria desejada, seguida da classificação/concentração para a remoção dos grãos de ouro livre. Na sequência, tem-se a etapa de pré-tratamento para reduzir a quantidade de sulfetos presentes no minério e visar a passivação destes sulfetos na cianetação. E após a extração de ouro, este metal é recuperado por processos de cementação ou adsorção (KONDOS *et al.*, 1995).

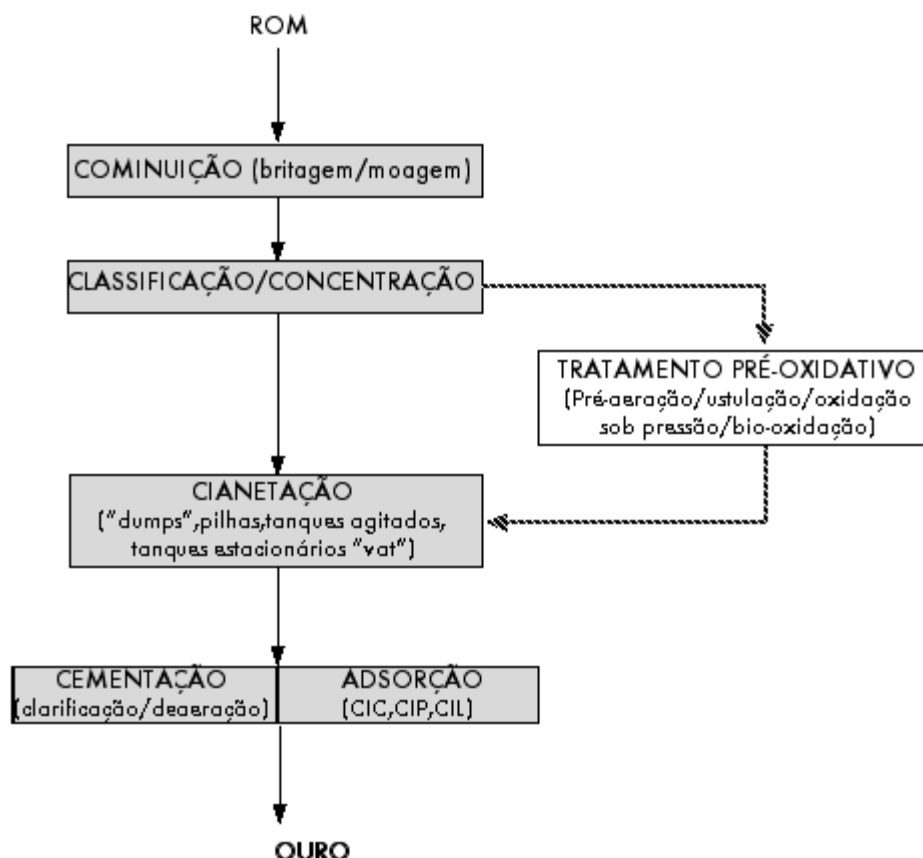
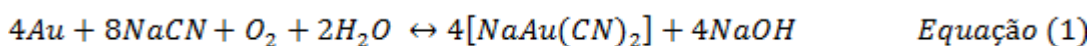


Figura 8. Fluxograma representativo do processo geral de cianetação Fonte: CIMINELLI e GOMES, 2002.

O processo de cianetação ou lixiviação por cianeto pode ser realizado em pilhas de rejeitos (*dump leaching*), pilhas de minério (*heap leaching*), tanques estacionários (*vat leaching*) ou com agitação, ou ainda em reatores.

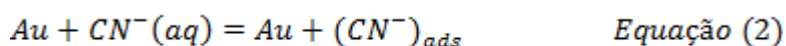
Para entender melhor os resultados obtidos com a lixiviação por cianeto faz-se necessário o conhecimento das reações químicas envolvidas neste processo bem como a sua termodinâmica.

A oxidação do ouro é um pré-requisito para a sua dissolução no lixiviante alcalino com cianeto. Embora o ouro seja inerte para a oxidação, na presença de um agente complexante adequado, tal como o cianeto, íon cloro, tiouréia, os íons áuricos formam um complexo com estes agentes quando é oxidado, por exemplo, com o cianeto formando o complexo $[Au(CN)_2]^-$ (KONDOS *et al.*, 1995). Portanto, pode-se afirmar que o processo de cianetação baseia-se na capacidade do cianeto em formar complexo com o ouro de acordo com a reação de Elsner (equação 1):

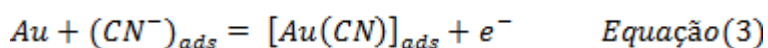


De acordo com MacArthur, o mecanismo da dissolução eletroquímica do ouro é realizado em três etapas:

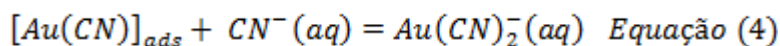
1. Etapa de adsorção do cianeto na superfície do ouro:



2. Etapa de extração eletroquímica de um elétron:



3. Etapa de combinação do intermediário adsorvido com o íon cianeto



Assim as etapas resultam na equação 1 (Equação de Elsner).

A cianetação é um processo de lixiviação que utiliza sais de cianeto como o cianeto de potássio (KCN) e cianeto de sódio (NaCN) para solubilizar o ouro presente em uma amostra mineral. O íon cianeto, liberado através da dissolução do sal, hidrolisa e forma o ácido cianídrico (HCN). O HCN é um ácido que apresenta grande pressão de vapor e por sua vez favorece a formação do gás cianídrico, um gás considerado letal e tóxico ao ser humano, pois

o íon cianeto compete com o íon férrico presente na metahemoglobina (veículo que transporta oxigênio para as células), assim é considerado letal ao homem doses de cianeto na faixa de 50 a 200 mg (VAN ZYL, 1989). Por isso, é possível observar no diagrama de distribuição de espécies para o sistema HCN/CN^- (Figura 9) que é necessário conduzir o processo de cianetação em valores de pH maior que 9,2, pois em pH inferior a este a espécie HCN predomina (CIMINELLI e GOMES, 2002).

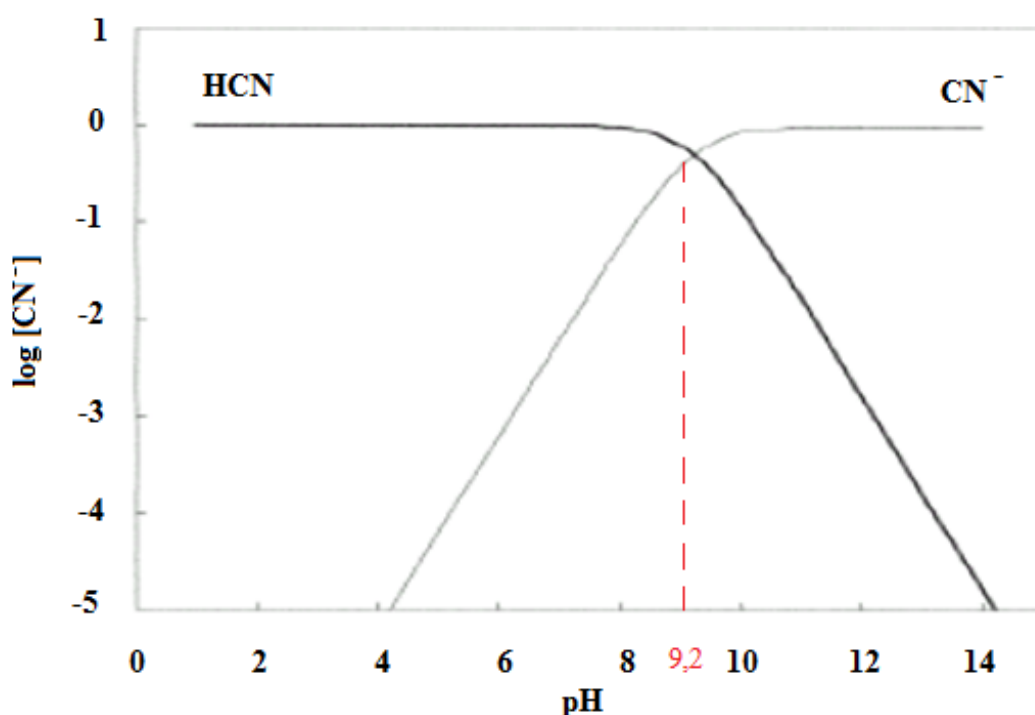


Figura 9. Representação do diagrama de distribuição de espécies para o sistema HCN/CN^- . Fonte: Adaptado de Ciminelli e Gomes (2002).

O consumo total de cianeto dependerá da composição mineralógica do minério em estudo, do pH e do tempo de cianetação. Estudos afirmam que apenas uma pequena parte do cianeto é empregado, de fato, na dissolução do ouro. A maior parte é consumida na formação de complexos metálicos de ferro ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) e cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$), na formação de tiocianato e cianeto, e ainda na volatilização de HCN . É importante também citar que o cianeto pode realizar reações químicas com compostos orgânicos, como por exemplo, a reação do cianeto de potássio com a glicose em meio aquoso, produzindo uma substância praticamente sem toxicidade, denominada cianidrina (CIMINELLI e GOMES, 2002).

Vários estudos estão sendo realizados para utilizar lixiviantes alternativos ao íon cianeto devido as restrições ambientais e ao perigo que este reagente pode apresentar ao ser humano caso não se tenha um rígido controle do pH do processo.

No estudo de Wan e Brierley (1997) foi possível avaliar a utilização de tiosulfato de amônio na lixiviação de minérios refratários de ouro de uma mina norte-americana. Os resultados obtidos mostraram que o grande ganho da utilização deste reagente como alternativa ao cianeto deu-se pelo fato do complexo ouro-tiosulfato apresentar pouca afinidade pelo carvão ativado permitindo-se a extração de ouro de minérios contendo matéria carbonosa ativa.

Na pesquisa de Caldeira e Ciminelli (1993), o uso da tiouréia mostrou-se atraente devido a sua rápida cinética de lixiviação, porém este reagente apresenta uma decomposição rápida e irreversível, assim para favorecer o aumento da taxa da reação do complexo com o ouro, foi necessário utilizar concentrações elevadas de tiouréia, o que tornou o processo relativamente caro. Por este motivo e outros, o cianeto ainda é o reagente universal mais utilizado na extração de ouro.

Quando se trata da cianetação de minérios refratários, já foi descrito acima que estes minérios possuem outros elementos além do ouro que formam complexos com o cianeto, o que faz com que ocorra grande consumo desse reagente no processo. A decomposição dos sulfetos durante este processo pode gerar duas fontes de contaminação: os cátions metálicos e os compostos de enxofre.

Segundo Yannopoulos (1991), o metal poderá consumir cianeto em quantidades determinadas pela sua concentração em solução ou pela estabilidade do complexo.

Xue et al (1984) afirma que os íons sulfetos podem ser adsorvidos no ouro causando passivação ou reagindo com o cianeto e oxigênio, o que prejudica a dissolução de metais preciosos. Ele ainda afirma que a dissolução dos sulfetos gera também íons solúveis que consomem oxigênio até o estado estável hexavalente na espécie sulfato. Também, a reação dos íons sulfeto com cianeto, na presença de oxigênio, forma tiocianato.

Diversos estudos mostram que sulfetos e óxidos estão presentes em quase todos os minérios auríferos, por exemplo, a pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), e pirrotita (Fe_{1-x}S). Sabe-se que a pirita e ferrotita são praticamente insolúveis na presença de cianeto. Vale destacar também que os óxidos de ferro (III), como a hematita e a goethita também são insolúveis na cianetação.

Alguns autores afirmam que os fatores cinéticos associados a redução de Fe (III) a Fe (II) podem ser a razão deste comportamento. Ciminelli (1987) debate em seu trabalho que as dificuldades encontradas na lixiviação de ouro associado a pirita e a arsenopirita podem ser determinadas pela granulometria fina do ouro no mineral hospedeiro e não devido a interferência de compostos do arsênio e do enxofre solubilizado. Já Hedley e Tabachnick (1958) afirma que o consumo de reagentes na cianetação é devido a formação de íons como o tioarsenito (AsS_3^-) nos grãos do metal.

Minérios de ouro contendo minerais de antimônio como a estibinita (Sb_2S_3) apresentam comportamento semelhante aos minérios que contem arsênio. Alguns produtos de oxidação como tioantimonitos (SbS_3^{3-}) podem formar películas passivadoras sobre o ouro causando redução na taxa de cianetação (HEDLEY e TABACHNICK, 1958)(UBALDINI *et al.*, 2000).

Em estudo sobre minérios de cobre, a redução da taxa de recuperação de ouro durante a cianetação é causada pela competição de complexos como ($Cu(CN)_2^-$) com o complexo ouro-cianeto nos sítios de adsorção do carbono ativado (REES e VAN DEVENTER, 1999). Exemplos destes minérios solúveis em soluções contendo cianeto são cuprita (Cu_2O) e calcocita (Cu_2S), a calcopirita ($CuFeS_2$) dentre os minérios de cobre que contém ouro, é considerada a menos solúvel na presença de cianeto. A relação $3CN/1Cu$ indica a extensão do consumo de cianeto causado por pequenos teores de cobre solúvel no minério (CIMINELLI e GOMES, 2002).

Sendo assim, a melhor forma de reduzir a dissolução dos sulfetos solúveis na etapa de cianetação é realizando uma etapa de pré-tratamento como a biooxidação (KAKSONEN *et al.*, 2014).

Portanto, para a realização de um processo de cianetação eficaz e bem-sucedido é extremamente importante estudar e gerenciar as variáveis envolvidas no processo visando sempre a máxima extração possível (GOMES, 2000). A reação heterogênea depende dos fatores: as concentrações de cianeto e oxigênio, pH, da área de grão de ouro acessível aos reagentes, da concentração de sólidos na polpa, da agitação, tempo de cianetação e temperatura. A eficiência da lixiviação deve ser o resultado do processo iterativo de controle das variáveis citadas.

Assim, algumas informações importantes sobre o processo de cianetação são descritas a seguir:

- Partículas com 0,044 mm de diâmetro levam 13h para se dissolver, enquanto partículas com 0,150 mm levam 40 horas, e grãos entre 0,045 e 0,074 levam em torno de 30 a 48 horas para dissolver. Formas irregulares podem levar mais tempo para dissolver e grãos grosseiros afetam a recuperação de ouro (FLEMING, 1992).
- A concentração de cianeto dependerá da mineralogia do minério em estudo. Recomenda-se o uso de baixas concentrações do sal de cianeto (0,05 – 0,2%) devido a menores custos operacionais e tratamento de efluentes.
- A concentração de cianeto livre depende do pH da polpa. Deve-se sempre trabalhar com valores de pH acima de 9,2 para evitar a formação de HCN. A faixa ideal de valor de pH é 10,5 -11,5 (POWER e RITCHIE, 1983).
- A agitação eficiente favorece a difusão dos reagentes cianeto e oxigênio dissolvido até a interface de reação, pois diminui a espessura da camada limite (CIMINELLI e GOMES, 2002).
- Em geral, faixa utilizada para a concentração de sólidos é de 45-52%.
- A temperatura indicada é até 85°C, acima desta temperatura a taxa de cianetação de ouro diminui devido a queda da solubilidade do oxigênio (2 a 3 mg/L água a 85°C) (LIU e YEN, 1995).
- O tempo de cianetação utilizados na prática estão na faixa de 30 a 48 horas.

2.6 BIOLIXIVIAÇÃO

Ao longo dos anos, o ser humano vem utilizando os bens minerais nas mais variadas atividades exercidas em nosso planeta, por exemplo, a produção de liga de cobre e zinco, a fabricação de automóveis, entre outras atividades. O fato é que estas atividades intensificaram-se com o avanço tecnológico, e este por sua vez permitiu o surgimento de novas aplicações aos minerais, o que resultou no aumento da demanda a nível mundial destes bens. Com isso, verificou-se um esgotamento das reservas mundiais contendo altos teores dos metais de interesse como cobre, ferro, ouro, urânio, etc.

Neste contexto, surgiu a biolixiviação, uma técnica alternativa promissora ao uso, por exemplo de técnicas pirometalúrgicas aplicadas na recuperação de uma série de metais de interesse econômico. A técnica de biolixiviação é um processo pelo qual bactérias promovem

a solubilização de metais presentes em uma amostra mineral (GARCIA JR. e BEVILAQUA, 2008).

A biolixiviação é considerada uma prática antiga e já era bastante utilizada pelos chineses e europeus no final do século XIV, porém a participação das bactérias neste processo de lixiviação natural era desconhecida. Apenas no final dos anos 40 correlacionou-se a lixiviação natural de metais com a participação direta de micro-organismos no processo. Isto pode ser comprovado pelo estudo realizado por Temple e Colmer sobre a interação entre a bactéria e o mineral, como responsável pela produção das lixívias, após o isolamento da bactéria *At. ferrooxidans* (ROSSI, 1990); (GARCIA JR. e BEVILAQUA, 2008).

De acordo com os estudos de Brierley (1982), a recuperação de metais como o cobre a partir de efluentes naturais de minas já era praticada há cerca de 100 anos a.C na região mediterrânea. Karavaiko e Groudev (1985) afirmaram que esta técnica consolidou-se nos Estados Unidos no início deste século e é aplicada até hoje no sudoeste norte-americano. A lixiviação bacteriana em pilhas já era empregada durante a Idade Média em países como a Itália, Alemanha e Hungria, ainda que o primeiro registro conhecido do emprego de lixiviação em pilhas em escala industrial ocorreu por volta de 1752, na Espanha, na mina de Rio Tinto Garcia Jr. e Urenha (2001).

Atualmente a Biohidrometalurgia tem uma grande aceitação nos países produtores de cobre, a partir de minérios secundários de cobre, como covelita e bornita por apresentar vantagens significativas quando comparada aos processos hidro e pirometalúrgicos, tais como (WATLING, 2006); (GARCIA JR e URENHA, 2011):

- Economia de insumos usados no processo (ácidos e agentes oxidantes), uma vez que a própria bactéria produz estes insumos;
- Baixo requerimento de energia, quando comparado a um processo pirometalúrgico, e mesmo a um processo hidrometalúrgico dependente de reatores;
- Baixo investimento de capital inicial e baixo custo operacional, devido à simplicidade de instalações;
- Reduzida necessidade de mão de obra especializada na operação redução de mão de obra especializada na operação;
- Além de ser menos poluente que a pirometalurgia (que causa poluição atmosférica pela emissão de SO₂) e que a lixiviação com cianeto, por exemplo.

Apesar de ser considerada um processo relativamente mais lento, ela pode ser aplicada no aproveitamento de rejeitos minerais, jazidas de pequeno porte ou que são muito longe dos centros com infraestrutura adequada (GARCIA JR e URENHA, 2011).

A biohidrometalurgia pode ser dividida basicamente em dois processos principais: a biolixiviação e a biooxidação. Os dois processos envolvem micro-organismos capazes de utilizar minérios como forma de obtenção de energia para o seu metabolismo. Entretanto, eles se divergem em relação à matriz onde permanece o metal de interesse, ou seja, na biolixiviação, o metal sofre um processo de extração e torna-se um componente da fase líquida como é o caso de minérios de cobre e ferro, enquanto na biooxidação, o metal permanece na fase sólida, tornando-o enriquecido, como é o caso de minérios de ouro (SANTOS, 2014).

Existem dois processos empregados na biolixiviação para a recuperação de metais a partir de minérios de baixos teores, em rejeitos de processos mineral ou ainda para recuperar metais de baixo valor econômico. Eles são: o processo que envolve leitos estáticos e o processo realizado em tanques agitados. Os processos que utilizam leito estático podem ser denominados “dump leaching” ou “heap leaching” e é aplicável a minérios de baixo teor onde o material é extraído, moído em diversas etapas e empilhado sobre uma base impermeabilizada, sobre esta pilha uma solução ácida (inoculada ou não com bactérias) é percolada através da pilha lixiviando tanto o metal de interesse como também outros que estejam presentes no mineral. No caso da operação “dump leaching”, o processo também é adequado para minérios de baixo teor por possuir baixo custo de operação, no entanto, é pouco rentável em relação à extração de metal, pois é um processo que demora meses ou até anos para a recuperação do metal de interesse por trabalhar com uma cinética lenta. Nele, o material possui geralmente um tamanho de partícula grande o qual é então processado por um longo período, sendo aspergida em sua superfície uma solução aquosa acidificada, a qual percola através do material gerando uma lixívia ácida que é recolhida em reservatórios localizados na base do “dump leaching”. A partir desta lixívia o metal poderá ser recuperado (RAWLING e JOHNSON, 2007); (SANTOS, 2014).

Exemplos de processos biohidrometalúrgicos utilizados na indústria são: BioCOP (BHP Billiton e Codelco), Bactech (Companhia Canadense BacTech Mining Corporation), GEOCOAT (GeoBiotics) e BioHeap (Titan Resources e Pacific Ore technology Ltd) (BALLESTER e CÓRDOBA, 2005).

A avaliação do processo de biolixiviação pode ser realizada pela taxa de oxidação durante o processo e esta taxa é influenciada por uma série de fatores, sendo que a máxima produção de metal extraído pode ser conseguida quando as condições de crescimento ótimo da bactéria usadas são atendidas (OLIVEIRA, 2014).

De acordo com Oliveira (2014) baseado em pesquisas de Bosecker (1997) e Oliveira *et al.* (2010), alguns dos principais fatores são:

- Nutrientes: o requerimento de compostos inorgânicos, que, em geral, são obtidos do ambiente e do material a ser lixiviado. Para o ótimo crescimento, compostos de ferro, enxofre, amônio, fosfato e sais de magnésio podem ser suplementados;
- O₂ e CO₂: O oxigênio é um pré-requisito para um bom crescimento e alta atividade microbiana. O dióxido de carbono é o único recurso de carbono requerido.
- pH: os valores de pH mais apropriados são em torno de 1,0 a 2,5 para a oxidação de íon ferroso em minérios de calcopirita e pirita. Se necessário, deve-se fazer o ajuste de pH para o ótimo crescimento microbiano;
- Potencial redox (Eh): durante o processo, o Eh não deve ultrapassar o valor teórico de 747 mV, que é o limite do equilíbrio $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ em solução aquosa a 25°C;
- Temperatura: o aumento da temperatura, desde que dentro dos limites aceitáveis pelos micro-organismos, pode intensificar a extração do metal e dependerá da espécie bacteriana usada;
- Concentração celular: quantidades adequadas de células devem participar do processo, sendo levada em consideração a área superficial dos minerais, a fim de que os sítios de captação do mineral estejam condizentes com o número de células;
- Substrato mineral: a composição do mineral a ser lixiviado também é de importância fundamental. A redução do tamanho da partícula confere maior área disponível para o ataque microbiano e químico, aumentando a taxa de lixiviação;
- Elementos potencialmente tóxicos: o processo de lixiviação é acompanhado do aumento da concentração de elementos com potencial de toxicidade para as bactérias; *Acidithiobacillus* spp., em geral, são altamente tolerantes a estes elementos, porém outras espécies não o são. É possível, no entanto, adaptar linhagens para altas concentrações destes elementos;
- Tensoativos: agentes tensoativos otimizam a lixiviação, pois diminuem a tensão superficial do mineral, favorecendo a adesão bacteriana nessa superfície.

De acordo com Garcia Jr. e Urenha (2001), a condição básica para se realizar uma avaliação do potencial de lixiviação é possuir uma cultura isolada do próprio minério ou de efluentes da sua mina. Deve-se conhecer as características mineralógicas e químicas do minério. Uma vez conhecidas essas características, deve-se fazer testes em escala de bancada, que é um modo mais simples e econômico de se avaliar a aplicação da biolixiviação num determinado minério.

Nos estudos de Oslon *et al.* (2003), diversas são as bactérias envolvidas no processo de biolixiviação e o papel delas tornou-se conhecido a partir dos anos 50 devido a sua utilização em pilhas e em lixiviação *in situ* para extração de cobre. A mesma técnica foi adotada para urânio de baixo teor e minérios sulfetados refratários de ouro.

A principal bactéria envolvida na biomineração de metais e na dissolução oxidativa dos sulfetos minerais é a *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Com a descoberta desta bactéria, intensificaram-se os estudos sobre outras espécies bacterianas que poderiam desempenhar importantes funções diretas ou indiretas neste processo de extração e recuperação de metais. E os principais micro-organismos encontrados em ambientes de minas foram *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Sulfobacillus spp.* (GARCIA JR. e BEVILAQUA, 2008).

Na investigação de uma pilha de lixiviação de minério de cobre na Bulgária a qual apresentou condições de alta acidez e metais solúveis tóxicos, o estudo de Groudev *et al.* (1978) mostrou que nesta pilha foi possível encontrar bactérias do gênero *Acidithiobacillus*, bactérias de ferro (*Gallionella* e *Leptothrix*) e bactérias redutoras de sulfato (*Dessulfovibrio*). Isto permite mostrar que as bactérias envolvidas na biolixiviação conseguem sobreviver em ambientes com condições extremamente adversas como pH ácido.

Em 1974, Balashova *et al.* realizaram um estudo sobre o isolamento da bactéria, *Leptospirillum ferrooxidans* de depósitos de cobre na antiga União Soviética e conseguiram demonstrar a capacidade desta espécie de crescer utilizando somente íons ferroso como fonte de energia. Outro estudo relevante sobre isolamento de bactérias de pilhas foi de Brock *et al.* (1972) onde foi relatado o isolamento da bactéria *Sulfolobus acidocaldarius* a qual oxida compostos reduzidos de enxofre e ferro em temperaturas ao redor de 80-90°C e em pH em torno de 1,0.

Várias bactérias já foram catalogadas e estudadas no processo de lixiviação bacteriana. Elas podem atuar sozinhas ou em consórcios. Em outras palavras, a ação das bactérias na oxidação dos minerais pode ser resultado da ação de uma única espécie de bactéria ou de

várias agindo em associação. As associações ocorrem entre procariotos (arqueobactérias e eubactérias) autotróficas ou heterotróficas, e entre alguns eucariontes (algas, leveduras, protozoários, entre outros) (Johnson, 2008). Os gêneros mais comuns de procariotos encontrados em locais de pilha de lixiviação com drenagem ácida são: *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Acidianus* e *Acidiphilium*. Entretanto, a *At.cidithiobacillus ferrooxidans* continua sendo a espécie bacteriana mais estudada (OLIVEIRA, 2014).

As espécies de bactérias utilizadas no processo de biolixiviação podem ser classificadas de acordo com a temperatura a qual se deseja trabalhar, esta classificação pode ser vista na Tabela 5. Além da temperatura, fatores como a escolha do tipo de minério e se este se apresenta elementos como ferro, cobre, ouro, também é muito importante. Amann *et al.* (1995) afirma que várias técnicas moleculares independentes de cultivo microbiano têm se mostrado útil para revelar a biodiversidade da microbiota de vários ambientes permitindo a identificação de organismos não cultivados até então.

Tabela 5. Classificação dos micro-organismos encontrados em ambientes ácidos de minas, quanto à temperatura de crescimento.

Micro-organismo	Classificação quanto à temperatura
Oxidantes de ferro	
<i>Lepstopirillum ferrooxidans</i>	Mesófila
<i>Lepstopirillum ferriphilum</i>	Mesófila
<i>Lepstopirillum thermoferrooxidans</i>	Moderadamente termofila
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	Mesófila
Oxidante de enxofre	
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Mesófila
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	Moderadamente termofila
<i>Thiomonas cuprina</i>	Mesófila
<i>Sulfolobus spp</i>	Termofila extrema
Oxidantes de ferro e enxofre	
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Mesófila
<i>Acidianus spp</i>	Termofila extrema
<i>Sulfolobus metallicus</i>	Termofila extrema

Fonte: Adaptado de Johnson e Hallberg (2003)

2.7 MECANISMOS ENVOLVIDOS NA BIOLIXIVIAÇÃO

Os mecanismos pelos quais os micro-organismos podem obter energia a partir de um mineral tem muita controvérsia na literatura. Estudos mostram que as bactérias agem durante o processo de biolixiviação atacando os minerais sulfetados de três formas básicas (Figura 10): através de um ataque por contato direto, através de um ataque por contato indireto e através de um mecanismo indireto (CRUNDWELL, 2003)

No mecanismo de ataque direto (Figura 10A) propõe-se a adesão das células bacterianas sobre a superfície do mineral. De acordo com Zeng *et al.* (2011) e Rohwerder *et al.* (2003), o contato bacteriano ocorre através da secreção, pela bactéria, de uma substância polimérica extracelular (EPS). Neste mecanismo, acredita-se que a bactéria adere à superfície do sulfeto durante a dissolução oxidativa dos íons Fe^{2+} ou S do mineral devido a ação de enzimas que atuam diretamente em sua estrutura cristalina (TRIBUTSCH, 2001).

Malki *et al.* (2006) descreveu o mecanismo de ataque indireto (Figura 10B) e afirmou que ele ocorre por meio de células planctônicas que estão principalmente envolvidas na regeneração de ferro férrico, um agente de oxidação forte presente na solução.

Nos estudos de Crundwell (2003), no mecanismo apenas indireto (Figura 10C), uma substância exopolimérica é secretada pela bactéria e esse polímero é importante na dissolução do minério, pois esta complexa-se ao ferro, conferindo carga positiva à célula e estabelece uma atração eletrostática entre o micro-organismo e a superfície carregada negativamente de alguns minerais.

Ainda há muita controvérsia na literatura quanto aos mecanismos envolvidos no processo de biolixiviação, porém é fundamental que se realizem estudos buscando aperfeiçoar os processos de recuperação de metais e os mecanismos envolvidos nos mesmos. Diversos estudos comentam que anteriormente, acreditava-se que a oxidação era gerada por uma ação indireta, até o momento pesquisas mostraram evidências da ação direta destes micro-organismos pela secreção de algumas substâncias.

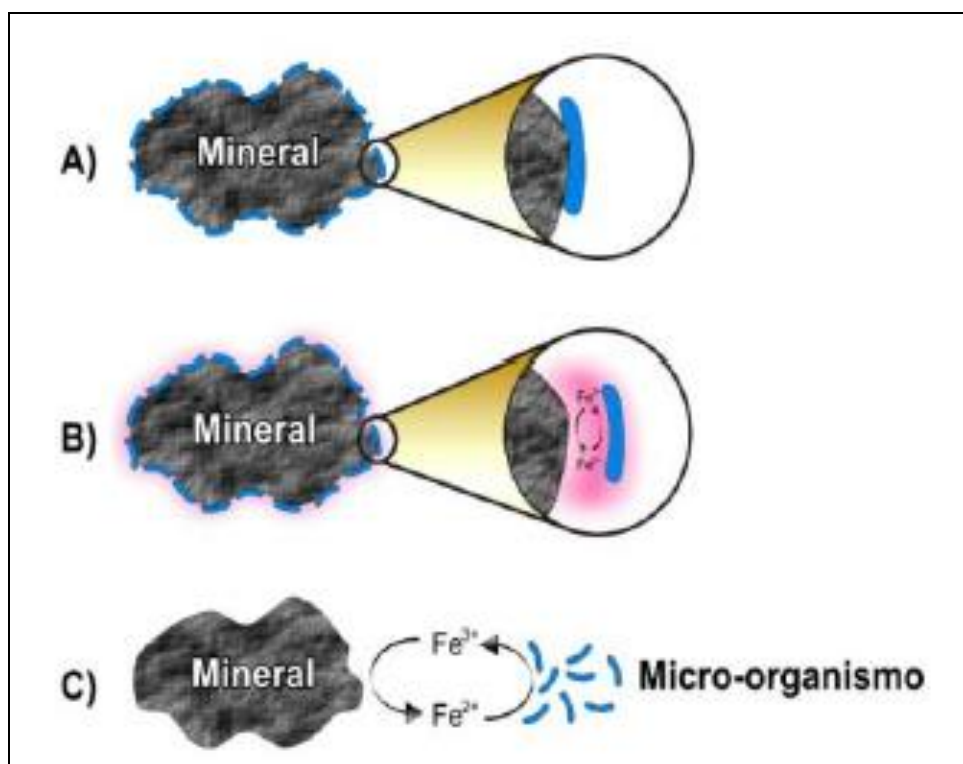


Figura 10. Mecanismos propostos para a biolixiviação. (A) Mecanismo de contato direto; (B) Mecanismo de contato indireto; e (C) Mecanismo indireto. Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2010.

2.8 A BACTÉRIA *ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS*

A descoberta da bactéria *At. ferrooxidans* (Figura 11) como o micro-organismo mesófilo mais importante utilizado na biomineração de metais e na dissolução oxidativa de sulfetos minerais em geral despertou o interesse de diversos pesquisadores, principalmente daqueles envolvidos com o estudo da biolixiviação de minérios de baixo teor para os quais a extração de metais pelo método físico-químico convencional é economicamente inviável (GRACIA JR. e URENHA, 2001).

Garcia Jr. e Bevilaqua (2008) afirmam que através de vários experimentos, Colmer e Hinkle conseguiram isolar, purificar e caracterizar a bactéria *At. ferrooxidans* e identificaram que esta bactéria era responsável pela forte acidez e elevada concentração de metais em efluentes de minas de carvão nos EUA.

A *At. ferrooxidans* é uma espécie não patogênica, gram-negativa, não esporulantes que se apresenta na forma de bastonetes (sozinhas ou em pares) com flagelo polar e cílios. Ela apresenta a capacidade de se reproduzir por divisão binária simples (GARCIA JÚNIOR e URENHA, 2001). Esta espécie pode ser classificada como uma bactéria acidófila

quimiolitotrófica e autotrófica, ou seja, é capaz de obter energia a partir da oxidação de íons ferrosos ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) e de compostos reduzidos de enxofre. Além disso, a bactéria pode realizar a fixação atmosférica de CO_2 como fonte de carbono (LEDUC e FERRONI, 1994).

Este micro-organismo é considerado mesófilo e apresenta temperatura ótima de 30°C . Por ser um acidófilo, sobrevive em ambientes extremamente ácidos e cresce em uma faixa de pH 1,5-4,5 sendo o seu valor ótimo em torno de 2,0, em casos de valores de pH menores do que 1,0 não existe a ocorrência de sobrevivência desta bactéria (PRONK e JOHNSON, 1992); (GARCIA JÚNIOR e BEVILAQUA, 2008).

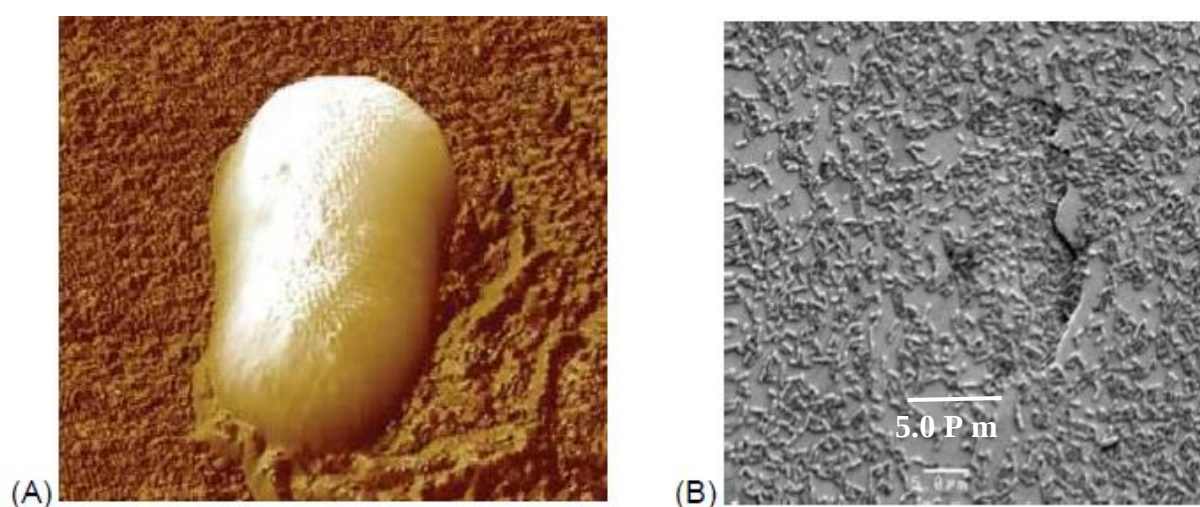


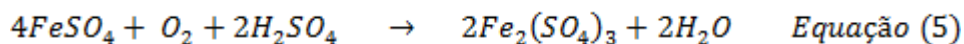
Figura 11. Imagem representativa (A) Imagem de *At. ferrooxidans* e (B) Imagem de *At. ferrooxidans* por microscopia eletrônica de varredura em calcopirita. Fonte: SANTOS, 2014.

De acordo com Manning (1975), esta bactéria apresenta certa desvantagem quando é cultivada em laboratório, pois como é quimiolitotrófica, ela cresce mais lentamente do que os micro-organismos heterotróficos, e quando se trata da obtenção de suas colônias em meio sólido, os agentes gelificantes, tais como o ágar bacteriológico, contém impurezas as quais inibem o crescimento da bactéria.

De acordo com Rawlings (1981), a *At. ferrooxidans* utiliza somente substratos inorgânicos para o seu crescimento, necessitando basicamente, além da fonte energética (Fe^{2+} ou formas reduzidas de enxofre), de nutrientes como nitrogênio, fósforo e magnésio.

A reação de oxidação de Fe^{2+} realizada pela bactéria pode ser vista pela equação (5):

bactéria



Além dos íons Fe^{2+} e enxofre elementar, esta bactéria é capaz de oxidar diversos sulfetos metálicos (GARCIA JR. e BEVILAQUA, 2008).

2.9 A BACTÉRIA *ACIDITHIOBACILLUS THIOOXIDANS*

A espécie *At. thiooxidans* (Figura 12) também pertence à espécie do gênero *Acidithiobacillus*, apresentando características morfológicas e fisiológicas semelhantes a *Acidithiobacillus ferrooxidans* descrita anteriormente. A principal diferença estas bactérias é que o *At. thiooxidans* utiliza apenas o enxofre elementar e os compostos inorgânicos reduzidos de enxofre (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) como fonte de energia e não tem capacidade de oxidar os íons Fe^{2+} (FRATTINI, et al., 2000).

De acordo com os estudos de Holt, et al. (1994), este micro-organismo foi isolado pela primeira vez por Waksman e Joffe apud, em 1922 tendo sido encontrado nas drenagens ácidas de mina.

Ao realizar a oxidação de compostos contendo espécies de enxofre reduzido, estas bactérias provocam uma diminuição nos valores de pH do meio, que pode chegar até 0,5. Assim, com a elevada produção de ácido sulfúrico no meio, a *At. thiooxidans* promove a solubilização de metais presentes numa amostra mineral. (HOLT, et al., 1994; BOSEKER, 1997; CHAN, et al., 2003).

Como já foi citado, a *At. ferrooxidans* é a espécie mais utilizada na biolixiviação, assim existem poucos trabalhos científicos descrevendo a utilização de culturas puras de *At. thiooxidans*, ainda os que existem, em sua maioria, tratam da utilização desta bactéria em consórcios bacterianos.

De acordo com Bevilaqua et al. (2002), o papel do *At. thiooxidans* em um consórcio é de remover a camada de enxofre da superfície dos minerais presentes nos meios de lixiviação, tornando-os mais acessíveis a ação das bactérias ou aos lixiviantes do meio.

A principal função desses microrganismos é a formação de ácido sulfúrico para promover o ataque protônico sobre o mineral resultando na estabilidade do íon férrico (SCHIPPERS e SAND, 1999).

De acordo com Suzuki (2001), esta bactéria apresenta um potencial importante na lixiviação de minérios sulfetados como a calcopirita, pois é capaz de prevenir o acúmulo de

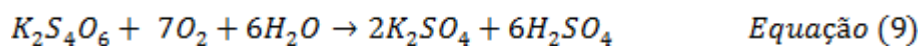
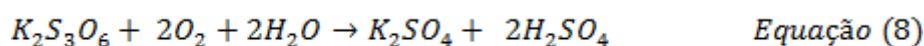
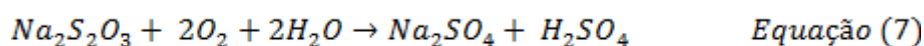
jarosita, já que em um sistema de biolixiviação, ela permite que o meio alcance uma acidez elevada (pH 0,5) dificultando a formação de precipitados. Como resultado, possibilita a maior dissolução de metal de interesse.

Assim, como o enxofre elementar é um reagente sólido e não solúvel, para que a oxidação se inicie, as células bacterianas têm que necessariamente aderir-se às partículas do sólido. Dessa forma, a oxidação do enxofre pelo *At. thiooxidans* gera a energia necessária (ATP) a qual é utilizada para a fixação do CO₂ atmosférico como sua fonte de matéria orgânica, (CHEN, 2004).



Figura 12. Imagem da bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans*. Fonte: AMERICA, 2015.

De acordo com Garcia Jr. e Bevilaqua (2008), a reação de oxidação das formas reduzidas de enxofre para a produção de energia pode ser vista pelas equações (6) a (9):



2.10 BIOXIDAÇÃO DE MINÉRIOS DE OURO

Alguns minérios auríferos não apresentam uma lixiviação direta com cianeto eficiente e satisfatória ou com qualquer outro agente lixiviante. Isto porque estes minérios conhecidos como refratários apresentam o ouro disseminado na matriz dos sulfetos, arsenetos, e ainda minerais contendo antimônio (BARBOSA, 2002).

Diante disto, diversos processos (Figura 13) são propostos como pré-tratamento para estes minérios antes do processo de cianetação. Estes tratamentos tem o objetivo de romper as estruturas cristalinas (estruturas refratárias) por meio de processos oxidativos que apresentem a ação direta ou indireta de reagentes químicos oxidantes, a ação de bactérias específicas, ainda processos como a ustulação dos sulfetos com geração de SO_2 e pela oxidação sob pressão, geralmente em autoclave.

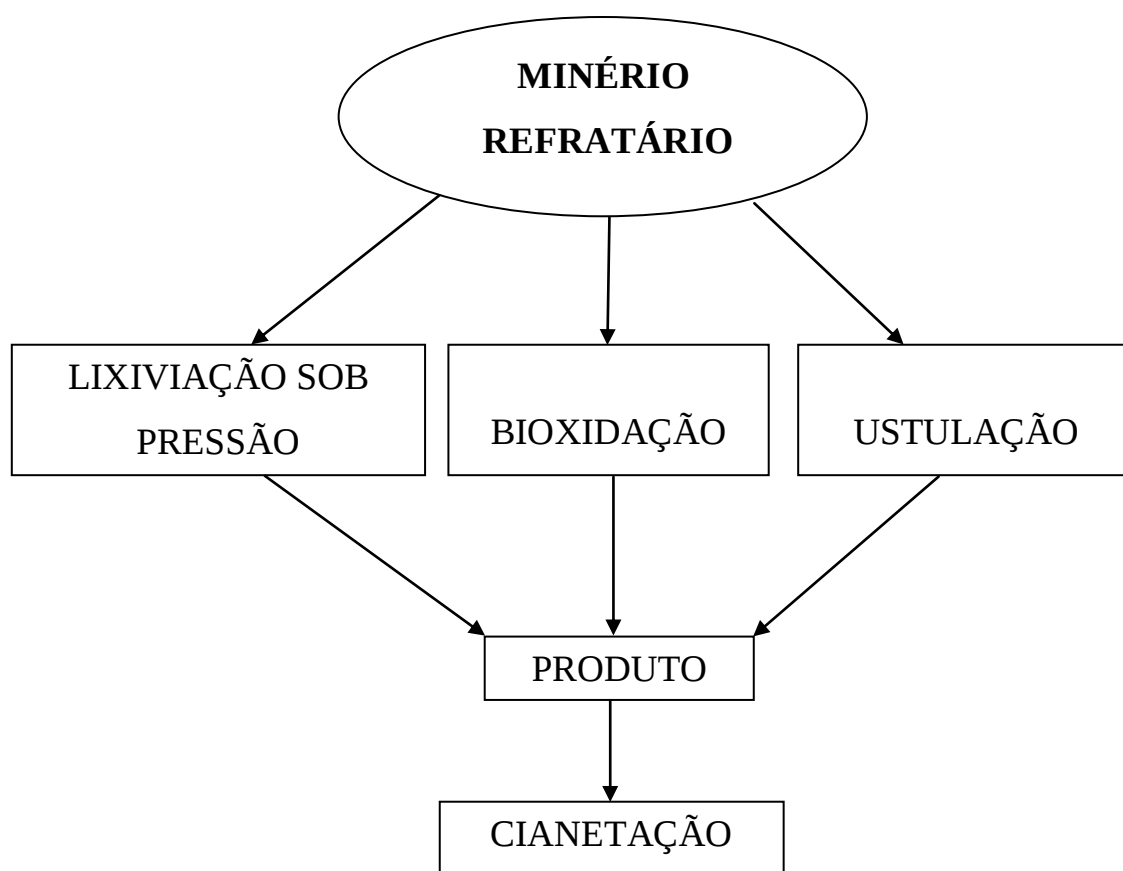


Figura 13. Fluxograma dos pré-tratamentos mais usuais. Fonte: Adaptado de Barbosa (2002).

A aplicação da técnica de biooxidação como pré-tratamento antes da cianetação tem sido bastante utilizada em diversos países. De acordo com Abaldini *et al.* (2000), esta técnica é aplicada nos países da África do Sul, Estados Unidos, com plantas piloto no Canadá e na Austrália. Quando esta técnica é aplicada antes da lixiviação com cianeto, a extração de ouro pode aumentar de 32% a 95% (ATTIA e EL-ZEKI, 1989)

Esta técnica é utilizada, principalmente, por dois motivos: para reduzir a quantidade de elementos que consomem cianeto chamados de cianicidas e tornar exposto o ouro preso nas matrizes sulfetadas aumentando, dessa forma, a recuperação de ouro.

Abaldini *et al.* (2000) investigaram a biooxidação como pré-tratamento do minério pirrotita (FeS) contendo ouro. Ele utilizou culturas de bactérias do gênero *Acidithiobacillus* em ensaios de biooxidação em escala de laboratório. De acordo com seus resultados, a cianetação direta recuperou apenas 20% de ouro com um grande consumo de reagentes, enquanto a cianetação com as amostras biolixiviadas obteve uma recuperação de ouro de 91%. Isto comprova que a biooxidação é uma técnica viável antes da cianetação.

Ainda em estudos de Abaldini *et al.* (2000), agora com o minério refratário estibinita (Sb_2S_3), os autores verificaram que após 24 horas de cianetação direta foi possível recuperar menos do que 4% de ouro, já a taxa de extração de ouro do processo combinando a biohidrometalurgia e a hidrometalurgia foi 20 vezes maior com 80%.

Fomchenko *et al.* (2012) realizaram um estudo sobre o impacto do pré-tratamento de biooxidação em um minério arsenopirítico contendo ouro. Eles investigaram o processo de biooxidação em o em um biorreator controle (meio abiótico) e em um biorreator inoculado com bactérias do gênero *Acidithiobacillus*. Os testes de cianetação foram realizados com os resíduos provenientes de cada biorreator. Entre os resultados alcançados tem-se que a no reator sem bactéria a redução do arsênio foi de 38,4% e no reator inoculado foi de 98,2%, a recuperação de ouro pelo processo de cianetação foi de 67,78% e 92,95%, respectivamente. Isto evidencia a viabilidade da aplicação de pré-tratamento antes do processo de cianetação para aumentar a extração de ouro.

O tratamento de biooxidação é geralmente realizado em reatores (Figura 14). Um grande número de processos comerciais em biorreatores foram desenvolvidos, tais como, BIOX®, BacTech®, BACOX® e BIONORD®. O sistema BIOX®, um dos mais utilizados na biooxidação, consiste de seis biorreatores configurados onde os três primários reatores operam em paralelo, seguidos dos três reatores secundários operando em série. Este projeto

aumentou a eficiência de oxidação de sulfetos por redução de partículas. Normalmente, os biorreatores operam com 15-20% densidade de polpa e de 4-6 dias, dependendo da taxa de oxidação desejada, teor de sulfetos e composição mineralógica da amostra em estudo. Ainda, nutrientes na forma de nitrogênio, fósforo e sais de potássio podem ser adicionados aos reatores primários para promover o crescimento microbiano. Os biorreatores também são gaseificados para manter uma concentração de oxigênio dissolvido e o pH é controlado com adição de ácido sulfúrico e mantido na faixa de 1,2 a 1,8. À medida que a oxidação dos minerais ocorre (processo exotérmico), os reatores são resfriados continuamente (KAKSONEN et al, 2014).

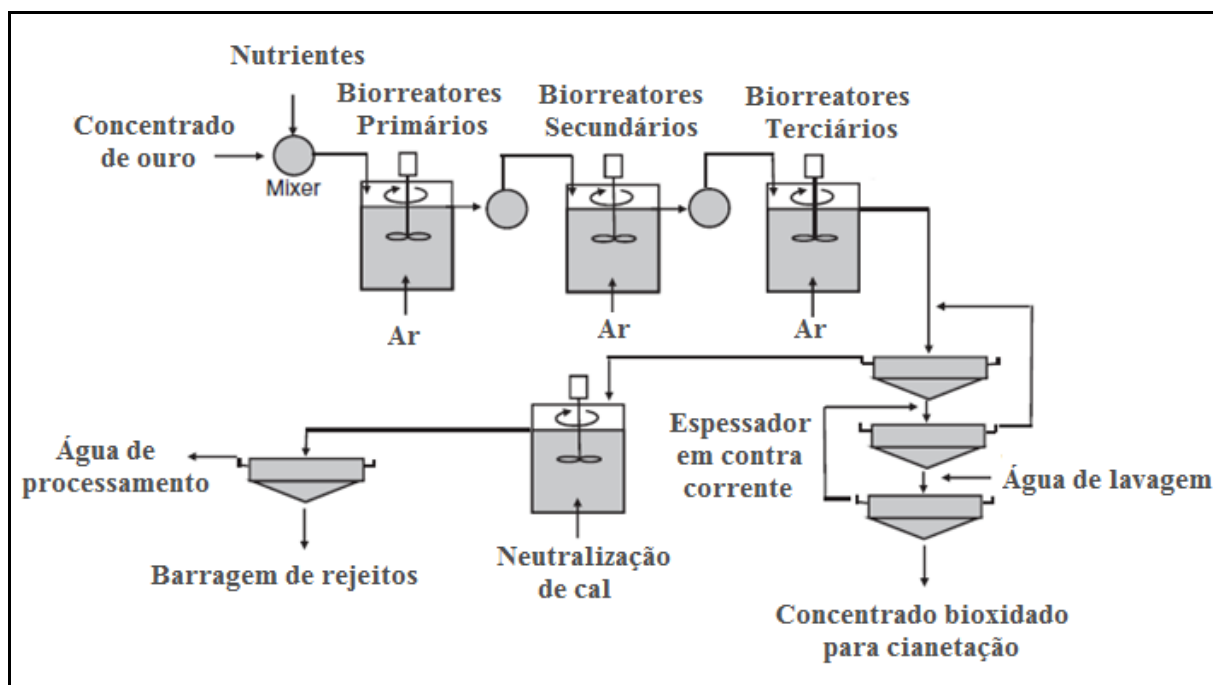
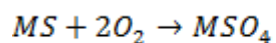


Figura 14. Fluxograma simplificado do processo BIOX® patenteado por *Gold Fields* para biooxidação de um minério refratário de ouro na mina de ouro Fairview, África do Sul. Fonte: Adaptado de Kaksonen et al (2014).

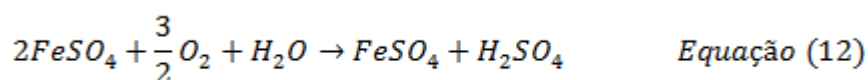
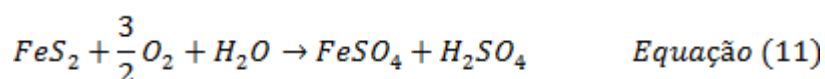
De acordo com Garcia Jr. e Urenha (2001), o resultado da ação bacteriana sobre os sulfetos metálicos contendo ouro é a formação do sulfato metálico correspondente. A reação geral de biooxidação de um sulfeto metálico é vista na equação (10):



Equação (10)

A ação da bactéria neste processo sobre o material se dá por adesão e solubilização localizada, ainda a bactéria adere apenas aos sulfetos expostos e não aos outros minerais presentes, o que justifica o motivo de não ocorrer a lixiviação do ouro na biooxidação, uma vez que o metal precioso está “preso” na matriz sulfetada (GARCIA JR. e URENHA, 2001).

Na biooxidação, um dos sulfetos mais bem estudados que apresentam ouro é a pirita (FeS_2), um minério que é convertido em Fe^{3+} e H_2SO_4 . A reação de oxidação da pirita (Figura 15) é vista nas equações (11) a (13):



O sulfato férrico produzido pela ação da bactéria (equação 9) oxida a pirita. Dessa forma, a pirita também é oxidada (quimicamente) de acordo com a equação (10):

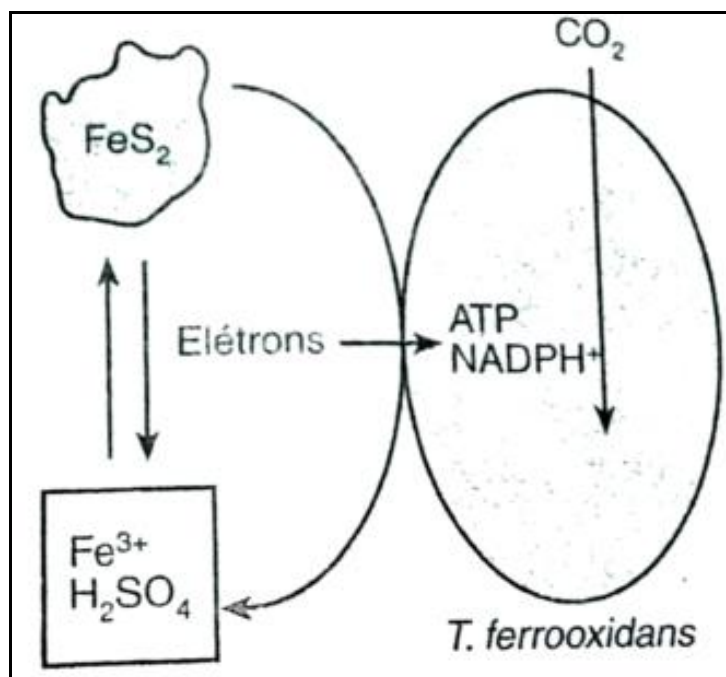
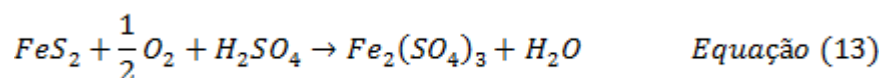
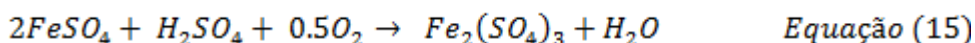
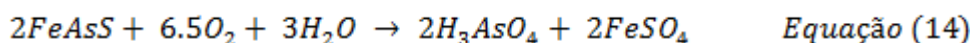
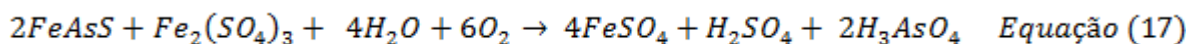
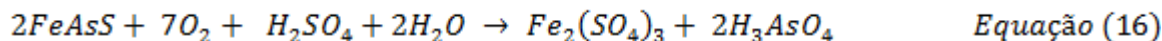


Figura 15. Esquema simplificado da oxidação da pirita (FeS_2) pela bactéria *At. ferrooxidans* para produzir energia (ATP) e fixar o CO_2 atmosférico. Fonte: GARCIA JR. e URENHAS, 2001.

Outro sulfeto de ferro que tem merecido uma atenção especial é a arsenopirita (FeAsS), pois este sulfeto geralmente está associado ao ouro, porém este metal encontra-se ocluído na matriz arsenopirítica dificultando a sua extração por cianetação e outros processos convencionais. Dessa forma, para estes tipos de sulfetos, pode-se aplicar o pré-tratamento de biooxidação que se dá através do seguinte mecanismo de reação representado pelas equações (14) a (17) (UBALDINI *et al.*, 1997):



A reação do mecanismo direto pode ser representada pelas reações a seguir:



A arsenopirita também pode reagir com o íon férrico, gerando sulfato ferroso e ácido arsênico. No processo de biooxidação da arsenopirita na presença de *At. ferrooxidans*, o mineral sulfetado é oxidado liberando o ouro para o processo de cianetação seguido de recuperação por carvão ativado (Figura 16).

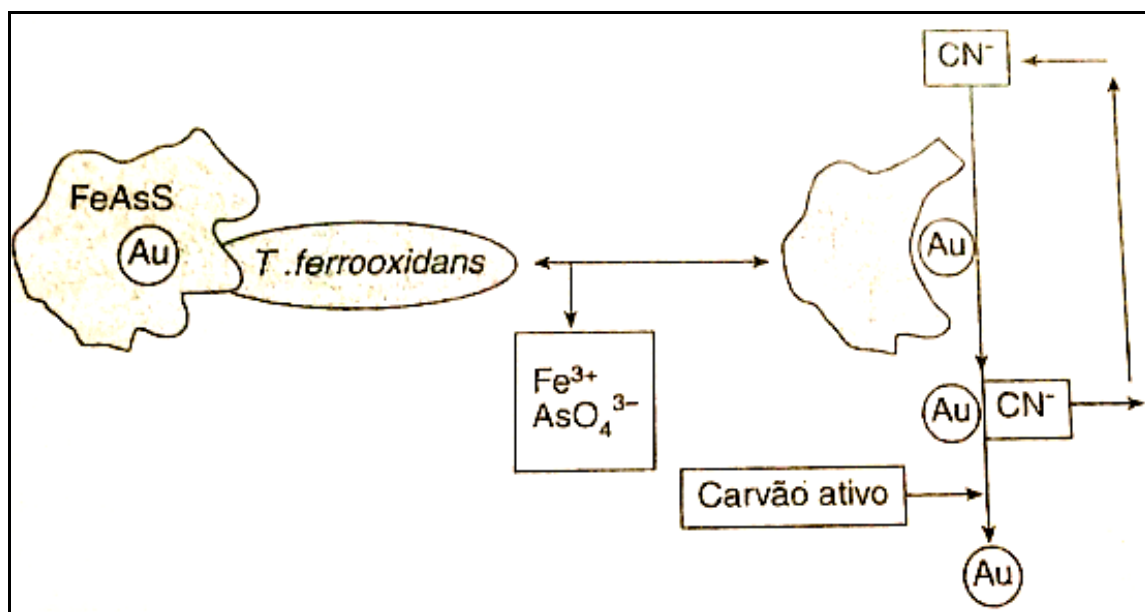


Figura 16. Esquema simplificado da oxidação biológica da arsenopirita (FeAsS) pela bactéria *At. ferrooxidans* seguido do processo de cianetação para solubilizar o ouro e então recuperá-lo utilizando carvão ativado. Fonte: GARCIA JR. e URENHA, 2001.

Desta forma, o presente trabalho contribui com o estudo e aplicação de rotas biotecnológicas como pré-tratamentos para um minério aurífero da região Norte.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Biohidrometalurgia do Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) situada na cidade de Araraquara, São Paulo.

3.1 LINHAGEM BACTERIANA

As bactérias acidófilas *At. ferrooxidans* LR e *At. thiooxidans* FG01 foram utilizadas para a realização dos ensaios de biooxidação em biorreator. A linhagem *At. ferrooxidans* - LR e *At. thiooxidans* fazem parte do banco de linhagens do laboratório de Biohidrometalurgia – UNESP/Araraquara-SP (GARCIA JÚNIOR, 1991).

3.2 AMOSTRA MINERAL

A amostra coletada para este trabalho (Figura 17) foi um minério proveniente do garimpo Divisão situado no Estado do Amapá, a qual após quarteamento em pilha longitudinal piramidal foi processada em moinho de bola (MLW – KM1) e peneirada (115 mesh) até atingir uma granulometria $100\% < 0,2 \text{ mm}$. A fim de se determinar as fases cristalinas e a quantidade dos principais metais presentes nas amostras foram realizadas as análises de difratometria de raios - X (DRX), fluorescência de raios - X (FRX), digestão multiácida (ICP-OES) e para determinar a quantidade de ouro total na amostra foi realizada a análise por *Fire assay* pela empresa SGS GEOSOL.

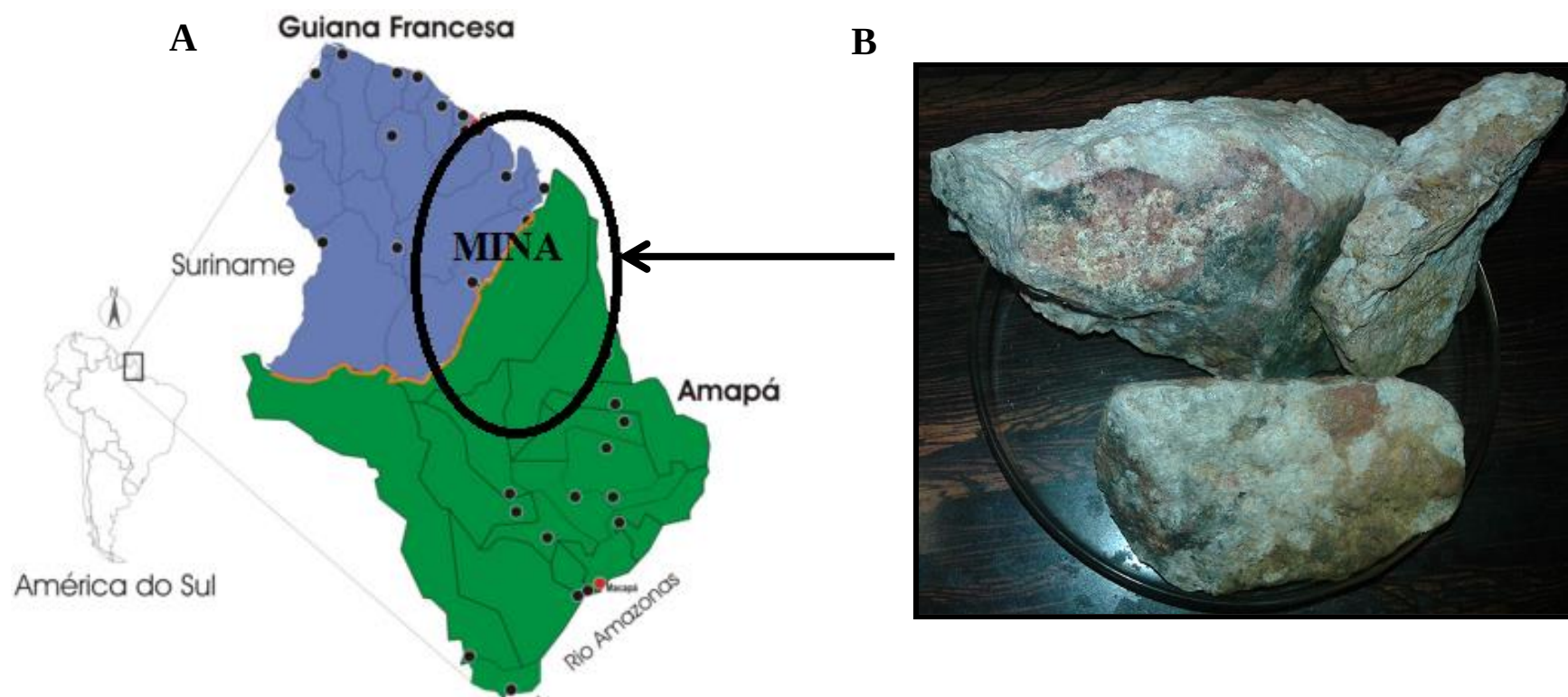


Figura 17. A: Representação do local geográfico da mina. B: Minério aurífero proveniente do Garimpo Divisão. Fonte: Autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SÓLIDA

3.3.1 Quarteamento

Antes de iniciar o processo de caracterização das amostras minerais, é importante realizar o quarteamento do minério para separá-lo em partes de amostras representativas e homogêneas, o que permite a obtenção de dados também representativos e confiáveis durante o experimento.

O processo de amostragem de cada minério consiste na retirada de quantidades moduladas de material (incrementos) de um todo que se deseja amostrar, para a composição da amostra primária ou global a ser caracterizada, de tal forma que esta seja representativa do todo amostrado. Para experimentos de escala laboratorial, a amostragem mais indicada é a realizada em forma de pilha alongada ou pilha longitudinal cônica. Este tipo de pilha é feita dividindo-se o lote inicial de amostra em quatro regiões aproximadamente iguais em forma de um retângulo. Em seguida, retira-se o minério, alternadamente, de quartos opostos, com cada par de quarto oposto deve-se formar uma nova pilha alongada dividida em parte superior e parte inferior e alternadas em números pares e número ímpares. Deve-se ter o cuidado para que a quantidade de minério tomado do lote inicial seja suficiente para descarregar ao longo de toda a pilha, a velocidade constante. Desta forma, o quarteamento (Figura 18) é feito formando-se duas pilhas cônicas, tomando-se para uma, as porções de índices ímpares e para outra, as de índices pares. Caso seja necessário, repete-se a operação com uma das pilhas cônicas. Portanto, após a amostragem é possível obter quantidades representativas das amostras minerais para então caracterizá-las (GÓES *et al.*, 2004)

O quarteamento realizado na amostra mineral pode ser visto na Figura 19.

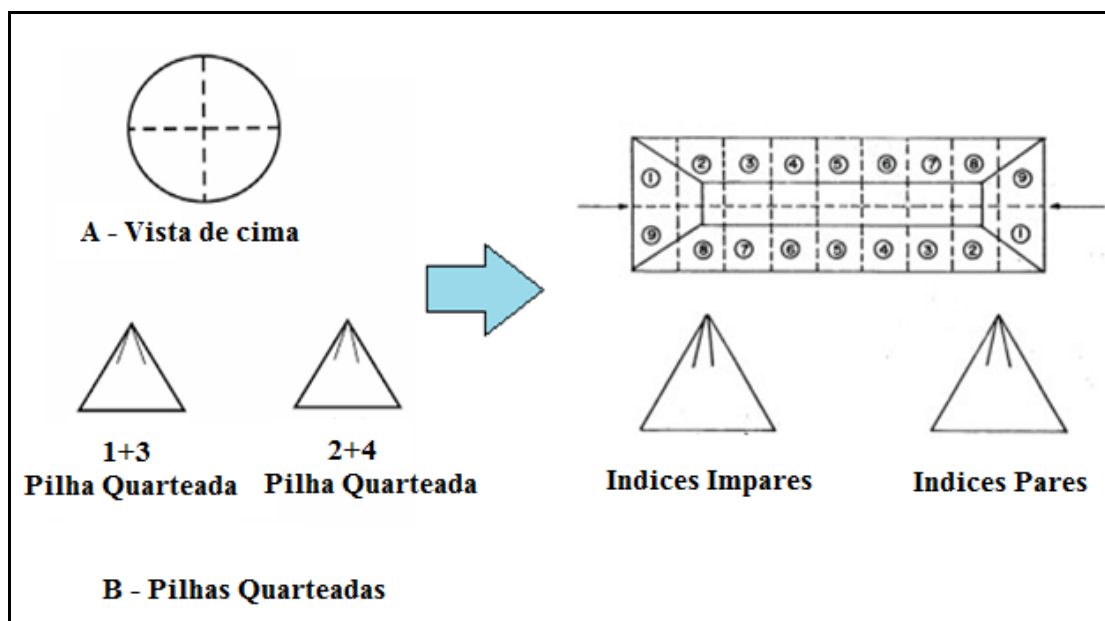


Figura 18. Ilustração da amostragem em forma de pilha longitudinal piramidal. Fonte: Adaptado de Góes *et al.* (2004).



Figura 19. Quarteamento realizado na amostra de Minério aurífero proveniente do Garimpo Divisão.

A) Formação da pilha cônica, B) Formação da pilha longitudinal piramidal, C) Separação e quarteamento das amostras coletadas. Fonte: Autor.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das principais ferramentas para a caracterização de minérios. Neste trabalho foram realizadas análises de difratometria de raios X na amostra original de minério e também nas amostras sólidas provenientes dos ensaios de biooxidação e cianetação. Antes de serem submetidos às análises, os resíduos foram lavados exaustivamente com água ácida (pH 1,8), filtrados, secos em estufa a 60 °C, pulverizadas em almofariz e mantidas em dessecador.

O equipamento utilizado para a obtenção dos difratogramas e o software utilizado para análise dos mesmos foi um difratômetro de raios X D5000 - Siemens e o Crystallographica Search-Match (versão 2.1.1.1), respectivamente. Os seguintes parâmetros foram considerados para aumentar a resolução da análise: corrente de 30 mA e voltagem de 40 KV (valores operacionais do equipamento), linha de base inferior 0,520 V, linha de base superior 1,620 V, tempo de contagem 2 s, passo 0,05 ° e ângulo de varredura de 10 a 70 ° (2 θ).

3.4 MEIO DE CULTURA

Para a manutenção periódica das linhagens bacterianas foi utilizado o meio de cultura T&K, desenvolvido por Tuovinen e Kelly (1972) e o meio de cultura 9K desenvolvido por Silverman and Lundgren (1959). O meio T&K modificado utilizado para manutenção da bactéria *At. ferrooxidans* é composto por sais minerais (Solução A) e sulfato ferroso como fonte de energia (Solução B). Sua composição e o modo de preparo estão descritos nas Tabelas 6 e 7, abaixo:

Tabela 6. Composição da Solução A

Componentes	Quantidade
$(NH_4)_2SO_2$	0,5g
KH_2PO_4	0,5g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5g
Água destilada	800 mL

Fonte: Autor

Tabela 7. Composição da solução B

Componentes	Quantidade
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	33,3g
Água destilada	200 mL

Fonte: Autor

O pH das soluções A e B foi ajustado a 1,8 com ácido sulfúrico 50%. A solução A foi esterilizada por calor úmido em autoclave a 120 °C por 20 minutos, e a solução B por filtração em membrana de acetato de celulose (0,45 µm de porosidade – marca Milipore). No momento da utilização, a mistura seguiu uma proporção de quatro partes da solução A e uma parte da solução B.

O meio de cultura 9K utilizado é semelhante ao meio de cultura T&K, o diferencial é que no meio 9K adiciona-se cloreto de potássio e a fonte de energia é o enxofre elementar. Sua composição e o modo de preparo estão descritos na Tabela 8, abaixo:

Tabela 8. Composição da Solução do meio 9K

Componentes	Quantidade
$(NH_4)_2SO_4$	0,5g
KH_2PO_4	0,5g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5g
KCl	0,1g
S^0	0,5g
Água destilada	1000 mL

Fonte: Autor

O pH da solução foi ajustado a 2,8 com ácido sulfúrico 50%. O enxofre elementar foi esterilizado por calor úmido em autoclave a 110 °C por 1 hora e logo após adicionado à solução.

3.5 ENSAIO DE BIOXIDAÇÃO DO MINÉRIO DE OURO, NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE *AT. FERROOXIDANS* E *AT. THIOOXIDANS*

Antes de realizar a cianetação para o estudo da recuperação do ouro contido no minério, a amostra foi submetida a dois diferentes pré-tratamentos biológicos (bioxidação), para remover sulfetos minerais, além de outros compostos que consomem cianeto. Os testes de bioxidação foram realizados em biorreatores com capacidade de 5,5 L durante 20 dias, sob agitação constante e aeração, à temperatura ambiente (25-27 °C). O experimento foi realizado em 3 biorreatores (R1, R2 e R3). O volume final de cada biorreator foi de 2,1 L. As condições experimentais estudadas estão descritas a seguir:

- Condição sem adição de bactéria (R1): Solução A do meio T&K e 10% (m/v) de minério.
- Condição oxidante (R2): Solução A do meio T&K inoculado com 10% (v/v) de uma cultura fresca de *At. ferrooxidans* – LR, 10 % (m/v) de minério e 100 mmol L^{-1} da fonte energética suplementar (Fe^{+2}). Logo, o íon ferroso é adicionado apenas como iniciador do processo metabólico da espécie para gerar o ambiente oxidante capaz de solubilizar os óxidos de cobre presentes na amostra mineral.
- Condição ácida (R3): Meio 9K inoculado com 10% (v/v) de uma cultura fresca de *At. thiooxidans* – FG01, e 10% (m/v) de minério, e 0,5% (m/v) da fonte energética suplementar (enxofre elementar) para iniciar o processo metabólico da espécie gerando o ambiente ácido capaz de solubilizar os óxidos de cobre presentes na amostra mineral.

É possível ver a ilustração do processo na Figura 20 a seguir:

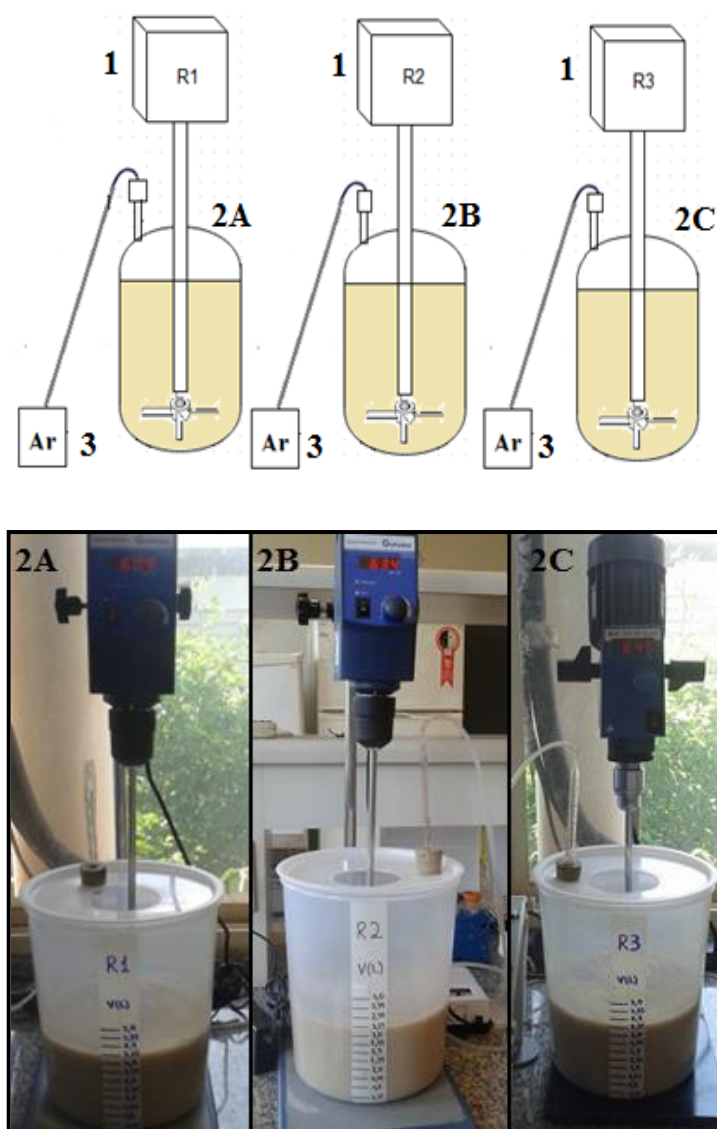


Figura 20. Representação do sistema experimental do processo de biooxidação em biorreator. 1) Agitador mecânico de hélice dupla; 2A) Biorreator de condição sem adição de bactéria (R1); 2B) Biorreator de condição oxidante (R2); 2C) Biorreator de condição ácida (R3); 3) Sistema de aeração ar oxigênio. Fonte: Autor.

Durante o ensaio de biooxidação, o pH foi monitorado nos 7 primeiros dias até que o mesmo se estabilizasse, sendo que quando necessário o pH foi ajustado com H_2SO_4 concentrado para valores próximos de 1,8. Os ensaios foram acompanhados por amostragens periódicas de 10 mL da suspensão homogênea dos biorreatores. A separação das fases sólida e líquida foi realizada por centrifugação a 4000 rpm, a 22 °C por 5 minutos (Centrífuga Eppendorf 5702 R). Foram realizadas periodicamente medidas de pH, potencial de óxido-

redução (Eh) e cobre total. Em cada amostragem, uma alíquota de 5 mL de amostra foi armazenada em ácido nítrico 2% (1:1) para determinação de cobre total e ferro total por espectrometria de absorção atômica (Agilent Technologies 200- Series AA). Após a bioxidação de 20 dias, os produtos sólidos totalizaram a massa de aproximadamente 200 g. Esses produtos biooxidados (Figura 21) foram filtrados, lavados com água ácida e água deionizada 6 vezes o volume do biorreator, e secos em estufa a 30°C overnight antes de serem utilizados no processo de cianetação.



Figura 21. Representação da filtração e do produto biooxidado após secagem em estufa. Fonte: Autor.

Para melhor entendimento do trabalho desenvolvido, um fluxograma do processo combinado de bioxidação e cianetação pode ser visto na Figura 22. Este circuito apresenta a etapa geral de caracterização do minério a partir do processo de moagem, peneiramento e quarteamento em forma de pilha piramidal longitudinal seguida da fase de pré-tratamento de bioxidação em biorreator pela ação das bactérias do gênero *Acidithiobacillus*. Após o tratamento biológico, o produto de cada biorreator foi separado e lavado por meio da operação unitária filtração e por fim, realizou-se a etapa de cianetação para recuperação de ouro da amostra sem tratamento e com os produtos biooxidados.

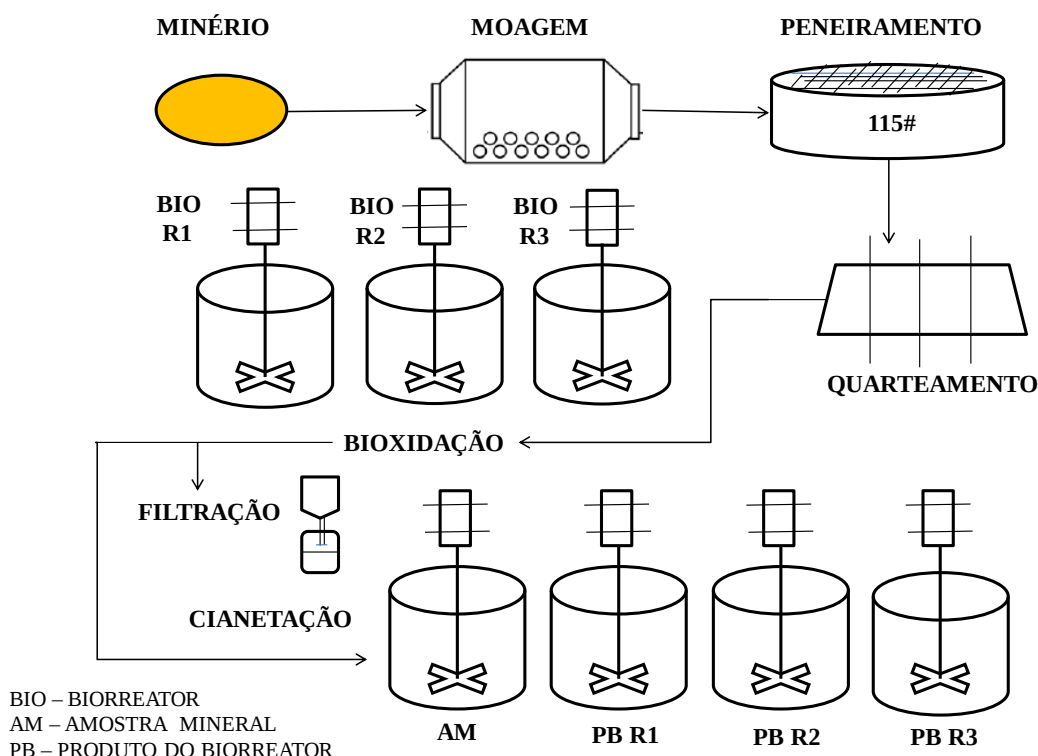


Figura 22. Esquema do fluxograma do processo combinado de biooxidação e cianetação para extração de ouro um minério do Estado do Amapá. Fonte: Autor.

3.6 PROCESSO DE CIANETAÇÃO (PINHEIRO, 2000 - ADAPTADO)

Para realização deste processo tomou-se todas as medidas de segurança e prevenção, como o uso de luvas de borracha e óculos de segurança, a lavagem cuidadosa do material utilizado e recolhimento de todos os efluentes em bombona apropriada para descarte. Além disso, todo o processo (homogeneização, a retirada de alíquota, a lavagem do resíduo e as titulações) foi realizado dentro de uma capela com exaustão de gases. As amostras líquidas, depois de analisadas, foram recolhidas e guardadas para posterior destruição do cianeto. Os antídotos preparados foram soluções de sulfato de ferroso.

Após os devidos cuidados, a cianetação foi realizada durante 24 horas em um reator de vidro a temperatura ambiente (25-27°C) e sob agitação constante de 400-600 rpm. A cianetação foi realizada com a amostra mineral e com cada resíduo sólido proveniente de cada biorreator da etapa de pré-tratamento de biooxidação. A massa de amostra utilizada no processo foi entre 193 e 200 g, dependendo do reator o qual a amostra foi tratada, porém a porcentagem de sólido no reator foi de 16% (m/v) em todos os casos. O pH do reator foi

mantido entre 10,5-11,5, através da adição de NaOH 1M e a concentração de NaCN em 2 g L⁻¹. O volume de água destilada adicionada ao reator foi calculado de acordo com a relação sólido/líquido de 1:6 e levando-se em consideração a densidade aparente do sólido.

3.6.1 Cálculo da densidade aparente da amostra

A densidade aparente da amostra foi calculada utilizando-se a equação (18) com o auxílio de um picnômetro de água (Figura 23). O volume que a amostra ocupa no reator foi calculado a partir do valor de densidade aparente encontrado e utilizando-se a equação (19).

$$Densidade\ aparente = \frac{P_{pa} - P_{pv}}{[(P_{p\acute{a}gua} + P_{pa}) - (P_{pv} + P_{paa})]} \quad Equa\c{c}\tilde{a}o\ (18)$$

Onde:

P_{pv} = Peso do picnômetro vazio

P_{pa} = Peso do picnômetro com a amostra

P_{paa} = Peso do picnômetro com a amostra e água

$P_{p\acute{a}gua}$ = Peso do picnômetro com água

$$Volume\ da\ amostra = \frac{Massa\ de\ amostra\ a\ ser\ adicionada\ no\ reator}{Densidade\ aparente} \quad Equa\c{c}\tilde{a}o\ (19)$$

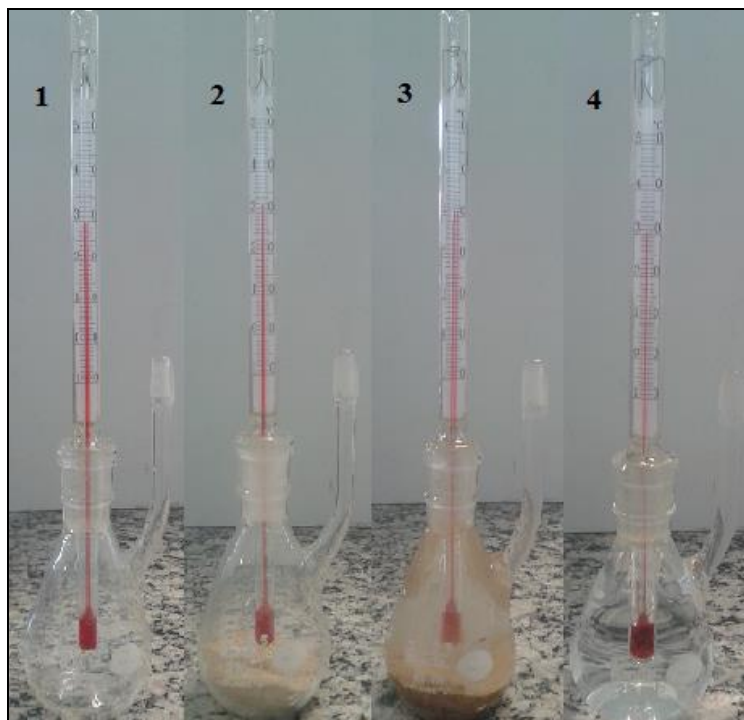
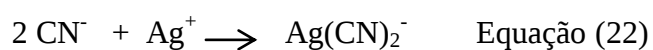


Figura 23. Representação do experimento para calcular a densidade aparente da amostra com o auxílio do picnômetro. 1) Picnômetro vazio, 2) Picnômetro com a amostra, 3) Picnômetro com a amostra e água, 4) Picnômetro com água. Fonte: Autor.

3.6.2 Determinação do consumo de cianeto

Para determinação do consumo de cianeto no processo de cianetação foi utilizado o método titulométrico fundamentado na formação de um complexo iônico de prata-cianeto. Este método baseia-se na formação de um complexo iônico de prata de acordo com a equação (22) abaixo:



Quando todo o cianeto iônico (CN^-) estiver complexado com a prata (Figura 24), o excesso de prata é então detectado pelo indicador rodanina. Para a realização da titulação foi utilizado um volume de amostra de 10 mL, em seguida, completou-se o volume a 50 mL com água deionizada e então adicionou-se 0,5 mL de rodanina (p-Dimetilaminobenzilidina) para ser titulado com nitrato de prata 0,01 N, até a primeira viragem de cor, de amarelo canário para salmão.

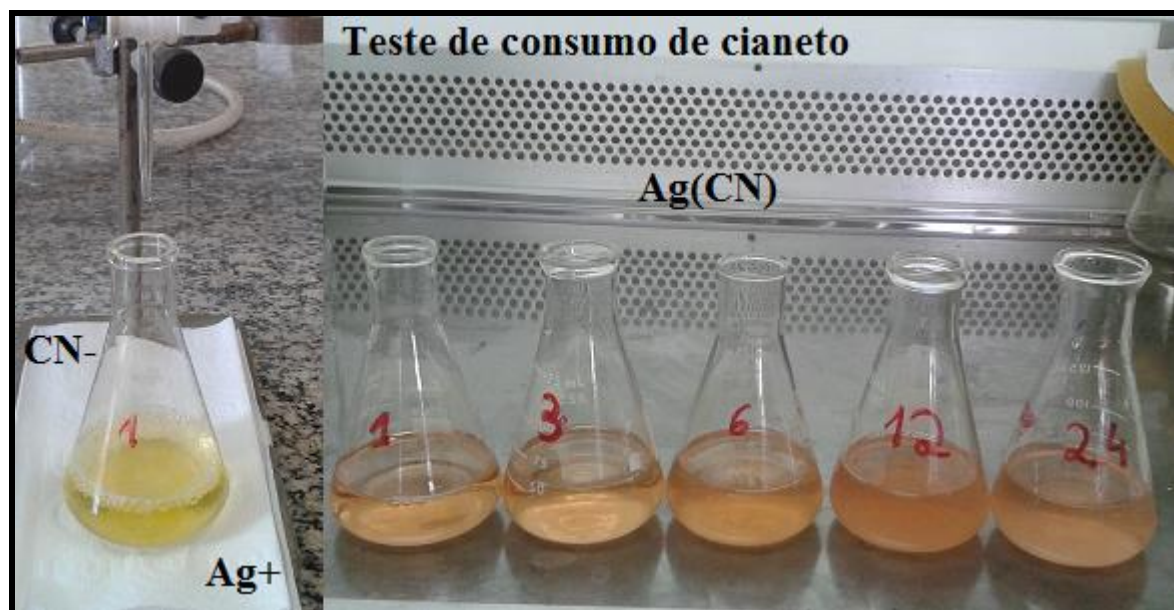
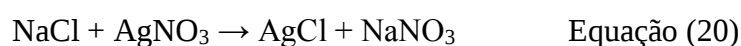


Figura 24. Imagem da titulação de cianeto de sódio com nitrato de prata para determinar o consumo de cianeto no processo de cianetação. Fonte Autor.

3.6.3 Padronização da solução de nitrato de prata

Para a solução de nitrato de prata utilizada na titulação para determinar o consumo de cianeto no processo, foi necessário realizar a padronização desta solução pelo Método de Morh que consiste na titulação de nitrato de prata com solução-padrão de cloreto de sódio (padrão primário), usando como indicador misto uma solução de dicromato de potássio e cromato de potássio. Neste método, o ponto final da titulação é identificado quando ocorre a mudança de coloração da solução de amarelo para marrom-avermelhada, tal mudança é resultado da reação entre os íons cromato com os íons prata para formar o precipitado de cromato de prata (Ag_2CrO_4) quando todos os íons Ag^+ já tiverem se depositado sob a forma de AgCl (VOGEL, 2002). As reações estão demonstradas a seguir:



3.6.4 Processo de cianetação

O ensaio de cianetação foi realizado dentro de uma capela de exaustão (Figura 25). Em um reator foi adicionado à amostra mineral e água destilada de forma que a densidade de polpa para todos os ensaios foi de 16 %. Posteriormente, o pH foi corrigido com NaOH até total estabilização entre 10,5-11,5. Então, adicionou-se ao reator uma massa de cianeto de sódio adequada para manter a concentração de cianeto em 2 g L^{-1} . Durante as 24h de cianetação foram realizadas coletas periódicas de alíquotas de 30mL de amostra, após 1 hora da adição de cianeto, 3 horas, 6 horas, 12 horas e 24 horas. Cada alíquota de 30 mL retirada foi filtrada, sendo que 5 mL do líquido foi utilizado para determinar o consumo de cianeto (titulação) e 10 mL foram utilizados para determinar a concentração de ouro extraído (absorção atômica). Finalizado o processo, deixou-se a polpa decantar no reator, lavou-se o resíduo com água morna (seis vezes o volume do reator) e o mesmo foi colocado para secar em estufa a 70-80 °C. Ao final do ensaio, os resíduos (Figura 26) foram filtrados e fez-se o tratamento de degradação do resíduo líquido, em bombonas, com adição de hipoclorito de sódio o que permite uma eliminação rápida dos cianetos, independente da sua concentração, sem ajustes de pH e com o mais baixo custo de tratamento entre as diferentes técnicas de oxidação. O resíduo sólido foi queimado em latas apropriadas.



Figura 26. Representação dos resíduos: A) líquido e B) sólido do processo de cianetação. Fonte: Autor.

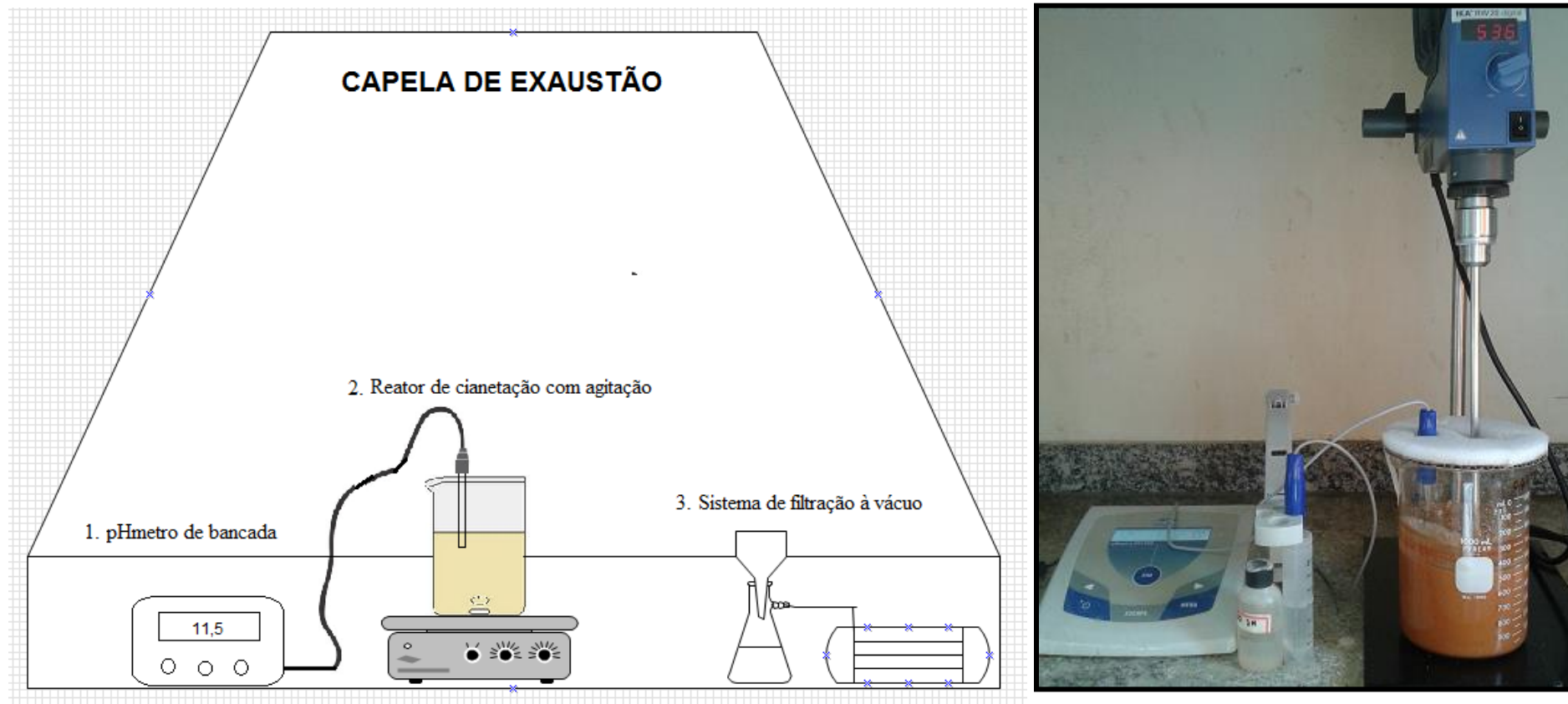


Figura 25. Ilustração e imagem do sistema experimental utilizado no processo de cianetação. Fonte: Autor.

3.7 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.7.1 Medidas de pH e potencial de óxido-redução (Eh)

O pH e o potencial redox das amostras coletadas foram medidos no sobrenadante utilizando-se pHmetro Corning 430 e um Micronal B374 equipado com um eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat})$, respectivamente.

3.7.2 Determinação de cobre total

A concentração de cobre total solúvel após biooxidação nas amostras foi determinada por Espectroscopia de Absorção Atômica utilizando o equipamento Agilent Technologies série 240 FS AA equipado com lâmpada de deutério para correção de sinal de fundo. O comprimento de onda utilizado para as determinações de cobre foi 324,8 nm, com valor para a fenda espectral de 0,5 nm. A lâmpada utilizada foi a lâmpada de catodo oco multi-elemento Co/Cr/Fe/Mn/Ni Varian (*Made in Austrália*) com uma corrente de 10 mA, e os gases utilizados foram os gases ar e acetileno com vazões de 13,5 L min⁻¹ e 2,0 L min⁻¹, respectivamente. É válido destacar que as amostras foram estocadas em torno de 5 °C em ácido nítrico 2% numa proporção de 1:1 e, anteriormente às análises, as amostras foram diluídas adequadamente em ácido nítrico 2 %.

3.7.3 Determinação de ouro total

A concentração de ouro total na amostra original foi realizada pelo método *Fire assay* e a determinação de ouro solúvel após a cianetação foi realizado por Espectroscopia de Absorção Atômica utilizando o equipamento Agilent Technologies série 240 FS AA equipado com lâmpada de deutério para correção de sinal de fundo. O comprimento de onda utilizado para as determinações de ouro foi 242,8 nm, com valor para a fenda espectral de 1,0 nm. A lâmpada utilizada foi a lâmpada de catodo oco Agilent Au (*Made in Austrália*) com uma corrente de 10 mA, e os gases utilizados foram os gases ar e acetileno com vazões de 13,5 L min⁻¹ e 2,0 L min⁻¹, respectivamente.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÕES DA AMOSTRA

Após a amostra ser submetida a moagem, peneiramento e quarteamento, ela foi submetida à análise de difratometria de raios X, onde foi possível observar que a sua composição predominante é sílica (Figura 27). Não foi possível detectar ouro, cobre e ferro através da difratometria de raios X, pois estes elementos encontram-se em quantidades menores que o limite de detecção da análise. Por isso, foram realizadas análises de *Fire assay* para determinar a quantidade de ouro total na amostra (Tabela 9), fluorescência de raios X (Tabela 10) e digestão multiácida do minério (Tabela 11) no intuito de quebrar a matriz cristalina da amostra e liberar os metais para determinação, principalmente, do teor cobre, ferro e quartzo. Face ao exposto, foram obtidos 90187 ppb de ouro (2-3% teor de Au), 0,54% (m/m) de ferro, 119 ppm de cobre e 97,7% (m/m) de sílica confirmando o resultado do difratograma. É de extrema importância ressaltar que nenhuma das análises realizadas apontou para a presença de sulfetos na amostra estudada, uma vez que esta apresenta ouro associado a quartzo e outros silicatos, e não a sulfetos.

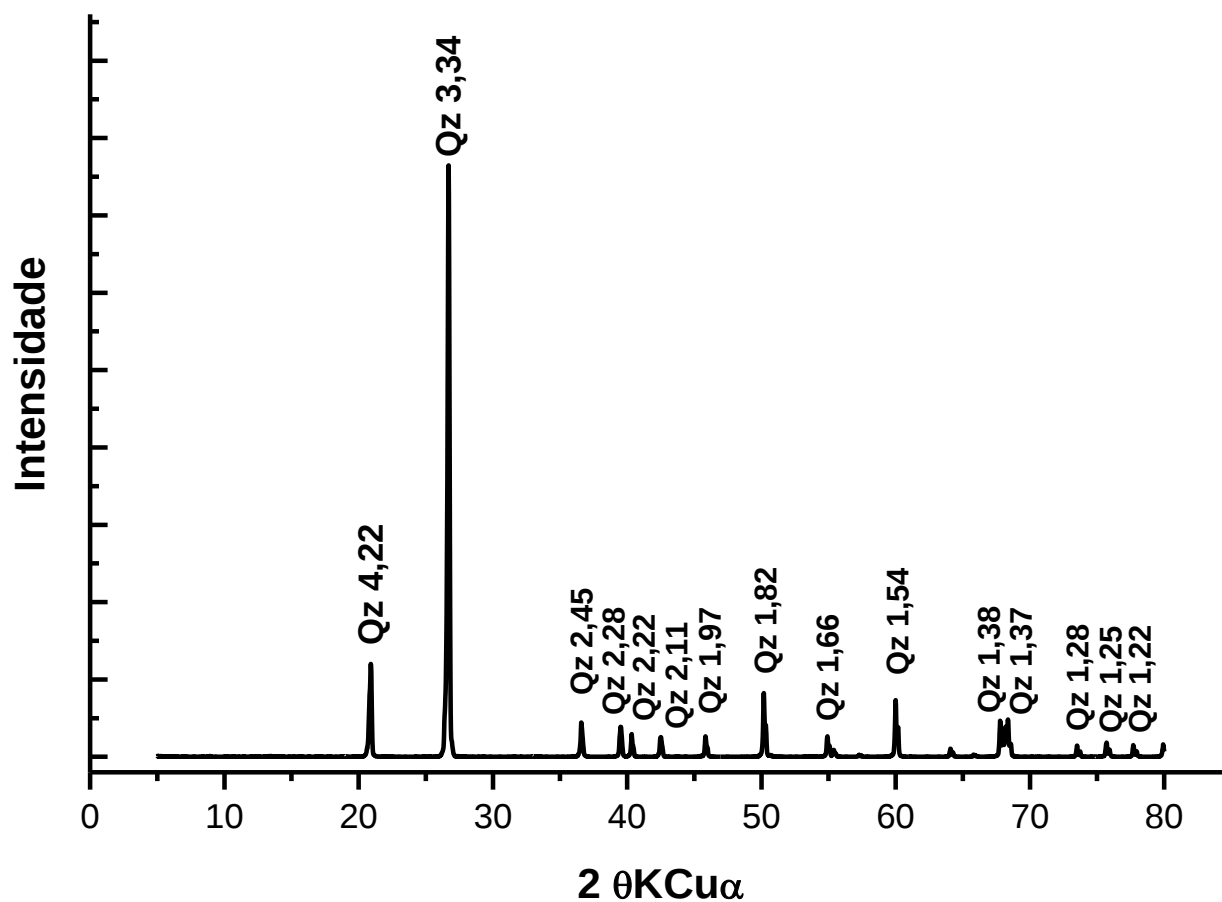


Figura 27. Difratoograma de raios X da amostra de minério de ouro utilizada nos experimentos de biooxidação. Símbolos: Qz, quartzo. A barra lateral indica a intensidade dos picos e o número acima da identificação do pico indica a distância “d” (em Ångströms) característica da fase cristalina. Fonte: Autor.

Tabela 9. Resultados obtidos pelo Fire Assay.

Fire Assay	
Metal	Concentração (ppb)
Ouro (Au)	90187
Paládio (Pd)	< L.D. 5
Platina (Pt)	< L.D. 5

Fonte: Autor

Tabela 10. Fluorescência de Raios X da amostra mineral.

Fluorescência de Raios X	
Parâmetro	Concentração (%)
Sílica (SiO ₂)	97,7
Ferro (Fe ₂ O ₃)	0,76
Alumínio (Al ₂ O ₃)	0,31
Cálcio (CaO)	0,02
Titânio (TiO ₂)	0,02
Potássio (K ₂ O)	0,02
Manganês (MnO)	0,05
Magnésio (MgO)	< L.D. 0,01
Fósforo (P ₂ O ₅)	< L.D. 0,01
Sódio (Na ₂ O)	< L.D. 0,01

Fonte: Autor

Tabela 11. Digestão Multiácida da amostra mineral.

ICP OES		
Elemento	Concentração	Unidade
Ferro	0,54	%
Potássio	0,02	%
Cobre	119	ppm
Alumínio	0,14	%
Manganês	0,04	%
Níquel	109	ppm
Cálcio	0,02	%
Bário	92	ppm
Cromo	58	ppm
Chumbo	34	ppm
Zinco	18	ppm
Zircônio	6	ppm

Fonte: Autor

4.2 ENSAIO DE BIOXIDAÇÃO DO MINÉRIO DE OURO, NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE *AT. FERROOXIDANS* E *AT. THIOOXIDANS*

Considerando as condições propostas na metodologia, a aquisição dos resultados experimentais foi obtida utilizando cepas das bactérias *At. ferrooxidans* e *At. thiooxidans* isoladas e aplicadas em minério aurífero não estéril.

4.2.1 Biorreator R1 – Condição sem tratamento (condição abiótica)

Na Figura 28 estão apresentados os valores de pH, potencial de óxido-redução e a porcentagem de cobre extraído em função do tempo de ensaio, para a condição em que não foi adicionado bactéria no meio de cultivo.

O ensaio sem a bactéria com o minério não estéril apresentou um comportamento parecido com os meios inoculados. Isto pode ser explicado pelo crescimento microbiano dos

microrganismos nativos do minério que podem estar aderidos na superfície desse material uma vez que foram fornecidas as condições ótimas para seu crescimento. Assim, os valores aumentaram na primeira semana de ensaio (7 dias) e diminuíram após os 7 primeiros dias até alcançar o valor de 1,6. É importante saber que a dissolução do mineral pode ser tanto produtora como formadora de ácido, logo o aumento do pH na primeira semana pode indicar o consumo ácido pela própria amostra, e a diminuição do pH após esse período provavelmente está associado a geração ácida através das reações bacterianas por parte de bactérias nativas da própria amostra mineral uma vez que não foi adicionada bactéria nesta condição. Para confirmar o desenvolvimento de bactérias da própria amostra é necessário realizar o estudo da viabilidade celular do sistema (BEVILAQUA *et al.*, 2003).

Em relação às medidas de potencial de óxido-redução, pode-se observar que nos 5 primeiros dias ocorreu uma queda no potencial da amostra, isto pode estar relacionado com a pequena atividade iônica dos íons ferrosos presentes no sistema e ainda a baixa relação Fe^{+3}/Fe^{+2} , pois sabe-se o potencial redox independe da concentração de íons ferrosos presentes em solução, porém é considerado função da atividade iônica destes íons e da relação do par Fe^{+3}/Fe^{+2} . Após o quinto dia de ensaio, o potencial de óxido-redução (Eh) aumentou consideravelmente e atingiu valores próximos de 600 mV. É importante destacar que na presença da bactéria, o Eh é denominado em função do par Fe^{+3}/Fe^{+2} , e com a ocorrência da ação oxidante da bactéria na amostra mineral, este potencial tende a aumentar até atingir um valor próximo de 600 mV, o que evidencia a oxidação de Fe^{+2} em Fe^{+3} , indicando atividade bacteriana (BEVILAQUA *et al.*, 2004). Portanto, é possível concluir que no biorreator R1 as bactérias nativas da amostra mineral mostraram uma atividade ainda que pequena como pode ser visto com os valores obtidos a partir do quinto dia de ensaio.

Finalmente, nesta condição (R1), a extração de cobre atingiu 20 % até o segundo dia de ensaio, o que pode evidenciar a presença de cobre na forma de óxidos uma vez que a amostra estudada não apresenta sulfetos. A partir deste dia, a extração do metal foi constante até atingir uma extração de cobre máxima de 41,74 %. Diversos estudos mostram que, em altos valores de potencial (acima de 560 mV), a solubilização de cobre é estritamente limitada. Os dados obtidos neste ensaio confirmam estas afirmações (SANTOS, 2014).

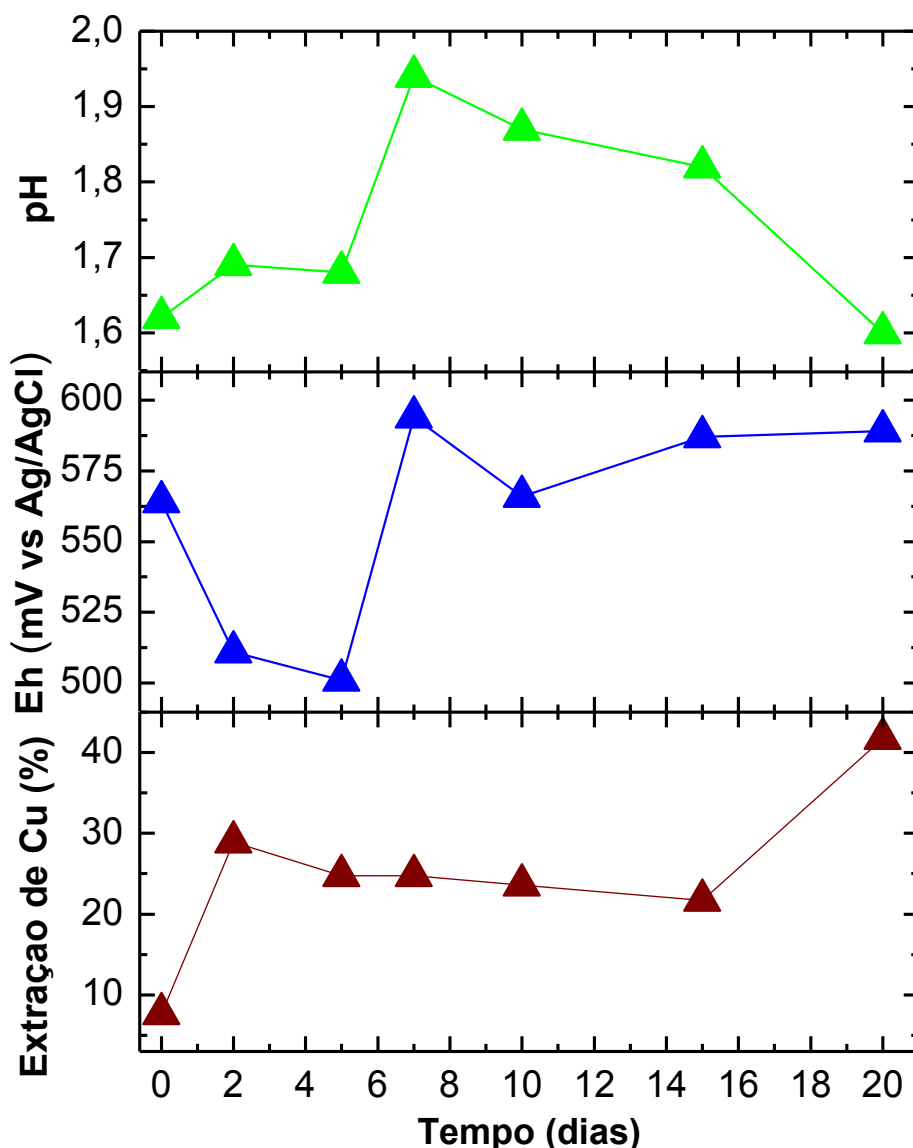


Figura 28. Variação do pH, Eh e porcentagem de extração de cobre no experimento de biooxidação no biorreator sem tratamento (R1) em função ao tempo. Fonte: Autor.

4.2.2 Biorreator R2 – Condição oxidante

Para a condição inoculada com *At. ferrooxidans* em meio de cultivo T&K com e sem adição de fonte energética suplementar, os ensaios foram realizados como pré-tratamento do minério a fim de minimizar a concentração de cobre, resultando na redução de consumo de cianeto no processo de cianetação. De modo geral, a bactéria *At. ferrooxidans* apresenta a capacidade de oxidar íons ferrosos de maneira bem rápida e eficiente.

Na Figura 29 estão apresentados os valores de pH, potencial de óxido-redução e a porcentagem de cobre extraído em função do tempo de ensaio.

Os valores de pH apresentaram pequenas variações com o tempo e atingiram valores superiores a 2,0, o que exigiu a correção ácida para valores abaixo de 2,0 com ácido sulfúrico concentrado. Os ajustes dos valores de pH (setas pretas) são necessários porque valores de pH na faixa de 2 a 3 favorecem reações de precipitação de ferro na forma de jarosita $[MFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, o que pode interferir na solubilização do metal de interesse e ainda ajudam a manter as condições ótimas para o crescimento e atividade bacteriana (NEMATÍ et al., 1998). Após o 5º dia de ensaio não foram necessárias mais correções ácidas no biorreator. O aumento inicial do pH deve-se a dois fatores principais, o primeiro é o consumo ácido pela própria amostra mineral e a produção de ácido, como também foi observado na condição sem bactéria. No entanto, neste caso a oxidação do íon ferroso pela *At. ferrooxidans* a íon férrico também consome ácido (equação 23).



Esta ação bacteriana pode ser confirmada com os valores do pH pois sabe-se que a espécie *At. ferrooxidans* normalmente cresce em uma faixa de pH de 1,5 - 6,0 com pH ótimo variando de 2,0 a 2,5, mas normalmente não sobrevive abaixo de 1,0 e nem acima de 7,0 (LEDUC e FERRONI, 1994). Nesta condição, o potencial de óxido-redução aumentou de 389 mV a 600 mV em apenas dois dias de ensaio. Este comportamento evidencia a oxidação bacteriana dos íons ferrosos no sistema de biorreator pela presença da bactéria o que permitiu a alta relação do par Fe^{+3}/Fe^{+2} , ou seja, sua capacidade de capturar ou liberar elétrons e pode ser vista pela equação (24).

$$E = E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{Equação (24)}$$

Onde:

Eh (potencial de óxido-redução do meio);

E0 (potencial de óxido-redução padrão);

R (constante dos gases perfeitos);

T (temperatura);

n (número de mols de elétrons trocados na reação);

F (constante de Faraday);

[] (concentração das espécies iônicas), ressaltando que várias espécies iônicas contribuem para o potencial de óxido-redução, no entanto as espécies iônicas de maior contribuição são as espécies iônicas dos íons ferrosos e íons férricos.

É possível afirmar que os altos valores de potencial são considerados uma confirmação da atividade bacteriana, uma vez que a cinética bacteriana é cerca de 500.000 vezes maior que a cinética química (SANTOS, 2014).

Neste ensaio observou-se até o quinto dia que a extração de cobre manteve-se constante em torno de 50 %. A partir deste dia, a extração de cobre aumentou até atingir a porcentagem máxima de 83 % e posteriormente, no último dia de ensaio, esta extração reduziu para 64,29 %. Esta queda na extração de cobre é improvável, pois significaria a redução de cobre na lixívia, uma vez já extraído. Portanto, considerando que o experimento não apresentou repetições associa-se os motivos e razões destes resultados a erros experimentais, ainda não identificados e explicados. No entanto, esta condição apresentou a maior extração de cobre quando comparada com as demais estudadas. Isto evidencia que a adição de íons ferrosos ao sistema estudado na presença de *At. ferrooxidans* favorece a maior solubilização de cobre.

O resíduo deste biorreator não foi submetido a análise de difração de raios X (DRX).

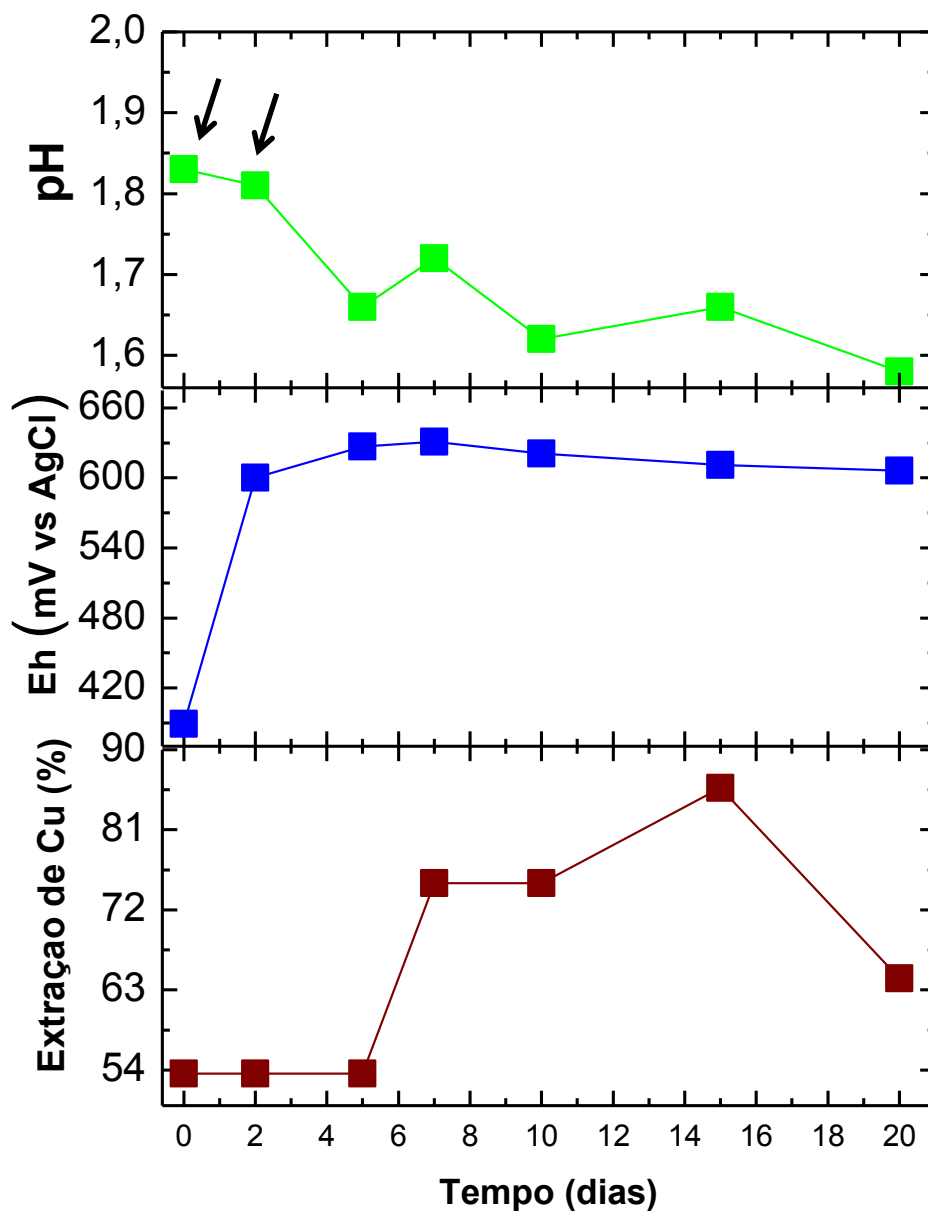


Figura 29. Variação do pH, Eh e porcentagem de extração de cobre no experimento de biooxidação no biorreator de condição oxidante (R2) em função do tempo. Fonte: Autor.

4.2.3 Biorreator R3 – Condição ácida

Na Figura 30 estão apresentados os valores de pH, produção ácida, potencial de óxido-redução e a porcentagem de cobre extraído em função do tempo para a condição ácida.

Os resultados obtidos do ensaio inoculado com a *At. thiooxidans* possuem como característica de sua atividade microbiana a produção de ácido e consequentemente a diminuição dos valores de pH. Assim, é possível observar essa diminuição desde o primeiro

dia de ensaio. Esta diminuição do pH está associada à produção de ácido sulfúrico como resultado da oxidação de compostos reduzidos de enxofre ação característica da espécie *At. thiooxidans* (HOLT, *et al.*, 1994); (BOSEKER, 1997); CHAN, *et al.*, 2003).

Neste ensaio, a variação do Eh foi pequena. Tais valores até o 10º dia são altos e após este dia eles diminuem e permanecem em torno de 470-480. As bactérias *At. thiooxidans* utilizam apenas compostos reduzidos de enxofre como fonte energética não utilizando, portanto o ferro. Desta forma, a mudança no valor do Eh se deve apenas a oxidação química natural da amostra mineral no meio lixiviante que é favorecido no ensaio inoculado devido à produção de ácido sulfúrico pela bactéria. Logo, o potencial de óxido – redução representa a tendência de uma solução ser oxidada ou sulfetada.

É possível analisar que a extração de cobre neste ensaio aumentou até o quinto dia atingindo uma porcentagem de extração máxima em torno de 48 %. A partir do sexto dia, ocorreu uma queda na extração do metal para 40% e esta extração manteve-se em torno de 40% até o último de ensaio a qual foi de 43,05%. Estes resultados mostram que a adição de enxofre elementar para gerar a condição ácida não foi tão eficiente na solubilização de cobre quando comparada com a condição oxidante, a qual utilizou íons ferrosos como fonte de energia suplementar.

Vale ressaltar que a maioria dos estudos de redução de elementos que consomem cianeto como cobre, ferro, arsênio e antimônio são realizados com amostras auríferas sulfetadas, logo os dados obtidos neste trabalho se referem a amostra aurífera associada a quartzo e outros silicatos o que impossibilita, em alguns momentos, realizar comparações de resultados das condições estudadas.

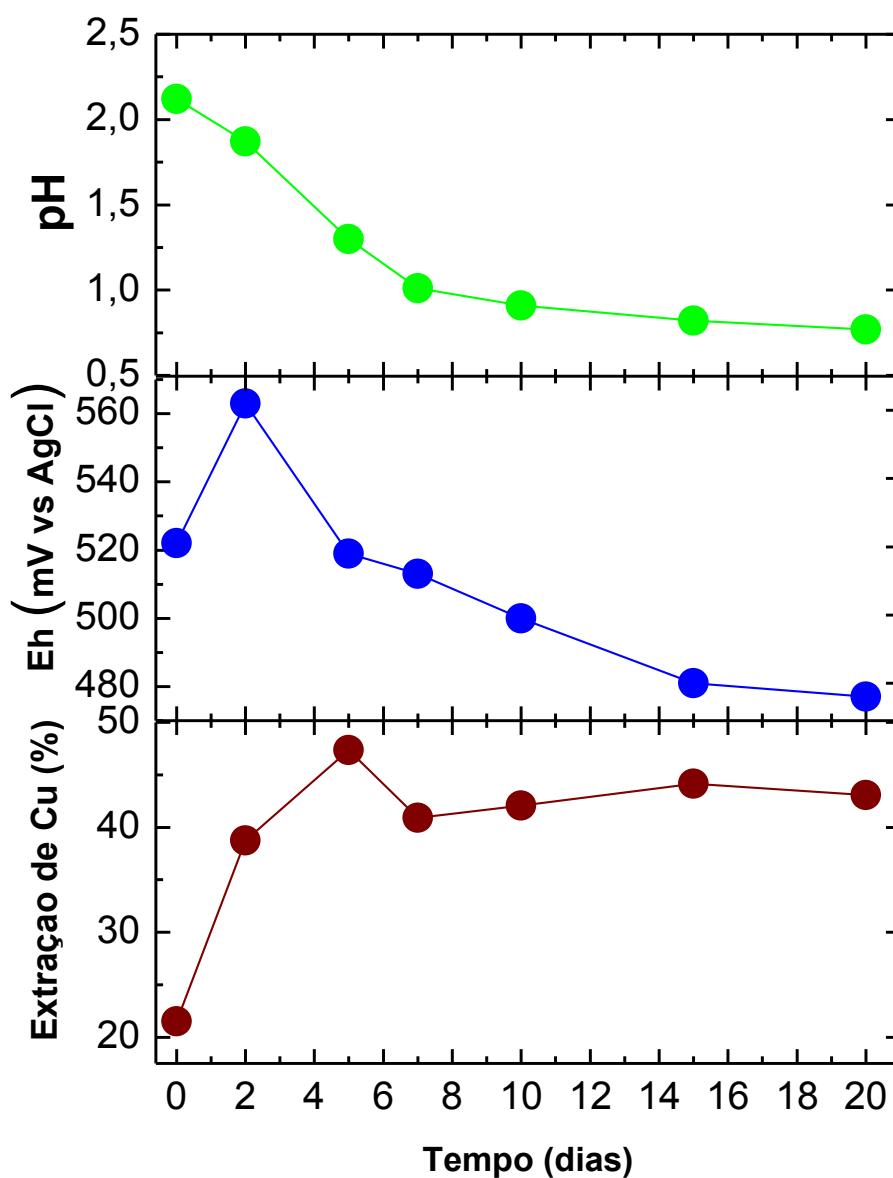
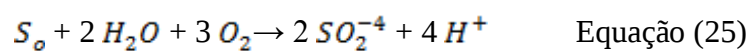


Figura 30. Variação do pH, Eh e porcentagem de extração de cobre no experimento de biooxidação no biorreator de condição ácida (R3) em função do tempo. Fonte: Autor.

É possível afirmar que a significativa queda observada nos valores do pH mostra que ocorreu a produção de ácido pela bactéria, isto é, a elevada produção de ácido se refletiu na medida final do pH de valor 0,77. A produção de ácido sulfúrico pela bactéria *At. thiooxidans* funciona como agente corrosivo (DAVIS *et al*, 1990).



Desta forma, após 20 dias de ensaio, a quantidade de ácido produzido pela bactéria *At. thiooxidans* foi quantificada e pode ser vista na Figura 31.

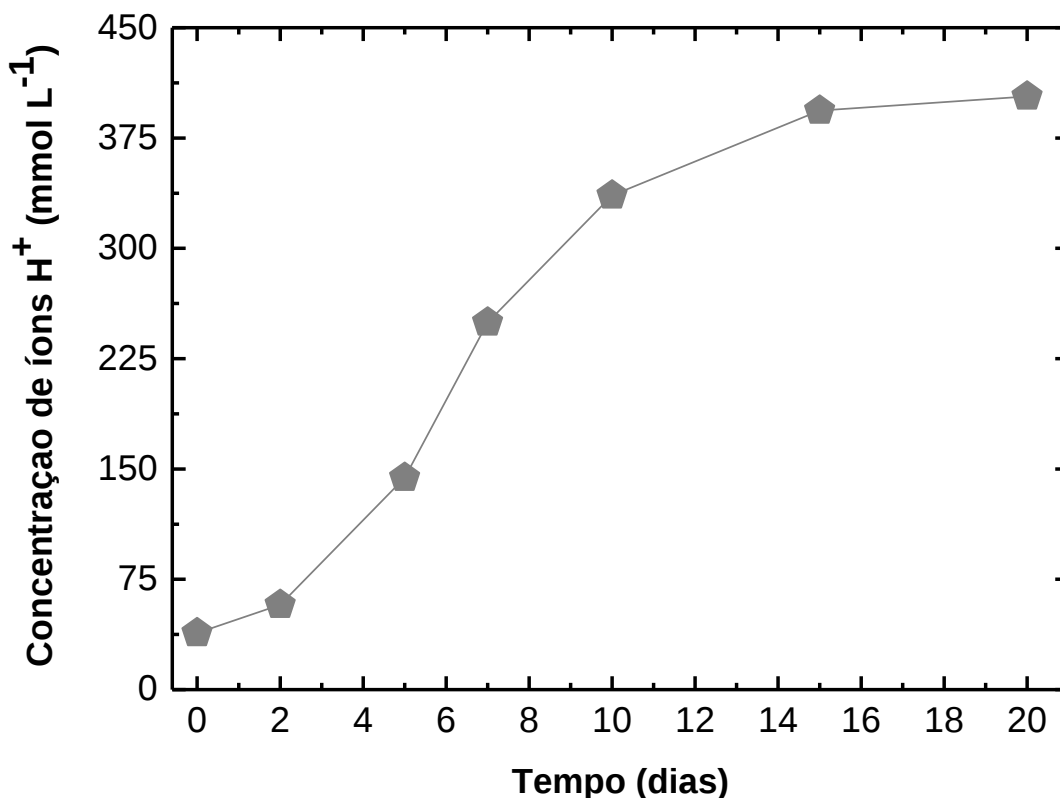


Figura 31. Variação da concentração de íons H^+ em função do tempo, para a condição ácida.

Em linhas gerais, os fatores chaves para uma biolixiviação otimizada são baixos valores iniciais de Fe^{3+} , baixo valor de potencial e concentrações suficientes de Fe^{2+} para as bactérias oxidantes de ferro, para as bactérias oxidantes de enxofre é preciso concentrações suficientes de enxofre elementar ou suas formas reduzidas. Deve-se controlar o pH para mantê-lo na faixa de 2-4 para as bactérias acidófilas. Podem-se utilizar temperaturas ambientes ($27-30^{\circ}C$) ou ainda altas temperaturas acima de $45^{\circ}C$ caracterizando micro-organismos termófilos moderados e extremos, a escolha e a classificação do micro-organismo dependerão da temperatura de operação do processo. (LI *et al.*, 2013).

4.3 CIANETAÇÃO

Os ensaios de cianetação foram realizados com a amostra original e com os três resíduos obtidos nos processos de pré-tratamento de bioxidação em biorreator.

Com o auxílio do picnômetro foi determinado que a densidade aparente da amostra é $2,302 \text{ g L}^{-1}$. Este valor foi determinado para calcular a massa correspondente a porcentagem de sólidos no reator, que deveria ser de 16 % (m/v).

A Figura 32 apresenta os dados de porcentagem de ouro extraído no processo de cianetação com as quatro diferentes amostras e a massa de cianeto consumida durante as 24 horas de ensaio.

É possível observar que a cianetação da amostra mineral (sem qualquer tipo de tratamento) obteve uma recuperação de ouro de 93,31%, enquanto o resíduo proveniente do biorreator R2 (condição oxidante) apresentou uma recuperação de 87,48%. Estes resultados são considerados semelhantes uma vez que não ocorreu repetição deste experimento permitindo valores em duplicata ou triplicata para realização de um estudo estatístico. Logo, a condição oxidante (R2) apresentou resultado positivo de extração de ouro. Os resultados obtidos da cianetação do resíduo proveniente do biorreator R1 (condição sem bactéria) e da cianetação do resíduo proveniente do biorreator R3 (condição ácida) foram 65% e 43% de recuperação de ouro, respectivamente. Esses resultados mostram que as rotas biotecnológicas R1 e R3 não melhoraram a porcentagem de extração de ouro, logo não são aplicáveis ao minério em estudo.

Diversos estudos na literatura mostram que a aplicação de pré-tratamento de bioxidação antes do processo de cianetação em amostras auríferas, principalmente sulfetadas, resulta no aumento do rendimento de extração de ouro de 35% para 95%. Em estudos de Ubaldini *et al* (1997) a aplicação da bioxidação como pré-tratamento de um minério aurífero arsenopíritico melhorou a extração de ouro no processo de cianetação. Eles mostraram que pré-tratamento realizado aumentou a extração de 55, 3% (cianetação da amostra mineral) para 92, 3% (cianetação após a bioxidação). Ubaldini *et al* (2000) realizaram estudos da viabilidade da aplicação de oxidação biológica antes do processo de cianetação. O resultado obtido para a extração de ouro do processo de 24h de cianetação com a amostra aurífera pirrotita sem tratamento evidenciou uma recuperação deste metal menor que 20%, enquanto a cianetação de 24h da amostra aurífera realizada após o pré-tratamento de bioxidação apresentou a recuperação de ouro em torno de 91%, o que evidencia o aumento do rendimento

de extração de ouro em torno de 86% confirmando a eficácia de aplicar o pré-tratamento de bioxidação antes de realizar o processo de cianetação.

No trabalho de Curreli *et al* (97) foi investigado a aplicação de dois pré-tratamentos para um concentrado sulfetado, antes do processo de cianetação: a ustulação e a bioxidação. Os resultados obtidos mostraram a cianetação após o pré-tratamento de ustulação apresentou uma extração de ouro de 85% enquanto a cianetação após o pré-tratamento de bioxidação apresentou uma extração de ouro de 77%. Eles consideraram que os resultados foram próximos uma vez que não realizaram repetições e confirmaram a eficácia da aplicação destas técnicas como pré-tratamento. Os autores associam o menor valor de extração de ouro do processo biohidrometalúrgico a fatores como a alta porosidade conferida aos grãos minerais pela ustulação o que proporcionou aos grãos de ouro maior acessibilidade as soluções de cianeto. Entretanto, os autores consideram a técnica de bioxidação a melhor escolha para o pré-tratamento devido as vantagens como simples operação, menor gasto de insumos e, principalmente, a não liberação de poluentes para a atmosfera como acontece no processo de ustulação.

Em relação a massa de cianeto de sódio (NaCN) consumida no processo, é possível observar que a amostra mineral consumiu em torno de 0,5g do reagente e o menor consumo ocorreu na rota biotecnológica R2 (condição oxidante), o que era esperado uma vez que esta rota apresentou a maior extração do elemento cianicida cobre durante os ensaios de bioxidação. As rotas R1 e R3 apresentaram os maiores valores de consumo de massa de cianeto com 0,6g e 0,9g respectivamente.

Para confirmar os dados de consumo de cianeto, a Tabela 12 apresenta os valores de consumo de cianeto durante os quatro processos de cianetação realizados. Observa-se que o consumo de cianeto diminuiu de $2,86 \text{ kg.t}^{-1}$ (amostra mineral) para $2,64 \text{ kg.t}^{-1}$ na cianetação no biorreator R2 o qual teve o pré-tratamento oxidante com adição de fonte de energia (Fe^{2+}) o que mostra uma redução do consumo de cianeto. A cianetação no biorreator R1 com tratamento sem bactéria em solução A do meio T&K a cianetação no biorreator R3 com tratamento ácido com adição de fonte de energia (S^0) apresentaram os respectivos consumos de cianeto de $4,28 \text{ kg.t}^{-1}$ e $3,18 \text{ kg.t}^{-1}$ considerados maiores em relação as outras cianetações. Estes consumos maiores podem ser explicados pela presença de ferro e cobre na amostra o quais são elementos que competem com o ouro, já que o cianeto não é um reagente seletivo e em solução pode-se ligar com cobre, ferro e outros elementos que nas primeiras horas de cianetação. Quando um sal de cianeto reage com ferro, o que é comum em minérios auríferos

como a pirrotita, ocorre a formação de ferrocianetos resultando na remoção de cianeto livre da solução (UBALDINI *et al.*, 2000). Isto afeta o consumo de cianeto. Estes dados confirmam a pequena extração de cobre nos processos de bioxidação.

Na tabela 12 ainda é possível destacar que na cianetação de rota biotecnológica R2, o alto consumo do reagente hidróxido de sódio (NaOH) pode estar relacionado com a necessidade de neutralizar o ácido produzido na polpa bioxidada e também a lavagem ácida realizada neste resíduo para retirar os possíveis precipitados de ferro gerados no ensaio de bioxidação. De acordo com Ubaldini et al (2000), em pré-tratamentos de bioxidação utilizando a bactéria *At. ferrooxidans* ou consórcios de bactérias do gênero *Acidithiobacillus* é aconselhável neutralizar as polpas bioxidadas antes de iniciar o processo de cianetação afim de evitar o alto consumo de NaOH.

Ainda, tratando-se da extração de ouro é importante destacar que o metal ouro é o menor componente diante dos demais constituintes do minério, isto é, extraem-se alguns poucos gramas de Au por cada tonelada de minério tratado. E mesmo com todas as condições favoráveis á cianetação do ouro, alguns minerais associados com certeza serão lixiviados (BARBOSA, 2002).

Tabela 12. Resultados obtidos para o consumo de NaOH e NaCN durante o processo de cianetação da amostra mineral sem tratamento e com os produtos provenientes da bioxidação.

Processo de cianetação	NaOH (kg.t⁻¹)	NaCN (kg.t⁻¹)
Amostra mineral sem tratamento	0,50	2,86
Produto da Bioxidação R1	0,51	4,28
Produto da Bioxidação R2	5,15	2,64
Produto da Bioxidação R3	1,24	3,18

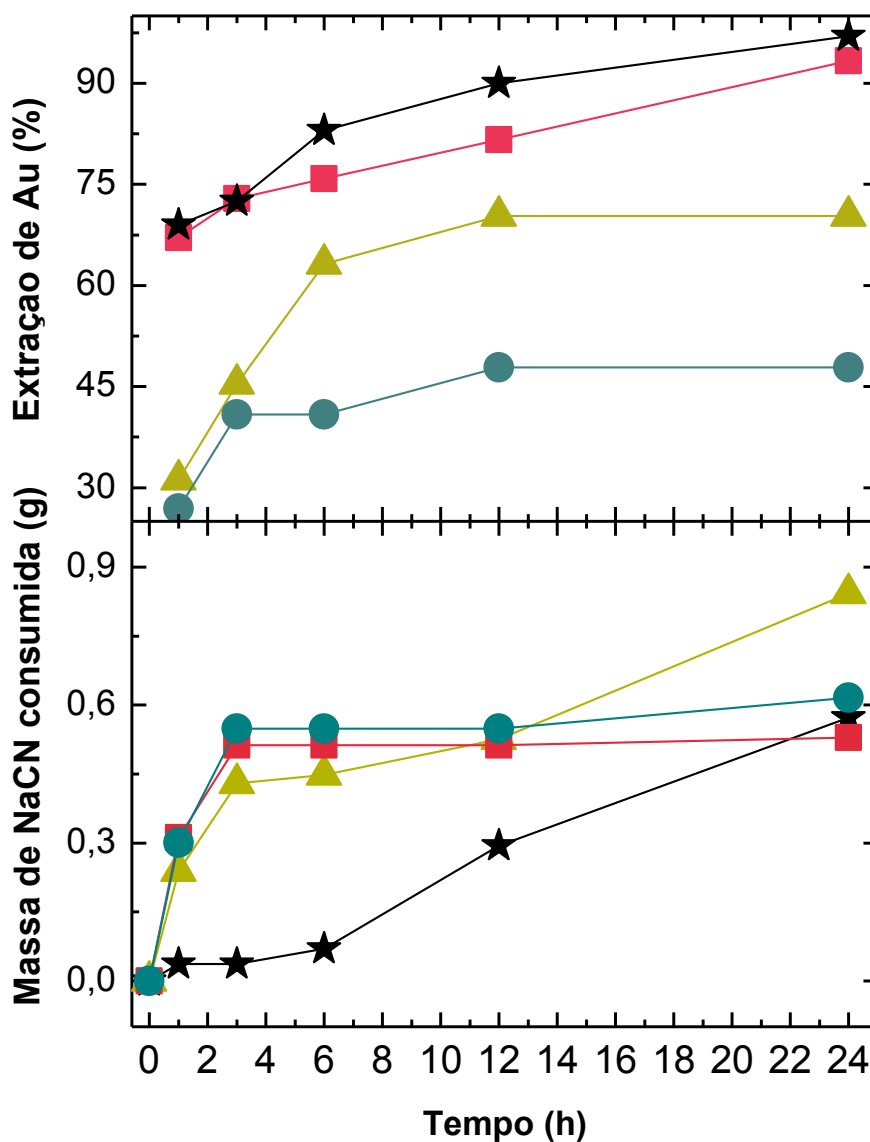


Figura 32. Variação da porcentagem de ouro extraído e variação da massa de NaCN consumida em função do tempo de cianetação, para quatro amostras distintas: amostra original sem tratamento (★), produto da biooxidação R1 (▲), produto da biooxidação R2 (■) e produto da biooxidação R3 (●).

Fonte: Autor.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste estudo foi demonstrado que para a amostra mineral utilizada não seria necessário aplicar as rotas biotecnológicas R1 e R3 como pré-tratamentos antes da realização do processo de cianetação. Os ensaios de biooxidação R1 sem bactéria e R3 de condição ácida na presença de *Acidithiobacillus thiooxidans* com adição de fonte energética suplementar foram considerados menos eficiente na redução de teor de cobre inicial na amostra mineral com 41,74% e 43%, respectivamente. Estes dois pré-tratamentos realizados ao invés de diminuir o consumo de cianeto, de uma forma geral aumentaram, portanto, aumentariam os custos operacionais do processo.

A porcentagem de extração de ouro nas rotas R1 e R3 foram respectivamente 65% e 41% menores que a extração de ouro na cianetação com a amostra mineral com 93%.

Todavia, a rota biotecnológica R2 condição oxidante na presença de *Acidithiobacillus ferrooxidans* apresentou a maior recuperação de cobre. Neste sistema a adição de íons ferrosos melhorou a taxa de extração de cobre a qual foi a maior com 64% dos sistemas testados. Isto, conseqüentemente favoreceu a recuperação de ouro a qual foi bem aproximada (87,48%) da amostra mineral (93, 31%), e a redução do consumo de cianeto atingindo um valor menor (2,64 kg ton⁻¹) comparado ao consumo da amostra mineral (2,86 kg ton⁻¹) e as outras condições estudadas. Portanto, este pré-tratamento foi eficaz quando se trata da redução de consumo e economia de cianeto, em relação a extração de ouro sugere-se que mais estudos sejam realizados para confirmar os resultados desta técnica e alcançar rendimentos maiores de extração do metal.

Na rota R2 ocorreu o maior consumo de reagente NaOH devido à falta de neutralização do resíduo proveniente da biooxidação antes de realizar o processo de cianetação. Nas demais condições estudadas, o consumo de NaOH foi menor.

Sugere-se que em trabalhos futuros seja realizado um estudo mineralógico mais detalhado da amostra mineral utilizada neste trabalho para observar outros elementos interferentes na cianetação, além do cobre. Isto pode ajudar na determinação da melhor rota biotecnológica a ser aplicada como pré-tratamento para alcançar os máximos valores de extração de ouro e de redução no consumo de cianeto.

Em perspectivas futuras é interessante realizar o processo em escala piloto para um estudo completo da avaliação de custo/benefício do processo. Ainda, realizar uma modelagem matemática da cinética da viabilidade celular das bactérias envolvidas neste estudo ou ainda testar outras bactérias citadas envolvidas em processos biológicos para tratamento de minérios auríferos tanto isoladamente como em consórcios descritos na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMANN, R.I.; LUDWIG, W. & K.H. SCHLEIFER. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. **Microbiol Review**, v.59(1), p.143-169, 1995.
- ARENA, F. A. et al. Electrochemistry with modified carbon paste electrode: Simulating the main stages of chalcopyrite bioleaching in ferrous ion solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2013.
- ATTIA, Y. A.; EL-ZEKI, M. Bioleaching of gold pyrite tailings with adapted bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 22,p.291-300, 1989.
- BARBOSA, J. P.. Eletrooxidação de minérios refratários contendo ouro. In: **Extração de ouro – Princípios, tecnologia e meio ambiente**. 1 ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, n. 8, p.194 – 199, 2002.
- BEVILAQUA, D. **Solubilizacao da calcopirita (CuFeS_2) e da Bornita (Cu_5FeS_4) por *Thiobacillus ferrooxidans***. 1999. 91f. Dissertacao (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Quimica, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- BEVILAQUA, D.; LEITE, A. L. L. C.; GARCIA JUNIOR, O.; TUOVINEN, O. H. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 587–592, 2002.
- BEVILAQUA, D. **Estudo da interação do *Acidithiobacillus ferrooxidans* com calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4)**. 2003. 113 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- BEVILAQUA, D.; PEREZ, I. D.; FUGIVARA, C. S.; SANZ, F.; GARCIA JUNIOR, O.; BENEDETTI, A. V. Characterization of Bornite (Cu_5FeS_4) electrodes in the presence of the bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 637-644, 2003.
- BEVILAQUA, D.; DIEZ-PEREZ, I.; FUGIVARA, C. S; SANZ, F.; BENEDETTI, A. V.;GARGIA JUNIOR, O. Oxidative dissolution of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy. **Bioelectrochemistry**, v. 64, p. 79-84, 2004.
- BALASHOVA, V. V.; VEDENINA, I. Y.; MARKOSYAN, G. E.; ZAVARZIN, G. A. The auxotrophic growth of *Leptospirillum ferrooxidans*. **Mikrobiology**, v.43, p. 581-585, 1974.
- BALLESTE, A.; CÓRDOBA, E. Hidrometalurgia de la calcopirita. In: MENACHO, J. M.; CASAS DE PRADA, J. M. **Hydrocopper**, p. 19-41, 2005.
- BLAUTH, P.L. **Oxidação da calcopirita (CuFeS_2) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* em presença de cisteína e de *Acidithiobacillus thiooxidans***. 2008. 107 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

BOON, M.; HANSFORD, G. S.; HEIJNEN, J. J. The role of bacterial ferrous iron oxidation in the biooxidation of pyrite. In: JEREZ, C. A.; VARGAS, T.; TOLEDO, H.; WIERTZ, J. V. (Eds.). **Biohydrometallurgical Processing**, v. 1, p. 153-163, 1995.

BOSECKER, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. **FEMS Microbiology Reviews**, 20: 591-604, 1997.

BRIERLEY, C. L. Microbiology Mining. *Scientific American*, v. 247, p.44-53, 1982

BROCK, T. D.; BROCK, K. M.; BELLY, R. T.; WEISS, R.L. *Sulfolobus*; a new genus of sulfur-oxidizing bacteria living at low pH and high temperature. **Archives of Microbiology**, v. 84, p.54-68, 1972.

BUTLER, B. J. and KEMPTON, A. G. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on solid media containing heterotrophic bacteria. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 2, p. 41-45, 1987.

CALDEIRA, C.L.; CIMINELLI, V. S. T. Thiourea leaching of a refractory gold ore. **Mineral Processing Meeting, Proceedings**, v. 5, p. 1123-1128, 1993.

CAHETÉ, F. L. S. **A extração de ouro na Amazônia e suas implicações para o meio ambiente**. Universidade Federal do Pará, 1995.

CARVALHO, J. M. A.; SILVA NETO, C. S.; KLEIN, E. L.; FARACO, M. T. L. Características das principais mineralizações auríferas no Pará e Amapá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, v.38. **Anais**. Camboriú: SBG, 1994.

CHAN, L. C.; GU, X. Y.; WONG, J. W. C. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria. **Advances Environmental Resource**, v. 7, p. 603–607, 2003.

CHAVES, A.P.; LEAL FILHO, L.S.L. Flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, n.10, p. 411-455, 2004.

CHEN, B-Y.; LIU, H-L.; CHEN, Y-W.; CHENG, Y-C. Dose–response assessment of metal toxicity upon indigenous *Thiobacillus thiooxidans* BC1. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 735–745, 2004.

CIMINELLI, V. S. **Oxidation of pyrite in alkaline solutions and heterogeneous of sulfur and arsenic containing minerals in cyanide solutions**. Ph.D. thesis. Pennsylvania State University, PA, USA, p. 234, 1987.

CIMINELLI, V. S. **Tecnologia de extração de ouro – Desenvolvimento e Desafios, Brasil Mineral**, n.135, p. 32-42, 1995.

CIMINELLI, V. S. T.; GOMES, A. D. Princípios de cianetação. In: **Extração de ouro – Princípios, tecnologia e meio ambiente**. 1 ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, n. 3, p. 241 – 268, 2002.

COLMER, A. R.; HINKLE, M. E. The role of microorganisms in acid mine drainage: a preliminar report. **Science**, v. 106, p.253-256, 1947.

COLMER, A. R.; TEMPLE, K. L.; HINKLE, M. E. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. **Journal of Bacteriology**, v. 59, p.317-328, 1950.

COSTA, M. A. **Obtenção e avaliação de mutantes de *Acidithiobacillus ferrooxidans* quanto à capacidade de lixiviar minérios de cobre**. 2014. 107 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

CRUNDWELL, F.K. 2003. How do bacterial Interact with minerals? **Hydrometallurgy**, 78: 198-208.

DAVIS, P.W.; SOLOMON, E.P.; BERG, L.R. **The World of Biology**. Saunders College Publishing, p. 928, 1990.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Informe mineral 1º/2015**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe-mineral-2015-1o-semester>> Acesso dia 09 de Dezembro de 2015 as 16h 45min.

FARACO, M. T. L.; MARINHO, P. A.; MELO, L.; VILLAS, R. N. N.; SOARES, J. W. O Campo taperebá do depósito aurífero Amapari, Amapá: rochas encaixantes e minerografia. In: HORBE, A. M. C.; SOUZA, V. da S. (Org.). **Contribuições à Geologia da Amazônia**. Manaus: SBG, 2005, v. 4, p. 164-172.

FLEMING, C. A. **Hidrometallurgy of precious metals recovery**. **Hydrometallurgy**, v. 3º, p. 127-162, 1992.

FOMCHENKO, N. V.; MURAVYOV, M. I.; KONDRATÉVA, T. F. Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates. **Hydrometallurgy**, v.101, p.28–34, 2010.

FRATTINI, C. J.; LEDUC, L. G.; FERRONI, G. D. **Strain variability and the effects of organic compounds on the growth of the chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans***. Anton: Van Lee, p. 57–64, 2000.

GEORGE, M. W. Gold. In: **USGS Minerals year book**, 2010.

GARCIA JR., O. **Estudos da biolixiviação de minérios de urânio por *Thiobacillus ferrooxidans***. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Genética, UNICAMP, 1989.

GARCIA JÚNIOR, O.; BEVILAQUA, D. Micro-organismos, minerais e metais. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. 2. ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. Cap. 3, p. 49-81, 2008.

GARCIA JR., O.; MUKAI, J.K. & C.B. ANDRADE. 1992. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on solid medium: effects of some surface-active agents on colony formation. *Journal of General and Applied Microbiology*, 38: 279-282.

GARCIA JUNIOR, O. Isolation and purification of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* from some coal and uranium mines of Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 22, n. 1, p. 1-6, 1991.

GARCIA JUNIOR, O.; BEVILAQUA, D. Microrganismos, minerais e metais. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. 2. ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008. Cap. 3, p. 49-81.

GARCIA JUNIOR, O.; URENHA, L. C. Lixiviação bacteriana de minérios. In: LIMA, U. L. **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2002. v. 3, cap. 22, p. 285-512, 2001.

GAUTIER, V.; ESCOBAR, B.; VARGAS, T. Cooperative action of attached and planktonic cells during bioleaching of chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus* at 70 °C. **Hydrometallurgy**, v. 94, n. 1-4, p. 121-126, 2008.

GEORGE, M. W. Gold. In: **USGS Minerals year book**, 2010.

GODOY, M. A. M. Mineralogia dos produtos de oxidação de ouro da mina São Bento, MG. Tese (doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

GÓES, M. A. C.; LUZ, A. B.; POSSA, M. V. Amostragem. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de Minérios**. Cap. 2, p. 19-42, 2004.

GONÇALVES, P. C. S. **Diagnóstico geoambiental do município de Pedra Branca do Amapari**, 2009. 115f. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical)-Fundação Universidade Federal do Amapá, Amapá, 2009.

GOMES, A. M. D. Tratamento de minérios auríferos: a busca por melhores resultados. **Revista Brasil Mineral**, n. 182, 2000.

GROUDEV, S. N.; GENCHEV, F. N.; GAIDARJIEV, S. S. Observations on the microflora in the industrial copper dump leaching operation. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A. (Ed.). **Metallurgical applications of bacterial leaching and related micro-biological phenomena**. New York: Academic Press, p.253-274, 1978.

HABASHI, F. **Chalcopyrite: its chemistry and metallurgy**. New York: MacGraw-Hill, 1978. 165 p.

HABASHI, F. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. **Bulletin, Bureau of Mines and Geology**, n. 59, p. 42, 1967.

HABASHI, F. A short history of hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 79, n. 1-2, p. 15-22, 2005.

HEDLEY, N.; TABACHINIK, H. (1958). Chemistry of cyanidation. American Cyanamide Company. **Mineral Dressing Notes**, n. 23, p. 54, 1958.

HOLT, J. G. **Bergey's manual of determinative bacteriology**. 9th ed. Baltimore: Williams e Wilkins, p. 436, 1994.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações sobre a economia mineral brasileira 2011**. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>>. Acesso em 07 de Dezembro de 2015 às 18h 24min.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações sobre a economia mineral brasileira 2015**. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005484.pdf>>. Acesso em 07 de Dezembro de 2015 às 17h 35min.

JOHNSON, D. B. Selective solid media for isolating and enumerating acidophilic bacteria. **Journal of Microbiological Methods**, v. 23, p. 205-218, 1995.

KAKSONEN, A. H.; MUDUNURU, B. M.; HACKL, R. The role of microorganisms in gold processing and recovery—A review. **Hydrometallurgy**, v.142, p.70–83, 2014.

KLAPWIJK, P. **GFMS gold survey 2010**. London, 2010.

KARAVAIKO, G. I.; GROUDEV, S. N. Biogeotechnology of metals, its history, tasks and trends of development. In: KARAVAIKO, G. I.; GROUDEV, S. N. (Ed.). **Biogeotechnology of metals: Processing of Internacional Seminar and Training Course**. Moscow: United Nations Environment Projects, GKNT, p.6-24, 1985.

KARIMI, G. R.; ROWSON, N. A.; HEWITT, C. J. Bioleaching of copper via iron oxidation from chalcopyrite at elevated temperatures. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, p. 21-25, 2010.

KINROSS GOLD CORP. **Annual report - 2009**. Toronto, 2010.

KONDOS, P. D.; DESCHÊNES, G.; MORRISON, R.M. Processing optimization studies in gold cyanidation. **Hydrometallurgy**, n. 39, p.235-250, 1995.

LEDUC, L. G.; FERRONI, G. D. The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 14, n. 2, p. 103-120, 1994.

LI, Y.; KAWASHIMA, N.; LI, J.; CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 197-198, p.1-32, 2013.

LINS, F.A.F. Concentração Gravítica. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, n. 6, p. 241 – 268, 2004

LIU, G. Q.; YEN, W. T. Effects of sulphide minerals and dissolved oxygen on the gold and silver dissolution in cyanide solution. **Minerals Engineering**, v. 5, p. 503-512, 1992.

LOTTERMOSER, B.G. **Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts**. 3 ed. Springer. Austrália, 2010. 400 p.

LUZ, A.B. E LINS, F.A.F. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 2004. n. 1, p. 3 – 16.

MALKI, M.; GONZÁLEZ-TORIL, E.; SANZ, J. L.; GÓMEZ, F.; RODRÍGUEZ, N.; AMILS, R. Importance of the iron cycle in biohydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1-4, p. 223-228, 2006.

MANNING, H. L. New medium for isolating iron-oxidizing and heterotrophic acidophilic bacteria from acid mine drainage. **Applied Microbiology**, v. 30, n. 6, p. 1010-1016, 1975.

MARRERO, J.; COTO, O.;GOLDMANN, S.; GRAUPNER, T.; SCHIPPERS, A. Recovery of nickel and cobalt from laterite tailings by reductive dissolution under aerobic conditions using *Acidithiobacillus species*. **Environmental Science and Technology**, v.49, p.6674–6682, 2015.

MÁRQUEZ, M.; GASPAR, J., BESSLER, K. E.; MAGELA, G. Process mineralogy of bacterial oxidized gold ore in São Bento Mine (Brasil). **Hydrometallurgy**, v. 83, p.114–123, 2006.

MARSDEN, J.O.; HOUSE C.I. **The Chemistry of Gold Extraction**. 2 ed. Littleton, Colorado, Estados Unidos. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), 651 p., 2006.

MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2014. Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2014/mcs2014.pdf> Acesso em 07 de Dezembro de 2015 às 23h 13min.

MONTEIRO, M. A. **Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional**. Estudos Avançados 19, n. 53, p.187-207, 2005.

MULLEN, T. V. Short history of man and gols. **Mining Engineering**. p. 50-56, 1998.

NAPGAL, S; DAHLSTROM, D. A.; FREE, M. L.; OOLMAN, T. In: TORMA, A. E.; WEY, J. E.; LAKSHMANANN, V. L. (Eds.). **Biohydrometallurgical Technologies**, TMS, p. 449-458, 1993.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; NETO, A. A. Caracterização tecnológica de minérios. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de Minérios**. Cap. 3, p. 55-106, 2004.

OLIVEIRA, M.D.; SÉRVULO, E.F.C.; SOBRAL, L.G.S. & G.H.C. PEIXOTO. **Biolixiviação: utilização de micro-organismos na extração de metais**. Série tecnologia Ambiental. CETEM/MCT, v 53, p.1-38, 2010.

OLIVEIRA, M. J. **Diagnóstico do setor mineral do Estado do Amapá**. Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá. Macapá, 2010. 152 p.

OLIVEIRA, L. E. L. A. **Identificação e isolamento de bactérias envolvidas na formação de drenagem ácida mineira na região de Jacobina (Bahia) e o seu uso na biolixiviação de cobre**. 2014. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

OSLON, G. J.; BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, p. 249-257, 2003.

PATERSON C. J. In A. Arbriter, K. N. Han (Eds.). **Gold: Advances in Precious Metals Recovery**. Gordon and Breach, New York, p.49-116, 1990

PELLANT, C. **Rocks and Minerals – Dorling Kindersley Handbooks**. Londres. Dorling Kindersley Limitada, 256 p., 2000.

PINHEIRO, A. C. **Instrução de uso para estudos de cianetação**. IT 2000-005-00 - Instrução de trabalho elaborada para o CETEM/MCT. Coordenação de Metalurgia Extrativa – CME, v.1, 8p., 2000.

POLETO, Cristiano. **Introdução ao gerenciamento ambiental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 354p.

PORTAL DE APOIO AO PEQUENO PRODUTOR MINERAL (PORMIN). **Ministério de Minas e Energia**. Disponível em: <http://www.pormin.gov.br/informacoes/arquivo/ouro_propriedades_aplicabilidade_ocorrencias.pdf>. Acesso em: 07 de Janeiro de 2016.

POWER, G. P.; RITCHIE, I. M. Mixed potentials – Experimental illustrations of an important concept in practical electrochemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 1022-1026, 1983.

RAWLINGS, D. E. Nutritional requirements of the microorganisms active in the oxidation of ferrous iron in acid mine leach liquors. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 51, p.267-275, 1981.

RAWLINGS, D. E.; JOHNSON, D. B. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. **Microbiology**, v. 153, p. 315-324, 2007.

REES, K. L.; VAN DEVENTER, J. S.J. The role of metal cyanide species in leaching gold from a copper concentrate. **Minerals Engineering**, v. 12, p. 877-892, 1999.

RODRÍGUEZ, Y.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. Study of bacterial attachment during the bioleaching of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite. **Geomicrobiology Journal**, v. 20, p. 131-141, 2003.

ROENICK, F. S. F. **Extração de ouro contido em minério de baixo teor empregando pilhas de lixiviação com cianeto**. 2013. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

ROJAS, C.E.B. *Reciclagem de Sucata de Jóias para a Recuperação Hidrometalúrgica de Ouro e Prata*. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 166 p. (Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

ROJAS, C. E. B.; MARTINS, A. H. Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata. **Metalurgia e Materiais**, v. 63(2), p.315-323, 2010.

ROHWERDER, T.; GEHRKE, T.; KINZLER, K.; SAND, W. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, p. 239-248, 2003.

ROSSI, G. **Biohydrometalurgy**. Hamburg: McGraw-Hill, p.609, 1990.

SANTOS, A. L. A. **Efeito do potencial de óxido-redução na biolixiviação da calcopirita**. 2014. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

SCHIPPERS, A.; SAND, W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. **Applied Environment Microbiology**, v. 65, p. 319–21, 1999.

SILVA, A. R. B. **A indústria mineral no Pará**. Belém, 178p, 2012.

SILVA, A. C. **Mineração e unidades de conservação no Amapá: possibilidades e riscos**. 2014. Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Fundação Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2014.

SILVAS, F. P. C. **Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso**. 2014. Dissertação (doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

SILVERMAN, M.; LUNDGREN, D. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium ferrobacillus ferrooxidans na improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. **Journal of Bacteriology**, v. 77, n. 5, p. 642-647, 1959.

SIMÕES, H. C. G. Q. A história e os efeitos sociais da mineração no estado do Amapá, PRACS: **Revista Eletrônica de Humanidades do Curso de Ciências Sociais da Universidade Federal do Amapá - UNIFAP**, nº 2, dez. 2009

Site:

http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/1b_Properties_of_Transition_Metals/Metallurgy acesso em 07 de Dezembro de 2015 às 15h 15min.

Site: <http://lumepe.blogspot.com.br/2010/05/maiores-pepitas-de-ouro-do-mundo.html> acesso em 07 de Dezembro de 2015 às 14h 44min.

Site: <http://www.gold.org/gold-mining> acesso dia 09 de Dezembro de 2015 às 15h 04min.

Site: <http://www.dnpm.gov.br/> acesso dia 09 de Dezembro de 2015 às 16h 45min

Site: http://america.pink/acidithiobacillus-thiooxidans_238937.html acesso dia 11 de Março de 2016 às 19h 57min.

SUZUKI, I. Microbial leaching of metals from sulfide minerals. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 119-132, 2001.

SYED, S. Recovery of gold from secondary sources – A review. **Hydrometallurgy**, v. 115-116, p. 30–51, 2012.

TEMPLE, K. L; COLMER, A. R. The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of Bacteriology**, v. 62, p.605-611, 1951.

TAVARES, R; VILLAS, R. N.; SOARES, J. W. Distribuição do ouro em formações ferríferas saprolitizadas do depósito Amapari, Amapá. In: HORBE, A. M. C.; SOUZA, V. da S. (Org.). **Contribuições à Geologia da Amazônia**. Manaus: SBG, v. 4, p. 164-173-179, 2005.

TUOVINEN, O.; KELLY, D. Biology of *Thiobacillus ferrooxidans* in relation to microbiological leaching of sulfide ores. **Zeitschrift Fur Allgemeine Mikrobiologie**, v. 12, n. 4, p. 311-&, 1972 1972.

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

TRIBUTSCH, H. 2001. Direct versus indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, 59: 177–185.

UBALDINI, S.; VEGLIO, F.; TORO, L.; ABBRUZZESE, C. Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: study of some parameters and comparison with grinding. **Internacional Journal of Mineral Processing**, v. 52, p. 65-80, 1997.

UBALDINI, S.; VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F.; TORO, L.; ABBRUZZESE, C. Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation. **Internacional Journal of Mineral Processing**, v. 60, p. 247-262, 2000.

UBALDINI, S.; VEGLIO, F.; TORO, L.; ABBRUZZESE, C. Technical Note - Combined bio-hydrometallurgy process for gold recovery from refractory stibnite. **Minerals Engineering**, v. 13, p. 1641-1646, 2000.

U.S. Geological Survey, 2014, **Mineral commodity summaries**: U.S. Geological Survey, Gold, p.66-67, 2014.

VAN ZYL, D. **Cyanide and the environment. Proceedings**, v. 1, v.2, Geotech. Eng. Program, Colorado State University, 1985.

VEIGA, M. M.; SILVA, A. R. B.; HINTON, J. J. O garimpo de ouro na Amazônia: Aspectos tecnológicos, ambientais e sociais. In: **Extração de ouro – Princípios, tecnologia e meio ambiente**. 1 ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, n. 11, p. 268 – 295, 2002.

VOGEL, A. I. Colorimetria e espectrofotometria. In: **Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981. Cap. 18, p. 552-553.

XUE, T.; CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASARE, K. Solutions chemistry of cyanide leaching systems. **Mining, Extraction and Processing AIME**, p. 283-297, 1984.

ZAMMIT, C. M.; COOK, N.; BRUGGER, J.; CIOBANU, C. L.; REITH, F. The future of biotechnology for gold exploration and processing. **Minerals Engineering**, v. 32, p. 45-53, 2012.

ZENG, W.; QIU, G.; ZHOU, H.; CHEN, M. Electrochemical behaviour of massive chalcopyrite electrodes bioleached by moderately thermophilic microorganisms at 48 °C. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 259-263, 2011.

WAN, R. Y.; BRIERLEY, J. A. Thiosulfate leaching following biooxidation pretreatment for gold recovery from refractory carbonaceous-sulfidic ore. **Mining Engineering**, v. 49, p. 76-80, 1997.

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

WORLD GOLD COUNCIL. **Gold Industry Information 2016**. Disponível em: <<http://www.gold.org/>>. Acesso em 16 de Março de 2016 as 08h 35min.

YANNOPOULOS, J. The extractive metallurgy of gold. New York, Van Norstrand Reinhold, p. 281.