

BC

FD-1293

LUIZ CARLOS URENHA

METODOLOGIA PARA PESQUISAS DE
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da USP
para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia.

São Paulo, 1991

LUIZ CARLOS URENHA

Eng. Químico, Escola Politécnica da USP, 1981

METODOLOGIA PARA PESQUISAS DE
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da USP
para obtenção do título
de Mestre em Engenharia
Mineral.

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, Depto. Eng. Minas

São Paulo, 1991



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 09 dias do mês de dezembro de 1991, às 14:00 horas,
no Departamento de Engenharia de Minas
da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada
pelos Senhores Professores Drs. Arthur Pinto Chaves Orientador do candidato,
Helmut Born e Willibaldo Schmidell Netto

Iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do Senhor LUIZ CARLOS URENHA

Título da Dissertação: "Metodologia para Pesquisas de Lixiviação Bacteriana"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão
Julgadora atribuído ao candidato as seguintes notas:

Prof.Dr.Arthur Pinto Chaves	(<u>10,0</u>)	(<u>dez</u>)
Prof.Dr.Helmut Born	(<u>9,5</u>)	(<u>nove e meio</u>)
Prof.Dr.Willibaldo Schmidell Netto	(<u>10,0</u>)	(<u>dez</u>)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pelo Secretário da Seção de Pós-Graduação

São Paulo, 09 de dezembro de 1991.

Presidente [Assinatura]

[Assinatura]

[Assinatura]

Secretário Mara Fátima de Jesus Luz Sanches [Assinatura]

Observações: _____

Homologada pela C.P.G. em reunião realizada a 10 / 2 / 92

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, pela orientação e pela compreensão.

Ao Eng. Paulo Y. Shimabukuro, pelo auxílio fundamental na discussão do caráter deste trabalho, e a toda sua equipe (Jaime, Josélio, Antonio e todos os demais) da Divisão de Tratamento de Minérios do IPT.

Aos colegas da equipe de lixiviação bacteriana do IPT: Rita de Cássia P. Alli, José Márcio Carter, Ivanira M. Gonçalves, Han S. Kim, Abílio L. de Almeida e Vicente Pressuto Jr.. Aos colegas do Laboratório de Microbiologia Industrial: Maria Filomena de A. Rodrigues, Maria Regina C. Mello, Fabíola L. Dergovicz e Marisa C. M. Seeder.

Ao Antonio Bonomi, Américo M. Craveiro, Paulo A. Doin e todos os colegas do Agrupamento de Biotecnologia do IPT.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Garcia Jr. do Instituto de Química de Araraquara da UNESP e a Marivalda S. Marques, do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Bahia.

A Teresinha R. de Andrade e Márcia M. Machado, do Centro de Tecnologia Mineral do CNPq.

A Maria Cristina M. Bonésio, pelo auxílio na normatização das referências bibliográficas.

A ISABELLA E AOS MEUS FAMILIARES

RESUMO

Realizaram-se estudos de implantação e adaptação de metodologia de lixiviação bacteriana de minerais. Utilizou-se nos ensaios amostra mineral proveniente da Mina Caraíba (cobre). Desenvolveram-se ensaios em frascos agitados e em colunas percoladoras. Foram avaliadas a ação bacteriana/química e a ação exclusivamente química das lixívias, através de ensaios inoculados, não-inoculados (flora natural) e ensaios com agente tóxico que impedia a ação bacteriana (formaldeído). Um histórico da lixiviação bacteriana no Brasil é apresentado, além de uma discussão sobre o relacionamento entre os grupos que estudam esta técnica no país e as empresas mineradoras e escolas de engenharia de minas e metalúrgica.

ABSTRACT

Studies on the implantation and adaptation of bacterial leaching methodology were done. Copper ore from Caraiba Mine was employed in the experiments. Assays were developed on agitated flasks and percolation columns. Bacterial/chemical and pure chemical actions were evaluated by means of inoculated, non-inoculated and with bacterial inhibitor (formaldehyde) experiments. A history of bacterial leaching in Brazil is presented, besides a discussion about the relations between bacterial leaching researching teams and mineral processing industries and mine and metallurgical engineering schools.

GLOSSÁRIO DE TERMOS MICROBIOLÓGICOS E BIOQUÍMICOS

Como forma de facilitar a leitura deste trabalho, optou-se por apresentar à parte, um glossário com os termos microbiológicos e bioquímicos menos comuns utilizados no texto. Procurou-se simplificar bastante o significado dos termos. Informações mais detalhadas poderão ser obtidas nas referências indicadas (25, 28, 29).

1 - Aceptor de elétrons: vide cadeia respiratória.

2 - ADP: difosfato de adenosina. Forma com o ATP (trifosfato de adenosina), o principal sistema de trocas energéticas no interior das células. O ADP é capaz de receber um grupo fosfato durante determinadas reações energéticas intracelulares, formando um ATP. Este, por sua vez, é capaz de se hidrolisar e perder o grupo fosfato, com energia livre de, em condições termodinâmicas ideais, 7,3 kcal/mol. A liberação desta energia é cuidadosamente regulada para que não se perca apenas sob a forma de calor, sendo dirigida para reações biosintéticas e outros tipos de funções celulares.

3 - Aerobiose: condição na qual o ambiente conta com suprimento abundante de oxigênio (ambiente oxidante). Os microrganismos aeróbios necessitam a presença de oxigênio como aceptor final de elétrons na cadeia respiratória. Há microrganismos estritamente aeróbios (ou aeróbios obrigatórios), que não crescem na ausência de oxigênio. Há também microrganismos que têm caráter aeróbio facultativo, ou seja, crescem melhor na presença de oxigênio mas, em sua ausência, são capazes de utilizar outros íons (p.ex. nitrato, sulfato) como aceptores de elétrons.

4 - Anaerobiose: condição na qual o ambiente não apresenta oxigênio (ambiente redutor). Os microrganismos anaeróbios estritos (ou anaeróbios obrigados) não são capazes de crescer na presença

de oxigênio. São incapazes de utilizar o oxigênio como acceptor final de elétrons na produção de energia.

5 - Arqueobactérias: bactérias que crescem em ambientes extremos, como por exemplo os de elevada temperatura e acidez (bactérias termoacidofílicas), os de elevada salinidade (bactérias altamente halofílicas) e os ambientes propícios para as bactérias metanogênicas (anaerobiose).

6 - ATP: trifosfato de adenosina. (Veja ADP).

7 - Autotrofia: condição na qual o microrganismo tem a capacidade de utilizar o gás carbônico atmosférico como única fonte de carbono para seu crescimento. Sua fonte de energia pode ser a luz (fotoautotrofia) ou a oxidação de produtos químicos inorgânicos (litoautotrofia).

8 - Bactérias gram-negativas: veja Coloração de Gram.

9 - Bactérias gram-positivas: veja Coloração de Gram.

10 - Cadeia respiratória: consiste de uma série de proteínas específicas, capazes de aceitar e doar elétrons. Cada membro da cadeia pode aceitar elétrons do membro precedente e transferí-los para o seguinte, em uma sequência específica. Os elétrons que entram na cadeia são ricos em energia, mas à medida que eles a percorrem, de uma maneira escalonada, até serem captados pelo acceptor final, perdem energia livre. Boa parte desta energia é conservada na forma de ATP através de mecanismos moleculares que ocorrem na membrana mitocondrial interna da célula.

11 - Ciclo de Calvin: série de reações intracelulares de fixação (por redução) de CO_2 . É a forma pela qual os microrganismos autotróficos produzem cadeias carbônicas (orgânicas) a partir de CO_2 (inorgânico).

12 - Cinética de Monod: equação matemática que relaciona a

velocidade específica de crescimento microbiano com a variação da concentração do substrato limitante.

13 - Citocromos: proteínas cuja função é transportar elétrons entre os doadores e os receptores de elétrons nas reações celulares. Têm também a capacidade de conservar parte da energia que é liberada na transferência de elétrons participando da síntese do ATP (veja também Cadeia respiratória).

14 - Coloração de Gram: o uso de tinturas é muito comum para facilitar a observação de bactérias ao microscópio. Determinados corantes porém, reagem diferentemente conforme o tipo de estrutura da parede celular, podendo ser usados para distinguir grupos de bactérias. É este o caso da coloração de Gram. Neste método, o corante é aplicado sobre células bacterianas fixadas em uma lâmina de microscópio, penetrando nelas através da parede celular. Após um determinado tempo, a lâmina é lavada com álcool, que dissolve e arrasta o corante. Nas bactérias gram-negativas, o corante é retirado inclusive do interior das células, pois o álcool atravessa a parede celular. Nas bactérias gram-positivas, o álcool não consegue retirar o corante do interior celular, pois não consegue atravessar a parede. Este método classifica portanto as bactérias em dois grupos, de acordo com características físicas da parede celular: as gram-positivas e as gram-negativas.

15 - Esporos: forma que determinados microrganismos são capazes de assumir quando encontram condições adversas para seu crescimento, e que se caracteriza por uma grande transformação em toda a estrutura celular. Como esporo, o microrganismo vive uma espécie de latência, tendo seu metabolismo e estrutura celular totalmente alterados. Em alguns casos, o microrganismo é capaz de permanecer como esporo por vários anos. Nas condições adequadas, pode voltar ao estado vegetativo em questão de minutos.

16 - Fases de crescimento: quando se inicia um cultivo bacteriano, há um comportamento típico no qual o crescimento passa por uma fase de adaptação ao novo ambiente (fase lag) onde não há

reprodução celular em quantidade sensível. Em seguida o crescimento se faz notar através de uma multiplicação celular intensa (fase log) com a massa celular aumentando em forma logarítmica. A terceira etapa é de estabilização, com o crescimento sendo equilibrado pela morte, com a carência de substratos para o crescimento e muitas vezes com inibição provocada por sub-produtos do metabolismo (fase estacionária). Na fase seguinte, a morte das células é maior que o crescimento, sendo a fase final do cultivo (fase de declínio).

17 - Flagelo: são apêndices celulares finos e compridos, com capacidade para se movimentarem. O movimento do flagelo provoca o deslocamento das células. A célula pode ter um ou vários flagelos, bem como não tê-los.

18 - Heterotrofia: condição na qual o microrganismo necessita algum produto químico orgânico como fonte de carbono (açúcares, amido, álcoois, proteínas, celulose, etc). Os organismos heterotróficos convencionais empregam os compostos orgânicos como fonte de carbono e de energia. Há porém outros que utilizam o produto orgânico apenas como fonte de carbono, podendo retirar sua energia da luz (fotoheterotrófico) ou da oxidação de produtos químicos inorgânicos (litoheterotróficos).

19 - Litotrofia: condição na qual o microrganismo necessita produtos químicos inorgânicos como fonte de energia. A energia é obtida através de reações de óxido-redução.

20 - Mesofilia: característica dos microrganismos que crescem otimamente em temperatura ambiente (25 a 40 °C).

21 - Motilidade: capacidade de alguns microrganismos de se movimentarem através de flagelos.

22 - NAD: nicotinamida adenina dinucleotídeo. É um transportador de elétrons e prótons metabolismo celular. Tem sua forma oxidada NAD^+ e reduzida NADH (H é hidrogênio). A forma fosfatada também se

apresenta oxidada NADP e reduzida NADPH.

23 - Nomenclatura dos microrganismos: por convenção, o nome dos microrganismos deve ser destacado no texto onde aparece, ou por caracteres grifados ou por caracteres itálicos. O primeiro nome (gênero) deve começar com letra maiúscula, podendo ser abreviado. O segundo nome (espécie) deve ser escrito completo e em letras minúsculas. Nesta dissertação, optou-se pelos caracteres itálicos.

24 - Pi: $(\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+)$. Grupo fosfato inorgânico componente das moléculas de AMP, ADP e ATP.

25 - Polimorfismo: característica de certos microrganismos de se apresentarem sob mais de uma forma física.

26 - Rusticianina: proteína transportadora de elétrons no metabolismo de determinados microrganismos.

27 - Termofilia: característica dos microrganismos que crescem otimamente em temperaturas elevadas (45 a 60 °C).

ÍNDICE

1 - OBJETIVOS	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - HISTÓRICO DA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA	3
2.2 - CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA .	5
2.2.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS BACTÉRIAS ENVOLVIDAS	5
2.2.1.1 - Gênero <i>Thiobacillus</i>	5
2.2.1.2 - Gênero <i>Leptospirillum</i>	9
2.2.1.3 - Gênero <i>Sulfolobus</i>	9
2.2.1.4 - Gênero <i>Sulfobacillus</i>	11
2.2.1.5 - Gênero <i>Acidianus</i>	11
2.2.1.6 - Gênero <i>Acidiphilium</i>	12
2.2.2 - AÇÃO BACTERIANA SOBRE OS SULFETOS, ENXOFRE E IONS FÉRRICOS	13
2.2.3 - ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DA AÇÃO BACTERIANA	26
2.2.3.1 - pH	26
2.2.3.2 - Eh	27
2.2.3.3 - Interações galvânicas e estrutura química dos minerais	28
2.2.3.4 - Temperatura	30
2.2.3.5 - Disponibilidade de O ₂ e CO ₂ para as bactérias	31
2.2.3.6 - Irrigação da massa mineral com solução lixiviante ..	32
2.2.3.7 - Concentração de íons metálicos e nutrientes minerais na lixívia	33
2.2.3.8 - Composição, morfologia e granulometria dos minerais	34
2.2.3.9 - Presença de solventes orgânicos e agentes surfactantes	34
2.2.4 - PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM ESCALA DE	

LABORATÓRIO	35
2.2.4.1 - Ensaios em frascos erlenmeyer	36
2.2.4.2 - Ensaios em reatores agitados	36
2.2.4.3 - Ensaios em colunas de percolação	37
2.2.5 - PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM ESCALAS PILOTO, SEMI-COMERCIAL E COMERCIAL	38
2.2.5.1 - Processos que utilizam reatores	38
2.2.5.2 - Processos in-situ e em pilhas	39
2.3 - LIXIVIAÇÃO BACTERIANA NO BRASIL	40
2.4 - DISCUSSÃO	45
2.4.1 - ESTRATÉGIA ADOTADA NESTE TRABALHO	47
2.5 - CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA MINERAL EMPREGADA	48
2.5.1 - LITOLOGIA E MINERALOGIA	48
2.5.1.1 - Composição litológica	49
2.5.1.2 - Minerais úteis	50
2.5.1.3 - Minerais de ganga inertes e nocivos (ativos)	51
2.5.1.4 - Liberação ao ataque bacteriano/químico e aspectos granulométricos	52
2.5.2 - INFORMAÇÕES SOBRE A CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DA MINA CARAÍBA	52
3 - METODOLOGIA	55
3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS	55
3.1.1 - AMOSTRAGEM DO MINÉRIO	55
3.1.2 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA MINERAL	55
3.1.3 - ANÁLISES REALIZADAS NO MINÉRIO	56
3.1.3.1 - Análise granulométrica	56

3.1.3.2 - Determinação do "Work Index" de Bond (WI)	56
3.1.3.3 - Análise química qualitativa	57
3.1.3.4 - Análise química quantitativa	58
3.1.3.5 - Análise petrográfica	58
3.2 - PREPARAÇÃO DE INÓCULOS BACTERIANOS	59
3.2.1 - ISOLAMENTO DA BACTÉRIA	60
3.2.2 - CULTIVO EM MEIO LÍQUIDO	61
3.2.3 - CULTIVO EM MEIO SÓLIDO	62
3.2.4 - CONTAGEM DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIAS (UFC)	63
3.2.5 - PREPARAÇÃO DOS INÓCULOS BACTERIANOS	64
3.3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM FRASCOS AGITADOS ...	64
3.3.1 - ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DE CONSUMO DE ÁCIDO	64
3.3.2 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA	65
3.4 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO	66
3.4.1 - MONTAGEM DAS COLUNAS	66
3.4.2 - VOLUME DE LIXÍVIA	66
3.4.3 - SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO "AIR-LIFT"	67
3.4.4 - VAZÃO DE RECIRCULAÇÃO DA LIXÍVIA	69
3.4.5 - ESTABILIZAÇÃO DO pH DA LIXÍVIA	69
3.4.6 - AJUSTE DA ÁGUA EVAPORADA	70

3.4.7 - MEDIÇÃO E AJUSTE DO pH	70
3.4.8 - MEDIÇÃO DO Eh	71
3.4.9 - MEDIÇÃO DA VAZÃO DE RECIRCULAÇÃO DA LIXÍVIA	71
3.4.10 - MEDIÇÃO E CONTROLE DA TEMPERATURA	71
3.4.11 - INOCULAÇÃO DAS COLUNAS	72
3.4.12 - CONTAGEM DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIAS (UFC) NAS LIXÍVIAS	72
3.4.13 - CÁLCULOS E CORREÇÕES MATEMÁTICAS EFETUADAS NOS RESULTADOS ANALÍTICOS	72
3.4.13.1 - Correção devida à diluição da alíquota enviada para análise em espectrofotometria de absorção atômica .	72
3.4.13.2 - Correção devida à variação da massa de lixívia	73
3.4.13.3 - Correção devida à perda do material das alíquotas .	73
3.4.13.4 - Cálculo da massa de metal extraída	74
3.4.13.5 - Cálculo da extração porcentual de metal	74
3.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS	75
3.6 - MÉTODOS EMPREGADOS NA ANÁLISE DOS RESULTADOS	75
3.6.1 - MÉTODO PARA CONSTRUÇÃO DE CURVAS EXTRAPOLADAS E CÁLCULO DE DERIVADAS	75
3.6.2 - CONSTRUÇÃO DE GRÁFICOS E CÁLCULO DE REGRESSÕES LINEARES	76
4 - RESULTADOS	77
4.1 - ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CONSUMO DE ÁCIDO PELO MINÉRIO	77
4.1.1 - ENSAIO COM FRASCO AGITADO	77

4.1.2 - ENSAIOS COM FRASCO EM REPOUSO	77
4.1.2.1 - Ensaio com granulometria -2,4 mm (8 mesh)	77
4.1.2.2 - Ensaio com granulometria -0,075 mm (200 mesh)	77
4.2 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM FRASCOS AGITADOS ...	77
4.3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO	78
4.4 - CONTAGEM DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIAS (UFC) NAS LIXÍVIAS DAS COLUNAS DE PERCOLAÇÃO	79
5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	115
5.1 - ENSAIOS EM FRASCOS	115
5.1.1 - ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONSUMO DE ACIDO	115
5.1.2 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA	117
5.2 - ENSAIOS EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO	119
5.2.1 - COMENTARIOS SOBRE OS RESULTADOS	120
5.2.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE CONSUMO DE ACIDO	125
5.2.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE ...	133
5.2.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE SOLUBILIZAÇÃO DE FERRO ...	147
5.2.5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE Eh	148
5.2.6 - ANÁLISE DOS RESULTADOS DE pH	157
6 - CONCLUSÕES	159

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 161

1 - OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram o desenvolvimento de metodologia para realização de experimentos de lixiviação bacteriana em escala de laboratório e a verificação da efetividade da ação das bactérias na extração de cobre de minério sulfetado. A amostra mineral utilizada nos ensaios é proveniente da Mina Caraíba, localizada em Jaguarari, BA.

A metodologia básica para realização de ensaios de lixiviação bacteriana em laboratório pode ser encontrada na literatura, em textos como o de ZAJIC (1) ou, mais recentemente, em manuais, como um editado pela UNEP (2). No entanto, como cada minério tem características particulares e cada laboratório apresenta condições específicas de trabalho, em cada caso se faz necessária a adaptação desta metodologia ou desenvolvimento de novos métodos. Nesta dissertação são descritos estudos que buscam desenvolver uma metodologia adequada à realização de ensaios de lixiviação bacteriana e ao levantamento de parâmetros de processo com amostras de minério brasileiro e nas condições brasileiras.

Grande parte da literatura referente ao assunto tem um tom excessivamente triunfalista, muitas vezes deixando a impressão de que a lixiviação bacteriana é a panacéia universal e o remédio para todos os males do tratamento de minérios de baixo teor. Houve neste trabalho experimental a preocupação de verificar quantitativamente a ação dos microrganismos face aos múltiplos fenômenos químicos que ocorrem em paralelo.

As características fisiológicas da bactéria *Thiobacillus ferrooxidans* fazem com que ela atue sobre os sulfetos e sobre os ions ferrosos, promovendo sua oxidação até respectivamente sulfato e ions férricos. No caso dos sulfetos de cobre, a oxidação os leva ao sulfato de cobre. Esses sulfetos, insolúveis, são levados ao sulfato, solúvel, gerando uma lixívia de onde o metal pode ser recuperado por métodos apropriados. Este é o mecanismo geral e que ocorre naturalmente, bastando haver condições adequadas para a ação bacteriana. Há muitos casos conhecidos onde se obtêm bons resultados por ação bacteriana, como a Mina Lo Aguirre, Sociedad Minera Pudahuel, Chile; Old Reliable, Arizona, EUA; Big Mike,

Nevada, EUA; Gunpowder Mine, Queensland, Austrália; Avoca, Irlanda; Rammelsberg, Alemanha; Stanrock Mine, Ontario, Canadá; Pitch Mine, Gunnison National Forest, Colorado, EUA; Degtyarskii Mine, URSS; Kosaka Mine, Japão; Denison Mines, Ontario, Canadá; San Valentino di Predoi, Itália; Silver Bell, Asarco, Arizona, EUA; Butte, Anaconda Co., Montana, EUA; Div. Santa Rita, Chino Mines, New Mexico, EUA; Bingham Canyon, Kennecott Copper Co., Utah, EUA; Castle Dome, Miami Copper Co., Arizona, EUA; Vlaikov Vrah, Bulgária; Cananea, México; Fairview Mine, Eastern Transvaal, África do Sul; Bluebird Mine, Arizona, EUA; Zontelli Western Mining Co., EUA; Rum Jungle, Austrália. São minas de cobre, urânio ou ouro (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).

Outro aspecto considerado é o fato de que a aplicação desta técnica à exploração econômica de minérios sulfetados ou minérios sensíveis ao tratamento com íons férricos pode esbarrar nas características dos próprios minérios, que podem ser, em vários graus, desfavoráveis à ação bacteriana.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - HISTÓRICO DA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA

O aproveitamento do cobre presente em águas de minas deste metal é realizado pelo menos desde o século XV, através da cementação. Há documentação mostrando a utilização deste processo na Hungria no ano de 1497, na Alemanha durante o século XVI e na Espanha, em Rio Tinto, no ano de 1670. Foi em Rio Tinto, por volta de 1725, que se projetou o primeiro processo dedicado a lixiviar minério de cobre (10).

A solubilização do cobre era então considerada como sendo um processo químico. Da mesma maneira, a produção de águas ácidas ricas em ferro, oriundas de minas ou pilhas de estocagem de carvão com teores médios ou altos de enxofre pirítico, também era atribuída exclusivamente a fenômenos químicos (11, 12). O trecho que segue, extraído de uma enciclopédia de 1932 (13), é bastante ilustrativo: *"A obtenção de cobre por lixiviação de minérios que o contém é um procedimento imitado da natureza. Não é raro que as águas procedentes de antigas minas, cuja exploração terminou há muito tempo, ou que passam por grandes quantidades de resíduos, contenham quantidades maiores ou menores de sais de cobre e ferro. O mais frequente é que contenham sulfatos destes metais e ácido sulfúrico livre. Sua riqueza em cobre compensa às vezes seu beneficiamento. Como exemplo bem conhecido deste fenômeno pode-se citar o caso de Rio Tinto, na província de Huelva. Em meados do século passado as minas de Rio Tinto produziam 75.000 kg de cobre ao ano e segundo cálculos baseados em largas observações, haviam ido ao mar desde a queda do Império Romano até meados do século passado, de 70.000 a 80.000 t de cobre dissolvido. A riqueza em sais destas águas só se pode atribuir à oxidação dos sulfetos primários por ação da atmosfera e da umidade, com auxílio da pressão, temperatura elevada e outras circunstâncias. Compreende-se perfeitamente que o homem tratasse de imitar os procedimentos da natureza e pensasse sobretudo em utilizar minérios cujo beneficiamento por fusão apresenta extraordinárias*

dificuldades. Tratam-se de minérios muito pobres, cuja riqueza em cobre é inferior a 2 % e que contém grande quantidade de SiO_2 ."

A constatação de que a oxidação de íons ferrosos em águas ácidas de minas era realizada por ação biológica se deu somente em 1947 (14). O isolamento do principal agente responsável por tal oxidação ocorreu em 1949 e o estudo de suas características fisiológicas, mostrando evidências definitivas de sua capacidade de utilizar CO_2 atmosférico como fonte de carbono e exclusivamente produtos inorgânicos como fonte de energia, foi publicado em 1951 (15).

Atualmente se sabe que vários tipos de bactérias, fungos e algas têm seu habitat nesses ambientes e que a produção de águas ácidas a partir de minerais contendo enxofre inorgânico, principalmente enxofre elementar e sulfetos, não é oriunda da ação de uma única espécie de bactéria, mas de várias e, possivelmente, agindo em associação, como algumas espécies dos gêneros *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus*, *Acidianus* e *Acidiphilium* (10, 16, 17).

O processo desenvolvido em Rio Tinto (Espanha) consistiu em preparar um terraço, impermeabilizando o solo e criando um gradiente de inclinação com cerca de 2 a 5 graus. Na superfície desse terraço foi cavado um sistema de canais para escoamento de lixívia que permitia simultaneamente a aeração da pilha de minério. A disposição do minério era realizada de forma a permitir uma boa percolação de lixívia, depositando-se as frações mais grossas em baixo. As partículas menores tinham cerca de 50 mm. Não se utilizavam os finos para que não houvessem entupimentos nas pilhas, que alcançavam vários metros de altura. Um sistema de irrigação da pilha era então construído sobre ela, consistindo em uma série de pequenos depósitos ou pequenos lagos, de onde a lixívia iniciava a percolação (18). Esse processo foi adotado em seguida por mineradoras de vários países: EUA, Canadá, África do Sul, México, Austrália, Portugal, Iugoslávia e outros. Após a descoberta da ação biológica, o primeiro estudo sistemático para aproveitamento de minerais sulfetados por lixiviação bacteriana foi realizado na Kennecott Copper Corporation, EUA, em 1958, e foi aplicado comercialmente em Bingham Canyon em 1964 (1, 10, 18).

Pelas características fisiológicas das bactérias, a ação

biológica se dá em qualquer processo de lixiviação ácida de minerais sulfetados, ou de minerais oxidados onde se propicie a formação de íons ferrosos, desde que esses processos ocorram em temperaturas adequadas para esta ação. Dependendo do microrganismo, a temperatura pode variar numa faixa de 5 °C a 90 °C.

As aplicações industriais da lixiviação bacteriana de minérios se dão hoje principalmente na recuperação de cobre de minérios sulfetados de baixo teor ou de jazidas de pequeno porte, na lixiviação de urânio por sulfato férrico ácido e na liberação de ouro oculto em sulfetos (3, 19).

2.2 - CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA

2.2.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS BACTÉRIAS ENVOLVIDAS

As principais bactérias envolvidas no processo de lixiviação bacteriana pertencem aos gêneros *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus*, *Acidianus* e *Acidiphilium*.

2.2.1.1 - Gênero *Thiobacillus*

Como características gerais, as bactérias do gênero *Thiobacillus* são gram-negativas e têm o formato de um pequeno bastão de 0,5 μm de largura por 1,0 a 4,0 μm de comprimento. As espécies desse gênero se movimentam através de flagelos polares. Suas fontes energéticas são o enxofre e seus compostos reduzidos (sulfetos, tiosulfato, politionatos, tiocianato). A espécie *T. ferrooxidans* também pode derivar energia do íon ferroso. O produto final do metabolismo energético é o sulfato ou o íon férrico. A fonte de carbono é o CO_2 atmosférico, fixado através do ciclo de Calvin. Das treze espécies conhecidas deste gênero, nove delas necessitam pH neutro para iniciar seu crescimento (*T. thioparus*, *T. neapolitanus*, *T. tepidarius*, *T. denitrificans*, *T. novellus*, *T. versutus*, *T. intermedius*, *T. perometabolis*, *T. delicatus*). O pH final do cultivo destas nove espécies é 3,5 a 4,0. As quatro espécies restantes crescem a pHs menores que 3,0 e são incapazes de crescer a pHs próximos de 7,0 (*T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans*,

T. albertis, *T. acidophilus*). O *T. ferrooxidans*, o *T. thiooxidans* e o *T. albertis* são estritamente quimiolitotróficos e autotróficos, ou seja, não conseguem utilizar matéria orgânica como fonte de energia e de carbono. Usam enxofre, tiosulfato e tetracionato como fonte de energia e, no caso do *T. ferrooxidans*, também o íon ferroso. O *T. acidophilus* é quimiolitotrófico facultativo, ou seja, também pode usar matéria orgânica (por exemplo, a glicose) como fonte de energia (20).

São aeróbios estritos, à exceção do *T. denitrificans* que é anaeróbio facultativo. Não formam esporos. A temperatura ótima de crescimento está entre 28 e 30 °C, com exceção do *T. ferrooxidans* que tem uma faixa ótima entre 28 e 35 °C. Fora do ótimo, essas bactérias podem crescer lentamente entre 5 e 40 °C. É relatada a existência de uma bactéria semelhante às do gênero *Thiobacillus*, conhecida como TH-1,2,3, capaz de se multiplicar otimamente à temperatura de 50 °C (21).

O *T. ferrooxidans* é a principal espécie de *Thiobacillus* em importância para a hidrometalurgia, por sua flexibilidade quanto à fonte de energia, pois é a única espécie deste gênero capaz de oxidar íons ferrosos. Seu tamanho aproximado é de 0,5 µm de largura por 1,5 µm de comprimento. Ocorre isolada ou, ocasionalmente, em pares. As células em crescimento passam pelas fases lag, log, estacionária e de declínio. A cinética de Monod também é aplicável. Quando a célula atinge aproximadamente o dobro do tamanho de uma célula simples, ela se divide por fissão binária. As células mortas se rompem por influência do ambiente ácido em que vivem (22). Pode ser isolada de águas ácidas de minas ou a partir do próprio mineral sulfetado, colocando-se amostras destes materiais em frascos erlenmeyer de 100 ml, contendo 30 ml de meio 9K esterilizado e incubando a 30 °C. O meio 9K, desenvolvido por Silverman e Lundgren (*), tem a seguinte

Notas -

(*) - SILVERMAN, M. P.; LUNDGREN, D. G. Studies on the chemioautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I- An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. APUD: KARAVAİKO, G. I. (23).

composição:

solução 1 -

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -----	3,00 g
KCl -----	0,10 g
K_2HPO_4 -----	0,50 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	0,50 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -----	0,01 g
Água destilada ----	700 ml

Ajustar o pH em 2,8 com H_2SO_4 concentrado e esterilizar em autoclave a 120 °C por 20 minutos.

solução 2 -

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	44,8 g
Água destilada -----	300 ml

Ajustar o pH da água destilada em 2,8 com H_2SO_4 concentrado antes de adicionar o sal. Após a adição, ajustar novamente. Esterilizar em autoclave por 20 minutos a 0,5 atmosfera ou por filtração asséptica em membrana com porosidade máxima de 0,45 μm .

Na hora do uso, as soluções são misturadas na proporção 7:3.

Culturas puras podem ser obtidas a partir do isolamento, usando-se meio sólido de ágar ou sílica-gel impregnados com meio 9K (23). O ágar comum pode ser tóxico para o *T. ferrooxidans*, sendo recomendado o uso de ágar purificado ou de agarose (20).

Outro meio de cultura muito difundido para crescimento de *T. ferrooxidans* é o meio T & K (24), com a seguinte composição:

solução 1 -

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -----	0,4 g
K_2HPO_4 -----	0,4 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	0,4 g
Água destilada ----	800 ml

Ajustar o pH com H_2SO_4 concentrado em 1,8 e esterilizar em autoclave por 20 minutos a 1 atmosfera.

solução 2 -

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	33,3 g
---	--------

Água destilada ----- 200 ml

Ajustar o pH da água destilada em 1,8 com H_2SO_4 concentrado antes de adicionar o sal. Após a adição, ajustar novamente. Esterilizar em autoclave por 20 minutos a 0,5 atmosfera ou por filtração asséptica em membrana com porosidade máxima de 0,45 μm .

Na hora do uso, as duas soluções devem ser misturadas na proporção 8:2.

A segunda espécie de *Thiobacillus* em importância para a hidrometalurgia é o *T. thiooxidans*. Tem dimensões de 0,5 μm por 1,0 a 2,0 μm . Pode se movimentar por meio de um flagelo polar. Cresce em meio líquido com enxofre elementar, tiosulfato ou tetrationato como fontes de energia. Reduz o pH destes meios a 0,5 - 0,8. Pode ser isolado de águas ácidas de minas, minérios sulfetados ou enxofre elementar nativo. Para isso, pode-se empregar o meio de Waksman, que tem a seguinte composição (23):

$(NH_4)_2SO_4$ -----	0,2 g
KH_2PO_4 -----	3,0 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -----	0,5 g
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ -----	0,25 g
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ -----	traços
Água destilada ----	1000 ml

Ajustar o pH em 4,0 com H_2SO_4 concentrado, após a esterilização.

S^o esterilizado --- 10 g

A solução deve ser esterilizada em autoclave e o enxofre, esterilizado por tindalização, acrescentado asépticamente. Outro meio de cultivo indicado é o próprio 9K, substituindo-se a solução 2 por 1 % de enxofre elementar estéril e dissolvendo-se os sais da solução 1 em 1 l de água destilada. Culturas puras podem ser obtidas a partir do isolamento, usando-se meio sólido de Waksman, que tem a seguinte composição (23):

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ -----	5,0 g
NH_4Cl -----	0,1 g
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ -----	0,25 g
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ -----	0,1 g

KH_2PO_4 ----- 3,0 g

Ágar Difco ----- 20 g

Água destilada --- 1000 ml

Ajustar o pH em 5,0 com H_2SO_4 concentrado, após a esterilização.

2.2.1.2 - Gênero *Leptospirillum*

Pertence à família *Spirillaceae*. A única espécie conhecida do gênero *Leptospirillum* é o *L. ferrooxidans*. Apresenta pronunciado polimorfismo. Vibrios com 0,9 a 1,1 μm de comprimento por 0,2 a 0,4 μm de largura podem ser observados em formações espirais de duas a cinco espiras. Cada célula tem um flagelo polar de 18 a 22 nm de diâmetro. A estrutura do envoltório celular é similar à encontrada em bactérias gram-negativas. Pode depositar íons férricos na superfície externa da célula. Semelhantemente ao gênero *Thiobacillus*, o *L. ferrooxidans* se encontra em depósitos de minerais sulfetados. Sua fonte de energia são os íons ferrosos e sua fonte de carbono é o CO_2 atmosférico. A temperatura ideal de crescimento é 30 °C, mas suporta uma faixa de 2 a 40 °C. A faixa de pH é 1,5 a 5,0, sendo 3,0 o ideal (6). Os meios de cultura indicados para seu isolamento e obtenção de culturas puras são os mesmos indicados para o *T. ferrooxidans* com Fe^{2+} como fonte de energia e é reportado que as culturas mistas destas duas bactérias são mais ativas na oxidação de sulfetos e Fe^{2+} que as culturas puras isoladamente (23). O *L. ferrooxidans* não forma esporos, é aeróbio estrito e quimiolitotrófico obrigatório. Há uma variedade denominada *L. ferrooxidans INMI 17* que cresce otimamente entre 40 e 45 °C.

2.2.1.3 - Gênero *Sulfolobus*

Células esféricas com lóbulos. Não apresentam motilidade. Flagelos e esporos são ausentes. Gram-negativas. Acidófilas (pH ótimo entre 2 e 3), termofílicas (temperatura ótima entre 70 e 80 °C). Vivem em forma primária nos habitats geotérmicos ricos em enxofre. A bactéria oxida o H_2S emitido por estas fontes a enxofre elementar e este a ácido sulfúrico. As células aderem aos cristais de enxofre. Pode crescer na ausência de enxofre e seus compostos

reduzidos, desde que se lhe forneça uma fonte orgânica de energia (aminoácidos, açúcares). É um quimiolitototrófico facultativo, podendo portanto utilizar CO_2 como fonte de carbono. Pode usar extrato de levedura, glutamato e outros compostos orgânicos como fonte de carbono e energia. Em aerobiose, pode usar Fe^{3+} como aceptor de elétrons. Em anaerobiose, pode usar como aceptor o Mo^{6+} . As células têm diâmetro de 0,8 a 2,0 μm . O crescimento exclusivamente em sulfetos minerais não ocorre. As espécies conhecidas são o *S. acidocaldarius* e o *S. solfataricus*. O *S. solfataricus* pode utilizar íons ferrosos como fonte de energia e suporta temperaturas ótimas de crescimento maiores (87 °C). A literatura mais recente considera o gênero *Sulfolobus* como aeróbio. Por suas características especiais, é considerada uma arqueobactéria (23, 25). A maneira mais simples de se obter uma cultura enriquecida em *S. acidocaldarius* é adicionar 0,1 % de extrato de levedura a uma solução ácida de água de fontes termais sulfuradas e incubar a 70 °C. Em poucos dias uma intensa turbidez pode ser observada. A cultura deve então ser transferida para o seguinte meio de cultura (23):

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -----	1,3 g
KH_2PO_4 -----	0,28 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	0,25 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -----	0,07 g
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -----	0,02 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -----	0,0018 g
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -----	0,0045 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	0,00022 g
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -----	0,00005 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -----	0,00003 g
$\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -----	0,00003 g
CoSO_4 -----	0,00001 g
Água destilada -----	1000 ml
Extrato de levedura ----	0,1 %

Ajustar o pH em 2,0 com H_2SO_4 concentrado, após a esterilização.

O extrato de levedura deve ser adicionado em estado sólido, esterilizado, ou a partir de uma solução concentrada 100 vezes.

Para cultivos desta bactéria, acrescentar ao meio acima 1 % de enxofre elementar estéril.

2.2.1.4 - Gênero *Sulfobacillus*

Têm formato de bastão. Não apresentam motilidade. Ocorrem em pares ou pequenas cadeias. Gram-positivas. Apresentam esporos. Estritamente aeróbias. Quimiolitotróficas facultativas. Oxidam enxofre, Fe^{2+} e minerais sulfetados (pirita). Termofílicas facultativas. Ocorrem em fontes termais sulfuradas e depósitos de minerais sulfetados. Uma única espécie é reportada, o *S. thermosulfidoxidans*. Pode crescer heterotroficamente em extrato de levedura, glicose, sacarose ou glutamato. O pH ótimo é de 2,1 a 2,5 e a temperatura ótima é de 50 a 55 °C, mas pode crescer na faixa de 20 a 60 °C. Suas dimensões aproximadas são 0,6 a 0,8 μm de largura por 1,0 a 3,0 μm de comprimento. Culturas ativas são obtidas por inoculação de amostras minerais no meio de cultura abaixo, contendo 2 % de alguma fonte de energia como enxofre elementar, Fe^{2+} , concentrados sulfetados ou pirita e incubando em temperatura ambiente (17, 23).

$(NH_4)_2SO_4$ -----	0,5 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -----	0,3 g
NaCl -----	0,2 g
KH_2PO_4 -----	0,2 g
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -----	0,07 g
Extrato de levedura ----	0,2 g
Água destilada -----	1000 ml
Ajustar o pH em 2,5 com H_2SO_4 concentrado.	

2.2.1.5 - Gênero *Acidianus*

Células esféricas, ocasionalmente com lóbulos. O crescimento litotrófico ocorre em condições aeróbias durante a oxidação de enxofre elementar, Fe^{2+} e sulfetos minerais, ou anaeróbias durante a redução de enxofre elementar por hidrogênio molecular. Cresce em autotrofia ou mixotrofia. É termoacidofílico. Cresce em presença de 0,1 a 4 % de NaCl. Ocorre em fontes sulfuradas ácidas e

ambientes hidrotérmicos marinhos. São conhecidas duas espécies: *A. infernus* e *A. brierleyi* (antigo *Sulfolobus brierleyi*). Suas dimensões são 1,0 a 1,5 μm de diâmetro para o *A. brierleyi* e 0,8 a 2,0 μm para o *A. infernus*. O *A. brierleyi* pode utilizar minerais sulfetados, enxofre e ions ferrosos como fonte de energia e CO_2 como fonte de carbono, além de produtos orgânicos como extrato de levedura, sacarose, lactose, manitol e outros. O intervalo ótimo de pH é de 1,5 a 2,0. A temperatura ótima para o *A. brierleyi* é 70 °C e para o *A. infernus* é de 90 °C. O *A. brierleyi* é aeróbio e o *A. infernus* é anaeróbio facultativo. Para isolar o *A. infernus* inocular o mesmo meio descrito para o gênero *Sulfolobus* com amostras de águas ácidas de minas (5 %) e incubar na presença de enxofre elementar (2 g/l) em atmosfera anaeróbia de 80:20 v/v $\text{H}_2:\text{CO}_2$ a 85 °C. Ajustar o pH para 2,5 e adicionar 0,75 g/l de Na_2S . Culturas puras podem ser obtidas por diluições em série. Para isolar o *A. brierleyi*, pode-se utilizar o seguinte meio (23):

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -----	3,0 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -----	0,5 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -----	0,5 g
KCl -----	0,1 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -----	0,01 g
Extrato de levedura ----	0,2 g
Enxofre elementar -----	10 g
Água destilada -----	1000 ml

Ajustar o pH em 2,0 com H_2SO_4 concentrado.

2.2.1.6 - Gênero *Acidiphilium*

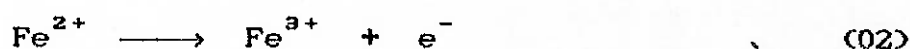
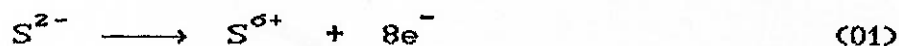
Gram-negativa, aeróbia, cresce em temperaturas intermediárias (20 a 35 °C). Tem o formato de pequenos bastões. Não forma esporos. Algumas cepas se movem através de um flagelo polar ou de dois laterais. Heterotrófica, cresce em ambientes orgânicos pobres a pHs de 1,9 a 5,9. Também cresce em meios com 0,5 % de glicose a pH 3,5. O *A. cryptum* foi isolado a partir de algumas culturas preservadas de *T. ferrooxidans* da American Type Culture Collection, (ATCC), tendo portanto seu crescimento associado ao desta bactéria. Para se obter culturas enriquecidas em *A. cryptum*,

o meio abaixo contendo triptona, soja e glicose deve ser inoculado com amostras de solo ou de culturas enriquecidas em *T. ferrooxidans*, o pH ajustado para 2,0 com H_2SO_4 concentrado e incubado a 28 °C (20, 23).

$(NH_4)_2SO_4$ -----	2,0 g
KCl -----	0,1 g
K_2HPO_4 -----	0,5 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -----	0,5 g
Tripticase-soja desidratada ----	0,1 g
Glicose -----	1 g
Água destilada -----	1000 ml

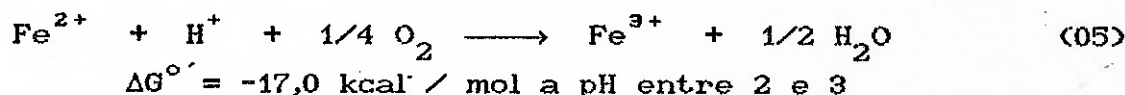
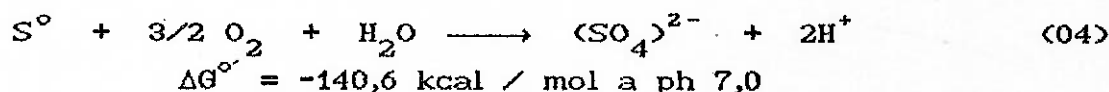
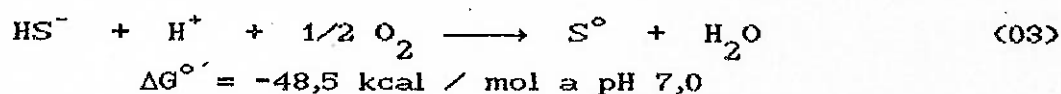
2.2.2 - AÇÃO BACTERIANA SOBRE OS SULFETOS, ENXOFRE E ÍONS FÉRRICOS

As bactérias com ação efetiva sobre os processos de lixiviação bacteriana derivam a energia necessária para seus mecanismos vitais da oxidação de íons ferrosos ou de compostos inorgânicos de enxofre de valência reduzida. As reações simplificadas desse processo são:



A oxidação de Fe^{2+} e compostos reduzidos do enxofre por bactérias é um processo extremamente complexo e multifásico, que ainda não é compreendido em detalhe. Os modelos propostos para explicar o processo englobam: adesão da bactéria aos minerais, destruição da estrutura cristalina, captação e transporte dos íons até a célula (em alguns modelos, para dentro da célula), oxidação dos íons e liberação no ambiente dos produtos da oxidação (21, 22, 26). A energia retirada destas reações vai alavancar o encadeamento de reações bioquímicas e trocas energéticas responsáveis pela produção de trifosfato de adenosina (ATP), que é o principal energético das reações intracelulares.

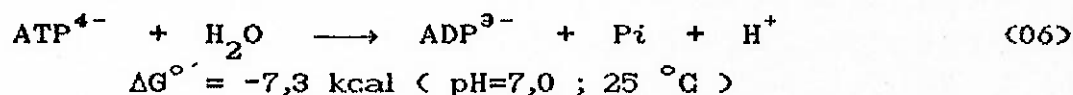
Os compostos reduzidos do enxofre são mais energéticos que o íon ferroso:



A quantidade de ATP formado é diretamente proporcional à quantidade de energia liberada na oxidação. Por esta razão, as bactérias que utilizam íons ferrosos como energético devem oxidar grandes quantidades deste íon para poderem sobreviver (25).

Modelos recentes postulam que no *T. ferrooxidans* a oxidação se dá na parede celular (FIGURA 1), onde o elétron seria captado e transferido ao periplasma. Em continuidade, através do citocromo c e da proteína rusticianina, o elétron é transferido à membrana celular. Neste ponto o citocromo a₁ o transfere ao citoplasma, onde a oxidação se completa e formam-se ATP e água, com o oxigênio agindo como aceptor final da cadeia respiratória. Há divergências quanto ao local da parede celular onde se faz a captação do elétron. Postula-se que esta captação também pode se dar no lado interno da parede, com o íon reduzido sendo transferido para dentro desta e o íon oxidado sendo devolvido ao ambiente (FIGURA 2). O processo de oxidação de uma molécula de sulfeto a sulfato (REAÇÃO 2) libera oito elétrons no total. A reação é feita por etapas para aproveitar toda a capacidade energética disponível. Assim, o sulfeto é levado a enxofre elementar, que posteriormente é oxidado respectivamente a tiosulfato, tritionato, tetracionato, sulfito e sulfato (FIGURA 3). Devido à grande insolubilidade do enxofre elementar, a bactéria o transforma em enxofre coloidal para poder utilizá-lo (21, 22, 27).

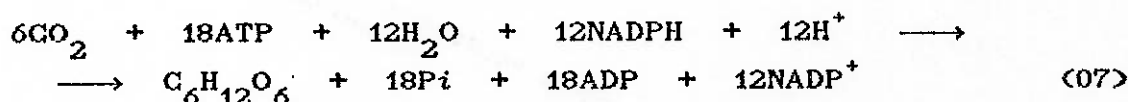
A produção de um mol de ATP demanda, em condições-padrão, 7,3 kcal, energia que é liberada quando da hidrólise deste:



A cadeia respiratória é a via final comum na qual todos os elétrons, derivados de diferentes combustíveis da célula, fluem para o oxigênio. Os elétrons que entram na cadeia respiratória têm conteúdo energético relativamente alto e, conforme são transferidos na cadeia, perdem muito dessa energia, que é conservada na forma de ATP (FIGURA 4). Quando um par de elétrons percorre totalmente a cadeia respiratória, são formadas três moléculas de ATP a partir de difosfato de adenosina (ADP) e íons fosfato inorgânico (Pi). Essa fosforilação é chamada fosforilação oxidativa ou fosforilação na cadeia respiratória (25, 28, 29).

Nas bactérias do gênero *Thiobacillus*, diferentemente das células heterotróficas, a cadeia respiratória não é percorrida totalmente a partir do NAD reduzido, mas sim a partir do citocromo c, sendo que há transporte reverso a partir do citocromo b para produzir NAD reduzido, que é utilizado em grande escala na fixação de CO₂ (FIGURA 5) (30). A partir de um mol de tiosulfato são gerados quatro moles de ATP (FIGURA 6) (31).

O CO₂ é fixado pelo ciclo de Calvin (28), representado pela reação:

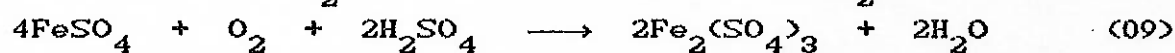


A ação bacteriana sobre material insolúvel se dá por adesão e solubilização localizada. A adesão é seletiva. Em minerais sulfetados, a bactéria adere apenas aos sulfetos expostos e não aos outros minerais presentes. O mesmo se dá para os minerais com enxofre elementar. A seletividade se dá inclusive no próprio mineral sulfetado, com as bactérias aderindo preferencialmente às falhas e desuniformidades da estrutura cristalina. No ponto de adesão, a bactéria forma um "pit" de corrosão. A profundidade desses "pits" pode variar de poucos μm a "pits" que atravessam completamente pequenas partículas de sulfeto (32, 33, 34).

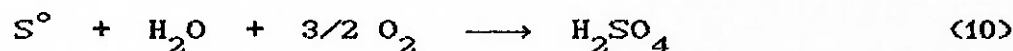
O resultado da ação bacteriana sobre os sulfetos metálicos é a formação do sulfato metálico correspondente. A ação sobre o enxofre elementar gera ácido sulfúrico e sobre os íons ferrosos gera íon férrico. As reações gerais desses processos oxidativos

são apresentadas a seguir (1, 21, 22, 35):

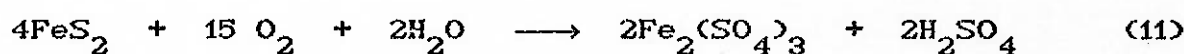
IONS FERROSOS



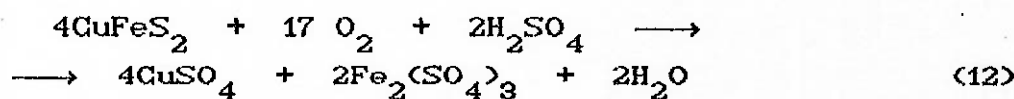
ENXOFRE ELEMENTAR



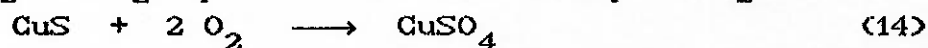
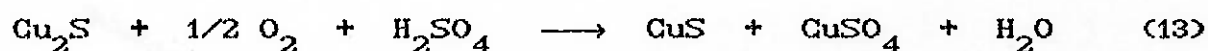
PIRITA



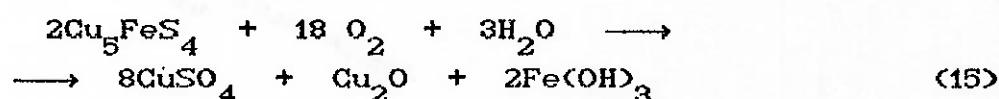
CALCOPIRITA



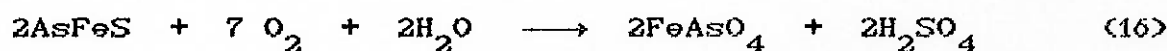
CALCOCITA E COVELLITA



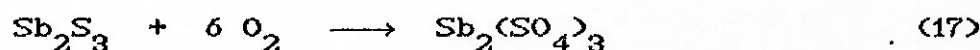
BORNITA



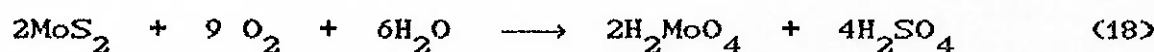
ARSENOPIRITA



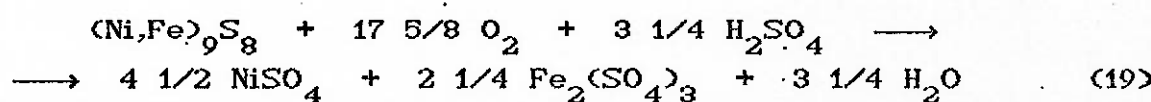
ESTIBNITA



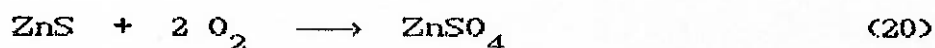
MOLIBDENITA



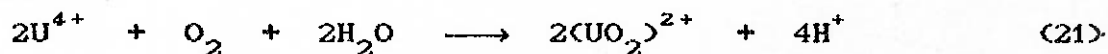
PENTLANDITA



ESFALERITA



IONS URANOSOS



A lixiviabilidade, isto é, a facilidade com que se dá a oxidação catalizada pelas bactérias, varia com características próprias de cada sulfeto. A TABELA 1 apresenta uma relação de sulfetos em ordem decrescente de lixiviabilidade (25).

A cinética desses processos tem sido estudada em meio líquido, com Fe^{2+} como energético, e com minerais, principalmente a calcopirita. A bactéria empregada é geralmente o *T. ferrooxidans*. Em meio líquido, com Fe^{2+} como energético, a razão de oxidação pode ser descrita pela equação:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{v_{\max} \cdot S \cdot X}{Y \cdot (K + S)} \quad (22)$$

onde:

t = tempo (h)

S = concentração de íons Fe^{2+} (g / l)

v_{\max} = velocidade específica máxima de crescimento bacteriano (h^{-1})

Y = massa de bactérias produzida por grama de Fe oxidado (g / g)

K = constante de saturação da cinética de Monod (g Fe^{2+} / l)

X = concentração de bactérias (g / l).

O valor de v_{\max} varia de $0,12 \text{ h}^{-1}$ a 20°C até $0,20 \text{ h}^{-1}$ a 31°C . O valor da constante de saturação varia aleatoriamente entre 1 e 2 g/l (36).

Outro modelo foi desenvolvido para a lixiviação bacteriana de calcopirita com granulometria $-105 \mu\text{m}$ (37). As reações consideradas neste modelo são:

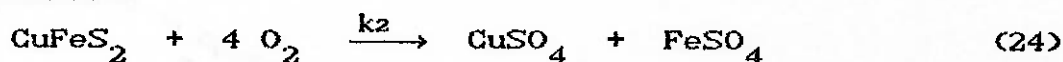
LIXIVIAÇÃO QUÍMICA



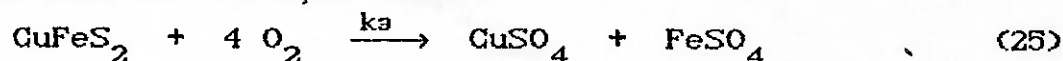
TABELA 1 - Lixiviabilidade de alguns sulfetos
(em ordem decrescente) (25)

PIRROTITA	----	FeS
CALCOCITA	----	Cu ₂ S
COVELLITA	----	CuS
TETRAEDRITA	--	3Cu ₂ S.Sb ₂ S ₃
BORNITA	-----	Cu ₅ FeS ₄
GALENA	-----	PbS
ARSENOPIRITA	-	FeAsS
ESFALERITA	---	ZnS
PIRITA	-----	FeS ₂
ENARGITA	-----	3Cu ₂ S.As ₂ S ₅
MARCASSITA	---	FeS ₂
CALCOPIRITA	--	CuFeS ₂
MOLIBDENITA	--	MoS ₂

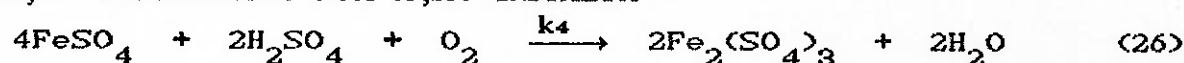
OXIDAÇÃO NATURAL



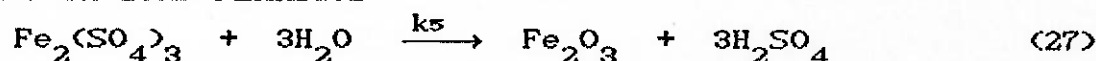
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA POR AÇÃO DIRETA



LIXIVIAÇÃO BACTERIANA POR AÇÃO INDIRETA



PRECIPITAÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS



Com base nestas reações, as seguintes equações cinéticas são postuladas:

$$\frac{dX}{dt} = v_{\max} \cdot \left[\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K_s + [\text{Fe}^{2+}]} \right] \cdot X \quad (28)$$

$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + k_2 + k_3 \cdot X \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = & 5 \cdot k_1 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + k_2 + k_3 \cdot X - \\ & - k_4 \cdot \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K_s + [\text{Fe}^{2+}]} \right) \cdot X \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = & -4 \cdot k_1 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + k_4 \cdot \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K_s + [\text{Fe}^{2+}]} \right) \cdot X - \\ & - k_5 \cdot [\text{Fe}^{3+}] \end{aligned} \quad (31)$$

onde:

k_1 = constante de velocidade para lixiviação de Cu^{2+}
 [ppm Cu^{2+} / (ppm Fe^{3+} . h)]

k_2 = constante de velocidade para lixiviação de Cu^{2+}
 (ppm Cu^{2+} / h)

k_3 = constante de velocidade para lixiviação de Cu^{2+}
 (ppm Cu^{2+} / [h . (10^7 células / ml)])

k_4 = constante de velocidade para oxidação de Fe^{2+} ou produção de
 Fe^{3+} (ppm / [h . (10^7 células / ml)])

k_5 = constante de velocidade para precipitação de Fe^{3+}
 [ppm Fe^{3+} / (ppm Fe^{3+} . h)]

v_{max} = velocidade máxima específica de crescimento bacteriano em
 Fe^{2+} como substrato [g células / (g células . h)]

X = concentração celular (células / ml)

K_s = constante de saturação da cinética de Monod (ppm Fe^{2+}).

O modelo desenvolvido ajustou-se muito bem para lixiviações de períodos curtos (20 a 30 horas) mas não para períodos mais longos. As velocidades de lixiviação para períodos longos (300 a 400 horas) foram significativamente menores que os valores previstos. Efeitos de superfície envolvendo a precipitação de sais insolúveis de ferro e deposição de enxofre elementar, além do aumento da resistência difusional ao movimento de bactérias e espécies iônicas são aventados como possíveis causas do desvio do modelo. É

conhecido o fato de que a remoagem das partículas em lixiviação, quando se atinge um patamar estacionário, faz com que as velocidades de extração cresçam a valores próximos aos obtidos no início do processo (22, 38).

Para tentar explicar esse comportamento, quando aplicado à calcopirita, outros modelos foram desenvolvidos levando em consideração que, conforme a dissolução prossegue, um sólido se deposita sobre a superfície dos cristais, gerando uma barreira difusional que interfere no contato entre a lixívia e a calcopirita. Esse sólido poderia ser uma mistura de enxofre elementar com hidróxidos de ferro ou ainda uma camada de sulfeto bimetalúco exibindo características químicas e estruturais diferentes da calcopirita. Este sulfeto bimetalúco derivaria de uma transformação na calcopirita em estado sólido (FIGURA 7). Essa camada seria composta por um sulfeto de cobre pouco solúvel (Sp) logo acima da superfície da calcopirita. Entre a camada Sp e a lixívia formar-se-ia a camada de enxofre elementar (S) e hidróxidos férricos (38).

Um modelo desenvolvido para a oxidação por *T. ferrooxidans* de enxofre elementar postula que (39):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{dN_f}{dt} \quad (32)$$

$$\frac{dN_f}{dt} = v \cdot N_s \quad (33)$$

onde:

N_f = número de bactérias livres em solução

N_s = número de células aderidas ao cristal de enxofre

Y = rendimento do crescimento bacteriano

[número de células / mol $(SO_4)^{2-}$]

v = velocidade específica de crescimento

[g células / (g células . h)]

S = concentração de enxofre elementar (moles / h).

O modelo se adapta bem aos resultados experimentais obtidos .

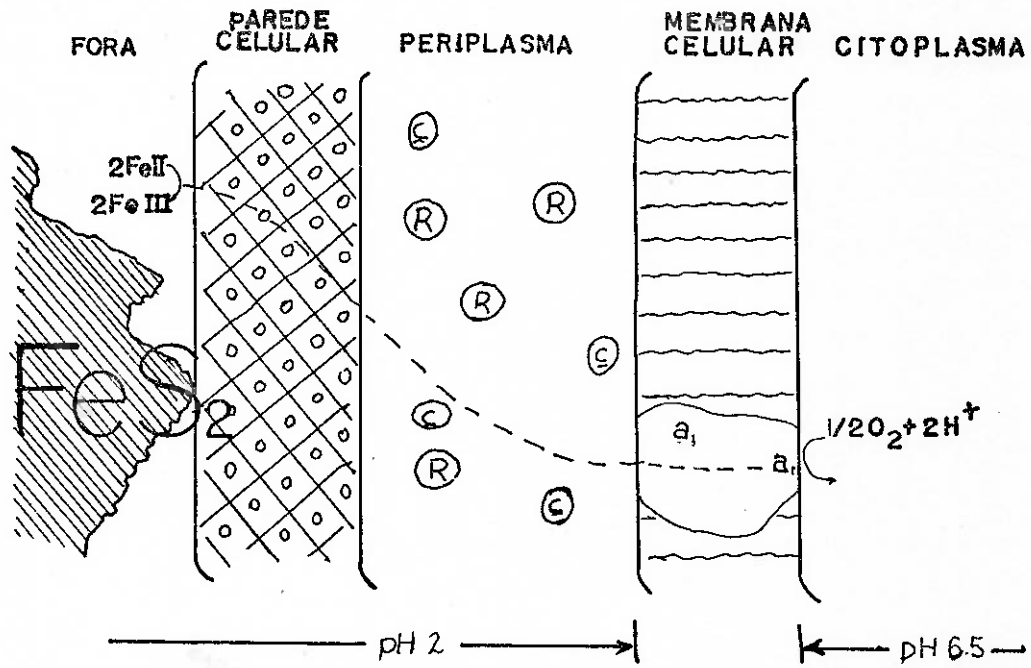


FIGURA 1 (APUD REF. 27)

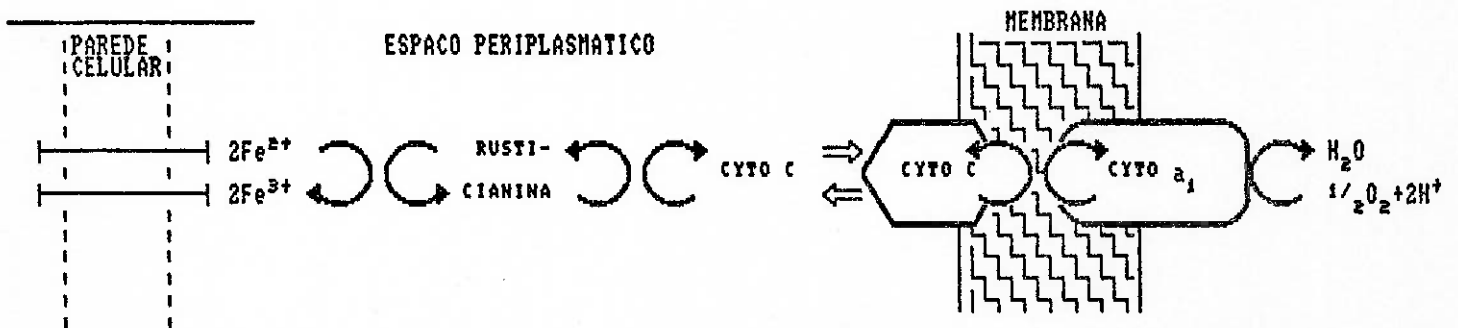


FIGURA 2 (APUD REF. 21)

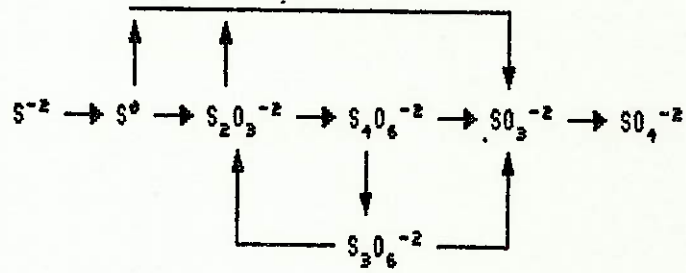


FIGURA 3 (APUD REF. 22)

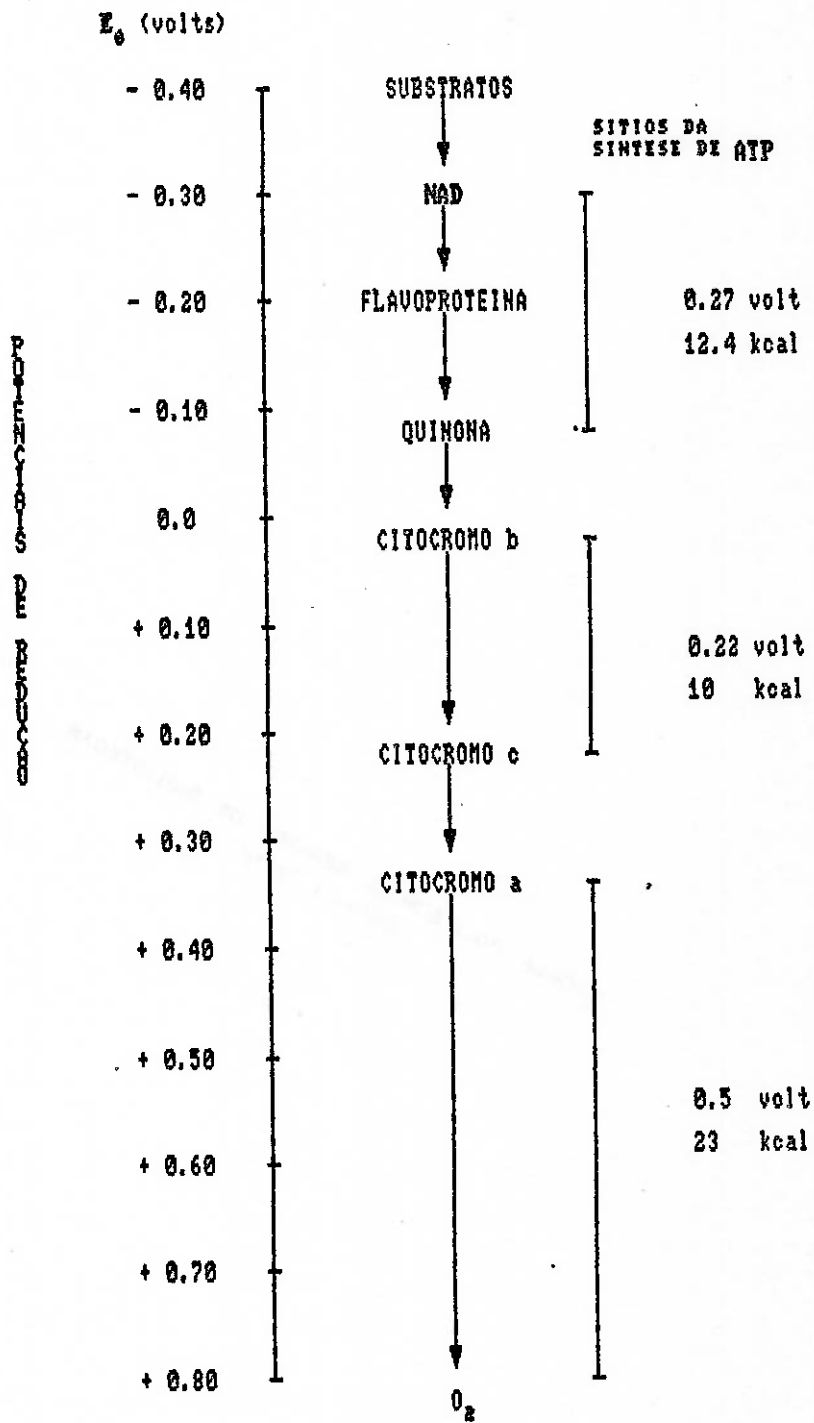


FIGURA 4 (APUD REF. 25)

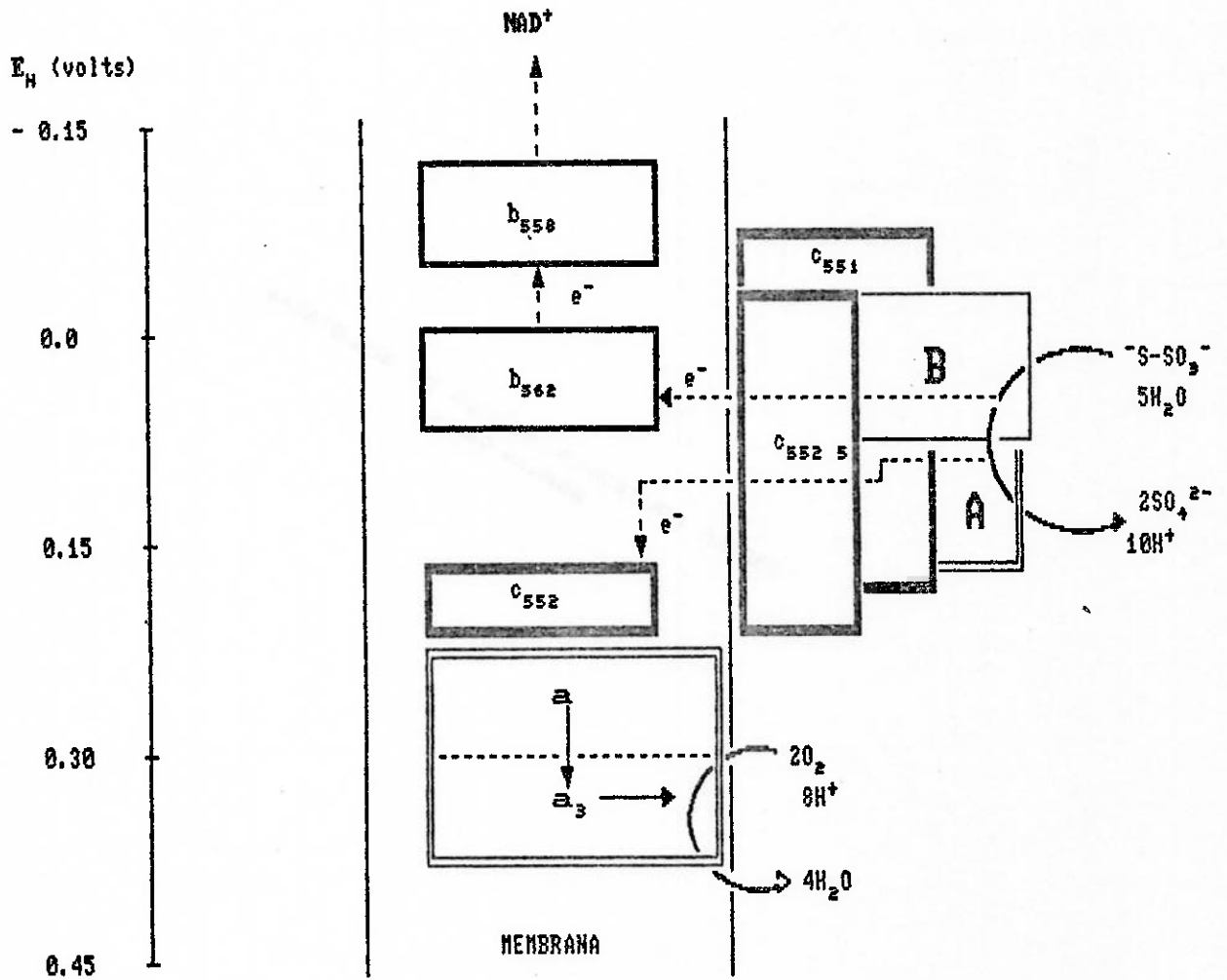


FIGURA 5 (APUD. REF. 30)

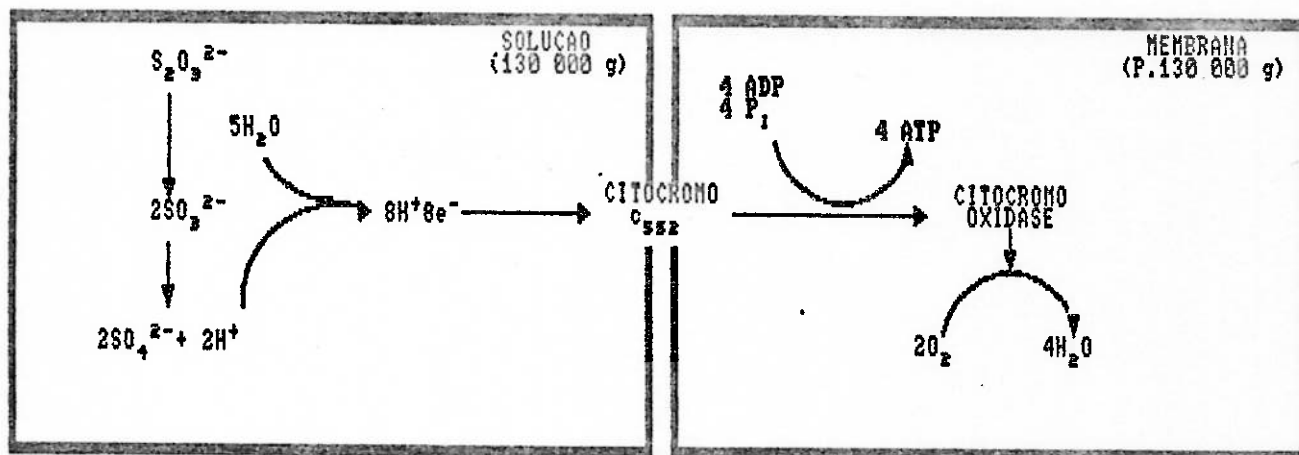


FIGURA 6 (APUD REF. 31)

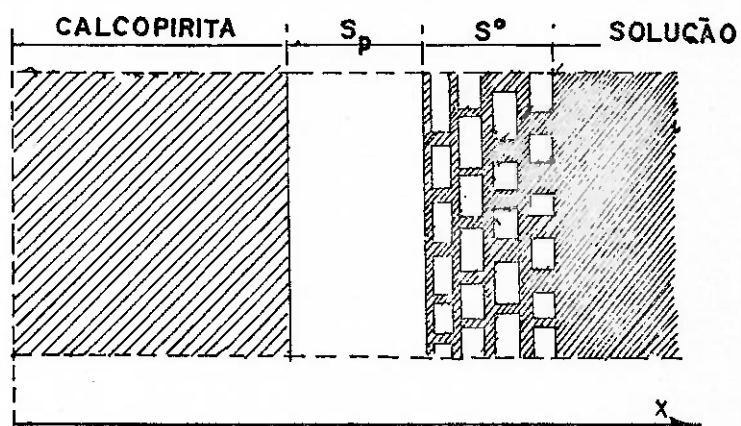


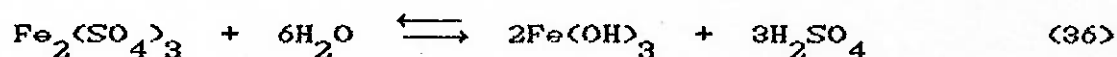
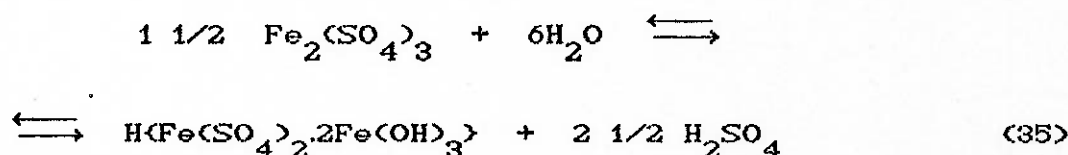
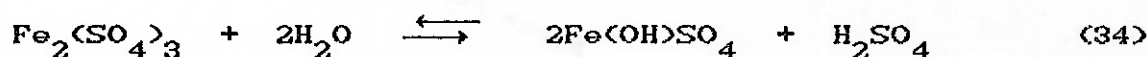
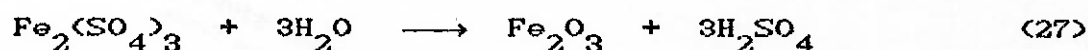
FIGURA 7 (APUD REF. 38)

2.2.3 - ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DA AÇÃO BACTERIANA

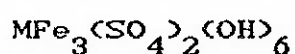
Os principais fatores que interferem no processo de lixiviação bacteriana são: pH, Eh, temperatura, disponibilidade de O_2 e CO_2 , irrigação do minério com lixívia, concentração de íons metálicos e de nutrientes minerais na lixívia, composição do mineral e tamanho da partícula deste, interações galvânicas entre os minerais presentes e estrutura química e cristalina destes, e a presença de agentes químicos estranhos ao processo, como solventes orgânicos e agentes surfactantes (22, 34, 40, 41).

2.2.3.1 - pH

As bactérias do processo necessitam baixos pHs para se desenvolverem. A ação bacteriana nesse aspecto é ativa, pois há produção de ácido sulfúrico durante a oxidação. Por sua vez, a precipitação de íons férricos na forma de hidróxidos ou óxidos também aporta mais radicais ácidos ao meio (22, 37):



Na presença de grande quantidade de íons sulfato, o ferro precipita, não como hidróxido, mas como um complexo de sulfato mineral denominado jarosita, de fórmula aproximada:



onde M pode ser K^+ , NH_4^+ ou H^+ (vide equação 35 acima). Trata-se de um precipitado amarelado ou pardo, característico da presença de oxidação bacteriana (25, 42).

A ação bacteriana pode ter efeito deletério sobre o ambiente, se não houver controle das emissões de águas ácidas de minas ou pilhas de estocagem de minérios que contenham algum sulfeto, como é o caso clássico das minas ou pilhas de carvões piritosos. A presença de grandes quantidades de íons férricos nestas águas propicia a liberação dos metais presentes nos minérios em contato com ela, já que o íon férrico é um agente oxidante potente. Estes metais têm efeito nocivo sobre a vida aquática, pois uma parcela será absorvida por microrganismos, plantas e peixes (25, 43, 44, 45).

Minerais que contenham grandes quantidades de carbonatos ou outros componentes que reajam facilmente com ácidos, devem ser previamente tratados com ácido sulfúrico para que se obtenha uma estabilização do pH da lixívia durante o processo de lixiviação bacteriana. O tratamento prévio pode ser substituído por uma monitoração constante deste pH, realizando adições de ácido todas as vezes em que o limite máximo seja atingido (18, 41, 46).

2.2.3.2 - Eh

A ação do *T. ferrooxidans* sobre o potencial de óxido-redução (Eh) da lixívia pode ser visualizada através da equação de Nernst (43):

$$E_h = E^\circ + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{[\text{Espécie oxidada}]}{[\text{Espécie reduzida}]} \right) \quad (37)$$

onde:

E_h = potencial de óxido-redução da lixívia (V)

E° = potencial de óxido-redução padrão (V)

R = constante dos gases perfeitos [J / (mol . K)]

T = temperatura (K)

n = número de moles de elétrons trocado na reação

F = constante de Faraday [J / (mol . V)]

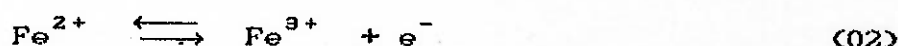
[] = concentrações molares das espécies iônicas

No caso, a reação mais comum envolve as espécies Fe^{2+} (reduzida) e Fe^{3+} (oxidada), ou seja:

$$E_h = E^\circ + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \quad (38)$$

Com todos os termos constantes, é a relação $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$ que influencia a variação do Eh.

O potencial de equilíbrio para a reação:



é de +0,75 V (47). Durante o crescimento do *T. ferrooxidans* em meios contendo Fe^{2+} como energético e pHs menores que 2,5, os valores de Eh atingem justamente pontos entre 0,70 e 0,76 V normalmente (18), mostrando que o sistema encontra seu equilíbrio eletroquímico na mesma faixa do equilíbrio da reação de oxidação do Fe^{2+} . Potenciais maiores que o de equilíbrio favorecem a formação de Fe^{3+} e potenciais menores favorecem a formação de Fe^{2+} (48, 49).

Pode-se comparar esses valores de potenciais de óxido-redução com os potenciais-padrão de alguns pares conjugados redox que participam da cadeia respiratória das células, mostrados na TABELA 2.

Em princípio, a transferência de elétrons do par Fe^{3+}/Fe^{2+} (+0,75 V) para o par citocromo c (ox)/(red) (+0,25 V) é um processo desfavorável, visto que os pares com potenciais mais elevados são melhores aceptores de elétrons que os pares com potenciais menores. Porém, com um controle adequado da concentração das espécies iônicas Fe^{3+} e Fe^{2+} junto à célula, é possível transferir os elétrons na direção desfavorável (25, 28).

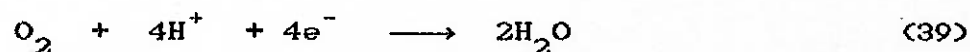
A manutenção de um Eh em torno de 0,75 V, bastante próximo do potencial redox do par O_2/H_2O , que é 0,82 V, contribui para gerar o ambiente oxidante necessário ao metabolismo bacteriano.

O valor do Eh, em geral, não é considerado quando se pratica a lixiviação bacteriana de sulfetos não-ferrosos (18).

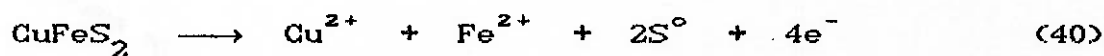
2.2.3.3 - Interações galvânicas e estrutura química dos minerais

Quando ocorrer a presença de mais de um sulfeto, com potenciais

de eletrodo diferentes, o contato entre eles pode gerar pares galvânicos, provocando a dissolução acelerada do que apresentar menor potencial e a passivação do que apresentar maior potencial (40, 50, 51, 52, 53, 54). Trabalhos realizados com pirita e calcopirita confirmaram tal fato. Nestes trabalhos, o potencial de repouso da pirita em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) foi estimado em 0,63 V, enquanto o da calcopirita foi estimado em 0,52 V. O potencial misto encontrado em solução 1M de H_2SO_4 foi de 0,56 V. Sem contato entre os sulfetos, a pirita é oxidada mais rapidamente. Formado o par galvânico, a corrente de corrosão sem a presença de bactérias foi de $5 \mu A/cm^2$, com a pirita agindo como catodo e a calcopirita como anodo. Na superfície da pirita ocorreu a reação catódica:



e na superfície da calcopirita a reação anódica:



com a passivação da pirita e oxidação da calcopirita. O mesmo experimento, realizado na presença de bactérias, registrou uma corrente de corrosão cerca de 10 vezes maior, ou seja, $50 \mu A/cm^2$ (40, 52).

Os sulfetos metálicos são um grupo de materiais sólidos com propriedades individuais muito diferentes. Há sulfetos que se comportam como isolantes elétricos (ZnS), semicondutores (CdS, PbS) e condutores (NiS). A estrutura cristalina mostra uma variedade muito grande. Quanto à solubilidade, há desde os solúveis (MnS) até os muito insolúveis (HgS). Quanto ao nível de valência, há os que os apresentam derivados de orbitais do enxofre (ZnS, CdS) e de orbitais do metal (WS_2 , MoS_2). Durante a oxidação, quando elétrons são extraídos do nível de valência, a ligação polar dos sulfetos do tipo do ZnS é quebrada e o sulfeto se decompõe em íons metálicos e enxofre elementar. Nos sulfetos do tipo WS_2 isto não acontece, pois os elétrons retirados não são de valência. O que pode ocorrer neste último caso são reações secundárias, como interação com OH^- , resultando na formação de

sulfatos. De experimentos de lixiviação com diversos tipos de sulfetos, concluiu-se que o principal parâmetro para a lixiviação bacteriana é o produto de solubilidade. Sulfetos com alta solubilidade produzem bons substratos, enquanto os de baixa solubilidade geram substratos pobres. As exceções foram a covellita (CuS) e a calcocita (Cu₂S), que se mostraram bons substratos apesar da baixa solubilidade. A anomalia apresentada por estes sulfetos é a presença de grande concentração de "buracos" ou ligações químicas quebradas em sua superfície, sendo esta portanto uma propriedade importante para a lixiviação bacteriana. Nenhum crescimento bacteriano pode ser obtido com MoS₂ ou WS₂, ao passo que se obtiveram resultados positivos em cultivos com ZnS e CdS (49, 53, 54).

TABELA 2 - Potenciais de redução (óxido-redução) padrão para alguns pares conjugados redox que participam da cadeia respiratória (25, 28)

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	-----	-0,41 V
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \longrightarrow NADH$	-----	-0,32 V
$NADP^+ + H^+ + 2e^- \longrightarrow NADPH$	-----	-0,32 V
Ubiquinona + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ Ubiquinol	-----	+0,04 V
Citocromo b (ox) + $e^- \longrightarrow$ Citocromo b (red)		+0,07 V
Citocromo c ₁ (ox) + $e^- \longrightarrow$ Citocromo c ₁ (red)		+0,23 V
Citocromo c (ox) + $e^- \longrightarrow$ Citocromo c (red)		+0,25 V
Citocromo a ₃ (ox) + $e^- \longrightarrow$ Citocromo a ₃ (red)		+0,55 V
$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$	-----	+0,82 V

2.2.3.4 - Temperatura

As reações envolvidas no processo de lixiviação bacteriana são exotérmicas. A velocidade das reações é baixa, mas se o processo se dá numa grande massa mineral, como uma pilha de grandes proporções, o interior da massa mineral pode atingir temperaturas elevadas, na faixa de 60 a 80 °C (21). Um modelo desenvolvido para simular uma pilha cilíndrica de minério sulfetado com 20 m de altura e 20 m de raio estimou temperaturas de até 100 °C em

determinados pontos da pilha (55). Nestas condições, as bactérias que crescem em temperatura ambiente não se desenvolvem, mas as que crescem em temperaturas elevadas encontram um ambiente favorável. A oxidação química nestas temperaturas é também mais rápida. Um processo aplicado na Denison Mines (Elliot Lake, Ontario, Canadá) para a lixiviação bacteriana de minérios de urânio (brannerita, monazita e uraninita em quartzo com 7 % de pirita-pirrotita) apresentou o seguinte comportamento térmico: durante o inverno, a drenagem ácida da mina teve uma temperatura média de 12 °C e a temperatura do ar no interior da mina variou de 0 a 15 °C. Durante os últimos meses do verão, a temperatura do ar chegou a 22 °C. Apesar disso, a temperatura da drenagem ácida não ultrapassou os 12 °C. Em alguns pontos particulares de intensa atividade oxidativa, a temperatura da solução chegou a 15 °C. No final do verão, com a temperatura e umidade do ar mais elevadas, a razão de extração de urânio foi cerca de três vezes maior (3). Comportamento semelhante é exibido por instalações de lixiviação bacteriana em Degtyarsky, URSS (18) e San Valentino di Predoi, Itália (21).

2.2.3.5 - Disponibilidade de O₂ e CO₂ para as bactérias

Para acelerar os processos oxidativos durante a lixiviação é necessário aerar suficientemente a solução lixiviante. O oxigênio é necessário nas reações químicas como oxidante e no metabolismo destas bactérias como acceptor final de elétrons na cadeia respiratória. O gás carbônico é a fonte de carbono para as bactérias. Se não se prover um sistema de aeração do interior das massas minerais em lixiviação, seja por convecção natural do ar, seja por convecção forçada, pode-se gerar um ambiente redutor. O acesso desses gases pode se dar também por sua dissolução na solução lixiviante (18, 21, 55). A difusão do O₂ e CO₂ do ar para a película líquida percolante é o principal mecanismo de transporte de gases para o interior da massa rochosa fragmentada, em lixiviação (21). Experimentos realizados com ar enriquecido artificialmente em O₂ e CO₂ mostraram que é possível obter maiores velocidades de oxidação, tanto química como, e principalmente, biológica, do que quando se emprega ar atmosférico (21, 56, 57).

Em processos onde se necessitem elevadas velocidades de oxidação, como por exemplo os que empregam concentrados sulfetados em tanques agitados, a temperatura e pH constantes, o enriquecimento do ar em CO_2 e O_2 pode ser necessário, já que a ausência de qualquer destes gases pode impedir a ação bacteriana.

2.2.3.6 - Irrigação da massa mineral com solução lixiviante

A recirculação da solução lixiviante é importante no processo de lixiviação bacteriana para manter sempre úmida a superfície mineral, criando um ambiente propício para a ação bacteriana; transportar O_2 e CO_2 para as células e para as reações químicas na superfície mineral; facilitar a mobilidade iônica e bacteriana; transportar os metais que se solubilizam e os sais que se formam na superfície mineral.

As razões de recirculação empregadas variam muito. São encontrados na literatura valores de 2 a 85 l/h/m² de secção reta da pilha ou coluna (18, 58, 59, 60). Postula-se que a vazão de solução, em l/h, seja função da dimensão das partículas em lixiviação e da porosidade do minério (18). Uma equação matemática foi desenvolvida relacionando o coeficiente de permeabilidade do mineral com o coeficiente de percolação e as características da solução lixiviante (21):

$$k = \frac{d \cdot g}{v} \cdot K \quad (41)$$

onde:

k = coeficiente de percolação (m / s)

d = densidade da solução (kg / m³)

g = aceleração da gravidade (m / s²)

v = viscosidade da solução (N . s / m²)

K = coeficiente de permeabilidade, característico de cada tipo de rocha (m / s)

A concentração do metal de interesse na solução lixiviante é função do tempo total de processamento, ou seja, do tempo que se submete uma determinada massa mineral à lixiviação. O valor máximo

de extração do metal de interesse é função do tipo de rocha, da concentração do mineral na rocha e da acessibilidade deste para a solução lixiviante. Extrações de até 80 a 90 % em 210 dias foram reportadas em processo químico/bacteriano (4). O processo empregado para extrair o metal de interesse da lixívia, define retroativamente a concentração desejada deste na solução lixiviante, desde que não seja ultrapassada a concentração máxima suportada pela bactéria.

Uma interrupção de 10 a 15 dias da irrigação pode ser adotada cada vez que a extração atinge um patamar, isto é, um período longo de extração muito baixa ou quase nula. Após este intervalo, a irrigação é retomada normalmente (46, 61).

2.2.3.7 - Concentração de íons metálicos e nutrientes minerais na lixívia

Os nutrientes minerais para o desenvolvimento celular podem ser classificados em macronutrientes, aqueles que são utilizados em grande quantidade no metabolismo, e micronutrientes, aqueles usados em pequenas ou pequeníssimas quantidades. Os macronutrientes, de uma forma geral, são: nitrogênio, cálcio, magnésio, sódio, potássio, fósforo, enxofre e cloro. Os micronutrientes são: ferro, iodo, cobre, manganês, zinco, cobalto, molibdênio, selênio, vanádio, níquel, cromo, estanho, flúor, silício e arsênio (28). Essa classificação foi estabelecida tendo por base células animais, mas de uma maneira geral é válida também para microrganismos.

Os ambientes minerais, como o solo, contêm todos esses nutrientes em quantidades adequadas para o crescimento das bactérias, à exceção talvez de nitrogênio e fósforo. Desta maneira, em ambientes pobres em um ou mais macronutrientes, a adição destes à lixívia melhora as condições da ação bacteriana (18, 21, 22).

As lixívias, por sua elevada acidez e concentração de íons férricos, solubilizam e carregam muitos metais durante sua percolação pelas massas minerais. A concentração desses metais pode atingir níveis tóxicos para as próprias bactérias do processo. Os principais metais tóxicos para os microrganismos são:

cádmio, prata, mercúrio, urânio, cromo, zinco, níquel, chumbo, arsênio, molibdênio, tálio e ouro. Em concentrações muito baixas, esses metais são tolerados. A partir de um determinado nível, passam a ser tóxicos. Esse nível de toxidez é variável de metal para metal e de microrganismo para microrganismo. As bactérias do processo, particularmente o *T. ferrooxidans*, desenvolvem resistência a esses íons metálicos, suportando concentrações muito acima do nível de toxidez para a maioria dos microrganismos (18, 62, 64).

2.2.3.8 - Composição, morfologia e granulometria dos minerais

A composição do mineral interfere no processo de várias maneiras. A presença de minerais que reagem ou adsorvem facilmente ácidos, como por exemplo carbonatos, fosfatos, óxidos metálicos e argilas, interfere na estabilização do pH da lixívia. A presença de minerais de metais tóxicos pode gerar níveis de toxidez acima do limite suportável pelas bactérias. Rochas porosas, permeáveis ou com fissuras facilitam a penetração da lixívia, ao passo que rochas impermeáveis não expõem seu interior à ação lixiviante. A forma como o mineral de interesse se apresenta também influi, pois o processo demanda contato íntimo entre este e a lixívia (21, 41).

Nas rochas permeáveis, a penetração da lixívia pelo interior rochoso torna o processo relativamente independente da granulometria. Nas rochas impermeáveis, a ação se dá apenas na superfície exposta, daí a importância da granulometria do material que está sendo lixiviado. Quanto menor a granulometria, maior área exposta e conseqüentemente, maior área do mineral de interesse é acessível à ação lixiviante. Em lixiviações in-situ, isto é, no próprio jazimento, lança-se mão de explosivos para fraturar convenientemente a rocha, permitindo a percolação da lixívia (21, 22, 56).

2.2.3.9 - Presença de solventes orgânicos e agentes surfactantes

Devido a determinados tratamentos a que se submetem os minérios durante seu processamento, estes podem impregnar-se de resíduos de solventes orgânicos ou de agentes surfactantes. Os processos de

lixiviação bacteriana de concentrados minerais, por exemplo, estão sujeitos à presença desses produtos. Os solventes orgânicos são, em geral, inibidores da ação bacteriana. Já os agentes surfactantes podem ter efeito benéfico ou nocivo sobre a ação lixiviante, dependendo de como alteram as tensões superficiais, podendo melhorar ou prejudicar a capacidade das bactérias de se fixarem às superfícies (21, 22, 63).

2.2.4 - PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM ESCALA DE LABORATÓRIO

A lixiviação bacteriana de qualquer mineral sensível a este tipo de tratamento pode ser estudada, de uma forma bastante simples, em escala de laboratório. Os sulfetos são os minerais estudados por excelência, mas muitos estudos com minerais complexos como misturas de sulfetos e óxidos também são reportados (4). Estudos com minerais não sulfetados e não sensíveis às soluções férricas ácidas, como minerais de alumínio, minerais silicatados e outros também são reportados, mas com o uso de bactérias heterotróficas, processo que difere fundamentalmente dos aqui expostos, e sobre os quais não nos deteremos (64, 65).

Dentre os sulfetos, os de cobre são os mais comumente utilizados, daí a grande quantidade de informação disponível sobre a sua lixiviação bacteriana (5, 6, 32, 37, 38, 41, 46, 58, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74). Há ainda informação disponível sobre estudos com sulfetos de zinco, cádmio, molibdênio, tungstênio, chumbo, prata, mercúrio, cobalto, manganês, níquel, estanho e sulfetos complexos formados por mais de um sulfeto metálico simples (7, 40, 51, 53, 54, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84).

Estudos onde se lixiviam pirita ou arsenopirita também são reportados. Há três aplicações tecnológicas potenciais para esses processos: dessulfuração de carvão, produção de íons férricos para lixiviação ácida de minérios de urânio e liberação de ouro ocluso em sulfetos (3, 8, 33, 55, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93).

O trabalho em laboratório inicia-se com uma caracterização do minério a ser estudado, visando conhecer em que quantidade e sob que forma se apresentam os minerais de interesse, bem como os

minerais inertes ou os nocivos ao processo.

A partir da caracterização e em função da granulometria do material, várias possibilidades se apresentam: ensaios em frascos, reatores ou colunas de percolação.

2.2.4.1 - Ensaios em frascos erlenmeyer

Este ensaio é realizado sempre. Trata-se de lixiviar o material em frascos erlenmeyer de 150 a 500 ml com 75 a 250 ml de meio de cultura. Comumente emprega-se meio 9K ou T&K e 1 a 20 % (massa/volume) de minério em granulometria $-0,21$ mm (-70 mesh) ou ainda mais fina. Os ensaios são realizados em agitadores rotativos com temperatura controlada (21, 38, 68). Nestas granulometrias, podem ser obtidas solubilizações superiores a 70 % do metal de interesse (69, 74). Com as informações conseguidas, é possível planejar a etapa seguinte. Se o material é de granulometria fina, por exemplo um concentrado, realizam-se então ensaios em reatores agitados mecanicamente ou por injeção de ar. Se o material é de granulometria grossa, realizam-se ensaios em colunas de percolação.

2.2.4.2 - Ensaios em reatores agitados

Os concentrados de minérios sulfetados ou os minérios cujo tratamento exija moagem a granulometrias finas (por exemplo, minérios com ouro associado a sulfetos), são estudados em reatores agitados. Em geral, esses reatores são tanques agitados mecanicamente, ou então Pachucas onde a agitação é promovida por injeção de ar. Em alguns casos, há monitoramento e controle de parâmetros fundamentais como pH, Eh, temperatura, nutrientes e aeração. Os esquemas experimentais incluem desde a oxidação em apenas um reator até esquemas com vários reatores em série (18, 92, 94, 95, 96, 97).

Os volumes de reator típicos para escala de laboratório vão de 1 a 500 l.

Num experimento reportado de oxidação de arsenopirita e pirita para liberação de ouro ocluso (96), o volume do reator empregado era de 750 l (5 tanques Pachuca de 150 l). As demais condições

eram: temperatura entre 28 e 32 °C, pH entre 1,7 e 2,2, Eh entre 730 e 785 mV. O consumo de ar foi de 1 m³/m³ de polpa/minuto. A relação sólido/líquido era de 1:5. A granulometria do material era 84 % -0,044 mm. Após 60 h de lixiviação, a recuperação de ouro atingiu 90 % . O mesmo concentrado, submetido a ustulação, liberou 71,7 % do ouro contido.

Num experimento onde se utilizaram dois reatores agitados com capacidade de 26 l cada, foi ensaiada a lixiviação bacteriana de concentrado de esfalerita (ZnS). Foram alcançadas extrações de aproximadamente 73 % em cerca de 70 h (79).

2.2.4.3 - Ensaio em colunas de percolação

Materiais de granulometria grossa são lixiviados, em escala de laboratório, em colunas de percolação. Nelas, a lixívia é constantemente recirculada através da massa mineral, sendo recolhida no fundo, elevada até ao topo por bombas ou sistemas "airlift" e novamente aspergida sobre a massa mineral. Desta maneira, a coluna simula um setor cilíndrico de uma pilha de lixiviação. As colunas de pequeno porte são construídas de vidro, acrílico ou PVC, com capacidade para receber desde poucas gramas (cerca de 50 g) até cerca de 5 kg de material sólido. Tipicamente, tem alturas de 0,2 a 0,6 m e diâmetros de 0,03 a 0,15 m (FIGURA 8). As colunas de porte médio são construídas em PVC, concreto ou aço inox e têm capacidade para 10 a 500 kg de material sólido. As colunas de maior porte são construídas em concreto e têm capacidade para até várias toneladas de material sólido. As colunas de concreto ou aço devem ser revestidas de emulsão asfáltica, resina epóxi ou borracha, para proteção contra a lixívia oxidante (18, 21, 58, 59, 60). Tipicamente, essas colunas têm de 1,5 a 6 m de altura e 0,5 a 1 m de diâmetro.

Conforme o diâmetro da coluna, empregam-se granulometrias que vão de 0,635 mm (1/4") até vários centímetros, sendo recomendado que a maior dimensão de uma partícula mineral não exceda 20 % do diâmetro da coluna. Outras recomendações relatadas são: a relação altura-diâmetro varia na faixa de 3 a 40; a altura de uma coluna varia de 1,5 a 6,0 m; a carga mineral varia de 3 a 1400 kg e a relação entre o diâmetro da coluna para a dimensão média das

partículas varia de 5 a 40. A temperatura pode ser controlada, bem como a aeração e a vazão de recirculação da lixívia (18, 98).

A experiência tem demonstrado que as solubilizações conseguidas em colunas são menores e o tempo de lixiviação muito maior que os obtidos em reator, basicamente devido à granulometria do material, já que as granulometrias grossas empregadas nas colunas expõem menos mineral ao ataque que as granulometrias finas empregadas em reatores.

Experimentos realizados com sulfetos minerais de baixo teor de cobre e zinco reportam extrações de até 5,57 % de cobre e 9,52 % de zinco em 30 dias (60).

Experimento realizado com minério contendo 1,28 % de cobre durante 140 dias, alcançou uma extração de 1,05 % do cobre presente, por mês (58).

2.2.5 - PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM ESCALAS PILOTO, SEMI-COMERCIAL E COMERCIAL

2.2.5.1 - Processos que utilizam reatores

Um processo que tem demandado material de granulometria fina e reatores de grande porte é o de liberação de ouro ocluso em sulfetos.

É reportado o caso do minério RED 24 da Giant Yellowknife Mines Ltd., Canadá, onde apenas 65 % do ouro contido numa mistura de arsenopirita, pirrotita e pirita era extraído por cianetação direta do material moído. Experimentos de laboratório mostraram ser possível recuperar até 95 % do ouro contido, nas seguintes condições: granulometria 80 % $-0,075$ mm (-200 mesh); 21,5 a 25 % peso/peso de concentração de sólidos; três estágios de lixiviação e 2 a 2,5 dias de tempo de retenção. Com estes resultados preliminares, desenvolveu-se um estudo em escala piloto, empregando-se quatro tanques verticais agitados mecanicamente, de 3,05 m por 3,43 m. As características da planta eram: tempo de retenção de 2,5 dias, capacidade da usina de 9,45 t/dia e concentração de sólidos de 22,5 % . Os resultados obtidos foram: recuperação de 95,6 % do ouro, consumo de ácido de 8,6 kg/t, consumo de CaO de 17 kg/t e 75 % de oxidação dos sulfetos (92).

Outro estudo em escala piloto com minério refratário contendo ouro (0,9 g/t) e prata (20 g/t) foi realizado na Equity Silver Mines Limited, Canadá. Foram utilizados quatro tanques de 4,5 m³ cada, com agitadores de 1.119 W (1,5 HP). A capacidade de tratamento era de 2 t/dia a 10 % de sólidos, com tempo de residência de 40 h. O inóculo bacteriano era cultivado num tanque de 500 l. Utilizava-se um fertilizante NPK 21-7-14 como nutriente, em água. Extrações de 60 % do ouro e 40 % da prata foram alcançadas, sendo que a cianetação direta do material alcançava extrações de 10 a 20 % do ouro e 10 a 20 % da prata (77).

Instalações comerciais para recuperar ouro de minerais refratários são descritas, como a da Fairview Mine, Eastern Transvaal, África do Sul, com capacidade para processar 10 t/dia de concentrado, representando 40 % do concentrado de flotação produzido. A recuperação é de mais de 95 % do ouro (8).

2.2.5.2 - Processos in-situ e em pilhas

A maioria dos processos de lixiviação bacteriana em operação em grande escala são os que utilizam material de granulometria grossa em pilhas ou processos de lixiviação in-situ, onde o material é lixiviado sem ser removido do jazimento. São reportadas unidades de lixiviação bacteriana de cobre e urânio, e estudos em escala piloto com outros sulfetos e de dessulfuração de carvão.

A lixiviação bacteriana in-situ tem sido utilizada para explorar jazimentos de cobre e urânio. O método consiste em fraturar a rocha hospedeira com explosivos para permitir a infiltração da lixívia, que é recolhida em algum ponto previamente estabelecido. Pode-se ainda aproveitar tanto minas subterrâneas como de céu aberto abandonadas para lixiviar o minério de baixo teor ainda presente, conforme exemplificado nas FIGURAS 9 e 10. Há diversas instalações que utilizam este método: Old Reliable, Arizona, EUA; Big Mike, Nevada, EUA; Gunpowder Mine, Queensland, Austrália; Avoca, Irlanda; Rammelsberg, Alemanha; Stanrock Mine, Ontário, Canadá; Pitch Mine, Gunnison National Forest, Colorado, EUA; Degtyarskii Mine, URSS; Kosaka Mine, Japão; Denison Mines, Ontário, Canadá; San Valentino di Predoi, Itália (3, 5, 6, 7, 9).

Os processos de lixiviação bacteriana em pilhas oferecem

algumas vantagens em relação aos processos in-situ: são localizadas na superfície, trazendo muitas facilidades operacionais; permitem projetar e localizar a pilha de forma a maximizar a extração; se o solo for devidamente impermeabilizado, a perda de água se dá apenas por evaporação. A lixiviação pode ser realizada utilizando-se uma pilha já existente, como as pilhas de rejeitos ("dump leaching") ou então dispendo o minério em uma pilha previamente preparada para tal fim ("heap leaching"), conforme a FIGURA 11. Há muitas unidades operando no esquema "dump leaching": Silver Bell, Asarco, Arizona, EUA; Butte, Anaconda Co, Montana, EUA; Div. Santa Rita, Chino Mines, New Mexico, EUA; Bingham Canyon, Kennecott Copper Co., Utah, EUA; Castle Dome, Miami Copper Co., Arizona, EUA; Vraikov Vrah, Bulgária; Cananea, Companhia Mineradora de Cananea, México, entre outras (9). São minas de cobre e lixiviam minério de baixo teor.

A construção de um "heap leaching" demanda uma preparação prévia do terreno, impermeabilizando-o. Se o terreno não tiver inclinação adequada, há necessidade de construir um sistema de recolhimento de lixívia sob a pilha. A deposição do minério deve privilegiar o bom escoamento da lixívia. Os dutos de irrigação podem ser depositados sobre a própria pilha. Tanto no "dump" como no "heap leaching" há necessidade de construção de reservatórios de lixívia devidamente protegidos para evitar danos ao meio ambiente. (9, 18). São reportadas unidades instaladas no Chile, Mina Lo Aguirre, Sociedad Mineradora Pudahuel; Bluebird Mine, Arizona, EUA; Zontelli Western Mining Co, EUA; Rum Jungle, Austrália; Saint Pierre, França (4, 9).

2.3 - LIXIVIAÇÃO BACTERIANA NO BRASIL

Os estudos dos processos de lixiviação bacteriana no Brasil tiveram início em 1972/1973. Em São Paulo, por iniciativa do Prof. Dr. Carlos Dias Brosch, chefe da Divisão de Tratamento de Minérios do IPT, estudos foram desenvolvidos pelo engenheiro Arthur Pinto Chaves e pela química Rosa A. M. Barbarulo. Foi então identificado o *T. ferrooxidans* em águas de mina oriundas da Mina Santa Blandina, em Itapeva (SP) e em águas de minas de carvão de Criciúma (SC) (Arthur Pinto Chaves, comunicação pessoal). Este

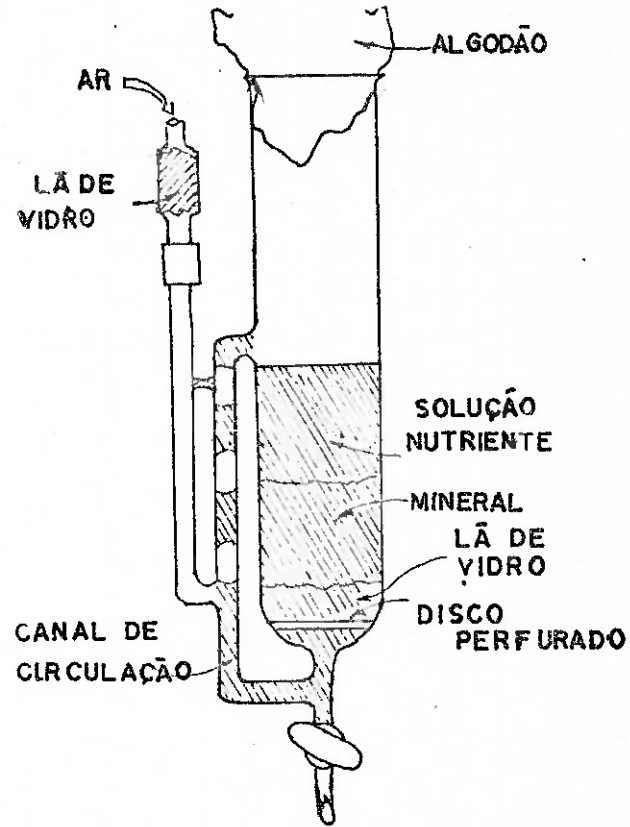


FIGURA 8 (APUD REF. 1)

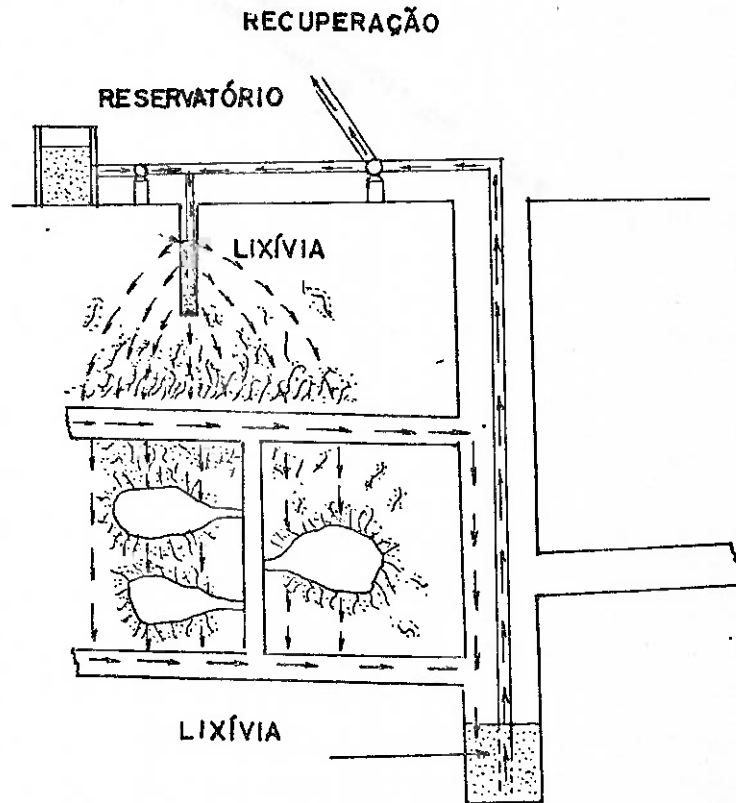


FIGURA 9 (APUD. REF. 1)

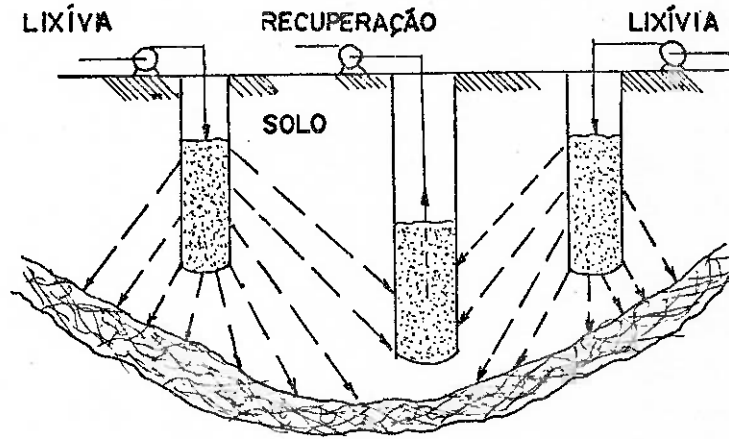


FIGURA 10 (APUD REF. 1)

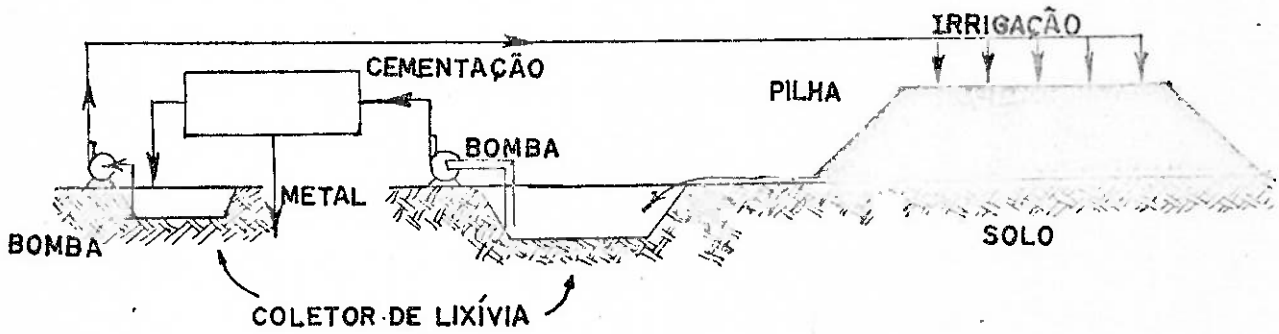


FIGURA 11 (APUD REF. 9)

trabalho gerou um dos primeiros artigos sobre o tema publicado no país, no periódico *Minérios & Metais*, do Centro Moraes Rego, órgão dos alunos, ex-alunos e professores dos cursos de Engenharia de Minas e Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, em maio de 1973 (99). O trabalho no IPT continuou, com outra equipe, até 1985, com estudos sobre a lixiviação bacteriana do minério sulfetado de cobre da Mina Camaquã (RS) e sobre dessulfuração de carvão. Os resultados obtidos foram publicados no período 1979-1984, gerando inclusive uma dissertação de mestrado (100, 101, 102, 103, 104). Em 1987, uma terceira equipe, à qual pertence o autor, foi formada e os trabalhos retomados.

No mesmo período em que se iniciavam os estudos do IPT, outros trabalhos foram desenvolvidos e os resultados apresentados no I Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, na COPPE/RJ, também em maio de 1973 (*).

No final da década de 70, o CETEM, Centro de Tecnologia Mineral do CNPq, no Rio de Janeiro, também desenvolveu estudos com o minério de cobre da Mina Caraíba (BA). Os resultados obtidos foram publicados em dois textos, em 1980 e em 1984 (106, 107).

Em 1973, o Professor Albert Bruynestein, que atua em diversas instituições do Canadá, como por exemplo a A. Bruynestein and Associates Mineral Leaching Consultants, a B. C. Research e a Giant Bay Biotech Inc., proferiu uma série de palestras no Centro Brasileiro de Informação do Cobre, CEBRACO, com o tema "Lixiviação Biológica de Minérios Sulfetados e Concentrados" (108). O Professor Bruynestein voltou em duas outras oportunidades ao país para proferir palestras e dar cursos, em 1976 e 1986.

Em 1979, a Empresas Nucleares Brasileiras, NUCLEBRAS, (atualmente Urânio do Brasil S.A.), iniciou estudos para empregar bactérias no processo de lixiviação de urânio por sulfato férrico ácido. Os estudos geraram a construção de duas unidades-piloto:

Notas -

(*) NAVARRA, C. T. Lixiviação química e bacteriológica de minérios brasileiros de cobre. PIATNICKIS, S. Lixiviação de oxidados e sulfetos de baixo teor na província cuprífera do Rio Grande do Sul. APUD : GARCIA JR., O. (105).

uma em Figueira (PR) e uma em Poços de Caldas (MG) (105). Ao final desses estudos, o biólogo Oswaldo Garcia Jr. (*), líder do projeto, transferiu-se para o Instituto de Química de Araraquara, da UNESP, dando início às pesquisas com lixiviação bacteriana naquela Instituição, com ênfase tanto nos aspectos microbiológicos quanto nos tecnológicos.

Em meados da década de 80, o CEPED, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Bahia, iniciou estudos de lixiviação bacteriana do minério de cobre da Mina Caraíba e da ocorrência de Surubim, no Vale do Rio Curaçá, BA. Os resultados desses estudos vêm sendo divulgados desde então (109, 126).

No âmbito industrial, pouco trabalho tem sido realizado. A QUIMBRASIL, Química Industrial Brasileira S/A, desenvolveu durante cerca de três anos estudos em recuperação de enxofre do fosfogesso por ação bacteriana (Silvia V. Fridman, comunicação pessoal). Este processo, bastante estudado em escala de laboratório, tem se mostrado comercialmente inviável até o momento (110, 111). A NUCLEBRAS estudou, com sucesso, o processo de lixiviação de urânio por soluções ácidas de sulfato férrico com bactérias, mas não o aplicou comercialmente (105). A Mineração Morro Velho S/A, em Nova Lima, MG, adaptou com sucesso, em escala piloto, o processo de recuperação de ouro ocluso em sulfetos por lixiviação bacteriana, mas até o momento não o aplicou comercialmente (Reginaldo S. Liberato, comunicação pessoal). A São Bento Mineração está implantando processo desenvolvido pela Gencor, África do Sul, para oxidar bacterianamente os sulfetos do minério que é processado em sua unidade em Santa Bárbara, MG (Mário Modesto, comunicação pessoal).

São conhecidas duas tentativas de comercializar processos de lixiviação bacteriana, realizadas por empresas voltadas à mineração. A EMBRAL, Empresa Brasileira de Biometalurgia Ltda, através da GEOCENTER, Serviços de Geologia Ltda, ambas de Goiânia (GO), chegou a oferecer no mercado "...produtos de origem biológica para micronização, desagregação, liberação,

Notas -

(*) - Atualmente Prof. Dr. do Instituto de Química de Araraquara, da UNESP.

concentração, lixiviação, purificação e decomposição seletiva de minerais, degradação de rochas e produção de fertilizantes fosfatados e orgânicos" (112). A BIOTECH Biominação, de São Paulo (SP) oferecia "...um método revolucionário de alta tecnologia para extração de metais valiosos, com ocorrência natural em uma larga gama de depósitos minerais." e citava "...ouro, prata e platina, bem como para uma grande variedade de metais básicos e estratégicos, incluindo alumínio, bismuto, cádmio, cromo, cobalto, cobre, gálio, ferro, manganês, molibdênio, níquel, estanho, titânio, tungstênio, urânio e zinco.", além de afirmar que o "...mercado mundial de metais extraídos pelo processo de biominação, foi conservadoramente avaliado por analistas de mercado dos Estados Unidos em cerca de US\$ 38 bilhões, até 1990. Todavia, há uma expectativa do setor de que este número possa atingir cerca de US\$ 90 bilhões, até o ano 2000." (113). A BIOTECH foi desativada em 1989 (Madara V. Lessa, comunicação pessoal) ao passo que não são conhecidas unidades com tecnologia da EMBRAL.

De 1985 para cá, uma série de estudos em escala de laboratório vêm sendo realizados em universidades e institutos de pesquisa, como a Escola de Química da UFRJ, CETEM, IPT, CEPED, Instituto de Química de Araraquara da UNESP, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) e a Escola de Engenharia da UFRGS. Muitos desses estudos foram divulgados como artigos em periódicos, dissertações, teses ou relatórios de projetos (105, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126).

Fora da área estrita de tratamento de minérios sulfetados ou da microbiologia desses processos, há trabalhos sendo realizados em solubilização de fosfatos minerais e em captação de metais pesados em efluentes industriais (127, 128).

2.4 - DISCUSSÃO

Como já citado nesta revisão, a partir do final da década de 50, a lixiviação bacteriana passou a ser uma técnica à disposição para tratamento de minérios sulfetados, minérios sensíveis à ação das soluções ácidas de sulfato férrico ou mesmo minérios oxidados

mesclados com minérios sulfetados.

Algumas vantagens logo se colocam quando se opta por esse processo: ele se dá à temperatura ambiente e pressão atmosférica; o capital investido na unidade de lixiviação pode ser pequeno; a tecnologia é bastante simples, não demandando pessoal especializado para acompanhar o processo (53). A ação oxidante das bactérias sobre os íons ferrosos combinada com a ação redutora dos sulfetos sobre os íons férricos gera um processo em círculo, o que é uma vantagem do processo biológico sobre o processo de lixiviação química tradicional. A desvantagem dos processos bacterianos é sua lentidão.

Dada a grande diversidade de aplicações e o fato de que o pessoal envolvido em processos minero-metalúrgicos não tem contato nenhum com tecnologia de utilização de microrganismos durante sua formação profissional, gerou-se uma aura de mistério em torno do tema (129), que passou a ser divulgado, talvez mais no Brasil que em outros países, como uma panacéia universal, como bem demonstram as transcrições dos folhetos de divulgação da GEOCENTER e da BIOTECH, citadas no item anterior.

Decorridas quatro décadas da descoberta da ação microbiana no processo, a aura de mistério não mais existe. A lixiviação bacteriana é apenas mais uma tecnologia à disposição da hidrometalurgia, sendo comercialmente aplicável em determinados casos e não aplicável a outros. Quem ofereceu a tecnologia no mercado sem os devidos cuidados, ou fechou as portas ou caiu em descrédito, contribuindo apenas para deixar uma impressão negativa sobre o tema e, em muitos profissionais do ramo, um ceticismo indisfarçado.

Não há até hoje no país uma única unidade industrial de tratamento de minério por lixiviação bacteriana. Vários fatores devem contribuir para isto, e entre eles o fato de que a formação em mineração e metalurgia não contempla nenhuma discussão sobre os processos biológicos. Isto, aliado ao tradicionalismo do mercado minero-metalúrgico, onde as técnicas convencionais são sempre privilegiadas, cerra as portas ao risco do investimento em uma tecnologia nova.

Do pessoal efetivamente envolvido com lixiviação bacteriana no país em universidades e centros de pesquisas, há apenas um

engenheiro de minas. Todos os demais são engenheiros químicos, biólogos, bioquímicos ou químicos, profissionais que, por sua vez, não são contemplados em sua formação com quantidade suficiente de informação relativa a tratamento de minérios ou metalurgia, o que pode levá-los a encarar o tema mais como biotecnologia que tratamento de minérios.

São dois universos profissionais independentes: o que estuda a tecnologia e tenta desenvolvê-la e adaptá-la e o que potencialmente se beneficiaria da tecnologia mas não a conhece suficientemente e portanto não a considera como opção. Acrescente-se a isso o também tradicional fosso existente no relacionamento entre a indústria e as universidades e centros de pesquisa no Brasil.

2.4.1 - ESTRATÉGIA ADOTADA NESTE TRABALHO

A dissertação aqui apresentada é fruto da retomada dos trabalhos em lixiviação bacteriana pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT. No final de 1986, foi realizado um estudo de recuperação de enxofre de fosfogesso, tendo como cliente a Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, no qual uma das rotas tecnológicas contempladas era a rota microbiana. A partir desse estudo e do interesse apresentado na época por algumas empresas que procuraram o Instituto, o Programa de Biotecnologia do IPT decidiu retomar os trabalhos interrompidos em 1985.

O primeiro passo deveria ser justamente a implantação de metodologia que dotasse o Instituto da capacidade de realizar qualquer estudo de lixiviação bacteriana, em escala de laboratório. Como era já a terceira equipe montada no Instituto para estudar técnicas de lixiviação bacteriana, a atitude inicial foi de ceticismo.

Na ocasião, foi discutido com a Divisão de Tratamento de Minérios do IPT (DITRAM), especialmente com o Eng. Paulo Y. Shimabukuro, o enfoque que deveria ser dado ao estudo. Foi ponderado que o trabalho anterior realizado no Instituto não teve o caráter correto, pois privilegiou a ação bacteriana por si mesma, não levando em consideração o aspecto "tratamento de

minério". Para que o trabalho pudesse ter repercussão e afinidade com os clientes potenciais desta técnica, as empresas de mineração e tratamento de minérios, concluiu-se por desenvolver um trabalho de implantação de metodologia orientado para esta área, com apoio da DITRAM e com o treinamento do técnico responsável, com formação em engenharia química, no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica.

Optou-se por utilizar no estudo amostras minerais da Mina Caraíba, por ser esta a maior produtora de minério de cobre do país e pelo fato de que os estudos anteriores realizados no Instituto terem empregado minério de Camaquã.

Tomou-se o cuidado de não se admitir a priori que a viabilidade técnica do processo estava garantida. Para isto, realizaram-se ensaios comparativos sem bactérias para avaliar a real efetividade do processo bacteriano. Como será exposto no item Resultados, muito cedo se observou que a ação bacteriana era realmente positiva. Não se tentou porém generalizar e assumir que um processo bacteriano era só por isso aplicável à extração de cobre do minério utilizado, da Mina Caraíba. Os resultados, obtidos em escala de laboratório, são uma indicação apenas. Têm utilidade para balizar um estudo técnico em escala ampliada.

Com o apoio de outras instituições que desenvolviam trabalhos de lixiviação bacteriana, principalmente do Instituto de Química de Araraquara da UNESP, desenvolveu-se um trabalho de implantação de técnicas de lixiviação bacteriana em frascos agitados e em colunas de percolação, além de toda a metodologia analítica associada. Parte desse trabalho gerou esta dissertação de mestrado - o IPT continua avançando na implantação de metodologias, estando desenvolvendo no momento um estudo de recuperação de ouro ocluso em sulfetos, em reatores.

2.5 - CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA MINERAL EMPREGADA

2.5.1 - LITOLOGIA E MINERALOGIA

Os sulfetos têm fórmula geral $M_m S_n$, onde M representa um ou mais elementos metálicos, S representa o enxofre, m e n são índices numéricos. Podem ser divididos em pequenos grupos

estruturais, não sendo possível no entanto generalizar-se amplamente com relação à sua estrutura. Muitos sulfetos têm ligação iônica, ao passo que outros, exibindo a maioria das propriedades dos metais, têm ligação metálica pelo menos em parte. A esfalerita tem uma estrutura semelhante à diamante e, como este, tem uma ligação covalente (42).

Os sulfetos identificados no minério em estudo foram calcopirita e bornita como principais e arsenopirita, covelita e calcocita como secundários (130).

Os demais minerais identificados no minério em estudo foram silicatos (piroxênios, plagioclásios e biotita como minerais principais, além de anfibólios e sericita como minerais subordinados), além de apatita, carbonato, magnetita e ilmenita, como minerais subordinados (130).

2.5.1.1 - Composição litológica

A análise petrográfica do minério em estudo, realizada pelo IPT (130), revelou as seguintes informações: cor cinza, estrutura orientada, estado de alteração variado, textura granoblástica, natureza ígnea/metamórfica, classificado como meta biotita hiperstenitos, meta noritos e meta gabros.

Os minerais principais constatados foram: hiperstênio, plagioclásio (labradorita), diopsídio e biotita. Os minerais subordinados constatados foram: hornblenda, apatita, carbonato, sericita, e opacos (bornita, calcopirita, magnetita, arsenopirita, ilmenita, covelita e calcocita).

A análise das rochas máficas e máfico-ultramáficas do Vale do Rio Curaçá, distingue três tipos de corpos máficos com base na litologia e quantidade relativa de sulfeto de cobre (131): corpos máfico - ultramáficos, de composição norito - hiperstenítica, mineralizados, - os quais constituem as jazidas da região, sendo Caraíba a maior delas; corpos máficos, compostos por norito - gabroanortositos, com algum sulfeto de cobre disseminado, não atingindo concentrações econômicas; lentes gábricas e hiperstênio - gábricas, não mineralizadas. A principal hospedeira do sulfeto disseminado é o piroxenito (hiperstenito), sendo tanto mais mineralizada a rocha quanto mais hiperstênio e magnetita estiverem

presentes.

As rochas apresentam a seguinte composição (131): hiperstenitos - hiperstênio e clinohiperstênio (10 a 84 %), biotita (1 a 73 %), hornblenda (1 a 15 %), plagioclásio An 38-25 (0 a 10 %), apatita, zircão, magnetita, ilmenita e sulfetos de cobre; biotita-xistos - biotita (50 a 98 %), plagioclásio An 14-34 (1 a 74 %), quartzo (1 a 2 %), apatita, zircão, hercinita, magnetita, ilmenita e sulfetos de cobre; noritos - hiperstênio e clinohiperstênio (6 a 67 %), biotita (4 a 28 %), hornblenda (1 a 4 %), plagioclásio An 32-47 (15 a 84 %), zircão, apatita, granada, magnetita, ilmenita e sulfetos de cobre; gabro-noritos e gabros - piroxênio monoclinico (3 a 38 %), hiperstênio (1 a 26 %), hornblenda (2 a 25 %), biotita (1 a 15 %), plagioclásio An 38-68 (28 a 80 %), quartzo (1 a 10 %), apatita, zircão, magnetita, ilmenita, pirrotita; anfíbolitos - hornblenda (11 a 89 %), hiperstênio (0 a 18 %), piroxênio monoclinico (0 a 5 %), biotita (0 a 17 %), plagioclásio An 33-48 (24 a 76 %), quartzo (0 a 3 %), apatita, zircão, ilmenita, pirrotita.

A presença de carbonatos é citada, sendo este um substituinte dos silicatos nos processos metamórficos e como constituinte das rochas calcossilicatadas presentes principalmente na região da Mina Caraíba.

2.5.1.2 - Minerais úteis

Os minerais de interesse são os sulfetos em geral, particularmente os de cobre e ferro. Os sulfetos predominantes são a calcopirita e a bornita, ficando em segundo plano os demais, calcocita, covelita, arsenopirita, pirita, pentlandita e pirrotita (130, 131, 132).

Nas rochas, a mineralização disseminada predomina, com raros níveis maciços de alguns centímetros de espessura. A paragênese comum a todos os depósitos da área é magnetita / calcopirita / bornita / ilmenita. Os sulfetos são predominantemente granulares em piroxenitos e noritos, tornando-se lenticulares, estirados e deformados à medida em que aumenta a proporção modal de biotita e a rocha se torna mais xistosa. A remobilização de sulfetos ao longo de fraturas é frequente (131).

A calcopirita ocorre como grãos intersticiais aos plagioclásios e piroxênios, possuindo granulação variando entre -0,01 a 0,6 mm, observando-se ocasionalmente grãos maiores. Calcopirita mais grossa pode também dispor-se entre os planos de clivagem de minerais silicáticos (anfibólios e/ou piroxênios), sugerindo uma substituição dos mesmos pelo sulfeto. Calcopiritas remobilizadas, associadas a biotitas deformadas localizando-se entre suas lamelas, são também frequentes. Outras feições comuns citadas são: calcopirita venulando e/ou substituindo magnetitas e ilmenitas; calcopiritas finas englobadas por magnetitas poiquiloblásticas e em certos casos por ilmenitas; calcopiritas englobadas por pirrotitas e calcopiritas preenchendo pequenas fraturas em zonas cisalhadas. A bornita ocorre de modo semelhante, sendo constituída por cristais de granulação extremamente variável (132).

2.5.1.3 - Minerais de ganga inertes e nocivos (ativos)

A diferenciação entre inerte e nocivo, no caso, é dada pela capacidade de reagir com ácidos. No caso de haver minerais tóxicos para as bactérias, isto deveria ser levado em conta na definição de nocividade. Como entre os minerais citados não há nenhum que se apresente como tóxico, a nocividade é definida tão somente pela capacidade do mineral de reagir com íons H^+ , elevando o pH e gerando a necessidade de se acrescentar ácido. Os minerais inertes são aqueles que não reagem com ácidos. De acordo com o critério acima, os minerais considerados inertes foram: hiperstênio, clinohiperstênio, hornblenda, zircão, ilmenita, quartzo, hercinita e granada.

Entre todos os minerais citados, os que têm capacidade de reagir com ácidos são os seguintes: biotita, plagioclásios, magnetita, apatita e carbonatos. Os que ocorrem em maior quantidade são a biotita e os plagioclásios. Os carbonatos e a apatita não estão presentes em quantidades elevadas, não acarretando portanto dificuldades sérias.

2.5.1.4 - Liberação ao ataque bacteriano/químico e aspectos granulométricos

Como os sulfetos ocorrem principalmente disseminados e dadas as características ígneo/metamórficas da rocha hospedeira (compacta, reduzidas porosidade e permeabilidade), apenas os sulfetos expostos na superfície dos fragmentos de minério serão lixiviados. Por este motivo, a granulometria na qual o minério será submetido à lixiviação é um fator importante. As análises petrográficas constataram que os sulfetos se apresentam principalmente em grânulos com dimensões -0,01 a 0,6 mm (132).

A princípio, uma cominuição que gerasse material em granulometria fina seria recomendável. No entanto, granulometrias finas também expõem maior quantidade de nocivos. Ademais, se se idealiza uma lixiviação em pilha, as granulometrias finas não podem ser aplicadas, já que provocariam a colmatagem do material, impedindo a circulação da lixívia. Um outro aspecto a considerar é o custo elevado de uma operação de cominuição. É preciso portanto buscar a granulometria apropriada para atender a todos os parâmetros envolvidos.

2.5.2 - INFORMAÇÕES SOBRE A CAPACIDADE DE PRODUÇÃO DA MINA CARAÍBA

A lavra do minério de cobre na Mina Caraíba é feita tanto a céu aberto quanto por lavra subterrânea. A mina localiza-se no município de Jaguarari (BA), a cerca de 500 km de Salvador. O concentrado é enviado por via rodoviária e ferroviária à Metalúrgica Caraíba em Camaçari.

O concentrado é produzido conforme o seguinte fluxograma resumido: britagem primária, secundária, terciária e peneiramento; pilha de homogeneização; retomada e ensilagem; moagem em circuito fechado com ciclones; flotação; espessamento e filtragem; secagem, estocagem e expedição.

Para viabilizar a operacionalidade das instalações industriais da mina, foi necessária a implantação de serviços de suporte tais como: adutora de 86 km para suprimento de água com três estações de recalque, recrutamento e treinamento de pessoal e construção de um núcleo residencial.

Na Metalúrgica, em Camaçari, atualmente uma empresa privada, sem vínculos administrativos com a Mina Caraíba, o processo de produção de cobre compreende as seguintes etapas: recepção de matérias primas e ensilagem; secagem dos concentrados até umidade inferior a 0,2%; fusão oxidante da carga pelo processo "Flash Smelting"; conversão do matte; recuperação do matte contido na escória em forno elétrico; refino a fogo; moldagem de anodos; refino eletrolítico; fusão e laminação contínua para obtenção de vergalhões; recuperação de metais preciosos contidos na lama anódica; obtenção de sulfato de níquel; produção de ácido sulfúrico; sistema de tratamento de efluentes.

A Metalúrgica tem capacidade nominal de 150.000 t/ano de cobre refinado (vergalhões e catodos), sendo suprida em cerca de 30 % com concentrados nacionais (Mina Caraíba, BA e Mina Camaquã, RS).

Em novembro de 1989, dispunha-se das informações abaixo, relativas à capacidade de produção da mina e sobre o bota-fora de minério marginal (José Volnei F. Prudente, Gerente da Divisão de Engenharia de Processo da Mineração Caraíba, informação pessoal).

A produção das minas acumulada até esta data era: minério sulfetado, 32×10^6 t (20 %); minério oxidado, 5×10^6 t (3 %); minério marginal, $7,5 \times 10^6$ t (5 %); estéril, $115,5 \times 10^6$ t (72 %).

A quantidade de minério beneficiada até este período era: total, 32×10^6 t (0,84 % Cu total); concentrado produzido, 725×10^3 t (34,43 % Cu total); rejeito gerado, $31,2 \times 10^6$ t (aprox. 0,08 % Cu total).

O minério "run off mine" se apresenta em blocos com aproximadamente 1 m de aresta, sendo que não há tendência de enriquecimento das frações mais finas.

O bota-fora de minério marginal ocupa uma área de aproximadamente $0,25 \text{ km}^2$, com $7,5 \times 10^6$ t de minério a 0,21 % de Cu total estimado. Não é possível classificar o depósito quanto ao tempo de deposição do material, isto é, material depositado recentemente se mescla com material depositado há maior tempo. Isto é importante, pois os sulfetos se oxidam por intemperismo. Assim, o material depositado há muito tempo está mais oxidado que o material depositado mais recentemente.

Verificou-se também que não existia tempo ocioso do britador

primário para britar o minério marginal de granulometria grossa, visando expor uma maior quantidade de sulfetos. A maior dimensão do material que sai deste britador é de aproximadamente 25,4 cm (10"). Concluiu-se também que a movimentação do minério marginal visando britagem e montagem de pilhas seria realizada com grande dificuldade.

3 - METODOLOGIA

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS

A tomada das amostras minerais bem como seu tratamento para serem submetidas à lixiviação bacteriana foi planejada e executada em conjunto com a Divisão de Tratamento de Minérios do IPT (130).

3.1.1 - AMOSTRAGEM DO MINÉRIO

A princípio optou-se por recolher a amostra de minério no amostrador automático, situado no transportador de correia que alimenta os silos, após a retomada da pilha de homogeneização. Neste ponto, o minério está britado abaixo de 1/2". O corte do fluxo na correia é feito pelo amostrador automaticamente a cada 10 minutos e a amostra composta com os incrementos obtidos em cada turno de trabalho é enviada para análise. Como este amostrador é totalmente automático e fechado, foi impossível retirar daí o material. Optou-se então pela amostragem na saída do transportador de correia que alimenta a moega dos moinhos de bolas. Esta amostra não pode ser considerada como representativa da alimentação da usina, devido à variação de características químicas e mineralógicas do minério das várias frentes de lavra e principalmente da relação dos minérios provenientes da lavra a céu aberto e subterrânea. Entretanto, constitui uma amostra representativa da composição mineralógica daquele minério e pode ser considerada adequada para o estudo objeto desta dissertação.

3.1.2 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA MINERAL

Peso inicial - 360 kg.

Umidade 27,7 % (base seca).

A amostra foi homogeneizada em pilha alongada, com redistribuição do material das extremidades. A pilha homogeneizada foi cortada para retirada das seguintes alíquotas : 30,1 kg para análise granulométrica; 10,7 kg para análise química; 2,4 kg para

determinação de umidade; 30 alíquotas de 1,5 kg para ensaios de lixiviação bacteriana ; 51,6 kg para testemunho.

A alíquota para análise química foi britada a -6,35 mm (1/4") em britador de mandíbula OSK de um eixo, modelo 132. Em seguida, moída em moinho de bolas YOSHIDA SEISAKUSHO 1140B a -2,4 mm, homogeneizada e quarteada em quarteador tipo Jones para retirada de 5 amostras de cerca de 600 g cada para análises diversas. O restante do material foi embalado para arquivo.

3.1.3 - ANÁLISES REALIZADAS NO MINÉRIO

3.1.3.1 - Análise granulométrica

A análise foi realizada utilizando-se as peneiras da série $\sqrt{2}$, a partir da peneira de 19 mm. O resultado é apresentado na FIGURA 12.

3.1.3.2 - Determinação do "Work Index" de Bond (WI)

A determinação do WI foi realizada apenas para fornecer mais informações sobre o material com que se estava trabalhando. Em princípio, não era necessária para o desenvolvimento do estudo.

Após consulta a três normas de determinação do WI (JIS-Japanese Industrial Standard-M 4002-1976; ABNT 1:15.06-001 1985; Paulo Abib Engenharia NG 023-10 1974), optamos por empregar a norma Paulo Abib Engenharia (133) pela praticidade e pela didática com que está exposta.

O material foi retirado do tambor onde estava estocado e foi homogeneizado em pilha alongada. Desta pilha, retirou-se a amostra para a determinação de WI. A amostra foi moída em moinho de rolos para alcançar granulometria 100% -3,4 mm (6 mesh). As características do moinho eram: rebritador de rolos Renard modelo MRA 180-200, com diâmetro dos rolos de 180 mm, largura dos rolos de 200 mm e velocidade de 1120 rpm.

Em seguida, o minério foi submetido ao ensaio de determinação de WI em malha-teste 0,15 mm (100 mesh), seguindo a norma indicada, em equipamento FAÇO NBT 12 x 12.

O valor encontrado foi de 15,5 kWh/sht.

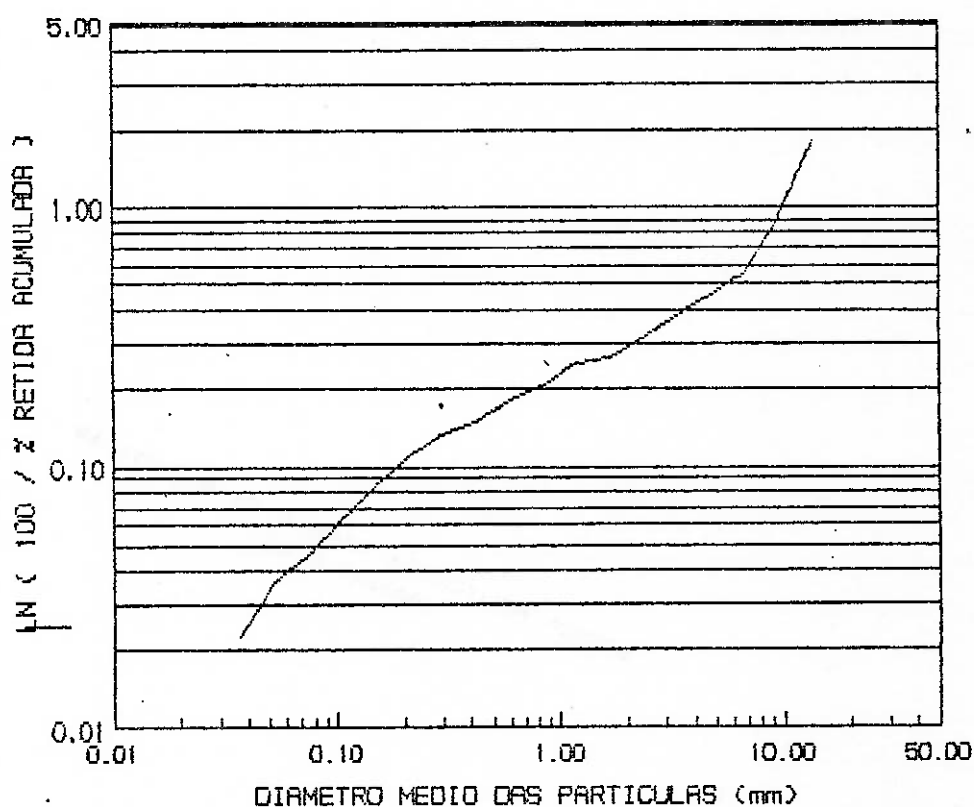


FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA MINERAL

3.1.3.3 - Análise química qualitativa

Esta análise foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X, no Centro de Análises Químicas Instrumentais do IPT, tendo como objetivo fornecer informações prévias que orientassem a análise quantitativa. O resultado obtido foi :

elementos preponderantes : silício e cálcio;

elementos presentes em pequenas proporções : ferro, magnésio, alumínio, potássio, sódio, titânio e cobre;

elementos presentes em traços : enxofre, manganês, níquel, zinco, cromo, cobalto, estrôncio, cloro, gálio e vanádio.

3.1.3.4 - Análise química quantitativa

As metodologias empregadas foram: espectrofotometria de absorção atômica (Zn, Ag, Au, Pb, Bi, Sb, Ni, Cu, Mg, Fe), gravimetria com ácido clorídrico (Si), gravimetria com mistura Eschka (S), volumetria com oxalato-permanganato (Ca) e colorimetria com azul de molibdênio (As). Todas essas análises foram realizadas no Centro de Análises Químicas Instrumentais do IPT. Os resultados obtidos foram :

silício (SiO ₂)	---	48,7 %
ferro (Fe ₂ O ₃)	----	17 %
cálcio (CaO)	-----	5,3 %
magnésio (MgO)	---	12 %
cobre (CuO)	-----	1,4 %
níquel (NiO)	-----	0,06 %
antimônio (Sb)	---	< 0,005 %
bismuto (Bi)	-----	< 0,002 %
chumbo (Pb)	-----	< 0,002 %
ouro (Au)	-----	< 0,002 %
prata (Ag)	-----	< 0,005 %
zinco (Zn)	-----	0,03 %
arsênio (As)	-----	< 0,001 %
enxofre (S)	-----	0,71 %

3.1.3.5 - Análise petrográfica

Esta análise foi realizada no Agrupamento de Petrologia da Divisão de Minas e Geologia Aplicada do IPT. Foram analisadas secções delgadas e secções polidas de diversos fragmentos. Os resultados obtidos são sumarizados a seguir.

Exame macroscópico : cor cinza, estrutura orientada.

Exame microscópico : estado de alteração variado, textura granoblástica, natureza ígneo-metamórfica, classificando-se como meta-biotita-hiperstenito, meta-norito e meta gabro.

Minerais principais : hiperstênio, plagioclásio (labradorita), diopsídio e biotita.

Minerais subordinados : opacos, hornblenda, carbonato, apatita e sericita.

Os opacos (bornita, calcopirita, magnetita, arsenopirita, ilmenita, covelita e calcocita) ocorrem na forma de pequenos grãos xenomórficos corroendo o hiperstênio e preenchendo microfraturas ou associados a estas.

No hiperstenito verificou-se a presença dominante de calcopirita e bornita em grãos compostos, aparentemente formados por substituição de magnetita, que ainda ocorre na forma de restos ou grãos parcialmente substituídos. Subordinadamente ocorre ilmenita e raros agregados de arsenopirita corroendo as bordas dos grãos de calcopirita e bornita. Traços de covelita e calcocita representam produtos de alteração de calcopirita e bornita.

O meta-norito apresenta como opaco predominante a bornita. Esta ocorre na forma de grãos xenomórficos com inclusões de calcopirita. A bornita parece ter-se formado por substituição de magnetita, que ocorre na forma de restos no interior dos grãos. Ela ocorre ainda corroendo hiperstênio e biotita.

No meta-gabro predominam magnetita e bornita. Esta ocorre preenchendo microfraturas e substituindo magnetita nas zonas mais fraturadas e apresentando traços de calcopirita.

3.2 - PREPARAÇÃO DE INÓCULOS BACTERIANOS

Optou-se por desenvolver todos os estudos com a bactéria *T. ferrooxidans* por ser a mais comumente encontrada nas lixiviações que ocorrem naturalmente. A bactéria *T. thiooxidans* também é comumente encontrada na presença de minerais sulfetados ou em ocorrências de enxofre elementar, mas apresenta a desvantagem de não oxidar íons ferrosos. A utilização de bactérias termófilas é menos usual por necessitar o desenvolvimento de técnicas especiais de cultivo.

3.2.1 - ISOLAMENTO DA BACTÉRIA

O *T. ferrooxidans* pode ser isolado a partir de minerais sulfetados ou de águas ácidas de minas, acrescentando-se alíquotas desses materiais (5 a 10 ml da água ou 2 a 5 g do mineral) em erlenmeyer de 250 ml, contendo 100 ml de meio 9K a pH 2,0. O erlenmeyer, após receber a alíquota do material, é mantido em mesa giratória a 30 °C por cerca de duas semanas ou até que o meio líquido apresente sinais de intensa oxidação do sulfato ferroso. As soluções ácidas de sulfato ferroso apresentam cor verde-clara. As soluções oxidadas apresentam cor laranja ou ferrugem, devido à presença do sulfato férrico, produto da oxidação. Após o período de duas semanas ou de apresentação da oxidação, uma alíquota de 5 a 10 ml é retirada e transferida para um novo erlenmeyer de 250 ml com 100 ml de meio 9K fresco. Num período de três a dez dias o meio deverá ser oxidado, indicando a presença das bactérias.

O material bacteriano assim obtido é chamado de cultura enriquecida, pelo fato de que uma série de outras bactérias poderão estar presentes, como por exemplo a *Leptospirillum ferrooxidans*. Caso haja interesse na obtenção de culturas puras de *T. ferrooxidans*, deve-se lançar mão de métodos adequados a tal fim, descritos na literatura especializada (21). Para o trabalho desta dissertação não houve interesse na obtenção de culturas puras, já que no processo de lixiviação bacteriana em pilhas ou reatores é impossível controlar a pureza da cultura bacteriana, além de que informações da literatura indicam que as culturas mistas são mais eficientes (17, 21).

Apesar de se ter isolado *T. ferrooxidans* como cultura enriquecida no Laboratório de Microbiologia Industrial do IPT, nesta dissertação não se empregaram tais bactérias. A cepa utilizada nos inóculos foi isolada de minério da Mina Surubim pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Bahia (CEPED) e gentilmente cedida ao IPT. Esta bactéria também foi isolada como cultura enriquecida e não como cultura pura. Empregou-se a cepa isolada do minério de Surubim porque em ensaios preliminares esta se mostrou mais efetiva na oxidação do minério da Mina Caraíba.

A bactéria *T. thiooxidans* pode ser obtida utilizando-se os

mesmos procedimentos adotados para a *T. ferrooxidans*, porém com os meios de cultura adequados. O meio para a *T. thiooxidans* deve conter enxofre ao invés de ferro, conforme descrito no item 2.2.1.1 e a presença bacteriana é revelada pela turvação do meio após duas a três semanas de cultivo ou ainda pela intensa queda no pH, que pode chegar a valores tão baixos como 0,8. A ação bacteriana é indicada também pela decantação do enxofre elementar que no início do processo permanece na superfície do meio de cultura mas que, por esta ação, tem suas características superficiais alteradas facilitando a interação água/partícula e provocando a deposição destas no fundo do frasco (fenômeno idêntico ocorre com sulfetos metálicos particulados e o *T. ferrooxidans*). Como neste meio de cultura poderá crescer também o *T. ferrooxidans*, a diferenciação deverá se dar com o cultivo em meio sólido de ágar, já que alguns resíduos comumente encontrados no ágar inibem o crescimento do *T. ferrooxidans*, mas não o do *T. thiooxidans*.

3.2.2 - CULTIVO EM MEIO LÍQUIDO

Os cultivos das culturas enriquecidas em *T. ferrooxidans* e *T. thiooxidans* em meio líquido foram todos realizados em meio 9K-Fe ou 9K-S, em erlenmeyers de 250 ml com 100 ml de meio.

A composição e a forma de preparação destes meios estão descritas no item 2.2.1.1 .

Os erlenmeyers eram esterilizados em autoclave a 120 °C por 20 minutos. Depois de frios, recebiam o meio de cultura na proporção indicada. O eletrodo de pH era esterilizado com lysoform e lavado com água destilada estéril em abundância. Os frascos eram então inoculados com 5 a 10 ml de cultura enriquecida. Todas essas operações eram realizadas em ambiente asséptico (câmara de fluxo laminar).

Depois de inoculados, os frascos eram incubados em mesa agitadora orbital a 200 ou 250 rpm e 30 °C.

Em alguns casos, acompanhou-se a cinética da oxidação do Fe^{2+} . Aliquotas de 1 ml de meio de cultura eram retiradas dos erlenmeyers de cultivo e seus conteúdos em Fe^{2+} analisados.

Em alguns cultivos a concentração celular foi avaliada

utilizando-se o método de contagem de unidades formadoras de colônias em meio sólido de agarose.

O desenvolvimento do crescimento bacteriano pode ser acompanhado visualmente, conforme descrito em seguida, sendo esta uma maneira apenas qualitativa. Para o *T. ferrooxidans* o meio de cultura tem inicialmente cor verde-claro e, se o pH está próximo de 2,0, ele é completamente transparente. Em pHs maiores (2,5 a 3,0) ele se turva, indicando que alguns sais se insolubilizaram. Com a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , o meio vai mudando para uma coloração alaranjada tênue. Em seguida ele adquire uma coloração alaranjada forte e, no final do processo, precipitam-se hidróxidos de ferro em grande quantidade, formando crostas nas paredes dos frascos e um depósito no fundo. Neste ponto a concentração de íons férricos é muito elevada e inibe o crescimento bacteriano, mesmo que ainda hajam íons Fe^{2+} presentes. Para o *T. thiooxidans* o meio 9K-S é completamente transparente a princípio, turvando-se com a ação bacteriana, além de que o enxofre que se encontra inicialmente na superfície do líquido, precipita-se no fundo do frasco.

3.2.3 - CULTIVO EM MEIO SÓLIDO

Os cultivos em meio sólido foram empregados para contagem de unidades formadoras de colônias ou para isolar colônias bacterianas.

O meio sólido de agarose é indicado para crescimento de colônias de *T. ferrooxidans*. Sua preparação é feita da seguinte maneira (105): o meio 9K é preparado conforme já descrito, porém com o dobro da concentração. A agarose é preparada na concentração 0,9 % (massa/volume), dissolvendo-a em água destilada. Após esterilizar a solução de agarose em autoclave a 120 °C por 20 minutos, deixa-se esfriar até aproximadamente 50 °C e mistura-se com o meio 9K previamente preparado, em proporções iguais. A mistura é então rapidamente distribuída em placas de Petri previamente esterilizadas. Se a solução de agarose for misturada ainda quente ao meio 9K, não ocorrerá a formação do gel, devido à hidrólise provocada pelo ácido do meio. A concentração final de agarose será 0,45 % (massa/volume).

Para o *T. thiooxidans* o meio sólido indicado é o de tiosulfato em ágar, descrito no item 2.2.1.1 e preparado como segue (105): dissolvem-se os sais em 500 ml de água destilada, ajustando-se o pH para 4,2 com HCl e esteriliza-se em autoclave a 120 °C por 20 minutos; dissolve-se separadamente o ágar no restante da água destilada e esteriliza-se nas mesmas condições; após a esterilização, espera-se a solução de ágar esfriar até ± 50 °C, misturando-se em seguida com a solução de sais; após a mistura das duas soluções, distribui-se o meio imediatamente em placas de Petri previamente esterilizadas.

3.2.4 - CONTAGEM DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIAS (UFC)

A avaliação do número de células presentes num cultivo em meio líquido é em geral feita por contagem em microscópio. No caso das bactérias do gênero *Thiobacillus*, devido ao seu pequeno tamanho e à sua motilidade, essa contagem é muito difícil de realizar, a menos que se utilize uma câmara especial de contagem conhecida como câmara de Petroff-Hauser.

Por não se dispor de uma câmara de Petroff-Hauser, empregou-se um método que utiliza a contagem de colônias bacterianas cultivadas em meio sólido, partindo-se do pressuposto que cada colônia é originada por uma única célula. O método é exposto a seguir (134): preparam-se diluições seriadas da amostra a ser avaliada, em água destilada estéril acidulada a pH 2,5. Gotejam-se 25 μ l da diluição a ser avaliada em placa de Petri com o meio sólido adequado. Aguarda-se a absorção do líquido pelo meio de cultura e incuba-se em estufa bacteriológica a 30 °C por 7 dias. Proceda-se à contagem do número de colônias formadas por gota aplicada, com o auxílio de um microscópio estereoscópico. Calcula-se o número de UFC/ml pela equação:

$$C = X \cdot \frac{1}{\text{volume de uma gota}} \cdot \text{diluição} \quad (42)$$

onde: C = (UFC/ml)

X = média do número de colônias por gota (UFC)

3.2.5 - PREPARAÇÃO DOS INÓCULOS BACTERIANOS

Os inóculos para os experimentos em frascos e em colunas foram preparados por cultivo em meio líquido. Os cultivos eram interrompidos quando, por acompanhamento visual, os meios se mostravam oxidados ou turvos.

O volume de inóculo empregado foi sempre 10% do volume do cultivo, ou seja, para cultivos com 100 ml de meio, inoculava-se com 10 ml da cultura enriquecida.

3.3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM FRASCOS AGITADOS

3.3.1 - ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DO CONSUMO DE ÁCIDO

Conforme o item 2.5.2.3, há uma série de minerais de ganga nocivos ao processo de lixiviação bacteriana, por reagirem com ácidos e provocarem o aumento do pH, gerando um ambiente impróprio para a ação bacteriana.

Minerais com capacidade para deixar em solução metais tóxicos também são nocivos. Nesses casos há a possibilidade de se adaptar as bactérias para suportarem níveis mais elevados destes metais. Como não se detectou nenhuma inibição ao crescimento bacteriano na presença da amostra mineral utilizada, supõe-se que não há liberação de metais em concentrações capazes de atingirem nível tóxico.

Para avaliar preliminarmente o potencial de consumo de ácido pela amostra mineral, foram realizados experimentos em frascos erlenmeyer.

Os ensaios foram realizados inicialmente com frascos agitados. A agitação é útil por manter a polpa homogênea e facilitar a solubilização de O_2 e CO_2 atmosféricos necessários ao processo, apesar de provocar degradação granulométrica do minério. O procedimento adotado foi o seguinte : pesou-se em balança semi-analítica 50 g de minério com granulometria -2,4 mm (8 mesh). O minério foi colocado em erlenmeyer de 250 ml com massa previamente aferida, juntamente com 100 ml de uma solução de água destilada e ácido sulfúrico, a pH 2,5 . Em seguida o frasco foi colocado em agitador rotativo, com rotação de 225 rpm e

temperatura de 33 °C. Diariamente realizava-se a correção da massa total do sistema, adicionando-se água destilada para suprir a água evaporada. Periodicamente efetuava-se a medida do pH e acrescentava-se ácido sulfúrico concentrado para levá-la novamente ao valor inicial (2,5).

Os ensaios com frascos em repouso foram realizados com duas granulometrias diferentes, -2,4 mm (8 mesh) e -0,075 mm (200 mesh). O procedimento adotado foi o seguinte: pesou-se em balança semi-analítica 10,7 g da amostra a -2,4 mm e 10,1 g da amostra a -0,075 mm. As amostras foram colocadas em béquers de 250 ml, adicionando-se 100 ml de água destilada. A mistura era homogeneizada em agitador magnético e seu pH ajustado a 2,5 com ácido sulfúrico concentrado. Periodicamente a polpa era homogeneizada em agitador magnético e seu pH ajustado a 2,5 com adição de ácido através de uma pipeta graduada. Após o ajuste o frasco era deixado em repouso até o ajuste seguinte. A correção da água evaporada era realizada por ajuste visual, adicionando-se água destilada até o retorno ao volume inicial.

Ao final dos ensaios, o consumo de ácido era calculado em kg ácido sulfúrico concentrado/t minério.

3.3.2 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA

Os ensaios de lixiviação bacteriana em frascos agitados foram realizados com 50 g de minério, granulometria 100% -2,4 mm. Foram realizados 4 ensaios, abrangendo-se condições diferentes de meio de cultura, com e sem inóculo bacteriano.

Pesou-se em balança semi-analítica 50 g de minério, granulometria 100% -2,4 mm. O minério foi colocado em erlenmeyer de 250 ml, cuja massa foi previamente aferida, juntamente com 100 ml de água destilada acidulada a pH 2,5 com ácido sulfúrico concentrado. A princípio, não é necessário acrescentar energético nem sais nutrientes para o crescimento bacteriano, visto que o energético é suprido pelo sulfeto do minério, o qual presume-se que também contenha todos os nutrientes necessários para a ação bacteriana. Os frascos foram colocados em agitador rotativo com temperatura de 30 °C e rotação 250 rpm. Periodicamente ajustava-se o pH para 2,5 com ácido sulfúrico, media-se a variação de massa do

conjunto e retirava-se uma alíquota para determinação de Cu^{2+} em solução, conforme metodologia a ser descrita posteriormente.

As condições ensaiadas foram : influência do tipo de inóculo (flora natural ou inóculo previamente preparado); presença dos sais de nitrogênio e fósforo do meio 9K na solução lixiviante.

Os ensaios foram acompanhados por 69 dias.

3.4 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

3.4.1 - MONTAGEM DAS COLUNAS

Foram utilizadas colunas de vidro nas seguintes dimensões: diâmetro de 8 cm e altura de 50 cm, com espessura de parede de 0,3 cm. A carga máxima suportada por cada coluna era de 3 kg do minério, na granulometria 100% -19 mm (1/2"). Foram montados dois conjuntos de colunas: as colunas de número 1 a 11 foram montadas em um suporte colocado dentro de uma estrutura de madeira revestida com isopor, onde quatro lâmpadas incandescentes ligadas a um termostato mantinham a temperatura entre 30 e 35 °C, ao passo que as colunas de número 12 a 14 foram montadas em um suporte colocado sobre um balcão do laboratório, em temperatura ambiente. Para evitar entupimento da saída da coluna pelos finos do minério, a parte inferior de cada uma foi preenchida com anéis de Pall, confeccionados em plástico resistente a ácidos. Acima do enchimento com os anéis, foi colocado uma camada de tela de nylon, para reter os finos e impedir que o minério e os anéis se misturassem. As amostras de minério, de 1,5 kg, foram colocadas em cada coluna, vertendo-as diretamente do saco plástico onde estavam acondicionadas para o interior da coluna. A carga de minério ocupava cerca de 25 cm da altura da coluna. Acima da carga de minério foi colocada uma camada de gaze para melhorar a distribuição da lixívia descarregada no topo e evitar a descarga em um ponto único, o que favoreceria a formação de canais preferenciais de escoamento (FIGURA 13).

3.4.2 - VOLUME DE LIXÍVIA

Na extremidade inferior de cada coluna foi colocado um béquer

de vidro com capacidade para 1 l, contendo 600 ml de água destilada acidulada a pH 3,0 com ácido sulfúrico, sendo esta a lixívia inicial do processo. O volume mínimo de lixívia deve ser igual à soma dos seguintes volumes: volume retido no interior da carga mineral; volume retido no sistema de recirculação; volume evaporado entre dois ajustes de volume periódicos sucessivos; volume retido no béquer abaixo do ponto de sucção pelo sistema de recirculação. No caso, o ponto de sucção estava no próprio fundo do béquer, de forma que o último dos volumes a ser somado era nulo. O volume mínimo de lixívia foi estimado em cerca de 300 ml mas por segurança e pelo fato de que este não era um parâmetro fundamental para o estudo em escala de laboratório, optou-se por empregar o dobro do volume mínimo.

3.4.3 - SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO "AIRLIFT"

Devido ao grande número de colunas a serem operadas, não se dispunha de quantidade suficiente de bombas peristálticas para promover a recirculação das lixívias. Por esta razão optou-se por realizar a recirculação através de um sistema "airlift", conforme descrito na FIGURA 14. A grande vantagem oferecida por esta técnica é a possibilidade de se operar muitos pontos de recirculação com apenas uma tomada de ar comprimido, como no caso desta dissertação, onde se operaram 14 colunas em uma tomada de ar. A desvantagem é justamente a dificuldade em manter constantes a vazão e pressão do ar, das quais depende a constância da vazão da lixívia. A pinça colocada entre a tomada de lixívia no béquer e a entrada de ar comprimido é fundamental para manter a boa operação do sistema. Através dessa pinça altera-se a perda de carga na linha de tomada de lixívia de forma que esta carga seja maior que a provocada pelo peso da lixívia em ascensão na linha de descarga do "airlift". Caso contrário, o ar será descarregado na linha de tomada no béquer e não na linha de descarga. O ponto de entrada de ar comprimido deverá estar abaixo do nível de lixívia no béquer, de forma a manter a lixívia circulando pelo sistema.

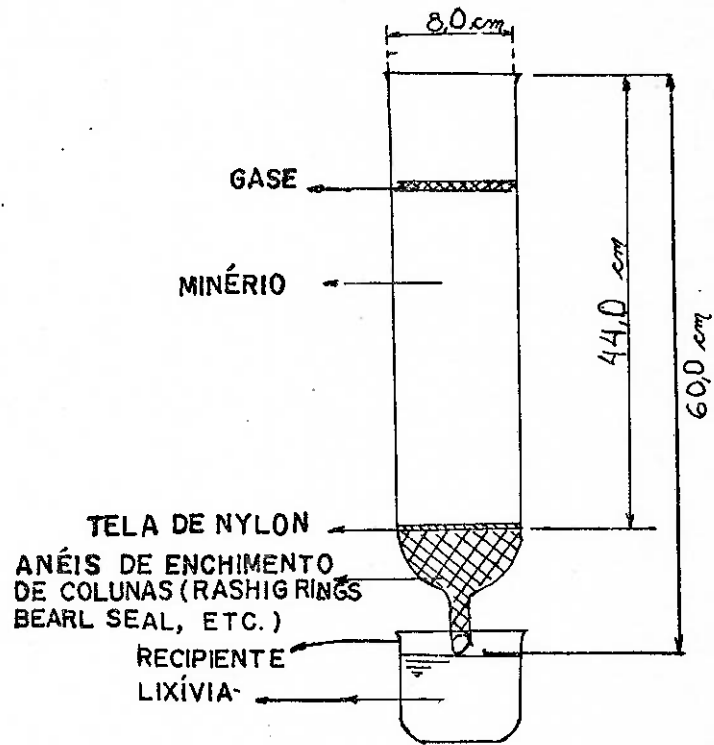


FIGURA 13

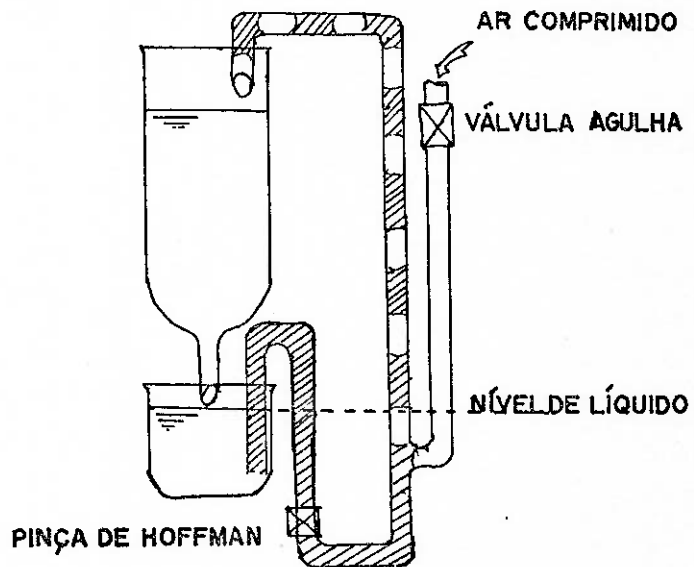


FIGURA 14

3.4.4 - VAZÃO DE RECIRCULAÇÃO DA LIXÍVIA

As vazões de recirculação empregadas nos experimentos variaram de 1,30 a 3,37 l/h, sendo que em alguns casos extremos, em algumas colunas a vazão caiu temporariamente a 0,61 l/h. Desta maneira, operou-se na maior parte do tempo com vazões na faixa de 260 a 674 l/(h.m²), visto que a área da seção reta das colunas era de 0,005 m². Os valores encontrados na literatura variam na faixa de 2 a 85 l/(h.m²). Portanto, nas condições em que se desenvolveu este trabalho, as vazões de recirculação foram bem maiores que o usual. No princípio se tentou controlar melhor as vazões de recirculação, mas a grande variação da pressão do ar na linha e o fato de não se dispor de uma válvula reguladora de pressão, aliado ao fato de que todas as colunas estavam ligadas a uma mesma linha de ar e que a variação de vazão em uma delas alterava a vazão em todas as outras, levou a que se deixasse a vazão de lixívia variar livremente, sendo periodicamente ajustadas para a faixa citada. Vazões mais baixas eram muito difíceis de se manter. Optou-se então por desenvolver o trabalho com as vazões citadas.

3.4.5 - ESTABILIZAÇÃO DO pH DA LIXÍVIA

Para se alcançar uma rápida estabilização do pH da lixívia, uma prática adotada em laboratório é deixar o minério submerso em água acidulada nas colunas. Várias vezes por dia, a água é escoada, e seu pH ajustado ao valor que se busca. Só após este período é que se realizam as inoculações e se inicia a recirculação da lixívia. Em um experimento preliminar realizado com a mesma amostra mineral, empregou-se esta metodologia por 58 dias, para se atingir um pH em torno de 2,4. Foi verificado que do total de ácido consumido no experimento, que durou 105 dias, cerca de 97% foram consumidos neste período (124). Nos experimentos realizados para esta dissertação alterou-se esta metodologia, mantendo-se a amostra mineral submersa por apenas 11 dias e buscando-se uma estabilização de pH em torno de 3,0. Este valor é maior que o ideal, porém é aceitável para as bactérias, além de levar a um menor consumo de ácido e economizar tempo.

3.4.6 - AJUSTE DA ÁGUA EVAPORADA

Ao se iniciarem os experimentos, identificaram-se e pesaram-se os béquers e barras magnéticas utilizadas na agitação da lixívia durante o ajuste de pH. Acrescentou-se em seguida 600 ml de água destilada acidulada a pH 3,0 a cada béquer. Desta maneira, a massa total do conjunto béquer, agitador magnético e lixívia era conhecida. Periodicamente (cerca de três vezes por semana) a recirculação de lixívia era interrompida e o sistema ficava em repouso por cerca de uma hora para que a maior parte da lixívia retida na carga mineral escoasse. Após o escoamento, a massa do conjunto béquer-lixívia-barra magnética era avaliada em balança semi-analítica e, se necessário, o valor original era restaurado pela adição de água destilada, corrigindo-se desta maneira a quantidade perdida por evaporação.

3.4.7 - MEDIÇÃO E AJUSTE DO pH

O pH era medido com pH-metro modelo IAPH2, marca DIGIMED e modelo pH-1400, marca INCIBRAS. Os eletrodos empregados, marcas DIGIMED, INCIBRAS e PROCYON, eram eletrodos combinados Ag/AgCl. A calibração do sistema pH-metro/eletrodo era feita com padrões tamponados a pH 4,0 e 7,0. O procedimento de calibração era o seguinte: estabilizava-se a temperatura do padrão tamponado (em geral, entre 20 e 30 °C); ajustava-se o compensador de temperatura do pH-metro ao valor de temperatura desejada; calibrava-se o sistema para pH 7,0; calibrava-se em seguida para pH 4,0; verificava-se novamente a calibração para pH 7,0. Não se conseguiu solução-padrão para pH 3,0 ou mesmo 2,0. Após efetuada a calibração, realizavam-se as medições, promovendo-se a agitação da lixívia através de um agitador magnético. Cada béquer tinha sua própria barra magnética para evitar contaminações de bactérias entre eles. O eletrodo era lavado com álcool etílico e com água destilada estéril após cada medição. Quando o pH medido era maior que 3,0, acrescentava-se a menor quantidade possível de ácido sulfúrico concentrado, com auxílio de uma pipeta de precisão, para baixá-lo a um valor menor que 3,0. Tipicamente, a quantidade de

ácido acrescentada era de 0,2 ml. Eventualmente o volume de lixívia era muito pequeno nos béquers, cerca de 300 ml (por exemplo, após feriados, quando se passavam cerca de 4 dias sem o ajuste de água evaporada). Nestes casos, o volume era levado a valores próximos do volume inicial antes de se realizar a medição e ajuste do pH.

3.4.8 - MEDIÇÃO DO Eh

O potencial redox (Eh) foi medido através dos mesmos potenciômetros utilizados para medição do pH. Os eletrodos utilizados, de marca DIGIMED, eram eletrodos combinados Pt/Ag/AgCl. Os valores obtidos eram corrigidos para o valor do eletrodo padrão de hidrogênio, somando-se 197 mV. Antes das leituras, o conjunto potenciômetro-eletrodo era calibrado através de uma solução-padrão de potencial 475 mV para o eletrodo em uso.

3.4.9 - MEDIÇÃO DA VAZÃO DE RECIRCULAÇÃO DA LIXÍVIA

A vazão de recirculação da lixívia era medida cronometrando-se o tempo necessário para o preenchimento de uma proveta de 10 ml pelo líquido sendo descarregado na saída de lixívia, no topo das colunas. Este valor, em ml/s, era em seguida transformado em $L/(h.m^2)$.

3.4.10 - MEDIÇÃO E CONTROLE DA TEMPERATURA

As colunas de números 1 a 11 foram colocadas em uma estrutura de madeira recoberta com isopor. Dentro da estrutura, quatro lâmpadas incandescentes de 100 W e 220 V, acopladas a um termostato, mantinham a temperatura permanentemente entre 30 e 35 °C. Três termômetros de mercúrio colocados nas extremidades e no centro da estrutura forneciam a leitura da temperatura. Com estas leituras, o termostato era regulado manualmente para fornecer a faixa de temperatura desejada. Uma abertura na parte frontal da estrutura permitia a constante renovação do ar em seu interior.

As colunas 12 a 14 foram mantidas à temperatura ambiente.

3.4.11 - INOCULAÇÃO DAS COLUNAS

Os inóculos, de 60 ml por coluna, foram preparados conforme o item 3.2.5. A contagem de UFC estimou neles a presença de 10^6 UFC/ml. Uma vez preparados, eles eram vertidos no interior das colunas.

3.4.12 - CONTAGEM DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIAS (UFC) NAS LIXÍVIAS

Em algumas das colunas foi realizado, por um determinado período, a contagem periódica de UFC. Empregou-se o método descrito no item 3.2.4. Uma alíquota de 1 ml de lixívia era retirada e em seguida efetuavam-se as diluições para aplicação do método.

3.4.13 - CÁLCULOS E CORREÇÕES MATEMÁTICAS EFETUADAS NOS RESULTADOS ANALÍTICOS

3.4.13.1 - Correção devida à diluição da alíquota enviada para análise em espectrofotometria de absorção atômica

As amostras enviadas para análise em espectrofotometria de absorção atômica eram de 10 ml. Para estabilizar o equilíbrio entre as espécies iônicas presentes, acrescentava-se 0,5 ml de HCl concentrado à amostra. Desta maneira, os resultados obtidos na análise precisavam ser corrigidos, levando-se em conta a diluição provocada pela adição de HCl. A correção era realizada aplicando-se a seguinte equação:

$$(C \text{ corrigida})_a = (C \text{ obtida}) \cdot \frac{(\text{Volume amostra} + 0,5)}{(\text{Volume amostra})} \quad (43)$$

onde: $(C \text{ corrigida})_a$ = concentração corrigida (g/l)

$(C \text{ obtida})$ = concentração obtida na análise (g/l)

(Volume amostra) = (ml)

3.4.13.2 - Correção devida à variação da massa de lixívia

A massa ideal de lixívia para os cálculos era a massa inicial, ou seja, 600 g (600 ml a densidade 1,0). Porém, com as alterações periódicas do volume provocadas pelas medições de pH, Eh, retiradas de alíquotas e correções de volume, a massa de lixívia no béquer passou a ser variável. Antes de se retirar uma alíquota para as análises químicas e contagem de UFC, a massa de lixívia era determinada por pesagem do béquer em balança semi-analítica e subtração das massas do béquer vazio e da barra magnética que ficava permanentemente nele. Desta forma, a massa exata de lixívia era conhecida e, supondo a densidade constante e igual a 1,0, o volume de lixívia era conhecido. Por exemplo, volumes de lixívia menores que 600 ml significavam que a alíquota retirada para análise estava concentrada em relação ao valor ideal. O contrário ocorria para volumes maiores que 600 ml.

Desta forma, submetia-se o valor obtido pela correção efetuada na equação 43, a uma nova correção, através da equação abaixo:

$$(C \text{ corrigida})_b = (C \text{ corrigida})_a \cdot \frac{(\text{Volume lixívia medido})}{(\text{Volume lixívia ideal})} \quad (44)$$

onde: $(C \text{ corrigida})_a = (\text{g/l})$
 $(C \text{ corrigida})_b = (\text{g/l})$
 $(\text{Volume lixívia}) = (\text{ml})$

3.4.13.3 - Correção devida à perda do material das alíquotas

As alíquotas retiradas para análise não eram retornadas ao béquer de lixívia. Desta forma, devido à grande quantidade de alíquotas retiradas durante todo o tempo do experimento (em torno de 400 dias), era necessário considerar a massa de metal (Cu ou Fe) retirada, acumulá-la pelo tempo total do experimento e corrigir a concentração final obtida $(C \text{ corrigida})_b$ com este valor.

Como o volume e a concentração da alíquota eram conhecidos, a massa do metal retirada naquela alíquota era calculada conforme a

equação:

$$(M \text{ metal}) = (C \text{ corrigida})_b \cdot (\text{Volume da alíquota}) \quad (45)$$

onde: $(M \text{ metal}) = (g)$
 $(C \text{ corrigida})_b = (g/l)$
 $(\text{Volume alíquota}) = (l)$

Esses valores eram acumulados, de forma a fornecer a massa total de metal retirada com as alíquotas :

$$(M \text{ metal})_{\text{acum.}} = \sum (M \text{ metal}) \quad (46)$$

onde: $(M \text{ metal})_{\text{acum.}} = (g)$
 $(M \text{ metal}) = (g)$

3.4.13.4 - Cálculo da massa de metal extraída

A massa de metal extraída era calculada a partir da última concentração obtida , $(C \text{ corrigida})_b$, e da massa de metal acumulada retirada nas alíquotas, conforme a equação:

$$M_{\text{extr.}} = \left[(C \text{ corrigida})_b \cdot (\text{Vol. ideal lixívia}) \right] + (M. \text{ metal})_{\text{acum.}} \quad (47)$$

onde: $(M_{\text{extr.}}) = (g)$
 $(C \text{ corrigida})_b = (g/l)$
 $(\text{Vol. ideal lixívia}) = (l)$
 $(M. \text{ metal})_{\text{acum.}} = (g)$

Essa massa era então ponderada pela quantidade de amostra mineral presente na coluna, de forma a obter então a extração em (kg metal/t minério).

3.4.13.5. - Cálculo da extração percentual de metal

A extração percentual foi calculada baseada na porcentagem de

metal verificada na análise química quantitativa. Desta forma, conhecida a massa de amostra mineral nas colunas, era possível calcular a extração máxima:

$$\text{(Extração máxima)} = (\% \text{ metal}/100) \cdot (\text{Massa amostra mineral}) \quad (48)$$

onde: $\text{(Extração máxima)} = (\text{kg})$
 $(\% \text{ metal}/100) = \text{adimensional}$
 $\text{(Massa amostra)} = (\text{kg})$

Conhecida a extração máxima possível, calculada através da equação 48, obtinha-se então a extração real percentual conseguida no processo:

$$\text{(Extração real)} = \left[\frac{\text{(M}_{\text{extr.}})}{\text{(Extração máxima)}} \right] \cdot 100 \quad (49)$$

onde: $\text{(Extração real)} = (\%)$
 $\text{(M}_{\text{extr.}}) = (\text{kg})$
 $\text{(Extração máxima)} = (\text{kg})$

3.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS

A concentração de cobre em solução foi analisada por dois métodos. A princípio, por espectrofotometria de absorção atômica e, posteriormente, por iodometria (135, 136).

O ferro total em solução foi determinado exclusivamente por espectrofotometria de absorção atômica.

3.6 - MÉTODOS EMPREGADOS NA ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.6.1 - MÉTODO PARA CONSTRUÇÃO DE CURVAS EXTRAPOLADAS E CÁLCULO DE DERIVADAS

Alguns resultados experimentais foram analisados a partir da construção de uma curva extrapolada dos dados originais e da derivação desta curva.

O método empregado na derivação foi um método gráfico,

disponível como aplicativo para microcomputadores (137). Para obtenção das derivadas, basta fornecer ao computador os dados experimentais na forma de pares ordenados (x,y).

A aplicação deste método diretamente aos pontos experimentais, notadamente quando há grande dispersão desses pontos, gera às vezes uma curva de derivadas totalmente incompatível com o fenômeno em estudo. Para evitar esse problema, ao invés de se calcular as derivadas a partir dos pontos experimentais, ajusta-se a esses pontos, visualmente ou através de aplicativos de computador, uma curva extrapolada que elimine ou atenuie bastante as dispersões. Aplica-se então o método de cálculo de derivadas aos pares ordenados da curva extrapolada, assumindo-se assim que esta curva é representativa do fenômeno em estudo.

A curva extrapolada é construída plotando-se os dados originais de solubilização de cobre ou consumo de ácido (ordenadas) versus o tempo de ensaio (abscissas). Ajusta-se então, visualmente ou através de aplicativos de computador que fazem ajuste de polinômios, a melhor curva possível aos pontos experimentais. Da curva extrapolada, tiram-se então os pares ordenados (x,y) que vão alimentar o programa de cálculo de derivadas.

Note-se que o ajuste visual é empírico, de forma que apenas a experiência no tratamento de dados ajuda a fornecer o melhor ajuste, notadamente quando há grandes dispersões dos resultados experimentais. As hipóteses que se fazem sobre como deverá se desenvolver o ensaio, que vai fornecer os pontos experimentais sobre os quais se está ajustando a curva, influem no resultado final obtido.

3.6.2 - CONSTRUÇÃO DE GRÁFICOS E CÁLCULO DE REGRESSÕES LINEARES

Todos os gráficos apresentados nesta dissertação bem como o cálculo das regressões lineares foram elaborados através de aplicativos para microcomputadores disponíveis no mercado.

Os programas para construção de gráficos, de origem norte-americana, não contêm caracteres particulares da língua portuguesa como o til, cedilha, acentos, etc. Daí que, infelizmente, as palavras que contêm estes caracteres tiveram que ser escritas sem a sua utilização.

4 - RESULTADOS

4.1 - ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CONSUMO DE ACIDO PELO MINÉRIO

4.1.1 - ENSAIO COM FRASCO AGITADO

O ensaio (ENSAIO 1) foi realizado conforme item 3.3.1. Os resultados são apresentados na tabela 5 e na figura 16.

4.1.2 - ENSAIOS COM FRASCOS EM REPOUSO

4.1.2.1 - Ensaio com granulometria -2,4 mm (8 mesh)

O ensaio (ENSAIO 2) foi realizado conforme item 3.3.1. Os resultados são apresentados na tabela 6 e na figura 17.

4.1.2.2 - Ensaio com granulometria -0,075 mm (200 mesh)

Foi seguida a mesma metodologia citada no item anterior. Os resultados (ENSAIO 3) são apresentados na tabela 7 e na figura 18.

4.2 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM FRASCOS AGITADOS

Foram realizados 4 ensaios seguindo o item 3.3.2, abrangendo duas condições diferentes de meio de cultura, em presença da flora microbiana natural do minério e em presença de inóculo cultivado separadamente em frascos agitados, (item 3.2.5). A temperatura foi sempre 30 °C, a agitação 250 rpm, a massa de minério 50 g, a granulometria -2,4 mm e a lixívia inicial composta de 100 ml de água destilada acidulada a pH 2,5 com ácido sulfúrico. As condições ensaiadas estão descritas em seguida:

NÚMERO DO ENSAIO	TIPO DE INÓCULO	MEIO DE CULTURA
4	FLORA NATURAL	ÁGUA ACIDULADA
5	FLORA NATURAL	ÁGUA + SAIS
6	INOCULADO	ÁGUA ACIDULADA
7	INOCULADO	ÁGUA + SAIS

Os resultados são apresentados na tabela 8 e nas figuras 19 e 20.

4.3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

Foram realizados 14 ensaios, conforme item 3.4, abrangendo os parâmetros temperatura média, tipo de inóculo, presença de pirita, troca de lixívia e vazão, conforme descrito na tabela que segue.

ENSAIO	TEMPERATURA (°C)	TIPO DE INÓCULO	PRESEÇA DE PIRITA (g)	TROCA DE LIXÍVIA	VAZÃO MÉDIA (l/h)
8	30	INOCULADO	NÃO	NÃO	2,3
9	30	INOCULADO	NÃO	NÃO	2,0
10	30	INOCULADO	NÃO	NÃO	1,9
11	30	INOCULADO	NÃO	NÃO	0,8
12	30	INOCULADO	NÃO	SIM	1,5
13	30	INOCULADO	375	NÃO	1,6
14	30	INOCULADO	750	SIM	1,8
15	30	FORMOL	NÃO	NÃO	2,3
16	30	FORMOL	NÃO	SIM	2,1
17	30	FLORA NATURAL	NÃO	SIM	1,9
18	30	FLORA NATURAL	NÃO	NÃO	1,9
19	23	INOCULADO	NÃO	SIM	1,7
20	23	FORMOL	NÃO	NÃO	1,8
21	23	FLORA NATURAL	NÃO	NÃO	2,2

Os resultados desta série de ensaios são apresentados nas tabelas 9 a 22 e nas figuras 21 a 34.

4.4 - CONTAGEM DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIAS (UFC) NAS LIXÍVIAS DAS COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

As contagens de UFC foram realizadas conforme o item 3.2.4. Foram realizadas nos ensaios 12, 14, 16, 17 e 19, abrangendo um período de 42 dias entre o 224^o e o 266^o dias. Os resultados são apresentados na tabela 23.

TABELA 5
CONSUMO DE ÁCIDO EM FRASCO AGITADO
-- ENSAIO 01 --

TEMPO (dias)	CONSUMO DE ÁCIDO (kg/t)	TEMPO (dias)	CONSUMO DE ÁCIDO (kg/t)
0	1,0	45	17,4
1	1,8	48	18,4
2	2,7	49	18,7
3	3,7	50	19,1
6	4,4	51	19,7
7	4,7	52	20,1
8	5,5	56	20,6
9	6,1	58	21,2
10	6,5	59	21,5
13	7,0	62	22,3
14	7,7	63	22,7
15	8,1	64	23,3
16	8,2	65	23,7
17	8,7	70	24,3
20	9,2	71	24,8
21	9,9	72	25,1
22	10,4	73	25,6
23	10,6	76	26,4
24	10,9	84	27,1
27	11,8	85	27,7
28	12,3	91	28,3
29	12,7	92	28,3
30	12,7	97	29,1
31	13,5	99	30,0
34	14,1	101	30,6
35	14,4	104	31,4
37	14,6	115	32,4
38	15,2	118	33,9
41	15,8	122	35,4
42	16,3	136	36,5
44	17,0		

TABELA 6

CONSUMO DE ACIDO COM MINÉRIO EM REPOUSO
-- ENSAIO 02 --

TEMPO (dias)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)	TEMPO (dias)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)
0,0	3,1	20,0	24,4
1,0	5,1	21,0	24,9
1,5	6,1	22,0	25,4
2,0	8,1	24,0	27,5
2,3	9,2	26,0	28,5
2,7	9,2	30,0	29,5
3,0	11,2	30,5	30,0
3,3	11,2	31,0	30,5
3,7	11,7	31,5	30,5
4,0	12,7	32,0	30,5
8,0	14,8	34,0	31,0
8,5	15,3	35,0	31,5
9,0	18,3	36,0	33,1
9,5	18,3	37,0	33,1
10,0	18,3	38,0	33,6
10,5	18,3	40,0	34,1
13,0	19,8	42,0	34,6
14,0	22,9	43,0	34,6
15,0	22,9	44,0	35,1
16,0	22,9	45,0	35,6
17,0	23,4	47,0	36,1
18,0	23,4	48,0	36,6

TABELA 7

CONSUMO DE ACIDO COM MINERIO EM REPOUSO
-- ENSAIO 03 --

TEMPO (dias)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)
0,0	16,2
1,0	26,9
2,0	28,0
3,0	30,2
5,0	32,9
6,0	34,5
7,0	37,2
9,0	42,6
11,0	48,0
15,0	50,7
15,5	51,7
16,0	52,8
16,5	52,8
17,0	55,5
19,0	56,6
20,0	58,2
21,0	59,8
22,0	60,9
23,0	61,4
25,0	62,5
27,0	64,1
28,0	65,2
29,0	66,3
30,0	66,8
32,0	67,9
33,0	68,4

TABELA 8
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM FRASCO AGITADO
-- ENSAIOS 04 A 07 --

ENSAIO 04

ENSAIO 05

TEMPO (dias)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)
0	7,3	2	7,3	1
7	14,7	8	13,2	7
15	18,5	14	17,0	15
32	25,5	19	23,7	17
50	32,0	28	29,1	48
55	34,1	27	31,2	51
69	38,3	30	33,9	67

ENSAIO 06

ENSAIO 07

TEMPO (dias)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)
0	7,3	2	7,3	1
7	13,3	10	13,3	10
15	17,1	9	17,3	14
32	24,0	18	23,8	19
50	30,5	26	28,9	24
55	32,5	38	31,2	29
69	35,9	55	32,9	53

TABELA 09
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 08 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	481	3,74	1,98	3,5	0,3	3,2	0,14
18	661	3,43	2,51	4,0	0,9	8,1	0,01
28	657	3,56	2,51	4,5	1,2	11,2	0,01
32	682	3,40	2,49	4,8	1,4	13,0	0,01
39	682	3,28	2,52	5,2	1,7	15,6	0,01
46	646	3,22	2,51	5,4	1,7	15,8	0,01
53	682	3,17	2,49	5,8	1,9	17,6	0,01
60	717	2,99	2,46	6,5	2,1	19,5	0,02
67	713	3,16	2,46	6,8	2,1	19,4	0,01
74	653	3,09	2,48	7,1	2,3	20,5	0,01
81	654	3,13	2,47	7,4	2,5	22,4	0,01
91	638	3,30	2,50	7,7	2,6	23,9	0,01
95	703	3,22	2,48	7,8	2,5	22,6	0,01
102	708	2,97	2,46	8,0	2,7	24,5	0,01
109	721	2,93	2,43	8,3	2,8	25,3	0,01
116	724	2,87	2,87	8,4	2,7	24,5	0,02
123	725	2,69	2,69	8,4	3,2	28,7	0,03
130	716	2,95	2,44	8,7	3,0	27,5	0,02
137	726	2,93	2,51	8,8	3,2	29,1	0,02
144	726	2,93	2,49	9,0	3,1	27,9	0,02
151	722	2,95	2,44	9,3	3,0	26,9	0,02
158	723	2,88	2,51	9,4	3,1	27,8	--
168	719	3,00	2,41	9,6	3,3	29,9	--
184	706	2,84	2,84	9,7	3,3	29,9	--
191	707	2,81	2,81	9,8	3,2	29,5	--
199	691	2,82	2,82	9,8	3,1	27,8	--
207	689	2,99	2,42	10,1	3,5	31,8	--
212	715	2,65	2,65	10,2	3,4	31,1	--
219	697	2,95	2,49	10,3	3,8	34,1	0,02
227	696	2,75	2,75	10,3	3,6	32,3	--
247	678	2,83	2,83	10,5	3,8	34,5	--
261	696	2,82	2,82	10,8	4,3	39,5	--
308	709	2,73	2,73	11,6	3,5	31,9	--
317	709	2,63	2,63	11,8	3,7	33,3	--
324	700	3,01	2,60	11,9	3,8	34,8	--
340	716	2,60	2,60	12,2	3,4	30,5	--
347	709	2,89	2,89	12,2	3,3	30,1	--
352	720	2,58	2,58	12,3	3,9	35,6	--
361	699	2,78	2,41	12,4	3,8	35,0	--
387	686	3,00	2,40	12,6	4,2	38,5	--
416	--	3,00	2,50	12,7	3,8	34,4	--

TABELA 10
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 09 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	491	3,24	2,00	3,7	0,4	3,5	0,26
18	677	3,03	2,51	4,1	1,0	9,5	0,03
28	669	3,31	2,48	4,6	1,3	12,1	0,01
32	693	3,20	2,50	4,8	1,4	13,0	0,01
39	694	3,11	2,52	5,2	1,7	15,2	0,02
46	676	3,08	2,50	5,4	1,7	15,1	0,01
53	707	3,03	2,40	5,8	1,9	17,3	0,02
60	735	2,90	2,41	6,3	2,1	18,7	0,04
67	732	2,98	2,52	6,5	1,9	17,4	0,03
74	687	2,92	2,52	6,8	2,1	19,1	0,02
81	678	2,98	2,47	7,0	2,1	19,5	0,02
91	647	3,11	2,48	7,3	2,3	21,2	0,02
95	724	3,06	2,47	7,4	2,3	20,7	0,02
102	729	2,87	2,42	7,6	2,3	20,8	0,02
109	738	2,82	2,41	7,9	2,3	21,1	0,03
116	739	2,72	2,72	8,0	2,3	20,6	0,03
123	736	2,61	2,61	8,0	2,6	23,6	0,04
130	727	2,90	2,49	8,3	2,5	23,0	0,02
137	734	2,85	2,85	8,4	2,6	23,6	0,03
144	729	2,93	2,45	8,6	2,6	23,2	0,02
151	733	2,89	2,89	8,7	2,5	22,9	0,03
158	724	2,89	2,45	8,9	2,8	25,1	--
168	724	2,97	2,47	9,1	2,8	25,4	--
184	716	2,73	2,73	9,3	2,7	24,1	--
191	719	2,75	2,75	9,4	2,8	25,3	--
199	706	2,77	2,77	9,4	2,6	23,7	--
207	706	2,89	2,89	9,6	2,8	25,7	--
212	715	2,79	2,79	9,7	2,7	24,4	--
219	703	2,84	2,84	9,8	3,2	28,8	0,03
227	706	2,65	2,65	10,0	2,9	26,4	--
247	696	2,63	2,63	10,2	3,2	29,5	--
261	707	2,94	2,47	10,5	3,2	28,9	--
308	715	2,68	2,68	11,2	3,1	28,3	--
317	712	2,63	2,63	11,4	3,1	28,3	--
324	701	3,02	2,47	11,5	3,3	29,7	--
340	714	2,89	2,89	11,7	3,1	28,6	--
347	718	2,78	2,78	11,8	2,9	26,0	--
352	722	2,93	2,21	12,0	3,3	29,9	--
361	710	2,75	2,36	12,0	3,3	30,4	--
387	687	3,00	2,55	12,1	3,3	30,1	--
416	--	3,00	2,50	12,3	3,0	27,7	--

TABELA 11
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 10 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	491	3,70	2,01	3,2	0,3	2,8	0,23
18	656	3,40	2,42	3,6	0,9	8,3	0,02
28	633	3,66	2,48	4,1	1,2	11,2	0,01
32	687	3,22	2,50	4,4	1,5	13,8	0,01
39	687	3,28	2,49	4,8	1,6	14,8	0,02
46	653	3,26	2,50	5,0	1,8	16,2	0,01
53	690	3,12	2,49	5,4	2,2	20,0	0,02
60	721	2,99	2,45	5,9	2,1	18,7	0,03
67	717	3,09	2,48	6,1	2,0	18,6	0,02
74	659	3,05	2,44	6,5	2,3	20,6	0,01
81	657	3,04	2,49	6,7	2,2	20,4	0,01
91	619	3,20	2,53	7,0	2,4	21,5	0,01
95	717	3,18	2,46	7,1	2,5	22,6	0,01
102	721	2,94	2,50	7,3	2,6	23,3	0,02
109	724	2,93	2,42	7,5	2,5	22,8	0,02
116	726	2,88	2,88	7,7	2,5	22,8	0,02
123	724	2,65	2,65	7,7	2,7	24,6	0,05
130	711	3,02	2,46	7,8	2,7	24,5	0,02
137	720	2,98	2,48	8,0	2,9	26,7	0,02
144	724	2,91	2,52	8,3	2,7	24,7	0,02
151	722	3,08	2,43	8,5	2,7	24,9	0,02
158	728	2,92	2,43	8,7	2,9	26,3	--
168	725	2,91	2,31	8,8	2,7	24,8	--
184	713	2,83	2,83	9,0	2,9	26,7	--
191	708	2,85	2,85	9,1	3,0	26,9	--
199	700	2,90	2,90	9,2	2,6	23,4	--
207	701	3,01	2,48	9,5	3,1	27,8	--
212	723	2,81	2,81	9,6	3,0	26,9	--
219	707	2,79	2,79	9,7	3,5	31,5	0,02
227	705	2,70	2,70	9,8	3,1	28,6	--
247	680	2,77	2,77	10,1	3,3	29,7	--
261	691	2,97	2,37	10,4	3,4	30,6	--
308	701	--	--	11,2	2,3	21,3	--
317	692	2,74	2,74	11,3	3,5	31,5	--
324	691	3,06	2,60	11,4	3,6	32,5	--
340	716	2,60	2,60	11,7	3,2	28,7	--
347	691	2,92	2,45	11,8	3,0	27,6	--
352	719	2,62	2,62	11,8	3,4	31,0	--
361	686	2,76	2,34	12,0	3,4	30,5	--
387	679	3,04	2,55	12,1	3,6	32,9	--
416	--	3,00	2,60	12,3	3,9	35,2	--

TABELA 12
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 11 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	487	3,50	1,90	4,0	0,3	3,1	0,16
18	676	3,17	2,48	4,5	0,5	4,8	0,02
28	662	3,41	2,50	5,0	1,3	11,6	0,01
32	692	3,23	2,48	5,3	1,4	12,9	0,01
39	689	3,15	2,52	5,7	1,7	15,1	0,01
46	676	3,16	2,51	5,9	1,8	16,2	0,01
53	695	3,04	2,50	6,3	1,9	17,6	0,02
60	719	2,96	2,41	6,6	2,1	19,0	0,02
67	718	3,03	2,45	6,9	2,1	18,9	0,02
74	663	3,00	2,48	7,3	2,2	19,7	0,01
81	659	3,06	2,43	7,5	2,3	20,7	0,01
91	649	3,15	2,48	7,9	2,3	21,2	0,02
95	721	3,03	2,44	8,0	2,4	22,1	0,02
102	721	2,88	2,47	8,2	2,5	22,8	0,02
109	731	2,82	2,40	8,4	2,6	23,8	0,03
116	729	2,78	2,78	8,6	2,4	22,1	0,02
123	734	2,58	2,58	8,6	2,7	24,1	0,04
130	721	2,96	2,50	8,7	2,7	24,7	0,02
137	729	2,86	2,86	8,8	2,8	25,4	0,02
144	726	2,88	2,88	8,9	2,7	24,2	0,02
151	736	2,96	2,33	9,1	2,7	24,3	0,02
158	724	2,83	2,50	9,3	2,9	26,0	--
168	712	3,05	2,33	9,4	2,8	25,7	--
184	712	2,88	2,88	9,5	2,7	24,7	--
191	706	2,85	2,85	9,6	2,8	25,3	--
199	694	2,90	2,90	9,7	2,7	24,6	--
207	694	2,99	2,49	9,9	3,6	32,5	--
212	711	2,75	2,75	10,0	3,0	27,0	--
219	698	2,77	2,77	10,2	3,0	27,4	0,02
227	688	2,84	2,84	10,2	3,1	28,5	--
247	681	2,63	2,63	10,6	2,8	25,8	--
261	704	2,91	2,46	10,9	3,0	27,3	--
308	704	2,84	2,84	11,4	3,1	28,6	--
317	703	2,75	2,75	11,6	3,2	29,1	--
324	697	3,09	2,54	11,7	3,1	28,5	--
340	707	2,91	2,91	11,8	3,0	27,6	--
347	708	2,84	2,84	11,9	2,8	25,4	--
352	723	2,57	2,57	12,0	3,4	30,7	--
387	679	2,90	2,90	12,1	3,8	34,9	--
416	--	3,20	2,50	12,2	3,6	32,7	--

TABELA 13
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 12 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	488	3,47	2,00	3,3	0,3	3,0	0,27
18	687	3,14	2,52	3,8	0,9	8,3	0,02
28	650	3,51	2,48	4,3	1,3	11,6	0,01
32	697	3,18	2,49	4,6	1,3	12,2	0,01
39	696	3,14	2,52	5,0	1,7	15,2	0,02
46	663	3,14	2,51	5,2	1,6	14,2	0,01
53	693	3,07	2,49	5,6	1,6	14,4	0,01
60	729	2,88	2,49	6,1	1,8	16,6	0,02
67	718	3,09	2,48	6,3	1,9	16,9	0,02
74	672	3,00	2,38	6,8	1,8	16,8	0,02
81	662	3,07	2,49	7,0	1,9	17,4	0,01
91	630	3,21	2,46	7,3	2,0	18,4	0,01
95	707	3,02	2,44	7,4	2,1	18,7	0,02
102	712	2,90	2,50	7,6	2,1	19,0	0,02
109	711	2,83	2,38	7,9	2,2	20,0	0,02
116	727	2,81	2,81	8,0	2,0	18,3	0,02
123	729	2,55	2,55	8,0	2,4	21,6	0,05
130	711	2,98	2,39	8,2	2,4	21,8	0,02
137	724	2,89	2,89	8,3	2,5	22,4	0,02
144	721	2,93	2,49	8,4	2,4	21,6	0,02
151	720	3,02	2,48	8,6	2,4	21,6	0,02
158	722	2,89	2,31	9,0	3,5	31,4	--
168	707	3,03	2,35	9,1	2,5	23,1	--
184	708	2,75	2,75	9,3	2,6	23,8	--
191	710	2,77	2,77	9,4	2,6	23,8	--
199	697	2,77	2,77	9,4	2,3	20,9	--
207	606	2,89	2,89	9,6	2,5	23,1	--
212	658	2,80	2,80	9,7	2,5	23,1	--
219	696	2,84	2,84	9,8	3,0	27,6	0,03
227	750	2,70	2,70	0,2	0,2	1,9	--
247	711	2,57	2,57	0,6	0,2	1,9	--
261	735	2,98	2,37	1,1	0,1	1,3	--
308	725	2,86	2,86	1,8	0,2	2,2	--
317	730	2,65	2,65	2,0	0,4	3,3	--
324	711	3,06	2,47	2,1	0,3	3,2	--
340	740	2,74	2,74	2,4	0,3	2,3	--
347	730	2,83	2,83	2,5	0,3	2,5	--
352	739	2,75	2,75	2,5	0,3	3,0	--
361	716	2,77	2,77	2,7	0,3	2,9	--
387	684	2,94	2,38	2,8	0,4	3,7	--
416	--	3,10	2,50	2,9	0,4	4,0	--

TABELA 14
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 13 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	486	3,55	2,01	3,6	0,9	7,9	2,78
18	717	2,23	2,23	3,7	1,6	14,3	2,00
28	722	2,25	2,25	3,7	2,2	20,1	1,29
32	737	2,29	2,29	3,7	2,0	18,4	1,75
39	705	2,26	2,26	3,7	2,5	22,3	2,12
46	719	2,46	2,46	3,7	2,5	23,0	2,33
53	709	2,36	2,36	3,7	2,7	24,2	2,62
60	756	2,09	2,09	3,7	2,8	25,7	2,97
67	746	2,08	2,08	3,7	2,7	24,5	3,19
74	719	2,05	2,05	3,7	2,9	26,5	3,28
81	736	2,00	2,00	3,7	2,9	26,5	3,20
91	742	2,03	2,03	3,7	3,0	27,6	3,59
95	745	2,00	2,00	3,7	3,2	29,2	3,55
102	728	1,98	1,98	3,7	3,3	29,6	3,65
109	748	1,95	1,95	3,7	3,3	29,7	3,66
116	727	1,97	1,97	3,7	3,0	27,3	3,14
123	725	1,90	1,90	3,7	3,1	28,0	3,49
130	738	2,03	2,03	3,7	3,4	30,8	3,76
137	738	2,08	2,08	3,7	3,3	29,9	3,28
144	748	2,04	2,04	3,7	3,2	29,2	3,07
151	736	2,13	2,13	3,7	3,3	29,8	3,66
158	750	2,12	2,12	3,7	3,5	31,6	--
168	721	2,02	2,02	3,7	3,4	31,2	--
184	705	1,95	1,95	3,7	3,5	31,7	--
191	729	1,93	1,93	3,7	3,4	31,0	--
199	741	1,85	1,85	3,7	3,2	29,1	--
207	740	2,01	2,01	3,7	3,9	35,7	--
212	743	2,02	2,02	3,7	3,7	33,7	--
219	726	2,03	2,03	3,7	4,1	37,4	2,76
227	727	1,90	1,90	3,7	3,6	33,0	--
247	718	1,95	1,95	3,7	3,8	34,8	--
261	696	2,35	2,35	3,7	4,1	37,4	--
308	824	1,85	1,85	3,7	2,9	26,3	--
317	781	1,83	1,83	3,7	3,1	28,0	--
324	791	2,15	2,15	3,7	3,1	28,1	--
340	781	2,20	2,20	3,7	3,2	29,4	--
347	776	2,06	2,06	3,7	2,7	24,9	--
352	785	1,80	1,80	3,7	3,1	28,6	--
361	779	1,85	1,85	3,7	3,5	31,5	--
387	778	2,07	2,07	3,7	2,8	25,2	--
416	--	2,00	2,00	3,7	4,3	39,2	--

TABELA 15
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 14 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	481	3,68	2,00	3,7	1,0	9,5	4,51
18	677	2,05	2,05	3,7	1,6	14,4	4,24
28	710	2,19	2,19	3,7	2,2	20,1	4,44
32	729	2,14	2,14	3,7	2,1	18,9	0,22
39	714	2,15	2,15	3,7	2,5	22,7	0,22
46	721	2,37	2,37	3,7	2,6	23,9	3,64
53	675	2,18	2,18	4,9	2,7	24,2	0,28
60	732	1,80	1,80	4,9	2,8	25,8	10,69
67	732	1,76	1,76	4,9	2,7	25,0	4,35
74	701	1,72	1,72	4,9	2,9	26,6	11,57
81	711	1,68	1,68	4,9	3,2	28,9	10,24
91	727	1,75	1,75	4,9	3,1	28,6	0,85
95	723	1,71	1,71	4,9	3,5	31,4	13,40
102	714	1,67	1,67	4,9	3,3	29,8	12,77
109	735	1,62	1,62	4,9	3,5	31,9	2,43
116	729	1,66	1,66	4,9	3,1	28,3	10,81
123	710	1,58	1,58	4,9	3,2	29,4	13,33
130	717	1,75	1,75	4,9	3,2	29,4	12,83
137	710	1,78	1,78	4,9	3,4	30,9	11,86
144	721	1,76	1,76	4,9	3,3	30,1	11,44
151	712	1,91	1,91	4,9	3,3	30,4	2,63
158	727	1,85	1,85	4,9	3,7	33,5	--
168	727	1,68	1,68	4,9	3,6	32,3	--
184	715	1,62	1,62	4,9	3,6	32,4	--
191	727	1,59	1,59	4,9	3,5	32,2	--
199	714	1,52	1,52	4,9	3,3	30,4	--
207	730	1,70	1,70	4,9	4,2	38,1	--
212	726	1,70	1,70	4,9	5,3	48,2	--
219	720	1,86	1,86	4,9	4,1	37,5	10,20
227	743	1,85	1,85	0,0	0,0	0,0	--
247	755	1,65	1,65	0,0	0,5	4,7	--
261	761	2,00	2,00	0,0	0,6	5,7	--
308	740	1,77	1,77	0,0	0,6	5,7	--
317	741	1,79	1,79	0,0	1,0	8,9	--
324	736	2,12	2,12	0,0	1,0	8,7	--
340	742	2,14	2,14	0,0	0,9	8,2	--
347	728	2,00	2,00	0,0	0,9	8,3	--
352	740	1,97	1,97	0,0	0,9	8,4	--
361	724	1,85	1,85	0,0	0,9	7,9	--
387	681	1,87	1,87	0,0	0,7	6,7	--
416	--	1,90	1,90	0,0	0,6	5,9	--

TABELA 16
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 15 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11,0	496,0	3,35	2,01	3,4	0,3	2,6	0,20
18,0	496,0	3,30	2,48	3,8	0,3	2,6	0,32
28,0	496,0	3,40	2,43	4,2	0,3	3,0	0,38
32,0	512,0	3,12	2,48	4,5	0,4	3,5	0,35
39,0	511,0	3,12	2,49	5,0	0,4	3,8	0,39
46,0	518,0	2,92	2,49	5,1	0,5	4,2	0,39
53,0	497,0	3,00	2,49	5,5	0,5	4,3	0,38
60,0	500,0	3,06	2,43	5,9	0,5	4,7	0,42
67,0	516,0	3,12	2,40	6,1	0,5	4,8	0,42
74,0	511,0	3,08	2,46	6,5	0,6	5,5	0,46
81,0	520,0	3,06	2,49	6,7	0,6	5,3	0,42
91,0	541,0	3,34	2,42	7,0	0,8	7,4	0,15
95,0	524,0	3,22	2,44	7,2	0,9	8,3	0,15
102,0	530,0	3,01	2,43	7,4	0,9	8,4	0,20
109,0	545,0	2,95	2,44	7,7	0,9	8,5	0,22
116,0	574,0	2,96	2,96	7,8	1,0	8,7	0,16
123,0	578,0	3,09	2,46	8,0	1,2	10,5	0,10
130,0	724,0	3,18	2,39	8,4	1,4	12,4	0,08
137,0	754,0	3,10	2,44	8,7	1,6	14,8	0,08
144,0	756,0	2,93	2,52	9,0	1,7	15,4	0,09
151,0	762,0	2,92	2,37	9,3	1,9	17,0	0,10
158,0	757,0	2,91	2,37	9,5	2,1	19,2	--
168,0	553,0	2,87	2,87	9,6	2,2	19,8	--
184,0	552,0	2,71	2,71	10,0	2,2	20,4	--
191,0	547,0	2,93	2,32	10,1	2,1	18,9	--
199,0	547,0	2,71	2,71	10,2	2,1	19,5	--
207,0	542,0	2,94	2,41	10,4	2,5	22,9	--
212,0	555,0	2,84	2,84	10,5	1,8	16,5	--
219,0	547,0	2,72	2,72	10,7	1,7	15,8	0,21
227,0	542,0	2,68	2,68	10,8	1,7	15,3	--
247,0	519,0	2,88	2,88	11,0	1,8	16,0	--
261,0	526,0	2,96	2,32	11,4	1,6	14,9	--
308,0	533,0	2,86	2,86	12,1	1,4	12,9	--
317,0	541,0	2,46	2,46	12,4	1,7	15,4	--
324,0	536,0	2,90	2,90	12,4	1,9	17,7	--
340,0	575,0	2,53	2,53	12,8	1,5	13,5	--
347,0	552,0	2,95	2,40	13,0	--	--	--
352,0	581,0	2,91	2,25	13,1	1,7	15,3	--
361,0	546,0	2,85	2,30	13,5	1,7	15,4	--
387,0	530,0	2,94	2,51	13,6	2,0	18,2	--
416,0	--	3,00	2,30	13,7	1,8	16,7	--

TABELA 17
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 16 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H ₂ SO ₄ TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	484	3,74	1,99	3,5	0,3	3,1	0,22
18	490	3,54	2,41	4,0	0,4	3,3	0,27
28	487	3,57	2,48	4,5	0,4	3,5	0,26
32	501	3,41	2,47	4,8	0,4	3,9	0,26
39	494	3,38	2,47	5,3	0,5	4,6	0,30
46	492	3,15	2,50	5,4	0,5	4,6	0,26
53	486	3,17	2,48	5,8	0,5	4,7	0,25
60	496	3,21	2,48	6,2	0,6	5,2	0,37
67	511	3,28	2,50	6,5	0,6	5,2	0,30
74	502	3,20	2,48	6,8	0,6	5,2	0,30
81	506	3,24	2,45	7,1	0,6	5,4	0,28
91	517	3,40	2,42	7,4	0,6	5,9	0,31
95	510	3,27	2,42	7,5	0,6	5,6	0,31
102	514	3,12	2,48	7,7	0,6	5,6	0,30
109	515	3,03	2,41	8,0	0,7	6,1	0,34
116	528	2,89	2,89	8,2	0,7	6,2	0,34
123	516	3,04	2,42	8,4	0,7	6,4	0,35
130	699	2,79	2,79	8,5	0,9	7,7	0,13
137	749	3,27	2,46	8,8	1,2	10,8	0,08
144	747	2,96	2,49	9,3	1,3	12,1	0,10
151	747	3,08	2,37	9,6	1,6	14,4	0,09
158	759	3,04	2,46	9,9	1,7	15,5	--
168	549	2,96	2,47	10,2	1,7	15,9	--
184	545	2,81	2,81	10,5	2,1	19,3	--
191	547	2,99	2,25	10,6	1,8	16,5	--
199	538	2,85	2,85	10,7	1,7	15,8	--
207	540	3,04	2,47	10,9	2,1	18,9	--
212	548	2,95	2,43	11,2	1,8	16,1	--
219	538	2,82	2,82	11,3	2,1	19,0	0,24
227	533	2,89	2,89	0,2	0,2	1,4	--
247	513	2,90	2,90	0,8	0,2	1,4	--
261	506	3,03	2,38	1,3	0,1	1,1	--
308	518	2,86	2,86	2,1	0,1	1,3	--
317	526	2,63	2,63	2,4	0,4	3,2	--
324	516	2,96	2,49	2,5	0,2	2,1	--
340	549	2,81	2,81	2,9	0,3	2,6	--
347	553	2,90	2,90	3,1	0,4	3,6	--
352	565	2,75	2,75	3,2	0,3	2,8	--
361	536	2,89	2,37	3,3	0,3	2,3	--
387	537	2,99	2,40	3,5	0,3	2,3	--
416	--	3,00	2,40	3,6	0,3	3,0	--

TABELA 18
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 17 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	485	3,73	2,00	3,4	0,4	3,2	0,24
18	497	3,58	2,52	3,8	0,4	3,6	0,26
28	629	3,66	2,44	4,3	0,7	6,0	0,01
32	631	3,54	2,49	4,6	0,8	7,7	0,01
39	662	3,52	2,51	4,9	1,2	11,0	0,01
46	617	3,35	2,48	5,1	1,4	12,3	0,01
53	661	3,30	2,44	5,5	1,6	14,1	0,01
60	688	3,29	2,51	5,9	1,7	15,5	0,02
67	687	3,40	2,50	6,3	1,8	16,2	0,01
74	617	3,25	2,49	6,7	1,9	17,4	0,01
81	607	3,30	2,48	6,9	2,0	17,8	0,01
91	576	3,43	2,37	7,3	2,1	18,9	0,01
95	701	3,34	2,47	7,4	2,2	19,6	0,01
102	713	3,08	2,48	7,7	2,2	19,9	0,01
109	723	3,00	2,43	7,9	2,3	20,5	0,02
116	724	2,97	2,39	8,1	2,2	20,0	0,02
123	709	2,98	2,45	8,3	2,4	21,4	0,02
130	707	3,06	2,47	8,5	2,6	23,2	0,02
137	723	3,92	2,50	8,9	2,5	23,0	0,03
144	728	2,86	2,86	9,0	2,4	21,7	0,03
151	723	2,98	2,44	9,3	2,5	22,6	0,03
158	722	2,92	2,43	9,6	2,6	23,7	--
168	717	2,98	2,31	9,8	2,6	23,9	--
184	717	2,77	2,77	10,0	2,8	25,8	--
191	704	2,93	2,32	10,1	2,8	25,2	--
199	687	2,85	2,85	10,2	2,7	24,5	--
207	694	3,00	2,50	10,4	2,6	23,8	--
212	708	2,80	2,80	10,6	2,5	22,5	--
219	684	2,82	2,82	10,7	2,9	26,8	0,02
227	743	2,70	2,70	0,1	0,1	0,8	--
247	711	2,75	2,75	0,4	0,1	0,5	--
261	706	2,92	2,47	0,8	0,2	1,7	--
308	741	2,68	2,68	1,7	0,3	2,4	--
317	744	2,57	2,57	2,0	0,4	3,8	--
324	729	2,90	2,90	2,0	0,2	2,2	--
340	739	2,87	2,87	2,2	0,3	2,6	--
347	737	2,88	2,88	2,3	0,2	2,1	--
352	744	2,91	2,25	2,5	0,3	3,1	--
361	723	2,85	2,35	2,6	0,4	3,5	--
387	655	2,88	2,88	2,6	0,5	4,5	--
416	--	3,10	2,40	2,7	0,4	3,7	--

TABELA 19
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 18 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	488	3,59	1,99	3,4	0,3	2,8	0,20
18	505	3,45	2,50	3,9	0,3	3,0	0,26
28	585	3,13	2,46	4,3	0,5	4,8	0,06
32	671	3,45	2,49	4,6	0,6	5,7	0,01
39	672	3,43	2,49	5,0	1,0	8,9	0,01
46	642	3,20	2,51	5,1	1,1	9,9	0,02
53	698	3,08	2,48	5,4	1,2	10,8	0,01
60	705	3,16	2,47	6,0	1,4	13,0	0,02
67	699	3,26	2,50	6,3	1,5	14,0	0,02
74	628	3,17	2,46	6,7	1,6	14,5	0,02
81	637	3,16	2,41	6,9	1,7	15,2	0,01
91	597	3,33	2,41	7,2	1,9	17,4	0,01
95	703	3,25	2,46	7,3	1,9	17,2	0,01
102	701	3,03	2,44	7,6	2,0	18,3	0,02
109	714	2,96	2,52	7,8	2,1	18,9	0,02
116	709	2,97	2,39	8,0	2,0	18,4	0,02
123	703	2,98	2,42	8,3	2,3	20,5	0,02
130	719	3,05	2,48	8,5	2,4	21,9	0,02
137	736	2,95	2,49	8,8	2,7	24,5	0,03
144	743	2,88	2,88	9,0	2,5	22,5	0,03
151	737	3,05	2,45	9,2	2,6	23,5	0,02
158	736	2,90	2,41	9,5	2,8	25,2	--
168	734	2,88	2,88	9,6	2,6	24,0	--
184	711	2,87	2,87	9,8	2,7	24,8	--
191	708	2,96	2,29	10,0	2,7	24,9	--
199	693	2,90	2,90	10,0	2,6	23,7	--
207	691	3,00	2,47	10,2	3,0	27,6	--
212	709	2,80	2,80	10,4	2,9	26,0	--
219	690	2,82	2,82	10,5	3,2	28,7	0,03
227	694	2,71	2,71	10,6	2,9	26,6	--
247	691	2,63	2,63	10,9	3,1	28,0	--
261	696	2,94	2,41	11,3	3,3	29,7	--
308	711	2,64	2,64	11,9	3,0	27,1	--
317	698	2,66	2,66	12,1	3,3	29,6	--
324	688	2,97	2,49	12,2	3,3	29,6	--
340	701	2,89	2,89	12,3	3,1	28,1	--
347	707	2,84	2,84	12,5	2,8	25,6	--
352	721	2,68	2,68	12,6	3,5	32,2	--
361	706	2,76	2,51	12,8	3,3	29,7	--
387	656	2,85	2,85	12,8	3,7	33,3	--
416	--	3,10	2,50	12,9	3,5	31,9	--

TABELA 20
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 19 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	494	3,10	1,99	4,2	0,3	3,2	0,36
18	732	2,77	2,51	4,6	1,0	9,5	0,09
28	672	3,44	2,47	5,1	1,4	12,4	0,02
32	722	3,11	2,51	5,4	1,4	13,0	0,03
39	719	3,04	2,49	5,8	1,7	15,2	0,03
46	699	2,99	2,51	6,0	1,8	16,6	0,02
53	737	2,93	2,51	6,3	1,9	17,3	0,04
60	756	2,77	2,46	6,7	2,0	18,0	0,01
67	747	2,86	2,43	6,9	2,0	18,6	0,05
74	709	2,81	2,44	7,2	2,1	19,2	0,05
81	713	2,84	2,48	7,4	2,2	19,6	0,04
91	697	2,97	2,53	7,6	2,1	19,1	0,04
95	752	2,93	2,50	7,6	2,3	21,3	0,04
102	749	2,78	2,49	7,8	2,3	21,2	0,05
109	752	2,72	2,72	7,9	2,4	21,9	0,06
116	750	2,94	2,39	8,0	2,3	21,0	0,03
123	767	2,47	2,47	8,0	2,4	21,6	0,23
130	760	2,66	2,66	8,0	2,6	23,6	0,15
137	758	2,83	2,83	8,0	2,6	23,4	0,09
144	745	2,93	2,51	8,1	2,5	22,8	0,05
151	747	2,93	2,45	8,3	2,5	22,9	0,06
158	751	2,76	2,76	8,4	2,6	23,7	--
168	755	2,80	2,80	8,5	2,3	20,8	--
184	739	2,85	2,85	8,6	2,3	20,9	--
191	742	2,79	2,79	8,7	2,4	21,8	--
199	725	2,94	2,55	8,7	2,5	22,3	--
207	703	2,90	2,90	8,8	2,3	21,0	--
212	746	2,81	2,81	9,0	2,6	23,8	--
219	728	3,03	2,39	9,1	2,8	25,7	0,04
227	753	2,90	2,90	0,1	0,1	0,7	--
247	726	2,84	2,84	0,3	0,1	0,9	--
261	769	2,84	2,84	0,6	0,1	1,2	--
308	761	2,66	2,66	1,4	0,2	1,8	--
317	754	2,62	2,62	1,5	0,2	2,1	--
324	737	3,09	2,46	1,7	0,6	5,2	--
340	757	2,61	2,61	1,9	0,3	2,6	--
347	746	2,92	2,60	2,0	0,3	2,8	--
352	749	2,99	2,22	2,2	0,3	2,7	--
361	738	2,69	2,41	2,3	0,3	3,1	--
387	706	2,87	2,87	2,3	0,3	3,0	--
416	--	3,40	2,50	2,4	0,3	2,9	--

TABELA 21
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 20 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	487	3,60	1,99	4,0	0,4	3,2	0,26
18	493	3,49	2,51	4,3	0,4	3,4	0,29
28	485	3,61	2,46	4,9	0,4	3,6	0,30
32	490	3,40	2,46	5,2	0,4	3,9	0,30
39	483	3,41	2,47	5,7	0,5	4,6	0,37
46	483	3,14	2,46	5,8	0,5	4,6	0,38
53	479	3,13	2,49	6,2	0,6	5,1	0,39
60	486	3,12	2,43	6,6	0,6	5,6	0,44
67	504	3,18	2,37	6,9	0,6	5,7	0,04
74	494	3,11	2,38	7,4	0,7	6,0	0,46
81	500	3,12	2,49	7,6	0,7	6,6	0,48
91	517	3,16	2,45	7,9	0,7	6,7	0,49
95	508	3,17	2,47	8,1	0,8	7,2	0,54
102	510	2,93	2,50	8,3	0,8	7,7	0,55
109	516	2,86	2,42	8,6	0,9	7,8	0,56
116	513	2,88	2,88	8,8	0,9	7,9	0,52
123	505	3,06	2,48	8,9	0,9	8,2	0,58
130	507	3,03	2,52	9,1	1,0	8,8	0,64
137	524	2,90	2,90	9,3	1,0	9,0	0,55
144	521	2,86	2,46	9,6	0,9	8,6	0,55
151	519	3,00	2,35	9,9	1,0	9,3	0,68
158	531	2,86	2,46	10,1	1,1	10,2	--
168	555	2,90	2,90	11,4	1,6	14,3	--
184	527	2,73	2,73	11,8	1,2	11,2	--
191	550	3,05	2,50	11,9	1,2	11,0	--
199	510	2,90	2,90	11,9	1,5	13,8	--
207	515	3,11	2,52	12,0	1,7	15,2	--
212	524	2,94	2,47	12,1	1,5	14,0	--
219	509	2,97	2,49	12,2	1,5	13,7	0,74
227	514	2,75	2,75	12,4	1,7	15,7	--
247	497	2,88	2,88	12,5	1,8	16,0	--
261	486	3,13	2,32	12,8	1,7	15,3	--
308	522	2,80	2,80	13,5	1,6	14,3	--
317	522	2,58	2,58	13,8	1,6	14,6	--
324	515	2,99	2,56	13,9	2,3	21,1	--
340	546	2,64	2,64	14,2	1,8	16,0	--
347	549	2,95	2,76	14,5	1,6	14,5	--
352	548	2,97	2,29	14,7	1,8	16,4	--
361	532	2,92	2,48	14,7	1,7	15,3	--
387	519	2,95	2,57	14,8	1,7	15,2	--
416	--	3,20	2,60	15,0	1,7	15,1	--

TABELA 22
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 21 --

INTERVALO (dias)	Eh (mV)	pH INICIAL	pH FINAL	H2SO4 TOTAL (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (kg/t min)	COBRE SOLUBILIZADO (% do max.)	Fe TOTAL EM SOLUCAO (kg/t min)
11	485	3,52	2,02	3,7	0,4	3,4	0,27
18	500	3,43	2,48	4,2	0,4	3,4	0,30
28	626	3,68	2,48	4,7	0,6	5,6	0,02
32	674	3,47	2,48	5,0	0,8	7,3	0,02
39	670	3,42	2,46	5,4	1,1	9,8	0,02
46	640	3,35	2,50	5,5	1,3	11,5	0,01
53	686	3,27	2,49	5,9	1,5	13,3	0,02
60	716	3,16	2,47	6,4	1,6	14,3	0,03
67	707	3,27	2,49	6,7	1,6	14,9	0,02
74	650	3,18	2,43	7,1	1,7	15,6	0,02
81	651	3,18	2,45	7,3	1,9	16,9	0,02
91	604	3,50	2,50	7,6	1,9	17,2	0,02
95	725	3,29	2,46	7,8	2,0	18,6	0,02
102	732	2,97	2,50	8,0	2,1	18,9	0,02
109	743	2,90	2,40	8,3	2,2	19,6	0,03
116	753	2,90	2,90	8,4	2,1	19,4	0,03
123	744	2,94	2,48	8,6	2,2	20,0	0,02
130	737	3,06	2,46	8,8	2,3	21,3	0,02
137	755	2,89	2,89	9,0	2,4	21,9	0,04
144	743	3,01	2,48	9,2	2,3	20,7	0,03
151	746	2,99	2,46	9,4	2,3	21,1	0,04
158	746	2,91	2,48	9,6	2,5	22,8	--
168	751	2,98	2,33	9,8	2,7	24,6	--
184	742	2,82	2,82	10,0	2,5	22,8	--
191	744	2,92	2,41	10,2	2,5	22,8	--
199	726	2,90	2,90	10,2	2,3	20,5	--
207	721	2,98	2,46	10,4	2,9	26,2	--
212	750	2,80	2,80	10,5	2,4	21,9	--
219	732	2,79	2,79	10,7	3,1	27,8	0,05
227	727	2,78	2,78	10,8	2,7	24,3	--
247	703	2,83	2,83	11,0	2,9	26,7	--
261	727	2,86	2,86	11,3	2,9	26,2	--
308	725	2,72	2,72	12,1	2,9	26,7	--
317	724	2,77	2,77	12,3	3,1	28,4	--
324	714	3,02	2,44	12,4	3,3	30,3	--
340	736	2,50	2,50	12,7	3,1	28,3	--
347	728	2,88	2,88	12,7	2,8	25,3	--
352	739	2,91	2,91	12,7	3,2	29,1	--
361	732	2,84	2,45	13,0	3,1	28,6	--
387	715	2,99	2,57	13,1	3,6	32,4	--
416	--	3,20	2,60	13,2	3,3	29,9	--

TABELA 23
CONTAGEM DE UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIAS NAS
LIXÍVIAS DAS COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

TEMPO DE LIXIVIAÇÃO (dias)	ENSAIO				
	12	14	16	17	19
224	$8,5 \times 10^4$	0	0	$9,5 \times 10^2$	$1,6 \times 10^4$
231	$5,2 \times 10^6$	0	0	$7,5 \times 10^4$	$2,3 \times 10^5$
238	$3,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$	0	$3,2 \times 10^5$	$8,0 \times 10^5$
245	$4,5 \times 10^5$	$1,9 \times 10^6$	0	$1,4 \times 10^5$	$9,8 \times 10^5$
252	$1,0 \times 10^6$	$1,8 \times 10^5$	0	$1,5 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$
261	$4,4 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	0	$2,4 \times 10^5$	$1,0 \times 10^6$
266	$8,4 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	0	$8,4 \times 10^4$	$2,3 \times 10^5$

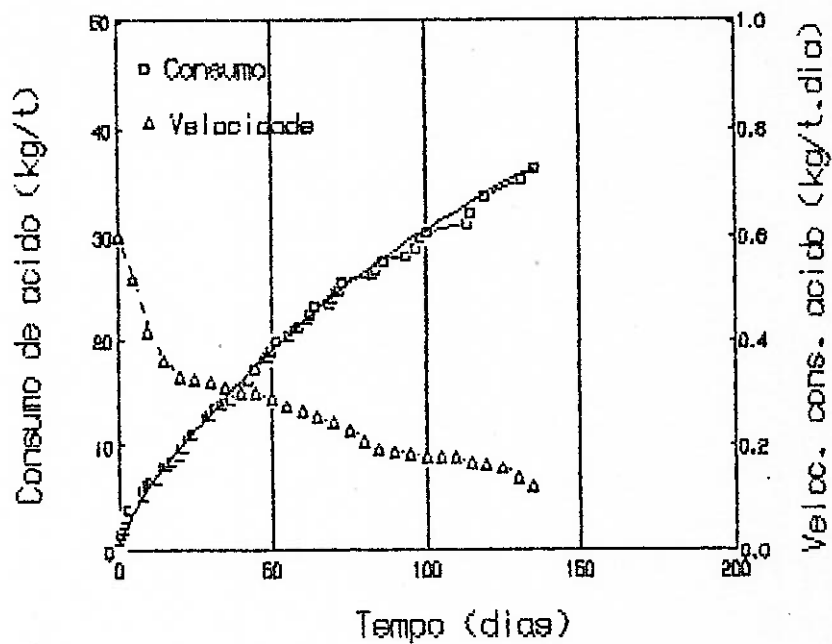


FIGURA 16
 CONSUMO DE ACIDO EM FRASCO AGITADO
 -- ENSAIO 01 --

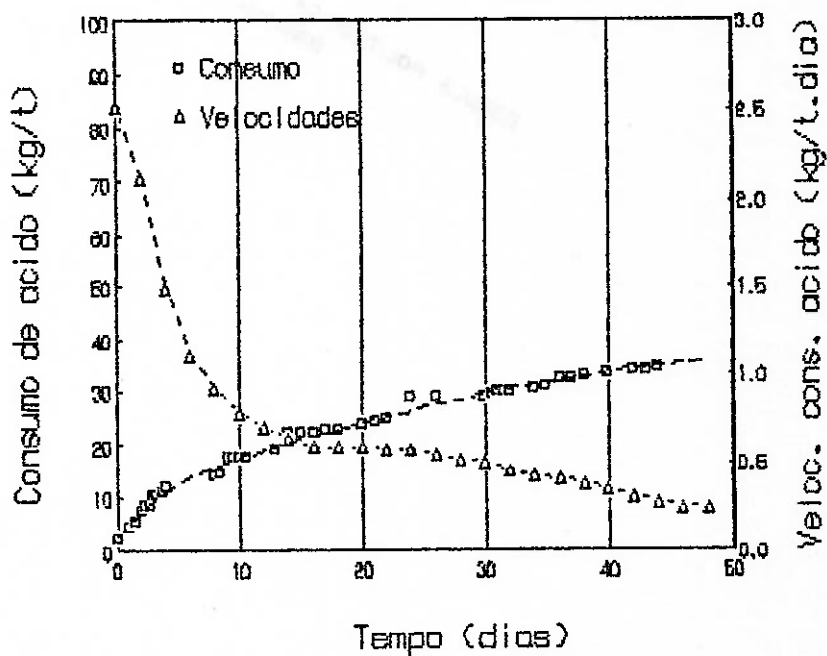


FIGURA 17
 CONSUMO DE ACIDO COM FRASCO EM REPOUSO
 -- ENSAIO 02 --

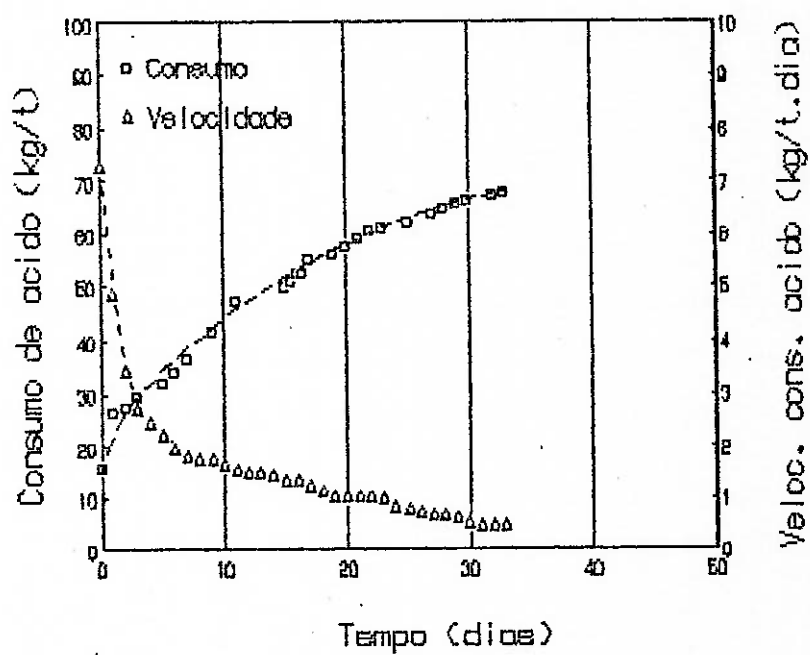


FIGURA 18
CONSUMO DE ÁCIDO COM FRASCO EM REPOUSO
-- ENSAIO 03 --

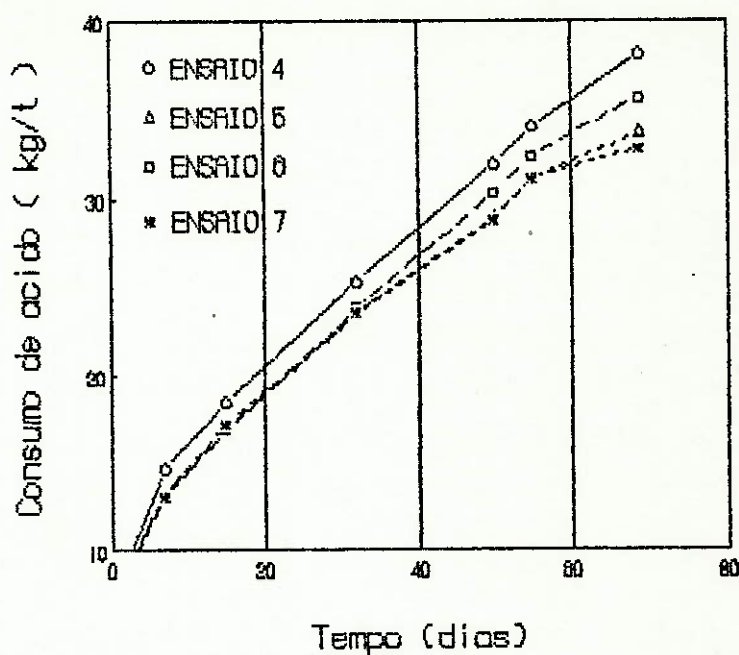


FIGURA 19
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM FRASCO AGITADO - CONSUMO DE ÁCIDO
-- ENSAIOS 04 A 07 --

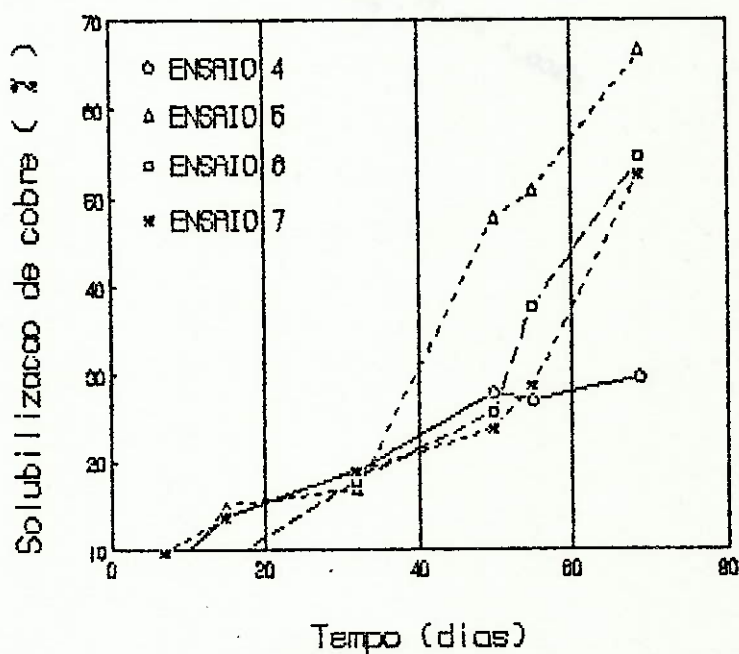


FIGURA 20
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM FRASCO AGITADO - SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE
-- ENSAIOS 04 A 07 --

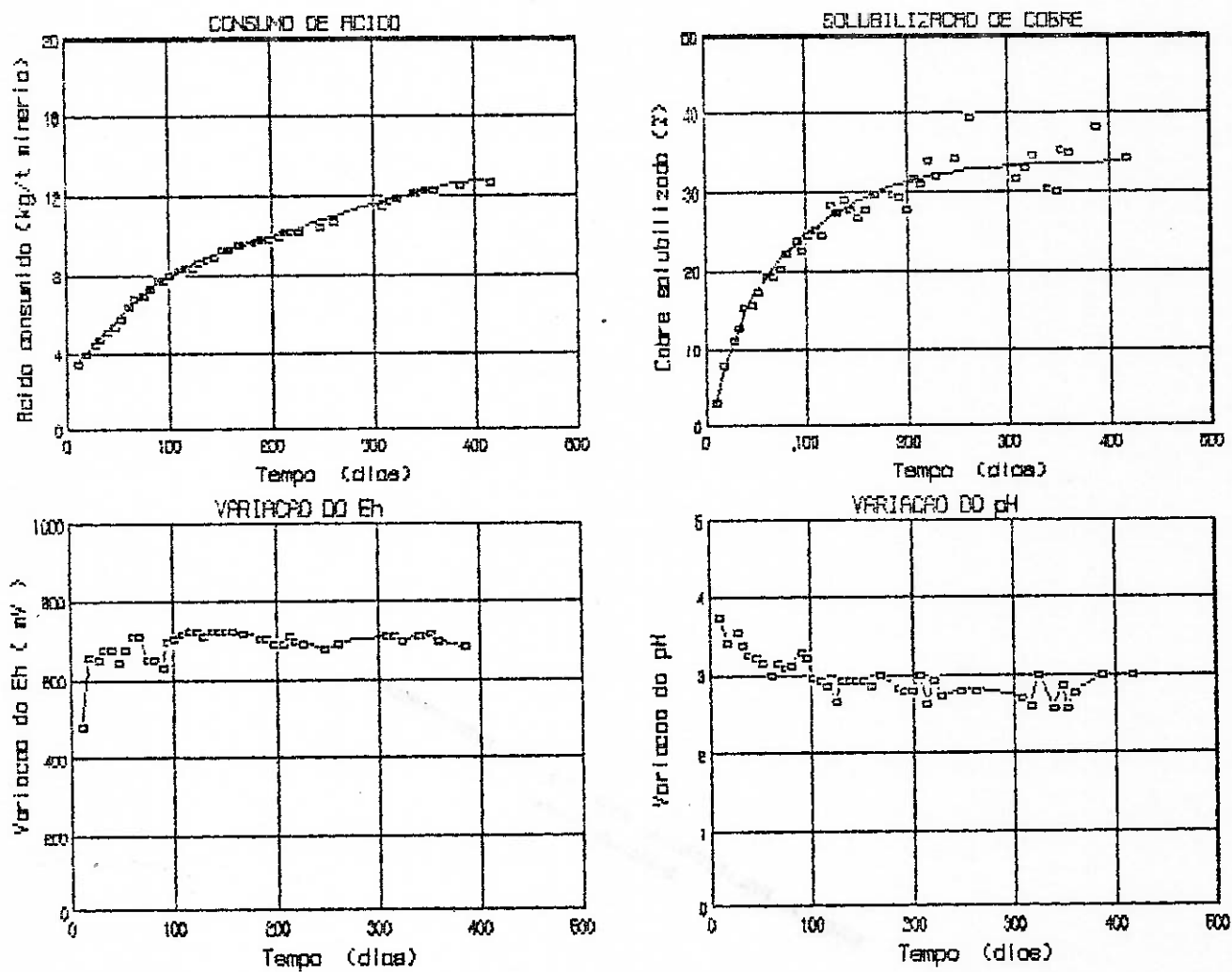


FIGURA 21
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO

-- ENSAIO 08 --

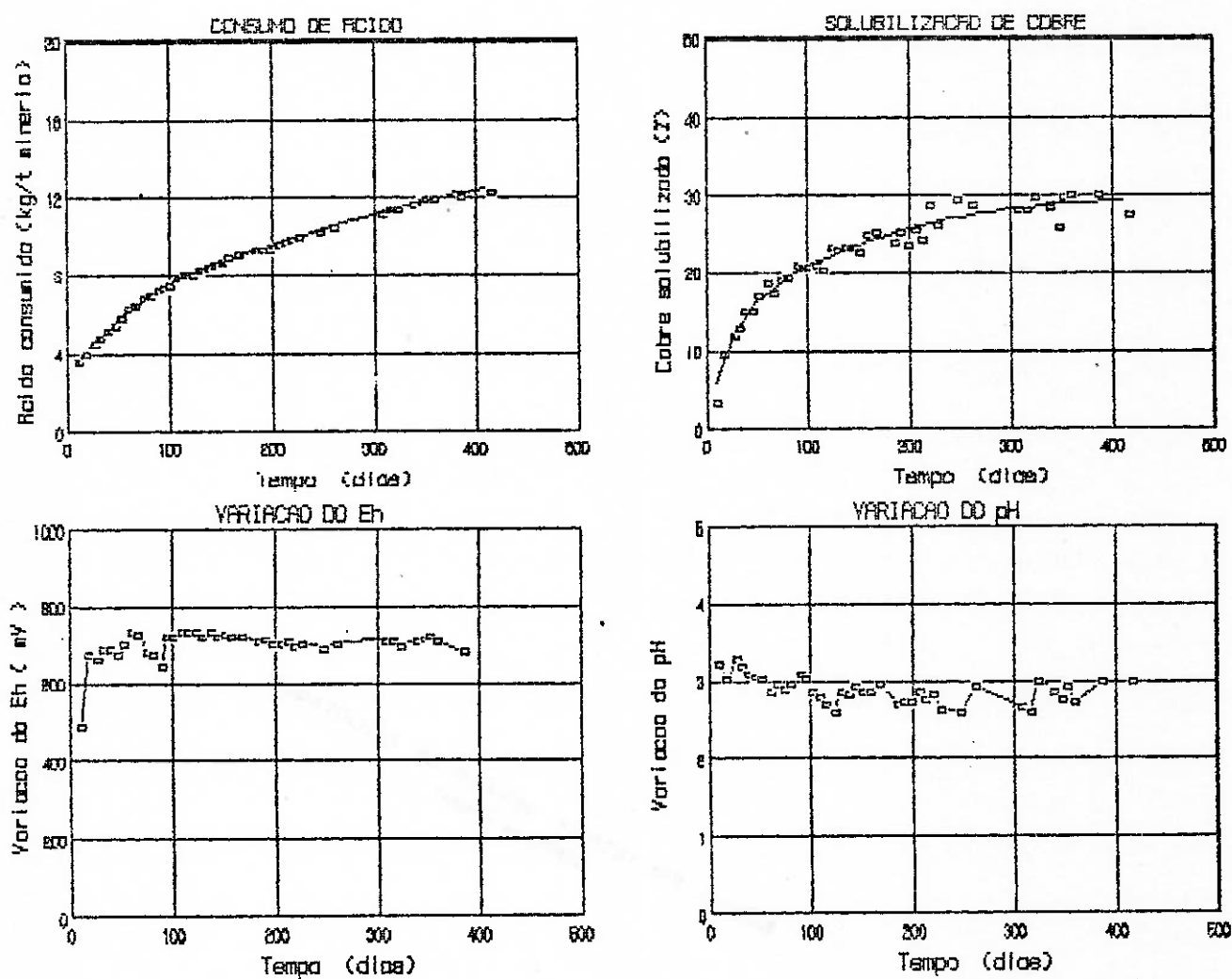


FIGURA 22
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 09 --

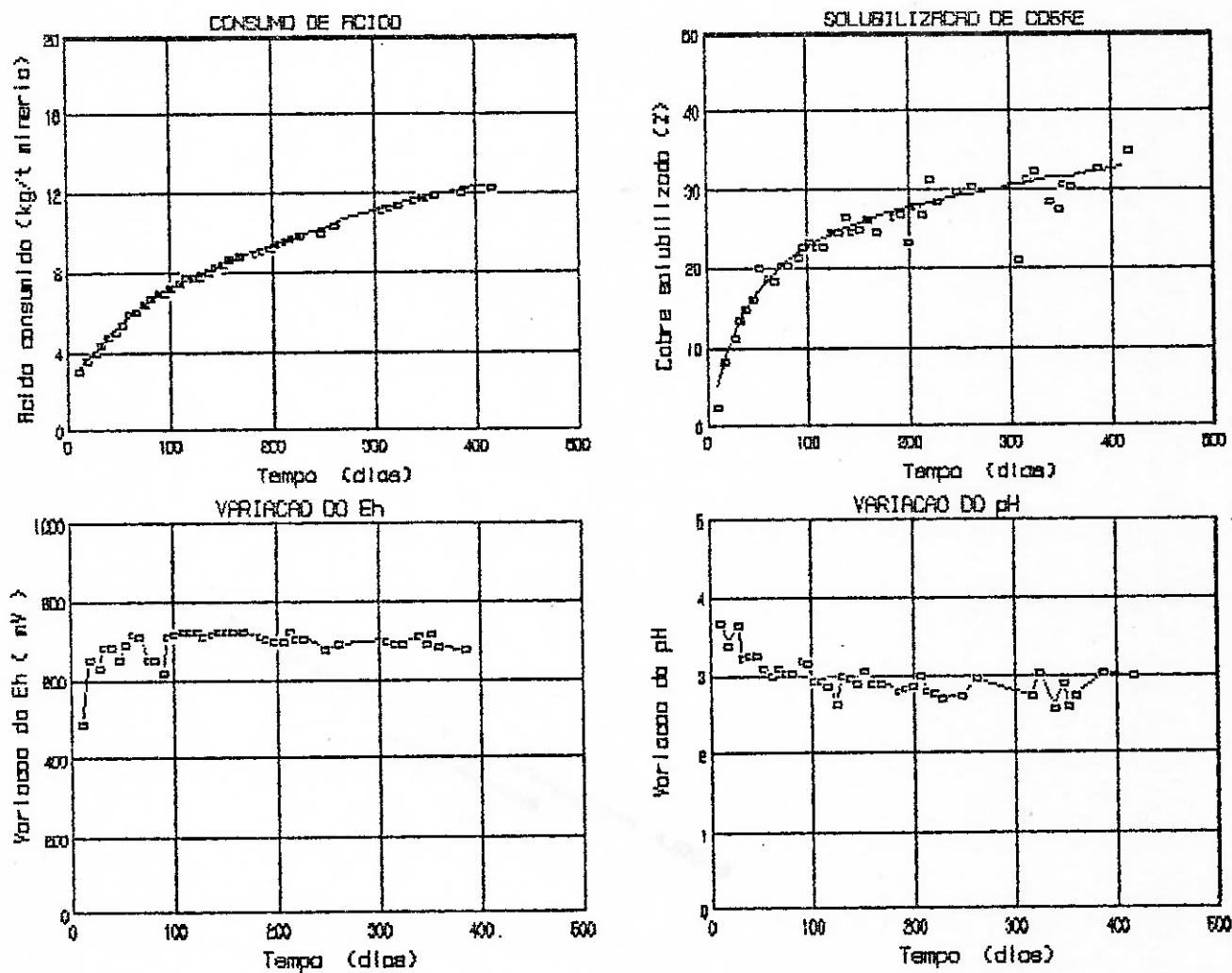


FIGURA 23
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 10 --

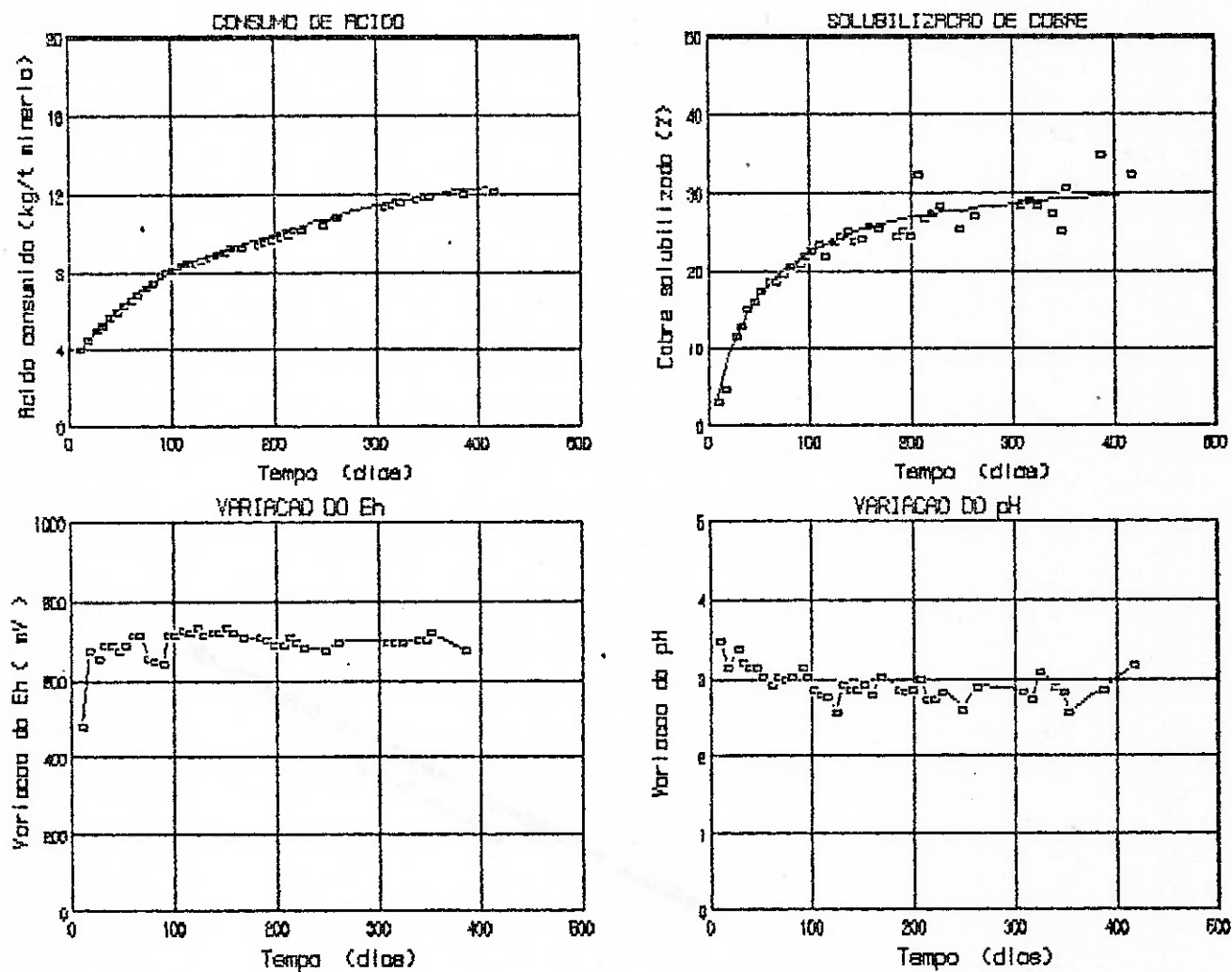


FIGURA 24
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 11 --

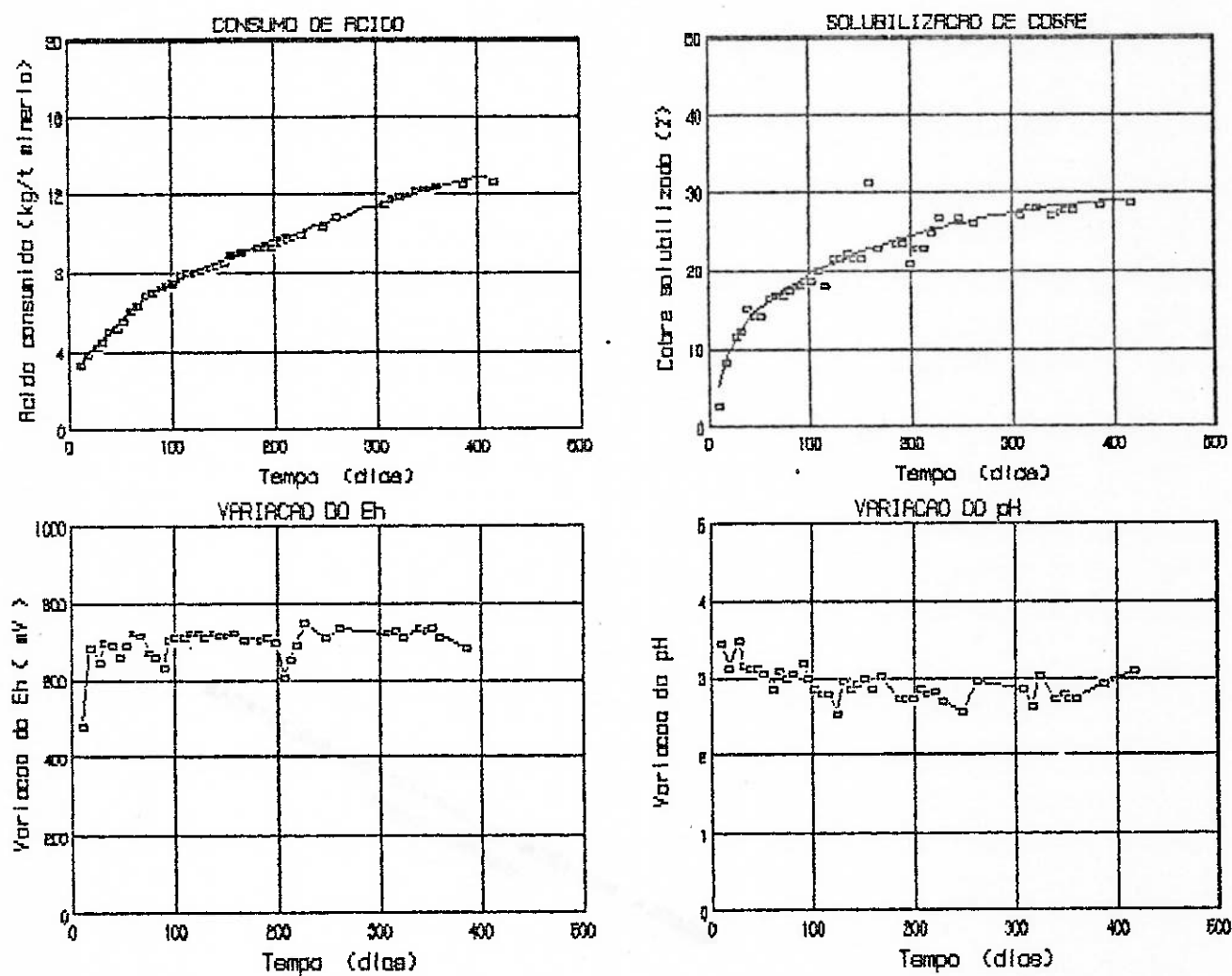


FIGURA 25
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 12 --

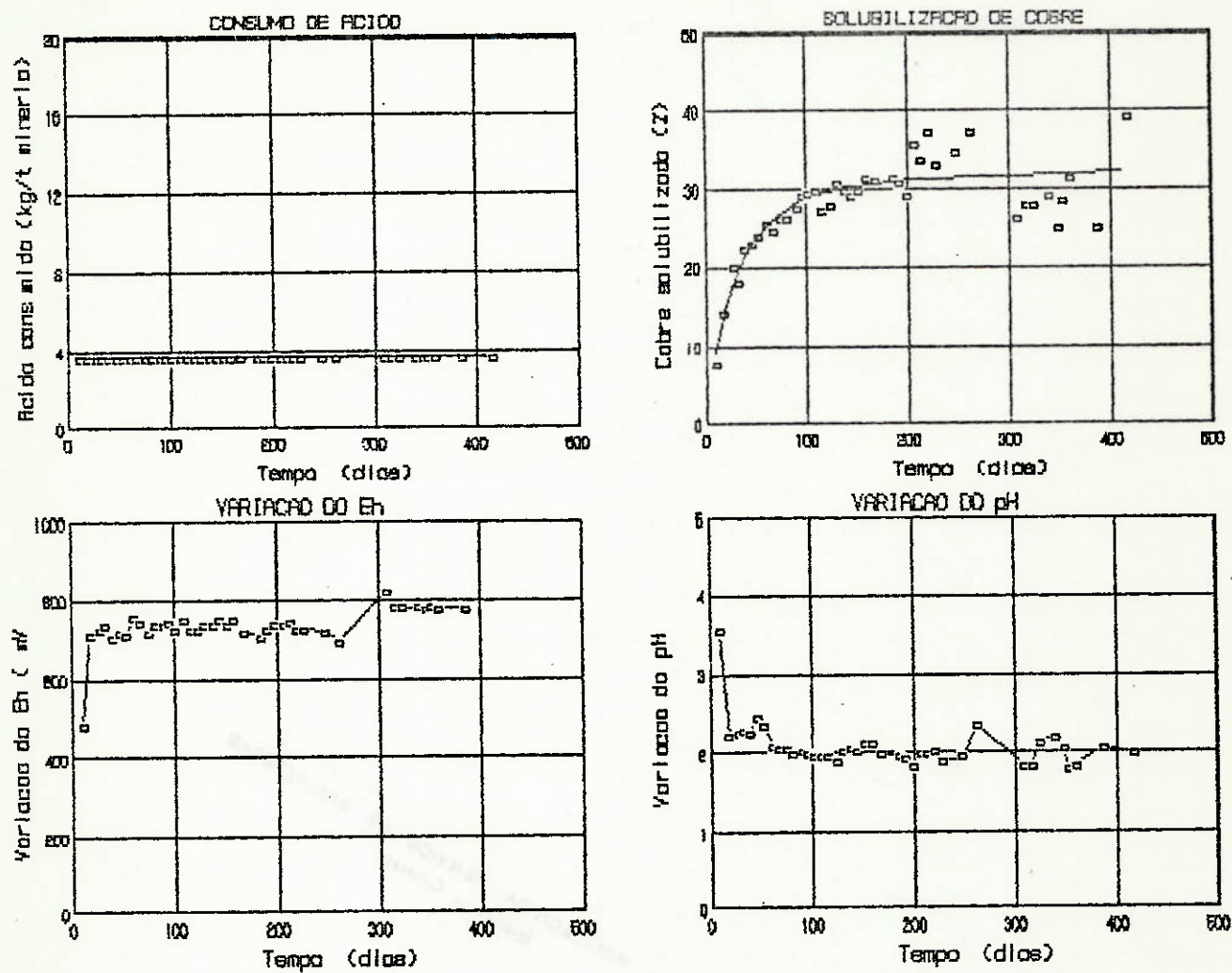


FIGURA 26
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 13 --

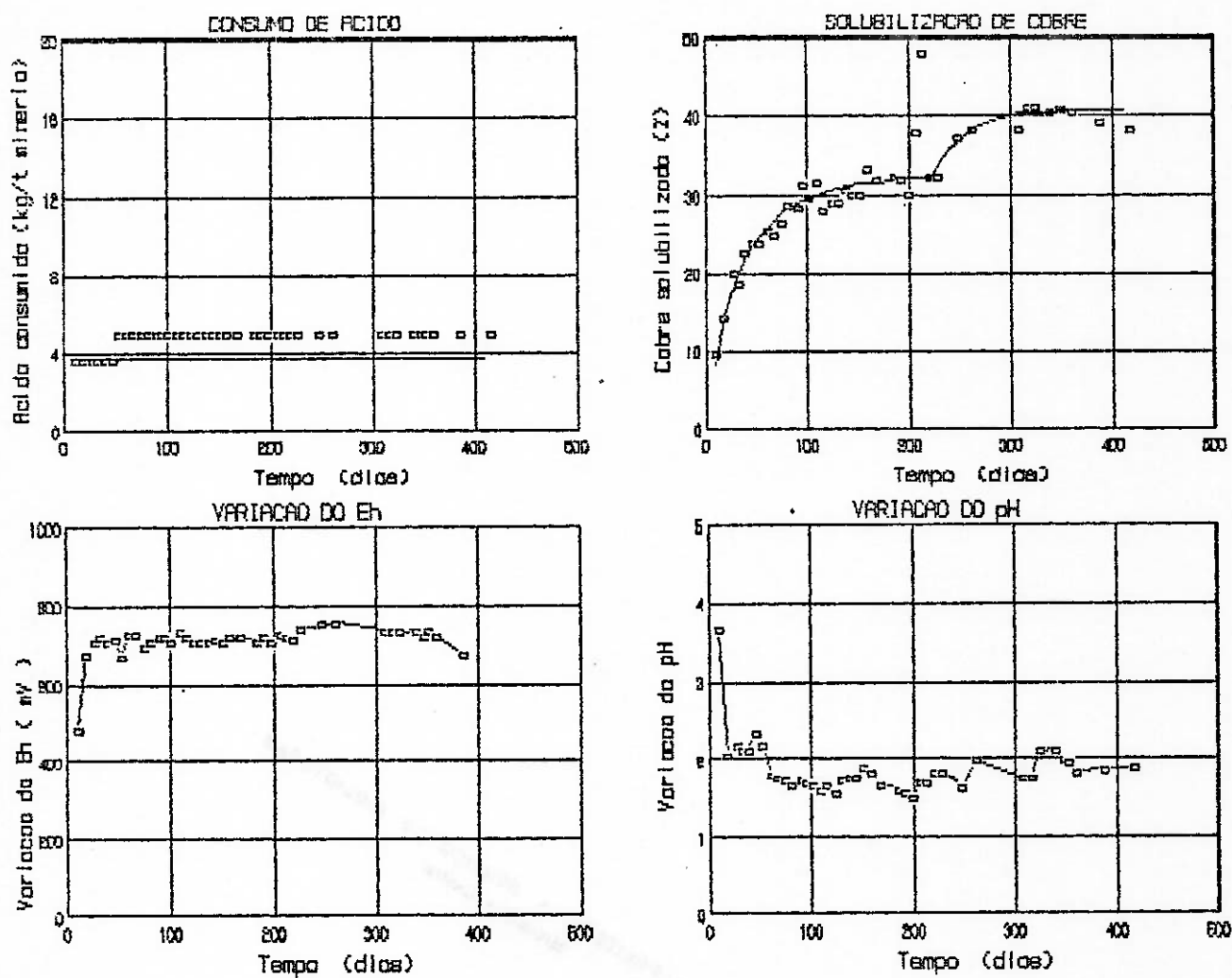


FIGURA 27
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 14 --

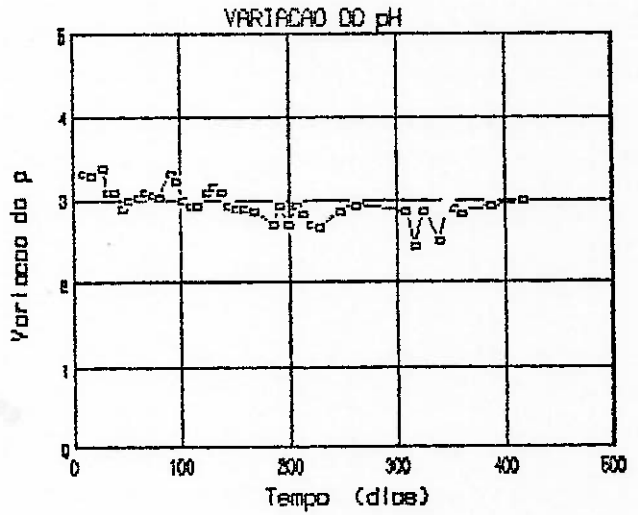
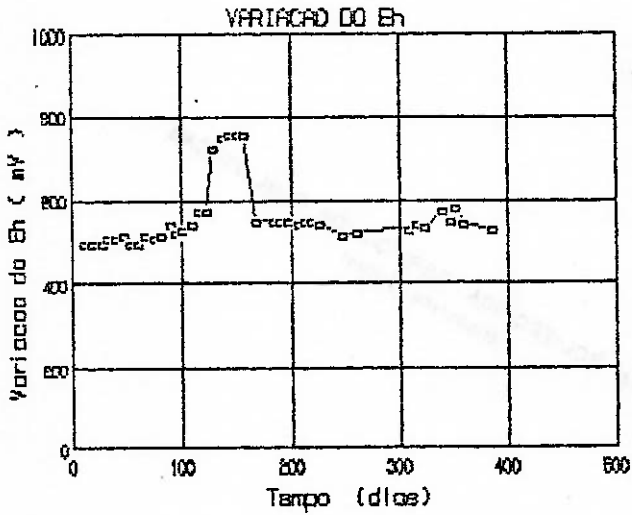
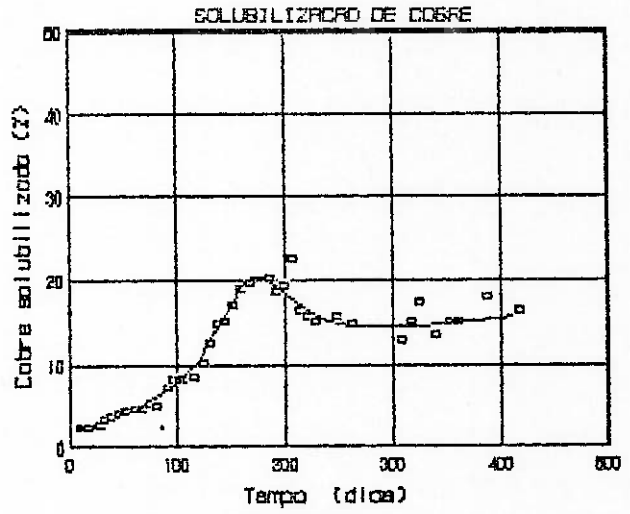
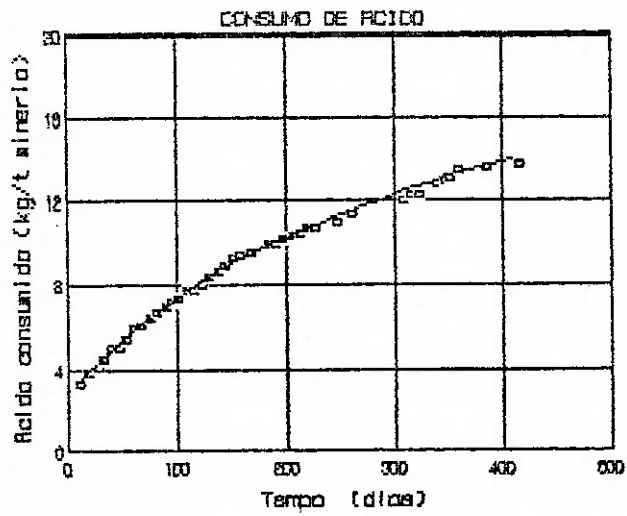


FIGURA 28
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO

-- ENSAIO 15 --

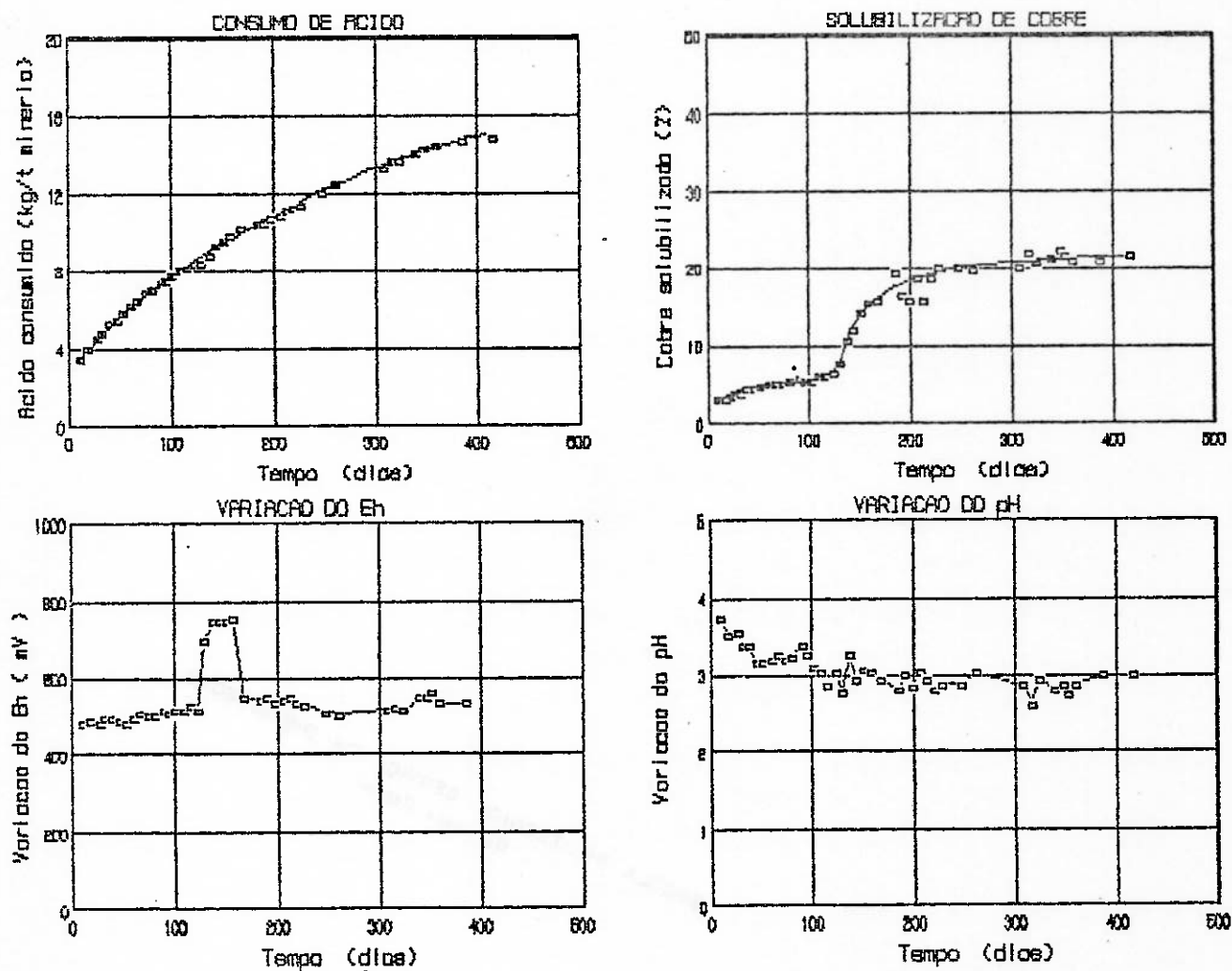


FIGURA 29
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 16 --

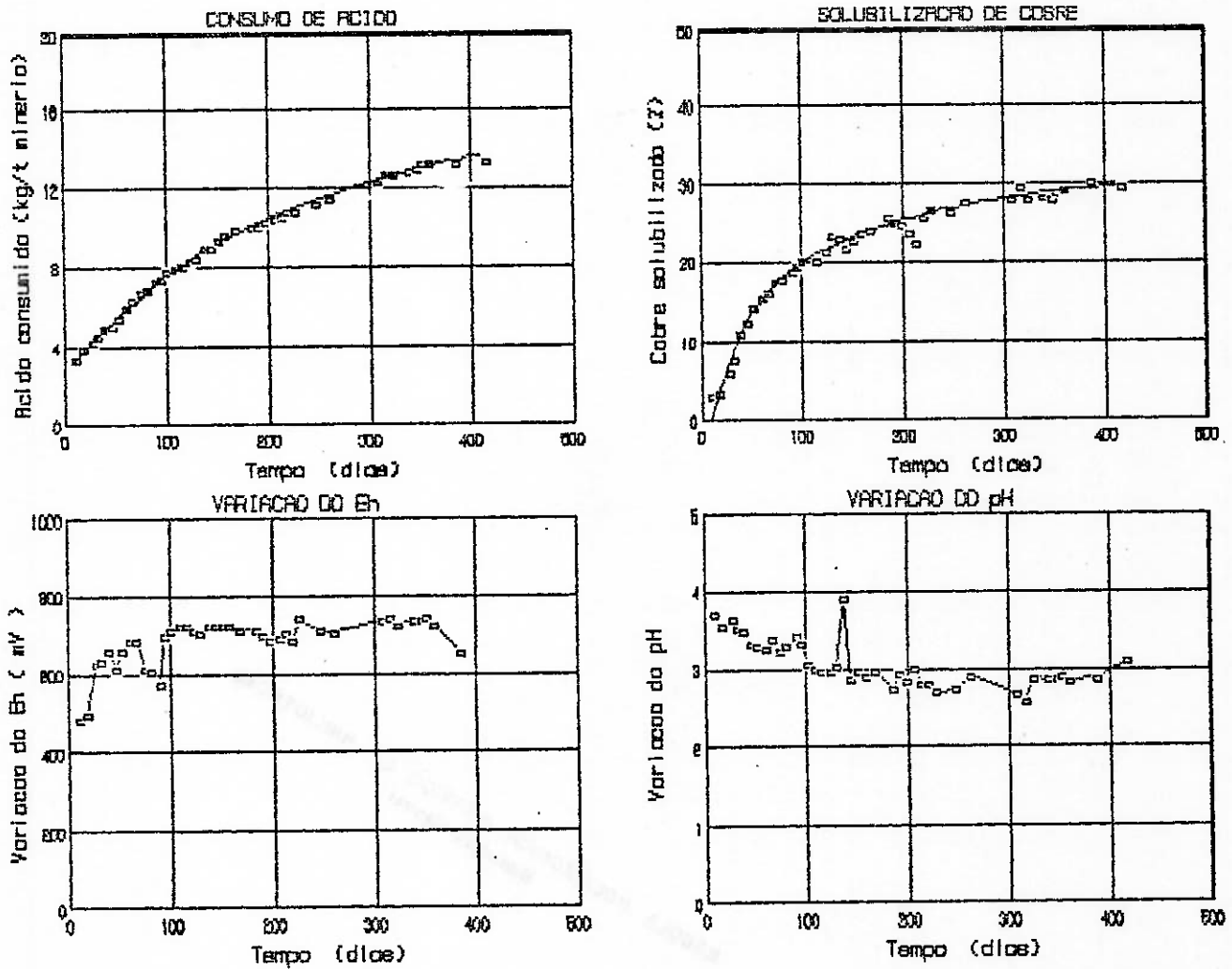


FIGURA 30
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO

-- ENSAIO 17 --

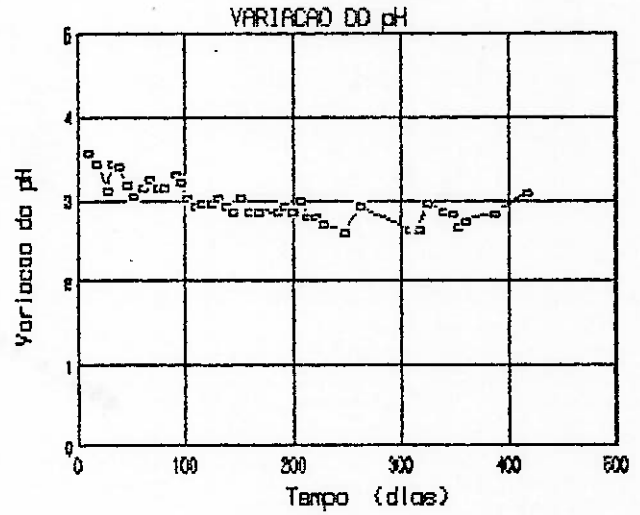
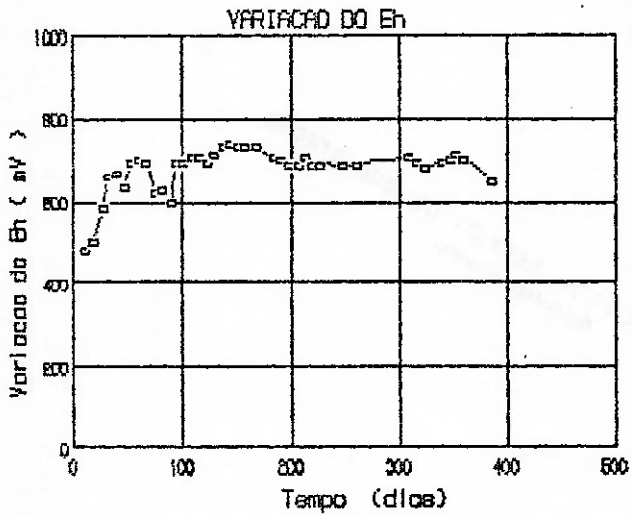
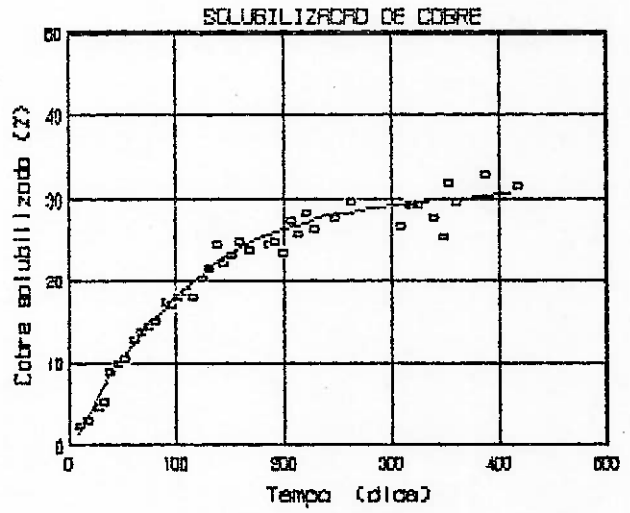
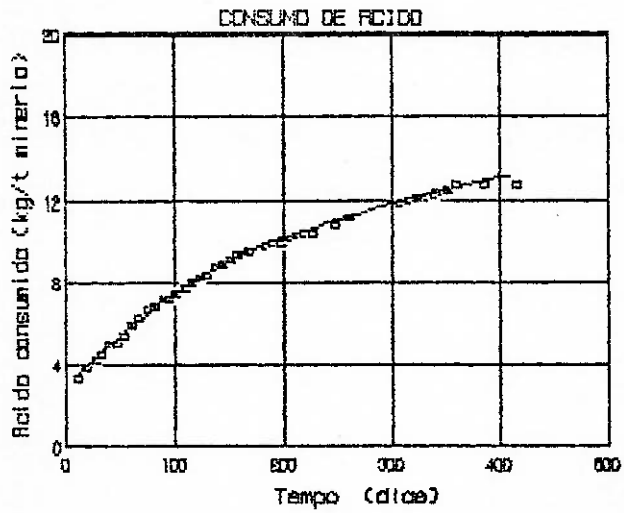


FIGURA 31
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 18 --

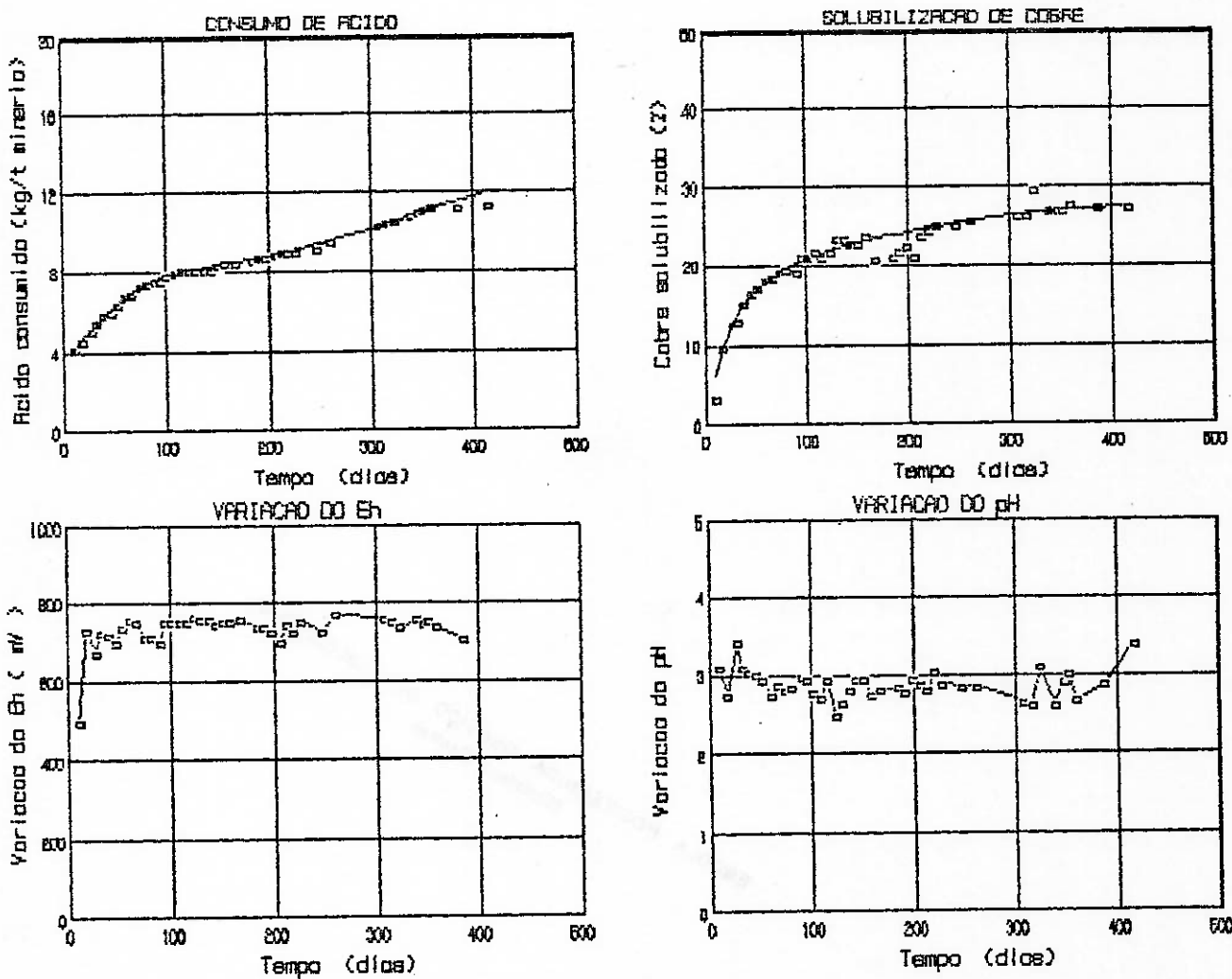


FIGURA 32
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 19 --

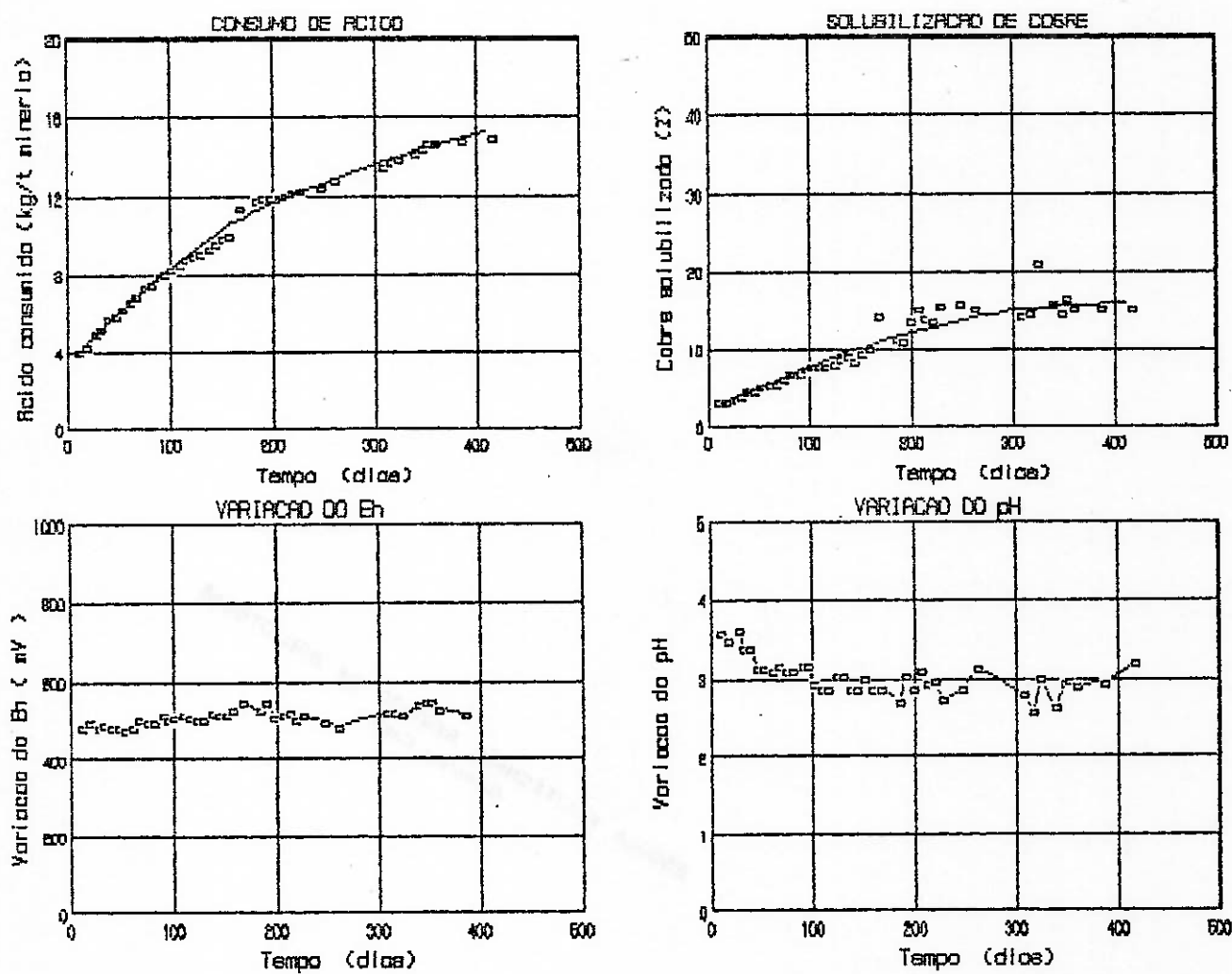


FIGURA 33
LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
-- ENSAIO 20 --

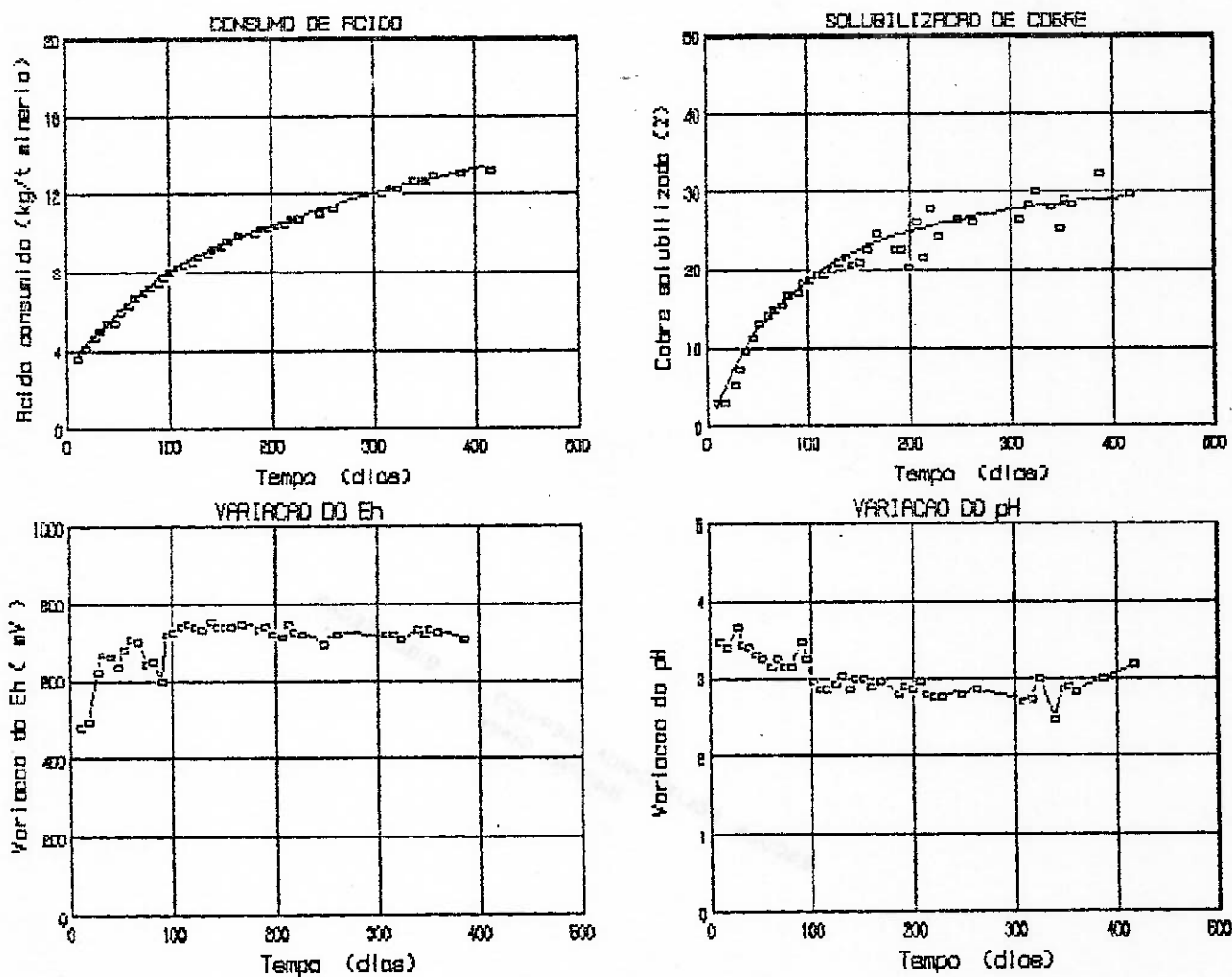


FIGURA 34
 LIXIVIAÇÃO BACTERIANA EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO
 -- ENSAIO 21 --

5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - ENSAIOS EM FRASCOS

Os ensaios em frascos são geralmente a primeira etapa de um trabalho de lixiviação bacteriana. Sua função é fornecer informações preliminares sobre o comportamento do minério em estudo. Dados como potencial de consumo de ácido e velocidade de solubilização do metal de interesse, fundamentais para o projeto de um experimento de maior porte, podem ser avaliados de uma forma muito expedita através destes ensaios.

A granulometria na qual se apresenta o minério tem uma influência muito grande sobre o resultado final do experimento. No caso do minério utilizado, ao mesmo tempo em que as granulometrias finas permitem uma maior exposição dos sulfetos, provocam também uma maior exposição de minerais de ganga nocivos, provocando um intenso aumento no consumo de ácido para manutenção do pH ótimo de processo.

5.1.1 - ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONSUMO DE ÁCIDO

O ensaio inicial, ensaio 1, realizado com granulometria -2,4 mm (8 mesh) em frasco agitado, exclusivamente para avaliação do potencial de consumo de ácido, confirmou o que já se previa das análises mineralógicas : o consumo de ácido pelo minério seria elevado. Pode-se visualizar na figura 16 que, após 136 dias de experimento, o consumo não dava sinais de estabilização, tendo atingido 36,5 kg de ácido sulfúrico concentrado por t de minério.

Uma análise da composição mineralógica revela que, dos minerais citados, os que têm capacidade de reagir com ácidos são : biotita, apatita, magnetita, carbonatos e plagioclásios. Dentre todos os minerais nocivos, os que ocorrem em maior quantidade são a biotita e os plagioclásios. Os carbonatos, potencialmente os maiores consumidores de ácido, ocorrem em quantidades diminutas. Além disso, os argilo-minerais, também presentes, têm capacidade de adsorver ácidos.

Como a agitação a que o frasco foi submetido promove degradação granulométrica do minério, expondo constantemente novas superfícies, realizaram-se também dois experimentos com frascos em repouso, os ensaios 2, com granulometria -2,4 mm (8 mesh) e 3, com granulometria -0,075 mm (200 mesh). Nas figuras 17 e 18 visualizam-se estes resultados. Aos 33 dias de ensaio, o consumo de ácido era de 31,0 kg/t na granulometria -2,4 mm e 68,4 kg/t na granulometria -0,075 mm, sem apresentar sinais de estabilização.

Diferentemente do que se esperava, a velocidade de consumo de ácido foi maior no ensaio com frasco em repouso, ensaio 2, do que no similar com frasco agitado, ensaio 1 (figura 35). Possivelmente isso foi provocado pela diferença de massa de amostra empregada. O consumo está calculado em kg/t de minério, o que torna comparáveis os resultados finais obtidos. A frequência de correção de pH foi maior no ensaio 1. Porém, neste ensaio, empregou-se 50 g de minério para 100 ml de lixívia, ao passo que no ensaio 2 empregou-se 10,7 g de minério para 100 ml de lixívia. Esta diferença na relação massa de lixívia / massa de minério pode ter provocado o aumento da velocidade de consumo do ensaio 2. A tabela abaixo descreve as relações massa de lixívia / massa de minério para os três ensaios em frascos.

ENSAIO	MASSA DE LIXÍVIA (g)	MASSA DE MINÉRIO (g)	RELAÇÃO
01	100	50,0	2,00
02	100	10,7	9,35
03	100	10,1	9,90

Quanto ao ensaio 3, em repouso, com granulometria -0,075 mm e grande razão massa de lixívia / massa de minério, o consumo e a velocidade de consumo foram os mais elevados (figura 35), confirmando assim o efeito da granulometria no consumo de ácido pelo minério.

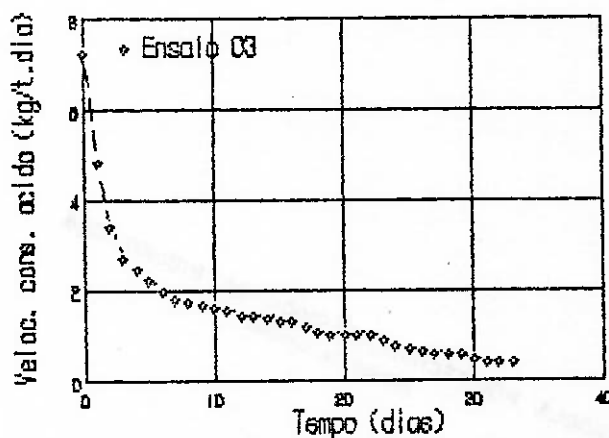
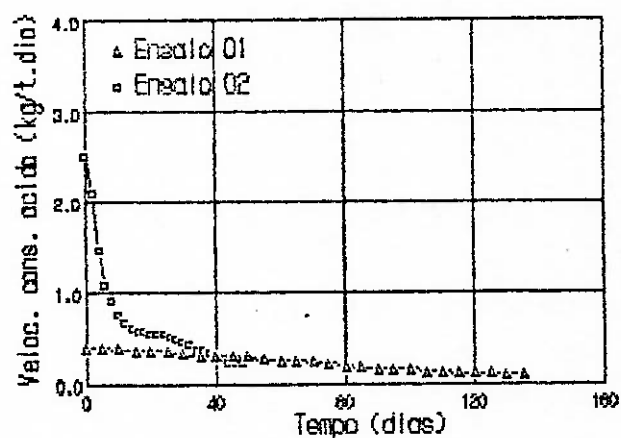


FIGURA 35
VELOCIDADES DE CONSUMO DE ÁCIDO
NOS ENSAIOS EM FRASCOS

5.1.2 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO BACTERIANA

Foram realizados quatro ensaios conforme descrito no item 4.2, utilizando-se minério com granulometria -2,4 mm (8 mesh).

A presença de sais de nitrogênio e fósforo e a presença de inóculo é comparada com a lixiviação bacteriana sem adição de sais e sem inóculo. Avaliou-se o consumo de ácido e a solubilização de cobre. Os resultados podem ser visualizados na tabela 8 e figuras 19 e 20.

A princípio se supunha que o melhor resultado seria o do ensaio 7 (inoculado e com adição de sais) e o pior o do ensaio 4 (sem inóculo e sem sais). Tal previsão é confirmada quanto ao consumo de ácido (figura 19). Neste caso, o menor consumo foi obtido no ensaio 7, seguido respectivamente pelos ensaios 5 (sem inóculo, com sais), 6 (com inóculo, sem sais) e 4 (sem inóculo, sem sais), de onde se conclui que a presença de sais foi mais importante que a presença de inóculo (compare-se ensaios 5 e 6). Quando se analisa a solubilização de cobre, depara-se com um resultado inesperado, com três grupos de resultados distintos (figura 20). O ensaio 5 obteve a melhor solubilização. Os ensaios 6 e 7 resultaram em solubilizações praticamente idênticas e o pior resultado coube ao ensaio 4.

Empregou-se como inóculo uma cultura bacteriana isolada da Mina Surubim, vizinha à Mina Caraíba e com mineralização semelhante, de forma que se supõe que a bactéria esteja adaptada ao minério (ensaos prévios com várias cepas de *T. ferrooxidans* no Laboratório de Microbiologia Industrial do IPT demonstraram que a cepa Surubim foi a que apresentou melhores velocidades de oxidação do minério Caraíba, dentre todas as testadas). Assim era de se esperar que o melhor resultado fosse alcançado pelo ensaio 7, onde, além da flora bacteriana natural e da adição de uma quantidade extra de bactérias, foram acrescentados sais de nitrogênio e fósforo. O melhor resultado porém coube ao ensaio 5, não inoculado, o que faz supor que a inoculação não foi capaz de incrementar a oxidação dos sulfetos. Quanto à presença dos sais, os resultados obtidos indicam sua efetividade no incremento da oxidação. Parte do sulfato de amônio acrescentado como sal de nitrogênio deve precipitar como jarosita (item 2.2.3.1), que é observada em grande quantidade no final do ensaio.

Dado o caráter preliminar destes experimentos e dado que são experimentos de duração muito longa, o que impede sua repetição exaustiva para a confirmação de resultados obtidos, optou-se por tomar estes dados apenas como indicativos, sem a intenção de tirar deles conclusões definitivas. De qualquer maneira, os resultados foram importantes para confirmar a lixiviabilidade do minério, apesar de inconclusivos em relação à efetividade da ação bacteriana, visto que o cobre solubilizado poderia ser devido

exclusivamente ao ácido adicionado. A extração de 67 % do cobre em 69 dias pode ser considerada boa para experimentos deste tipo, conforme o item 2.2.4.1 .

5.2 - ENSAIOS EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

Para análise dos resultados obtidos nos ensaios em colunas de percolação, os ensaios serão divididos em grupos. A primeira divisão é em dois grupos: os ensaios 8 a 18, efetuados à temperatura média de 30 °C, denominados de GRUPO 1 e os ensaios 19 a 21, efetuados à temperatura média de 23 °C, denominados de GRUPO 2. A divisão seguinte é em sub-grupos. Assim, dentro do GRUPO 1 vamos analisar quatro sub-grupos: os ensaios 8 a 12, inoculados e sem pirita, denominados SUB-GRUPO 1A; os ensaios 13 e 14, inoculados e com pirita, denominados SUB-GRUPO 1B; os ensaios 15 e 16, com adição de formaldeído (formol), denominados SUB-GRUPO 1C e finalmente os ensaios 17 e 18, com flora bacteriana natural do minério, denominados SUB-GRUPO 1D. Os ensaios do GRUPO 2 serão subdivididos em três sub-grupos, acompanhando seus semelhantes do GRUPO 1. Assim, o ensaio 19, inoculado e sem pirita, será denominado SUB-GRUPO 2A; o ensaio 20, com formaldeído, será denominado SUB-GRUPO 2C e o ensaio 21, com flora bacteriana natural, será denominado SUB-GRUPO 2D. Não há ensaio no grupo 2 similar aos ensaios 13 e 14, com pirita. Assim, não há SUB-GRUPO 2B. A tabela que segue apresenta esquematicamente essas divisões.

SUB GRUPO	ENSAIO	TEMP. (°C)	INÓCULO	PIRITA (g)	TROCA DE LIXÍVIA	VAZÃO (l/h)
1A	08	30	SIM	0	NÃO	2,3
1A	09	30	SIM	0	NÃO	2,0
1A	10	30	SIM	0	NÃO	1,9
1A	11	30	SIM	0	NÃO	0,8
1A	12	30	SIM	0	SIM	1,5
1B	13	30	SIM	375	NÃO	1,6
1B	14	30	SIM	750	SIM	1,8
1C	15	30	FORMOL	0	NÃO	2,3
1C	16	30	FORMOL	0	SIM	2,1
1D	17	30	NÃO	0	SIM	1,9
1D	18	30	NÃO	0	NÃO	1,9
2A	19	23	SIM	0	SIM	1,7
2C	20	23	FORMOL	0	NÃO	1,8
2D	21	23	NÃO	0	NÃO	2,2

5.2.1 - COMENTÁRIOS SOBRE OS RESULTADOS

Os resultados analíticos mais interessantes foram os de solubilização de cobre e os de consumo de ácido.

A concentração de ferro em solução, uma informação de grande interesse num experimento de lixiviação bacteriana, não pode ser devidamente avaliada. Todas as análises de ferro foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica. Este método não distingue os íons ferrosos e férricos, mas apenas ferro total. Não se dispôs de outro método para fazer estas determinações, já que a presença de cobre na faixa de 4 a 5 g/l, além de outros metais, interferia nos resultados dos métodos titulométricos que se tentou empregar. Desta forma, optou-se por analisar apenas ferro total. Mesmo assim, foi possível analisar a variação da concentração de ferro total na lixívia e relacioná-la com as variações dos outros parâmetros estudados.

Os resultados referentes à variação do Eh foram consistentes, sendo utilizados para analisar a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} através da

equação de Nernst.

O pH foi controlado durante todo o processo, pois além de ser uma parâmetro fundamental, é facilmente ajustável, no caso por adição de ácido para impedir a ultrapassagem do valor máximo, fixado em 3,0. Desta maneira, a análise da velocidade de consumo de ácido é também uma análise, indireta, do comportamento do pH do sistema.

Como se realizaram 14 experimentos, monitorados durante 416 dias, a massa de informações conseguidas foi muito grande. Por sua vez, a inexperiência por se estar realizando tais experimentos pela primeira vez e, em alguns aspectos, dificuldades com a infra-estrutura laboratorial disponível, fez com que não se conseguisse levar a bom termo o estudo de alguns parâmetros como temperatura e vazão de lixívia.

Para análise dos resultados de solubilização de cobre e consumo de ácido, optou-se primeiro pelo cálculo das velocidades de solubilização e consumo, para comparação entre os resultados obtidos. O método empregado no cálculo das velocidades está descrito no item 3.6. Com as curvas de velocidade obtidas, tentou-se chegar a polinômios que as descrevessem. Durante esse processo, verificou-se que os resultados experimentais de solubilização de cobre se ajustavam a uma reta quando se empregava escala logarítmica para o tempo e que os resultados experimentais de consumo de ácido se ajustavam a uma reta quando se empregava escala bilogarítmica. Assim optou-se por trabalhar exclusivamente com o ajuste de retas diretamente sobre os pontos experimentais, por ser mais simples e preciso que o cálculo de derivadas que se estava utilizando.

Os ensaios 12, 14, 16, 17 e 19 tiveram suas lixívias substituídas por água destilada a pH 3,0 no 220^o dia, pois se suspeitava que a concentração de cobre na lixívia poderia estar em níveis tóxicos para a bactéria. No tratamento dos dados, aos valores de ácido consumido e cobre solubilizado do 219^o dia eram então adicionados os resultados obtidos posteriormente. Por exemplo, na tabela 13, correspondente ao ensaio 12, o valor do cobre solubilizado no 219^o dia era de 27,6 % e no 227^o era de 1,9 %. Assim, para o levantamento das curvas, considerou-se que o cobre solubilizado no 227^o dia era de 27,6 + 1,9 %. Com essas

informações, traçava-se a curva extrapolada conforme descrito no item 3.6 e, da curva extrapolada, retirava-se o novo valor de concentração de cobre do 219^o dia. Este novo valor passava a ser o valor a ser adicionado nas concentrações dos dias subsequentes e repetia-se novamente todo o processo. Desta maneira procurou-se evitar a influência do resultado experimental isolado do 219^o dia no tratamento dos dados, já que a dispersão destes não era desprezível, conforme se pode verificar nas figuras correspondentes, por exemplo na figura 25, correspondente ao ensaio 12. Nesta figura, como em todas as outras de solubilização de cobre e consumo de ácido, a curva contínua que passa entre os pontos experimentais é a curva extrapolada. Os resultados deste processo estão apresentados nas tabelas 24 a 28 que seguem.

TABELA 24
DADOS EXTRAPOLADOS DO ENSAIO 12

TEMPO (dias)	ÁCIDO CONSUMIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)
212	9,70	23,10
219	9,79	25,00
227	9,99	26,90
247	10,39	26,90
261	10,89	26,30
308	11,59	27,20
317	11,79	28,30
324	11,89	28,20
340	12,19	27,30
347	12,29	27,50
352	12,29	28,00
361	12,49	27,90
387	12,59	28,70
416	12,69	29,00

TABELA 25
DADOS EXTRAPOLADOS DO ENSAIO 14

TEMPO (dias)	ÁCIDO CONSUMIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)
212	4,9	48,20
219	4,9	32,55
227	4,9	32,55
247	4,9	37,25
261	4,9	38,25
308	4,9	38,25
317	4,9	41,45
324	4,9	41,25
340	4,9	40,75
347	4,9	40,85
352	4,9	40,95
361	4,9	40,45
387	4,9	39,25
416	4,9	38,45

TABELA 26
DADOS EXTRAPOLADOS DO ENSAIO 16

TEMPO (dias)	ÁCIDO CONSUMIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)
212	11,20	16,10
219	11,28	18,75
227	11,48	20,15
247	12,08	20,15
261	12,58	19,85
308	13,38	20,05
317	13,68	21,95
324	13,78	20,85
340	14,18	21,35
347	14,38	22,35
352	14,48	21,55
361	14,58	21,05
387	14,78	21,05
416	14,88	21,75

TABELA 27
DADOS EXTRAPOLADOS DO ENSAIO 17

TEMPO (dias)	ACIDO CONSUMIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)
212	10,60	22,50
219	10,71	25,75
227	10,81	26,55
247	11,11	26,25
261	11,51	27,45
308	12,41	28,15
317	12,71	29,55
324	12,71	27,95
340	12,91	28,35
347	13,01	27,85
352	13,21	28,85
361	13,31	29,25
387	13,31	30,25
416	13,41	29,45

TABELA 28
DADOS EXTRAPOLADOS DO ENSAIO 19

TEMPO (dias)	ACIDO CONSUMIDO (kg/t)	COBRE SOLUBILIZADO (%)
212	9,00	23,80
219	8,88	24,32
227	8,98	25,02
247	9,18	25,22
261	9,48	25,52
308	10,28	26,12
317	10,38	26,42
324	10,58	29,52
340	10,78	26,92
347	10,88	27,12
352	11,08	27,02
361	11,18	27,42
387	11,18	27,32
416	11,28	27,22

5.2.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE CONSUMO DE ÁCIDO

Os ensaios do grupo 1A obtiveram perfis de consumo de ácido muito semelhantes, como se pode observar na tabela 29. A figura 36 mostra os pontos experimentais de consumo de ácido em função do tempo, que são as médias calculadas na tabela 29, além da curva extrapolada e da curva de velocidades de consumo, obtidas conforme o item 3.6 .

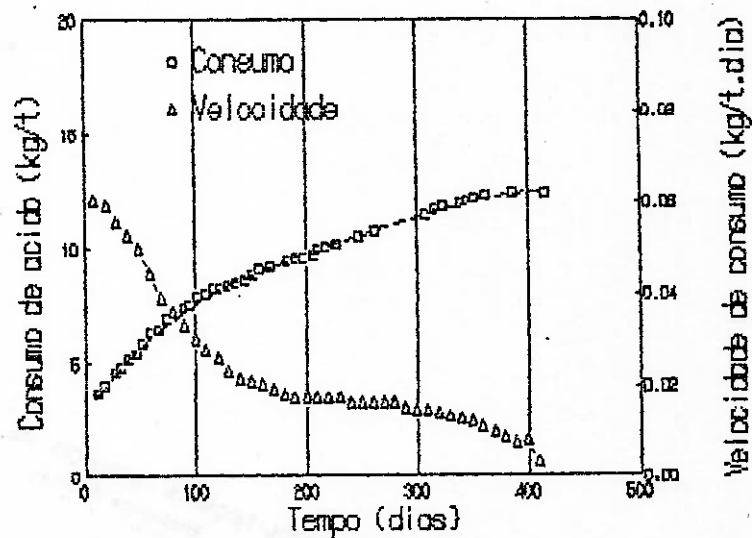


FIGURA 36
 CONSUMO E VELOCIDADES DE CONSUMO
 PARA OS ENSAIOS 1A

TABELA 29
 CONSUMO DE ACIDO NOS ENSAIOS 1A

TEMPO (dias)	ENS8	ENS9	ENS10	ENS11	ENS12	MEDIA	DESVIDO
	CONSUMO ACIDO (kg/t)	CONSUMO ACIDO (kg/t)	CONSUMO ACIDO (kg/t)	CONSUMO ACIDO (kg/t)	CONSUMO ACIDO (kg/t)		
11	3,5	3,7	3,2	4,0	3,3	3,6	0,3
18	4,0	4,1	3,6	4,5	3,8	4,0	0,3
28	4,5	4,6	4,1	5,0	4,3	4,5	0,3
32	4,8	4,8	4,4	5,3	4,6	4,8	0,3
39	5,2	5,2	4,8	5,7	5,0	5,2	0,3
46	5,4	5,4	5,0	5,9	5,2	5,4	0,3
53	5,8	5,8	5,4	6,3	5,6	5,8	0,3
60	6,5	6,3	5,9	6,6	6,1	6,3	0,3
67	6,8	6,5	6,1	6,9	6,3	6,5	0,3
74	7,1	6,8	6,5	7,3	6,8	6,9	0,3
81	7,4	7,0	6,7	7,5	7,0	7,1	0,3
91	7,7	7,3	7,0	7,9	7,3	7,4	0,3
95	7,8	7,4	7,1	8,0	7,4	7,5	0,3
102	8,0	7,6	7,3	8,2	7,6	7,8	0,3
109	8,3	7,9	7,5	8,4	7,9	8,0	0,3
116	8,4	8,0	7,7	8,6	8,0	8,2	0,3
123	8,4	8,0	7,7	8,6	8,0	8,2	0,3
130	8,7	8,3	7,8	8,7	8,2	8,3	0,3
137	8,8	8,4	8,0	8,8	8,3	8,5	0,3
144	9,0	8,6	8,3	8,9	8,4	8,6	0,3
151	9,3	8,7	8,5	9,1	8,6	8,8	0,3
158	9,4	8,9	8,7	9,3	9,0	9,1	0,3
168	9,6	9,1	8,8	9,4	9,1	9,2	0,3
184	9,7	9,3	9,0	9,5	9,3	9,4	0,2
191	9,8	9,4	9,1	9,6	9,4	9,5	0,2
199	9,8	9,4	9,2	9,7	9,4	9,5	0,2
207	10,1	9,6	9,5	9,9	9,6	9,7	0,2
212	10,2	9,7	9,6	10,0	9,7	9,8	0,2
219	10,3	9,8	9,7	10,2	9,8	10,0	0,2
227	10,3	10,0	9,8	10,2	10,0	10,1	0,2
247	10,5	10,2	10,1	10,6	10,4	10,4	0,2
261	10,8	10,5	10,4	10,9	10,9	10,7	0,2
308	11,6	11,2	11,2	11,4	11,6	11,4	0,2
317	11,8	11,4	11,3	11,6	11,8	11,6	0,2
324	11,9	11,5	11,4	11,7	11,9	11,7	0,2
340	12,2	11,7	11,7	11,8	12,2	11,9	0,2
347	12,2	11,8	11,8	11,9	12,3	12,0	0,2
352	12,3	12,0	11,8	12,0	12,3	12,1	0,2
361	12,4	12,0	12,0	---	12,5	---	---
387	12,6	12,1	12,1	12,1	12,6	12,3	0,2
416	12,7	12,3	12,3	12,2	12,7	12,4	0,2

A figura 37 mostra o ajuste de uma reta diretamente sobre os pontos experimentais médios, em gráfico com escala bilogarítmica.

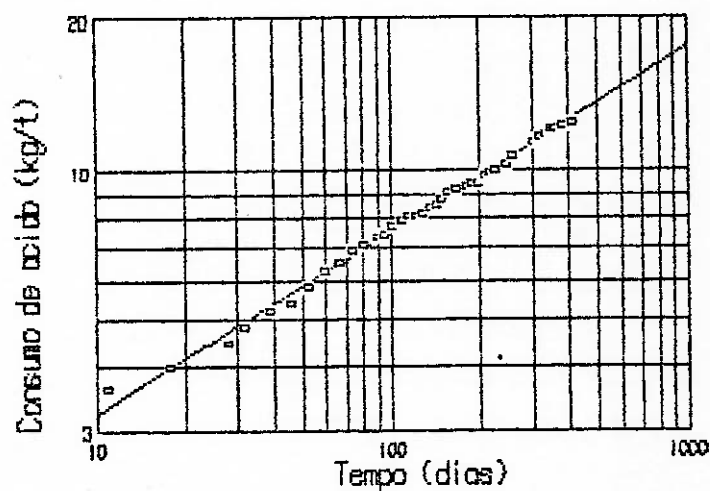


FIGURA 37 - AJUSTE DE RETA SOBRE OS PONTOS EXPERIMENTAIS MÉDIOS DOS ENSAIOS 1A

A figura 38 mostra o ajuste de uma reta sobre os pontos da curva extrapolada, em gráfico com escala bilogarítmica.

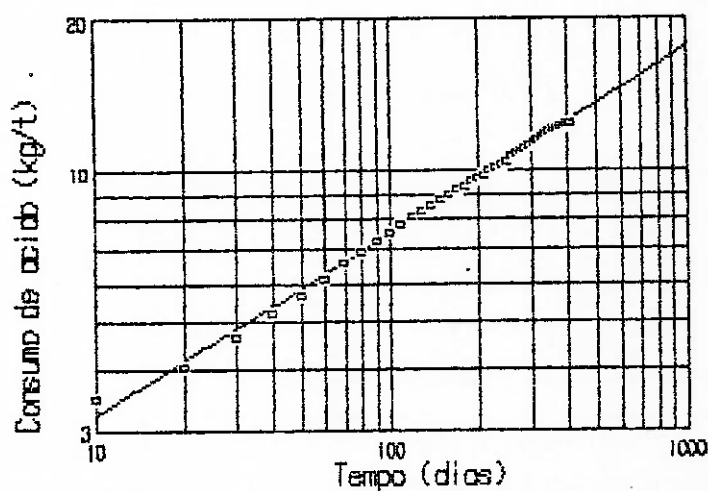


FIGURA 38 - AJUSTE DE RETA SOBRE A CURVA EXTRAPOLADA DOS ENSAIOS 1A

Como se pode observar, o ajuste sobre a curva extrapolada

resultou bom. Optou-se por trabalhar diretamente com os pontos experimentais médios, pois a obtenção de dados extrapolados pode induzir a erros, que se propagam pela etapa seguinte, de cálculo de velocidades. Pode-se observar que o ensaio com lixívia trocada, ensaio 12, não se destaca dos demais, sendo essa então uma providência inócua. Da mesma forma, não se observa influência das diferentes vazões médias de lixívia empregadas.

Os ensaios do grupo 1B, com 375 e 750 g de pirita, ensaios 13 e 14, resultaram em consumo de ácido muito baixo. No ensaio 13, todo o ácido consumido foi adicionado, praticamente, até o 11^o dia. Após isso o consumo manteve-se inalterado. No ensaio 14, houve uma adição extra no 53^o dia, resultante de uma falha no eletrodo de medição de pH. A ação bacteriana sobre a pirita gerou todo o ácido necessário ao processo a partir do 11^o dia.

Os ensaios do grupo 1C, com formol, ensaios 15 e 16, serão discutidos como um único, visto não apresentarem diferenças significativas em seus resultados. A tabela 30 apresenta o cálculo das médias e desvios-padrão ponto a ponto. A figura 39 mostra os pontos médios experimentais e o ajuste da reta por esses pontos.

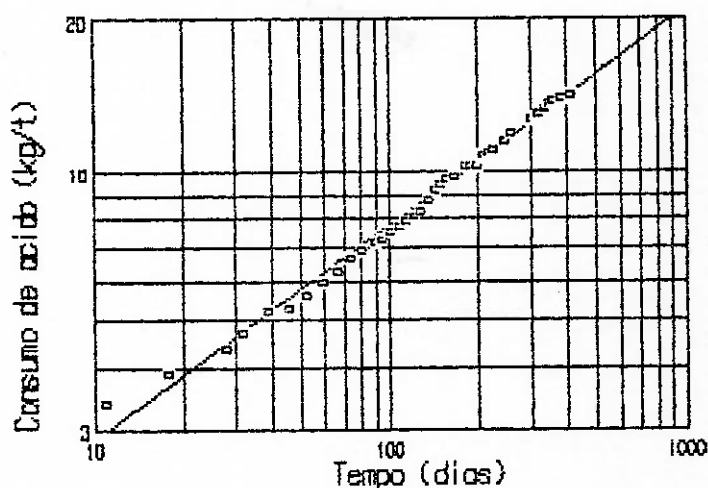


FIGURA 39 - AJUSTE DE RETA SOBRE OS PONTOS EXPERIMENTAIS MÉDIOS DOS ENSAIOS 1C

TABELA 30
 CONSUMO DE ACIDO NOS ENSAIOS 1C

TEMPO (dias)	ENS15	ENS16	MEDIA	DESVIO
	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)		
11	3,4	3,5	3,4	0,1
18	3,8	4,0	3,9	0,1
28	4,2	4,5	4,4	0,1
32	4,5	4,8	4,7	0,2
39	5,0	5,3	5,2	0,2
46	5,1	5,4	5,3	0,2
53	5,5	5,8	5,6	0,2
60	5,9	6,2	6,0	0,2
67	6,1	6,5	6,3	0,2
74	6,5	6,8	6,7	0,2
81	6,7	7,1	6,9	0,2
91	7,0	7,4	7,2	0,2
95	7,2	7,5	7,3	0,2
102	7,4	7,7	7,6	0,2
109	7,7	8,0	7,8	0,2
116	7,8	8,2	8,0	0,2
123	8,0	8,4	8,2	0,2
130	8,4	8,5	8,4	0,1
137	8,7	8,8	8,8	0,1
144	9,0	9,3	9,2	0,1
151	9,3	9,6	9,5	0,2
158	9,5	9,9	9,7	0,2
168	9,6	10,2	9,9	0,3
184	10,0	10,5	10,3	0,2
191	10,1	10,6	10,4	0,2
199	10,2	10,7	10,4	0,3
207	10,4	10,9	10,7	0,2
212	10,5	11,2	10,9	0,3
219	10,7	11,3	11,0	0,3
227	10,8	11,5	11,1	0,3
247	11,0	12,1	11,6	0,5
261	11,4	12,6	12,0	0,6
308	12,1	13,4	12,8	0,6
317	12,4	13,7	13,0	0,6
324	12,4	13,8	13,1	0,7
340	12,8	14,2	13,5	0,7
347	13,0	14,4	13,7	0,7
352	13,1	14,5	13,8	0,7
361	13,5	14,6	14,0	0,5
387	13,6	14,8	14,2	0,6
416	13,7	14,9	14,3	0,6

Os ensaios do grupo 1D, com flora bacteriana natural, serão tratados como os anteriores. A tabela 31 apresenta o cálculo dos

valores médios e desvios. A figura 40 mostra o ajuste de uma reta pelos pontos médios experimentais.

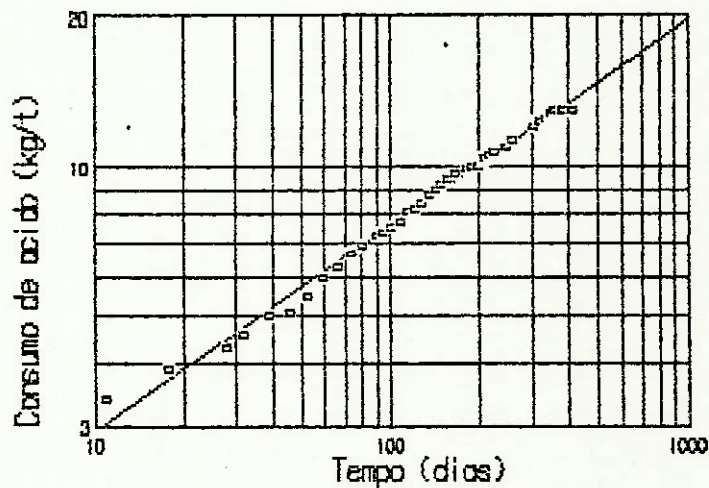


FIGURA 40 - AJUSTE DE RETA SOBRE OS PONTOS EXPERIMENTAIS MÉDIOS DOS ENSAIOS 1D

Os ensaios do grupo 2 são apresentados nas figuras 41 (2A), 42 (2C) e 43 (2D), abrangendo condições similares às do grupo 1.

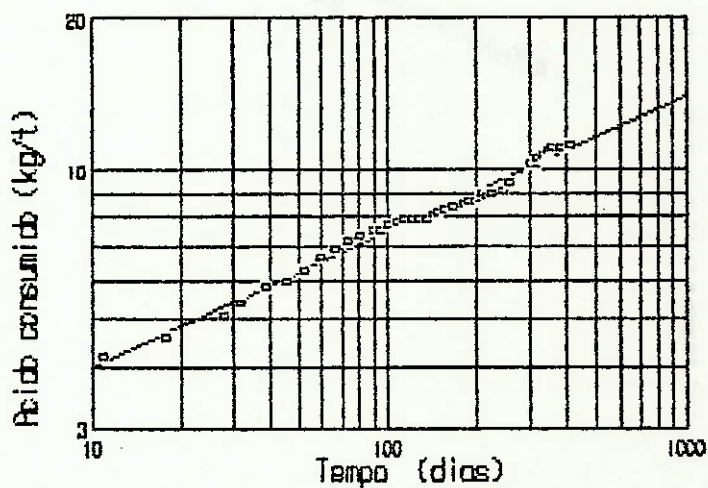


FIGURA 41 - AJUSTE DE RETA SOBRE OS PONTOS DO ENSAIO 2A

TABELA 31
 CONSUMO DE ACIDO NOS ENSAIOS 1D

TEMPO (dias)	ENS17	ENS18	MEDIA	DESVIO
	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)	CONSUMO DE ACIDO (kg/t)		
11	3,4	3,4	3,4	0,0
18	3,8	3,9	3,9	0,0
28	4,3	4,3	4,3	0,0
32	4,6	4,6	4,6	0,0
39	4,9	5,0	5,0	0,0
46	5,1	5,1	5,1	0,0
53	5,5	5,4	5,5	0,0
60	5,9	6,0	6,0	0,0
67	6,3	6,3	6,3	0,0
74	6,7	6,7	6,7	0,0
81	6,9	6,9	6,9	0,0
91	7,3	7,2	7,3	0,0
95	7,4	7,3	7,4	0,0
102	7,7	7,6	7,6	0,0
109	7,9	7,8	7,8	0,0
116	8,1	8,0	8,1	0,0
123	8,3	8,3	8,3	0,0
130	8,5	8,5	8,5	0,0
137	8,9	8,8	8,8	0,0
144	9,0	9,0	9,0	0,0
151	9,3	9,2	9,3	0,1
158	9,6	9,5	9,5	0,0
168	9,8	9,6	9,7	0,1
184	10,0	9,8	9,9	0,1
191	10,1	10,0	10,1	0,1
199	10,2	10,0	10,1	0,1
207	10,4	10,2	10,3	0,1
212	10,6	10,4	10,5	0,1
219	10,7	10,5	10,6	0,1
227	10,8	10,6	10,7	0,1
247	11,1	10,9	11,0	0,1
261	11,5	11,3	11,4	0,1
308	12,4	11,9	12,1	0,3
317	12,7	12,1	12,4	0,3
324	12,7	12,2	12,5	0,3
340	12,9	12,3	12,6	0,3
347	13,0	12,5	12,8	0,3
352	13,2	12,6	12,9	0,3
361	13,3	12,8	13,1	0,3
387	13,3	12,8	13,1	0,3
416	13,4	12,9	13,2	0,2

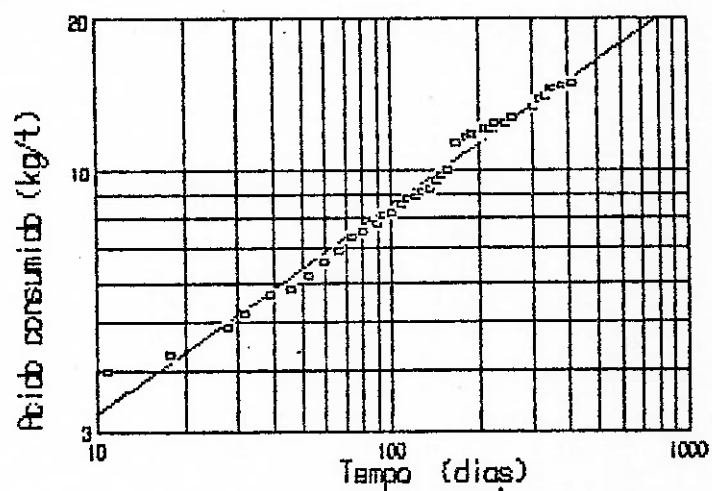


FIGURA 42 - AJUSTE DE RETA SOBRE OS PONTOS DO ENSAIO 2C

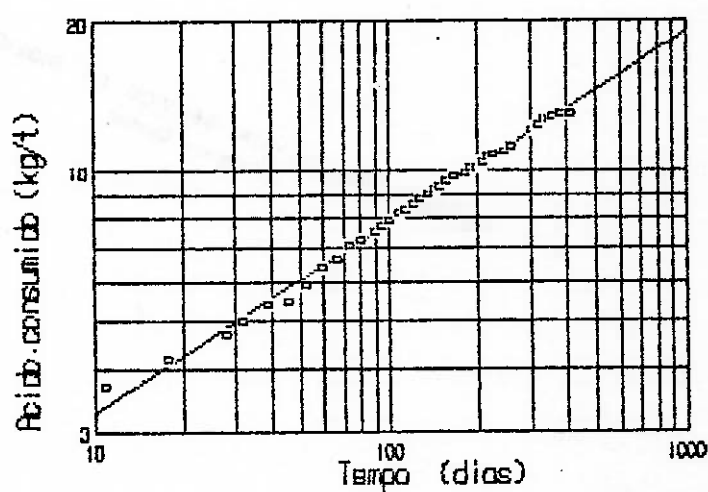


FIGURA 43 - AJUSTE DE RETA SOBRE OS PONTOS DO ENSAIO 2D

A tabela 32 apresenta as equações das retas adaptadas aos pontos experimentais de consumo de ácido dos 14 ensaios realizados. A equação é apresentada na forma :

$$Y = A + B \cdot (X)$$

onde :

$Y = \log$ (consumo de ácido)

$X = \log$ (tempo)

TABELA 32
EQUAÇÕES DAS RETAS ADAPTADAS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS DE
CONSUMO DE ÁCIDO DOS ENSAIOS EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

ENSAIO	EQUAÇÃO	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2)
1A	$Y = 0,13783 + 0,36924 X$	0,99558
1C	$Y = 0,02272 + 0,43364 X$	0,99210
1D	$Y = 0,04916 + 0,41552 X$	0,99332
2A	$Y = 0,32944 + 0,27327 X$	0,98580
2C	$Y = 0,09611 + 0,41683 X$	0,98646
2D	$Y = 0,14019 + 0,37881 X$	0,99503

Analisando-se estas equações, verifica-se que as inclinações das retas correspondentes são sempre maiores no grupo 1, indicando que as reações são aceleradas pela temperatura. Por sua vez, dentro do mesmo grupo, verifica-se que as menores inclinações cabem aos ensaios inoculados, as inclinações intermediárias aos ensaios com flora natural e as maiores inclinações aos ensaios com formol. Isto caracteriza nitidamente o resultado da ação bacteriana na produção de ácido pela oxidação dos sulfetos. As vazões de lixívia aparentemente não interferiram no consumo de ácido, nem a troca de lixívia.

A presença de pirita é altamente positiva, pois é capaz de gerar praticamente todo o ácido necessário para manter o pH na faixa requerida.

5.2.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE

A análise dos resultados referentes à solubilização de cobre segue o mesmo procedimento adotado para o consumo de ácido.

A tabela 33 apresenta o cálculo dos valores experimentais médios para os ensaios do grupo 1A. A figura 44 mostra os pontos

médios experimentais, a curva extrapolada sobre estes pontos e a velocidade de solubilização. A figura 45 mostra o ajuste de uma reta sobre os pontos experimentais médios, utilizando-se escala logarítmica para o tempo.

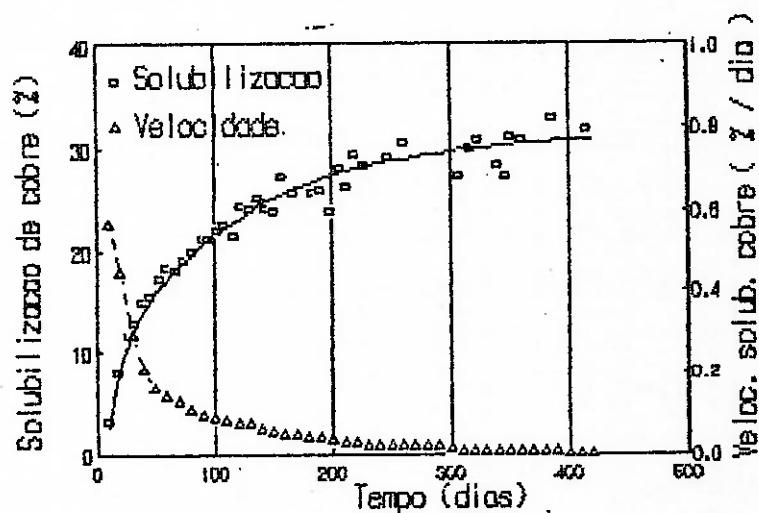


FIGURA 44 - SOLUBILIZAÇÃO E VELOCIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA OS ENSAIOS DO GRUPO 1A

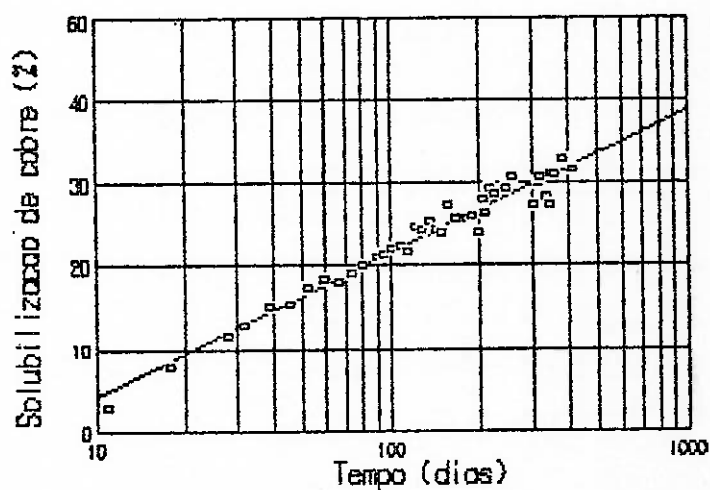


FIGURA 45 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS MÉDIOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DO GRUPO 1A

TABELA 33
SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE NOS ENSAIOS 1A

TEMPO (dias)	log(T)	ENS08	ENS09	ENS10	ENS11	ENS12	MEDIA (%)	DESVIO
		COBRE (%)	COBRE (%)	COBRE (%)	COBRE (%)	COBRE (%)		
11	1,04	3,2	3,5	2,8	3,1	3,0	3,11	0,21
18	1,26	8,1	9,5	8,3	4,8	8,3	7,81	1,59
28	1,45	11,2	12,1	11,2	11,6	11,6	11,54	0,30
32	1,51	13,0	13,0	13,8	12,9	12,2	12,99	0,50
39	1,59	15,6	15,2	14,8	15,1	15,2	15,17	0,25
46	1,66	15,8	15,1	16,2	16,2	14,2	15,49	0,75
53	1,72	17,6	17,3	20,0	17,6	14,4	17,39	1,77
60	1,78	19,5	18,7	18,7	19,0	16,6	18,50	1,02
67	1,83	19,4	17,4	18,6	18,9	16,9	18,26	0,95
74	1,87	20,5	19,1	20,6	19,7	16,8	19,31	1,38
81	1,91	22,4	19,5	20,4	20,7	17,4	20,08	1,63
91	1,96	23,9	21,2	21,5	21,2	18,4	21,23	1,73
95	1,98	22,6	20,7	22,6	22,1	18,7	21,34	1,50
102	2,01	24,5	20,8	23,3	22,8	19,0	22,08	1,97
109	2,04	25,3	21,1	22,8	23,8	20,0	22,61	1,88
116	2,06	24,5	20,6	22,8	22,1	18,3	21,66	2,08
123	2,09	28,7	23,6	24,6	24,1	21,6	24,53	2,34
130	2,11	27,5	23,0	24,5	24,7	21,8	24,31	1,93
137	2,14	29,1	23,6	26,7	25,4	22,4	25,42	2,34
144	2,16	27,9	23,2	24,7	24,2	21,6	24,32	2,07
151	2,18	26,9	22,9	24,9	24,3	21,6	24,13	1,81
158	2,20	27,8	25,1	26,3	26,0	31,4	27,32	2,21
168	2,23	29,9	25,4	24,8	25,7	23,1	25,76	2,26
184	2,26	29,9	24,1	26,7	24,7	23,8	25,84	2,26
191	2,28	29,5	25,3	26,9	25,3	23,8	26,16	1,92
199	2,30	27,8	23,7	23,4	24,6	20,9	24,10	2,23
207	2,32	31,8	25,7	27,0	32,5	23,1	28,18	3,56
212	2,33	31,1	24,4	26,9	27,0	23,1	26,50	2,75
219	2,34	34,1	28,8	31,5	27,4	25,0	29,37	3,18
227	2,36	32,3	26,4	28,6	28,5	26,9	28,56	2,08
247	2,39	34,5	29,5	29,7	25,8	26,9	29,29	3,01
261	2,42	39,5	28,9	30,6	27,3	26,3	30,54	4,71
308	2,49	31,9	28,3	21,3	28,6	27,2	27,47	3,45
317	2,50	33,3	28,3	31,5	29,1	28,3	30,10	1,98
324	2,51	34,8	29,7	32,5	28,5	28,2	30,75	2,53
340	2,53	30,5	28,6	28,7	27,6	27,3	28,52	1,11
347	2,54	30,1	26,0	27,6	25,4	27,5	27,31	1,64
352	2,55	35,6	29,9	31,0	30,7	28,0	31,04	2,50
361	2,56	35,0	30,4	30,5	NA	27,9	NA	NA
387	2,59	38,5	30,1	32,9	34,9	28,7	33,03	3,49
416	2,62	34,4	27,7	35,2	32,7	29,0	31,80	2,95

A figura 46 mostra a tentativa de ajuste de uma reta pelos pontos extrapolados. Esta tentativa, que alcançou sucesso para o consumo de ácido, não dá bons resultados na solubilização de cobre. A figura 47 mostra que não é possível adaptar-se uma reta aos pontos médios experimentais quando se utiliza escala logarítmica no eixo das ordenadas ou em ambos os eixos ao mesmo tempo.

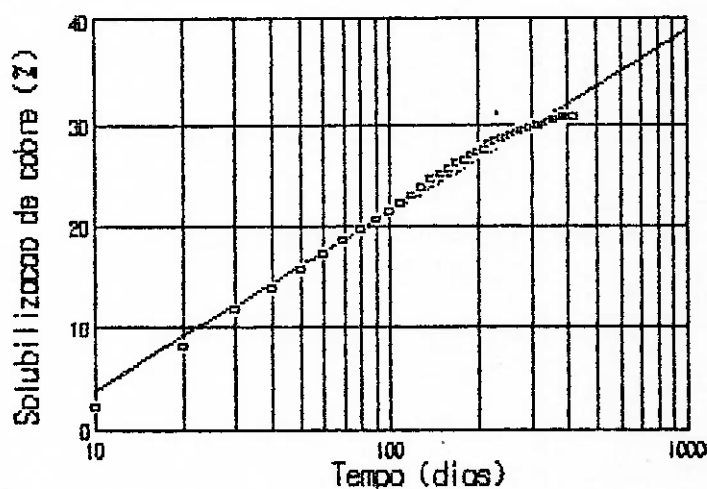


FIGURA 46 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS DA CURVA EXTRAPOLADA DO ENSAIO 1A

Nestes ensaios, a troca de lixívia e as diferentes vazões de lixívia empregadas não apresentaram influências mensuráveis sobre a solubilização de cobre.

Os ensaios do grupo 1B apresentaram resultados peculiares. Eles serão analisados individualmente.

O ensaio 13 continha 375 g de pirita e não teve sua lixívia trocada. A figura 48 apresenta os resultados obtidos. Nota-se um ajuste não muito bom, principalmente devido à grande dispersão dos resultados correspondentes às últimas amostras analisadas. A solubilização de cobre atingiu cerca de 34 % em 400 dias.

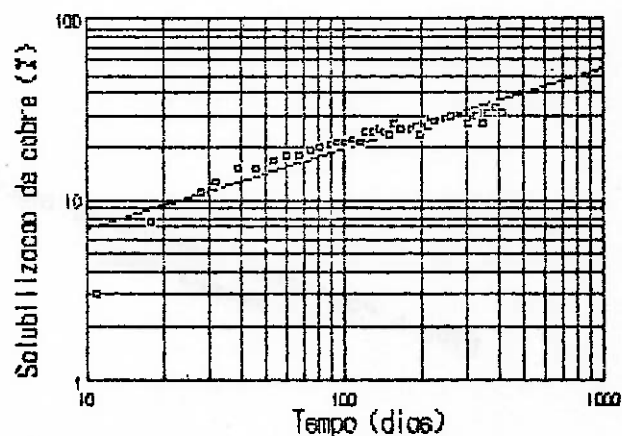
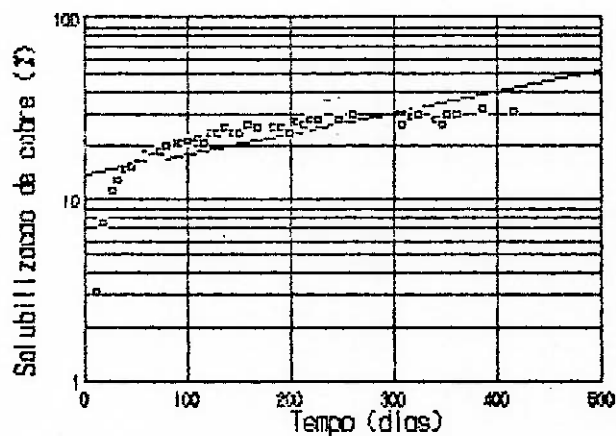


FIGURA 47 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS EXPERIMENTAIS
MÉDIOS DOS ENSAIOS 1A

O ensaio 14 continha 700 g de pirita e teve sua lixívia trocada. A figura 49 apresenta os resultados obtidos. O ajuste da reta é melhor que no ensaio 13. A dispersão dos últimos pontos é menor e a solubilização chegou a 41 % em 400 dias, 7 % a mais que no ensaio 13.

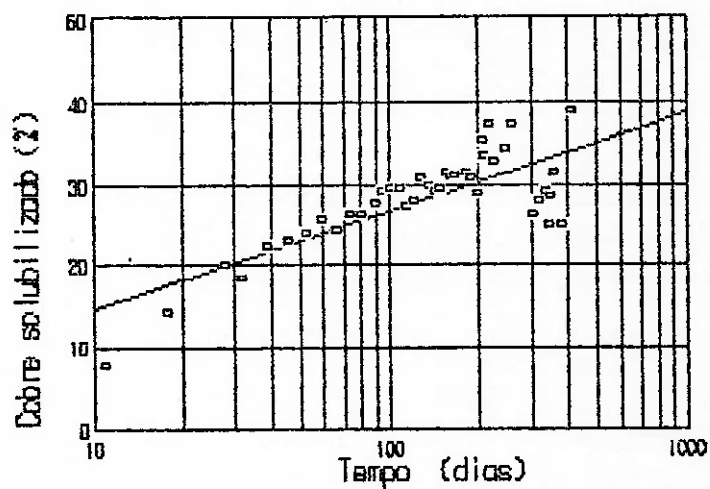


FIGURA 48 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS
EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 13 (1B)

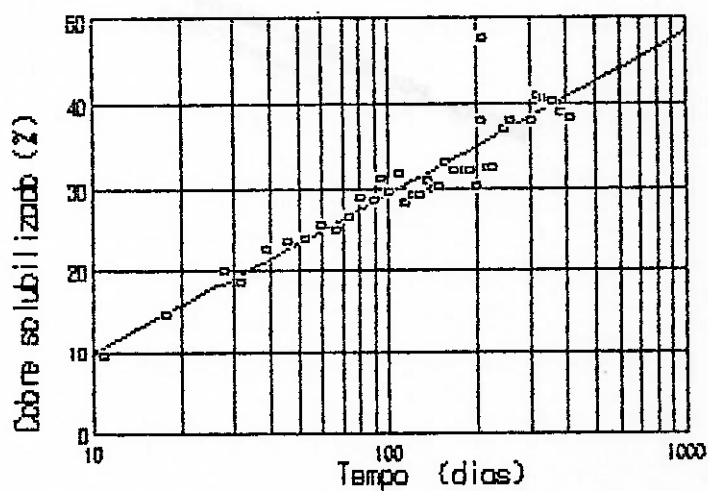


FIGURA 49 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS
EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 14

Acreditava-se a princípio que a dispersão dos resultados correspondentes aos últimos pontos seria devida à grande

quantidade de ferro presente na lixívia, cerca de 3 g/l, que interferia nos resultados analíticos de cobre por iodometria.

Quando a lixívia foi trocada, a partir do 220^o dia, as concentrações de cobre na lixívia estavam no mesmo nível em ambos os ensaios. A partir da troca de lixívia, a concentração de cobre no ensaio 14 recomeçou a aumentar, ao passo que manteve-se no mesmo patamar no ensaio 13. Isto sugere que a troca de lixívia teve efeito positivo sobre a solubilização de cobre no ensaio 14, ao mesmo tempo que sugere que a concentração de ferro total atingiu um nível tal que inibiu a ação bacteriana.

Os ensaios do grupo 1C, com formol, apresentaram uma peculiaridade. Como estes experimentos foram realizados a 30 °C e o formaldeído tem alta pressão de vapor, sua evaporação foi rápida. Após cerca de 100 dias sua influência estava totalmente eliminada e as bactérias haviam se reproduzido a um número tal que seu efeito podia ser notado, tanto na solubilização de cobre, quanto na variação do Eh. Isto pode ser facilmente notado na figura 28 para o ensaio 15 e na figura 29 para o ensaio 16. O ensaio 2C (ensaio 20), também com formaldeído, mas em temperatura menor (23 °C), não sofreu esse efeito, como se pode notar na figura 33. Por esta razão, na comparação final dos resultados de solubilização de cobre, considerou-se como ensaio padrão para a presença de formaldeído, o ensaio 2C (ensaio 20). A tentativa de adaptação de uma reta aos pontos experimentais deste ensaio é mostrada nas figuras 50, 51 e 52. Nota-se que o melhor resultado é obtido na figura 52. Há duas outras opções: a adaptação de duas retas aos pontos ou a adaptação de um polinômio. A figura 53 apresenta a adaptação de um polinômio de 4^o grau aos pontos extrapolados do ensaio. A figura 54 apresenta o ajuste de duas retas diretamente sobre os pontos experimentais, sendo uma até 191 dias e outra a partir de 207 dias.

O ajuste de duas retas parece ser o que alcança o melhor resultado analítico. Fisicamente porém, é difícil que o fenômeno siga tal comportamento.

Na figura 28, ensaio 15, a curva de variação da concentração de cobre mostra uma queda a partir do ponto onde se acrescentou formol. Fisicamente isto não poderia ocorrer, já que não se retirou cobre da solução. Como optou-se pelo ensaio 20 como ensaio

padrão para os experimentos com formol, não vamos nos deter em analisar o que pode ter ocorrido para que os pontos experimentais apresentassem tal comportamento.

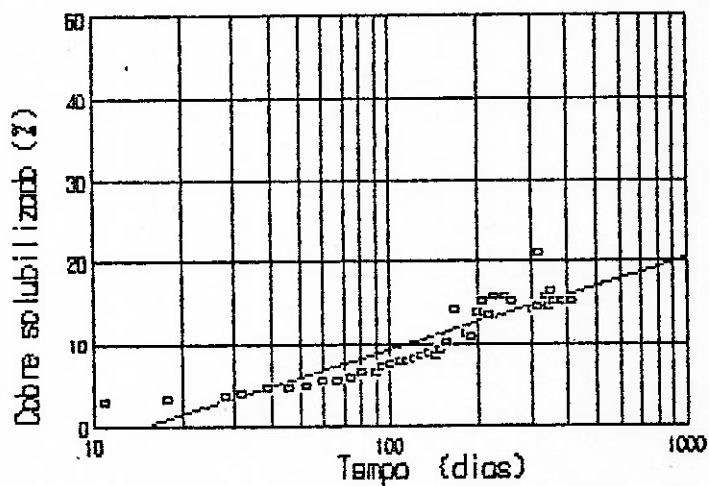


FIGURA 50 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 2C

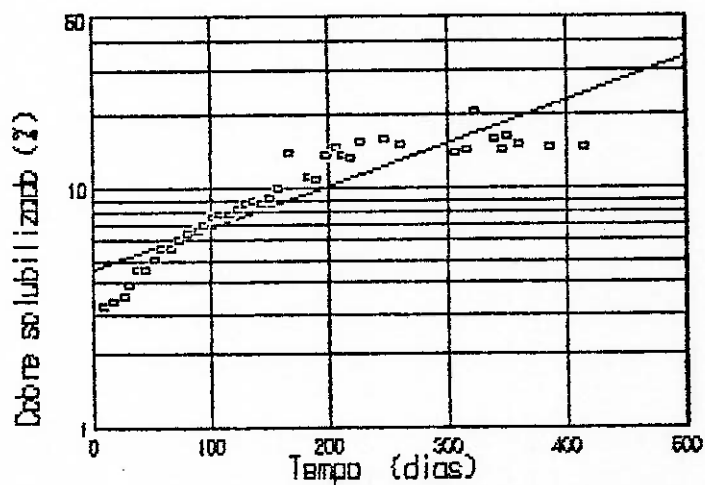


FIGURA 51 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 2C

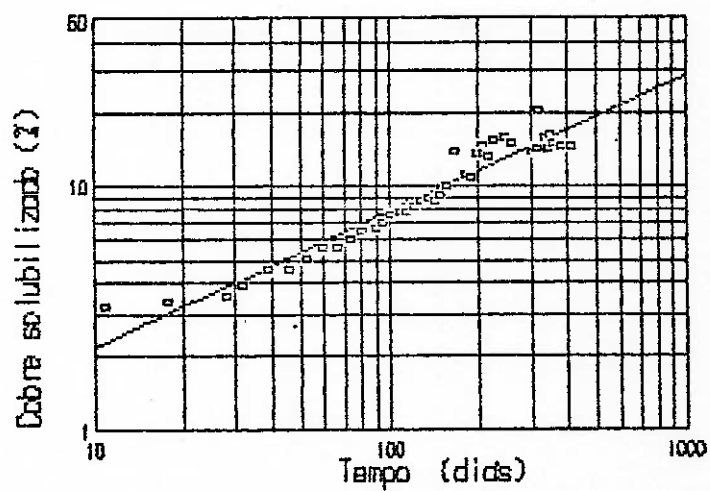


FIGURA 52 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS
EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 2C

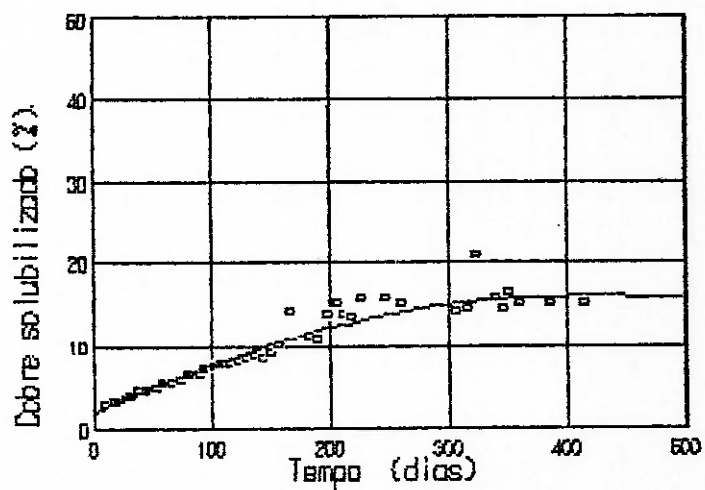


FIGURA 53 - AJUSTE DE POLINÔMIO AOS PONTOS
EXTRAPOLADOS DO ENSAIO 2C

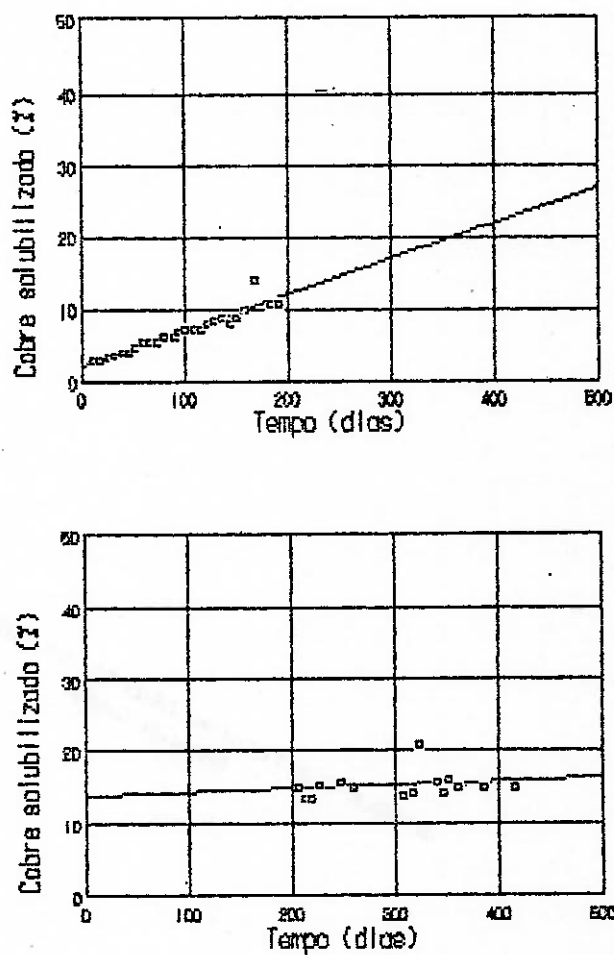


FIGURA 54 - AJUSTE DE DUAS RETAS AOS PONTOS
EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 2C

Conclui-se que o ajuste que melhor descreve o comportamento físico seja o polinômio de 4^o grau da figura 53. O ajuste forneceu a seguinte equação:

$$Y = A + BX + CX^2 + DX^3 + EX^4$$

onde:

$$A = 2,09912$$

$$B = 6,004 \times 10^{-2}$$

$$C = -2,260 \times 10^{-5}$$

$$D = -1,635 \times 10^{-7}$$

$$E = 1,551 \times 10^{-10}$$

Os ensaios do grupo 1D (ensaios 17 e 18) serão analisados como um único. O cálculo dos valores médios e desvios são mostrados na tabela 34 e o ajuste da reta aos pontos médios experimentais é mostrado na figura 55. Os ajustes de retas aos pontos experimentais dos ensaios 2A e 2D são mostrados respectivamente nas figuras 56 e 57.

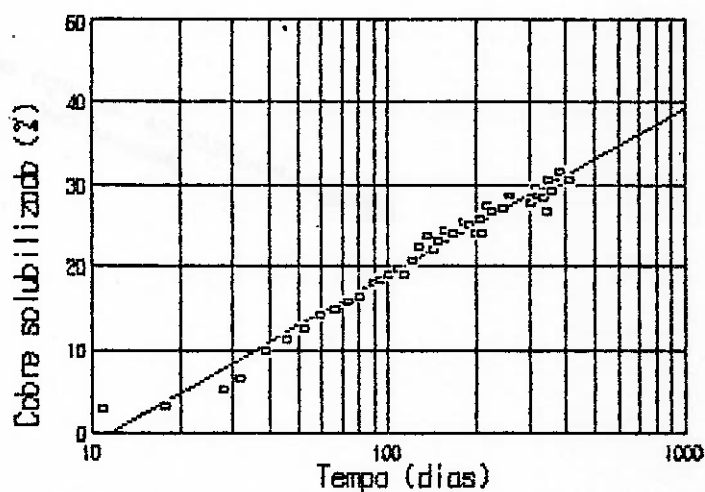


FIGURA 55 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS
EXPERIMENTAIS MÉDIOS DOS ENSAIOS 1D

TABELA 34
SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE NOS ENSAIOS 1D

TEMPO (dias)	log(T)	ENS17	ENS18	MEDIA	DESVIO
		COBRE (%)	COBRE (%)		
11	1,04	3,2	2,8	3,00	0,24
18	1,26	3,6	3,3	3,44	0,16
28	1,45	6,0	4,8	5,43	0,60
32	1,51	7,7	5,7	6,70	1,00
39	1,59	11,0	8,9	9,97	1,02
46	1,66	12,3	9,9	11,11	1,23
53	1,72	14,1	10,8	12,47	1,65
60	1,78	15,5	13,0	14,24	1,28
67	1,83	16,2	14,0	15,06	1,10
74	1,87	17,4	14,5	15,95	1,43
81	1,91	17,8	15,2	16,51	1,33
91	1,96	18,9	17,4	18,14	0,76
95	1,98	19,6	17,2	18,41	1,17
102	2,01	19,9	18,3	19,07	0,79
109	2,04	20,5	18,9	19,74	0,80
116	2,06	20,0	18,4	19,23	0,81
123	2,09	21,4	20,5	20,97	0,43
130	2,11	23,2	21,9	22,55	0,63
137	2,14	23,0	24,5	23,76	0,76
144	2,16	21,7	22,5	22,10	0,38
151	2,18	22,6	23,5	23,06	0,41
158	2,20	23,7	25,2	24,46	0,77
168	2,23	23,9	24,0	23,95	0,01
184	2,26	25,8	24,8	25,32	0,51
191	2,28	25,2	24,9	25,07	0,15
199	2,30	24,5	23,7	24,10	0,38
207	2,32	23,8	27,6	25,73	1,92
212	2,33	22,5	26,0	24,24	1,72
219	2,34	25,8	28,7	27,25	1,50
227	2,36	26,6	26,6	26,58	0,03
247	2,39	26,3	28,0	27,10	0,85
261	2,42	27,5	29,7	28,59	1,14
308	2,49	28,2	27,1	27,62	0,53
317	2,50	29,6	29,6	29,57	0,02
324	2,51	28,0	29,6	28,77	0,82
340	2,53	28,4	28,1	28,24	0,11
347	2,54	27,9	25,6	26,72	1,13
352	2,55	28,9	32,2	30,52	1,67
361	2,56	29,3	29,7	29,46	0,21
387	2,59	30,3	33,3	31,76	1,51
416	2,62	29,5	31,9	30,68	1,23

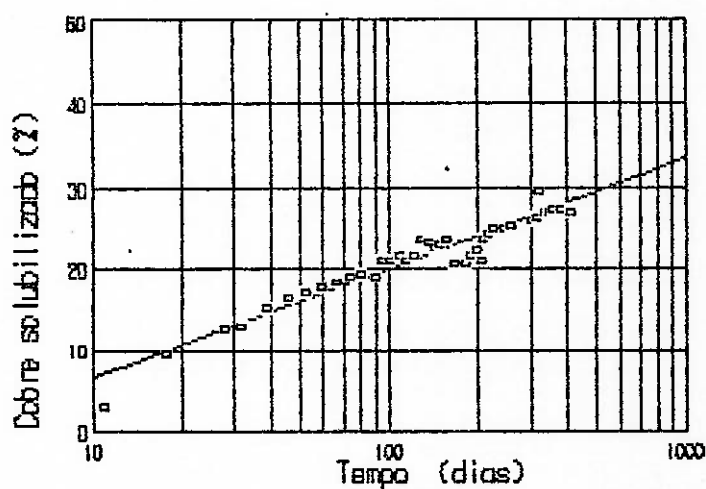


FIGURA 56 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS
EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 2A

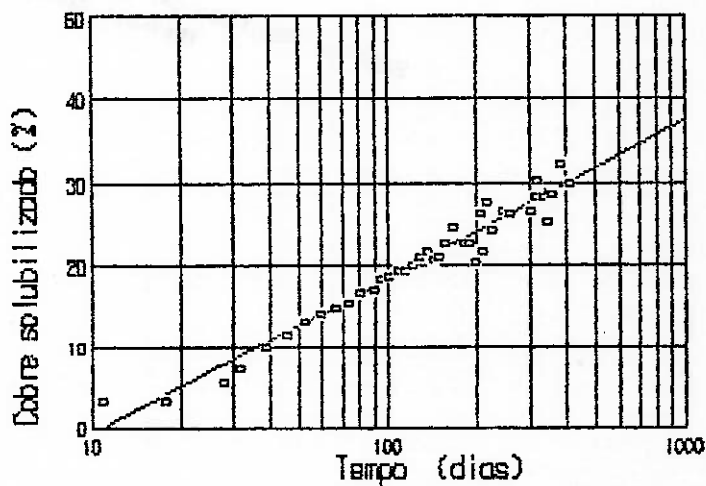


FIGURA 57 - AJUSTE DE RETA AOS PONTOS
EXPERIMENTAIS DO ENSAIO 2D

A tabela 35 apresenta, para comparação, as equações das retas adaptadas aos pontos experimentais ou pontos médios experimentais de solubilização de cobre.

As equações são apresentadas na forma:

$$Y = A + BX$$

onde:

X = log (solubilização de cobre)

TABELA 35
EQUAÇÕES DAS RETAS ADAPTADAS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS DE
SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE DOS ENSAIOS EM COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

ENSAIO	EQUAÇÃO	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R ²)
1A	Y = -13,16971 + 17,35824 X	0,96596
1B (13)	Y = 2,38384 + 12,17668 X	0,61357
1B (14)	Y = -9,59934 + 19,42794 X	0,88215
1D	Y = -21,49127 + 20,17483 X	0,97588
2A	Y = -6,87972 + 13,42256 X	0,93274
2D	Y = -19,82657 + 19,08253 X	0,96056

Os coeficientes de correlação apresentados na tabela 35 mostram que o ajuste de uma reta aos pontos experimentais foi pobre, notadamente os dos ensaios 13 e 14, com pirita.

O melhor resultado global foi alcançado pelo ensaio 14, com 750 g de pirita, onde se obteve cerca de 42 % de extração em 416 dias, de acordo com a figura 49. A presença de quantidades elevadas de ferro em solução pode ter contribuído para isto. Conforme a equação 23 da Revisão Bibliográfica, os íons férricos são capazes de oxidar os sulfetos de cobre, gerando sulfato de cobre. Porém, a ação bacteriana fica clara quando se observa o ensaio 13, também com grande quantidade de ferro em solução e com extração pior que o ensaio 14. A troca de lixívia, eliminando da solução, ao menos por um período, o alto teor de ferro, parece ter contribuído para a boa extração do ensaio 14.

Comparando-se os resultados dos ensaios dos sub-grupos A (inoculados) e D (flora bacteriana natural) verifica-se que as maiores velocidades globais pertencem ao grupo D, que mostram as

maiores inclinações das retas. Porém, as velocidades iniciais deste grupo são bem menores, como pode ser verificado nas figuras 45 e 55 para o grupo 1 e figuras 56 e 57 para o grupo 2. Os ensaios do grupo D (figuras 55 e 57) apresentam, nos primeiros 30 dias de experimento, uma fase de ativação da presença bacteriana que não é verificada nos ensaios do grupo A (figuras 45 e 56).

Numa análise global destes resultados, verifica-se que as diferentes vazões de lixívia aparentemente não influenciaram os resultados; o único indício do efeito da troca de lixívia foi verificado no ensaio 14; a presença de pirita foi positiva na solubilização de cobre, se não por aumentar a quantidade de íons férricos que podem atingir um nível tóxico para as bactérias, ao menos por eliminar a adição de ácido ao processo; a presença de formol foi positiva em inibir a ação bacteriana; a utilização de inóculo só é mais efetiva que a ativação da flora bacteriana natural do minério nas primeiras semanas de ensaio; a influência da temperatura foi positiva, pois as velocidades de solubilização nos ensaios do grupo 1 são maiores que as do grupo 2.

5.2.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE SOLUBILIZAÇÃO DE FERRO

A concentração de ferro total na lixívia apresentou quatro comportamentos distintos, correspondentes aos grupos A, B, C e D dos ensaios.

Os ensaios do grupo 1A, inoculados, mostraram como característica um rápido crescimento da concentração de ferro de zero (1^o dia) a um valor que no 11^o dia estava na faixa entre 0,14 e 0,27 kg/t minério. No 18^o dia, este valor estava na faixa entre 0,01 e 0,03 kg/t, permanecendo assim até a última análise realizada, no 219^o dia. O ensaio do grupo 2A tem comportamento semelhante, mas com valores ligeiramente superiores.

Os ensaios do grupo 1B apresentaram como característica uma concentração de ferro em valores muito mais elevados que os demais, durante todo o experimento, sendo que o ensaio 14, com 750 g de pirita, apresentou uma concentração bem maior que a do ensaio 13, com 325 g de pirita.

No ensaio padrão para o grupo C, ensaio 20, com formol e temperatura média de 23 °C, a concentração de ferro total é

ascendente, conforme mostra a figura 58. Tal comportamento deveria se repetir nos ensaios do grupo 1C, ensaios 15 e 16. De fato, tal comportamento se repete no ensaio 15 até o 81^o dia e no ensaio 16 até o 123^o dia. A partir daí, a presença bacteriana se faz sentir, com as concentrações de ferro baixando até valores próximos dos obtidos nos ensaios sem formol do grupo 1A e 1D. Como já citado anteriormente, isso ocorreu devido à evaporação do formol adicionado. Com adição frequente de formol a partir de quando se detectou o problema, a concentração de ferro sobe novamente, como se verifica no resultado da análise realizada no 219^o dia.

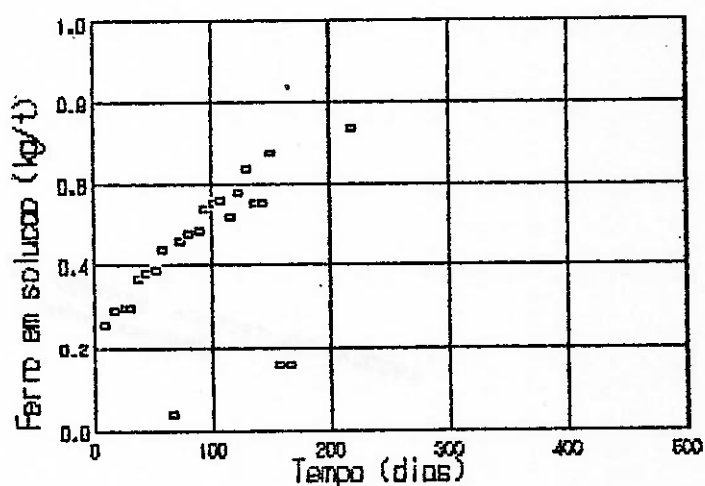


FIGURA 58 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL NO ENSAIO 20 (2C)

Nos ensaios do grupo D, com flora bacteriana natural, nota-se comportamento semelhante ao observado no grupo A. A diferença é que só entre o 18^o e o 28^o dias a concentração de ferro cai, ao passo que no grupo A isso já ocorria entre o 11^o e o 18^o dias.

5.2.5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE Eh

O potencial de óxido redução da lixívia, Eh, deveria vincular-se à concentração de íons férricos e ferrosos, conforme a equação 38 da Revisão Bibliográfica, já que se supõe ser este par

iônico o principal em ação nas reações de óxido-redução na lixiviação em curso. Infelizmente não foi possível determinar-se as concentrações experimentais destes íons, sendo determinado apenas o ferro total em solução. Desta forma, não se dispôs de informações nem sobre as espécies iônicas individuais, nem sobre a quantidade de ferro que se insolubilizou como jarosita.

Apesar disso, uma análise dos resultados de Eh mostra um comportamento que pode ser vinculado à variação da concentração de ferro total em solução, conforme se mostra a seguir.

Nos ensaios do grupo 1A, inoculados, o Eh parte de cerca de 500 mV no 11^o dia para cerca de 650 mV no 18^o dia. A partir daí e até cerca do 100^o dia, ele oscila entre 650 e 700 mV para em seguida estabilizar-se em cerca de 700 mV. O ensaio 2A tem comportamento semelhante, com o Eh estabilizando-se em cerca de 750 mV (figuras 21, 22, 23, 24, 25 e 32)

Nos ensaios do grupo 1B, com pirita, o Eh parte de 500 mV no 11^o dia para atingir valores ao redor de 700 mV entre o 11^o e o 18^o dias, mantendo-se nesse patamar até o final (figuras 26 e 27).

Nos ensaios do grupo C, com formol, temos dois comportamentos distintos. Nos do grupo 1C, o Eh mantém-se estável em torno de 500 mV até próximo do 100^o dia, quando então salta para cerca de 750 mV. Note-se que neste período há aumento na concentração de cobre e queda na concentração de ferro. Com a adição de formol após o 158^o dia, o Eh retoma o patamar dos 500 mV, indicando o fim da ação bacteriana intensa. No ensaio 2C, o Eh mantém-se no patamar de 500 mV do começo até o final, indicando que não houve ação bacteriana intensa (figuras 28, 29 e 33).

Nos ensaios do grupo D, com flora bacteriana natural, o comportamento é semelhante aos do grupo A. A diferença está em que não há ascensão brusca do Eh de 500 para 700 mV. A ascensão é lenta, oscilando entre 600 e 700 mV, até a estabilização em torno de 700 mV. Isso indica que a ação bacteriana foi mais lenta no início do processo (figuras 30, 31 e 34).

Há algumas particularidades nas curvas de Eh que não se conseguiu explicar. Note-se que nos ensaios do grupo 1A (figuras 21, 22, 23 e 24), há uma queda no valor do Eh entre o 74^o e o 95^o dias, exatamente antes da estabilização definitiva em torno de 700

mV. Esse comportamento se repete para os ensaios do grupo B (figuras 30, 31 e 34) mas não ocorre no ensaio 2A (figura 32). Outra particularidade é a ascensão do Eh de cerca de 700 mV para cerca de 800 mV no ensaio 13, do grupo 1B (figura 26). Isso não se repete no ensaio 14, também do grupo 1B. Tais particularidades talvez pudessem ser explicadas caso se tivessem informações sobre a concentração de íons férricos e ferrosos e nesse sentido buscou-se levantar teoricamente essas concentrações, através da equação 38 da Revisão Bibliográfica, reproduzida abaixo, e do fato de que a concentração de ferro total é a soma das concentrações individuais dos íons férricos e ferrosos.

$$E_h = E^{\circ} + \frac{2,3 * R * T}{n * F} \cdot \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \quad (38)$$

$$[Fe \text{ total}] = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] \quad (53)$$

Se fizermos:

$$C = 10 \left(\frac{(E_h - E^{\circ}) \cdot n \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \right) \quad (54)$$

então:

$$[Fe^{2+}] = [Fe \text{ total}] \cdot \left(\frac{1}{1 + C} \right) \quad (55)$$

$$[Fe^{3+}] = [Fe \text{ total}] \cdot \left(\frac{C}{1 + C} \right) \quad (56)$$

Com base nestas equações, calcularam-se as concentrações das espécies iônicas Fe^{2+} e Fe^{3+} em cada ponto. Para isto,

utilizaram-se os seguintes valores (34, 35) :

$$E^{\circ} = 0,746 \text{ V} \quad n = 1 \quad F = 23.060 \text{ cal/V} \quad R = 1,987 \text{ cal/K}$$

T = 303 K (ensaios 8 a 18) ou 296 K (ensaios 19 a 21)

[Fe] = molar

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 36 a 38 e nas figuras 59 a 62. Analisando-se estes resultados, verificam-se quatro comportamentos diferentes, conforme o grupo de ensaios estudado. Os ensaios do grupo A (inoculados, figura 59) apresentam uma concentração de Fe^{2+} praticamente constante durante todo o experimento e uma concentração de Fe^{3+} oscilante a princípio e que se estabiliza a partir do 100^o dia. Esta é, aliás, a mesma oscilação apresentada pelo Eh. A partir da estabilização, as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} seguem praticamente com valores iguais até à última análise realizada.

TABELA 36 - CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} E Fe^{3+} PREVISTAS PELA EQUAÇÃO DE NERNST NOS ENSAIOS 8 A 12

TEMPO (dias)	ENSAIO 08		ENSAIO 09		ENSAIO 10		ENSAIO 11		ENSAIO 12	
	Fe2+	Fe3+	Fe2+	Fe3+	Fe2+	Fe3+	Fe2+	Fe3+	Fe2+	Fe3+
	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)
11	6,4E-03	2,5E-07	1,1E-03	6,5E-08	1,0E-02	5,8E-07	7,4E-03	3,6E-07	1,2E-02	6,2E-07
18	5,4E-04	2,1E-05	1,3E-04	9,0E-06	7,5E-04	2,4E-05	8,0E-04	5,5E-05	8,3E-04	8,7E-05
28	4,1E-04	1,4E-05	4,9E-05	2,6E-06	4,3E-04	5,6E-06	3,9E-04	1,6E-05	5,7E-04	1,4E-05
32	3,8E-04	3,2E-05	5,8E-05	7,6E-06	4,8E-04	5,0E-05	5,7E-04	7,2E-05	5,8E-04	8,8E-05
39	4,9E-04	4,2E-05	6,9E-05	9,4E-06	6,1E-04	6,4E-05	5,7E-04	6,4E-05	6,0E-04	8,9E-05
46	3,2E-04	6,8E-06	6,1E-05	4,2E-06	4,7E-04	1,3E-05	3,8E-04	2,6E-05	4,1E-04	1,7E-05
53	4,8E-04	4,1E-05	8,3E-05	1,9E-05	6,8E-04	8,0E-05	6,2E-04	8,7E-05	5,2E-04	6,8E-05
60	7,0E-04	2,3E-04	9,5E-05	6,2E-05	9,0E-04	3,4E-04	6,9E-04	2,5E-04	6,5E-04	3,4E-04
67	4,4E-04	1,2E-04	7,5E-05	4,4E-05	5,4E-04	1,8E-04	6,1E-04	2,1E-04	5,7E-04	1,9E-04
74	4,6E-04	1,3E-05	9,5E-05	9,9E-06	6,2E-04	2,2E-05	6,4E-04	2,7E-05	6,9E-04	4,1E-05
81	4,2E-04	1,2E-05	8,2E-05	6,0E-06	5,5E-04	1,8E-05	5,5E-04	1,9E-05	6,0E-04	2,4E-05
91	4,0E-04	6,3E-06	7,8E-05	1,8E-06	5,2E-04	4,0E-06	8,7E-04	2,1E-05	6,4E-04	7,4E-06
95	3,9E-04	7,5E-05	6,5E-05	2,8E-05	3,9E-04	1,3E-04	5,3E-04	2,1E-04	5,6E-04	1,3E-04
102	4,9E-04	1,1E-04	7,0E-05	3,6E-05	5,8E-04	2,2E-04	5,7E-04	2,2E-04	6,4E-04	1,7E-04
109	4,7E-04	1,8E-04	7,1E-05	5,2E-05	5,7E-04	2,4E-04	7,4E-04	4,2E-04	8,4E-04	2,2E-04
116	5,6E-04	2,4E-04	6,7E-05	5,1E-05	5,3E-04	2,5E-04	5,8E-04	3,0E-04	5,9E-04	2,8E-04
123	1,0E-03	4,5E-04	1,0E-04	7,0E-05	1,5E-03	6,3E-04	1,2E-03	7,7E-04	1,4E-03	7,3E-04
130	7,1E-04	2,2E-04	7,4E-05	3,6E-05	6,2E-04	1,6E-04	6,7E-04	2,6E-04	6,6E-04	1,7E-04
137	6,7E-04	3,1E-04	8,3E-05	5,3E-05	6,3E-04	2,3E-04	6,4E-04	3,4E-04	6,7E-04	2,9E-04
144	6,4E-04	3,0E-04	7,2E-05	3,7E-05	6,3E-04	2,7E-04	6,5E-04	3,0E-04	6,0E-04	2,3E-04
151	7,5E-04	3,0E-04	8,2E-05	5,0E-05	6,0E-04	2,4E-04	5,0E-04	3,4E-04	6,5E-04	2,4E-04
158	2,3E-04	9,4E-05	3,5E-05	1,5E-05	0,0E+00	0,0E+00	2,7E-04	1,1E-04	3,1E-04	1,2E-04
168	2,4E-04	8,4E-05	3,5E-05	1,5E-05	0,0E+00	0,0E+00	3,0E-04	8,1E-05	3,5E-04	7,9E-05
219	9,2E-04	1,4E-04	1,1E-04	2,0E-05	8,9E-04	2,0E-04	8,6E-04	1,4E-04	9,8E-04	1,4E-04

TABELA 37
 CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} E Fe^{3+} PREVISTAS PELA EQUAÇÃO DE NERNST
 NOS ENSAIOS 13 A 16

TEMPO (dias)	ENSAIO 13		ENSAIO 14		ENSAIO 15		ENSAIO 16	
	Fe2+	Fe3+	Fe2+	Fe3+	Fe2+	Fe3+	Fe2+	Fe3+
	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)	(M)
11	1,2E-01	5,8E-06	2,0E-01	7,8E-06	8,7E-03	6,0E-07	9,7E-03	4,2E-07
18	6,7E-02	2,2E-02	1,0E-01	1,3E-02	1,4E-02	9,8E-07	1,2E-02	6,6E-07
28	4,1E-02	1,6E-02	1,6E-01	4,0E-02	1,7E-02	1,2E-06	1,1E-02	5,6E-07
32	4,6E-02	3,2E-02	6,4E-03	3,3E-03	1,6E-02	2,0E-06	1,1E-02	9,5E-07
39	7,9E-02	1,6E-02	7,6E-03	2,2E-03	1,8E-02	2,1E-06	1,3E-02	8,5E-07
46	7,7E-02	2,7E-02	1,2E-01	4,5E-02	1,7E-02	2,8E-06	1,2E-02	7,0E-07
53	9,5E-02	2,3E-02	1,2E-02	7,7E-04	1,7E-02	1,2E-06	1,1E-02	5,3E-07
60	5,4E-02	7,9E-02	3,0E-01	1,8E-01	1,9E-02	1,5E-06	1,7E-02	1,1E-06
67	7,1E-02	7,1E-02	1,2E-01	7,2E-02	1,9E-02	2,8E-06	1,4E-02	1,7E-06
74	1,1E-01	3,9E-02	4,4E-01	7,8E-02	2,0E-02	2,5E-06	1,4E-02	1,2E-06
81	8,5E-02	5,8E-02	3,6E-01	9,5E-02	1,9E-02	3,2E-06	1,3E-02	1,3E-06
91	8,6E-02	7,4E-02	2,6E-02	1,2E-02	6,7E-03	2,6E-06	1,4E-02	2,1E-06
95	8,1E-02	7,8E-02	4,2E-01	1,8E-01	6,8E-03	1,4E-06	1,4E-02	1,6E-06
102	1,1E-01	5,5E-02	4,4E-01	1,3E-01	9,0E-03	2,3E-06	1,3E-02	1,8E-06
109	7,9E-02	8,5E-02	6,6E-02	4,3E-02	9,6E-03	4,3E-06	1,5E-02	2,2E-06
116	9,5E-02	4,6E-02	3,2E-01	1,7E-01	7,0E-03	9,6E-06	1,5E-02	3,6E-06
123	1,1E-01	4,8E-02	4,8E-01	1,2E-01	4,5E-03	7,2E-06	1,6E-02	2,3E-06
130	9,7E-02	7,1E-02	4,3E-01	1,4E-01	2,5E-03	1,1E-03	5,2E-03	8,5E-04
137	8,5E-02	6,2E-02	4,2E-01	1,1E-01	1,5E-03	2,1E-03	1,8E-03	2,0E-03
144	6,6E-02	7,1E-02	3,7E-01	1,4E-01	1,6E-03	2,3E-03	2,1E-03	2,2E-03
151	9,7E-02	6,6E-02	9,3E-02	2,5E-02	1,5E-03	2,8E-03	2,1E-03	2,1E-03
158	2,2E-02	2,5E-02	7,9E-02	3,8E-02	1,3E-03	2,0E-03	1,4E-03	2,2E-03
168	3,4E-02	1,3E-02	7,9E-02	3,8E-02	3,3E-03	2,0E-06	3,6E-03	1,9E-06
219	8,4E-02	3,9E-02	3,3E-01	1,2E-01	9,5E-03	4,6E-06	1,1E-02	3,7E-06

TABELA 38
 CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} E Fe^{3+} PREVISTAS PELA EQUAÇÃO DE NERNST
 NOS ENSAIOS 17 A 21

TEMPO (dias)	ENSAIO 17		ENSAIO 18		ENSAIO 19		ENSAIO 20		ENSAIO 21	
	Fe^{2+} (M)	Fe^{3+} (M)	Fe^{2+} (M)	Fe^{3+} (M)	Fe^{2+} (M)	Fe^{3+} (M)	Fe^{2+} (M)	Fe^{3+} (M)	Fe^{2+} (M)	Fe^{3+} (M)
11	1,1E-02	4,8E-07	9,1E-03	4,6E-07	1,6E-02	8,2E-07	1,2E-02	4,5E-07	1,2E-02	4,3E-07
18	1,2E-02	8,4E-07	1,2E-02	1,1E-06	2,6E-03	1,5E-03	1,3E-02	6,3E-07	1,3E-02	8,6E-07
28	6,3E-04	7,1E-06	2,9E-03	6,0E-06	8,1E-04	4,4E-05	1,3E-02	4,7E-07	7,4E-04	6,6E-06
32	5,5E-04	6,6E-06	5,3E-04	3,0E-05	8,6E-04	3,3E-04	1,3E-02	5,8E-07	7,6E-04	4,5E-05
39	6,4E-04	2,6E-05	6,2E-04	3,6E-05	1,1E-03	3,8E-04	1,7E-02	5,5E-07	7,4E-04	3,7E-05
46	5,1E-04	3,6E-06	7,0E-04	1,3E-05	9,1E-04	1,4E-04	1,7E-02	5,7E-07	6,0E-04	9,3E-06
53	5,9E-04	2,3E-05	5,7E-04	9,1E-05	1,0E-03	7,2E-04	1,7E-02	4,9E-07	7,2E-04	6,8E-05
60	6,5E-04	7,0E-05	6,5E-04	1,3E-04	2,6E-04	3,8E-04	1,9E-02	7,2E-07	8,9E-04	2,7E-04
67	5,8E-04	6,1E-05	6,0E-04	9,8E-05	1,1E-03	1,2E-03	1,9E-03	1,4E-07	7,1E-04	1,5E-04
74	5,8E-04	4,1E-06	6,7E-04	7,2E-06	1,8E-03	4,3E-04	2,1E-02	1,1E-06	7,7E-04	1,8E-05
81	5,5E-04	2,7E-06	6,4E-04	9,7E-06	1,5E-03	4,1E-04	2,2E-02	1,4E-06	7,2E-04	1,7E-05
91	5,3E-04	7,8E-07	6,2E-04	2,0E-06	1,5E-03	2,1E-04	2,2E-02	2,7E-06	7,0E-04	2,7E-06
95	4,6E-04	8,2E-05	5,5E-04	1,1E-04	7,6E-04	9,6E-04	2,4E-02	2,1E-06	4,8E-04	2,1E-04
102	5,0E-04	1,4E-04	6,6E-04	1,2E-04	1,0E-03	1,2E-03	2,5E-02	2,3E-06	6,6E-04	3,8E-04
109	5,8E-04	2,4E-04	6,6E-04	1,9E-04	1,1E-03	1,4E-03	2,5E-02	3,0E-06	7,0E-04	6,2E-04
116	4,9E-04	2,1E-04	6,5E-04	1,6E-04	6,4E-04	7,5E-04	2,3E-02	2,5E-06	5,4E-04	7,1E-04
123	5,8E-04	1,4E-04	6,5E-04	1,3E-04	3,2E-03	7,3E-03	2,6E-02	2,0E-06	5,7E-04	5,3E-04
130	6,2E-04	1,4E-04	6,5E-04	2,3E-04	2,5E-03	4,4E-03	2,9E-02	2,4E-06	6,1E-04	4,3E-04
137	8,4E-04	3,5E-04	6,9E-04	4,7E-04	1,6E-03	2,5E-03	2,5E-02	4,1E-06	8,0E-04	1,1E-03
144	8,5E-04	4,3E-04	6,8E-04	6,1E-04	1,2E-03	1,2E-03	2,5E-02	3,6E-06	7,1E-04	6,3E-04
151	8,5E-04	3,5E-04	6,4E-04	4,5E-04	1,4E-03	1,5E-03	3,0E-02	4,1E-06	8,3E-04	8,3E-04
158	3,6E-04	1,4E-04	3,1E-04	2,1E-04	5,8E-04	7,0E-04	7,4E-03	1,6E-06	3,2E-04	3,2E-04
168	3,8E-04	1,2E-04	3,2E-04	2,0E-04	5,3E-04	7,5E-04	7,4E-03	4,1E-06	2,9E-04	3,5E-04
219	9,8E-04	9,1E-05	1,1E-03	1,3E-04	1,3E-03	6,2E-04	3,3E-02	3,0E-06	1,4E-03	7,9E-04

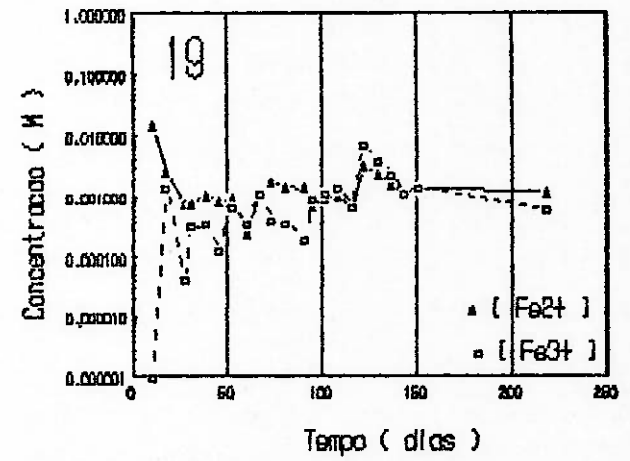
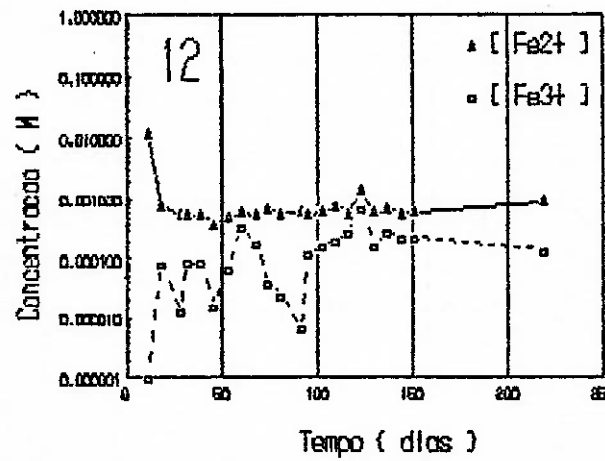
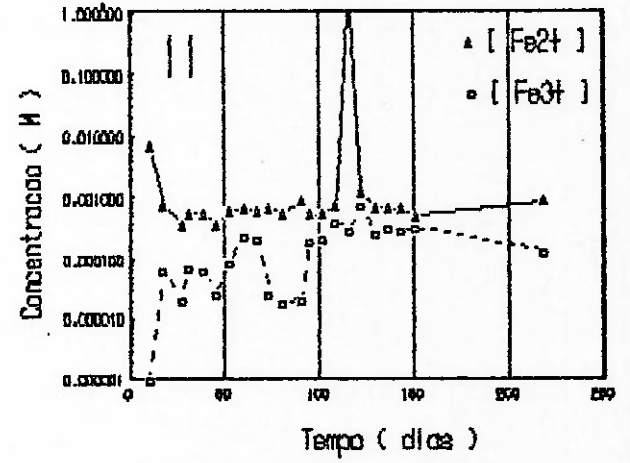
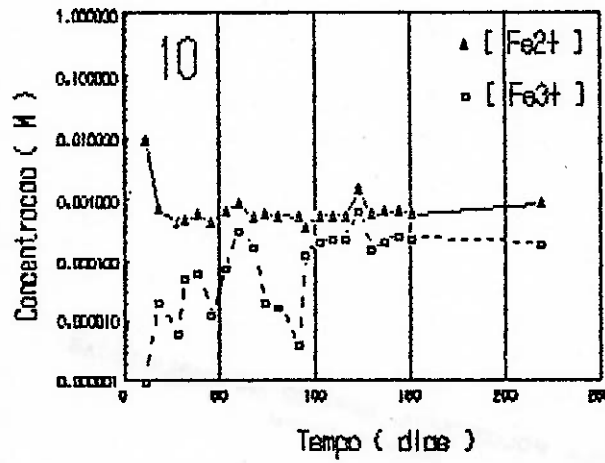
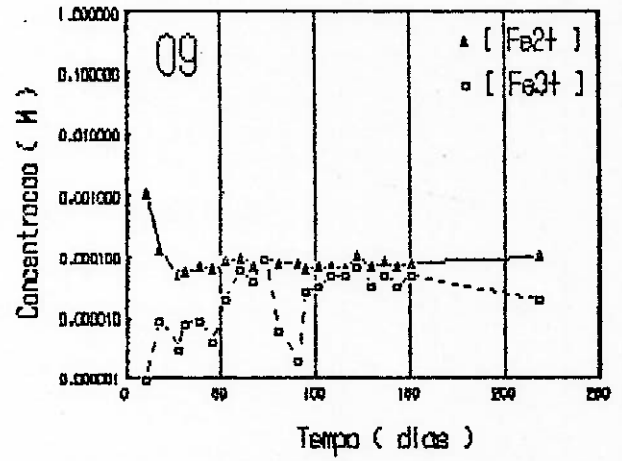
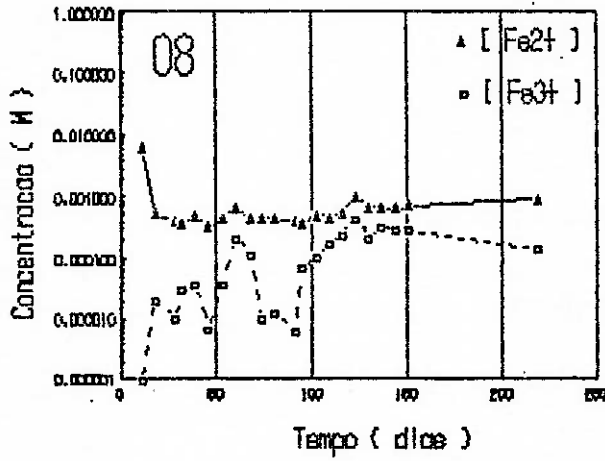


FIGURA 59 - CONCENTRAÇÕES DE Fe²⁺ E Fe³⁺ NOS ENSAIOS DO GRUPO A, PREVISTAS PELA EQUAÇÃO DE NERNST

Nos ensaios do grupo B (com pirita, figura 60) as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} seguem paralelas e praticamente idênticas todo o tempo.

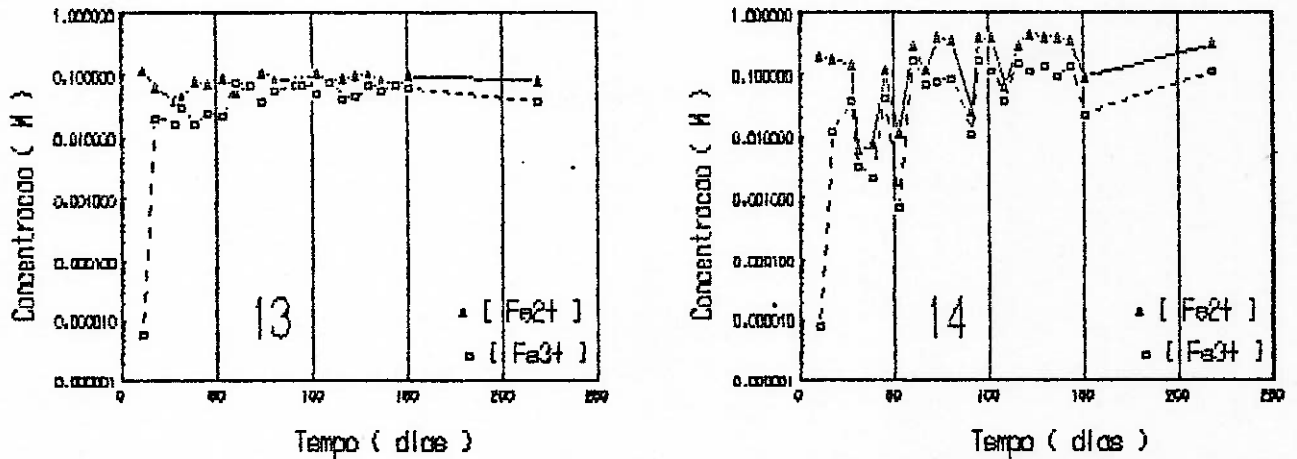


FIGURA 60 - CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} E Fe^{3+} NOS ENSAIOS DO GRUPO B, PREVISTAS PELA EQUAÇÃO DE NERNST

Nos ensaios do grupo C (com formol, figura 61) uma vez mais confirma-se a influência do formol no comportamento bacteriano. A concentração de Fe^{2+} é cerca de dez vezes maior que nos ensaios do grupo A ou D, indicando que não há a oxidação desta espécie iônica provocada pelas bactérias. Porém, entre o 100^o e o 150^o dias, a concentração de Fe^{2+} cai cerca de dez vezes e a concentração de Fe^{3+} cresce cerca de mil vezes, alcançando um comportamento semelhante aos dos ensaios com bactérias. Com a adição frequente de formol, as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} tendem aos seus valores iniciais. No ensaio 20, onde a temperatura favoreceu a permanência do formol na solução, as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} estão distanciadas por um fator de 10.000 e apresentam uma ligeira ascensão durante todo o experimento.

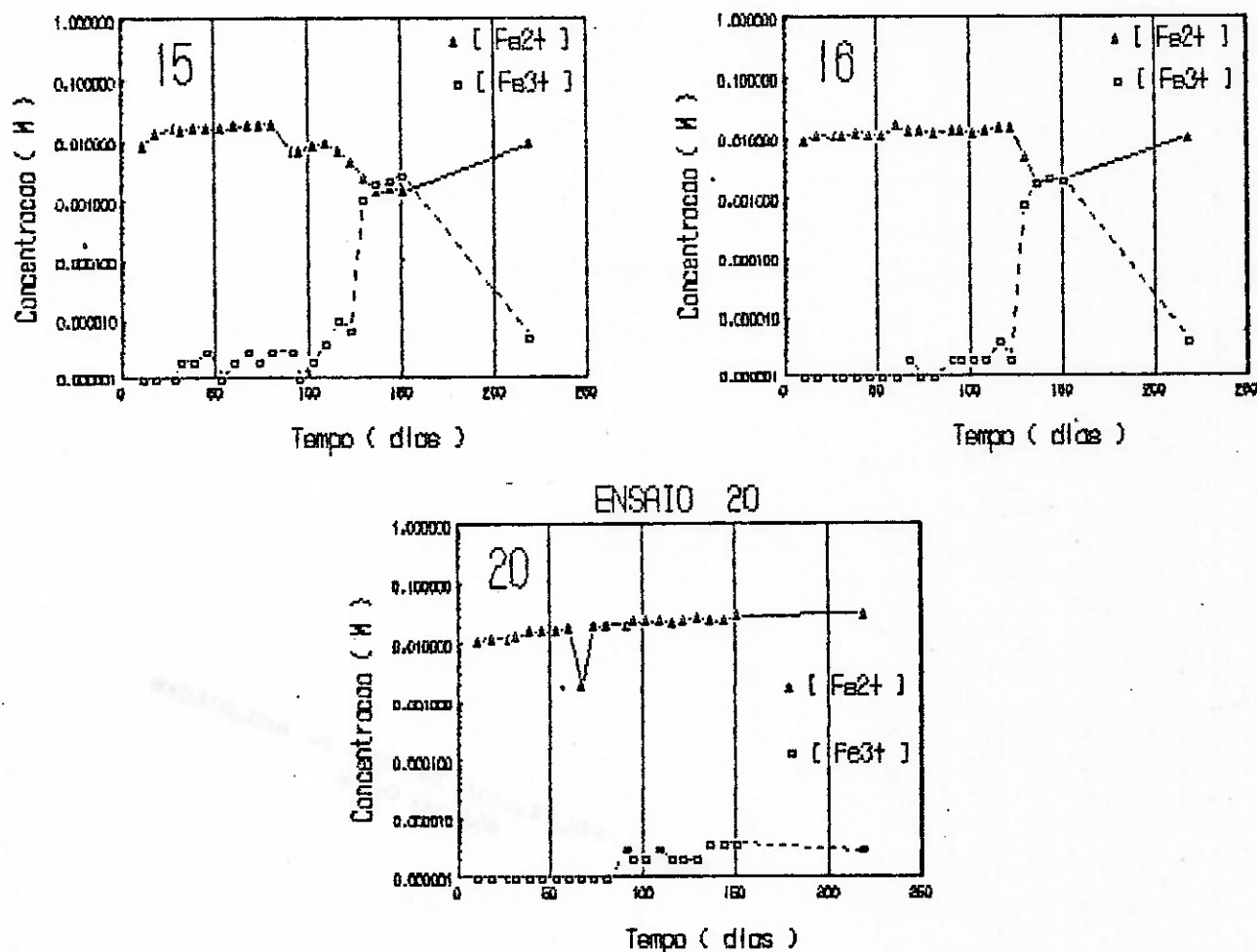


FIGURA 61 - CONCENTRAÇÕES DE Fe^{2+} E Fe^{3+} NOS ENSAIOS DO GRUPO C, PREVISTAS PELA EQUAÇÃO DE NERNST

Nos ensaios do grupo D (flora natural, figura 62) a oscilação da concentração de Fe^{3+} no início, antes da estabilização ao redor do 100^o dia, é bem maior que a apresentada pelos ensaios do grupo A, indicando uma ação bacteriana lenta porém crescente. A partir do 100^o dia, as concentrações aproximam-se daquelas apresentadas nos ensaios do grupo A.

A análise pela equação de Nernst não explica, contudo, a oscilação que ocorre na concentração de Fe^{3+} próxima ao 100^o dia de ensaio, presente nos ensaios A e D. É possível que neste ponto tenha ocorrido uma precipitação mais intensa de jarosita, eliminando Fe^{3+} da solução.

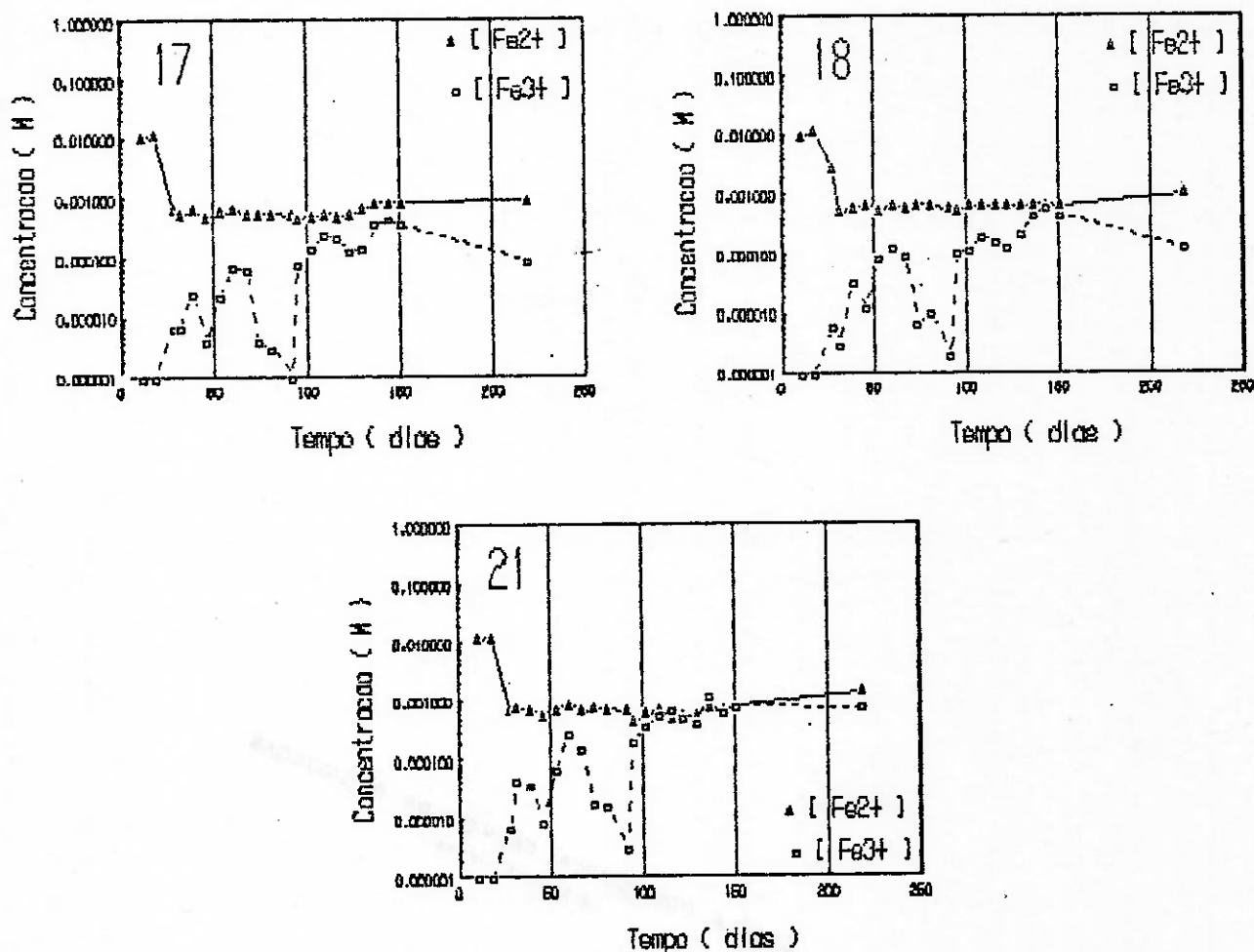


FIGURA 62 - CONCENTRAÇÕES DE Fe²⁺ E Fe³⁺ NOS ENSAIOS DO GRUPO D, PREVISTAS PELA EQUAÇÃO DE NERNST

5.2.6 - ANÁLISE DOS RESULTADOS DE pH

Os resultados obtidos com as medições de pH apenas indicam o controle que foi feito durante todo o experimento. O que há de excepcional a observar está nas figuras 44 e 48, com o pH mantendo-se todo o tempo em valores em torno de 2,0 para o ensaio 13 e entre 1,5 e 2,0 para o ensaio 14. Isso significa que a produção de ácido pelas bactérias foi suficiente para suprir o ácido que reagiu com os minerais de ganga nocivos do minério, mais a quantidade necessária para baixar o pH a este nível. Se adotarmos o consumo de 15 kg/t requerido pelo ensaio 20, sem

bactérias, pode-se afirmar que as bactérias produziram cerca de 11 kg de ácido/t minério nos ensaios 13 e 14. Considerando especificamente o ensaio 13, com 375 g de pirita, a produção de ácido pelas bactérias foi de 51 kg ácido/t pirita para levar o pH a 3,0 , mais a quantidade produzida para levar o pH a valores próximos de 2,0.

6 - CONCLUSÕES

Ao final dos trabalhos, considerou-se que os objetivos foram atendidos, pois foi implantada toda a metodologia necessária para a realização de ensaios de lixiviação bacteriana, desde o isolamento e seleção das bactérias, até seu cultivo para produção de inóculos e sua utilização em experimentos de lixiviação de amostras minerais em escala de laboratório.

Os resultados obtidos nos experimentos permitiram concluir que a ação bacteriana foi realmente efetiva na oxidação dos sulfetos da amostra mineral empregada. Nas condições experimentadas nos ensaios, a oxidação bacteriana permitiu a extração, em 416 dias, de até 42 % do cobre contido na amostra, proveniente da Mina Caraíba, enquanto a oxidação química atingiu a extração máxima de cerca de 15 % .

A presença de pirita se mostrou positiva, pois permitiu um incremento na extração de cerca de 10 % em relação à oxidação obtida sem pirita. Além disso, a adição de ácido pode ser reduzida de cerca de 12 kg/t minério para cerca de 4 kg/t minério. Um problema provocado pela pirita foi a liberação de grande quantidade de íons férricos na solução, inibindo a ação bacteriana. Para que o resultado citado fosse alcançado, trocou-se a lixívia durante o processo.

A inoculação inicial com uma solução enriquecida em bactérias (cerca de 10^6 bactérias/ml) não se mostrou, ao final dos ensaios, mais efetiva em relação aos experimentos não inoculados. Eventualmente a inoculação com soluções mais concentradas em bactérias e experimentos mais curtos evidenciariam a efetividade da inoculação em relação à ativação da flora natural.

A variação do consumo de ácido durante os experimentos pode ser descrito por uma reta em gráfico com escala bi-logarítmica.

A solubilização de cobre nos ensaios de lixiviação bacteriana pode ser descrita por uma reta em um gráfico com escala mono-logarítmica.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ZAJIC, J. E. Microbial biogeochemistry. New York, Academic Press, 1969. 345 p.
- 2 - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/URSS COMMISSION FOR UNEP. Biotechnolgy of metals: manual. Moscow, Centre for International Projects GKNT, 1988, 350p.
- 3 - MCGREADY, R. G. L.; GOULD, W. D. Bioreaching of uranium at Denison Mines. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.477-85. (CANMET SP89-10)
- 4 - DOMIG, E. M. TL Leaching Practice: cost of operation & process requirements. Warrendale, AIME, 1983. 15p. Paper A83-2. /Separata de. AIME Annual Meeting, 112, Atlanta, 1983/
- 5 - ROSSI, G.; TROIS, P.; VISCA, P. In-situ pilot semi-commercial bioreaching test at the San Valentino di Predoi Mine (Northern Italy). In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.173-89. (Process Metallurgy, 4)
- 6 - ISMAY, A.; ROSATO, L.; MCKINNON, D. Engineering prefeasibility for in-place bacterial leaching of copper. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.191-213. (Process Metallurgy, 4)
- 7 - MILLER, P. G. Large-scale bacterial leaching of a copper-zinc ore in-situ. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.215-39. (Process Metallurgy, 4)
- 8 - ASWEGEN, P. G.; HAINES, A. K.; MARAIS, H. J.; Design and

Operation of a Commercial Bacterial Oxidation Plant at Fairview. S.n.t. 12p. /Acompanha folheto promocional The Biox Process, Gencor, South Africa/

- 9 - ROSSI, G. In-situ, dump and heap microbial leaching. In: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/URSS COMMISSION FOR UNEP. Biogeotechnology of metals: manual. Moscow, Centre for International Projects GKNT, 1988, p.211-303.
- 10 - KARAVAIKO, G. I.; GROUDEV, S. N. Biogeotechnology of metals, its history, tasks and trends of development. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON MODERN ASPECTS OF MICROBIOLOGICAL HYDROMETALLURGY, Moscow; INTERNATIONAL TRAINING COURSE ON MICROBIOLOGICAL LEACHING OF METALS FROM ORES, Sophia, 1982. Collected papers. Moscow, Centre of International Projects GKNT, 1985. p.6-24.
- 11 - KARGI, F. Coal desulfurization by leaching involving acidophilic and thermophilic microorganisms. Biotechnology and Bioengineering, v.24, p.743-8, 1982.
- 12 - TEMPLE, K. L.; DELCHAMPS, E. W. Autotrophic bacteria and the formation of acid in bituminous coal mines. Applied Microbiology, v.1, p.255-8, 1953.
- 13 - GUNTHER, E. Cobre. In: ULLMAN, F., ed. Enciclopèdia de Química Industrial, Barcelona, Gustavo Gili, v.6, p.374-479.
- 14 - COLMER, A. R.; HINKLE, M. E. The role of microorganisms in acid mine drainage: a preliminary report. Science, v.106, p.253-256, 1947.
- 15 - 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.
- 16 - DUBININA, G. A.; BALASHOVA, V. V. Microorganisms involved in turnover of iron and manganese: their application in hydrometallurgy. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON MODERN ASPECTS OF MICROBIOLOGICAL HYDROMETALLURGY, Moscow; INTERNATIONAL TRAINING COURSE ON MICROBIOLOGICAL LEACHING OF METALS FROM ORES, Sophia, 1982. Collected papers. Moscow, Centre of International Projects GKNT, 1985. p.141-56.
- 17 - PIVOVAROVA, T. A.; GOLOVACHEVA, R. S. Microorganisms important for hydrometallurgy : cytology, physiology and

- biochemistry. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON MODERN ASPECTS OF MICROBIOLOGICAL HYDROMETALLURGY, Moscow; INTERNATIONAL TRAINING COURSE ON MICROBIOLOGICAL LEACHING OF METALS FROM ORES, Sophia, 1982. Collected papers. Moscow, Centre of International Projects GKNT, 1985. p.27-55.
- 18 - KARAVAIKO, G. I.; KUZNETSOV, S. I.; GOLONIZIK, A. I. The bacterial leaching of metals from ores. Stonehouse, Technicopy, 1977, 205 p.
- 19 - DEBUS, K. H. Identifying the biohydrometallurgical processes with the greatest probability of commercial adoption. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.487-98. (CANMET SP89-10)
- 20 - KELLY, D. P.; HARRISON, A. P. Genus *Thiobacillus*. In: BERGEY'S manual of systematic bacteriology. Baltimore, Williams & Wilkins, 1986. v.3, p.1842-58.
- 21 - KARAVAIKO, G. I. Microorganisms and their significance for biogeotechnology of metals. In: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/URSS COMMISSION FOR UNEP. Biogeotechnology of metals: manual. Moscow, Centre for International Projects GKNT, 1988, p.10-46.
- 22 - TORMA, A. E. The Role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes. In: FIECHTER, A., ed. New substrates. New York, Springer Verlag, 1977. p.1-37. (Advances in Biochemical Engineering, 6)
- 23 - KARAVAIKO, G. I. Methods of isolation, evaluation, and studying of microorganisms. In: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/URSS COMMISSION FOR UNEP. Biogeotechnology of metals: manual. Moscow, Centre for International Projects GKNT, 1988, p.47-86.
- 24 - TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *T. ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison with $^{14}\text{CO}_2$ -fixation and iron oxidation as measure of growth. Archives of Microbiology, v.88, p.285-98, 1973.
- 25 - BROCK, T. D.; SMITH, D. W.; MADIGAN, M. T. Microbiologia. 4.ed. México, Prentice-Hall Hispanoamericana, 1987. 906 p.
- 26 - APEL, W. A.; DUGAN, P. R. Hydrogen ion utilization by iron-grown *Thiobacillus ferrooxidans*. In: MURR, L. E.;

- TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.45-59.
- 27 - INGLEDEW, W. J. Ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering Symposium n.16, p.23-33, 1986.
- 28 - LEHNINGER, A. L. Principios de Bioquímica. São Paulo, Sarvier, 1988. 725p.
- 29 - LEHNINGER, A. L. Bioenergetics, 2.ed. Menlo Park, W. A. Benjamin, 1973. 245p.
- 30 - LU, W. P.; KELLY, D. P. Oxidation of inorganic sulfur compounds by *Thiobacilli*. In: CRAWFORD, R. L.; HANSON, R. S., eds. Microbial growth on Cl compounds. proceedings of the 4. International Symposium, Washington, 1984. Washington, American Society for Microbiology, 1984. p.34-41.
- 31 - KELLY, D. P. Biochemistry of the chemolithotrophic oxidation of inorganic sulphur. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B : Biological Sciences, v.298, p.499-528, 1982.
- 32 - BERRY, V. K.; MURR, L. E. Direct observations of bacteria and quantitative studies of their catalytic role in the leaching of low grade, copper-bearing waste. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.103-36.
- 33 - SOUTHWOOD, M. J.; SOUTHWOOD, A. J. Mineralogical observations on the bacterial leaching of auriferous pyrite: a new mathematical model and implications for the release of gold. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.98-113. (Process Metallurgy, 4)
- 34 - ANDREWS, G. F. The selective adsorption of *Thiobacilli* to dislocation sites on pyrite surfaces. Biotechnology and

- Bioengineering, v.31, p.378-81, 1988.
- 35 - LUNDGREN, D. G.; VALKOVA-VALCHANOVA, M.; REED, R. Chemical reactions important in bioleaching and bioaccumulation. Biotechnology and Bioengineering Symposium, n.16, p.7-22, 1986.
- 36 - LACEY, D. T.; LAWSON, F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering, v.12, p.29-50, 1970.
- 37 - YUKAWA, T. et al. A kinetic model for the bacterial leaching of chalcopyrite (CuFeS₂). Journal of Fermentation Technology, v.56, n.1, p.45-52, 1978.
- 38 - DE FILIPPO, D. et al. Chalcopyrite bioleaching: an investigation on copper recovery. In: INTERNATIONAL BIOTECHNOLOGY SYMPOSIUM, 8., Paris, 1988. Proceedings. s.l., Société Française de Microbiologie, 1988. v.2, p.1131-45.
- 39 - HERRERA, M. N. et al. The kinetics of sulfur oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.415-26. (CANMET SP89-10)
- 40 - MEHTA, A. P.; MURR, L. E. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopyrite, pyrite, and sphalerite in the presence of *T. ferrooxidans* (30 °C) and a thermophilic microorganism (55 °C). Biotechnology and Bioengineering, v.24, p.919-40, 1982.
- 41 - BOSECKER, K.; NEUSCHUTZ, D.; SCHEFFLER, V. Microbiological leaching of carbonate-rich german copper shale. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.389-401.
- 42 - DANA, J. D. Manual de Mineralogia. Rev. por Cornelius S. Hurlbult Jr. Rio de Janeiro, LTC, 1976. 2v.
- 43 - PESIC, B.; OLIVER, D. J.; WICHLACZ, P. An electrochemical method of measuring the oxidation rate of ferrous to ferric iron with oxygen in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. Biotechnology and Bioengineering, v.32, p.428-39, 1989.

- 44 - HARRIES, J. R.; RITCHIE, A. I. M. The impact of rehabilitation measures on the physicochemical conditions within mine wastes undergoing pyritic oxidation. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.341-51. (Process Metallurgy, 4)
- 45 - UNZ, R. F.; DIETZ, J. M. Biological applications in the treatment of acidic mine drainages. Biotechnology and Bioengineering Symposium, n.16, p.163-70, 1986.
- 46 - AGATE, A. D.; PAKNIKAR, K. M.; KHINVASARA, N. J. Scale-up of leaching of Malanjkhand copper ores - A case study. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.577-89. (CANMET SP89-10)
- 47 - POURBAIX, M. J. N. Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions. London, Edward Arnold, 1949. 136p.
- 48 - POURBAIX, M. J. N. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Elmsford, Pergamon Press/Cebelcor, 1966. 644p.
- 49 - YAKHONTOVA, L. K. The role of sulphide constitution in the process of their bacterial leaching. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON MODERN ASPECTS OF MICROBIOLOGICAL HYDROMETALLURGY, Moscow; INTERNATIONAL TRAINING COURSE ON MICROBIOLOGICAL LEACHING OF METALS FROM ORES, Sophia, 1982. Collected papers. Moscow, Centre of International Projects GKNT, 1985. p.216-26.
- 50 - BERRY, V. K.; MURR, L. E.; HISKEY, J. B. Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during bacterial leaching of low-grade waste. Hydrometallurgy, v.3, n.4, p.309-26, 1978.
- 51 - MURR, L. E.; MEHTA, A. P. The role of iron in metal sulfide leaching by galvanic interaction. Biotechnology and Bioengineering, v.25, p.1175-80, 1983.
- 52 - MEHTA, A. P.; MURR, L. E. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. Hydrometallurgy, v.9, n.3, p.235-56, 1983.

- 53 - TRIBUTSCH, H.; BENNETT, J. C. Semiconductor-electrochemical aspects of bacterial leaching. I- Oxidation of metal sulphides with large energy gaps. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.31, n.9, p.565-77, 1981.
- 54 - TRIBUTSCH, H.; BENNETT, J. C. Semiconductor-electrochemical aspects of bacterial leaching. II- Survey of rate-controlling sulphide properties. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.31, n.10, p.627-35, 1981.
- 55 - BENNETT, J. W. et al. Limitations on pyrite oxidation rates in dumps set by air transport mechanisms. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.551-61. (CANMET SP89-10)
- 56 - PUGH, C. E.; HOSSNER, L. R.; DIXON, J. B. Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria. Soil Science, v.137, n.5, p.309-14, 1984.
- 57 - TORMA, A. E. Biohydrometallurgy as an emerging technology. Biotechnology and Bioengineering Symposium, n.16, p.49-63, 1986.
- 58 - SANMUGASUNDERAM, V. Bacterially assisted column leaching. Biotechnology and Bioengineering Symposium n.16, p.73-81, 1986.
- 59 - GARCIA, M. J.; PALENCIA, I.; CARRANZA, F. Biological ferrous iron oxidation in packed-bed columns with low-grade sulphide mineral as support. Process Biochemistry, v.24, p.84-7, 1989.
- 60 - LIZAMA, H. M.; SUZUKI, I. Bacterial leaching of a sulfide ore by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. II: Column leaching studies. Hydrometallurgy, v.22, p.301-10, 1989.
- 61 - KELLY, D. P. Extraction of metals from ores by bacterial leaching: present status and future prospects. In: SCHLEGEL, H. G.; BARNEA, B. eds. Microbiological Energy Conversion. Oxford, Pergamon Press, 1977. p.329-38.
- 62 - NORRIS, P. R.; KELLY, D. P. Toxic metals in leaching systems. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic

- Press, 1978. p.83-102.
- 63 - STARKEY, R. L.; JONES, G. E.; FREDERICK, L. R. Effects of medium agitation and wetting agents on oxidation of sulphur by *Thiobacillus thiooxidans*. Journal of General Microbiology, v.15, p.329-34, 1956.
- 64 - KARAVAIKO, G. I. et al. Microbiological processing of bauxite. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings, s.l., CANMET, s. d. p.93-102. (CANMET SP89-10)
- 65 - AVAKYAN, Z. A. Microorganisms involved in the destruction of silicates. In: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/URSS COMMISSION FOR UNEP. Biogeotechnology of metals: manual. Moscow, Centre for International Projects GKNT, 1988, p.41-4.
- 66 - McELROY, R. O.; BRUYNESTEYN, A. Continuous biological leaching of chalcopyrite concentrates: demonstration and economical analysis. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.441-62.
- 67 - LE ROUX, N. W.; MEHTA, K. B. Examinations of a copper ore after leaching with bacteria. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.463-76.
- 68 - AGATE, A. D.; KHINVASARA, N. J. Bioleaching of copper ores and concentrate of Malanjhand area, India. Biotechnology and Bioengineering Symposium, n.16, p.83-90, 1986.
- 69 - AHONEN, L.; HILTUNEN, P.; TUOVINEN, O. H. The role of pyrrhotite and pyrite in the bacterial leaching of chalcopyrite ores. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.13-22. (Process Metallurgy, 4)
- 70 - GROUDEV, S. N. Continuous bacterial leaching of copper sulphide concentrates. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied

- biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.43-50. (Process Metallurgy, 4)
- 71 - BLANCARTE-ZURITA, M. A.; BRANION, R. M. R.; LAWRENCE, R. W. Application of a shrinking particle model to the kinetics of microbiological leaching. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.243-53. (Process Metallurgy, 4)
- 72 - NORRIS, P. R.; PARROTT, L. High temperature, mineral concentrate dissolution with *sulfolobus*. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.355-65. (Process Metallurgy, 4)
- 73 - BRIGENO, H.; ROSSI, M. G. Bacterial leaching of three copper sulfide concentrates in stirred and airlift type reactors. /Presentado como Poster ao International Symposium on Biohydrometallurgy, Jackson Hole, 1989/
- 74 - LIZAMA, H. M.; SUZUKI, I. Bacterial leaching of a sulfide ore by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*: I. Shake flask studies. Biotechnology and Bioengineering, v.32, p.110-6, 1988.
- 75 - LIZAMA, H. M. et al. Bacterial leaching of copper and zinc from a sulfide ore by a mixed culture of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* in laboratory scale and pilot plant scale columns. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.519-32. (CANMET SP89-10)
- 76 - MILLER, P. C.; HUBERTS, R.; LIVESEY-GOLDBLATT, E. The semicontinuous bacterial agitated leaching of nickel sulphide material. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International

- Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.23-42. (Process Metallurgy, 4)
- 77 - MARCHANT, P. B. Commercial piloting and the economic feasibility of plant scale continuous biological tank leaching at Equity Silver Mines Limited. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.53-76. (Process Metallurgy, 4)
- 78 - EHRLICH, H. L. Bacterial leaching of silver from a silver-containing mixed sulphide ore by a continuous process. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.77-88. (Process Metallurgy, 4)
- 79 - SANMUGASUNDERAM, V.; BRANION, R. M. R.; DUNCAN, D. W. Two stage microbiological leaching, with and without recycle to the first stage, of a zinc sulphide concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.263-75. (Process Metallurgy, 4)
- 80 - LYALIKOVA, N. N.; LYUBAVINA, L. L. On the possibility of using a culture of *Thiobacillus ferrooxidans* to separate antimony and mercury sulfides during flotation. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.403-6. (Process Metallurgy, 4)
- 81 - GROUDEVA, V. I.; GROUDEV, S. N.; MARKOV, K. I. A comparison between mesophilic and thermophilic bacteria with respect to their ability to leach sulphide minerals. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental

- and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.484-5. (Process Metallurgy, 4)
- 82 - TSUCHIYA, H. M. Microbial leaching of Cu-Ni sulfide concentrate. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.365-73.
- 83 - TORMA, A. E. Complex lead sulfide concentrate leaching by microorganisms. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.375-87.
- 84 - GROUDEV, S. N.; GROUDEVA, V. I. Bacterial leaching of sulphide concentrates. In: INTERNATIONAL BIOTECHNOLOGY SYMPOSIUM, 8., Paris, 1988. Proceedings. s.l., Société Française de Microbiologie, 1988. v.2, p.1146-57.
- 85 - TORMA, A. E. A review of gold biohydrometallurgy. In: INTERNATIONAL BIOTECHNOLOGY SYMPOSIUM, 8., Paris, 1988. Proceedings. s.l., Société Française de Microbiologie, 1988. v.2, p.1158-68.
- 86 - BRIERLEY, C. L. Biogenic extraction of uranium from ores of the Grants region. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.345-63.
- 87 - TUOVINEN, O. H. Acid leaching of uranium ore materials with microbial catalysis. Biotechnology and Bioengineering Symposium, n.16, p.65-72, 1986.
- 88 - DUGAN, P. R. Microbiological desulfurization of coal and its increased monetary value. Biotechnology and Bioengineering Symposium, n.16, p.185-203, 1986.
- 89 - FINNERTY, W. R.; ROBINSON, M. Microbial desulfurization of fossil fuels: a review. Biotechnology and Bioengineering Symposium n.16, p.205-21, 1986.
- 90 - LIVESEY-GOLDBLATT, E. Bacterial leaching of gold, uranium, pyrite bearing compacted mine tailing slimes. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds.

Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.89-96.

(Process Metallurgy, 4)

- 91 - DOGAN, Z. M. et al. Bacterial leaching versus bacterial conditioning and flotation in desulphurization of three different coals. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.165-70. (Process Metallurgy, 4)
- 92 - HACKL, R. P.; WRIGHT, F. R.; GORMELY, L. S. Bioleaching of refractory gold ores - out of the lab and into the plant. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.533-49. (CANMET SP89-10)
- 93 - ATTIA, Y. A.; EL-ZEKY, M. Bioleaching of gold pyrite tailings with adapted bacteria. Hydrometallurgy, v.22, n.3, p.291-300, 1989.
- 94 - POL'KIN, S. I. et al. Bacterial leaching of metals in tanks. non-ferrous concentrate treatment: technology and flow sheets. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON MODERN ASPECTS OF MICROBIOLOGICAL HYDROMETALLURGY, Moscow; INTERNATIONAL TRAINING COURSE ON MICROBIOLOGICAL LEACHING OF METALS FROM ORES, Sophia, 1982. Collected papers. Moscow, Centre of International Projects GKNT, 1985. p.239-58.
- 95 - MORIN, D.; OLLIVIER, P. Pilot practice of continuous bioleaching of a gold refractory sulfide concentrate with a high As content. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOHYDROMETALLURGY, Jackson Hole, 1989. Proceedings. s.l., CANMET, s. d. p.563-76. (CANMET SP89-10)
- 96 - KARAVAIKO, G. I. et al. Microbiological leaching of metals from arsenopyrite containing concentrates. In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.115-26. (Process Metallurgy, 4)

- 97 - KORESHKOV, N. G. et al. Bacterial tank leaching tests on sulfide concentrates. In: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/URSS COMMISSION FOR UNEP. Biogeotechnology of metals: manual. Moscow, Centre for International Projects GKNT, 1988, p.164-210.
- 98 - ROSSI, G. et al. Methods of evaluating bacterial leaching of metals. In: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/URSS COMMISSION FOR UNEP. Biogeotechnology of metals: manual. Moscow, Centre for International Projects GKNT, 1988, p.87-163.
- 99 - CHAVES, A. P.; BROSCH, C. D.; BARBARULO, R. A. M. Lixiviação bacteriana de minérios: nova técnica na hidrometalurgia. Minérios & Metais, v.3, n.6, p.27-34, 1973.
- 100 - VAISBICH, S.; PINTO, M. L. M.; BORZANI, W. Lixiviação bacteriana de rejeito de minério de cobre de Camaquã pela ação de bactéria isolada do próprio rejeito. Revista Brasileira de Tecnologia, v.10, n.4, p.289-302, 1979.
- 101 - FRIDMAN, S. V. Microrganismos: agente alternativo à recuperação de metais. Mineração e Metalurgia, v.45, n.433, p.29-36, 1982.
- 102 - FRIDMAN, S. V. Lixiviação: uma alternativa para minérios de baixo teor. Brasil Mineral, v.1, n.2, p.20-1, 1984.
- 103 - FRIDMAN, S. V. Dessulfurização de carvão por via bacteriana em escala de laboratório. Revista Brasileira de Engenharia Química, v.7, n.1, p.21-9, 1983.
- 104 - FRIDMAN, S. V. Estudo da lixiviação bacteriana de estéril de mineração de cobre de Camaquã, em fermentadores. 1984. 116p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.
- 105 - GARCIA JR., O. Estudos da biolixiviação de minérios de urânio por Thiobacillus ferrooxidans. Campinas, 1989. 261p. Tese (Doutorado) - Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas.
- 106 - SOUZA, V. P. Lixiviação bacteriana do sulfeto de cobre de baixo teor de Caraliba. Brasília, DNPM/CETEM, 1980. 25p. (Série Tecnologia Mineral, 12; Seção Metalurgia Extrativa, 4)
- 107 - ANDRADE, T. R.; FRANÇA, F. P. Lixiviação bacteriana de cobre de baixo teor em escala de bancada. Brasília,

- DNPM/CETEM, 1984. 30p. (Série Tecnologia Mineral, 33; Seção Metalurgia Extrativa, 13)
- 108 - CENTRO BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO DO COBRE. A lixiviação biológica de minérios sulfetados e concentrados. São Paulo, CEBRACO, 1974. 17p. CEB 109.22. /Resumo das Palestras Proferidas pelo Prof. A. Bruynestein em 8, 9 e 10 de outubro, 1973/
- 109 - MARQUES, M. S. Lixiviação bacteriana: uma alternativa para recuperação de metais. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 13., São Paulo, 1988. Anais. São Paulo, ABM/APEMI/EPUSP, 1988. v.2, p.967-82.
- 110 - CORK, D. J.; CUSANOVICH, M. A. Sulfate decomposition: a microbiological process. In: MURR, L. E.; TORMA, A. E.; BRIERLEY, J. A., eds. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. New York, Academic Press, 1978. p.207-22.
- 111 - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Avaliação técnica e econômica das possibilidades de aproveitamento do fosfogesso. São Paulo, IPT, 1987. 134p. (Relatório Técnico n.25059)
- 112 - GEOCENTER SERVICOS DE GEOLOGIA LTDA. Pauta para o encontro Badesp. Goiânia, s.d. 6p. /Material promocional apresentado ao Banco de Desenvolvimento do Estado de São Paulo/
- 113 - BIOTECH. Biominação. São Paulo, s.d. 4p. /Material promocional/
- 114 - DAGNINO, R. As perspectivas da biometalurgia na América Latina. Revista Brasileira de Tecnologia, v.16, n.4, p.40-9, 1985.
- 115 - ANDRADE, T. R.; CASSA, J. C. S. Aplicações da biotecnologia na área de mineração: uma apreciação da situação atual e perspectivas no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, 1., Brasília, 1985. Coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte, IBRAM, 1985. v.2, p.229-48.
- 116 - CASSA, J. C. S.; ANDRADE, T. R. Lixiviação bacteriana de minérios de ouro. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 11., Natal, 1985. Anais. S.n.t. v.1, p.160-70.

- 117 - MARTINS, A. H.; EL-NAGGAR, M. M. A. Lixiviação bacteriana de minérios de cobre sulfetado de baixo teor. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 11., Natal, 1985. Anais. S.n.t. v.1, p.633-43.
- 118 - MARTINS, A. H. Microrganismos na metalurgia extrativa. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12., Rio de Janeiro, 1987. Anais. S.n.t. v.2, p.135-46.
- 119 - GARCIA JR., O. O que é biometalurgia: parte 1. Boletim Centro Integrado de Biotecnologia, São Paulo, jun. 1987. 1p.
- 120 - ANDRADE, T. R.; MACHADO, M. M. Lixiviação bacteriana de minério de ouro. Rio de Janeiro, CETEM, 1988. 30p. (Relatório de Projeto, 08/88)
- 121 - FRANÇA, F. P.; SERVULO, E. F. G. Lixiviação de xisto por ação do *Thiobacillus ferrooxidans* por percolação em colunas. Revista Brasileira de Microbiologia, v.20, p.161, 1989. Suplemento 1.
- 122 - TREMOLADA PAYANO, J. C. Caracterização dos parâmetros críticos na biolixiviação de pirita aurífera refratária catalisada pelo Thiobacillus ferrooxidans. Porto Alegre, Departamento de Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS, 1990. 302p.
- 123 - URENHA, L. G.; PRESOTTO, D. Caracterização de reatores air-lift e sua utilização em biometalurgia. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA 14., Salvador, 1990. Anais. São Paulo, ABM, 1990. v.2, p.819-34.
- 124 - URENHA, L. G.; ALLI, R. C. P. Biometalurgia de minério de cobre da Mina Caraíba (BA). In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA 14., Salvador, 1990. Anais. São Paulo, ABM, 1990. v.2, p.835-50.
- 125 - NOVO, M. T. M.; GARCIA Jr, O. Lixiviação bacteriana de minério de cobre da Mina Surubim (BA). In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA 14., Salvador, 1990. Anais. São Paulo, ABM, 1990. v.2, p.862-78.
- 126 - MARQUES, M. S. Estudo comparativo entre duas metodologias

- de lixiviação bacteriana de minérios de cobre. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA 14., Salvador, 1990. Anais. São Paulo, ABM, 1990. v.2, p.851-61.
- 127 - COSTA, A. G. A. Biolixiviação de rocha fosfática. Rio de Janeiro, 1989. 152p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 128 - COSTA, A. G. A.; LEITE, S. G. F. Bioadsorción de cadmio y zinc por *Chlorella homosphaera*. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE BIOTECNOLOGIA, 2., La Habana, 1990. /Resúmenes/ S.n.t. p.185.
- 129 - CUPP, G. R. Biohydrometallurgy: biomythology or big business ? In: LAWRENCE, R. W.; BRANION, R. M. R.; EBNER, H. G., eds. Fundamental and applied biohydrometallurgy : proceedings of the 6. International Symposium on Biohydrometallurgy, Vancouver, 1985. Amsterdam, Elsevier, 1986. p.3-10. (Process Metallurgy, 4)
- 130 - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Levantamento de oportunidades em lixiviação bacteriana. São Paulo, IPT, 1989. 162p. (Relatório Técnico n.27.111)
- 131 - LINDENMAYER, Z. G. Evolução geológica do Vale do Rio Curaçá e dos corpos máfico-ultramáficos mineralizados a cobre. In: INDA, H. A. V.; MARINHO, M. M.; DUARTE, F. B., eds. Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia. Salvador, SME/CPM, 1981. v.4.
- 132 - BELLO, R. M. S. Jazida de cobre de Surubim, Vale do Curaçá, BA : mineralogia, petrografia e petrogênese. São Paulo, 1986. 426p. Tese(Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- 133 - PAULO ABIB ENGENHARIA S.A. Norma técnica para realização de ensaios de laboratório para determinação do "Bond Ball Mill Work Index" de minérios. BR.NG-023-10 17 dez. 1974.
- 134 - KIRSOP, B. E. Maintenance of yeasts. In: KIRSOP, B. E.; SNELL, J. J. S., eds. Maintenance of microorganisms: a manual of laboratory methods. London, Academic Press, 1984. p.109-30.
- 135 - VOGEL, A. I. Química analítica quantitativa. Buenos Aires, Editorial Kapelusz, 1960. v.1.
- 136 - SKOOG, D. A.; WEST, D. N. Fundamentals of analytical

chemistry, 2.ed. London, Holt, Rinehart & Winston, 1969.

835 p.

- 137 - LeDUY, A.; ZAJIC, J. E. A geometrical approach for differentiation of an experimental function at a point : applied to growth and product formation. Biotechnology and Bioengineering, v.15, p.805-10, 1973.