

SILVIA VAISBICH FRIDMAN

Farmacêutica-Bioquímica

Faculdade de Ciências Farmacêuticas da U.S.P. (1975)

ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO BACTERIANA DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO
DE COBRE DE CAMAQUÃ, EM FERMENTADORES

Dissertação apresentada ao Departamento
de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
da Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da U.S.P., para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia das Fermentações.

Orientador: Prof. Dr. Walter Borzani,
Prof. Catedrático da Escola Politécnica
da U.S.P.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Walter Borzani, pela confiança, amizade e orientação;

Ao Dr. Victor Mário Lo Rê, diretor da Divisão de Tratamento de Minério e, ao seu Corpo Técnico e Auxiliar, sempre presente as nossas solicitações;

Aos Srs. José Ernesto Palma e Cláudio Palma, pela confecção dos desenhos;

À Sra. Yvone de Abreu, pelo trabalho de dactilografia;

À Sra. Maria Stella César de Oliveira, pela revisão das Referências Bibliográficas;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelos equipamentos utilizados e pelo auxílio de viagem de estudo;

Ao Eng^o Rafael Almudi Villen, Chefe do Agrupamento de Biotecnologia da Divisão de Química e Engenharia Química do I.P.T., pelo empréstimo do fermentador utilizado;

Ao meus colegas Eng^a Maria Regina de Melo Cruz, Dra. Marina Lia R. Vairo, Dra. Clarita S. Perez, Eng^o Enrique I. Valdeolivas Gómez; Dr. Haroldo Hiss; Químico Luiz H. Koshimizu; Eng^o J.M. Cabral de Souza Dias,

Bioquímico Leonardo Perego Jr. e Eng^o Celso Lēllis Bueno Netto, pelo constante apoio, grande estímulo e amizade;

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, S/A., I.P.T., que possibilitou a execução deste trabalho.

RESUMO

Pág.

1.	RESUMO	1
	ABSTRACT	2
2.	INTRODUÇÃO	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
	4.1 - Matéria-prima	27
	4.2 - Fermentadores utilizados	31
	4.3 - Microrganismos	34
	4.3.1 - Culturas não adaptadas	35
	4.3.2 - Culturas adaptadas	35
	4.4 - Preparo do inóculo	36
	4.4.1 - Ensaio realizado no fermentador de 2 litros	36
	4.4.2 - Ensaio realizado no fermentador de 14 litros	37
	4.4.3 - Ensaio realizado no fermentador de 50 litros	38
	4.5 - Meio de fermentação	38
	4.6 - Descrição dos ensaios	39
	4.6.1 - Características gerais de um ensaio	39
	4.6.1.1 - Fase I, Estabilização do pH	39

4.6.1.2 - Fase II, Lixiviação Ba <u>cteriana</u> propriamente di <u>ta</u>	39
4.6.2 - Ensaio realizado no fermentador de 2 litros	40
4.6.3 - Ensaio realizado no fermentador de 14 litros	41
4.6.4 - Ensaio realizado no fermentador de 50 litros	42
4.7 - Condições em que foram realizados os ensaios	44
4.8 - Técnicas analíticas	47
4.9 - Cálculos	48
4.9.1 - Ensaio realizado nos fermentado <u>res</u> de 2 e 14 litros	48
4.9.2 - Ensaio realizado no fermentador de 50 litros	51
4.9.3 - Cálculo das concentrações corri <u>gidas</u>	54
4.9.4 - Cálculo das porcentagens de cobre extraído (Tab.16) nas diferentes Fases dos ensaios realizados.....	56
5. RESULTADOS	57
5.1 - Ensaio realizado no fermentador de 2 li <u>tros</u>	57
5.1.1 - Características dos inóculos uti <u>lizados</u>	57

5.1.2 - Resultados obtidos	58
5.2 - Ensaio realizado no fermentador de 14 litros	64
5.3 - Ensaio realizado no fermentador de 50 litros	70
5.3.1 - Volume de fase aquosa no tanque, após um intervalo de tempo $\Delta t = 568$ h	70
5.3.2 - Medidas das velocidades médias de evaporação da fase aquosa no ensaio realizado no fermentador de 50 litros	70
5.3.3 - Resultados obtidos no ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 50 litros	71
5.4 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios realizados	77
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	78
6.1 - Ensaio realizado no fermentador de 2 litros	78
6.2 - Ensaio realizado no fermentador de 14 litros	87
6.3 - Ensaio realizado no fermentador de 50 litros	92
6.4 - Comentários Finais	95

7. CONCLUSÕES 98

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 100

À minha mãe

fc

Mori

1. RESUMO

Estudou-se o comportamento do estéril de mineração de cobre de Camaquã (0,43% Cu), quando submetido ao Processo de Lixiviação Bacteriana, em fermentadores.

O objetivo principal dos ensaios realizados era acompanhar a lixiviação bacteriana daquele estéril de mineração em fermentadores, observando-se também, a influência da adição de íon ferroso ao meio.

As curvas de extração de cobre em função do tempo, levaram a uma tentativa de interpretação, no que concerne aos "mecanismos direto e indireto" de participação dos microrganismos envolvidos.

Verificou-se que, comparativamente à lixiviação química, a qual também foi submetido o material durante uma das fases do processo, a extração do cobre, durante a lixiviação bacteriana, não foi consequência da adição de ácido sulfúrico. Este comportamento indica que o estéril de mineração de cobre utilizado, respondeu positivamente ao processo de lixiviação bacteriana.

ABSTRACT

The behavior of a copper ore waste of Camaquã, when submitted to the Bacterial Leaching Process, in fermenters, was studied.

The aim of this work was to observe the bacterial leaching of that sample in fermenters and, also check the influence of the addition of ferrous ion into the system.

The copper extraction features led to a try of interpretation of the process, concerning the "direct and indirect mechanisms" of the microorganisms involved.

When compared to the acid leaching to which the material was also submitted during the experiments, the copper extraction during the bacterial leaching did not demand the addition of high amounts of sulfuric acid. This fact suggests that this waste sample is amenable to bacterial leaching.

2. INTRODUÇÃO

Minério é definido como uma associação de minerais que contém substâncias de valor, em quantidades que possibilitem sua extração, tratamento e comercialização (101). O lucro envolvido na comercialização é o fator que determina se um depósito é, ou não, um minério, sendo que este conceito deverá englobar, além do estudo detalhado dos processos de metalurgia extrativa, os aspectos relativos à mineração, geologia e economia (82,84).

Segundo este conceito, o minério é basicamente formado pelos minerais de minério, aqueles que apresentam valor econômico e, pelos minerais de ganga, sem valor econômico (82).

A extração de um metal a partir de sua fonte mineral envolve, de modo geral, a separação prévia do mineral de minério dos minerais de ganga. Obtém-se assim, o concentrado, que será então submetido ao processo metalúrgico propriamente dito, até se atingir o grau de pureza requerido para o metal (101).

Os processos de metalurgia extrativa, isto é, de extração de minerais, podem ser divididos em três grupos (82, 101):

A - Pirometalúrgicos - conduzidos a altas temperaturas, isto é, acima da temperatura de fusão do metal;

B - Eletrometalúrgicos - baseados na resposta dos diferentes metais ou de seus compostos, à corrente elétrica, no estado sólido ou em fusão;

C - Hidrometalúrgicos - baseados na solubilização (lixiviação) do metal de interesse, em soluções ácidas ou alcalinas e, subsequente recuperação do metal destas soluções.

Nos casos de minérios de cobre, os processos atualmente utilizados são basicamente os pirometalúrgicos, para o tratamento do minério nas formas sulfetadas e, os hidrometalúrgicos para o tratamento do minério nas formas oxidadas, parcialmente oxidadas e parcialmente sulfetadas, carbonatadas e, minério contendo cobre nativo. A escolha da solução lixiviante a ser utilizada, está relacionada não somente à natureza do mineral de minério no que concerne a sua solubilidade, mas também, ao comportamento da ganga frente ao solvente escolhido.

Há três sistemas básicos de operação, utilizados na lixiviação de minérios de cobre (52, 82):

A - Lixiviação em tanques

A extração é feita através do contato da solução lixiviante com o material sólido, por tempos de contato suficientes para que ocorra a solubilização do metal de interesse. Também, quando o material a ser

tratado "não permite a penetração da solução em suas partículas", o tanque deverá ter um sistema de agitação, para que o material sólido seja mantido em suspensão e portanto, em contato com a solução lixiviante. Em ambos os casos a solução lixiviante será separada do resíduo final e tratada por processos adequados.

B - Lixiviação em pilhas

Geralmente aplicada ao tratamento de estéril de mineração e minérios de baixo teor. Em resumo, faz-se recircular uma solução ácida que percola através da pilha. O cobre é dissolvido na forma de sulfato e recuperado do efluente, por processos adequados. É importante que haja circulação de ar no interior da pilha, uma vez que, as principais reações envolvidas no processo são de oxidação (Fig. 1). Um exemplo prático do processo de lixiviação de minério de cobre em pilhas, é aquele que vem sendo utilizado pela Kennecott Copper Corporation, onde o acúmulo de estéril ocorria a uma velocidade de 200.000 ~~ton~~ /dia, originando as pilhas de minério de baixo teor (47).

C - "In situ"

A lixiviação "in situ" é de modo geral, semelhante àquela em pilhas, exceto que o material previamente fragmentado, não é removido do local e, a captação da solução é feita no subsolo ou por bombeamento para a superfície. Esta solução lixiviante poderá ser a

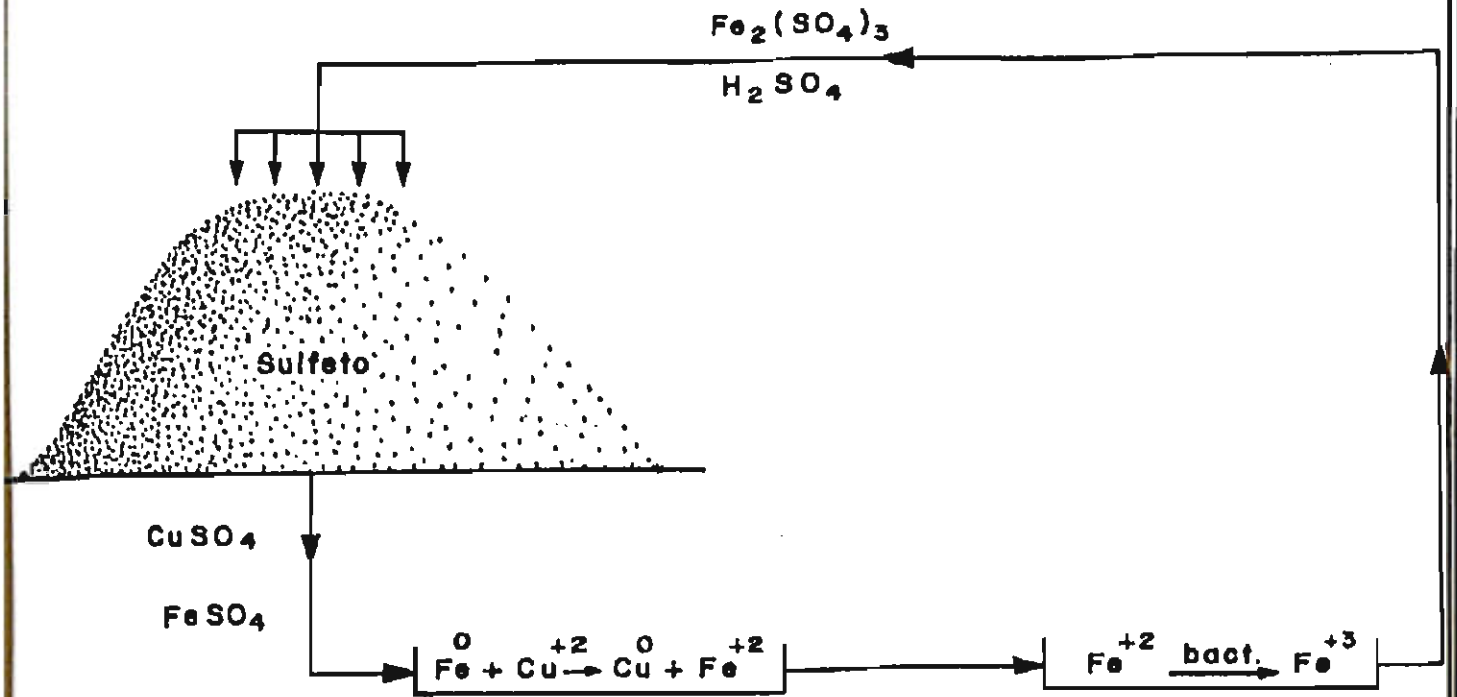


FIGURA 1 - Representação esquemática da Lixiviação em pilha.

própria água da mina.

Para a lixiviação convencional de minério de cobre os agentes comumente utilizados são: ácido sulfúrico e sulfato fêrrico (lixiviação ácida) e solução de hidróxido de amônio (lixiviação amoniacal, típica para os casos de minérios com ganga carbonática), estando sua escolha relacionada às características do material a ser tratado, como já mencionado. Exemplo de algumas das reações envolvidas são (80, 82):

A - Lixiviação Ácida



Azurita



Malaquita



Cuprita



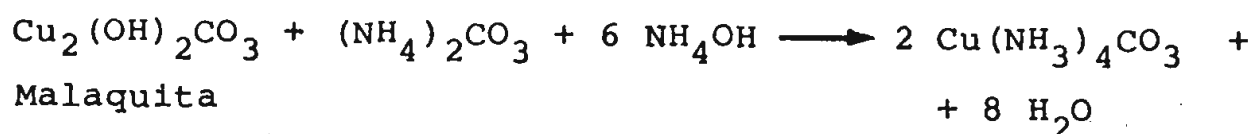
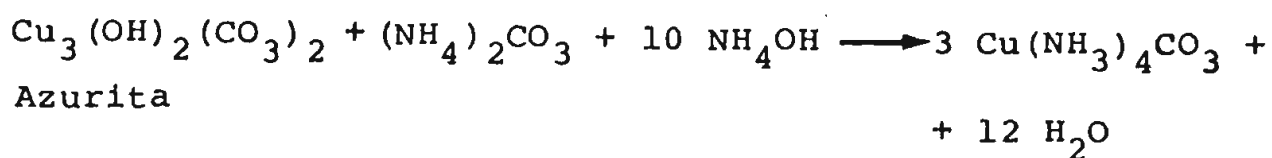
Crisocola



Calcocita



Calcopirita

B - Lixiviação Amoniacal

Entre os processos hidrometalúrgicos, a Lixiviação Bacteriana de Minérios vem sendo estudada como alternativa para o aproveitamento de rejeitos e minérios de baixo teor e, analogamente à lixiviação convencional, baseia-se na solubilização de metais em soluções adequadas, não somente através de reações químicas, mas também através de reações bioquímicas.

A Lixiviação Bacteriana de Minérios em larga-escala, também é conduzida em pilhas, "in situ" e em tanques de lixiviação, sendo que os parâmetros a serem controlados, envolvem também, as condições de atividade dos microrganismos responsáveis pelo processo (ver ítem 3). Um exemplo interessante são as pilhas de rejeito construídas pela Anaconda Company em Butte Montana, especialmente para a realização da lixiviação bacteriana em larga-escala (47).

Na literatura consultada, não foram encontradas informações relativas à utilização de fermentadores no estudo da lixiviação bacteriana aplicada ao tratamento de rejeitos e minérios de baixo teor. Geralmente, os fermentadores são utilizados em ensaios realizados com con-

centrados e minerais sintéticos, que resultam em material mais adequado quando o objetivo é estudar os parâmetros cinéticos do processo.

No Brasil os minerais de cobre encontrados na forma de sulfetos são comumente: calcopirita (CuFeS_2), covelita (Cu_2S) e bornita (Cu_5FeS_4) e, na forma oxidada, são: cuprita (CuO), malaquita [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2/\text{CO}_3$] e azurita ($\text{Cu}_3|\text{OH}/\text{CO}_3|_2$). Nas minas de Camaquã (Caçapava do Sul, RS.) há ocorrência de crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcopirita e bornita (geralmente disseminados) o que pode caracterizar qualitativamente o material utilizado neste estudo (1).

É interessante lembrar que o processo de lixiviação bacteriana de minérios pode ser viabilizado não só devido à extração de um determinado metal, mas também, de produtos secundários que venham a apresentar características de interesse.

O estudo e o aperfeiçoamento dos processos de concentração em geral, têm contribuído significativamente para o aproveitamento de minérios. Por exemplo, no início do século, o teor médio dos depósitos de minérios de cobre a serem lavrados era de 2%. Nos anos 30, este teor médio já era de aproximadamente 1%; nos anos 60, o valor baixou para 0,7%, algumas vezes inferior a 0,5% (116). Isto resulta em estêreis de mineração com teores abaixo de 0,5% de metal, totalmente desprezados quando considerada a economicidade dos processos convencionais de lavra, concentração e extração.

A Lixiviação Bacteriana de Minérios constitui um campo interdisciplinar, apoiando-se em diferentes especialidades como: hidrometalurgia, microbiologia, bioquímica, química, mineralogia, geologia, engenharia e economia (75). As pesquisas nesta área têm sido intensas em países como Canadá, Estados Unidos da América do Norte, Japão, Rússia, Austrália e outros. Vários aspectos de sua utilização têm sido estudados, havendo contudo muitas incógnitas principalmente no que concerne aos aspectos técnicos e econômicos envolvidos (17).

O Setor de Lixiviação Bacteriana de Minérios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., foi formado no começo da década de 70, como iniciativa da Divisão de Tratamento de Minérios (DI-TRAM), com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Naquela ocasião, com a assessoria do British Columbia Research Council (BCRC), Vancouver, Canadá, iniciaram-se os primeiros estudos sobre o assunto.

Desde então, o I.P.T. vem procurando aumentar sua capacitação nesta Especialidade e demonstrar seu potencial econômico como alternativa ou complementação dos processos convencionais de lavra e extração.

O presente trabalho foi consequência dos resultados obtidos em ensaios de viabilidade técnica do processo de Lixiviação Bacteriana no tratamento de amostras de estéril de mineração de cobre de Camaquã. O objetivo principal era acompanhar a lixiviação bacteriana

desse estéril em fermentadores, observando-se tam-
bém a influência da adição de íon ferroso ao sistema.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A recuperação de cobre proveniente de águas enriquecidas já era praticada no século XVII. O primeiro relato desta prática data de 1670, em Rio Tinto (Espanha) (16,17,66,103). A ocorrência natural de águas enriquecidas resultava na poluição de rios, lagos e mares, não só devido à presença de metais dissolvidos, mas também devido a sua elevada acidez (73, 110, 120).

Os primeiros estudos de lixiviação ou extração bacteriana resultaram da preocupação sobre a grande poluição ácida que ocorria principalmente em regiões onde haviam minas de carvão e minério sulfetado. Dois aspectos eram importantes: a lixiviação natural de alguns metais e, o controle desta lixiviação de modo a evitar problemas de poluição (7, 17, 60, 75, 118).

Em 1943, já se lixiviava metais por percolação de água em pilhas de pirita-calcopirita, sem ter sido constatada a presença de microrganismos (108). Em 1947 foram isolados microrganismos existentes em efluentes de minas de carvão (35, 36) e, em 1954, também foram isolados de efluentes ácidos de operações de lixiviação de cobre (29, 60). Somente no final da década de 50 porém, identificou-se a relação entre a presença de microrganismos e a solubilização natural de alguns metais (17).

Estes microrganismos foram inicialmente caracterizados como sendo do gênero Ferrobacillus, espécies ferrooxidans e sulfooxidans, que formam atualmente o grupo dos Thiobacillus ferrooxidans (10, 110). Os Ferrobacillus diferenciavam-se entre si, pela capacidade de oxidar compostos de enxofre (8, 65). Com o decorrer das pesquisas no sentido de obter melhor conhecimento sobre estes microrganismos, ficou comprovado que as diferenças anteriormente estabelecidas não se confirmavam, sendo que aqueles classificados como Ferrobacillus ferrooxidans também apresentavam a capacidade de oxidar compostos de enxofre (110, 114).

O gênero Thiobacillus agrupa grande número de espécies não patogênicas, capazes de viver em ampla faixa de condições ambientais com predominância de meio neutro (8, 110). Aparentemente, somente os Thiobacillus ferrooxidans e Thiobacillus thiooxidans apresentam condições ótimas de atividade em meio fortemente ácido. São bactérias do tipo bastonete, gram negativas, cujas dimensões variam de 0,5 a 0,7 μm de diâmetro, por 1,2 a 2,0 μm de comprimento (7,8). São microrganismos autótrofos quemolitotrofos, isto é, utilizam-se de nutrientes inorgânicos e fixam carbono a partir do CO_2 do ar. O T. ferrooxidans obtém energia a partir de reações de oxidação do íon ferroso, compostos sulfetados (solúveis e insolúveis), enxofre elementar, outros compostos solúveis de enxofre, como tiosulfato e tetracionato e, provavelmente, tem a capacidade de oxidar íons de cobre e antimônio (41, 60, 83, 111). O T. thiooxidans não tem a capacidade de

oxidar ferro e obtêm energia a partir de reações de oxidação de enxofre elementar e alguns compostos solúveis de enxofre. Sua presença parece potencializar a ação dos T. ferrooxidans (11). A ocorrência destes microrganismos na natureza está portanto, relacionada à presença de ferro e enxofre.

Alguns autores têm estudado a utilização de carbono orgânico pelo Thiobacillus ferrooxidans (16, 19, 98).

Os T. ferrooxidans eram considerados os únicos capazes de catalisar reações de oxidação do ferro e compostos de enxofre, utilizando-se da energia liberada para o seu metabolismo (17, 41, 43). Os conhecimentos atuais mostram que a idéia da participação única dos T. ferrooxidans e dos T. thiooxidans na solubilização de metais, não corresponde à realidade. Está demonstrado que populações mistas de microrganismos existentes em sistemas naturais de lixiviação, podem ser tão ou mais eficientes na solubilização de metais do que culturas puras (11, 15, 17, 60, 61, 107, 109, 112). Além das possíveis interações de outros microrganismos com os tiobacilos, foram isolados microrganismos termófilos, que suportam temperaturas da ordem de 60°C. Estes microrganismos foram isolados de águas termais, tendo sido comprovada sua participação e importância na decomposição de minerais (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 60). Há também informações sobre a participação de microrganismos heterótrofos na solubilização de metais (81, 120, 122), bem como a de fungos, na lixiviação de cobre e urânio (17, 119).

Apesar do crescente número de informações relativas à influência de outros microrganismos nos processos de lixiviação de metais, o grande conhecimento disponível está concentrado na atividade dos T. ferrooxidans e T. thiooxidans.

Estas bactérias vivem em pH variando de 1,5 a 4,0, situando-se o valor ótimo em 2,5; os T. thiooxidans podem reduzir o pH do meio a valores inferiores a 1,0 (8, 40, 57, 89, 103, 110, 114). A temperatura considerada ótima para sua atividade é aproximadamente 35°C, sendo que entre 40°C e 50°C ocorre morte das células (5, 24, 47, 74). Os nutrientes considerados essenciais para o seu desenvolvimento são amônio (NH_4^+) e fosfato ($\text{PO}_4^{=}$) (16, 30, 44, 55, 96, 103). Tanto os T. ferrooxidans como os T. thiooxidans parecem não perder a capacidade de utilizar seus diferentes substratos (89).

Os tempos de geração variam de 4 a 6 horas a 20 a 25 horas. Muito provavelmente estas diferenças estão vinculadas às condições de cultivo e à própria linhagem do microrganismo (6, 16, 46, 78). A luz direta influencia negativamente o seu crescimento (5, 30, 67, 74).

O grande interesse em se utilizar as bactérias ferro-oxidantes e enxofre-oxidantes no desenvolvimento de um processo hidrometalúrgico alternativo para a recuperação de metais, reside na sua capacidade de catalisar as reações de oxidação das formas reduzidas de ferro e enxofre, utilizando-se de formas minerais de interesse econômico.

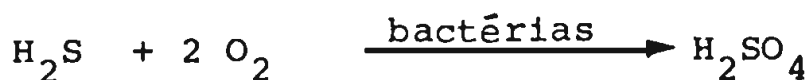
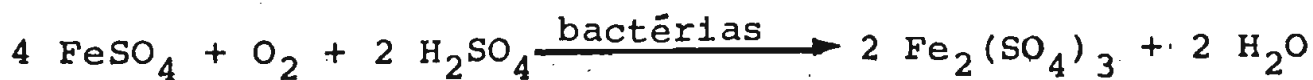
Os mecanismos bioquímicos envolvidos neste processo não estão ainda elucidados. Há várias hipóteses sobre a participação destas bactérias nas reações de oxidação (2, 7, 21, 43, 58, 64, 88, 113).

Quanto à relação entre o microrganismo e o minério, há, fundamentalmente, duas formas de explicar sua influência na lixiviação de metais. Estes mecanismos estão aparentemente baseados na capacidade do Thiobacillus sp. obter energia a partir da utilização do substrato nas formas solúvel e insolúvel (4, 12, 44, 66, 74, 110).

1) "Ataque indireto"

O ataque indireto é caracterizado pela solubilização do mineral, pela reação com sulfato férrico e ácido sulfúrico produzidos por atividade bacteriana sobre o íon ferroso e enxofre elementar (4,5, 60, 110). Esta forma de participação dos microrganismos na solubilização do mineral envolve dois tipos de reações:

a) Reações catalisadas pelos tiobacilos



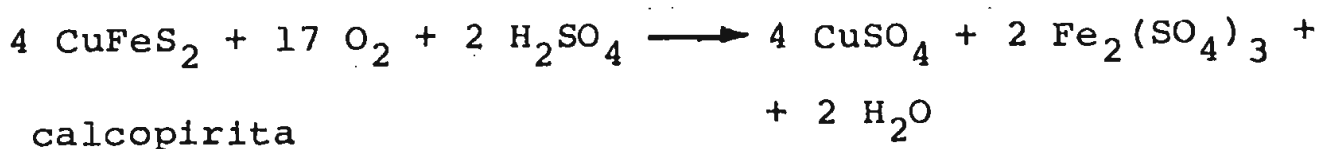
b) Reações químicas independentes da atividade dos microrganismos

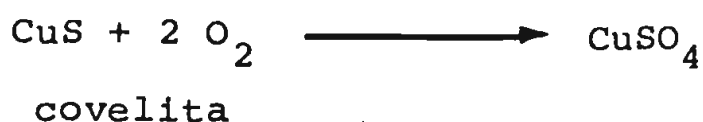




2) "Ataque direto"

O ataque direto é caracterizado pela ação direta dos microrganismos à superfície do mineral. Este é, segundo alguns autores, o principal mecanismo de lixiviação quando comparado à ação solubilizante do sulfato fêrrico (17, 43, 56, 90). Neste tipo de ataque, aproximadamente 80% dos microrganismos presentes no meio estariam aderidos à superfície do minério (78, 89). As reações neste caso, são descritas como "diretamente" influenciadas pelas bactérias:





Estas reações podem ser resumidas por:



onde M é o metal (zinco, chumbo, cobalto, níquel, cobre, ferro, cádmio) (53, 60, 61, 66, 102, 105).

As velocidades das reações químicas das quais participam os minerais, sofrem a influência de vários fatores como: temperatura, pressão, concentração de reagentes, granulometria, espécie mineralógica, textura do mineral, forma da partícula, características do retículo cristalino (deslocamentos, orientação, imperfeições), formação de produto limitante e outros (86). Explicar a participação de microrganismos nestas reações torna-se mais difícil, pois aos parâmetros já mencionados soma-se a influência da atividade celular. A tentativa de interpretar as reações microbianas sob o ponto de vista de um "ataque direto" e "indireto" à superfície do mineral pode ser, segundo alguns autores, inadequada ou incompleta (60).

Vários pesquisadores têm estudado estes mecanismos no sentido de melhorar a utilização da lixiviação bacteriana na extração de metais (9, 23, 26, 27, 39, 76).

O Thiobacillus comporta-se diferentemente frente aos vários minerais. Aparentemente, por exemplo, sulfetos sintéticos de cádmio e zinco não sofrem a influência do ataque direto (mais comum em presença do T. ferrooxidans) mas são solubilizados "indiretamente", através

do ácido sulfúrico produzido pelo T. thiooxidans a partir do enxofre elementar, que poderá ser previamente adicionado ao meio de lixiviação. No caso de sulfetos de cobre e de pirita, está demonstrada a ação mais significativa do T. ferrooxidans no processo de solubilização de metais (Cu e Fe). Esta oxidação, estaria mais relacionada à disponibilidade do enxofre e ao estado de valência do metal no retículo cristalino (59, 60). Como dissemos anteriormente, nem sempre a fórmula química do mineral representa o real estado de valência do metal que ele contém. Assim, a calcopirita, CuFeS_2 , apresenta-se como $\text{Cu}^{+2}\text{Fe}^{+2}\text{S}_2$ e $\text{Cu}^{+1}\text{Fe}^{+3}\text{S}_2$; a covelita, CuS , não é somente formada por Cu^{+2} , mas também por Cu^{+1} . Esta condição contribui para justificar as diferenças de comportamento de amostras de um mesmo mineral (60, 86).

A estrutura do retículo cristalino também interfere na participação dos microrganismos nas reações de solubilização dos minerais. Por exemplo, a calcopirita (CuFeS_2) e a blenda (ZnS), que apresentam estruturas idênticas, respondem diferentemente à ação direta do T. ferrooxidans, uma vez que o zinco não entra em solução por mecanismo direto. Nestes casos deve-se considerar que, provavelmente a capacidade de oxidação do microrganismo está relacionada ao estado de valência em que se encontra o metal (60, 70, 83). A orientação do retículo cristalino também parece influenciar a velocidade das reações biológicas destes sistemas, ainda prejudicado pela formação de precipitados (compostos férricos e enxofre elementar) durante o processo (59, 80). O produto de solubilidade dos

diferentes minerais também interfere nas velocidades de lixiviação, tanto na fase de lixiviação química (quando há adição frequente de ácido sulfúrico ao meio), quanto na de lixiviação bacteriana (16, 104, 106).

Não se pode deixar de mencionar a influência de elementos tóxicos aos microrganismos, solubilizados a partir do minério durante o processo. Assim, pequenas concentrações de mercúrio, molibdênio, prata e outros metais, podem inibir a atividade microbiana em sistemas de lixiviação (54, 60, 64, 110).

Está provado que, pelo menos o T. ferrooxidans "reconhece" os grupos S_2 na estrutura mineral, o que confirma a hipótese do ataque direto. Segundo alguns autores, o ataque direto é bem caracterizado por adsorção seletiva dos microrganismos à superfície do mineral sulfetado e não à matriz formada pela encaixante (silicatos) (59).

Outros estudos mostraram o aparecimento de "pits" característicos na superfície mineral, resultantes da atividade bacteriana (59, 60).

O emprego industrial da lixiviação bacteriana visando a recuperação de metais, tem como objetivo o tratamento de minérios de baixo teor, rejeitos resultantes de processos convencionais de extração e estéreis de mineração. Podem contudo, ser aplicados também, ao tratamento ou purificação de concentrados (23, 63, 91), à lixiviação de minérios oxidados (23, 33, 71, 100), à extração de metais a partir de resíduos industriais como escó-

rias (41, 45, 94) e, ainda, à extração seletiva de alguns metais (16, 106). Segundo alguns autores, este poderá ser no futuro, uma alternativa aos processos convencionais de concentração (16, 63, 64, 89, 104, 108, 110). A grande utilização da lixiviação bacteriana talvez esteja relacionada ao tratamento de carvões minerais, visando reduzir os teores de enxofre através da lixiviação da pirita contida (16, 48, 55, 87, 97).

A lixiviação bacteriana de minérios, em laboratório, pode ser estudada sob dois aspectos aparentemente distintos: 1) relacionado ao microrganismo quanto às condições que interferem em sua atividade; 2) relacionado ao minério, isto é, à resposta do minério frente à atividade do microrganismo. Para o primeiro caso os ensaios são geralmente realizados em frascos sob agitação, tanques em condições controladas e percoladores "air-lift". Como substrato para o Thiobacillus utiliza-se íon ferroso, compostos solúveis de enxofre, enxofre elementar, sulfetos sintéticos analiticamente puros, concentrados e, às vezes, minérios de alto teor (24, 42, 89, 104, 108, 117). Desta forma é possível estudar a influência de parâmetros como: temperatura, acidez do meio, aeração (CO_2 e O_2), agitação, granulometria do minério, diluição da polpa, concentração celular inicial, superfície total exposta de sólidos (disponibilidade de substrato), influência da adição de fosfato e amônio, adição de agentes tensioativos e outros (32, 40), na velocidade de crescimento do microrganismo. No segundo caso, também são utilizados os frascos e tanques com agitação, sob condições controladas, percola

dores "air-lift", colunas e pilhas de lixiviação (25, 26, 63, 66, 79, 89, 110, 117). Desta forma, procura-se estudar a viabilidade da utilização do processo no tratamento de uma determinada amostra de minério, simulando a operação em maior escala e medindo os parâmetros de processo para orientar o projeto de instalações industriais (22).

Os primeiros estudos visando compreender a cinética do crescimento do Thiobacillus, foram realizados em meio homogêneo contendo sulfato ferroso ou compostos solúveis de enxofre, como fonte de energia (105). Segundo alguns autores, a equação de Monod descreve adequadamente o fenômeno nestas condições (105, 121).

Desde 1967, quando ficou evidente a idéia de que a extração do metal estava vinculada ao crescimento microbiano (78, 105), passou-se a estudar a cinética do processo em meio heterogêneo contendo sulfetos sintéticos, concentrados e minérios de alto teor (27, 104, 108, 117). Estes estudos têm sido realizados com o objetivo de compreender melhor a lixiviação bacteriana tanto em processo descontínuo (39, 50, 55, 91, 117, 121), como em processo contínuo (27, 53, 62, 77, 79, 102).

Acoplando-se a lixiviação bacteriana ao processo de flotação, autores obtiveram 96% de extração de cobre a partir de concentrado de calcopirita (27). Usando-se lixiviação bacteriana em dois estágios, atingiu-se 80% de extração de cobre, também em concentrado de calcopirita (91). Estudos de lixiviação bacteriana em frascos, para a dessulfurização de carvão, apresentam por

centagens de extração de enxofre pirítico de 90 a 98% em 8 a 12 dias, ou 82,6% em 25 dias, conforme as condições de ensaio, o tipo de carvão e os microrganismos utilizados (32, 55).

A literatura consultada apresenta poucas informações sobre o estudo da cinética da lixiviação bacteriana utilizando-se rejeitos e minérios de baixo teor. Considerando-se a lixiviação química destas "matérias-primas minerais", LETOWSKY (68, 69) relaciona três aspectos principais que podem caracterizar a complexidade da cinética do processo: 1) a decomposição dos carbonatos (quando a ganga é formada por carbonatos) é mais rápida do que a lixiviação ácida do sulfeto exposto; 2) esta decomposição desintegra as partículas aumentando a concentração de elementos consumidores de ácido; 3) a quantidade de metal exposto (no seu estudo, cobre), está relacionada à desintegração da ganga e, portanto, ao aumento dos elementos da ganga expostos ao consumo de ácido. Segundo esse estudo (68, 69), o principal fator que determina a velocidade de lixiviação dos sulfetos nestas condições, seria a velocidade de lixiviação dos carbonatos, seguida da concentração do mineral no minério e das características intrínsecas de cada minério.

Outros autores também mencionam as dificuldades da lixiviação química e biológica de minérios de baixo teor, devido à presença de ganga alcalina (12, 107).

GOLOVKO (50) estudou a extração de cobre e níquel a partir de minérios de cobre e níquel, de baixo teor. Para a extração de metais, em ensaios conduzidos em sistema alternado de imersão e recirculação da solução lixiviante, obteve 74,1%, 22,5% e 80,4% de extração de níquel, cobre e ferro, respectivamente, em 530 dias na presença de T. ferrooxidans e, 29,1% de níquel, 11,9% de cobre e 55,5% de ferro nos controles químicos. Apresentou consumo específico de ácido, de 17,9 g H₂SO₄/g de níquel extraído na presença de microrganismos e 77 g H₂SO₄/g de níquel extraído no controle, durante os primeiros 100 dias de lixiviação.

Ensaio em tanques com agitação, realizados com amostras de rejeito de minério de cobre de Camaquã (115), apresentaram porcentagem de extração de 37,7% em 15 dias e consumos específicos de ácido de 155g H₂SO₄/g de cobre extraído durante a fase de lixiviação química, e zero na presença de microrganismos inoculados. A mesma amostra, ensaiada em colunas de lixiviação, apresentou, em 125 dias, 21,4% de extração de cobre, e consumos específicos de ácido de 43 g de H₂SO₄/g de cobre extraído na fase de lixiviação química e 1,1 g de H₂SO₄/g de cobre extraído na fase de lixiviação bacteriana.

BOSECKER (11) estudou a lixiviação bacteriana de minérios de níquel de baixo teor (0,3% e 0,62% de níquel), em frascos sob agitação e em percoladores "air-lift". Em 30 dias obteve extrações de 38%, 66% e 70% de níquel, em frascos agitados. Em percoladores, ao final de 100 dias, obteve extrações de níquel de 2%, 5%,

5,6% e 17%, conforme o minério e o tiobacilo utilizado, sendo que o controle químico apresentou 1% de extração.

Ensaio de lixiviação bacteriana em larga-escala podem ser realizados em tanques com agitação (42, 60, 79), em colunas e em pilhas de lixiviação (26). No caso das colunas e, principalmente, das pilhas de lixiviação, o processo sofre a influência não só de parâmetros químicos e físico-químicos, mas também de parâmetros físicos e operacionais que, se não controlados, podem inviabilizar sua utilização (25, 26). As variáveis consideradas mais importantes para o processo nessa escala são: fornecimento de oxigênio (principalmente no interior da coluna ou da pilha), molhabilidade do minério, friabilidade do minério, formação de camadas impermeabilizantes (precipitação de elementos de ganga), migração de partículas, precipitação de compostos fêrricos, consumo inicial de ácido, tamanho das partículas (25, 26).

É interessante lembrar que não são muitos os trabalhos disponíveis sobre os aspectos práticos da utilização do processo de lixiviação bacteriana em larga-escala (28). Também não se pode esquecer que cada minério é um minério, e seu aproveitamento deverá ser especificamente estudado frente ao processo proposto. A afirmativa é válida também para o processo de lixiviação bacteriana, sendo que o estudo da viabilidade econômica da sua utilização em escala comercial, deverá ser desenvolvido para cada caso específico.

Segundo BRUYNSTEYN (22), ensaios prévios de lixiviação bacteriana de minérios, conduzidos em

frascos agitados, permitem avaliar a viabilidade da utilização do processo no tratamento do minério ensaiado. De modo geral, a extração de 50% de cobre a partir de calcopirita, em frascos, durante aproximadamente 20 dias, poderá ser atingida em 18 meses em colunas de lixiviação e em 3 a 5 anos na lixiviação em pilhas.

A lixiviação bacteriana, segundo a literatura consultada (16, 60, 75), foi responsável, na década de 70, por 11,5% da produção de cobre dos Estados Unidos da América do Norte. Para alguns autores este valor é de 15% (16) e 5% da produção mundial (75, 103).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATÉRIA-PRIMA

Foi utilizada, neste estudo, uma amostra de estéril de mineração de cobre da mina de Camaquã (Caçapava do Sul, R.S.). Esta amostra foi aleatoriamente colhida de pilhas de estéril, não podendo, portanto, ser considerada como representativa do estéril daquela mineração. Segundo informações obtidas, a região de onde provém o material é constituída em sua maior parte, de arenito brechado com hematita, barita, quartzo, calcopirita e, em menor quantidade, conglomerado com disseminação de calcopirita e bornita.

A amostra, num total de aproximadamente 2 toneladas, foi acondicionada em tambores lacrados. O material foi britado (britador de mandíbulas), homogeneizado e quarteado em pilha alongada (critério adotado pelo IPT/DITRAM, para pilha alongada). Parte da amostra (1,3 ton) foi utilizada para ensaios de lixiviação em colunas (115) e o restante, foi acondicionado em sacos plásticos, constituindo a matéria-prima deste trabalho. Antes de ser utilizado, o material era novamente homogeneizado (empilhamento), quarteado e moído (3) (moinho de bolas ou porcelana) até atingir a granulometria requerida (ver Tab. 2).

As tabelas 1, 2 e 3 apresentam as características da matéria-prima utilizada.

TABELA 1 - Análise química da matéria-prima utilizada nos ensaios realizados

Componentes	Porcentagem em Massa
SiO_2	68,10
Al_2O_3	11,50
Fe_2O_3	6,90
MgO	1,89
CaO	0,95
S	0,59
Cu	0,43
Zn	< 0,01

TABELA 2 - Análise granulométrica* e densidade da matéria-prima utilizada nos ensaios realizados

Peneiras		Porcentagem em massa	
Tyler ("mesh")	ABNT (mm)	retida em cada peneira	retida acumulada
48	0,300	0,0	0,0
65	0,210	3,4	3,4
100	0,150	13,1	16,5
150	0,105	17,6	34,1
200	0,075	3,6	37,7
270	0,053	6,8	44,5
400	0,037	16,3	60,8
-400	-0,037	39,2	100,0

Densidade: 2,75 g/cm³

* a seco, 15 minutos em vibrador, peneiras série Tyler

TABELA 3 - Análise mineralógica da matéria-prima utilizada nos ensaios realizados

Rochas básicas	Proporção aproximada, em massa	Composição mineralógica	Porcentagem aproximada, em massa
		Oligoclásio-andesina	36
		Feldspato alcalino	27
		Quartzo	23
Conglomerado	$\frac{2}{3}$	Cloritas	9
Petromítico	3	Micas	2
		Carbonatos	1
		Óxidos e hidróxidos de ferro	1
		Outros minerais, entre os quais, os de cobre	1
Andesito	$\frac{1}{3}$	Andesina	60
		Anfibólio-Biotita-Clorita	30
		Quartzo	8
		Outros minerais	2

4.2 - FERMENTADORES UTILIZADOS

As figuras 2, 3 e 4 representam, esquematicamente, os fermentadores utilizados.

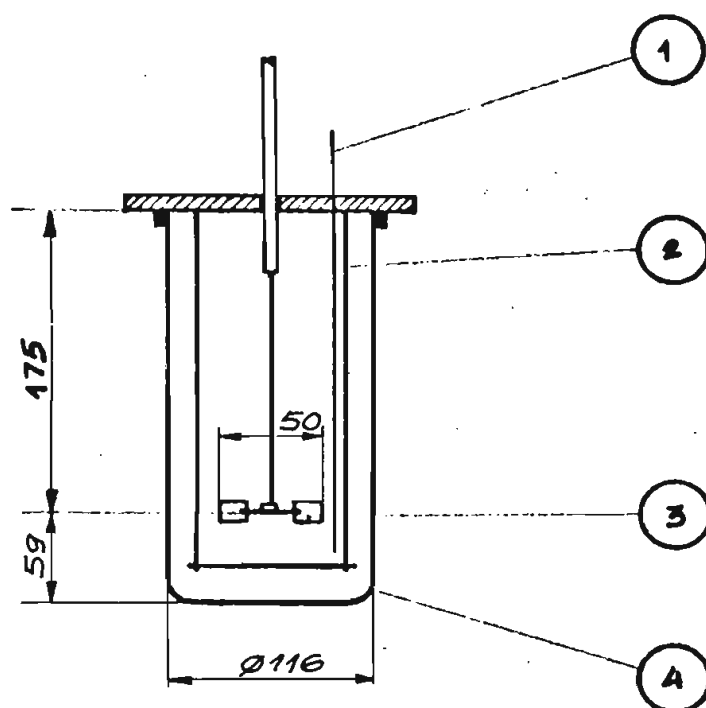


FIGURA 2 - Esquema do fermentador de 2 litros utilizado no ensaio nº 1. 1- entrada de ar (3,0 l/min); 2- chicanas (4 chicanas simetricamente dispostas); 3- agitador (1 turbina de 4 pás verticais); 4- dorna de vidro. Dimensões em mm.

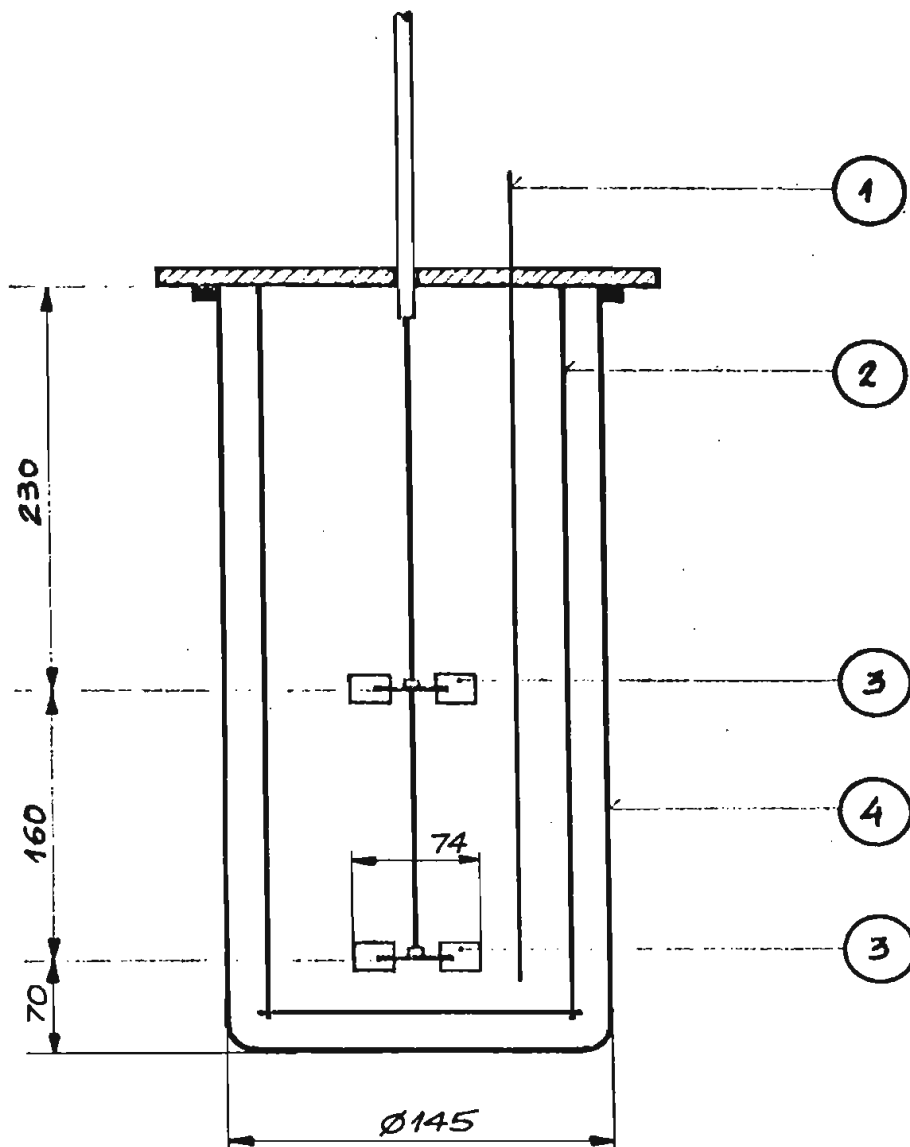


FIGURA 3 - Esquema do fermentador de 14 litros, utilizado no ensaio nº 2. 1- entrada de ar (4,0 e 8,0 l/min); 2- chicanas (4 chicanas simetricamente dispostas); 3- agitador (2 turbinas de 4 pás verticais); 4- dorna de vidro. Dimensões em mm.

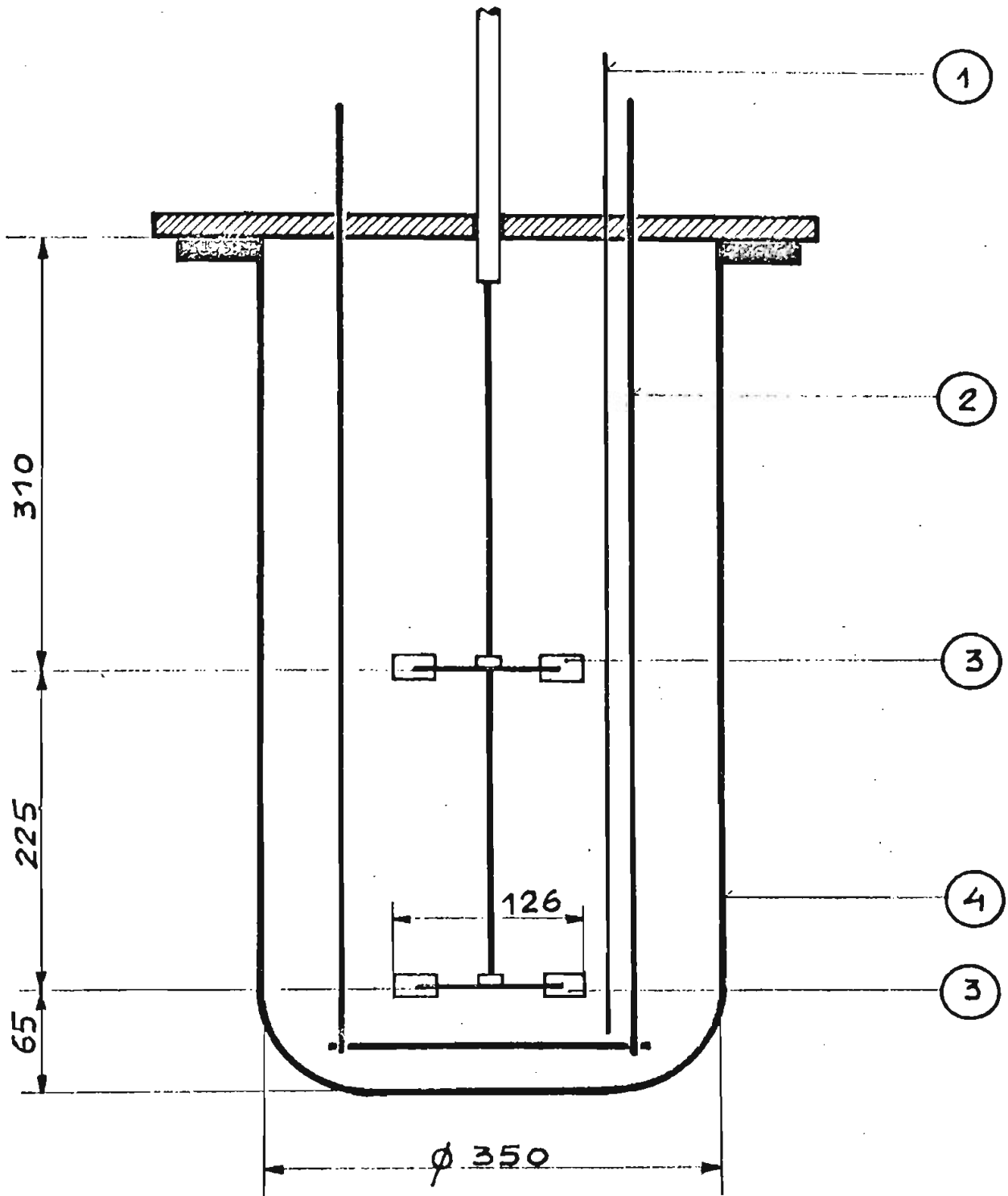


FIGURA 4 - Esquema do fermentador de 50 litros, utilizado no ensaio nº 3. 1- entrada de ar (3,0 a 10,0 l/min); 2- chicanas (4 chicanas simetricamente dispostas); 3- agitador (2 turbinas de 4 pás verticais); 4- dorna de aço inoxidável. Dimensões em mm.

4.3 - MICRORGANISMOS

Os microrganismos utilizados foram isolados em laboratório, a partir da amostra do estéril de mineração de cobre de Camaquã (115). Estes microrganismos não foram ainda identificados, mas suas características ao microscópio e seu comportamento frente às condições de cultivo, permitem considerá-los pertencentes ao gênero Thiobacillus, relacionando-os às espécies ferrooxidans e thiooxidans.

Estes microrganismos são mantidos em laboratório em meio nutriente 9K (97), formado pelas soluções A e B (Tab. 4), previamente esterilizadas em autoclave (20 minutos a 120°C), misturadas assepticamente no momento do uso, na proporção de 100 ml de A para 4 ml de B (115).

TABELA 4 - Composição das soluções A e B utilizadas no preparo do meio nutriente 9K.

Solução A		Solução B	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,00 g	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,0 g
KCl	0,10 g	Água destilada	100 ml
K_2HPO_4	0,50 g	H_2SO_4 (95%-97%)	0,75ml
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,50 g		
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,014g		
Água destilada	1000 ml		
pH 2,5 por adição de solução 10N de H_2SO_4			

4.3.1 - Culturas não adaptadas

As culturas não adaptadas, assim chamadas por não serem mantidas em contato com o estéril, eram conservadas em erlenmeyers de 250 ml, tampados com almofada de algodão e gaze, contendo 100 ml do meio 9K à temperatura ambiente e sem agitação. A cada três ou cinco dias, conforme a alteração de cor no meio (provocada pela transformação do íon ferroso a íon férrico), repicava-se 1 ml da cultura para novo meio, nas mesmas condições.

4.3.2 - Culturas adaptadas

As culturas adaptadas eram mantidas em contato com o estéril de mineração, em erlenmeyers de 250 ml sem almofadas de algodão e gaze, contendo 70 ml da solução A (Tab. 4), não acidificada (pH = 7,0) e não esterilizada e, 30 g do estéril. Os frascos eram colocados em incubadora rotatória (New Brunswick Scientific Inc., Modelo G-25) a 33°C e 170 min⁻¹. O pH (ítem 4.8) do meio era periodicamente ajustado a 2,5, por adição de solução 10 N de ácido sulfúrico, até estabilização. O pH era considerado estável quando, em um período de 4 horas, apresentava um acréscimo de no máximo 0,1 unidades (28). Só então o meio era inoculado.

O primeiro repique de uma série era feito com 5 ml de uma cultura não adaptada (ítem 4.3.1). Os seguintes, a cada 500 a 600 horas, com igual volume de sobrenadante de uma cultura já adaptada. O acompanhamento da

evolução destas culturas era feito através de exame microscópico da fase aquosa e determinações periódicas das variações do pH, do potencial de óxido-redução e dos teores de cobre e ferro total em solução (Ítem 4.8).

4.4 - PREPARO DO INÓCULO

Os inóculos utilizados nos ensaios realizados, foram obtidos a partir de culturas de Thiobacillus sp. descritas nos ítems 4.3.1 e 4.3.2.

4.4.1 - Ensaio realizado no fermentador de 2 litros

Neste ensaio foram feitas duas inoculações. O primeiro inóculo foi preparado em erlenmeyer de 500 ml contendo 190 ml da solução A (Tab. 4) não acidificada (pH = 7,0) e 82 g do estéril (granulometria: abaixo de 400 "mesh")(3). Após a estabilização do pH (Ítem 4.3.2), o frasco foi inoculado com 10 ml do sobrenadante de uma cultura adaptada. A suspensão foi mantida em incubadora rotatória (New Brunswick Scientific Inc., Modelo G-25) a 33°C e 200 min⁻¹, por um período de 700 horas, quando foi utilizada. O conteúdo do frasco foi filtrado (papel de filtro Whatman nº 40), obtendo-se 135 ml de filtrado límpido e esverdeado. Deste volume, 100 ml foram utilizados para inocular o fermentador e o restante foi utilizado para as determinações dos teores de íon ferroso, ferro total, cobre e do pH, potencial de óxido-redução, medida da concentração celular e exame microscópico (Ítem 4.8).

Como segundo inóculo, foi utilizada uma mistura de 30 ml do sobrenadante de uma cultura adaptada (Ítem 4.3.2) (com aproximadamente 700 horas de incubação a 33°C e 200 min^{-1}), 40 ml de uma cultura não adaptada (Ítem 4.3.1) (contendo, ao invés da solução B (Tab. 4), 5 g de enxofre sublimado (2,37), com 8 dias de incubação a 32°C e 200 min^{-1}) e, 56 ml de uma cultura não adaptada (descrita no Ítem 4.3.1, com 8 dias à temperatura ambiente). Deste total de 126 ml, 100 ml foram utilizados para reinocular o fermentador e o restante para a caracterização do inóculo.

4.4.2 - Ensaio realizado no fermentador de 14 litros

Neste ensaio também foram feitas duas adições de inóculo. Como primeiro inóculo foram utilizados 160 ml de uma mistura de culturas não adaptadas (Ítem 4.3.1) de 8 dias. Estas culturas foram misturadas na hora da inoculação sem assepsia. Foram retiradas amostras deste inóculo para as determinações de íon ferroso e ferro total em solução (Ítem 4.8). O segundo inóculo utilizado, foi obtido misturando-se duas culturas adaptadas (Ítem 4.3.2) mantidas em incubação a 30°C e 200 min^{-1} , por aproximadamente 600 horas. Para serem introduzidas no fermentador, foram previamente misturadas e mantidas em repouso para sedimentação, por 4 horas. Do sobrenadante, 70 ml serviram como inóculo e o restante foi utilizado nas determinações dos teores de ferro total e cobre em solução (Ítem 4.8).

4.4.3 - Ensaio realizado no fermentador de 50 litros

Neste ensaio o inóculo utilizado foi obtido pela mistura de culturas não adaptadas (Ítem 4.3.1), com 5 dias de cultivo. No momento da inoculação, o conteúdo de cinco frascos foi misturado, sem assepsia, resultando em um volume de 500 ml de suspensão.

4.5 - MEIO DE FERMENTAÇÃO

O fermentador contendo água potável era alimentado com a matéria-prima mineral (Ítem 4.1). A tabela 5 apresenta as quantidades de água e matéria-prima, utilizadas em cada ensaio.

TABELA 5 - Quantidades de água e matéria-prima utilizadas nos ensaios realizados

Ensaio nº	Capacidade nominal do fermentador (ℓ)	Volume de água (ℓ)	Massa de matéria-prima (kg)	100.D _p * (g/100 ml)
1	2	0,8	0,58	72,5
2	14	8,0	5,40	67,5
3	50	25,0	18,00	72,0

* D_p é a diluição da polpa, calculada por: massa de matéria-prima/volume de água.

4.6 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS

4.6.1 - Características gerais de um ensaio

Cada ensaio foi realizado em duas fases consecutivas:

4.6.1.1 - Fase I, Estabilização do pH, caracterizava-se pela adição controlada de ácido sulfúrico ao meio não inoculado, procurando estabilizar o pH do sistema próximo ao valor 2,5. Considerava-se terminada esta Fase, quando, em um período de 24 horas sem adição de ácido (4, 28), a elevação do valor do pH era de no máximo 0,1 unidades. Durante esta Fase o meio era mantido em agitação, as amostras para medida do pH eram devolvidas ao fermentador, não se injetava ar e não se compensavam as perdas de água por evaporação.

4.6.1.2 - Fase II, Lixiviação Bacteriana propriamente dita, tinha início com a inoculação do meio ao final da Fase I. Controlava-se a temperatura, a vazão de ar e a frequência do agitador. Nos ensaios realizados nos fermentadores de 2 e 14 litros o restante das amostras era devolvido ao meio. Como nestes casos as dornas utilizadas eram de vidro, as perdas de água por evaporação eram compensadas por adição de água potável ao meio (itens 4.6.2 e 4.6.3). A correção das alterações do volume de fase aquosa no ensaio realizado em fermentador de 50 litros foi feita com base nos cálculos apresentados no item 4.9.2 e em um ensaio auxiliar descrito no item 5.3.2.

4.6.2 - Ensaio realizado no fermentador de 2 litros

A matéria-prima foi adicionada ao fermentador contendo o volume de água já indicado (Tab. 5). A temperatura e a frequência do agitador foram respectivamente ajustadas para 33°C e 500 min⁻¹. Após 45 minutos de agitação, foi retirada a primeira amostra para o início da correção do pH (ítem 4.8), pela adição de ácido sulfúrico concentrado (95%-97%).

As retiradas de amostra eram feitas com auxílio de um tubo de plástico transparente (diâmetro interno = 3 mm), funcionando como pipeta. Este tubo era calibrado para um volume aproximado de 5 ml. As amostras retiradas durante a Fase I eram simplesmente submetidas à medida do pH, e às vezes, do potencial de óxido-redução (ítem 4.8), sendo em seguida devolvidas ao fermentador, com auxílio de água destilada. Na Fase II, anteriormente à amostragem, interrompia-se a agitação do sistema por aproximadamente 1 minuto, tempo suficiente para permitir a correção do nível de solução na dorna, adicionando-se água potável ao meio. A agitação era reiniciada e em seguida retirada a amostra. Procedia-se às medidas de pH e do potencial de óxido-redução (ítem 4.8). A amostra era então mantida em repouso para sedimentação, por 2 a 4 horas à temperatura ambiente, ou por 24 horas em geladeira. Do sobrenadante límpido, retirava-se um volume conhecido, para as determinações dos teores de cobre, íon ferroso e ferro total (ítem 4.8). O restante era devolvido ao fermentador com auxílio de água destilada. Os volumes

de água destilada, utilizados na devolução das amostras, durante esta Fase, eram registrados, de modo a conhecer as quantidades de líquido adicionadas ao sistema, durante o processo de lixiviação. Todos os volumes de fase aquosa retirados como amostras para análise e não devolvidos ao fermentador, eram anotados. No final do ensaio o nível da solução no fermentador foi ajustado como feito para as amostragens e o conteúdo foi homogeneizado. Em seguida esta polpa foi dividida em duas porções e submetida à centrifugação (5000 min^{-1} e 10000 min^{-1}) por 10 a 20 minutos e, assim, separado o sobrenadante. O resíduo foi ressuspensão duas vezes em água destilada acidificada com ácido sulfúrico até pH 2,1, sendo estas águas de lavagem separadas do material sólido por filtração à vácuo (Bomba de Vácuo Primar, Modelo 141, tipo 2VC). O sobrenadante (solução final) e as águas de lavagem foram analisadas.

4.6.3 - Ensaio realizado no fermentador de 14 litros

A matéria-prima foi adicionada à dorna contendo o volume de água desejado (Tab. 5), sempre sob agitação, para evitar sedimentação do material sólido. Após 45 minutos de agitação, foi retirada a primeira amostra para a correção do pH ((Item 4.8), feita por adição de ácido sulfúrico concentrado (95%-97%) ou em solução 12N. Também neste ensaio, como a dorna utilizada era de vidro, as perdas de água por evaporação foram compensadas

como descrito para o ensaio realizado no fermentador de 2 litros. As amostragens e o tratamento das amostras foram realizados como descrito no item 4.6.2. O tubo de plástico foi substituído por uma pipeta graduada (25 ml) sendo que o volume de cada amostra era de aproximadamente 15 ml. No final do ensaio o nível de solução no fermentador foi corrigido (item 4.6.2) e a suspensão foi mantida em repouso, para sedimentação, por 4 dias. O sobrenadante foi sifonado para outro recipiente, homogeneizado e amostrado para as determinações de íon ferroso, ferro total e cobre (item 4.8). O resíduo foi lavado uma só vez com água destilada acidificada a pH 2,0, com ácido sulfúrico. Esta água foi separada do material sólido por sedimentação durante 2 dias e posteriormente analisada.

4.6.4 - Ensaio realizado no fermentador de 50 litros

A matéria-prima foi adicionada à dorna contendo o volume de água estabelecido para este ensaio (Tab. 5) e, após aproximadamente 8,5 horas de agitação, foi retirada a primeira amostra para a correção do pH (item 4.8), feita por adições periódicas de ácido sulfúrico concentrado (95%-97%). Como a dorna utilizada neste ensaio era de aço inoxidável, as correções de volume, correspondentes à evaporação da água, foram baseadas nos cálculos apresentados no item 4.9.2 e em um ensaio auxiliar. (item 5.3.2).

As amostras eram retiradas com auxílio de um frasco plástico (capacidade aproximada de 50 ml), preso a um cabo de madeira, introduzido na dorna pelo bocal de amostragem, sem interrupção da agitação do sistema. Na Fase I, media-se o pH (Ítem 4.8) e devolvia-se a amostra ao fermentador. Na Fase II, media-se o pH (Ítem 4.8) e filtrava-se a amostra (papel de filtro Whatman nº 40). O filtrado era submetido às determinações dos teores de cobre e ferro total (Ítem 4.8) e o restante da amostra era desprezado.

4.7 - CONDIÇÕES EM QUE FORAM REALIZADOS OS ENSAIOS

A tabela 6 resume as condições em que foram realizados os ensaios.

TABELA 6. Condições Experimentais

Ensaio	Capacidade nominal do fermentador (ℓ)	Fase I: Estabilização do pH			Fase II: Lixiviação Bacteriana propriamente dita			Adição de ferro na forma de:	
		Frequência do agitador (min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Nº de adições ácidas/dia	Frequência do agitador (min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Vazão de ar (ℓ/min)		Volume de inóculo (ml)
1	2	500	33,0	2 a 3	500	33,0	3,0	200*	FeSO ₄
2	14	450	31,0	4 a 7	450	31,0	4,0 a 8,0	230*	FeSO ₄
3	50	400	28,0 a 44,0 (33,9) §	2 a 3	400	24,5 a 34,0 (31,0) §	3,0 a 10,0	500	pirita**

* dividido em duas porções (itens 4.4.1 e 4.4.2).

** ver características da pirita na Tabela 7.

§ valor médio das temperaturas registras no período.

TABELA 7. Características da pirita utilizada no ensaio nº 3

Análise Química				
Componentes		Porcentagem em massa		
Ferro total		40,00		
Fe ₂ O ₃		56,16		
Umidade		3,36		

Análise Granulométrica				
Peneiras		Porcentagem retida, em massa		
Tyler ("mesh")	ABNT (mm)	Em cada peneira	Acumulada	
6	3,4	0,9	0,9	
8	2,4	0,6	1,5	
12	1,7	1,2	2,7	
16	1,2	1,3	4,0	
20	0,84	3,9	7,9	
30	0,60	10,1	18,0	
40	0,42	16,1	34,1	
50	0,30	20,8	54,9	
70	0,21	24,6	79,5	
100	0,15	10,4	89,9	
140	0,105	7,5	97,4	
200	0,075	1,7	99,1	
270	0,053	0,5	99,6	
400	0,037	0,3	99,9	
-400	-0,037	0,1	100,0	

4.8 - TÉCNICAS ANALÍTICAS

As técnicas analíticas utilizadas para as determinações feitas durante os ensaios, foram:

- a) tratamento de material sólido - ataque com ácido nítrico e fluorídrico (92);
- b) determinação do teor de cobre em solução - espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA - Varian Tectron, Modelo 1250 Automatic) (95);
- c) determinação do teor de ferro total em solução - espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA - Varian Tectron, Modelo 1250, Automatic) (95);
- d) determinação do teor de íon ferroso em solução - dicromatometria (95);
- e) medidas do pH e do potencial de óxido-redução - potenciômetro Chemtrix 40;
- f) observações microscópicas - observação em gota pendente (microscópio Nikon 43 169) (51);
- g) contagem do número de células - determinação do número mais provável (34);
- h) determinação da densidade do estéril - foi utilizado o Picnômetro Beckman, Modelo 930;

- Página 48, item 4.9.1: ao invés de " v_1 = volume do primeiro inóculo adicionado ao fermentador ($t=t_1$)", leia-se " v_1 = volume do primeiro inóculo adicionado ao fermentador ($t=t_1$)".

- 1) análise mineralógica - observação ao microscópio óptico, de lâmina delgada e secção polida (31,85).

Os valores de concentração do íon férrico em solução, para um determinado instante, foram obtidos pelas diferenças entre as concentrações de ferro total e íon ferroso, naquele instante.

4.9 - CÁLCULOS

4.9.1 - Ensaios realizados nos fermentadores de 2 e 14 litros

Sendo:

V_0 = volume de fase aquosa existente no fermentador no início do ensaio ($t = 0$);

Δ_0 = volume de líquido adicionado ao fermentador, durante a fase de estabilização do pH;

$V'_0 = V_0 + \Delta_0$ = volume de fase aquosa no fermentador antes da primeira inoculação, isto é, no fim da fase de estabilização do pH;

v_1 = volume do primeiro inóculo adicionado ao fermentador ($t = t_1$);

$V_1 = V'_0 + v_1$ = volume de fase aquosa no fermentador logo após a primeira inoculação ($t = t_1$);

Δ_1 = volume de líquido adicionado ao fermentador entre a primeira e segunda inoculações;

V_1' = $V_1 + \Delta_1$ = volume de fase aquosa no fermentador no instante imediatamente anterior à segunda inoculação;

v_2 = volume do segundo inóculo adicionado ao fermentador ($t = t_2$);

V_2 = volume de fase aquosa no fermentador, logo após a segunda inoculação ($t = t_2$);

Δ_2 = volume de líquido adicionado ao fermentador, após a segunda inoculação, até o final do ensaio;

$V_f = V_2 + \Delta_2$ = volume de fase aquosa no fermentador ao final do ensaio;

Σa_i = somatória dos volumes de amostra (fase aquosa), retiradas até um instante t ;

e considerando-se que os valores de Δ_1 e Δ_2 são pequenos quando comparados com V_1 e V_2 respectivamente, (Tabs. 10 e 12), o volume de fase aquosa v em um instante t , durante a fase de lixiviação bacteriana, era:

$$v \cong v_0 \quad \text{para} \quad t < t_1$$

$$v \cong V_1 \quad \text{para} \quad t_1 \leq t < t_2$$

$$v \cong V_2 \quad \text{para} \quad t \geq t_2$$

Para os cálculos da massa de cobre extraído do estéril de mineração utilizado, foram consideradas as massas de cobre adicionadas ao meio através das ino-

culações e também, as massas de cobre retiradas do fermentador nas amostras. Nestas condições, sendo \underline{M} a massa de cobre extraído em um instante \underline{t} , tem-se:

$$M = C \cdot V'_0 \quad \text{para } t < t_1 \quad (1)$$

$$M = CV_1 - c_1v_1 + \Sigma a_1C_1 \quad \text{para } t_1 \leq t < t_2 \quad (2)$$

$$M = CV_2 - (c_1v_1 + c_2v_2) + \Sigma a_1C_1 \quad \text{para } t \geq t_2 \quad (3)$$

onde:

C = concentração de cobre determinada em solução no instante \underline{t} ;

c_1 = concentração de cobre no primeiro inóculo;

c_2 = concentração de cobre no segundo inóculo;

Σa_1C_1 = somatória das massas de cobre retiradas do fermentador, nas amostras de volume a_1 e concentração C_1 , até o instante \underline{t} .

A massa de ferro em solução (M'), envolvida no processo até o instante \underline{t} , será:

$$M' = C' \cdot V'_0 \quad \text{para } t < t_1 \quad (4)$$

$$M' = C'V_1 + \Sigma a_1C'_1 \quad \text{para } t_1 \leq t < t_2 \quad (5)$$

$$M' = C'V_2 + \Sigma a_1C'_1 \quad \text{para } t \geq t_2 \quad (6)$$

onde:

C' = concentração de ferro determinada em solução no instante \underline{t} ;

$\Sigma a_1C'_1$ = somatória das massas de ferro em solução, retiradas do fermentador nas amostras de volume a_1 e concentração C'_1 , até o instante \underline{t} .

4.9.2 - Ensaio realizado no fermentador de 50
litros

Como neste ensaio, durante a fase de lixiviação bacteriana, o restante de cada amostra retirada não era devolvido ao fermentador, devem ser consideradas as massas de matéria-prima retiradas do sistema em cada amostragem.

Sendo:

a_t = volume total de uma amostra = volume de fase aquosa (a) + volume de matéria-prima (a_r);

D_p = diluição da polpa (Tab. 5);

d = densidade do estéril (Tab. 2);

m_a = massa de fase aquosa na amostra;

m_r = massa de matéria-prima na amostra,

tem-se:

$$a = a_t - a_r \quad (7)$$

$$a_r = \frac{m_r}{d} \quad (8)$$

$$D_p = \frac{m_r}{a} \quad (9)$$

Como a fase aquosa é sempre muito diluída, pode-se considerar sua massa específica igual a 1 g/cm^3 , sendo válida portanto, a seguinte igualdade numé

rica:

$$m_a \cong a \quad (10)$$

As equações (7) a (10) levam a:

$$a = \frac{a_t}{1 + \frac{D_p}{d}} \quad (11)$$

$$m_r = \frac{D_p \cdot a_t}{1 + \frac{D_p}{d}} \quad (12)$$

que permitem calcular o volume de fase aquosa e a massa de matéria-prima em cada amostra retirada.

As equações (11) e (12) admitem, impli-
citamente, que a diluição da polpa e a densidade da matê-
ria-prima (estéril) não variam durante o processo. Esta
hipótese pode ser aceita, considerando-se que as altera-
ções do material sólido são pouco intensas perdendo o
significado quando comparadas à massa total que participa
das reações durante o ensaio (a perda da massa é igual a
1,0% da massa inicial, em ensaio de 20 dias de duração

Durante este ensaio não foi possível
compensar as perdas de água por evaporação, como ocorreu
nos ensaios realizados nos fermentadores de 2 e 14 litros.
A correção da variação do volume do meio foi feita da se-
guinte forma: após um intervalo de tempo Δt , determinou-
se a concentração de cobre (C_a) em solução; neste momento
adicionou-se um volume de água potável V_a à dorna e deter-
minou-se a nova concentração de cobre (C_d) em solução. Se
 $V_{\Delta t}$ era o volume (não conhecido) de fase aquosa no fer-

mentador após o intervalo de tempo Δt considerado, tem-se:

$$V_{\Delta t} = V_a \frac{C_d}{C_a - C_d} \quad (13)$$

Assim, como o volume inicial de fase aquosa V_0 , é conhecido (Tab. 5), é possível calcular a velocidade média de perda de água por evaporação no intervalo de tempo Δt , pela expressão:

$$P = \frac{V_0 - (V_{\Delta t} + \Sigma a)}{\Delta t} \quad (14)$$

sendo Σa o volume total de fase aquosa retirado do fermentador nas amostragens realizadas no intervalo de tempo Δt considerado.

O volume de fase aquosa V , em um determinado instante t , pode ser agora calculado por:

$$V = V_0 - P.t - \Sigma a \quad (15)$$

Conhecendo-se o volume de fase aquosa em um determinado instante t (equações 13, 14 e 15), foi possível calcular as massas de cobre e ferro total em solução durante esta fase do ensaio com base nas equações (2) e (5), respectivamente:

$$M = CV + \Sigma a_i C \quad (16)$$

$$M' = C'V + \Sigma a_i C' \quad (17)$$

4.9.3 - Cálculo das concentrações corrigidas

Considerando-se que o volume de solução não era constante durante o ensaio (itens 4.9.1 e 4.9.2), as concentrações experimentais foram corrigidas sendo referidas ao volume inicial de fase aquosa, V_0 :

$$C_c = c \cdot \frac{V}{V_0} \quad (18)$$

$$C'_c = c' \cdot \frac{V}{V_0} \quad (19)$$

onde

C_c = concentração corrigida de cobre em solução, em um determinado instante t , durante a fase de lixiviação bacteriana;

C'_c = concentração corrigida de ferro total em solução, em um determinado instante t , durante a fase de lixiviação bacteriana.

A tabela 8, apresenta um resumo das equações utilizadas para o cálculo das massas de cobre extraído e das massas de ferro em solução, durante os ensaios realizados.

TABELA 8 - Equações utilizadas nos cálculos das massas de ferro total em solução e de cobre extraído, durante os ensaios realizados

Cálculo de:	Equação	Ensaio nº
Massa de cobre extraído	$M = C.V_0'$ (1)	
	$M = CV_1 - c_1v_1 + \sum a_1.C_1$ (2)	1 e 2
	$M = CV_2 - (c_1v_1 + c_2v_2) + \sum a_1.C_1$ (3)	
	$M = CV + \sum a_1.C_1$ (16)	3
Massa de ferro em solução	$M' = C'.V_0'$ (4)	
	$M' = C'V_1 + \sum a_1.C'_1$ (5)	1 e 2
	$M' = C'V_2 + \sum a_1.C'_1$ (6)	
	$M' = C'.V + \sum a_1.C'$ (17)	3
Velocidade de perda de água por evaporação	$P = \frac{V_0 - (V_{\Delta t} + \sum a)}{\Delta t}$ (14)	3
Volume de fase aquosa no tanque em um determinado instante <u>t</u>	$V = V_0 - P_t - \sum a$ (15)	3

4.9.4 - Cálculo das porcentagens de cobre extraído
(Tab.16) nas diferentes Fases dos ensaios
realizados

Sendo:

M_R = massa de cobre existente na matéria-prima no
início do ensaio;

M_I = massa de cobre existente em solução ao final
da Fase I;

M_{II} = massa de cobre existente em solução ao final
do ensaio,

as porcentagens de cobre extraído foram calculadas por:

$$\text{a) na Fase I: } \frac{M_I}{M_R} \cdot 100 \quad (20)$$

$$\text{b) na Fase II: } \frac{M_{II} - M_I}{M_R - M_I} \cdot 100 \quad (21)$$

$$\text{c) Total: } \frac{M_{II}}{M_R} \cdot 100 \quad (22)$$

5. RESULTADOS

5.1 - ENSAIO REALIZADO NO FERMENTADOR DE 2 LITROS

5.1.1 - Características dos inóculos utilizados

A tabela 9, apresenta as características dos inóculos utilizados no ensaio realizado no fermentador de 2 litros.

TABELA 9 - Características dos inóculos utilizados no ensaio realizado no fermentador de 2 litros

I N O C U L O	Volume de inóculo (ml)	pH	Potencial de Óxido- Redução (mV)	Concentração de ferro (mg/l)			Concen- tração de Cobre (mg/l)	Concen- tração Celular (cél/ml)
				Fe ⁺²	Fe Total	Fe ⁺³		
19	100	2,40	637	16	230	214	75	Zero*
29	100	1,85	692	53	850	797	384	8x10 ⁸

* Concentração muito baixa, para ser medida pelo método utilizado (34).

5.1.2 - Resultados obtidos

A tabela 10 reúne os valores dos volumes de fase aquosa no fermentador durante esse ensaio.

A tabela 11 e as figuras 5 e 6 apresentam as concentrações de cobre, íon ferroso, ferro total e íon férrico em solução, bem como a massa de cobre extraído durante o ensaio. As figuras 7 e 8, apresentam as variações do pH e do potencial de óxido-redução do meio.

TABELA 10 - Volumes de fase aquosa no fermentador, durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 2 litros.

VOLUME	Valor em ml
V_o	800
Δ_o	34
V_o'	834
v_1	100
V_1	934
Δ_1	15
V_1'	949
v_2	100
V_2	1049
Δ_2	0
V_f	1049

TABELA 11 - Concentrações de Cobre ($C;C_c$), íon ferroso ($C'_1; C'_{O1}$) ferro total ($C';C'_c$) e íon férrico (C''_2) em solução e massa de cobre (M) extraído durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 2 litros.

Tempo (h)	Concentrações medidas (mg/ℓ)			Concentrações corrigidas (mg/ℓ)				M (mg)
	C	C_1	C'	C_c	C'_{c1}	C'_c	C''_2	
84	429	1784	2850	447	1860	2971	1111	358
105	481	2427	2650	562	2833	3094	261	443
130	460	1989	2450	537	2322	2860	538	424
162	470	2163	2450	549	2525	2860	335	435
176	450	1671	2120	525	1951	2475	524	417
200	445	1757	2100	520	2052	2452	400	414
225	438	1688	1900	511	1971	2218	247	408
250	449	1765	1950	524	2060	2277	217	420
272	462	1673	2050	539	1953	2393	440	433
304	467	1496	1800	545	1747	2102	355	439
330	475	1378	1800	555	1609	2102	493	447
345	491	1111	1600	573	1298	1868	570	463
370	491	881	1650	573	1029	1926	897	464
393	476	832	N.D.	556	972	N.D.	N.D.	451
421	498	738	1250	581	862	1459	597	473
441	488	634	1300	569	740	1518	778	465
467	505	351	1150	662	461	1508	1047	502
494	521	40	800	683	53	1049	996	520
509	538	59	800	706	78	1049	971	540
533	554	13	575	727	18	754	736	558
558	554	41	550	727	54	721	667	559
581	503	15	460	660	19	603	584	507
604	563	13	435	738	18	570	552	572
633	569	13	405	746	18	531	513	580
660	592	16	385	776	21	505	484	606
677	589	38	365	772	50	479	429	604
700	596	27	350	782	35	459	424	615
724	585	27	345	767	35	452	417	607
748	568	16	290	745	21	380	359	591
772	624	27	300	818	35	393	358	651
813	647	40	290	849	53	380	327	676
837	654	15	270	858	19	254	235	686
854	673	15	260	883	19	341	322	707
878	647	33	290	848	44	380	336	688
903	630	21	220	826	28	289	261	667
926	610	13	220	800	18	289	271	648
950	620	14	215	813	19	282	263	660
981	620	15	195	813	19	256	237	662
1004	620	32	195	813	42	256	214	664
1022	670	21	185	879	28	243	215	771
1046	660	16	210	866	21	275	254	712
1050	650	1736	2550	852	2276	3344	1068	703
1070	650	694	2200	852	910	2885	1975	705
1094	640	56	1500	839	74	1967	1893	696
1117	670	36	1920	879	47	2518	2471	730
1144	596	66	1160	782	87	1521	1434	654
1168	620	65	1140	813	85	1495	1410	681
1185	620	133	1030	813	174	1351	1177	682
1209	636	66	970	834	87	1272	1185	701

N.D. = Não Determinado

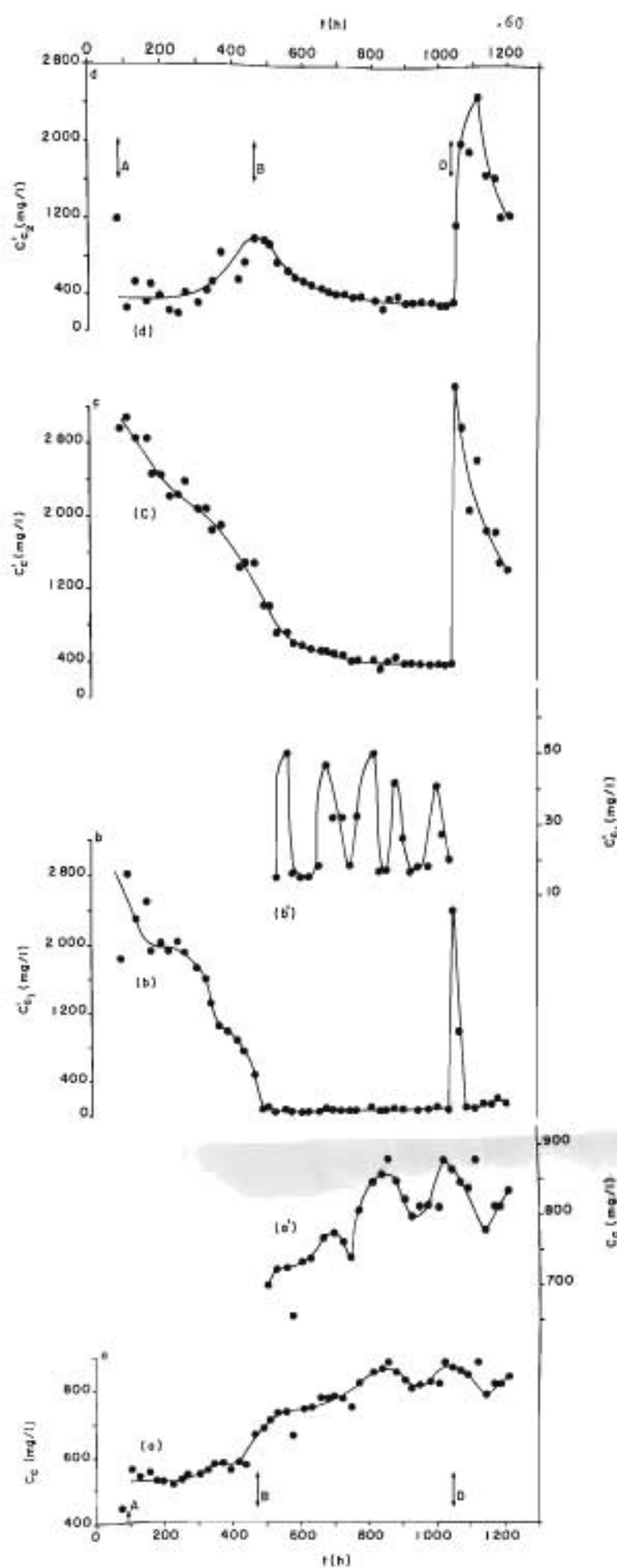


FIGURA 3 - Concentrações de cobre (C_C), ferro ferroso ($C_{Fe^{2+}}$), ferro total (C_{Fe}) e ferro férrico ($C_{Fe^{3+}}$) em solução, durante o ensaio de lixiviação realizada no fermentador de 2 litros, A: primeira inoculação, B: segunda inoculação, C: adição de sulfato ferroso ao meio (3,0 g/l, de Fe^{2+}).

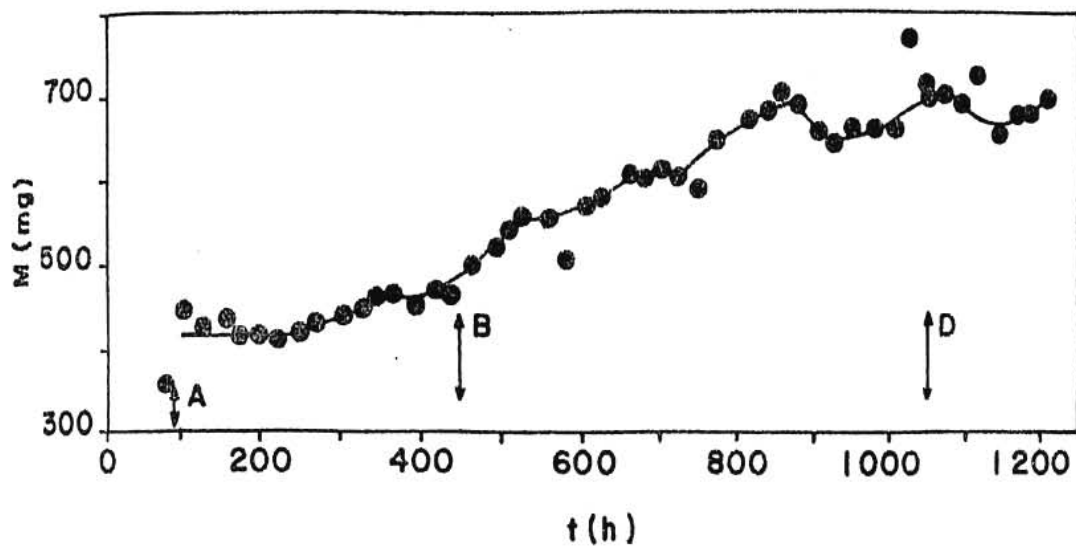


FIGURA 6 - Massa de cobre extraído (M), durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 2 litros. A: primeira inoculação. B: segunda inoculação. D: adição de sulfato ferroso ao meio (3,0 g/l, de Fe^{+2}).

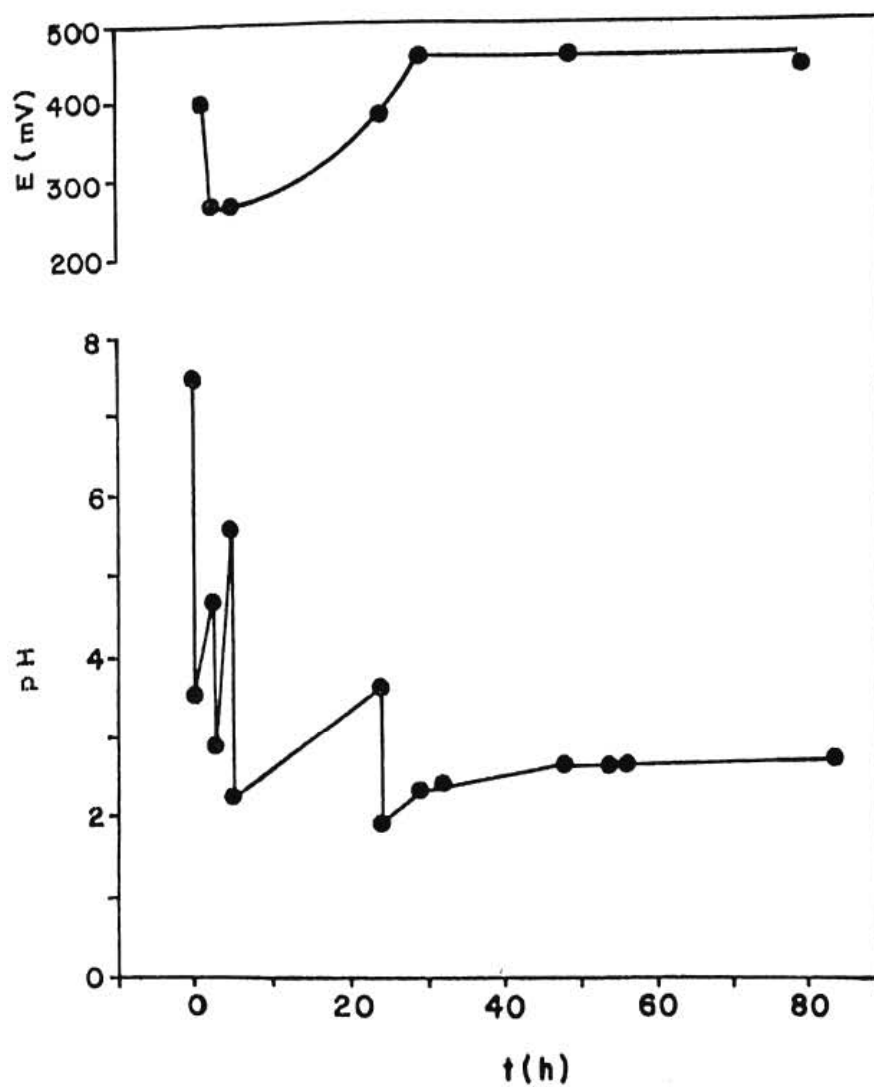


FIGURA 7 - Variação do pH e do potencial de oxidação-redução do meio (E), durante a Fase I do ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 2 litros.

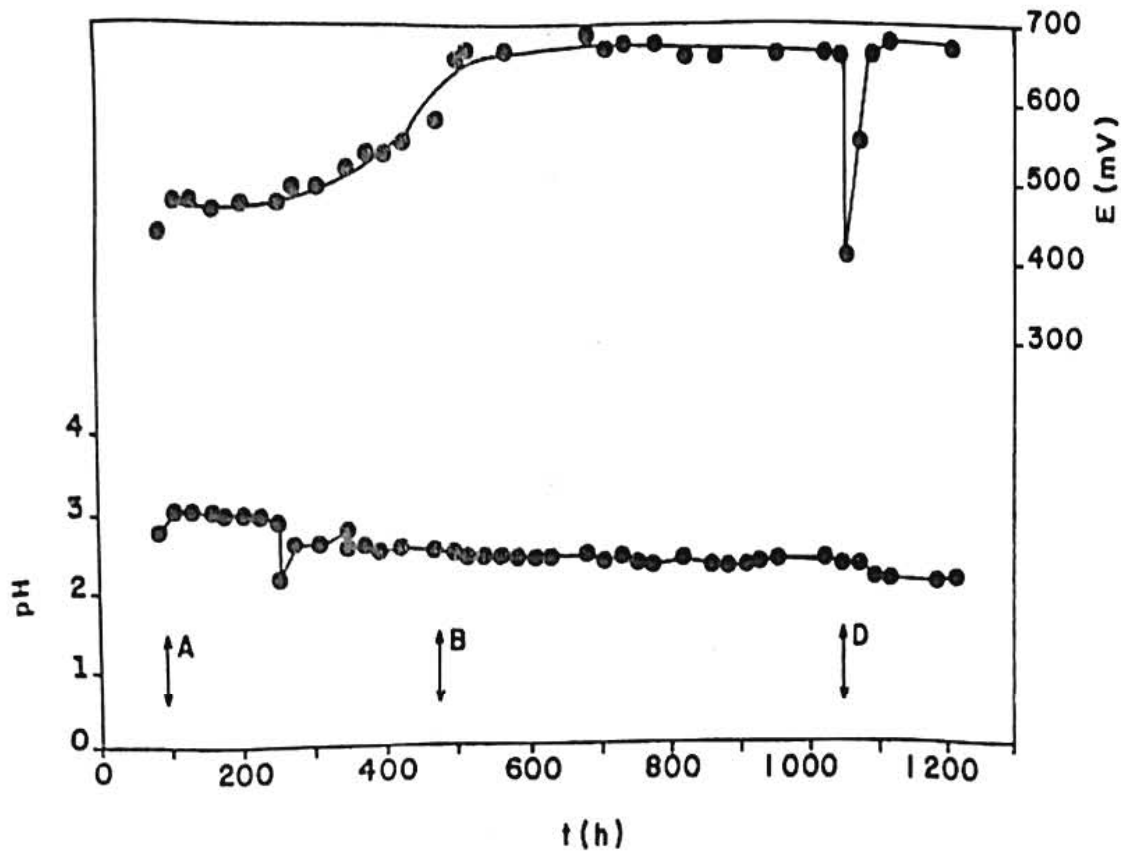


FIGURA 8 - Variação do pH e do potencial de óxido-redução do meio (E), durante a Fase II do ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 2 litros. A: primeira inoculação. B: segunda inoculação. D: adição de sulfato ferroso ao meio (3,0 g/l, de Fe^{+2}).

5.2 - ENSAIO REALIZADO NO FERMENTADOR DE 14 LITROS

A tabela 12 reúne os valores dos volumes de fase aquosa no fermentador durante esse ensaio. A tabela 13 e as figuras 9 e 10, apresentam as concentrações de cobre, íon ferroso, ferro total e íon férrico em solução, e a massa de cobre extraído durante o ensaio. A figura 11, apresenta a variação do pH do meio durante a Fase I e a figura 12, apresenta as variações do pH e do potencial de óxido-redução do meio durante a Fase II do ensaio.

TABELA 12 - Volumes de fase aquosa no fermentador durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 14 litros.

Volume	Valor em ml
V_0	8000
Δ_0	340
V'_0	8340
v_1	160
V_1	8500
Δ_1	0
V'_1	8500
v_2	70
V_2	8570
Δ_2	0
V_f	8570

TABELA 13 - Concentrações de cobre ($C; C_c$), Ion ferroso ($C'_1; C'_c$), ferro total ($C'_c; C''_c$) e ion férrico ($C''_2; C''_c$) em solução e massa de cobre extraído (M) durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 14 litros.

Tempo (h)	Concentrações medidas (mg/L)			Concentrações corrigidas (mg/L)				M (g)
	C	C' ₁	C'	C _c	C' _{c1}	C'' _c	C'' ₂	
114	390	2999	2550	407	3126	2658	- 341	3,12
138	380	3980	2300	404	4149	2444	-1705	3,17
161	350	3646	2200	372	3874	2338	-1536	2,98
186	390	2084	2200	414	2214	2338	124	3,32
210	400	2084	2200	425	2214	2338	124	3,40
236	390	2014	2050	414	2140	2178	38	3,32
257	390	1945	2050	414	2067	2178	111	3,32
282	380	1945	1900	404	2067	2019	-48	3,24
306	380	1984	1900	404	2108	2019	-89	3,24
330	380	1806	1800	404	1919	1913	- 6	3,24
354	380	1621	1750	404	1722	1859	137	3,24
380	370	1597	1650	393	1697	1753	56	3,15
405	350	1320	1550	372	1403	1647	244	2,99
424	380	1312	1550	404	1394	1647	253	3,24
448	380	1215	1400	407	1302	1500	198	3,23
472	380	1181	1350	407	1265	1446	181	2,87
519	430	557	1100	461	597	1178	581	3,66
544	450	278	700	482	298	750	452	3,83
566	450	208	540	482	223	579	356	3,83
584	470	116	480	504	125	514	389	4,01
608	460	99	440	493	106	471	365	3,92
632	460	99	390	493	106	418	312	3,92
654	440	99	330	471	106	354	248	3,72
680	460	99	300	493	106	321	215	3,93
704	480	65	310	514	70	332	262	4,10
733	480	46	270	514	49	289	240	4,10
751	480	116	240	514	124	257	133	4,10
764	520	99	350	557	106	375	269	4,44
788	520	99	300	557	106	321	215	4,45
813	500	174	270	536	186	289	103	4,28
830	520	116	230	557	124	246	122	4,45
861	500	87	470	536	93	504	411	4,28
886	500	116	370	536	124	396	272	4,28
813	530	70	320	568	75	343	268	4,54
934	520	116	N.D.	557	124	246	122	4,45
956	510	70	280	546	75	300	225	4,37
979	520	70	1400	557	75	1500	1425	4,46
980	530	1042	N.D.	568	1116	N.D.	N.D.	4,54
1004	530	116	730	568	124	782	658	4,54
1028	530	70	600	568	75	643	568	4,54
1056	540	99	N.D.	579	106	536	430	4,63
1076	600	N.D.	450	643	N.D.	482	N.D.	5,15
1099	588	116	N.D.	630	124	N.D.	N.D.	5,05
1124	540	70	350	579	75	375	300	4,64
1148	550	87	260	589	93	279	186	4,72
1171	550	N.D.	230	589	N.D.	246	N.D.	4,72
1179	530	1687	2400	568	1807	2571	764	4,55
1200	550	833	2000	589	892	2143	1251	4,73
1227	570	139	1400	611	149	1500	1351	4,90
1244	554	70	1164	594	75	1247	1172	4,77
1267	560	139	1200	600	149	1286	1137	4,82
1292	560	N.D.	900	600	N.D.	964	N.D.	4,82
1316	550	N.D.	830	589	N.D.	889	N.D.	4,73
1340	570	N.D.	740	611	N.D.	793	N.D.	4,91
1366	570	70	720	611	75	771	696	4,91
1395	620	N.D.	720	664	N.D.	771	N.D.	5,31
1412	664	50	710	711	53	761	708	5,72
1436	610	N.D.	720	654	N.D.	771	N.D.	5,25
1460	640	48	720	686	51	771	720	5,51
1487	640	N.D.	590	686	N.D.	632	N.D.	5,51
1508	642	139	552	688	149	591	442	5,53
1514	650	4564	4800	696	4889	5142	253	5,60
1532	650	4341	4400	696	4650	4714	64	5,60
1565	640	2183	3650	686	2339	3910	1571	5,52
1579	660	1389	3800	707	1488	4071	2583	5,69
1603	650	962	3254	696	1031	3486	2455	5,61
1627	640	174	2850	686	186	3053	2867	5,56
1653	630	87	2450	675	93	2625	2532	5,44
1672	660	N.D.	N.D.	707	N.D.	N.D.	N.D.	5,69
1696	660	N.D.	2500	707	N.D.	2678	N.D.	5,70
1724	640	77	2350	686	82	2518	2436	5,53
1747	660	N.D.	2350	707	N.D.	2518	N.D.	5,70
1768	650	87	2300	696	93	2464	2371	5,61
1792	680	70	2200	729	75	2357	2282	5,87
1816	680	N.D.	2200	729	N.D.	2357	N.D.	5,87
1836	685	46	2000	734	49	2143	2094	5,92
1882	660	139	1800	707	149	1928	1779	5,70
1900	680	N.D.	1800	729	N.D.	1928	N.D.	5,88
1918	670	N.D.	N.D.	718	N.D.	N.D.	N.D.	5,79
1932	640	N.D.	850	686	N.D.	911	N.D.	5,53
1965	670	N.D.	850	718	N.D.	911	N.D.	5,79
1989	670	N.D.	800	718	N.D.	857	N.D.	5,79

N.D. = Não Determinado

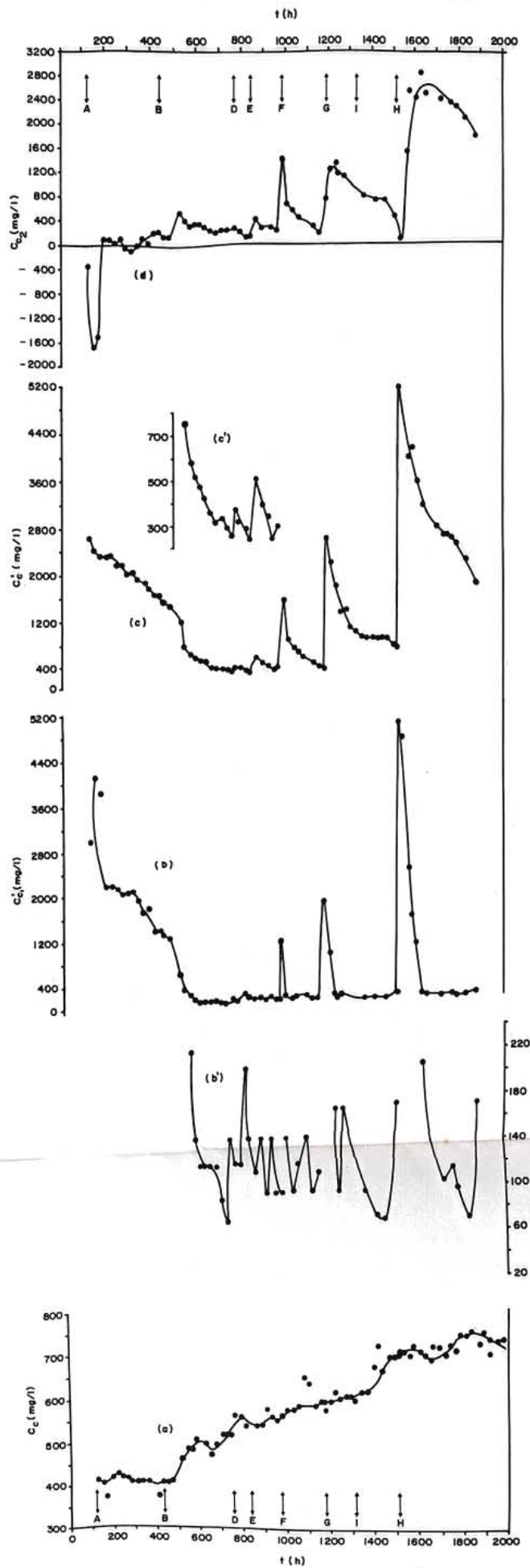


FIGURA 9 - Concentrações de cobre (C_C), íon ferroso ($C_{Fe^{2+}}$), ferro total (C_{Fe}) e íon férrico ($C_{Fe^{3+}}$) em solução, durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 14 litros. A: primeira inoculação. B: segunda inoculação. D: adição de sulfato ferroso ao meio (0,3 g/l, de Fe^{2+}). E: adição de sulfato ferroso ao meio (0,6 g/l, de Fe^{2+}). F: adição de sulfato ferroso ao meio (1,5 g/l, de Fe^{2+}). G: adição de sulfato ferroso ao meio (3,0 g/l, de Fe^{2+}). H: adição de sulfato ferroso ao meio (6,0 g/l, de Fe^{2+}). I: aumento na vazão de ar (de 4,0 l/min para 8,0 l/min).

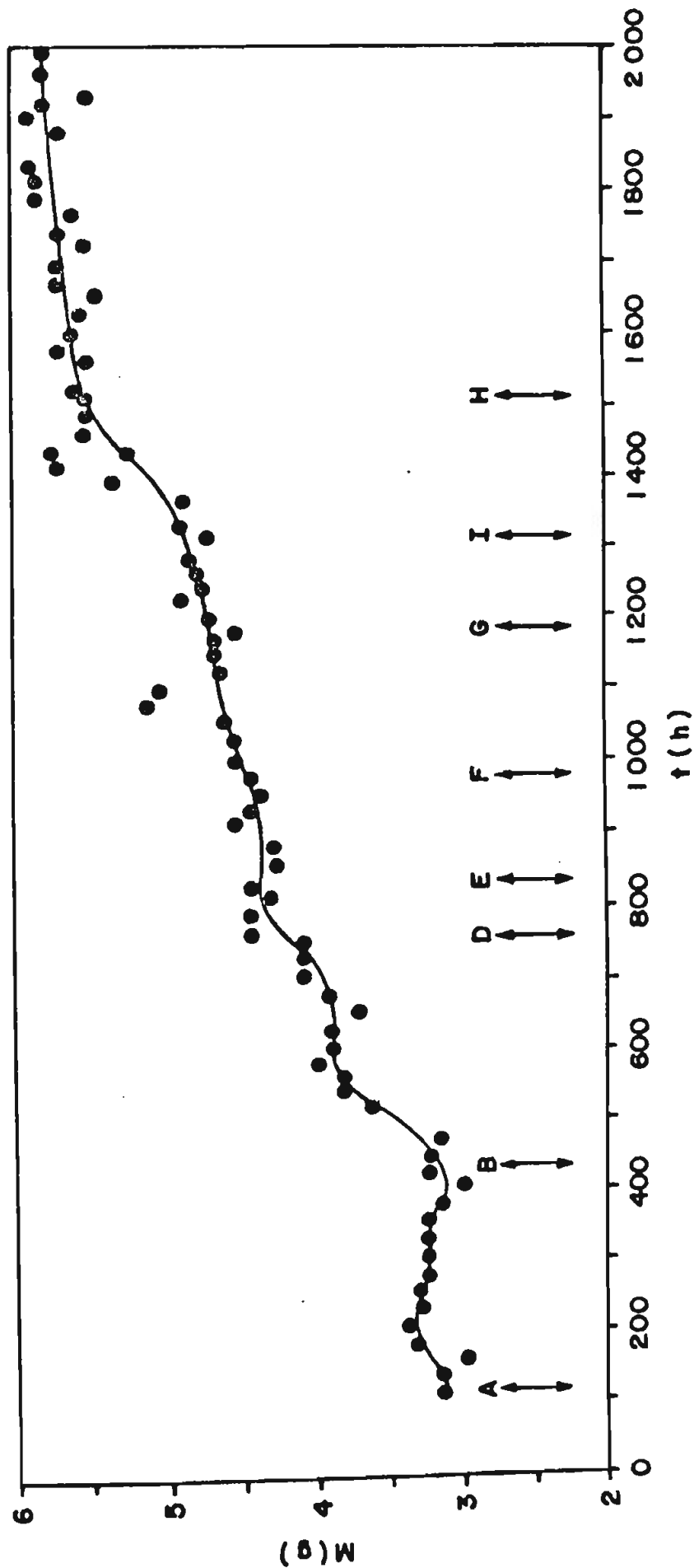


FIGURA 10 - Massa de cobre extraído (M), durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 14 litros. A: primeira inoculação. B: segunda inoculação. D: adição de sulfato ferroso ao meio (0,3 g/l, de Fe^{+2}). E: adição de sulfato ferroso ao meio (0,6 g/l, de Fe^{+2}). F: adição de sulfato ferroso ao meio (1,5 g/l, de Fe^{+2}). G: adição de sulfato ferroso ao meio (3,0 g/l de Fe^{+2}). H: adição de sulfato ferroso ao meio (6,0 g/l, de Fe^{+2}). I: aumento na vazão de ar (de 4,0 l/min para 8,0 l/min).

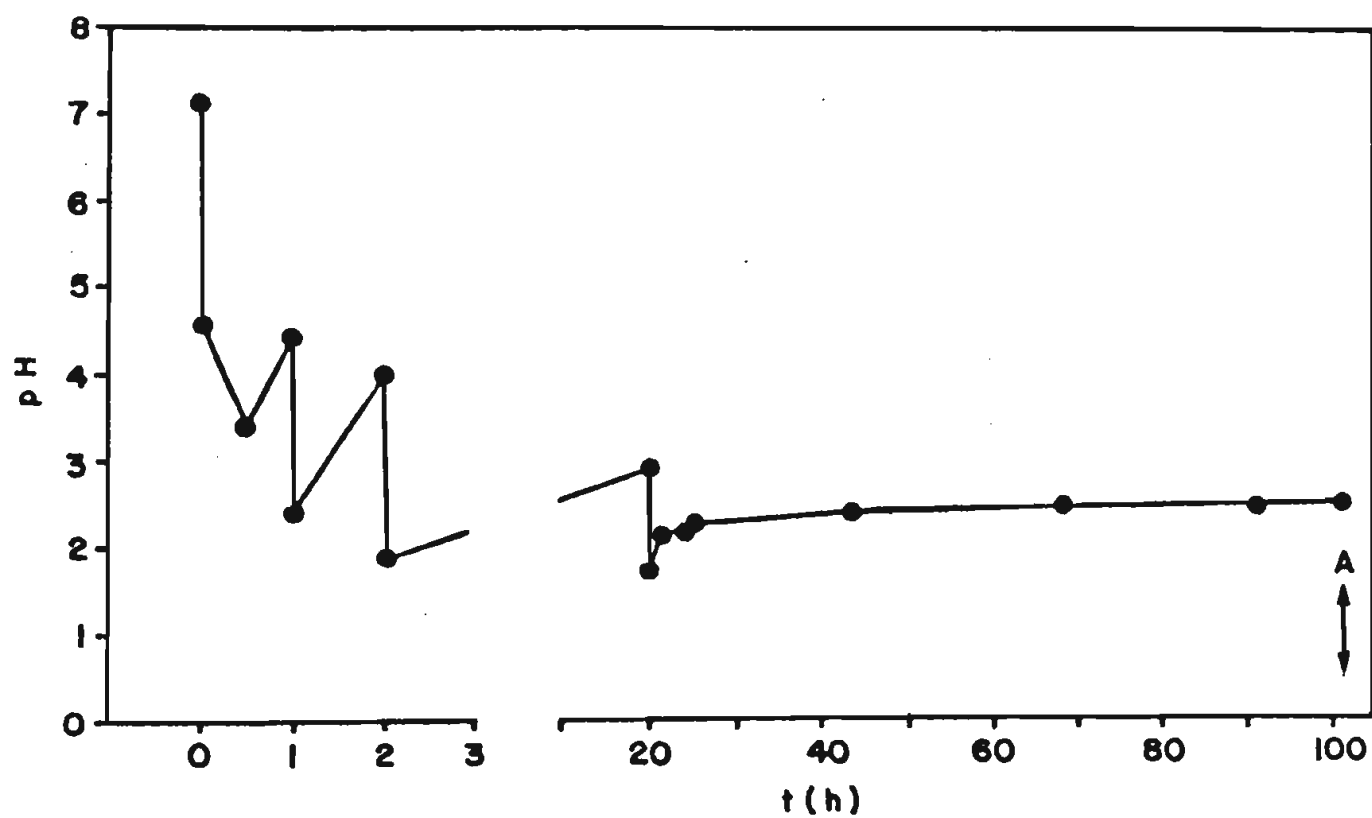


FIGURA 11 - Variação do pH durante a Fase I, de estabilização do pH, no ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 14 litros. A: primeira inoculação.

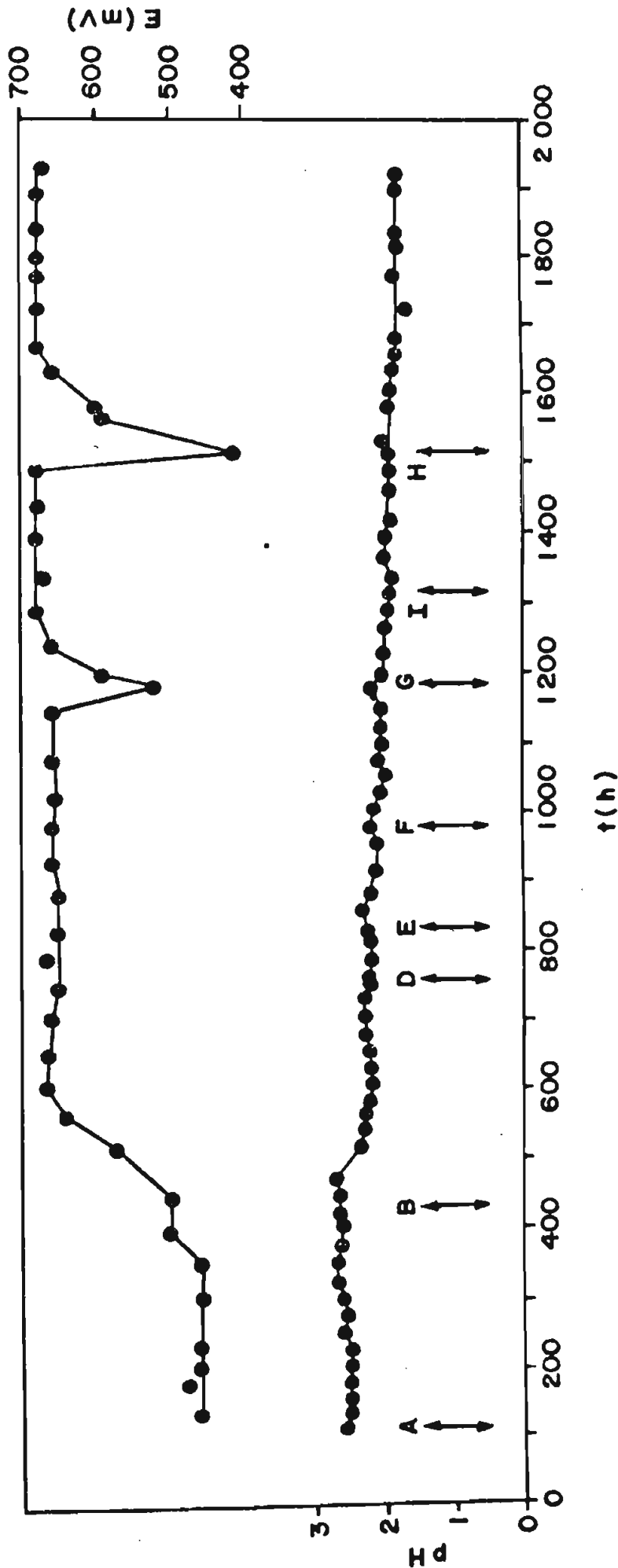


FIGURA 12 - Variação do pH e do potencial de óxido-redução do meio (E), durante a Fase II, de lixiviação bacteriana propriamente dita, no ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 14 litros. A: primeira inoculação. B: segunda inoculação. D: adição de sulfato ferroso ao meio (0,3 g/l, de Fe²⁺). E: adição de sulfato ferroso ao meio (0,6 g/l, de Fe²⁺). F: adição de sulfato ferroso ao meio (1,5 g/l, de Fe²⁺). G: adição de sulfato ferroso ao meio (3,0 g/l, de Fe²⁺). H: adição de sulfato ferroso ao meio (6,0 g/l, de Fe²⁺). I: aumento na vazão de ar (de 4,0 l/min para 8,0 l/min).

5.3 - ENSAIO REALIZADO NO FERMENTADOR DE 50 LITROS

5.3.1 - Volume de fase aquosa no tanque, após um intervalo de tempo $\Delta t = 568$ h

Após um intervalo de tempo $\Delta t = 568$ h, procedeu-se ao cálculo do volume de fase aquosa então existente no fermentador (Ítem 4.9.2). Para tanto, determinou-se a concentração de cobre em solução no momento considerado ($C_a = 963$ mg/l), adicionou-se ao fermentador um volume $V_a = 5$ l, de água potável (Ítem 4.9.2) e mediu-se a nova concentração de cobre em solução ($C_d = 760$ mg/l). A equação 13 (Ítem 4.9.2) permitiu calcular o volume desejado:

$$V_{\Delta t} = \frac{5 \times 760}{963 - 760} = 18,72 \text{ l}$$

5.3.2 - Medidas das velocidades médias de evaporação da fase aquosa no ensaio realizado no fermentador de 50 litros

Conhecendo-se o volume inicial de fase aquosa no fermentador ($V_o = 25,87$ l), o volume de fase aquosa após um intervalo de tempo $\Delta t = 568$ h ($V_{\Delta t} = 18,72$ l) e, o volume de fase aquosa retirado durante as amostragens ($\Sigma a = 0,88$ l), foi possível calcular a velocidade média de evaporação, neste intervalo de tempo:

$$P = \frac{(25,87 - 18,72 - 0,88) 1000}{568} = 11,04 \text{ ml/h}$$

No restante do ensaio, onde a vazão de ar utilizada, foi de 10,0 l/min (Tab. 6), a perda por evaporação foi calculada a partir do resultado anterior ($P = 11,04$ ml/h) e de um ensaio auxiliar. O ensaio auxiliar foi realizado em um fermentador de 14 litros, contendo 10 litros de água, onde foi possível verificar que o aumento da vazão do ar introduzido ao meio, resultou em um aumento de 4,67 vezes na velocidade de evaporação da fase aquosa. Nestas condições, a velocidade média de evaporação na etapa final do ensaio realizado no fermentador de 50 litros era:

$$P' = 4,67 \times 11,04 = 51,56 \text{ ml/h.}$$

5.3.3 - Resultados obtidos no ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 50 litros

Com base nas equações (13), (14) e (15), apresentadas no Ítem 4.9.2, foram calculados os volumes reais de fase aquosa no fermentador durante este ensaio, tornando possível corrigir os valores experimentais das concentrações de cobre e ferro total em solução. A tabela 14 e as figuras 13 e 14 apresentam as concentrações de cobre e ferro total em solução e a massa de cobre extraído durante o ensaio. As figuras 15 e 16 apresentam a variação do pH do meio, respectivamente, durante a Fase I e a Fase II do ensaio.

TABELA 14 - Concentrações experimentais e corrigidas, de cobre ($C; C_c$) e ferro total ($C'; C'_c$) em solução e massa de cobre extraído (M) durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 50 litros.

Tempo (h)	Concentração experimental		Concentração corrigida		M (g)
	C (mg/l)	C' (mg/l)	C_c (mg/l)	C'_c (g/l)	
97	385	3,93	385	3,93	9,96
119	423	4,28	398	4,03	10,32
144	445	4,07	414	3,79	10,74
163	458	4,02	422	3,71	10,97
183	456	4,34	417	3,96	10,84
207	480	4,83	433	4,36	11,29
231	530	4,95	473	4,41	12,33
256	573	4,97	504	4,38	13,18
288	585	5,37	507	4,65	13,25
308	615	5,86	527	5,02	13,81
328	645	5,53	547	4,69	14,35
353	703	5,00	588	4,19	15,45
377	740	5,95	612	4,92	16,07
400	750	5,95	612	4,86	16,12
423	760	5,85	619	4,70	16,16
452	793	6,37	629	5,05	16,61
476	798	6,37	587	4,69	15,57
496	823	6,37	637	4,93	16,90
520	898	5,90	685	4,50	18,19
544	935	4,71	703	3,54	18,68
568	963	3,71	715	2,76	19,05
595	760	1,91	697	1,75	18,63
623	813	1,51	745	1,38	19,90
647	853	1,29	780	1,18	20,86
669	859	1,36	786	1,24	21,04
689	845	1,09	773	1,00	20,74
713	863	0,84	788	0,77	21,18
736	915	0,73	834	0,67	22,39
759	923	0,77	840	0,70	22,61
784	903	0,73	821	0,66	22,15
808	880	0,68	799	0,62	21,64
822	925	0,62	841	0,56	22,74
848	950	0,61	862	0,55	23,35
870	985	0,54	893	0,49	24,19
894	950	0,50	861	0,45	23,40
918	990	0,51	896	0,46	24,36
N.D. = Não Determinado					

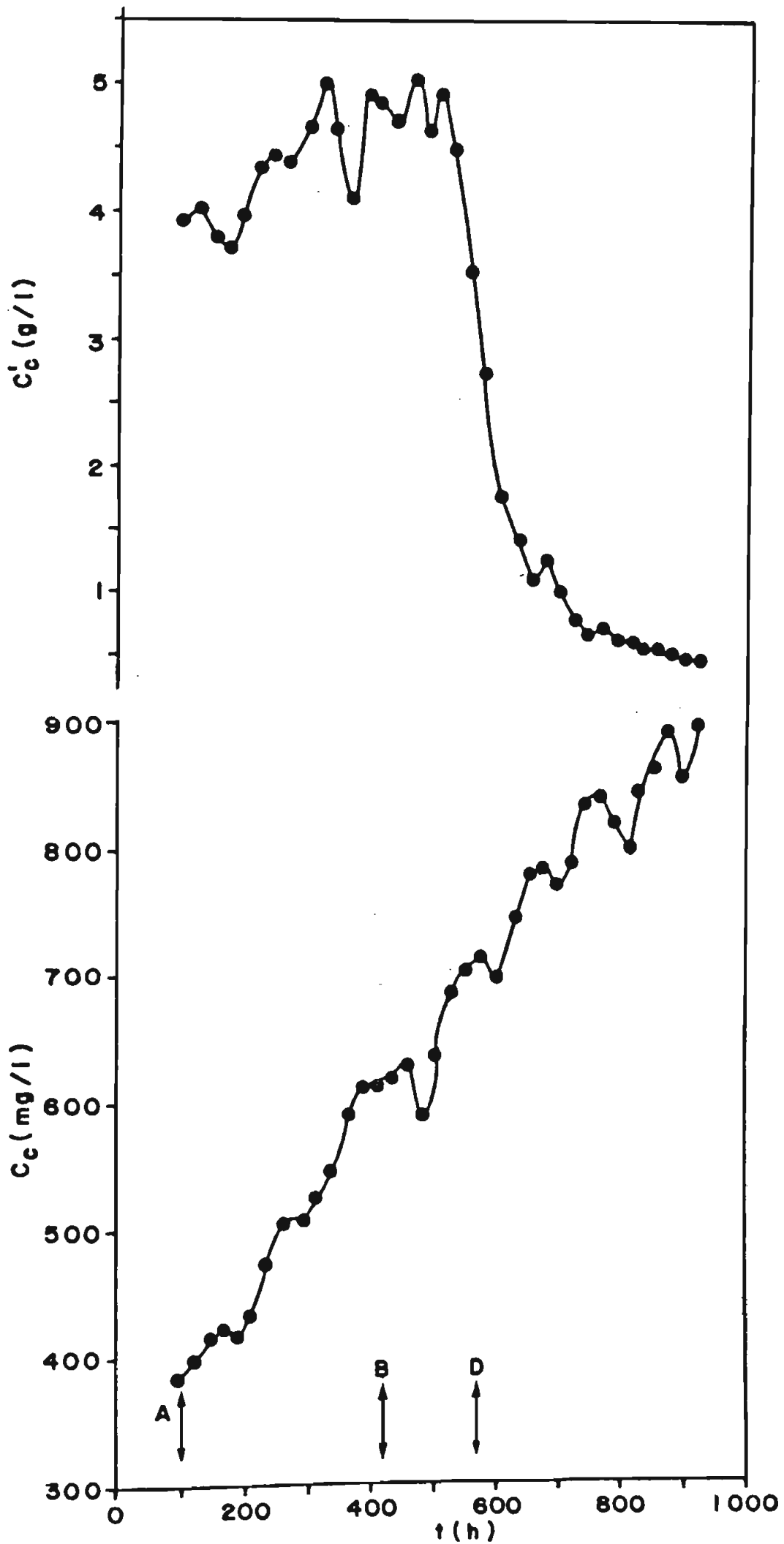


FIGURA 13 - Concentrações de cobre (C_c) e ferro total (C'_c) em solução, durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 50 litros. A: inoculação do meio. B: adição de pirita ao meio (4,0 g/l, de Fe^{+2}). D: adição de água potável ao meio (5,0 l).

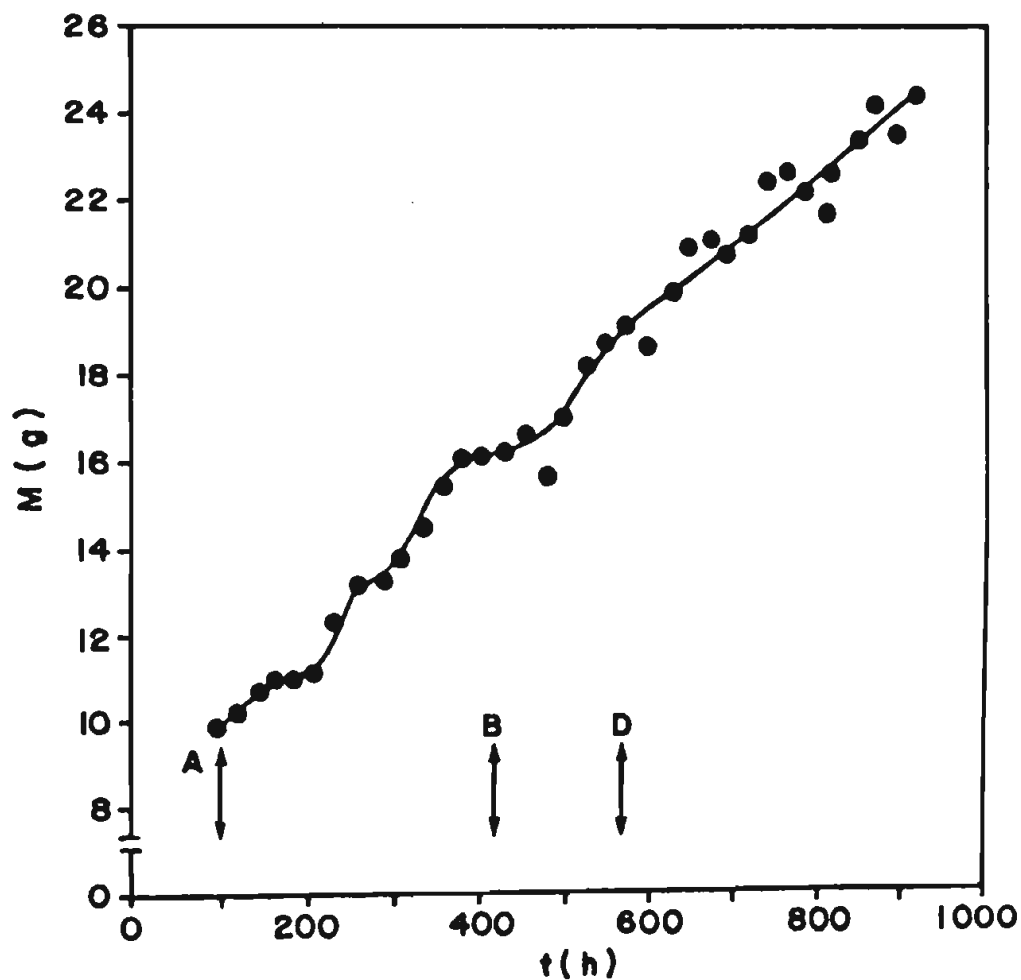


FIGURA 14 - Massa de cobre extraído (M), durante o ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 50 litros. A: inoculação do meio. B: adição de pirita ao meio (4,0 g/l, de Fe^{+2}). D: adição de água potável ao meio (5,0 l).

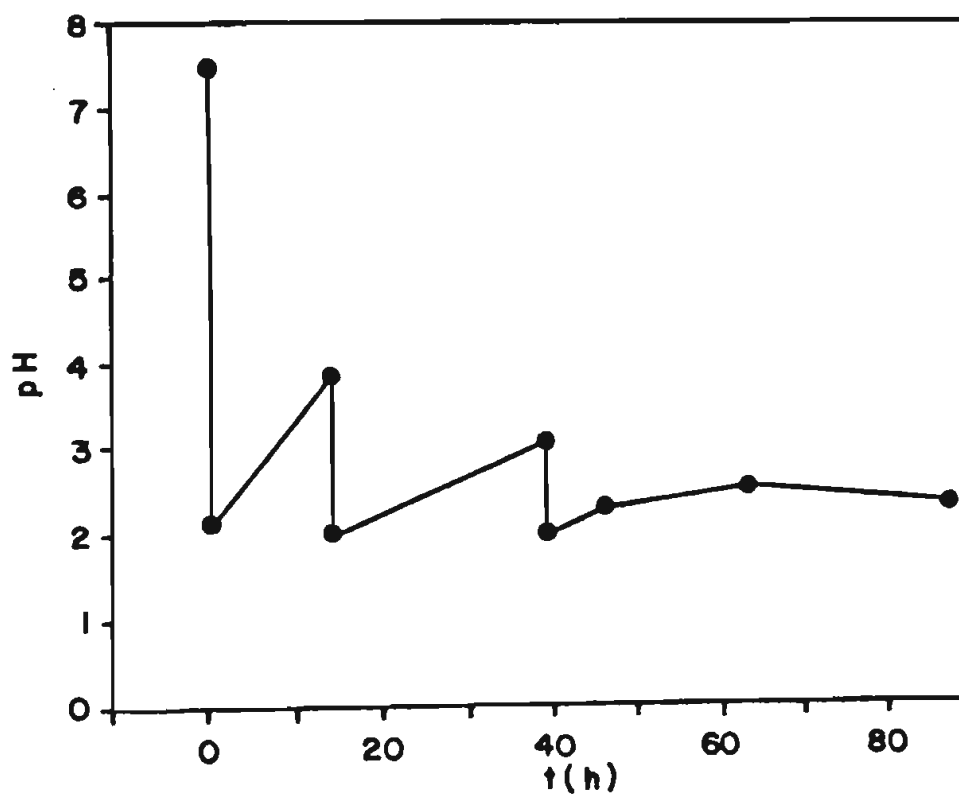


FIGURA 15 - Variação do pH do meio durante a Fase I, de estabilização do pH, no ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 50 litros.

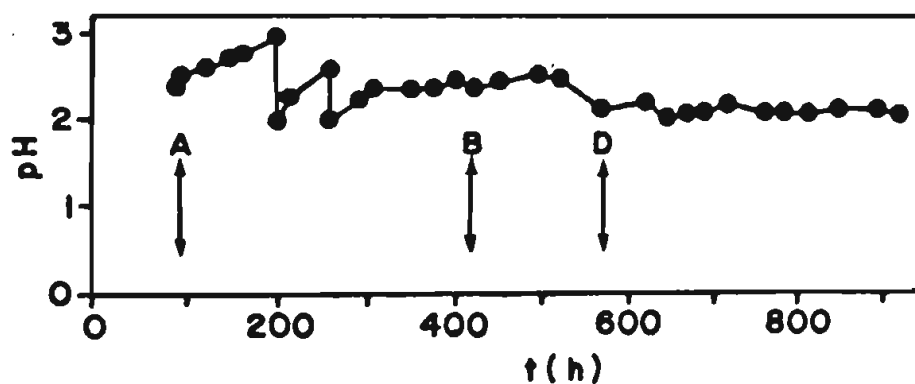


FIGURA 16 - Variação do pH do meio durante a Fase II, de lixiviação bacteriana propriamente dita, no ensaio de lixiviação realizado no fermentador de 50 litros. A: inoculação do meio. B: adição de pirita ao meio (4,0 g/l, de Fe^{+2}). D: adição de água potável ao meio (5,0 l).

5.4 - RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS

A tabela 15 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos nesta série de ensaios.

TABELA 15 - Resumo dos principais resultados obtidos

		Ensaio realizado no fermentador de:		
		2ℓ	14ℓ	50ℓ
Massa de estéril (kg)		0,58	5,40	18,0
Massa de cobre no estéril (g)		2,49	23,22	77,40
Tempo de operação (h)	Fase I	84	114	88
	Fase II	1125	1875	830
	Total	1209	1989	918
H ₂ SO ₄ adicionado (gH ₂ SO ₄ /kg estéril)	Fase I	24,6	25,8	29,3
	Fase II	1,7	0	7,2
	Total	26,2	25,8	36,5
Massa de cobre extraído (g)	Fase I	0,358	3,12	9,96
	Fase II	0,332	2,68	14,44
	Total	0,690	5,80	24,40
Consumo específico de ácido (gH ₂ SO ₄ /g cobre extraído)	Fase I	39,8	44,7	53,0
	Fase II	3,0	0	9,0
	Total	22,0	24,1	27,0
Cobre extraído (%)	Fase I	14,4	13,4	12,9
	Fase II	15,6	13,3	21,4
	Total	27,7	25,0	31,5
Velocidade média de extração de cobre (mg/dia)	Fase I	100	660	2720
	Fase II	7	34	420
	Total	14	70	640
Velocidade específica média de extração de Cu (mg/Cu/kg estéril/dia)	Fase I	170	120	150
	Fase II	12	6	23
	Total	24	13	36

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 - ENSAIO REALIZADO NO FERMENTADOR DE 2 LITROS

O primeiro ponto de cada uma das curvas representadas nas figuras 5, 6 e 8 indica o valor determinado ao final da Fase I, de estabilização do pH. Nota-se que, durante a Fase I houve solubilização parcial do estéril, tanto de minerais de ganga quanto de cobre e ferro presentes no mineral de minério. Pode-se observar (Fig. 7) que o ácido adicionado era neutralizado, seguramente, por substâncias de caráter alcalino do estéril, resultando nos "picos de pH" durante esta Fase.

Segundo a literatura consultada (49, 117), pode-se supor que possíveis reações de oxidação envolvendo o íon ferroso em solução e a calcopirita da amostra, tenham sido pouco intensas nesta Fase, uma vez que, os valores de potencial registrados, situam-se na faixa descrita para a predominância de calcopirita (CuFeS_2) e íon ferroso no meio.

Esta hipótese pode também ser apoiada no valor da relação entre as concentrações de íon ferroso (Fe^{+2}) e íon férrico (Fe^{+3}) no final desta Fase (1,67; Tabela 11), que mostra a predominância do ferro em solução na forma reduzida. Como nestas condições de acidez, praticamente não ocorre oxidação do íon ferroso por ação do

oxigênio do ar (5, 57, 99, 118), é possível concluir que durante a fase de estabilização do pH do meio neste ensaio, microrganismos naturalmente presentes no estéril (74; ítem 3), que tenham adquirido condições de desenvolvimento, poderiam estar promovendo a oxidação do íon ferroso em solução (Fig. 7 e Fig. 5d). Sendo a concentração de íon férrico em solução, ao final da Fase I, bastante inferior a de íon ferroso (Fig. 5b e Fig. 5d), pode-se dizer que esta oxidação não foi intensa, isto devido, provavelmente, à baixa concentração de células ativas no meio. Um outro fator que pode ter influenciado no aparecimento do íon férrico em solução ao final da Fase I, seria a oxidação autocatalítica do ferro, difícil de ser dimensionada, mas possível de ocorrer em um meio tão complexo (90,118).

Ainda, considerando-se a concentração provavelmente baixa, de células ativas presentes no meio e não adaptadas às novas condições, o cobre e o ferro em solução ao final desta Fase (Fig. 5 e Tab. 11), poderiam ter sido principalmente resultantes da solubilização de outras formas minerais, que não a calcopirita, expostas à solução ácida à medida que ocorria o "desgaste" das partículas do estéril. Sabe-se que a calcopirita, quando comparada a outros minerais de cobre, é relativamente mais refratária ao ataque por ácido, sendo mais facilmente suscetível à ação dos tiobacilos (24, 60, 90).

A adição do primeiro inóculo ao fermentador, caracterizou o início da fase de lixiviação bacteriana neste ensaio. Admitia-se portanto que, naquele instante, a condição principalmente de pH do meio, era adequa

da ao desenvolvimento dos microrganismos a serem inoculados e que a subsequente extração do cobre a partir do estéril seria agora, predominantemente, o resultado da atividade dos microrganismos presentes no meio de lixiviação (inoculados ou não inoculados).

De modo geral, observando-se as curvas apresentadas nas figuras 5a e 6, pode-se dizer que o cobre extraído na Fase II, foi consequência da atividade direta e indireta das bactérias presentes no meio. A literatura consultada, como já mencionado, descreve frequentemente a calcopirita (CuFeS_2), forma predominante do cobre nesta amostra de estéril de mineração (Ítem 4.1 e Ítem 2), como o mineral de cobre mais refratário à ação de soluções ácidas e mais facilmente susceptível a ação dos tiobacilos (90).

A figura 8, por outro lado, registra o decréscimo do pH do meio durante a Fase II, com adição de ácido bastante inferior àquela da Fase I (Tab. 15). É possível concluir portanto, que os microrganismos utilizados neste ensaio foram capazes de produzir a solução ácida ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) necessária para manter o pH do meio neutralizando "novas camadas" da matéria-prima que estavam em solução e, também, para promover a extração do metal de interesse (20, 41).

Quando inoculado o sistema, após uma fase de adaptação relativamente rápida dos microrganismos ao novo meio, registrou-se aumento das concentrações de cobre e íon férrico em solução, decréscimo da concentração de íon ferroso (Fig. 5), aumento do potencial de oxidação-redução e abaixamento do pH do meio (Fig. 8). Compara -

tivamente à Fase I, a velocidade média de extração do cobre, relativamente baixa durante esta Fase (8,26 mg/ℓ.dia), pode ter sido decorrente da dificuldade de acesso dos agentes lixiviantes (solução ácida e microrganismos) aos minerais disseminados no estéril. A curva de extração de cobre nesta Fase II (Figs. 5a e 6) apresenta um perfil que sugere um complexo mecanismo para o processo. Consideremos dois períodos durante esta fase de lixiviação bacteriana:

Primeiro período: entre a primeira e a segunda inoculações;

Segundo período: da segunda inoculação até o final do ensaio.

Primeiro período

Apesar de proveniente de uma cultura adaptada (Ítem 4.3.2), houve necessidade de uma fase de adaptação do primeiro inóculo ao meio de lixiviação, em relação à extração do cobre (Fig. 5, curva a; intervalo de $t = 100$ h a $t = 250$ h). Em princípio, esta adaptação poderia estar mais relacionada à baixa concentração celular do inóculo (Tab. 9), do que propriamente a sua atividade, isto porque, imediatamente após sua introdução no fermentador, nota-se a diminuição da concentração do íon ferroso e o aumento da concentração do íon férrico em solução (Fig. 5, curvas b e d), resultante provavelmente da reação de oxidação do íon ferroso catalisada pelos tiobacilos (5,44, 99). Durante este intervalo (Fig. 5, $t = 100$ h a $t = 250$ h),

não se nota aumento da concentração do cobre em solução (Fig. 5, curva a). Pode-se supor que, as concentrações dos agentes lixiviantes ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ e microrganismos), não fossem suficientes para promover o aumento significativo do cobre em solução, ou mesmo que, os minerais de cobre a serem lixiviados, não estivessem "disponíveis" à ação desses agentes. Ao mesmo tempo, os microrganismos inoculados estariam se reproduzindo, predominantemente através da utilização do substrato disponível (íon ferroso em solução), uma vez que o substrato sólido era de difícil acesso (39). Com este mecanismo, imagina-se que novas camadas superficiais das partículas do estéril estivessem sendo atacadas, seus componentes neutralizados pela solução ácida produzida pela atividade microbiana e, como consequência, novas partículas de calcopirita e outros minerais de cobre estivessem se tornando mais acessíveis ao ataque microbiano e da solução lixiviante.

Observando-se a figura 8, no intervalo $t = 100$ h a $t = 250$ h, não se registra aumento nos valores do potencial de óxido-redução, o que caracterizaria a oxidação do íon ferroso.

Ao final destas 150 horas da primeira inoculação do meio (Fig. 5, intervalo de $t = 100$ h a $t = 250$ h), é possível observar uma diminuição na velocidade de decréscimo da concentração do íon ferroso (Fig. 5, curva b) e o início do aumento da concentração de cobre em solução (Fig. 5, curva a). Observa-se que a concentração de íon férrico em solução neste instante (Fig. 5, curva d, $t = 250$ h) é estequiometricamente inferior à

concentração de íon ferroso oxidado.

Nestas condições é possível supor três caminhos principais para o íon férrico formado, que aparentemente, explicam o comportamento deste íon durante este ensaio: 1) parte continuaria em solução, provavelmente na forma de sulfato férrico. Esta hipótese seria confirmada pelos próprios valores experimentais (Fig. 5, curva d); 2) parte estaria reagindo com partículas expostas do mineral, transformando-se em íon ferroso e sulfato de cobre. Esta hipótese poderia justificar o aumento da concentração de cobre em solução (Fig. 5, curva a) e a redução na velocidade de desaparecimento do íon ferroso da solução (Fig. 5, curva b, $t = 250$ h). 3) Apesar das condições desfavoráveis (pH e temperatura) à hidrólise do sulfato férrico em solução, sua concentração no meio pode ter catalisado a hidrólise com conseqüente precipitação de compostos férricos. Esta hipótese justificaria o decréscimo da concentração de ferro total em solução (Fig. 5, curva c) e, também, a manutenção da acidez do meio (Fig. 8), devido à formação de ácido sulfúrico durante esta reação.

Assim, o aumento da concentração de cobre em solução ao final deste intervalo (Fig. 5, curva a, intervalo entre $t = 100$ h e $t = 250$ h), pode ter sido o resultado conjunto da ação parcial do sulfato férrico sobre o estéril e do aumento da concentração celular no meio, durante a adaptação do inóculo. Pode-se dizer que os microrganismos, no intervalo aproximado de $t = 100$ h a $t = 230$ h ou 250 h, vinham se utilizando preferencialmente do substrato solúvel (íon ferroso) formando sulfato fér

rico que reagia com o mineral, promovendo a extração do cobre.

A nova inflexão na curva de extração do cobre (Fig. 5, curva a) ao redor de $t = 440$ horas, é precedida por um aumento na velocidade de oxidação do íon ferroso e queda na velocidade de aparecimento de íon férrico. É possível, também aqui, supor que os microrganismos catalisavam a oxidação do íon ferroso com formação de sulfato férrico que refletiu em posterior aumento da concentração de cobre em solução. Novamente, pode ter havido a predominância do mecanismo indireto, proposto para a lixiviação bacteriana.

É preciso esclarecer que, a proposta da predominância do "mecanismo indireto de lixiviação" durante este período do ensaio, não exclui a ocorrência simultânea do "mecanismo direto". O balanço material realizado com base na estequiometria das reações principais consideradas, não permite afirmar, com segurança, o mecanismo de fato predominante. Assim, é preciso salientar que, aparentemente, com base no raciocínio apresentado, parece viável a predominância do mecanismo indireto de extração durante este período do ensaio.

Segundo período

A adição do segundo inóculo ao fermentador durante a Fase II, após aproximadamente 470 horas de ensaio, parece não ter influenciado a velocidade de extração do cobre.

Após aproximadamente 600 horas de ensaio (ou 100 horas da segunda inoculação - Fig. 5, curva b), nota-se que a concentração de íon ferroso em solução atinge seu valor mínimo durante o processo. Aparentemente, todo o íon ferroso em solução teria sido oxidado a férrico que também "desaparece" da solução. Pode-se supor, novamente, os três caminhos principais já mencionados para explicar o comportamento do íon férrico em solução: 1) parte ficaria na forma de sulfato férrico; 2) parte reagiria com o mineral e 3) parte sofreria hidrólise e precipitação.

As concentrações relativamente baixas de íon ferroso em solução, também poderiam ser explicadas pela sua rápida oxidação, à medida que vinha sendo solubilizada a partir do estéril e, este comportamento, não parece estar relacionado aos aumentos da concentração de cobre em solução, a partir deste ponto (Fig. 5, $t > 600$ h). Assim após 600 horas de ensaio, a lixiviação bacteriana parece seguir um mecanismo predominantemente direto de extração de cobre, formando-se íon férrico, que sofre hidrólise resultando na produção de ácido sulfúrico que mantém as características de acidez do meio (Fig. 8).

Novamente é importante lembrar que a proposta para a predominância do mecanismo direto de extração do cobre para este período do ensaio, não exclui a ocorrência simultânea do mecanismo indireto.

A adição de sulfato ferroso ao meio quando a concentração de cobre em solução atingiu valores

praticamente constantes (Fig. 5, curva a, após aproximadamente 850 horas de ensaio), considerava que o íon ferroso, substrato para os microrganismos, poderia estar sendo um fator limitante à continuidade da extração. Esta limitação poderia ser devido: 1) à diminuição da concentração do mineral no meio, associado ao bloqueio das superfícies a lixiviar, provocado pela precipitação de compostos férricos e 2) às baixas concentrações de íon ferroso em solução ao final do ensaio (Fig. 5, curva b). Contudo, não se observou nenhuma alteração no andamento do processo, como resultado desta adição. Somente ocorreu rápida oxidação do íon ferroso introduzido (Fig. 5, curva b, $t = 1050$ h), ou por atividade microbiana, ou mesmo pela oxidação autocatalítica devido ao íon férrico presente no meio.

Uma lavagem da polpa antes da adição do sal ferroso, talvez pudesse possibilitar a exposição de partículas do estéril, provavelmente bloqueadas pelos precipitados formados, permitindo assim observar a influência da adição do íon ferroso neste ensaio.

As oscilações representadas na curva a' da Fig. 5, podem ser resultantes de fenômeno de adsorção (40, 108). É possível supor que, no final do ensaio, as condições do meio favoreciam a adsorção do cobre em solução. Estas oscilações poderiam estar descrevendo períodos alternados onde a extração do cobre ocorre a velocidades menores do que as de adsorção, com períodos onde, ao contrário, a extração é significativa quando comparada à adsorção. Não pode ser descartada contudo, a hipótese de erros experimentais, dificilmente identificáveis.

6.2 - ENSAIO REALIZADO NO FERMENTADOR DE 14 LITROS

O primeiro ponto das curvas representadas nas figuras 9, 10 e 12 indica os valores experimentais determinados ao final da Fase I, de estabilização do pH. Observando-se a figura 11, pode-se acompanhar a evolução desta Fase com relação às variações do pH (adição freqüente de ácido). Como no ensaio anterior, nota-se que o ácido sulfúrico adicionado ao meio promoveu não somente a solubilização dos minerais da ganga, mas também de cobre e ferro provavelmente disponíveis à ação da solução. Também se observam os "picos de pH" resultantes da neutralização do ácido adicionado, por substâncias solubilizadas a partir do estéril. O valor das relações entre as formas de ferro em solução ao final da Fase I, indicam predominância do íon ferroso sobre o íon férrico no meio (Tab. 13), sugerindo atividade celular pouco intensa, provavelmente devido à baixa concentração de microrganismos ativos naturalmente presentes no estéril (39).

É importante salientar que, valores negativos para a concentração de íon férrico e concentrações de íon ferroso superiores às de ferro total em solução (Tab. 13), podem ser consequência dos métodos analíticos utilizados nas determinações. A espectrofotometria de absorção atômica utilizada para a determinação das concentrações de ferro total em solução (Ítem 4.8), somente registra o ferro na forma solúvel; partículas de hidróxido férrico em suspensão, formadas durante o processo, não são determinadas por esta técnica. A dicroma-

tometria permite determinar a concentração de ferro em solução, na forma reduzida. Desta maneira, era possível acompanhar o comportamento das formas de ferro em solução, que são as que realmente participam das reações envolvidas no processo de extração. Entende-se, portanto, que ao final da fase de estabilização do pH, neste ensaio, praticamente todo o ferro determinado em solução, encontrava-se na forma reduzida (Tab. 13).

Novamente, como no ensaio realizado no fermentador de 2 litros, durante a Fase I devem ter ocorrido predominantemente reações ácido-base, envolvidas com a dissolução de "camadas superficiais" das partículas do estéril por ação do ácido sulfúrico adicionado, sendo que o cobre e o ferro extraídos durante esta Fase, encontravam-se provavelmente disponíveis na forma ácido-solúvel.

Ao final da Fase I, com a primeira inoculação do meio, inicia-se a fase de lixiviação bacteriana propriamente dita.

Analogamente aos comentários feitos para o ensaio realizado no fermentador de 2 litros (item 6.1), também é possível dividir a fase de lixiviação bacteriana deste ensaio, em dois períodos:

Primeiro período: entre a primeira e a segunda inoculações;

Segundo período: da segunda inoculação até o final do ensaio.

Primeiro período

No primeiro período desta Fase não se observou aumento da concentração de cobre em solução, provavelmente porque as células inoculadas ao meio não eram adaptadas (Ítem 4.3.1.) ao substrato sólido. Nota-se porém que, o primeiro inóculo foi capaz de catalisar a oxidação do íon ferroso (Fig. 9, curva b), provocando um decréscimo da sua concentração em solução o que, de acordo com as condições do meio, não teria ocorrido nesta velocidade, na ausência de microrganismos ativos (118). Como consequência, nota-se o aumento na velocidade de "aparecimento" do íon férrico em solução, que não é registrado em concentrações estequiometricamente equivalentes às de íon ferroso oxidado. Pode-se supor que sua velocidade de precipitação (após a hidrólise) fosse maior do que a de formação do sulfato férrico.

Assim é provável que a solução ácida ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) que estava sendo formada por atividade do primeiro inóculo, estava lixiviando as camadas externas das partículas do estéril, expondo os minerais de cobre, mas que não houve tempo suficiente para que se registrasse o aumento de sua concentração em solução, antes da adição do segundo inóculo.

Segundo período

Após aproximadamente 300 horas da primeira inoculação do meio (Fig. 9, $t = 430$ h), foi necessária a reinoculação, numa tentativa de acelerar o processo

bacteriano de extração do cobre.

Imediatamente após a reinoculação, no ta-se aumento no potencial de óxido-redução do meio, que vinha crescendo discretamente ao final do primeiro perído, confirmando a hipótese de que os microrganismos estavam se utilizando do íon ferroso em solução (Fig. 12).

Como para o ensaio anterior (ítem 6.1), ã queda da velocidade de oxidação do íon ferroso em solução, seguia-se o aumento da velocidade de extração do cobre. Este comportamento é nítido no intervalo entre $t = 400$ h e $t = 500$ h (Fig. 9, curva a e b). O comportamento do íon férrico em solução, neste segundo período da Fase II, é difícil de ser identificado. Isto porque se nota uma tendência ã velocidade praticamente "nula" de seu "a-parecimento" em solução (Fig. 9, curva d). Dois poderiam ser os caminhos prováveis para o íon férrico formado: 1) hidrólise do sulfato férrico e conseqüente precipitação de compostos férricos; 2) reação do sulfato férrico com o estéril, formando sulfato ferroso e ácido sulfúrico.

Com concentrações relativamente baixas de íon ferroso em solução, a partir de aproximadamente 700 horas de ensaio (Fig. 9, curva b), o aumento concomitante da concentração de cobre em solução poderia ser explicado através da predominância do mecanismo direto de extração.

Tentativas de realização de balanços materiais com base nas equações admitidas para o processo (ítem 3), não permitiram concluir qual dos mecanismos

predominou em cada um dos períodos. Assim, novamente, estas hipóteses não excluem a ocorrência simultânea de ambos os mecanismos.

Também neste ensaio, as adições de íon ferroso ao meio baseavam-se na possibilidade do substrato (ferro e enxofre no mineral e íon ferroso em solução), estar se tornando fator limitante à atividade dos tiobacilos presentes no meio. As duas primeiras adições de sal ferroso ao meio (Fig. 9, $t = 760$ h e $t = 840$ h), aparentemente não promoveram alterações significativas no comportamento do processo, o que pode ser confirmado observando-se a variação do potencial de óxido-redução (Fig. 12). Contudo, anteriormente à terceira adição de ferro, nota-se tendência ao aumento da velocidade de extração de cobre (Fig. 9, curva a, $t = 950$ h). Pode-se supor que este comportamento tenha sido resultado da ação indireta dos microrganismos, através do íon férrico formado por oxidação bacteriana do íon ferroso adicionado.

Entre 950 e 1300 horas de ensaio (Fig. 9, curva a), a velocidade de extração do cobre era relativamente baixa e constante, podendo ter ocorrido através da predominância do mecanismo indireto de lixiviação, decorrente da ação microbiana sobre novas cargas de íon ferroso adicionado ($t \approx 980$ h e $t \approx 1180$ h). Isto porque é provável que na fase final do ensaio, o substrato sólido fosse de difícil acesso, principalmente devido às precipitações de compostos férricos formados e talvez também, devido a uma baixa relação entre concentração de cé-

lulas ativas e material sólido no meio de reação.

O aumento na vazão de ar provocou nova inflexão na curva de extração do cobre (Fig. 9, curva a, $t = 1340$ h), sugerindo uma deficiência de oxigênio (72) no meio de lixiviação. Pode-se pensar contudo que não somente o aumento da concentração de oxigênio no meio, mas também a maior movimentação da polpa devido ao borbulhamento mais intenso de ar, tenham contribuído para melhorar as condições de reação no fermentador.

A rápida oxidação da última carga de sal ferroso adicionado (Fig. 9, curva b, $t \approx 1500$ h), resultou em mais uma discreta inflexão na curva de extração de cobre (Fig. 9, curva a, $t \approx 1750$ h), sugerindo novamente a predominância do mecanismo indireto de extração.

A velocidade de extração do cobre, relativamente baixa durante este ensaio, poderia talvez ser explicada por uma baixa concentração de microrganismos em relação à massa total de matéria-prima mineral (estéril), agravada pelo bloqueio das superfícies a lixiviar, resultante da precipitação de compostos férricos.

6.3 - ENSAIO REALIZADO NO FERMENTADOR DE 50 LITROS

O primeiro ponto das curvas representadas na figura 13, indica as concentrações de cobre e ferro total em solução, ao final da Fase I, de estabilização do pH. A figura 15, permite avaliar o comportamento do estéril de mineração frente às adições de ácido durante esta Fase. Como nos ensaios anteriores (Ítems 6.1 e 6.2),

não sô os minerais de ganga, mas também cobre e ferro foram solubilizados por ação da solução ácida.

Neste ensaio foi feita somente uma adição de inóculo ao meio (Ítem 4.4.3), tendo início a fase de lixiviação bacteriana propriamente dita. Observando-se a figura 16, nota-se uma tendência ao aumento do pH do meio, mesmo após a sua inoculação, parecendo que, naquelas condições, os microrganismos inoculados não estavam ainda produzindo o ácido suficiente para extrair o cobre e manter as características ácidas do meio, adequadas ao seu desenvolvimento.

É importante lembrar que esta elevação do pH poderia não ter sido prejudicial aos tiobacilos, uma vez que sua atividade ocorre até pH 4,5 - 5,0 (Ítem 3).

Admitindo-se que, de fato, os microrganismos não foram inoculados ao meio em condições ótimas para o seu desenvolvimento no início da Fase II, deste ensaio, seria possível explicar o aumento da concentração de ferro total em solução durante as primeiras 400 horas (Fig. 13, curva b). Desta forma, o íon ferroso solubilizado a partir do estéril por ação do ácido adicionado, poderia não estar sendo oxidado a férrico e, portanto, continuava na forma de sulfato ferroso, registrando o "acúmulo" de ferro total em solução. A velocidade média de extração do cobre (aproximadamente 17,1 mg/l.dia) neste intervalo de tempo (Fig. 13, curva a, t = 100 h a t = 450 h), é maior do que aquela registrada a partir de 450 horas (14,1 mg/l.dia), quando a concentração de ferro total em solu-

ção começa a diminuir. Esta situação leva a crer que, apesar da inoculação do meio (88 horas do ensaio), não teve início efetivo a fase de lixiviação bacteriana propriamente dita, isto é, provavelmente a maior parte do cobre extraído nas primeiras 450 horas de ensaio foi consequência da predominância da lixiviação química decorrente da ação do ácido sulfúrico adicionado ao fermentador (Tab. 15, ver consumo específico de ácido).

A comparação do perfil da curva de acompanhamento do ferro total neste ensaio (Fig. 13, curva b), com a dos ensaios anteriores (Fig. 5, curva d e Fig. 9, curva d), sugere que a atividade microbiana, no ensaio realizado no fermentador de 50 litros, passou a ser significativa após aproximadamente 450 horas, onde começa inclusive a haver tendência de manutenção do pH do meio (Fig. 16).

Como nos ensaios anteriores (ítems 6.1 e 6.2), a adição de íon ferroso ao sistema, neste caso sob forma de pirita (FeS_2) (Ver Tab. 6), não permitiu alguma conclusão sobre sua interferência no processo de extração de cobre.

Neste ensaio, principalmente a partir de 450 horas, observam-se as mesmas oscilações na curva de extração de cobre (Fig. 13, curva a), descritas anteriormente como um provável fenômeno de adsorção do cobre extraído (ítems 6.1 e 6.2). De fato, esta hipótese parece viável principalmente quando se imagina as quantidades de compostos férricos precipitados neste período do ensaio.

O borbulhamento de ar, da mesma forma que nos ensaios anteriores, parece ter melhorado as condições de reação do meio.

6.4 - COMENTÁRIOS FINAIS

Os ensaios de lixiviação bacteriana do estéril de mineração de cobre de Camaquã, em fermentadores, confirmaram mais uma vez a viabilidade técnica do processo. É possível observar, pela análise dos resultados obtidos nos três ensaios descritos que, durante a fase de lixiviação bacteriana propriamente dita, houve necessidade de adição de ácido ao meio em quantidades pequenas quando comparadas às quantidades adicionadas na Fase I de cada ensaio. Esta observação é mais evidente nos ensaios realizados nos fermentadores de 2 e 14 litros (Figs. 8 a 12 e Tab. 15). No caso do ensaio realizado no fermentador de 50 litros, as adições de ácido também não foram frequentes na Fase II (Fig. 16). A massa de ácido adicionado por unidade de massa de estéril, durante esta Fase, foi porém bem superior àquela adicionada, na mesma Fase, nos ensaios realizados nos fermentadores de 2 e 14 litros.

Além das características dos equipamentos utilizados, as diferenças de comportamento entre os ensaios realizados poderiam estar também relacionadas à heterogeneidade da amostra, isto é, apesar da prévia homogeneização do material a ser estudado, a distribuição das substâncias nas diferentes faixas granulométricas da maté

ria-prima, pode não ter sido a mesma nas três partidas utilizadas.

As porcentagens finais de extração podem ser consideradas bastante semelhantes para os três ensaios: na fase de lixiviação bacteriana, de 17% e na lixiviação total, de 28%, respectivamente com desvios padrão de 4% e 3%. Estes resultados evidenciam a reprodutibilidade dos ensaios realizados, no que concerne à extração do cobre a partir da amostra de estéril estudada.

Considerando que, o cobre era o produto final do processo, não foi feita a análise do resíduo final resultante da lixiviação, pois as porcentagens do cobre em solução representam o cobre realmente recuperado. A mesma idéia não se aplicaria por exemplo, ao tratamento do carvão mineral visando a dessulfurização por via bacteriana (38, 47, 87), onde o produto é o resíduo final com menor teor de enxofre.

É importante lembrar que o acompanhamento do desenvolvimento da concentração celular nestes ensaios era extremamente complexo (16, 117) e mais importante, é lembrar que, este acompanhamento muito provavelmente não iria refletir a realidade da condição dos tiobacilos no meio de lixiviação.

Os ensaios realizados, como mencionado anteriormente, permitiram verificar a viabilidade técnica do processo bacteriano de extração, para o tratamento do referido estéril de mineração. Aspectos relacionados a sua viabilidade econômica só poderão ser examinados após

estudo em maior escala.

A utilização de fermentadores ou tanques de agitação, parece de modo geral, pouco viável ao tratamento de estéril e minério de baixo teor. Esta condição de estudo, contudo, permite melhor compreensão dos aspectos cinéticos do processo, auxiliando certamente o seu acompanhamento em ensaios realizados em maior escala.

7. CONCLUSÕES

Os ensaios realizados nas condições descritas neste trabalho, permitiram verificar que:

1) As amostras de estéril de mineração de cobre utilizadas responderam positivamente ao processo de lixiviação bacteriana.

2) A adição de íon ferroso ao meio de lixiviação, quer na forma de sulfato ferroso, quer na forma de pirita, não parece ter influenciado o comportamento do processo, no que concerne às velocidades de extração do cobre.

3) As porcentagens de cobre extraído na fase de lixiviação bacteriana nos ensaios realizados nos fermentadores de 2, 14 e 50 litros, foram respectivamente: 15,6%, 13,3% e 21,4%.

4) As porcentagens totais de cobre extraído nos ensaios realizados nos fermentadores de 2, 14 e 50 litros, foram respectivamente: 27,7%, 25,0% e 31,5%.

5) As velocidades específicas médias de extração de cobre (expressas em mg de cobre por dia e por kg de estéril), nos ensaios realizados nos fermentadores

de 2, 14 e 50 litros, foram respectivamente: 24, 13 e 36.

6) Os consumos específicos de ácido sulfúrico (expressos em g de H_2SO_4 por g de cobre extraído), nos ensaios realizados nos fermentadores de 2, 14 e 50 litros foram respectivamente, 22,0; 24,1 e 27,0.

7) Os tempos totais de operação nos ensaios realizados nos fermentadores de 2, 14 e 50 litros foram, respectivamente: 1209 h, 1989 h e 918 h.

8) Os mecanismos direto e indireto propostos para explicar a participação dos microrganismos na lixiviação bacteriana, parecem ter ocorrido simultaneamente. A predominância de um ou outro, ao longo do processo, foi difícil de ser identificada nas condições descritas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- 10825
1. ABREU, S.F. - Recursos minerais do Brasil. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1973. v.2.
 2. ADAIR, F.W. - Membrane associated sulfur oxidation by the autotroph Thiobacillus thiooxidans. Journal of Bacteriology, 92(4):899-904, Oct. 1966.
 3. AMERICAN SOCIETY for TESTING MATERIALS. Particle size or screen analysis at nº 4 (4,75 mm) sieve and finer for metal bearing ores and related materials. U.S.A., 1979 (E276-68).
 4. ATKINS, A.S. - Studies on the oxidation of sulphide minerals (pyrite) in the presence of bacteria. In: METALLURGICAL APPLICATIONS OF BACTERIAL LEACHING RELATED TO MICROBIOLOGICAL PHENOMENA. Proceedings... (1977 International Symposium) New York, Academic Press, 1978. p.403-426.
 5. BAIER, W. - Bacterial leaching of metal ores. Cronache di Chimica, 24:8-11, 1969.
 6. BECK, J.V. - A ferrous oxidizing bacterium. Journal of Bacteriology, 79(4):502-509, 1960.

* Segundo ABNT - NB66.

7. BECK, J.V. - Thiobacillus ferrooxidans and its relation to the solubilization of ores of copper and iron. In: PERLMAN, D. ed. Fermentation advances. New York, Academic Press, 1969. p. 747-771.
8. BERGEY'S Manual of determinative bacteriology. 7.ed. Baltimore, Williams and Wilkins, 1957. p. 458-461.
9. BERRY, V.K. et alii - Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during bacterial leaching of low-grade waste. Hydrometallurgy, 3:309-326, 1978.
10. BLAYBLOCK, B.A. and NASON, A. - Electron transport systems of the chemoautotroph Ferrobacillus ferrooxidans. The Journal of Biological Chemistry, 238 (10):3453-3462, Oct. 1963.
11. BOSECKER, K. - Studies in the bacterial leaching of nickel ores. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig-Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports ... Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p.139-144. (GBF Monograph Series, 4).
12. BOSECKER, K. and WIRTH, G. - Bacterial leaching of a carbonate bearing uranium ore. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 4 Canberra, 1979. Canberra, Australian Academy of Science, 1980. p. 577-582.
13. BRIERLEY, C.L. and MURR, L.E. - Leaching: use of a thermophilic and chemoautotrophic microbe. Science, 179:488-490, 1973.

14. BRIERLEY, C.L. - Molybdenite leaching: use of a high temperature microbe. Journal of the Less Common Metals, 36:237-247, 1974.
15. BRIERLEY, C.L. - Thermophilic microorganisms in extraction of metals from ores. Developments in Industrial Microbiology, 18:273-283, 1977.
16. BRIERLEY, C.L. - Bacterial leaching. CRC - Critical Reviews of Microbiology, 5:207-262, Nov. 1978.
17. BRIERLEY, C.L. - Microbiological mining. Scientific American, 247(2):42-51, Aug. 1982.
18. BRIERLEY, J.A. and LE ROUX, N.W. - A facultative thermophilic Thiobacillus - like bacterium: oxidation of iron and pyrite. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig - Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports... Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p. 55-66. (GBF Monograph Series, 4).
19. BRIERLEY, J.A. and BRIERLEY, C.L. - Microbial leaching of copper at ambient and elevated temperature. In: METALLURGICAL applications of bacterial. New York, Academic Press, 1978. p. 477-489.
20. BRISSETTE, C. et alii - Bacterial leaching of cadmium sulphide. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 64:85-88, 1971.
21. BROCK, T.D. - Ferric iron reduction by sulfur and iron oxidizing bacteria. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACH

- ING, Braunschweig - Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports...Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p.47. (GBF Monograph Series, 4).
22. BRUYNSTEYN, A. - Microbiological leaching: research to date and future applications. In: AIME ANNUAL MEETING, Denver, Feb. 18, 1970. s.l. s.ed. s.d., 22p.
23. BRUYNSTEYN, A. and DUNCAN, D.W. - Microbiological leaching of sulphide concentrates. Canadian Metallurgical Quarterly, 10(1):57-63, 1971.
24. BRUYNSTEYN, A. and DUNCAN, D.W. - Biological leaching of sulphide ores. Vancouver, British Columbia Research Council, s.d. 23p. 1l.
25. BRUYNSTEYN, A. and COOPER, J.R. - Leaching of Cananea ore in test dumps. In: AIME ANNUAL MEETING, 103, Dallas, Texas, 1974. Paper. s.l. s.ed. s.d. p. 268-292.
26. BRUYNSTEYN, A. and DUNCAN, D.W. - The practical aspects of laboratory leaching studies. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig - Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports...Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p. 129-137. (GBF Monograph Series, 4).
27. BRUYNSTEYN, A. and McELROY, R.O. - Continuous biological leaching of chalcopyrite concentrates: demonstration and economic analysis. In: METALLURGICAL APPLICATIONS OF BACTERIAL LEACHING RELATED TO MICROBIOLO-

- GICAL PHENOMENA. Proceedings... (1977 international Symposium) New York, Academic Press, 1978. p. 441-462.
28. BRUYNSTEYN, A. - Comunicado pessoal.
29. BRYNER, L.C. and JAMESON, A.K. - Microorganisms in leaching sulphide minerals. Applied Microbiology, 6:281-287, 1958.
30. BRYNER, L.C. and JONES, L.W. - Studies on the microbiological leaching of sulphide minerals. Developments in Industrial Microbiology, 7:287-297, 1965.
31. CAMERON, E.N. - Ore microscopy. New York, John Wiley and Sons, 1961, pp. 34-51.
32. CHANDRA, D. et alii - Removal of sulfur from coal by Thiobacillus ferrooxidans and by mixed acidophilic bacteria present in coal. Fuel, 59:249-252, June 1980.
33. CHIANG, H.L. et alii - Microbial and acid leaching of carbonate minerals in oil shale. Process Biochemistry, 16(3):30-34, April/May, 1981.
34. COLLINS, C.H. and TAYLOR, C.E.D. - Apparatus, materials and technical methods. In: Microbiological methods. New York, Plenum Press, 1967. p. 152-159.
35. COLMER, A.R. and HINKLE, M.E. - The role of microorganisms in acid mine drainage: a preliminary report. Science, 9:253-256, Sept. 1947.

36. COLMER, A.R. et alii - An iron oxidizing bacterium from an acid drainage of some bituminous coal mines. Journal of Bacteriology, 59:317-328, 1950.
37. COOK, T.M. - Growth of Thiobacillus thiooxidans in shaken culture. Journal of Bacteriology, 88(3):620-623, Sept. 1964.
38. DETZ, M. and BARVINCHAK, G. - Microbial utilization of coal. Mining Congress Journal, 65(7):75-86, July 1979.
39. DUNCAN, D.W. and TRUSSELL, P.C. - Advances in the microbiological leaching of sulphide ores. Canadian Metallurgical Quarterly, 3(1):43-55, Jan/Mar. 1964.
40. DUNCAN, D.W. et alii - Leaching of chalcopyrite with Thiobacillus ferrooxidans: effects of surfactants and shaking. Applied Microbiology, 12(2):122-126, March 1964.
41. DUNCAN, D.W. et alii - Biological leaching of mill products. The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 59:1075-1079, Sept. 1966.
42. DUNCAN, D.W. et alii - Recent advances in microbiological leaching of sulphides. Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME, 238:1-7, June 1967.
43. DUNCAN, D.W. et alii - Role of Thiobacillus ferrooxidans in the oxidation of sulphide minerals. Canadian Journal of Microbiology, 13:397-403, 1967.

44. DUNCAN, D.W. and WALDEN, C.C. - Microbiological leaching in the presence of ferric iron. Developments in Industrial Microbiology, 13:66-75, 1972.
45. EBNER, H.G. - Metal extraction from industrial waste with Thiobacilli. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig - Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports...Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p.217-222. (GBF Monograph Series, 4).
46. ÉGAMBERDIEVA, K. Yu. et alii - Growth kinetics of Thiobacillus ferrooxidans in batch and continuous cultures. Applied Biochemistry and Microbiology, 12(6):707-710, 1976.
47. FLETCHER, A.W. - Metal winning from low-grade ores by bacterial leaching. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, 79:247-252, Dec. 1970. Section C.
48. FRIDMAN, S.V. - Dessulfurização de carvão por via bacteriana em escala de laboratório. Revista Brasileira de Engenharia Química, 1(1):21-29, 1983. Caderno de Engenharia Química.
49. GARRELLS, R.M. and CHRIST, C.L. - Solutions, Minerals and equilibria. New York, Harper and Row, 1965. 437p.
50. GOLOVKO, E.A. and EGOROV, V.I. - Physiological properties and use of a local strain of Thiobacillus ferrooxidans in leaching nickel and copper from low-

- grade ores of the Kola Peninsula. Priklandnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya, 10(5):745-752, 1974.
51. GORDON, C.G.D. - Laboratory manual of industrial microbiology. Boston, Dunn, 1950. 3p.
52. HABASHI, F. - Principles of extractive metallurgy. New York, Gordon and Beach, Science Publishers, 1970. v.2.
53. HENDY, N.A. and ROGERS, P.L. - A kinetic model for the bacterial leaching of synthetic nickel sulphide (NiS). Journal of Fermentation Technology, 56(4):435-437, 1978.
54. HOFFMAN, L.E. and HENDRIX, J.L. - Inhibition of Thiobacillus ferrooxidans by soluble silver. Biotechnology and Bioengineering, 18:1161-1165, 1976.
55. HOFFMAN, M.R. et alii - Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis. Applied and Environmental Microbiology, 42(2):259-271, Aug. 1981.
56. IMAI, K. et alii - On the mechanism of chalcocite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Journal of Fermentation Technology, 51(12):865-870, 1973.
57. I.P.T./DITRAM - Ensaio não publicados.
58. KARAVAIKO, G.I. and PIVOVAROVA, T.A. - Mechanism of oxidation of reduced sulfur compounds by Thiobacilli.

- In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig -
Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports...Weinheim,
Verlag Chemie, 1977. p.37-46. (GBF Monograph
Series, 4).
59. KELLER, L. and MURR, L.E. - Acid-bacterial and ferric
sulfate leaching of pyrite single crystals. Bio-
technology and Bioengineering, 24:83-96, 1982.
60. KELLY, D.P. et alii - Microbiological methods for ex-
traction and recovery of metals. In: BULL, A.T.
ed. et alii - Microbial technology: current state,
future prospects. Cambridge, Cambridge University
Press, 1981. p. 263-308.
61. KELLY, D.P. - Extration of metals from ores by bacte-
rial leaching: present status and future prospects.
In: MICROBIAL ENERGY CONVERSION. Proceedings (1976
Seminar) s.l. s.ed. 1977. p. 329-338.
62. KELLY, D.P. and ECCLESTON, M. - Evaluation of continous
chemostat cultivation of Thiobacillus ferrooxidans
on ferrous iron or tetrathionate. In: CONFERENCE
BACTERIAL LEACHING, Braunschweig - Stöckheim, March
24-26, 1977. Reports...Weinheim, Verlag Chemie,
1977. p. 1-7. (GBF Monograph Series, 4).
63. KIRBY, R.C. and BARCLAY, J.A. - Extraction processes
for low-grade ores. Transactions of the Society
of Mining Engineers of AIME, 27(6):42-47, June 1975.

64. LAZAROFF, N. - The specificity of the anionic requirement for the iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Journal of General Microbiology, 101: 85-91, 1977.
65. LEATHEN, W.W. et alii - Ferrobacillus ferrooxidans: a chemosynthetic autotrophic bacterium. Journal of Bacteriology, 72:700-704, 1956.
66. LE ROUX, N.W. - Mining with microbes. New Scientist, 25:13-15, Sept. 1969.
67. LE ROUX, N.W. and MARSHALL, V.M. - Effect of light on Thiobacilli. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig - Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports...Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p.21-35 (GBF Monograph Series, 4).
68. LETOWSKI, F. - Ore leaching model with partial decomposition of rocks. I - Theoretical predictions. Hydrometallurgy, 6:121-133, 1980.
69. LETOWSKI, F. and AUGUSTOWSKA, R. - Ore leaching model with partial decomposition of rocks. II - Laboratory tests. Hydrometallurgy, 6:135-146, 1980.
70. LEWIS, A.J. and MILLER, J.D.A. - Stannous and cuprous iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Canadian Journal of Microbiology, 23:319-324, 1977.
71. LEWIS, F.M. and BHAPPU, R.B. - Economic evaluation of available processes for treating oxide copper ores. International Journal of Mineral Processing, 3:133-150, 1976.

72. LIU, M.S. and BRANION, R.M.R. - Determination of oxygen solubility in fermentation media. Biotechnology and Bioengineering, 15:213-217, 1973.
73. LUNDGREN, D.G. - Microbiological problems in strip mine areas: relationship to the metabolism of Thiobacillus ferrooxidans. Ohio Journal Science, 75 (6):280-287, 1975.
74. MALOUF, E.E. and PRATER, J.D. - Role of bacteria in alteration of sulfide minerals. Journal of Metals, 13(6):353-356, 1961.
75. MALOUF, E.E. - The role of microorganisms in chemical mining. Mining Engineering, 23:43-46, Nov. 1971.
76. MEHTA, A.P. and MURR, L.E. - Kinetic study of sulphide leaching by galvanic interaction between chalcopyrite, pyrite and sphalerite in the presence of Thiobacillus ferrooxidans (30°C) and thermophilic microorganisms (55°C). Biotechnology and Bioengineering, 24:919-940, 1982.
77. MEHTA, K.B. and LE ROUX, N.W. - Effect of wall growth on continuous biological oxidation of ferrous iron. Biotechnology and Bioengineering, 16:559-563, 1974.
78. Mc GORAN, C.J. and DUNCAN, D.W. - Growth of Thiobacillus ferrooxidans on various substrates. Canadian Journal of Microbiology, 15:135-138, 1969.

79. MURR, L.E. and BRIERLEY, J.A. - The use of large-scale test facilities in studies of the role of microorganisms in commercial leaching operations. In: METALLURGICAL applications of bacterial. New York, Academic Press, 1978. p.491-520.
80. MURR, L.E. - Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and "in situ". Minerals Science Engineering, 12(3):121-189, July 1980.
81. NELSON, D.C. and CASTENHOLZ, R.W. - Use of reduced sulfur compounds by Beggiatoa sp. Journal of Bacteriology, 147(1):140-154, July, 1981.
82. NEWTON, J. - Extractive Metallurgy. New York, John Wiley and Sons, 1959. 532 p.
83. NIELSEN, A.M. and BECK, J.V. - Chalcopyrite oxidation and coupled carbon dioxide fixation by Thiobacillus ferrooxidans. Science, 10:1124-1126, March 1972.
84. PARKER, R.H. - An introduction to chemical metallurgy. Great Britain, Pergamon Press, 1967. 361 p.
85. PICOT, P. et JOHAN, Z. - Atlas des mineraux metalliques. Paris, BRGM, 1977. p. 13-23 (BRGM - Memoires 90).
86. PROSSER, A.P. - Influence of mineralogical factors on the rates of chemical reactions of minerals. (trabalho apresentado no "9th Commonwealth Mineralogical and Metallurgical Congress", 1969. p. 59-91).

87. RAI, C. - Professor seeks patents for coal desulfurization. Express News, San Antonio, Jul. 30, 1982. s.paginação (Cir. D80, 266) (Cir. S185, 479).
88. RAO, S.C. and BERGER, L.R. - Basis of pyruvate inhibition in Thiobacillus thiooxidans. Journal of Bacteriology, 102(2):462-466, May 1970.
89. RAZZELL, W.E. - Bacterial leaching of metallic sulphides. s.l., s.ed., s.d. 2p. Separata de The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin. Canada, March 1962.
90. RAZZELL, W.E. and TRUSSELL, P.C. - Microbiological leaching of metallic sulfides. Applied Microbiology, 11:105-109, 1966.
91. SAKAGUCHI, H. and SILVER, M. - Microbiological leaching of chalcopyrite concentrate by Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering, 18: 1091-1101, 1976.
92. SANTINI, P. e MORO, S.L. - Métodos de análises químicas adotadas no I.P.T. São Paulo, I.P.T., 1967. 34p. (IPT - Publ. 771).
93. SEVRYUKOV, N. et alii - General metallurgy; translated by B. Kuznetzov. Moscow, Peace Publishers, 1972. 545 p.
94. SCHÄFER, W. - Comunicado pessoal.

95. SCOTT, W.W. - Scott's standard methods of chemical analysis. 5 ed. New York, D. Van Nostrand, 1939. 2v.
96. SILVER, M. and DINARDO, O. - Factors affecting oxidation of thiosalts by Thiobacilli. Applied and Environmental Microbiology, 41(6):1301-1309, June 1981.
97. SILVERMAN, M.P. and LUNDGREN, D.G. - Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans. I. an improved medium and a harvesting procedure for securing high yields. Journal of Bacteriology, 77:642-647, 1959.
98. SUGIO, T. et alii - Isolation and some properties of an obligate and a facultative iron oxidizing bacteria. Agricultural and Biological Chemistry, 45(5):1141-1151, 1981.
99. SUTTON, J.A. and CORRICK, J.D. - Leaching copper sulfide minerals with selected autotrophic bacteria. Washington, Bureau of Mines, 1963. 23p. (BM - Report 6450).
100. SUTULOV, A. - Processamiento de cobre oxidado de sudamerica. In: CONGRESSO DE PROCESSAMENTO DE MINERALES, 12. Brasil, 1977. s.l. s.ed. s.d. V. paginações.
101. TAGGART, Arthur F. - Handbook of mineral dressing. New York, John Wiley and Sons, 1954. V. paginações. (Wiley Engineering Handbook Series).

102. TORMA, A.E. - Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by Thiobacillus ferrooxidans. Revue Canadienne de Biologie, 30(3): 209-216, Sept. 1971.
103. TORMA, A.E. et TABI, M. - Mise en solution des métaux des minerais sulfurés par voie bactérienne. L' Ingenieur, 59(294):2-8, Oct. 1973.
104. TORMA, A.E. and LEGAULT, G. - Rôle de la surface de minerais sulfurés lors de leurs biodegradation par Thiobacillus ferrooxidans. Annales de Microbiologie, 124A:111-121, 1973.
105. TORMA, A.E. et alii - Kinetics of biooxidation of metal sulfides. Canadian Journal of Chemical Engineering, 52:515-517, Aug. 1974.
106. TORMA, A.E. and SUBRAMANIAN, K.N. - Selective bacterial leaching of lead sulfide concentrate. International Journal of Mineral Processing, 1:125-134, 1974.
107. TRUDINGER, P.A. - Microbes, metals and minerals. Mineral Science Engineering, 3(4):113-125, 1971.
108. TRUSSELL, P.C. et alii - Bacterial extraction of metal. s.l., s.ed., s.d. 4p. Separata de Western Miners, s.l. Jul., 1964.
109. TSUCHIYA, H.M. et alii - Microbial mutualism in ore leaching. Biotechnology and Bioengineering, 16: 991-995, 1974.

110. TUOVINEN, O.H. and KELLY, D.P. - Use of microorganisms for the recovery of metals. International Metallurgical Reviews, 19:21-31, 1974.
111. TUOVINEN, O.H. and KELLY, D.P. - Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans. V - Factors affecting growth in the liquid culture and development of colonies on solid media containing inorganic sulfur compounds. Archives of Microbiology, 98:351-364, 1974.
112. TUOVINEN, O.H. and NICHOLAS, D.J.D. - Patent protection of microorganisms with special reference to ferrous iron and sulfur oxidizing bacteria. Biotechnology and Bioengineering, 17:1853-1857, 1975.
113. TUOVINEN, O.H. - Pathways of the utilization of inorganic sulfur compounds in Thiobacillus ferrooxidans. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig - Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports...Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p.9-20. (GBF Monograph Series, 4).
114. UNZ, R.F. and LUNDGREN, D.G. - A comparative nutritional study of the chemoautotrophic bacteria: Ferrobacillus ferrooxidans, Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans. Soil Science, 92:302-313, 1961.
115. VAISBICH, S. et alii - Lixiviação bacteriana de rejeito de minério de cobre de Camaquã pela ação de bactéria isolada do próprio rejeito. Revista Brasileira de Tecnologia, 10(4):289-302, Dez. 1979.

116. VOGELY, W.A. et alii - Economics evaluation of the mineral industries. 3.ed. New York, AIME, 1976. p. 534. (Seeley Mudd Series).
117. YUKAWA, T. et alii - A kinetic model for the bacterial leaching of chalcopyrite (CuFeS_2). Journal of Fermentation Technology, 56(1):45-52, 1978.
118. WALSH, F. and MITCHELL, R. - Biological control of acid pollution. Journal of Water Pollution Control Federation, 44(5):763-768, March 1972.
119. WENBERG, G.H. et alii - Leaching of copper by fungi. Transactions of Society of Mining Engineers of AIME, 250:207-212, Sept. 1971.
120. WICHLACZ, P.L. and UNZ, R.F. - Acidophilic heterotrophic bacteria of acidic mine waters. Applied and Environmental Microbiology, 41(5):1254-1261, May, 1981.
121. WONG, C.W. et alii - A discrimination among microbial iron oxidation mechanism. Canadian Journal of Chemical Engineering, 52:645-653, Oct. 1974.
122. ZAJIC, J.E. et alii - Chemical and microbially - assisted leaching of Athabasca oil sands coke. In: CONFERENCE BACTERIAL LEACHING, Braunschweig - Stöckheim, March 24-26, 1977. Reports...Weinheim, Verlag Chemie, 1977. p. 233-242. (GBF Monograph Series, 4).